



Universidade Federal do ABC



**CARACTERIZAÇÃO ELETROMECÂNICA E ELETRO-MORFOLÓGICA DE COMPÓSITOS DE POLÍMERO
IONOMÉRICO E METAL APLICADOS AO DESENVOLVIMENTO DE ATUADORES ROBÓTICOS**

LAOS ALEXANDRE HIRANO

**TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS.**

**ORIENTADOR:
CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO**

SANTO ANDRÉ

2013



Universidade Federal do ABC

PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato **Laos Alexandre Hirano**, realizada em 07 de junho de 2013.

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFABC) – Presidente

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas (UFSCAR) – Membro Titular

Prof. Dr. Mateus Borba Cardoso (LNLS) – Membro Titular

Prof. Dr. José Fernando Queiruga Rey (UFABC) – Membro Titular

Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani (UFABC) – Membro Titular

Prof. Dr. Ademar Benévolo Lugão (IPEN) – Membro Suplente

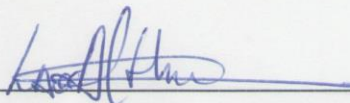
Prof. Dr. Everaldo Carlos Venâncio (UFABC) – Membro Suplente

Prof. Dr. Danilo Justino Carastan (UFABC) – Membro Suplente

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 26 de julho de 2013.

Assinatura do Autor: _____



Assinatura do Orientador: _____



AGRADECIMENTOS

A Deus pelas bênçãos de todos os dias e por ter colocado a palavra "*yamato damashi*" em minha vida. Uma palavra que não se traduz, e sim se entende, e que me deu coragem, força e paciência perante todos os desafios durante a minha vida acadêmica.

大和魂

Aos meus pais, João e Lélia pelo exemplo de vida, pelo infinito carinho e pela força nas horas mais complicadas. À minha maninha Letícia pela paciência e atenção, e aos meus avós Umeo, Kimiko, Isao (deixaram saudades) e Kayoko pelos ensinamentos.

À Noemia Isoda, minha namorada, pelo carinho, pela motivação e pelo suporte e apoio nas horas mais difíceis. Agradeço também a seus familiares que me receberam muito bem;

Ao Prof. Dr. Carlos Scuracchio, pela orientação, pelo incentivo, pela paciência e, principalmente, pela confiança e amizade. Obrigado por ter ouvido minhas ideias, frustrações e “viagens”, que me ajudaram a crescer como cientista, e por ter “peitado” este projeto comigo.

À Profa. Dra. Márcia Escote, e à Dra. Alessandra Zenatti pela amizade, pelo incentivo, e orientações em laboratório nos primeiros meses de trabalho. Obrigado por ouvir tantos desabafos.

Ao Prof. Dr. Luiz de Siqueira Martins Filho que me convidou a vir à UFABC, ajudou a procurar um orientador e me recebeu em sua casa nos primeiros dias de Sto André. Agradeço também pela amizade e pelos “golos” desde meu IC em Ouro Preto.

Ao Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani pela grande amizade, pela orientação, pelas aventuras em Ouro Preto, LNLS (revezando por 96 horas de linha), Campos do Jordão, entre outras viagens, pelos “golos”, pelos “rangos” e por ter ouvido todos os meus desabafos.

Ao Prof. Dr. José Fernando Queiruga Rey que me ajudou com a elaboração e interpretação dos experimentos eletro-morfológicos, além de me encorajar a realizar um experimento tão complexo e desafiador. Obrigado pela orientação, amizade e confiança.

À Prof. Dra Raquel Ribeiro, ao Prof. Dr. Marcos Ávila e ao Prof. Dr. Adriano Benvenho por terem me acolhido em um dos momentos mais difíceis do meu doutoramento. Obrigado pelo espaço cedido no L506-3, pela confiança e pela liberdade para eu implementar minha ideias, e, principalmente pela amizade;

À Prof. Dra Sandra Cruz e ao Prof. Dr. Everaldo Venâncio (Pacato), pela amizade, pelas orientações e discussões dadas ao longo do meu doutoramento e na qualificação.

Ao Prof. Dr. Shigeki Tsuchitani, e ao Prof. Dr. Tomokuni Kikuchi, pela orientação durante minha estadia na Universidade Nacional de Wakayama, Japão.

Ao meu grande amigo, Élio Thizay, pela amizade, pelo companheirismo, pela paciência e pelos “golos”.

Aos amigos de república Sr. Márcio e Dona Solange, Hanpang, Luiz Felipe, Wagner, Aninha, Daniel, Thiago Dreyer e Cícero, pelo companheirismo, pela amizade, pelos “golos”, pelas partidas radicais de ping-pong e pela paciência. Em especial, obrigado ao Cícero por ter ajudado nas medidas eletro-morfológicas ao longo de 72 horas de experimento.

Aos alunos de iniciação científica que acompanharam meu projeto, Alessandra, Júlio, Giúlio, Thiago e Lucas, pela amizade, pela ajuda em diversos pontos de minha pesquisa e pelos momentos de zuação no laboratório.

Aos amigos de pós-graduação e professores do CECS e CCNH, pelo carinho e pelos momentos de descontração.

Aos funcionários do LNLS, Jean e Gabriel, e os responsáveis de linha, Dr. Mateus Cardoso e Dr. Harry Westfahl pelas ideias e ajuda para a implementação e instalação do aparato experimental dos testes eletro-morfológicos.

Ao técnico Alessandro (Alê), pelos empréstimos de componentes eletrônicos e pela ajuda na montagem de dispositivos que utilizei durante o doutorado;

Ao Prof. Dr. Cícero Ribeiro e seu aluno Edson Comini pela ajuda com CNC.

À técnica Lilian pela amizade, pelas ajudas no laboratório na época de L101.

Aos técnicos da oficina, em especial ao Sr. Willian Dalcim, pela usinagem das peças utilizadas no módulo de testes eletromecânicos e eletro-morfológicos.

Aos técnicos da Central Multiusuário, pela ajuda em diversos experimentos.

À Sandrinha e Romilda pelo cafezinho.

Aos amigos da academia de Karate Taiyokan, pelo companheirismo e ensinamentos.

Aos amigos do vôlei, pelos sábados animados na quadra.

A JICA pelo apoio financeiro durante a viagem para o Japão.

À FAPESP (Processo 2009/09928-0) e CNPq (processo 140142/2009-6) pelo apoio financeiro;



“A colher não existe”

Monge do filme *Matrix*

RESUMO

Os compósitos de polímero ionomérico e metal (IPMC) são materiais eletroativos que têm a capacidade de realizar movimentos de dobramento em resposta a um estímulo elétrico. Estes materiais, que são baseados de uma membrana de um polímero com elevada condutividade iônica entre eletrodos metálicos, têm sido aplicados ao desenvolvimento de músculos artificiais, i.e., micro-atuadores robóticos com uma estrutura flexível que realizam movimentos semelhantes ao de seres vivos. O foco deste trabalho é contribuir no avanço dos estudos sobre os mecanismos responsáveis pelos movimentos do IPMC. Quando um estímulo elétrico é aplicado sobre uma amostra de IPMC hidratada, uma redistribuição de cátions e de moléculas de solvente, geralmente água, é estabelecida dentro da fase polimérica. As interações elétricas geradas pela redistribuição catiônica e o acúmulo de moléculas de solvente em uma das faces do polímero causam deformações responsáveis pelo movimento de dobramento. Apesar de uma ampla disponibilidade de modelos eletromecânicos baseados nestes princípios, estes mecanismos ainda não foram comprovados experimentalmente. Este trabalho investigou a relação entre a força gerada por uma amostra de IPMC acionada com um degrau de tensão, e as variações morfológicas que ocorrem na fase polimérica. As variações morfológicas foram investigadas a partir de uma sequência de padrões de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS) obtidos sobre a fase polimérica de uma amostra de IPMC acionada com um estímulo elétrico. Uma célula de carga monitorou a força gerada pela amostra de IPMC acionada pelo mesmo estímulo elétrico, a qual foi relacionada com as variações eletromorfológicas. Foi investigada a influência da amplitude do estímulo elétrico, do grau de hidratação e da espécie catiônica presente na matriz polimérica sobre as respostas eletromorfológicas e eletromecânicas. Os resultados experimentais apontaram que as variações morfológicas e a força gerada pela amostra de IPMC estão diretamente relacionadas. Além disso, verificou-se que as respostas eletromorfológicas e eletromecânicas são fortemente influenciadas pela intensidade do estímulo elétrico, pelo grau de hidratação da amostra e pelo raio da espécie catiônica presente na fase polimérica.

ABSTRACT

The ionomeric polymer-metal composites (IPMC) are electroactive materials that perform bending movements in response to an electrical stimulus. These materials, which are based on a proton exchange membrane between metallic electrodes, have been applied to the development of artificial muscles, i.e., micro-robotic actuators with soft structure which perform smooth movements similar to the living beings. The focus of this work is to contribute to the advancement of studies on the mechanisms responsible for the movements of actuators composed of IPMC. When an electrical stimulus is applied to a hydrated IPMC sample, a redistribution of cations and solvent molecules, usually water, is established throughout the polymeric phase. The electrical interactions generated by the cation redistribution and the accumulation of solvent molecules on one side of the polymer matrix cause strains responsible bending movement. In spite of the wide availability of electromechanical models based on these principles, these mechanisms have not yet been proven experimentally. This study investigated the relationship between the force generated by an IPMC sample driven with a step voltage, and the morphological variations that occur in the polymeric phase and are responsible for the generation of this force. The morphological changes were investigated from a sequence of small angle X-ray scattering (SAXS) patterns obtained on the polymeric phase of an IPMC sample driven with an electrical stimulus. A load cell monitored the generated force by the IPMC sample activated by the same electrical stimulus, which was related to the electro-morphological variations. This work investigated the influence of the amplitude of the electrical stimulus, the hydration level, and the cationic species present in the polymeric matrix on the electro-morphological and electromechanical responses. The experimental results showed that the morphological variations and the generated force by the IPMC sample are directly related. Furthermore, it was verified that the electromechanical and the electro-morphological responses are strongly influenced by the intensity of the electric stimulus, by the hydration level of the sample, and the radius of the cationic species present in the polymeric phase.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - MOTIVAÇÃO	1
1.2 – TIPOS DE POLÍMEROS ELETROATIVOS	3
1.3 – COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E METAL	5
1.4 – ORGANIZAÇÃO DO TEXTO	6
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 - MODELOS MORFOLÓGICOS DO NAFION	8
2.2 – MECANISMO DE TRANSPORTE IÔNICO DO NAFION	15
2.3 – MODELOS ELETROMECHANICOS	15
2.3.1 – Modelos teóricos	16
2.3.2 – Modelos empíricos	20
2.3.3 – Modelos semi-empíricos	21
2.3.4 – Modelo de Bar-Cohen	23
2.4 – MÉTODOS TRADICIONAIS DE CARACTERIZAÇÃO DE IPMC	24
2.4.1 – Caracterização eletromecânica	24
2.4.2 – Caracterização elétrica de IPMC	26
3 – DESCRIÇÃO DE PROBLEMAS E OBJETIVOS	27
3.1 – DESCRIÇÃO DOS PROBLEMAS	27
3.2 – OBJETIVOS E ESTRATÉGIAS	27
4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 – PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	30
4.1.1 – Deposição por impregnação e redução de um sal precursor	31
4.1.2 – Deposição por vaporização	36
4.2 – PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTARES	38
4.2.1 – Medidas de <i>water uptake</i>	38
4.2.2 – Análise termogravimétrica	39
4.2.3 – Calorimetria diferencial de varredura	39

4.2.4 – Caracterização elétrica.....	40
4.3 – CARACTERIZAÇÃO ELETRO-MORFOLÓGICA	43
4.3.1 – Espalhamento de raios-X em baixos ângulos.....	43
4.3.2 - Instrumentação	45
4.3.3 – Procedimento experimental	54
4.4 – CARACTERIZAÇÃO ELETROMECHANICA.....	57
5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	63
5.1 – RESULTADOS DO <i>WATER UPTAKE</i>	63
5.2 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	64
5.3 – RESULTADOS DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	67
5.4 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	71
5.5 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELETRO-MORFOLÓGICA	73
5.5.1 – Resposta eletro-morfológica de amostras de IPMC com eletrodos de platina depositados pelo método de impregnação-redução.....	73
5.5.2 – Resposta eletro-morfológica de amostras de IPMC com eletrodos de ouro depositados por vaporização.....	75
5.5.3 – Interpretação para o deslocamento da posição e diminuição de intensidade do pico correlacionado com os domínios hidrofílicos	78
5.5.4 – Fatores que influenciam a resposta eletro-morfológica.....	81
5.6 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELETROMECHANICA	88
5.6.1 – Fatores que influencia na resposta eletromecânica	88
5.6.2 – Interpretação para a relaxação reversa	94
5.6.3 – Influência do grau de hidratação sobre o modelo de Bar-Cohen.....	99
5.6.4 – Resposta eletromecânica do IPMC baseado de N-117 e eletrodos de platina e prata	101
6 - CONCLUSÕES	103
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXO A: Desenvolvimento de um protótipo de um atuador tolerante a falhas e baseado de compósitos de polímero ionomérico e metal	119

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPARAÇÃO ENTRE EAP E IEAP	5
TABELA 2: INTERVALOS DE TEMPO ADOTADOS PARA REALIZAR A REDUÇÃO.....	32
TABELA 3: REAÇÕES ENVOLVIDAS NA DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE PLATINA	33
TABELA 4: VARIAÇÕES DE MASSA DO NAFION N-117 E IPMC BASEADO DE N-117 E ELETRODOS DE PLATINA	67
TABELA 5: PARÂMETROS ELÉTRICOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE	72
TABELA 6: PARÂMETROS DO MODELO DE BAR-COHEN EXTRAÍDOS DAS RESPOSTAS ELETROMECÂNICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL ELÉTRICO E DA UR DA ATMOSFERA DE TESTE.....	100

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DIFICULDADES PARA A REPRODUÇÃO DE MOVIMENTOS DE UM CEFALÓPODE UTILIZANDO ATUADORES TRADICIONAIS BASEADOS EM MOTORES E JUNTAS.	2
FIGURA 2: EFEITO OBSERVADO EM EAPS ELÉTRICOS QUANDO SEUS ELETRODOS SÃO POLARIZADOS.	4
FIGURA 3: FÓRMULA ESTRUTURAL DO NAFION	8
FIGURA 4: (A) ESTRUTURA TIPO "MICELA INVERTIDA" PARA O NAFION HIDRATADO E (B) ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DOS AGLOMERADOS	10
FIGURA 5: DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DOS AGLOMERADOS IÔNICOS	10
FIGURA 6: ESTRUTURA TIPO "CORE-SHELL" DO NAFION	11
FIGURA 7: MODELO DE REDE DE AGLOMERADOS IÔNICOS SEGUNDO KARIMI ET AL.	12
FIGURA 8: EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DO NAFION EM FUNÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO	13
FIGURA 9: MODELO DOS CANAIS DE ÁGUA PARALELOS..	14
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS QUE ATUAM SOBRE AS ESPÉCIES CATIÔNICAS E MOLÉCULAS DE ÁGUA SOLVATADAS	18
FIGURA 11: RESPOSTA DO MODELO MECÂNICO DE VURDER	19
FIGURA 12: ESTRATÉGIA DE MODELAMENTO MATEMÁTICO DE KANNO ET AL..	23
FIGURA 13: FLUXOGRAMA COM A SEQUÊNCIA DE ETAPAS	30
FIGURA 14: PROCEDIMENTO DE DEPOSIÇÃO DE PLATINA A PARTIR DA REDUÇÃO DE UM SAL PRECURSOR ..	33
FIGURA 15: AMOSTRA DE NAFION N-117	34
FIGURA 16: TRANSMISSÃO DE UM FEIXE DE RAIOS-X SOBRE UMA CAMADA DE 10MM DE PLATINA	35
FIGURA 17: TRANSMISSÃO DE UM FEIXE DE RAIOS-X SOBRE UMA CAMADA DE 0,5 MM DE OURO	37
FIGURA 18: (A) CIRCUITO EQUIVALENTE CONTENDO UM ELEMENTO DE WARBURG E (B) REPRESENTAÇÃO DE COLE-COLE REFERENTE AO CIRCUITO	42
FIGURA 19: CURVAS DE SAXS DE UMA AMOSTRA DE IPMC BASEADO EM N117 E ELETRODOS DE PLATINA CONDICIONADA EM UMA ATMOSFERA DE UMIDADE RELATIVA UR=25% E UR=80%	45
FIGURA 20: REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DA CÂMARA. PERSPECTIVA DA CÂMARA	48
FIGURA 21: (A) TROCADOR DE CALOR. (B) CORTE DA PEÇA. A PEÇA SOLTA ABAIXO DA PEÇA FOI COLADA POSTERIORMENTE NA BASE PARA VEDAÇÃO.	48
FIGURA 22: TAMPA INTEGRADA COM A PORTA AMOSTRA E O TROCADOR DE CALOR.....	49
FIGURA 23: VARIAÇÃO DA UMIDADE RELATIVA UTILIZANDO O SISTEMA DE CONTROLE DE UMIDADE RELATIVA	50
FIGURA 24: MÓDULO DE TESTES ELETRO-MORFOLÓGICOS.....	52
FIGURA 25: PAINEL DE CONTROLE DO MÓDULO DE TESTES ELETRO-MORFOLÓGICOS.	54
FIGURA 26: POSICIONAMENTO E ORIENTAÇÃO DA AMOSTRA EM RELAÇÃO AO FEIXE DE RAIOS-X.....	55
FIGURA 27: O MÓDULO DE TESTES ELETRO-MORFOLÓGICOS INTEGRADO A LINHA DE SAXS	55
FIGURA 28: MÓDULO DE TESTES ELETROMECAÂNICOS.	59
FIGURA 29: MÓDULO DE TESTES ELETROMECAÂNICOS (PERSPECTIVA)	59
FIGURA 30: COMPARAÇÃO ENTRE DADOS COM RUÍDO BRANCO E CURVA AJUSTADA.....	61
FIGURA 31: VARIAÇÃO PERCENTUAL MÁSSICO DE AMOSTRAS DE IPMC DURANTE PROCESSO DE HIDRATAÇÃO EM ATMOSFERAS DE TESTE COM UMIDADES RELATIVAS DIFERENTES	63
FIGURA 32: COMPARAÇÃO DE TGA DE AMOSTRAS DE N-117 E IPMC DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA.	65
FIGURA 33: TGA E DTGA DO NAFION N-117 PURO.....	65
FIGURA 34: TGA E DTGA DO IPMC COMPOSTO DE N-117 E ELETRODOS DE PLATINA.	66
FIGURA 35: COMPARAÇÃO ENTRE O DSC DO N-117 E O IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA	69
FIGURA 36: TRANSIÇÃO TÉRMICA DOS GRUPOS HIDROFÍLICOS DO N-117	70

FIGURA 37: TRANSIÇÃO TÉRMICA DOS GRUPOS HIDROFÍLICOS DA AMOSTRA DE IPMC COMPOSTA EM N-117 E ELETRODOS DE PLATINA	70
FIGURA 38: RESPOSTA ELÉTRICA DE UM IPMC DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, CONTENDO H^+ , ATIVADA COM UM SINAL SENOIDAL DE 0,1V DE AMPLITUDE COM ESPECTRO CONDICIONADOS EM ATMOSFERA DE (A) UR=80%, (B) UR=60%, (C) UR=40% E (D) UR=20%	71
FIGURA 39: VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE WARBURG EM FUNÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DA AMOSTRA	72
FIGURA 40: RESPOSTA ELETRO-MORFOLÓGICA EM ESCALA LOGARÍTMICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, (Na^+ , UR=80%, T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE $U=3,0V$ DURANTE 210s.	74
FIGURA 41: ORIFÍCIO SOBRE OS ELETRODOS DE IPMC PARA A PASSAGEM DO FEIXE DE RAIOS-X.....	75
FIGURA 42: RESPOSTA ELETRO-MORFOLÓGICA EM ESCALA LOGARÍTMICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE OURO, (Na^+ , UR=80%, T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE $U=9,0V$ DURANTE 210s.	76
FIGURA 43: SOBREPOSIÇÃO DE DOIS PICOS DE CORRELAÇÃO ENTRE OS INTERVALOS DE 144 E 186s.	77
FIGURA 44: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERAÇÃO DO FEIXE DE RAIOS-X COM OS AGLOMERADOS HIDROFÍLICOS QUANDO (A) $U=0V$ E (B) $U>0V$	79
FIGURA 45: SIMULAÇÃO COMPARANDO O ESPALHAMENTO CAUSADO POR UMA FASE DE NAFION CONTENDO CANAIS RETOS (TRACEJADO) E ONDULADOS (LINHA SÓLIDA MAIS GROSSA).	80
FIGURA 46: RESPOSTA ELETRO-MORFOLÓGICA EM ESCALA LOGARÍTMICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, (Na^+ , UR=80%, T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE (A) $U=1,0V$, (B) $U=2,0V$ E $U=3,0V$ DURANTE 210s.....	81
FIGURA 47: CORRENTE ELÉTRICA GERADA POR UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, (Na^+ , UR=80%, T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE (A) $U=1,0V$, (B) $U=2,0V$ E $U=3,0V$ DURANTE 210s.	82
FIGURA 48: RESPOSTA ELETRO-MORFOLÓGICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, (Na^+ , T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE $U=2,0V$ DURANTE 210s, CONDICIONADAS EM ATMOSFERAS COM UR=60% E UR=80%.....	83
FIGURA 49: CORRENTE ELÉTRICA GERADA POR UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, (H^+ , T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE $U=2,0V$ DURANTE 210s, CONDICIONADAS EM ATMOSFERAS COM (A) UR=80% E (B) UR=60%.	84
FIGURA 50: RESPOSTA ELETRO-MORFOLÓGICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, (UR=80%, T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE $U=3,0V$ DURANTE 210s CONTENDO H^+ E Na^+	85
FIGURA 51: CORRENTE ELÉTRICA GERADA POR AMOSTRAS DE IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, (UR=80%, T=25°C) SUBMETIDO A UMA TENSÃO DE $U=3,0V$ DURANTE 210s CONTENDO (A) Na^+ E (B) H^+	86
FIGURA 52: RESPOSTA ELETROMECÂNICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, CONTENDO Na^+ , CONDICIONADO EM UMA ATMOSFERA DE UR=80% SUBMETIDO A DIVERSAS TENSÕES ELÉTRICAS (U).....	89
FIGURA 53: CORRENTE GERADA POR UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, CONTENDO Na^+ , CONDICIONADO EM UMA ATMOSFERA DE UR=80% SUBMETIDO A DIVERSAS TENSÕES ELÉTRICAS.....	89
FIGURA 54: RESPOSTA ELETROMECÂNICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, CONTENDO Na^+ , ACIONADO COM $U=2,0V$, E CONDICIONADOS EM ATMOSFERAS DE DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS (UR).....	91
FIGURA 55: CORRENTE GERADA POR UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, CONTENDO Na^+ , ACIONADO COM $U=2,0V$, E CONDICIONADOS EM ATMOSFERAS DE DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS (UR).....	91
FIGURA 56: RESPOSTA ELETROMECÂNICA DE UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, E ACIONADO COM $U=1,5V$, CONDICIONADOS EM ATMOSFERAS DE UR=40%, CONTENDO H^+ E Na^+ ...	93

FIGURA 57: CORRENTE GERADA POR UM IPMC COMPOSTO DE N-117 COM ELETRODOS DE PLATINA, E ACIONADO COM $U=1,5V$, CONDICIONADOS EM ATMOSFERAS DE $UR=40\%$, CONTENDO H^+ E Na^+	93
FIGURA 58: RESPOSTA ELETROMECHANICA DE UMA AMOSTRA DE IPMC DE N-117 E ELETRODOS DE PLATINA, CONTENDO Na^+ , CONDICIONADO EM $UR=80\%$, E ACIONADO COM $U=2,5V$	97
FIGURA 59: DESCRIÇÃO DO MODELO ELETROMECHANICO BASEADO NAS SUPOSIÇÕES LEVANTADAS A PARTIR DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	98
FIGURA 60: RESPOSTA ELETROMECHANICA DE UMA AMOSTRA DE IPMC COMPOSTA DE N-117 E ELETRODOS DE PLATINA E PRATA, CONTENDO Na^+ , E CONDICIONADA EM $UR=80\%$, ATIVADA COM UMA TENSÃO DE $3V$	101

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

EAP – Polímeros eletroativos

eEAP – Polímeros eletroativos elétricos

iEAP – Polímeros eletroativos iônicos

IPMC – Compósitos de polímero ionomérico e metal

SAXS – Espalhamento de raios-X em baixos ângulos

WAXD – Difração de raios-X em altos ângulos

PTFE – Poli(tetrafluoretileno)

TGA – Análise termogravimétrica

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

UR – Umidade relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

$I(q)$ – Intensidade do feixe de raios-X espalhado

q – Vetor de espalhamento

λ – Comprimento de onda

θ – Ângulo de espalhamento

Q – Elemento de geração de tensões internas (modelo de Vunder)

k – Curvatura do movimento de dobramento do IPMC

K_i – Constante de dobramento

τ_i – Constante de tempo

y – Quantidade de carga transportada

E – Módulo de Young

C – Capacitância

$Z(f)$ – Impedância em função da frequência

ω – Frequência angular

R – resistência elétrica

R_t – Resistência à transferência de carga

R_Q – Resistência do eletrólito

C_{dl} – Capacitância do IPMC

W – Impedância de Warburg

A_W – Coeficiente de Warburg

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

O biomimetismo é a disciplina que busca soluções tecnológicas inspiradas em mecanismos específicos de alguns sistemas biológicos [1–4]. Dentre os diversos sistemas biológicos, os sistemas de manipulação e locomoção de animais têm despertado grande interesse à pesquisa na área de robótica [5]. A título de exemplo, os membros de alguns seres vivos, tais como os cefalópodes (lulas e polvos), são estruturas macias e extremamente flexíveis que realizam movimentos suaves com diversos graus de liberdade. O desenvolvimento de atuadores biomiméticos com essa capacidade de adaptação espacial pode auxiliar na solução de alguns problemas complexos tais como levar ferramentas passando por locais de difícil acesso, particularmente interessantes para robôs cirurgiões e robôs de rastreamento e diagnóstico de prédios. No entanto, estes movimentos não são facilmente reproduzidos por atuadores tradicionais, tais como os sistemas baseados em motores elétricos, juntas e engrenagens. A reprodução de movimentos com muitos graus de liberdade exige um número demasiado de atuadores posicionados criticamente próximos um do outro [5]. Um dispositivo de movimento com muitos graus de liberdade e baseado destes atuadores tradicionais apresenta desvantagens tais como:

- Ruídos causados pelas folgas nas engrenagens e comutações nos motores e junções;
- Dificuldade na realização de movimentos suaves e estrutura rígida;
- Espaço insuficiente para a acomodação dos atuadores, o que levanta a necessidade de miniaturização de dispositivos de movimento, o que pode ser comercialmente inviável;
- Sistema não tolerante a falhas: A falha de um elemento atuador pode comprometer o correto funcionamento de um seguimento inteiro;

A Figura 1 ilustra as dificuldades de reproduzir os movimentos dos membros de um cefalópode utilizando apenas atuadores tradicionais. Neste contexto, é desejável a substituição destes atuadores por outros dispositivos de acionamento com estrutura leve, flexível e que realizem movimentos suaves. Uma possível solução para este problema é

a substituição destes atuadores tradicionais por outros que realizem movimentos mais suaves, tais como a atuação observada em polímeros eletroativos.

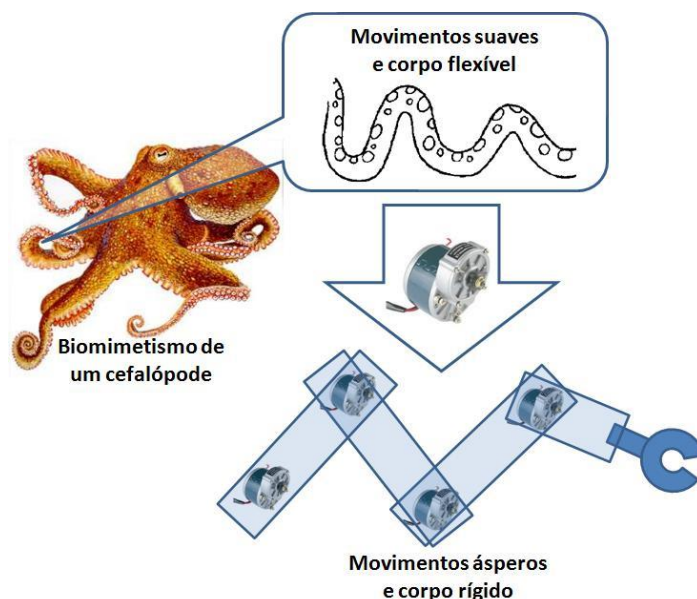


Figura 1: Dificuldades para a reprodução de movimentos de um cefalópode utilizando atuadores tradicionais baseados em motores e juntas [5].

Os polímeros eletroativos (do inglês *ElectroActive Polymers* - EAP) são materiais que têm a capacidade de modificar a sua forma e/ou a sua dimensão em resposta a estímulos elétricos [1, 3–35]. Estes materiais, usualmente encontrados na forma de compósitos tipo sanduíche, eletrodo/polímero/eletrodo, podem ser integrados em atuadores robóticos como elementos de juntas prismáticas ou rotacionais¹. A base polimérica de um EAP típico possui baixa densidade e estrutura flexível permitindo a integração de atuadores leves e “macios”, termo traduzido para “*soft actuators*”. Alguns tipos de EAP realizam movimentos com grandes amplitudes, mesmo em pequena escala, viabilizando aplicações que exijam a miniaturização de atuadores. Os movimentos e as características destes materiais se assemelham à músculos biológicos, motivo pelo qual, os EAP são chamados por alguns pesquisadores de “músculos artificiais”.

¹ Juntas prismáticas são elementos de um manipulador robótico que realizam movimentos de deslocamento linear; Juntas rotacionais são elementos de um manipulador robótico que realizam movimentos de rotação em torno de um ponto (joelho).

Uma aplicação interessante é o empacotamento de diversos elementos de EAP para compor um atuador responsável por um único movimento específico. Nesta configuração, caso um dos elementos de EAP venha a sofrer uma falha por colapso, os elementos adjacentes responsáveis pelo mesmo movimento podem suprir a ausência deste elemento danificado sem comprometer totalmente o funcionamento de todo atuador. Em comparação com sistemas acionados com motores elétricos, o qual cada movimento é ativado geralmente por um único motor, uma falha deste elemento comprometeria por completo um movimento específico, que em alguns casos poderia prejudicar o funcionamento de todo o sistema mecatrônico. O texto do anexo A apresenta o desenvolvimento de um atuador tolerante a falhas baseado de três seguimentos de EAP responsável por um único movimento.

1.2 – TIPOS DE POLÍMEROS ELETROATIVOS

Os EAPs podem ser classificados de acordo com o mecanismo de funcionamento da fase polimérica: EAPs elétricos e EAPs iônicos [1]. Os EAPs elétricos (ou eEAP do inglês *electric EAP*) são baseados tipicamente de uma membrana polimérica com baixo módulo de Young e elevada constante dielétrica entre dois eletrodos. Quando uma diferença de potencial é aplicada sobre os eletrodos de um eEAP, a atração elétrica entre os eletrodos comprimem a fase polimérica na direção das linhas do campo elétrico e expandem perpendicularmente em relação às mesmas, caracterizando um movimento de achatamento e expansão lateral. Para alcançar maiores deformações, elastômeros com baixo módulo de Young e elevada constante dielétrica têm sido adotados como fase polimérica. Alguns tipos de eEAP atingem elevadas deformações exigindo alguns cuidados na seleção de materiais para compor os eletrodos, sendo tipicamente adotados graxas condutoras. Uma desvantagem dos eEAPs é a necessidade de tensões de ativação demasiadamente altas (alguns kV) para promover deformações significantes, exigindo cuidados na sua instalação. Atuadores baseados de EAPs elétricos reagem instantaneamente ao estímulo elétrico realizando movimentos de expansão e contração proporcionais à magnitude do estímulo elétrico e se mantêm deformados enquanto os eletrodos são mantidos polarizados [1]. A ilustração da Figura 2 apresenta uma representação deste mecanismo.

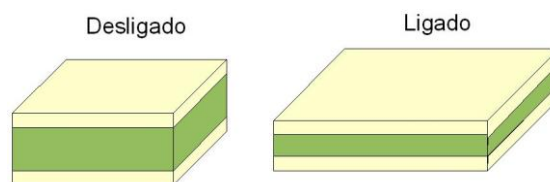


Figura 2: Efeito observado em EAPs elétricos quando seus eletrodos são polarizados.

A fase polimérica de EAPs iônicos (ou iEAP do inglês *ionic EAP*) é baseada polímeros ionoméricos ou géis iônicos [5], [6], [14], [16–18], [36]. O mecanismo de deformação desta classe de EAPs é baseado na migração de espécies iônicas ou de moléculas de solvente presentes na matriz polimérica. Quando uma diferença de potencial é aplicada sobre os eletrodos de um iEAP, espécies iônicas junto de moléculas de solvente migram em resposta ao campo elétrico ativado sobre a fase polimérica. A redistribuição de cargas e a diferença de concentração das moléculas de solvente entre as faces geram tensões internas resultando em um movimento de dobramento das amostras. Diferente dos eEAPs, os iEAPs podem realizar movimentos exibindo grandes deformações mesmo quando acionadas com baixas voltagens. Porém, como desvantagem principal, estes materiais não conseguem gerar forças de grande magnitude, e sua deformação é lenta devido ao tempo necessário para a migração de cargas e moléculas. O controle de posição da deformação deste material é mais complicado em relação aos eEAPs, uma vez que não é trivial um controle preciso da posição ocupada pelos íons e moléculas de solvente dentro da matriz polimérica. Outro problema da utilização deste material na construção de atuadores é a necessidade de cuidados especiais com a desidratação da fase polimérica, e outras restrições relacionadas com as condições de operação, uma vez que o desempenho destes materiais depende da quantidade de solvente e outros componentes químicos distribuídos ao longo do material.

Durante a fase de planejamento de construção de atuadores robóticos acionados por EAPs, o tipo de polímero a ser adotado deve ser cuidadosamente escolhido [1], [5]. Devem ser observadas as condições do ambiente ao qual o atuador estará exposto, as magnitudes da força e de deformação requeridas, e ainda os recursos energéticos disponíveis. Bar-Cohen [1] listou uma comparação geral entre eEAP e iEAP,

descrevendo as principais vantagens e desvantagens associadas a cada tipo de material (Tabela 1).

Tabela 1: Comparação entre eEAP e iEAP [1]

Tipo	Vantagens	Desvantagens
eEAP	<ul style="list-style-type: none"> • Opera em condições ambientes por um período prolongado; • Tempo de resposta curto, na ordem de milissegundos; • Requer sistemas de controle simples; • Produz forças elevadas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer altas voltagens de ativação, na ordem de kV; • Perda de desempenho em temperaturas próximas à T_g da fase polimérica; • A relação força/deformação não é linear;
iEAP	<ul style="list-style-type: none"> • Realiza movimentos de dobramento com grandes deformações; • Baixa tensão de ativação, na ordem de alguns V; 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer sistemas sofisticados de controle, necessariamente não-lineares; • A força gerada é baixa, na ordem de mN; • Tempo de resposta lento, na ordem de alguns segundos; • Requer ambientes hidratados; • Em sistemas aquosos, a tensão de ativação é limitada devido a hidrólise da água;

Este trabalho optou pela investigação de um compósito eletroativo de iEAP visando a integração de atuadores leves, macios e que são acionados com tensões elétricas de baixa magnitude. Tais propriedades compõem, particularmente, a demanda tecnológica para o desenvolvimento de sistemas embarcados miniaturizados.

1.3 – COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E METAL

Os compósitos de polímero ionomérico e metal (do inglês Ionomeric Polymer Metal Composites - IPMC) são materiais eletroativos que realizam movimentos de dobramento em resposta a um estímulo elétrico. Estes movimentos são suaves e de grande amplitude, mesmo em dimensões reduzidas, permitindo a miniaturização de atuadores. O IPMC é um iEAP composto tipicamente por uma membrana polimérica que apresenta elevada condutividade iônica entre eletrodos metálicos finos. IPMC baseados de Nafion[®] e Flemion[®] têm sido amplamente estudados devido a sua elevada

condutividade iônica e estabilidade química, térmica e estrutural. Eletrodos, usualmente de metais nobres como ouro, platina e paládio, são depositados sobre ambas as faces da membrana. Metais nobres são preferencialmente adotados devido a sua boa condutividade elétrica, maleabilidade, resistência à oxidação e capacidade de suportar vários ciclos de deformação [5], [6], [14], [16–18], [36]. Apesar de ser um material cujo desempenho depende do grau de hidratação da fase polimérica, entre os iEAP, este é o que apresenta maior robustez às variações das condições de umidade ao redor da amostra [1], [5], [18], [34], [37].

O IPMC também pode ser utilizado como sensor de deformação. Um esforço mecânico sobre uma fita de IPMC gera um sinal de tensão nos eletrodos que pode ser utilizado para determinar alguns parâmetros da deformação imposta sobre a membrana [38–44]. Uma deformação mecânica causa uma mudança na distribuição de cargas em relação ao eixo neutro da membrana. A expansão de um lado e contração de outro faz os cátions móveis se deslocarem para o lado de menor densidade de cargas. Assim, um lado ficará com carência de cargas positivas e o outro com excesso gerando um momento dipolo, e conseqüentemente, uma diferença de potencial, que poderá ser medida nos eletrodos [38–45]. O estudo e validação de IPMCs como sensores de deformação não foi descrito neste trabalho. Este trabalho foi escrito com uma ênfase exclusiva sobre os mecanismos de atuação voltados ao desenvolvimento de atuadores robóticos.

1.4 – ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O objetivo geral desta pesquisa é avançar nos estudos sobre os mecanismos eletromecânicos responsáveis pela deformação do IPMC. Este trabalho investigou tais mecanismos a partir de variações morfológicas que a fase polimérica sofre em resposta a um estímulo elétrico utilizando técnicas de espalhamento de raios-X em baixos ângulos em uma linha equipada com luz síncrotron. Este texto incluiu a investigação da magnitude do estímulo elétrico, do grau de hidratação e da espécie catiônica contida na fase polimérica sobre as variações morfológicas e o desempenho eletromecânico de uma amostra baseada de Nafion e eletrodos de platina. O texto está organizado na seguinte forma: No capítulo 2 está descrito uma revisão sobre a morfologia do Nafion, os

modelos eletromecânicos e alguns métodos de caracterização de amostras de IPMC. No capítulo 3 estão listados os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No capítulo 4 estão descritos todos os procedimentos experimentais adotados, incluindo o desenvolvimento de procedimentos experimentais inéditos voltados à caracterização eletro-morfológica de amostras de IPMC. No capítulo 5 estão apresentados os resultados experimentais incluindo discussões sobre os mecanismos responsáveis pelo comportamento eletromecânico do IPMC. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros foram apresentados no capítulo 6 e 7.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa seção apresenta uma revisão sobre os principais modelos morfológicos do Nafion, material adotado como base polimérica do atuador estudado, e os principais modelos fenomenológicos que descrevem os mecanismos responsáveis pelos movimentos de dobramento do IPMC.

2.1 - MODELOS MORFOLÓGICOS DO NAFION

O Nafion é um copolímero enxertado com uma cadeia principal semelhante ao politetrafluoretileno (PTFE) e grupos laterais de éter perfluorados terminadas com um grupo ácido sulfônico ($-SO_3^- X^+$), onde X^+ é uma espécie catiônica. Predominantemente, a espécie catiônica é o H^+ , mas pode ser facilmente substituída por outras espécies dependendo apenas do tratamento inicial da membrana. Esta composição atribui ao Nafion uma característica anfifílica, i.e., o material possui domínios hidrofóbicos que são oriundos da natureza apolar da cadeia principal e domínios hidrofílicos devido à composição dos grupos laterais [46–61]. Além disso, o grupo $-SO_3^-$ atribui uma característica iônica ao Nafion. A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural do Nafion.

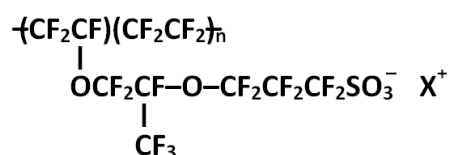


Figura 3: Fórmula estrutural do Nafion [5], [62]

A classificação do Nafion é feita com base no peso equivalente, que especifica a quantidade em gramas de Nafion seco por mol de grupos ácido sulfônico na forma H^+ , representando uma distribuição média deste grupo na cadeia polimérica. Para membranas, utiliza-se outra especificação representada por três números, os quais os dois primeiros números referem-se aos dois primeiros algarismos do valor do peso

equivalente e o último número especifica a espessura da membrana onde 1 unidade = $0,001'' = 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ [61]. No caso do N-117, material adotado nesta pesquisa, refere-se a um peso equivalente de 1100 g/mol e espessura de $7 \times 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm} = 175 \mu\text{m}$.

A cadeia principal de PTFE é responsável pela fase hidrofóbica do Nafion a qual se organiza na forma de uma matriz amorfa com pequenos domínios cristalinos. O grau de cristalinidade e a morfologia destes cristalitos estão fortemente relacionados com a estabilidade mecânica, térmica e química do Nafion [47], [56]. Os grupos laterais são flexíveis devido à presença de dois átomos de oxigênio em sua composição. Quando o Nafion é hidratado, uma forte interação entre os grupos $-\text{SO}_3^-$ e as moléculas de água é estabelecida devido à natureza polar oriunda do grupo $-\text{SO}_3^-$. Considerando a flexibilidade da cadeia lateral, os grupos $-\text{SO}_3^-$ se aglomeram em torno de moléculas de água formando estruturas complexas. Estes aglomerados de natureza aniônica oriunda dos grupos $-\text{SO}_3^-$ formam sítios iônicos e hidrofílicos propícios para o transporte de cátions e moléculas polares [46–61]. No entanto, ainda não existe um modelo universalmente aceito para a descrição da morfologia do Nafion, em especial, destes aglomerados iônicos/hidrofílicos.

Em experimentos de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS, do inglês *small angle X-Ray scattering*), o Nafion produz dois picos de intensidade $I(q)$ em curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento q , onde $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, λ é o comprimento de onda do raios-X e 2θ é o ângulo de espalhamento. O primeiro pico formado em ângulos tipicamente $q < 0,65 \text{ nm}^{-1}$ é correlacionado aos domínios hidrofóbicos, tipicamente representados por cristalitos alongados. O segundo pico que manifesta em ângulos entre $q = 1,2 \sim 2,5 \text{ nm}^{-1}$ é correlacionado aos domínios iônicos/hidrofílicos. De modo geral, diversos modelos para descrever a morfologia do Nafion foram propostos considerando o padrão de SAXS, a condutividade iônica e a capacidade de absorção/dessorção de solventes polares. Gierke et al. [46], [59] propôs um modelo pioneiramente aceito a partir de resultados de SAXS e difração de Raios-X (WAXD, do inglês *wide angle X-Ray diffraction*). Foi observado que a posição do pico correlacionado aos aglomerados iônicos mudou para ângulos menores com o aumento do grau de hidratação da amostra. Gierke et al. [46], [59] propôs que os aglomerados iônicos se expandiam em resposta a uma maior quantidade de água postulando o modelo das redes de aglomerados iônicos (*ionic cluster network model*). Neste modelo

os aglomerados iônicos assumem uma geometria esférica em configuração de micelas invertidas com diâmetros que variam entre 3 e 5 nm, de acordo com o grau de hidratação do Nafion. Gierke assumiu que estes aglomerados estão distribuídos em uma configuração cúbica e interconectados por canais hidrofílicos estreitos, tipicamente com 1 nm de diâmetro para explicar a elevada condutividade iônica do Nafion. A Figura 4-a apresenta uma representação dos aglomerados iônicos e a Figura 4-b a configuração espacial destas estruturas.

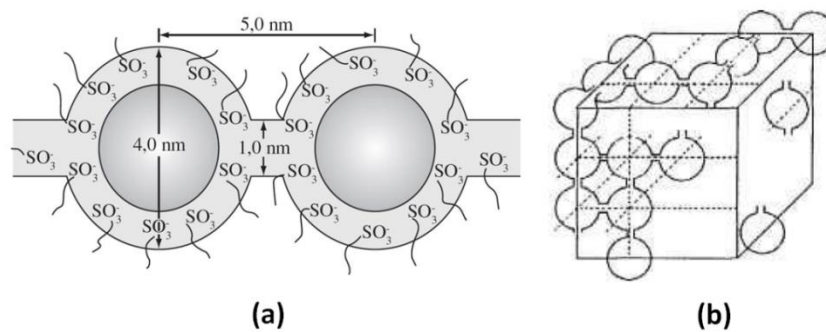


Figura 4: (a) Estrutura tipo "micela invertida" para o Nafion hidratado e (b) estrutura tridimensional dos aglomerados [46,59]

Devido a sua simplicidade, este modelo de rede de aglomerados têm sido fundamental para a interpretação de diversos dados experimentais e para modelos de fenômenos de transporte. No entanto, outros modelos que propõem morfologias alternativas têm apresentado resultados experimentais bem consistentes. Fujimura [58] e Yeager e Steck [53] propuseram modelos baseados em estruturas de *core-shell* contendo um núcleo de aglomerado iônico, uma zona interfacial e uma matriz hidrofóbica, porém sem uma definição clara dos limites sobre a zona interfacial. Gebel e Lambard [51], [62] observaram através de simulações que uma morfologia alocando os aglomerados distribuídos de maneira aleatória, conforme ilustrado na Figura 5, produz resultados mais próximos em relação aos dados obtidos experimentalmente.

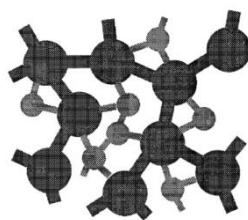


Figura 5: Distribuição aleatória dos aglomerados iônicos [51,62]

Litt et al. [53] e, posteriormente, Haubold et al. propuseram [52] um modelo assumindo que os domínios iônicos são baseados de camadas hidrofílicas separadas por finas lamelas cristalinas de PTFE. A Figura 6 apresenta uma representação de uma estrutura tipo sanduíche onde as cadeias laterais e os grupos $-SO_3^-$ formam uma camada tipo *shell* limitando uma camada interna (*core*) preenchida de solvente. Foi estimado que seção transversal da estrutura formada pelo *core* e duas camadas *shell* tem aproximadamente 6 nm.

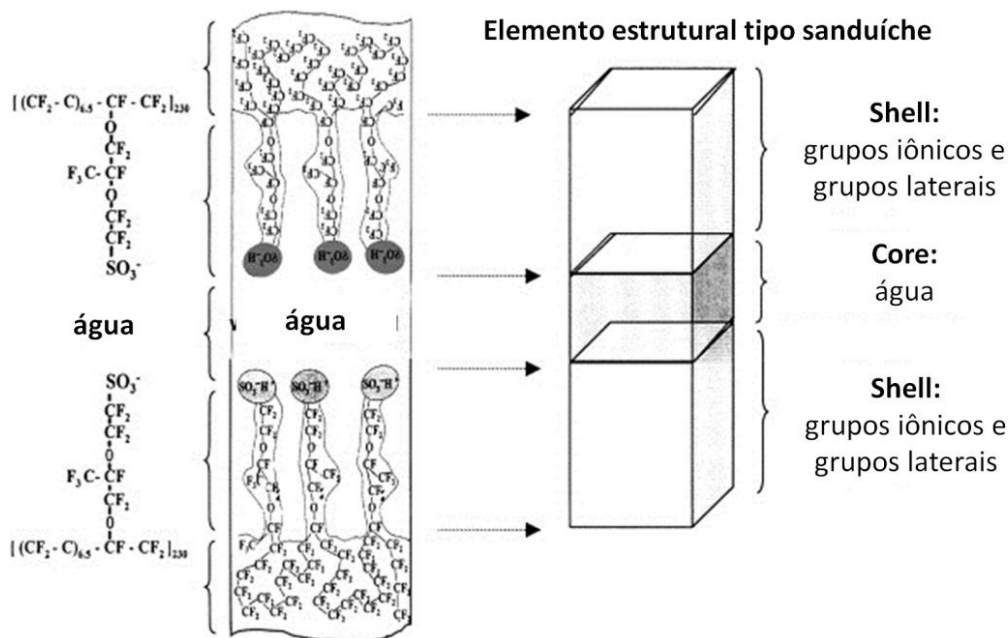


Figura 6: Estrutura tipo "core-shell" do Nafion [52].

Kreuer et al. [54] e, posteriormente, Karimi e Li [63] apresentaram uma interpretação dos dados de SAXS baseada na ideia de um arranjo aleatório de aglomerados iônicos não necessariamente esféricos. Assumiu-se ainda que todo o espaço interior dos aglomerados é totalmente preenchido de água ou outro tipo de solvente a partir de resultados de experimentos complementares de ressonância nuclear magnética. A Figura 7 apresenta uma representação do modelo proposto. A região A representa a matriz hidrofóbica de PTFE e os aglomerados indicados por C representa os domínios iônicos. Estes aglomerados estão interconectados por regiões hidrofílicas estreitas representadas por B.

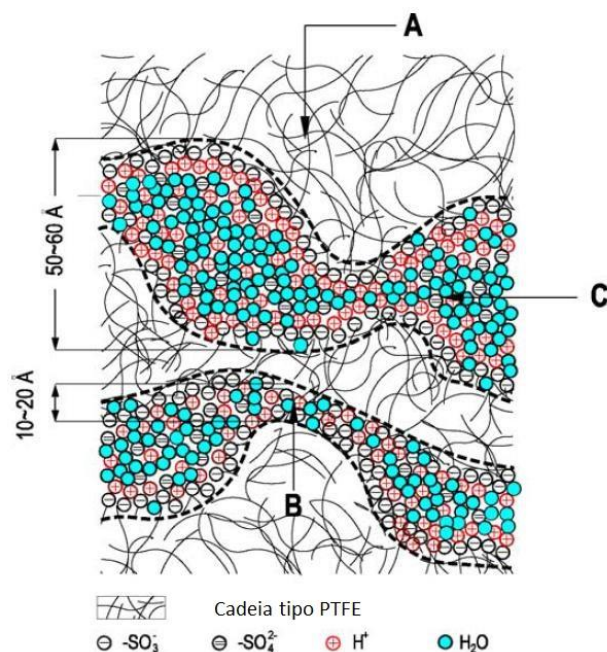


Figura 7: Modelo de rede de aglomerados iônicos segundo Karimi et al. [63].

Através dessas contribuições, Gebel [51] propôs um modelo que compreende a evolução estrutural do Nafion desde a condição de membrana desidratada até a de solução polimérica. A membrana desidratada é caracterizada pela presença de aglomerados iônicos esféricos isolados com diâmetro médio de 15 Å e separados por uma distância média de 30 Å. Conforme a membrana é hidratada, as moléculas de água absorvidas se acumulam causando a expansão destes aglomerados. Considerando que a condutividade iônica aumenta abruptamente quando o Nafion atinge níveis de hidratação com fração volumétrica de água acima de 0,25, o modelo sugere que estes aglomerados, com diâmetros médios entre 40 e 50 Å, são percolados assumindo uma configuração semelhante à discutida anteriormente na Figura 5. A partir de um grau de hidratação com frações volumétricas acima de 0,5, é postulado que ocorre uma inversão estrutural compondo uma rede de bastões (*rods*) poliméricos interconectados a qual evolui para uma estrutura em rede dispersa. A Figura 8 apresenta um esquema que explica essa evolução estrutural do Nafion com o grau de hidratação.

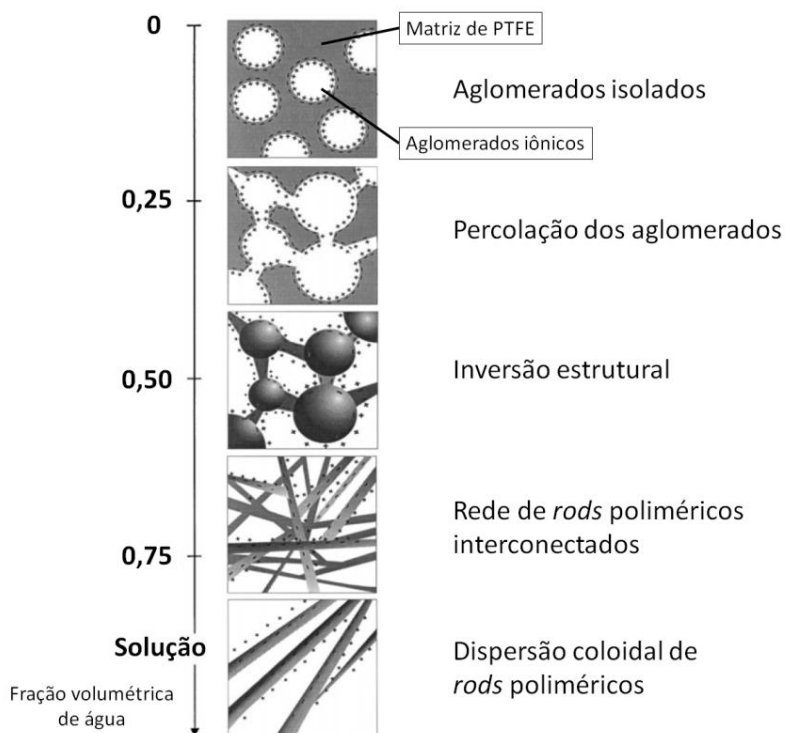


Figura 8: Evolução estrutural do Nafion em função do grau de hidratação (fração volumétrica de água) [51]

Recentemente Schmidt-Rohr e Chen [64] apresentaram um modelo que substitui aglomerados iônicos tipicamente esféricos por canais hidrofílicos. Neste modelo, o pico de intensidade em medidas de SAXS até então correlacionado com aglomerados iônicos, é atribuído a micelas invertidas cilíndricas e localmente paralelas, denominadas de canais ionoméricos. Estes canais são longos com um comprimento típico de algumas dezenas de nanômetros e um diâmetro médio entre 1,8 e 3,5 nm para uma amostra de Nafion com 20% em volume de água. Os canais ionoméricos possuem um empacotamento aproximadamente hexagonal e os cristalitos de PTFE estão dispersos homogeneamente dentro de matriz amorfa de PTFE conforme representada na Figura 9. A Figura 9-a representa duas projeções de uma micela invertida cilíndrica. As cadeias de PTFE, representadas pelos traços em tons de cinza, formam a parte externa e as cadeias laterais, representadas por traços curvos azuis na parte interna do cilindro, revestem a parte interna do cilindro que é preenchido completamente de água. Na Figura 9-b é ilustrada uma representação esquemática da forma aproximadamente hexagonal que estes canais de água se organizam. Por fim, na Figura 9-c é apresentado um corte na direção transversal dos canais ionoméricos, representado por círculos pretos

e alguns cristalitos, representados por quadriláteros brancos dentro de uma matriz amorfa representada por um tom cinza.

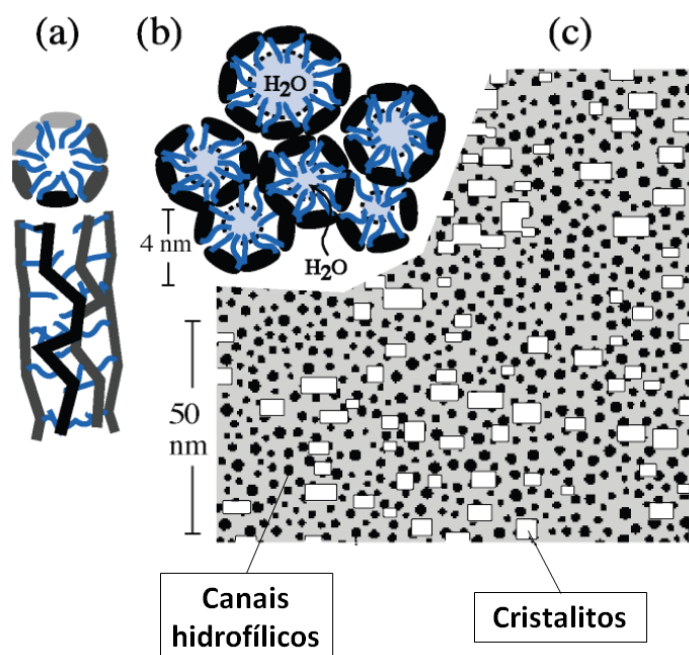


Figura 9: Modelo dos canais de água paralelos. (a) Duas projeções de uma micela invertida cilíndrica. A cadeia principal de PTFE forma a parede externa, representada em tons de cinza, e os grupos laterais formam a parede interna destes canais, representada em tons de azul. (b) Representação esquemática de um empacotamento dos canais de água: empacotamento tipicamente hexagonal (c) Corte no sentido transversal dos cilindros de água: cristalitos de PTFE, representadas por retângulos brancos, e os canais, representados por círculos pretos estão distribuídos dentro de uma matriz de PTFE amorfo, representada pela cor cinza [64].

Um dado experimental que reforça esta hipótese foi apresentado por Chou et al. [65], quem utilizou técnicas de litografia metálica usando estes canais como molde. Neste experimento uma membrana de Nafion foi mergulhada em uma solução de íons de ouro por um intervalo longo o suficiente para garantir que os canais hidrofílicos ficassem completamente saturados. Uma das faces da membrana foi colocada em contato com uma face de silício dopado desencadeando reações de redução espontâneas preenchendo completamente os canais ionoméricos com ouro metálico. Após dissolver a membrana com um solvente adequado, foi possível observar a formação de fios com diâmetro de alguns nanômetros em um microscópio eletrônico de varredura. A formação de fios contínuos reforça a possibilidade da existência de micelas cilíndricas

como fase hidrofílica do Nafion, e não aglomerados como apresentado por alguns modelos.

2.2 – MECANISMO DE TRANSPORTE IÔNICO DO NAFION

De acordo com Gierke et al. [46], os canais ionoméricos são completamente preenchidos de água e os mecanismos de transporte iônico dentro destes canais podem ser descritos por leis de difusão em meio aquoso. Além das leis de difusão, em função do diâmetro reduzido dos canais, o modelo de Gierke inclui efeitos de polaridade, constante dielétrica e orientações espaciais não homogêneas. Isso é necessário, pois as moléculas de água situadas próximas à superfície dos canais, devido à interação com os grupos $-SO_3^-$, assumem um nível de orientação e ordem espacial maior que as moléculas situadas no centro dos canais e poros [61]. Neste contexto, dois mecanismos de difusão iônica ocorrem concomitantemente: a difusão estrutural e difusão veicular. Quanto maior o grau de hidratação, a difusão estrutural, também chamada de difusão de Grottuss, se torna mais expressiva [54], [58], [61]. Neste tipo de difusão, a condução iônica ocorre através do deslocamento do centro de simetria de complexos catiônicos impulsionados pela formação e clivagem de ligações que ocorrem no equilíbrio $H_9O_4^+ \rightleftharpoons H_5O_2^+ + 2H_2O$. O segundo mecanismo responsável pela difusão protônica é a difusão veicular. Neste caso, algumas moléculas de água que são adsorvidas por um cátion forma um “veículo”. As moléculas de água, que possuem elevado coeficiente de difusão, carregam consigo íons solvatados durante a difusão [61]. Este tipo de difusão é mais comum para cátions com elevado número de coordenação.

2.3 – MODELOS ELETROMECAÑICOS

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos de uma amostra hidratada de IPMC, um campo elétrico é ativado sobre a parcela polimérica, acionando alguns mecanismos eletromecânicos que causam os movimentos de dobramento. Uma amostra típica de IPMC baseada de Nafion e eletrodos de platina ou ouro ativada por

uma tensão constante (degrau de tensão²), realiza um movimento de dobramento abrupto em direção ao ânodo seguido de um movimento lento no sentido reverso. Este movimento reverso denominado de relaxação reversa é mais expressivo para amostras de IPMC baseados de Nafion com elevado grau de hidratação e que contém cátions pequenos tais como H^+ , Li^+ , Na^+ e K^+ [1–4], [8], [12–14], [16–18], [36], [66–77]. Diversos modelos eletromecânicos foram propostos para descrever estas respostas do IPMC em função de um estímulo elétrico. Uma classificação divide estes modelos em três categorias: modelos teóricos, empíricos, ou semi-empíricos [78].

2.3.1 – Modelos teóricos

Os modelos teóricos ou modelos *white-box* que são baseados em princípios físicos que ocorrem em nível de interações entre átomos, moléculas e microestruturas podem possuir uma descrição excessivamente complexa. Para o caso de modelos eletromecânicos de IPMC, as características não lineares podem aumentar significativamente o custo computacional limitando a sua aplicação em dispositivos de controle em tempo real, tais como atuadores robóticos [78]. Estes modelos são baseados em suposições que incluem: variações de volume causadas por difusão de solvente e íons através dos domínios hidrofílicos, interações elétricas causadas por redistribuição catiônica e mecanismos visco-elásticos da matriz polimérica.

2.3.1.1 – Modelo de Yamagami-Tadokoro

Um modelo amplamente aceito foi proposto por Yamagami e Tadokoro para amostras de IPMC baseadas de Nafion contendo Na^+ como espécie catiônica ativadas com um degrau de tensão [13], [14], [67], [79]. Considerando as características morfológicas do Nafion, espécies catiônicas de pequeno raio como o Na^+ , possuem elevada mobilidade dentro da matriz polimérica de Nafion [2], [75]. Quando um degrau de tensão é aplicado sobre os eletrodos da amostra, o eletrodo carregado negativamente

² Degrau de tensão: Sinal de tensão elétrica contínua com valor constante e diferente de zero

atrai as espécies catiônicas móveis promovendo o acúmulo de cátions de sódio na região próxima ao cátodo. Assume-se que a condução iônica ocorre predominantemente por difusão veicular, de modo que estes cátions arrastam moléculas de água que se encontram solvatadas causando um aumento da quantidade de água na face voltada ao cátodo. Em resposta ao acúmulo de água, os domínios hidrofílicos localizados na região catódica sofrem uma expansão, aumentando o volume da fase polimérica próxima à face voltada para o cátodo. Analogamente, o volume da fase polimérica voltada para a face anódica sofre uma contração. Estas variações de volume entre as regiões próximas às faces da amostra resultam em um movimento de dobramento na direção do ânodo. O modelo também incluiu uma pequena contribuição relacionada às interações elétricas resultantes da redistribuição de íons e a conservação de momento dos cátions e moléculas de água.

Com o transcorrer de tempo, em resposta à diferença de concentração iônica entre as faces da membrana de IPMC, as moléculas de água se desprendem dos cátions acumulados na região catódica e retornam (em direção ao ânodo) de modo a buscar um estado de equilíbrio osmótico. Este movimento de difusão reversa das moléculas de água causa uma expansão dos domínios hidrofílicos da região anódica resultando em um movimento de dobramento no sentido contrário, ou seja, na direção do cátodo, anteriormente chamado de relaxação reversa.

Baseado nestas suposições, o modelo é baseado em um conjunto de equações de difusão, fluxo viscoso e interações elétricas para descrever o movimento dos cátions e moléculas de água. A partir da resposta dessas equações, as tensões geradas dentro da matriz polimérica são determinadas considerando a variação de volume causada pelo acúmulo de água, tensões induzidas pela redistribuição iônica e as induzidas pela conservação de momento. A Figura 10 mostra uma representação das forças que atuam sobre a espécie catiônica e as moléculas de água envolvidas na difusão veicular.

As interações elétricas oriundas da redistribuição iônica e a conservação de momento também são consideradas, porém não são tomados como a principal contribuição para o movimento de dobramento. Neste modelo, o principal mecanismo responsável pelos movimentos de dobramento do IPMC é a variação de volume causada pela difusão de fluidos.

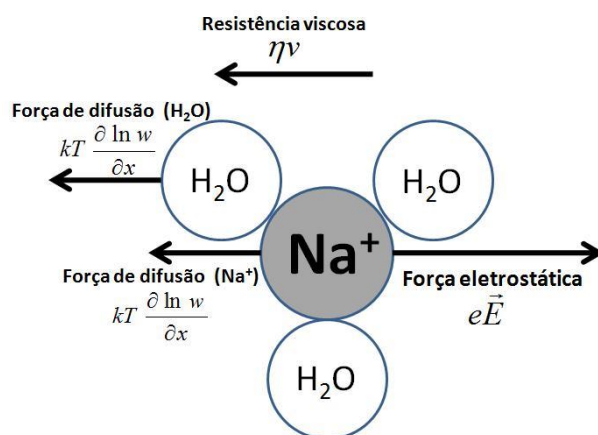


Figura 10: Representação das forças que atuam sobre as espécies catiônicas e moléculas de água solvatadas [13].

2.3.1.2 – Modelo de Nemat-Nasser

Nemat-Nasser [17] propõe um modelo eletromecânico que, diferente do modelo de Yamagami-Tadokoro, atribui um peso maior para as forças elétricas causadas pela redistribuição catiônica e, um peso menor para os efeitos vinculados com a difusão de moléculas de água. Em resposta a um degrau de tensão, os cátions desprendem dos grupos $-\text{SO}_3^-$ e migram em direção do eletrodo carregado negativamente, sem um fluxo expressivo de moléculas de água. Diferente do modelo de Yamagami-Tadokoro que adota o modelo de difusão veicular, neste modelo é considerado que a difusão catiônica ocorre preferencialmente pelo mecanismo de Grottuss (difusão estrutural) que despreza a migração de moléculas de água [61]. Os cátions acumulados na região catódica repelem entre si causando uma rápida expansão dos domínios hidrofílicos localizados na região próxima ao cátodo. Esta expansão destes domínios é responsável pelo movimento de dobramento abrupto inicial do IPMC em direção ao ânodo. O excesso de cátions orientam as moléculas de água sob a influência da interação elétrica destes íons, causando uma redução da permissividade elétrica efetiva. Consequentemente a força eletrostática entre cátions móveis e grupos aniônicos fixos aumenta. Após certo intervalo de tempo, alguns cátions acumulados na região catódica migram vagarosamente em direção ao ânodo sob a influência dos grupos $-\text{SO}_3^-$ que possuem um forte caráter ácido. A redistribuição iônica deste movimento reverso dos cátions produzem o movimento relacionado à relaxação reversa. O mesmo efeito não foi

observado em amostras de IPMC baseadas de Flemion. Neste caso, as cadeias laterais são terminadas com o grupo carboxilato, que diferente do $-SO_3^-$ não possui um forte caráter ácido [70].

2.3.1.3 – Modelo de Vunder

Outra interpretação mecânica para a relaxação reversa baseada em efeitos visco-elásticos foi apresentada em um modelo recente proposto por Vunder et al. [77]. Este modelo acoplou um amortecedor (elemento viscoso) em série com um elemento excitador Q que representa as tensões internas que causam a deformação do IPMC. O autor define este elemento Q como um vetor que varia o comprimento em função de um fator de expansão e contração inelástico entre elementos elásticos de uma matriz polimérica. Estes dois elementos se encontram em paralelo com uma mola (elemento elástico), conforme representado na Figura 11-a. Quando uma deformação é imposta pelo elemento Q , a mola reage instantaneamente enquanto o amortecedor permanece inalterado (Figura 11-b). Com o transcorrer do tempo, o amortecedor comprime em resposta à relaxação de tensões da mola (Figura 11-c), sendo este mecanismo a interpretação mecânica da relaxação reversa.

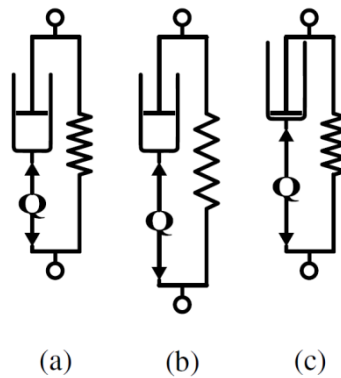


Figura 11: Resposta do modelo mecânico de Vunder [77].

2.3.2 – Modelos empíricos

Os modelos empíricos, ou modelos *black-box* são expressões matemáticas cujos parâmetros são calculados a partir de procedimentos de ajuste de curvas sobre dados eletromecânicos obtidos experimentalmente. De modo geral, estes modelos são descritos por equações simples e são acoplados a um sistema de controle em malha fechada³ para a obtenção de desempenhos satisfatórios. No entanto, a implementação de sistemas de controle em malha fechada requerem algum tipo de sensor/transdutor podendo trazer algumas limitações durante a integração do protótipo mecatrônico, tais como músculos artificiais. Além disso, para cada substituição de amostra se faz necessário um novo procedimento de obtenção de parâmetros para o modelo.

Uma resposta eletromecânica típica relaciona a variação de posição ou de força gerada por uma amostra de IPMC em função do tempo. Os modelos empíricos são obtidos ajustando estes resultados a equações simples, usualmente polinomiais ou exponenciais. Estes modelos empíricos são acoplados a sistemas de controle os quais são dimensionados para que o sistema resultante apresente desempenho confiável dentro de um determinado contexto. Bhat e Kim [71] desenvolveram um modelo empírico para o controle de posicionamento de um atuador baseado de IPMC. O modelo proposto foi obtido a partir de um ajuste de curva sobre uma equação exponencial acoplado a um sistema de controle baseado em um compensador por atraso de segunda ordem⁴. A incorporação desse sistema permitiu uma redução no tempo de resposta, minimizou o *overshooting*⁵ e erros de posicionamento em regime permanente. Kaneda et al. [80], e Kothera e Leo [81] utilizaram uma matriz de Hammerstein⁶ acoplada a um modelo empírico obtido a partir de um ajuste de curva sobre uma equação polinomial. Este sistema foi aplicado com sucesso em um robô aquático tipo serpente desenvolvido por Yamakita et al. [82] e Kamamichi et al. [30]. Chen et al. [83], [84] contornou o comportamento eletromecânico não linear do IPMC adotando um operador baseado em

³ Sistemas dinâmicos retro-alimentados que necessita de informações da saída do controlador através de elementos sensores ou transdutores. Este sinal é comparado com o sinal de referência e determinando uma ação corretiva de modo a minimizar esta diferença.

⁴ Estratégia de controle que aloca os pólos para minimizar o erro em regime permanente.

⁵ *Overshooting* é o termo adotado em teoria de controle que representa o aumento abrupto do sinal causado por uma resposta imediata a um estímulo externo. Trata-se do pico de resposta observado durante o regime transiente de alguns sistemas dinâmicos.

⁶ A matriz de Hammerstein é um componente de parametrização que separa o sistema em uma parte dinâmica linear e um ganho estático não linear.

histerese, o operador de Preisach, amplamente utilizado no controle de materiais inteligentes, em uma abordagem de um atuador com controle quase-estático.

Alguns trabalhos também apresentaram estratégias para contornar o comportamento não linear destes atuadores. Arena et al. [85] e Yim et al. [21], [86], em trabalhos independentes, desprezam este comportamento não linear para operações que ocorrem em tempos característicos suficientemente curtos e que se admite uma concepção linear. Este intervalo de tempo que se permite adotar um comportamento linear depende das dimensões, composição e grau de hidratação da amostra. Esta abordagem foi aplicada para o desenvolvimento de um atuador oscilador neuro-central aplicado em um robô tipo verme (*worm like robot*) [85] e um propulsor aquático [30], [82]. Lin et al. [87] acoplou a um atuador de IPMC um sistema de controle em *Gain Scheduling*. Esta abordagem consiste de diversos sistemas de controle adaptados a linearizações locais que são acionados automaticamente de acordo com o intervalo de operação. Nakadoi et al. [88], [89] elaborou um sistema adaptativo por modelo de referência. La e Sheng [90] incluiu a este sistema um componente robusto que, além de contornar as características não lineares, também suporta distúrbios, tais como a perda de solvente que ocorre após alguns ciclos de deformação.

2.3.3 – Modelos semi-empíricos

Devido às limitações e restrições dos modelos *black-box* e às dificuldades de implementação dos modelos *white-box* em sistemas de controle em tempo real, alguns autores propuseram modelos que combinam princípios físicos geralmente simples e ajustes empíricos para definir os parâmetros da equação. Esta abordagem dos modelos semi-empíricos, ou modelos *gray-box* pode simplificar significativamente o procedimento de implementação matemática, facilitar a interpretação de processos eletromecânicos e reduzir o custo computacional em sistemas de controle.

Bar-Cohen [2], [16] observou que o comportamento eletromecânico do IPMC varia significativamente com a espécie catiônica predominante da matriz polimérica. Observou-se que a resposta inicial e a relaxação reversa são mais expressivas para amostras que contém cátions pequenos tais como H^+ , Li^+ , Na^+ e K^+ . Por outro lado, em

matrizes que contém espécies catiônicas maiores, tais como cátions de tetra-butilamônio (TBA^+), foi observada uma resposta lenta ao estímulo elétrico e uma relaxação reversa desprezível. Baseados nessas observações foram propostos dois modelos, um que não inclui relaxação reversa, aplicável em amostras de IPMC que contém espécies catiônicas maiores, e outro que inclui a relaxação reversa aplicável em IPMC contendo espécies catiônicas menores. Um modelo semi-empírico, que será discutido com mais detalhes posteriormente, baseado na difusão de cátions e solvente foi desenvolvido, incluindo duas constantes de tempo considerando o movimento de dobramento rápido inicial no sentido do ânodo e o movimento lento no sentido do cátodo referente à relaxação reversa. A obtenção de parâmetros foi feita utilizando métodos de ajuste de curva não lineares baseados no método dos mínimos quadrados. Uma abordagem semelhante foi apresentada por Samaranayake et al. [91], [92] e Wang et al. [93].

Chen e Tan [72], [94] propôs um modelo baseado em equações diferenciais parciais como uma forma reduzida das equações propostas por Nemat-Nasser apresentado anteriormente. As equações de Nemat-Nasser que incorporam diversas funções irracionais foram modificadas pela aproximação de Padé, uma abordagem empírica a qual permite que essas equações sejam substituídas por uma função equivalente racional de uma ordem específica. O modelo proposto foi integrado a um sistema de controle H^∞ (“H infinito”⁷), para contornar o comportamento não linear atribuído às características capacitivas do IPMC.

Kanno e Tadokoro [8], [66–68], [95] propuseram um modelo dinâmico dividido em três estágios de análise: função elétrica, função geradora de tensões e função mecânica. Nessa abordagem, uma tensão elétrica V gera uma distribuição de corrente i sobre a fase polimérica através da função elétrica. A função geradora de tensões relaciona essa distribuição de corrente com forças internas induzidas σ que, por sua vez, é transformada em um valor de deformação ε pela função mecânica. O somatório da deformação de diversos elementos infinitesimais resulta no movimento de dobramento do IPMC. O esquema da Figura 12 amostra esta distribuição de funções proposta no modelo.

⁷ O método H^∞ (“H infinito”) é o procedimento matemático para a obtenção de operadores de otimização. Tais operadores visam minimizar os distúrbios externos, aumentando a robustez do sistema.



Figura 12: Estratégia de modelamento matemático de Kanno et al. [8,66–68,95].

Os parâmetros da função elétrica foram obtidos aproximando o comportamento elétrico da amostra de IPMC a um circuito RC (resistivo e capacitivo). Essa abordagem permite que os portadores de carga sejam analisados na forma de aglomerados em um circuito equivalente. A distribuição de corrente gerada pela função elétrica produz uma distribuição de tensões mecânicas internas ao longo da fase polimérica, causando a deformação da amostra. Essa função geradora de tensões internas considera a resistência (fricção) viscosa interna e a histerese causada pelo comportamento visco-elástico da fase polimérica. Foi adotada uma função de atraso de segunda ordem para descrever essa histerese.

2.3.4 – Modelo de Bar-Cohen

Um modelo semi-empírico foi proposto por Bar-Cohen et al. [16] baseado na difusão catiônica e moléculas de água. Este modelo é matematicamente simples e foi investigado nesta pesquisa, motivo pelo qual está apresentado com mais detalhes. Considerando o movimento de dobramento abrupto na direção do ânodo seguido do movimento lento de relaxação reversa em direção ao cátodo, foi proposto um modelo composto de duas constantes de tempo. Um infinitesimal da variação de curvatura k pode ser calculado pela equação (1).

$$\frac{dk}{dt} = K_1 \frac{dy}{dt} - \frac{1}{\tau_2} (k - K_2 q) \quad (1)$$

onde y é a quantidade de carga transportada, K_1 é o coeficiente de dobramento causado pela transferência de cargas, K_2 e τ_2 são, respectivamente, a constantes de dobramento e o tempo característico relacionado ao movimento de dobramento procedente à relaxação

reversa. A quantidade de carga transportada foi calculada aproximando o IPMC a um circuito resistivo-capacitivo simples descrito pela equação (2):

$$R \frac{dy}{dt} = V - qC \quad (2)$$

onde R é a resistência do IPMC, C a capacitância e V a voltagem aplicada. Para um degrau de tensão a solução da equação (2) é dada por:

$$y = VC(1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (3)$$

onde τ_1 é o tempo característico associado ao circuito RC que representa o IPMC. A solução da equação diferencial ordinária descrita pela equação (1) considerando a equação (3) como entrada do sistema é dada por:

$$k = VC \left[K_2 - \frac{K_1\tau_2 - K_2\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} + \frac{\tau_2(K_1 - K_2)}{\tau_2 - \tau_1} \right] \quad (4)$$

Apesar da simplicidade do modelo, os parâmetros foram facilmente obtidos por procedimentos de ajuste de curva utilizando o método dos mínimos quadrados. Esta pesquisa adotou este modelo devido a sua simplicidade de implementação e facilidade de obtenção de parâmetros da equação, permitindo uma fácil e rápida interpretação de dados.

2.4 – MÉTODOS TRADICIONAIS DE CARACTERIZAÇÃO DE IPMC

Os resultados experimentais apresentados nessa seção foram obtidos a partir de experimentos simples de caracterização elétrica e eletromecânica. Uma descrição destes métodos e uma discussão sobre os pontos que podem ser melhorados para uma investigação mais detalhada destas propriedades estão expostos nessa subseção.

2.4.1 – Caracterização eletromecânica

A caracterização eletromecânica de amostras de IPMC é um procedimento experimental que monitora a deformação e/ou a força gerada pelo material em resposta a um estímulo elétrico em função do tempo. A partir deste estudo é possível projetar

sistemas de controle de posicionamento, velocidade de atuação e geração de força de atuadores baseados de IPMC, além de determinar seus limites de operação [1–4], [8], [12–14], [16–18], [36], [66–77]. Usualmente, uma amostra de IPMC na forma de uma fita é imersa na água com uma das extremidades fixa entre dois terminais elétricos acionados por um dispositivo de geração de sinais elétricos. A captura dos movimentos por uma câmera ou um dispositivo baseado de um laser e um foto-transistor para medir distâncias é utilizado para monitorar os movimentos de dobramento sobre a extremidade livre da amostra de IPMC [7], [9], [10], [13], [14], [16], [17], [35], [36], [92], [95–99]. Considerando aplicações em que o IPMC precise ser acionado em condições ambientes, a fase polimérica pode absorver moléculas de água de uma atmosfera muito úmida, assim como pode perder água para uma atmosfera mais seca. Essas variações modificam significativamente o comportamento eletromecânico do material [51–53], [55], [57], [100–103]. Apesar de algumas referências realizarem um estudo sobre a influência do grau de hidratação sobre o comportamento eletromecânico [104], ainda não foi proposto um modelo eletromecânico que inclua este parâmetro.

Invés de um estudo direto que investigue a influência do grau de hidratação sobre o desempenho eletromecânico, algumas estratégias para contornar este problema foram apresentadas. Nemat-Nasser [74] minimizou as perdas de solvente substituindo a água por uma solução de etileno glicol que possui uma pressão de vapor menor. No entanto, verificou-se uma diminuição significativa das propriedades eletromecânicas atribuída à diminuição de mobilidade de etileno glicol em relação à água. Trabalhos semelhantes utilizaram outros solventes iônicos tais como 1-etil-2-metilimidazólio trifluormetanosulfonilimida, e/ou semelhantes [34], [35], [37], [96], [105], e polipropileno carbonato [106]. Barramba et al. [107] utilizou um gel dielétrico comercial para encapsular a amostra de IPMC minimizando as perdas de água para atmosfera sem alterar significativamente o seu comportamento eletromecânico em relação a uma amostra sem o revestimento.

Um dos poucos trabalhos que estudaram diretamente a influência do grau de hidratação e da temperatura sobre o desempenho eletromecânico foi apresentado por Brunetto et al. [104]. O trabalho apresenta um modelo baseado na teoria clássica de Bernoulli-Euler e adota uma aproximação semi-empírica para verificar como as constantes do modelo variam com a umidade relativa e com a temperatura. Apesar dos dados obtidos por simulação serem bem semelhantes aos dados experimentais, o

trabalho adotou intervalos de tempo curto o suficiente para não ocorrer a relaxação reversa.

2.4.2 – Caracterização elétrica de IPMC

A quantidade de cargas transportadas pela amostra pode ser calculada integrando a corrente elétrica em função do tempo. Numericamente, essa quantidade de carga transportada corresponde à área abaixo da curva de corrente elétrica em função do tempo. Segundo Bonomo, et al. [39–42], [44], a corrente elétrica monitorada sobre uma amostra de IPMC é a soma de três contribuições: corrente iônica, corrente eletrônica e corrente capacitiva. A corrente iônica está associada ao movimento de íons que estão dissociados dentro dos domínios hidrofílicos. A corrente eletrônica refere-se ao movimento dos elétrons que saltaram da banda de valência para a banda de condução quando suficientemente excitados. A corrente capacitiva está relacionada com a característica construtiva do IPMC que se assemelha a um capacitor.

Park et al. [108] utilizou técnicas de fluorescência para estudar os movimentos dos cátions dentro da fase de Nafion. A amostra de IPMC foi imersa em uma solução de brometo de etídio, cujo cátion emite uma luz vermelho alaranjada por fluorescência quando exposto a luz ultravioleta. Um microscópio ótico equipado com uma câmera digital específica para captar a fluorescência sobre o cátion de etídio foi posicionada para monitorar o movimento catiônico ao longo da seção transversal da amostra de IPMC. Verificou-se que os cátions de etídio estavam uniformemente distribuídos enquanto nenhum estímulo elétrico foi aplicado ($U=0V$). Imediatamente após a aplicação de um degrau de tensão, os cátions movimentaram subitamente na direção do eletrodo carregado negativamente (cátodo). Com o transcorrer do tempo, observou-se que a concentração catiônica no cátodo diminuiu, mesmo com um campo elétrico ativado sobre a fase polimérica, evidenciando uma difusão reversa. Neste experimento, ficou evidente que uma parcela significativa do transporte de carga por corrente iônica é promovida pela eletro-difusão de cátions. Além disso, o movimento dos cátions nos instantes iniciais é caracterizado por ser uma migração rápida, enquanto, durante a difusão reversa, este movimento é lento.

3 – DESCRIÇÃO DE PROBLEMAS E OBJETIVOS

3.1 – DESCRIÇÃO DOS PROBLEMAS

Os principais modelos eletromecânicos para a descrição dos movimentos de dobramento de amostras de IPMC são baseados em tensões induzidas pela difusão de fluido e/ou interações elétricas resultantes da redistribuição catiônica. No entanto:

- Poucas tentativas para comprovar estes mecanismos foram apresentadas devido às dificuldades de estudar diretamente fenômenos dinâmicos que ocorrem em escalas nanométricas dentro da fase polimérica.
- Estes modelos foram propostos para amostras de IPMC completamente hidratadas. Dependendo da aplicação proposta ao dispositivo mecatrônico, o IPMC pode operar em condições externas não ideais que podem causar mudanças abruptas no grau de hidratação da amostra. Apesar de alguns trabalhos investigarem as mudanças do comportamento eletromecânico causadas pela variação do grau de hidratação, nenhum modelo foi proposto incluindo este parâmetro.

Estes dois fatos são hoje os principais desafios para a explicação satisfatória do comportamento eletromecânico dos IPMC em condições de uso reais.

3.2 – OBJETIVOS E ESTRATÉGIAS

Objetivos gerais

Os procedimentos experimentais que permitem um estudo direto dos fenômenos dinâmicos que causam a deformação de uma amostra de IPMC ativado com um estímulo elétrico ainda são limitados ou desconhecidos. Este trabalho apresenta um procedimento experimental inédito para estudar a variação morfológica induzida por estes fenômenos utilizando técnicas de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS). A estratégia adotada neste procedimento propõe estudar estes fenômenos a partir da variação morfológica do polímero. Este procedimento adotou o SAXS devido à ampla disponibilidade de modelos morfológicos para polímeros com estrutura

semelhante ao Nafion. Além disso, análises de SAXS permitem estudar as variações estruturais em escala nanométrica sobre os domínios hidrofílicos/iônicos do polímero que estão diretamente relacionados com os mecanismos de transporte catiônico.

Essa estratégia se completa desenvolvendo uma relação entre as variações morfológicas e o desempenho eletromecânico do IPMC. Um procedimento experimental para medir a força gerada pelas amostras de IPMC condicionadas nas mesmas condições dos experimentos eletro-morfológicos foi desenvolvido. A caracterização eletromecânica é usualmente realizada com amostras de IPMC na forma de fita com uma das extremidades fixa e a outra, móvel. O deslocamento da extremidade fixa em resposta de um estímulo elétrico é monitorado em função do tempo. No entanto, as medidas de SAXS foram realizadas sobre amostras completamente imóveis para evitar desvios do feixe de raios-X. Portanto, os testes eletromecânicos foram realizados a partir de medidas de força, invés de medidas de deslocamento. Nas medidas de força, a extremidade livre da fita de IPMC foi imobilizada sobre o pistão de uma célula de carga minimizando os seus movimentos, e reproduzindo as condições em que as amostras se encontravam durante as medidas eletro-morfológicas.

Ambos os procedimentos de caracterização foram equipados com um sistema de controle de umidade relativa para acrescentar a investigação da influência do grau de hidratação sobre o desempenho eletro-morfológico e eletromecânico. Para a validação destes procedimentos de caracterização, todos os experimentos foram realizados utilizando amostras de IPMC baseado de Nafion N-117 condicionados com H^+ como espécie catiônica. Este material foi escolhido devido à ampla disponibilidade de dados relacionados à morfologia do Nafion puro com H^+ e ao comportamento eletromecânico de amostras de IPMC nesta configuração. Um estudo adicional utilizando amostras de IPMC baseados de N-117 condicionados com Na^+ como espécie catiônica majoritária foi realizado para estudar a influência do cátion nas respostas eletro-morfológicas e eletromecânicas.

Objetivos específicos

- Desenvolvimento e validação de um procedimento de caracterização eletro-morfológica com controle de umidade relativa da atmosfera de teste em uma linha de SAXS resolvido no tempo e equipada com luz sincrotron;

- Desenvolvimento e validação de um procedimento de caracterização eletromecânico para medir a força gerada por amostras de IPMC condicionadas em uma atmosfera com umidade relativa controlada;
- Investigação da influência da amplitude do estímulo elétrico, do grau de hidratação e da espécie catiônica presente em amostras de IPMC compostas de Nafion e eletrodos de platina sobre a resposta eletro-morfológica e eletromecânica;
- Determinação de uma relação entre as variações morfológicas e o desempenho eletromecânico com a finalidade de investigar os fenômenos dinâmicos responsáveis pela geração de movimentos de amostras de IPMC;
- Desenvolvimento de um modelo eletromecânico semi-empírico incluindo os parâmetros vinculados ao grau de hidratação da amostra;

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 13 apresenta uma sequência das etapas adotadas nesta tese para a investigação das propriedades eletromecânicas e eletro-morfológicas de uma amostra de IPMC operando em condições não ideais.

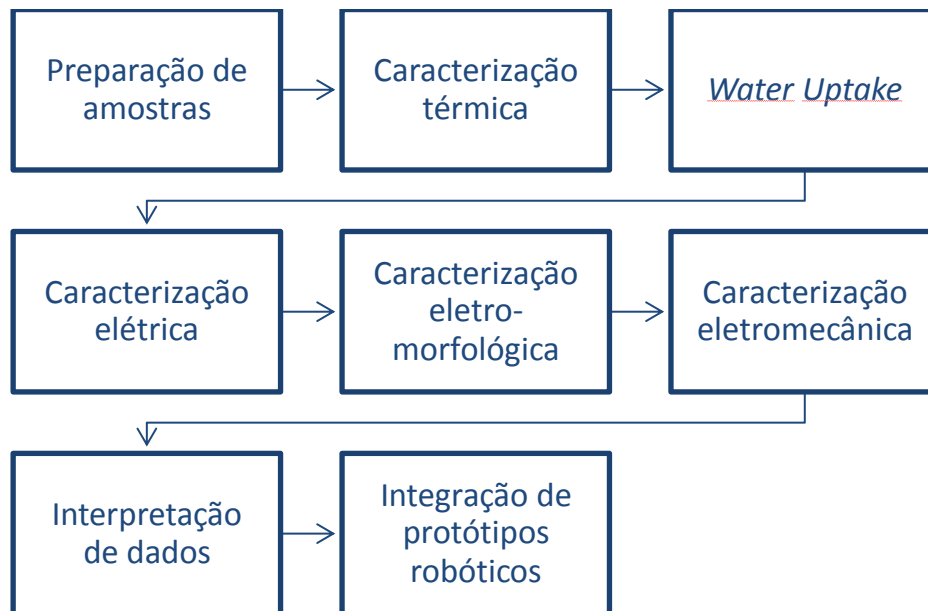


Figura 13: Fluxograma com a sequência de etapas

4.1 – PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

O presente trabalho adotou amostras de IPMC baseados de N-117 (1100 g/mol e espessura 178 μm) com eletrodos de metal nobre. As propriedades eletromecânicas das amostras de IPMC estão fortemente relacionadas às características mecânicas e elétricas dos eletrodos. Tais propriedades são determinadas pelo procedimento experimental para realizar a deposição. Dois métodos de deposição de eletrodos foram adotados: impregnação-redução de íons e deposição por vaporização.

4.1.1 – Deposição por impregnação e redução de um sal precursor

O método de deposição por impregnação e redução de um sal precursor tem uma ampla aceitação devido a várias qualidades do eletrodo produzido. Este procedimento permite a formação de eletrodos bem ancorados na matriz polimérica, formando uma fase metálica homogênea, uniforme e com boa condutividade elétrica. Esta técnica é dividida em dois passos: inicialmente a membrana de Nafion é mergulhada em uma solução contendo um sal de metal nobre para a impregnação cátions. Em seguida, a membrana incorporada por estes cátions é mergulhada em outra solução contendo um agente redutor. Os cátions impregnados são reduzidos na superfície formando o eletrodo.

4.1.1.1 – Deposição de eletrodos de platina pelo método de impregnação e redução

O procedimento adotado nessa pesquisa é uma modificação do método apresentado por Kikuchi et al. [109] que deposita eletrodos de platina sobre as faces de uma membrana de Nafion N-117. O procedimento é dividido em 5 etapas.

1. Preparação da membrana:

- O método sugere que a superfície da membrana seja lixada para aumentar a superfície que realiza trocas iônicas durante a fase de impregnação. Esta pesquisa não adotou essa etapa para evitar que uma superfície excessivamente rugosa viesse a interferir no padrão de espalhamento de raios-X e também pela dificuldade em se conseguir padrões iguais de rugosidade de superfície nas diversas amostras. A morfologia da superfície rugosa pode gerar padrões de espalhamento que podem ofuscar informações relacionadas aos cristalitos;
- A membrana de Nafion foi mergulhada em uma solução 5% v/v de H_2O_2 mantida a 70-80°C por 60 minutos para a remoção de impurezas. Mesmo tomando os devidos cuidados durante o armazenamento de uma membrana de Nafion, considerando a elevada capacidade desta em absorver água e íons, a membrana pode absorver impurezas da atmosfera

assumindo uma coloração amarelada. Após este tratamento, a membrana ficou completamente transparente;

- A membrana foi mergulhada em água mantida a 70-80°C por 60 minutos para a remoção do excesso da solução de H_2O_2 ;
- A membrana foi mergulhada em uma solução de ácido clorídrico HCl, 1M, mantido a 70-80°C por 60 minutos para ativar os sítios de trocas iônicas de $-SO_3^-$.
- A membrana foi novamente mergulhada em água mantida a 70-80°C por 60 minutos para a remoção do excesso da solução de HCl;

2. Impregnação de íons:

- A membrana tratada foi mergulhada em uma solução de cloreto de amino platina $Pt(NH_3)_4Cl_2$ com uma concentração que contenha 2 mg de Pt^{2+} por mililitro de solução. Nesta etapa, os íons de H^+ foram substituídos por Pt^{2+} conforme ilustrado na Figura 14-a
- Adicionou-se 2 ml de uma solução 5% v/v de NH_4OH para garantir a neutralização dos íons de H^+ remanescentes;
- A solução com a membrana foi tampada e mantida em ambiente escuro por um intervalo de tempo não menor que 12 horas em temperatura ambiente;

3. Redução:

- A membrana encharcada de íons de Pt^{2+} foi mergulhada em 180 ml água à 60°C sob agitação, sendo acomodada no centro do Becker com o auxílio de uma rede de Teflon para garantir um contato homogêneo da membrana com a solução;
- 2 ml de uma solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$, 5%) foi adicionada periodicamente. A Tabela 2 lista os instantes em que a solução de $NaBH_4$ foi adicionada;

Tabela 2: Intervalos de tempo adotados para realizar a redução

Instantes [min]	Ação
[0 min]	Adição de 1,5 ml de $NaBH_4$, 5%
[60 min]	Adição de 1,5 ml de $NaBH_4$, 5%
[90 min]	Adição de 1,5 ml de $NaBH_4$, 5%
[120 min]	Adição de 1,5 ml de $NaBH_4$, 5%
[150 min]	Adição de 7,5 ml de $NaBH_4$, 5%

- Os íons Pt^{2+} migraram para a superfície onde são reduzidos formando a fase metálica do IPMC, conforme ilustrado na Figura 14-b;
- Imediatamente após a primeira adição de $NaBH_4$, observou-se um escurecimento da membrana indicando a formação dos primeiros núcleos de platina.
- Após 300 minutos, a amostra foi enxaguada com água deionizada em abundância.
- As reações envolvidas nesta etapa estão descritas na Tabela 3:

Tabela 3: Reações envolvidas na deposição dos eletrodos de platina [67]

Reação	Descrição
$[Pt(NH_3)_4]^{+2} + 2Cl^- + NH_4^+ + OH^- + H_{Nafion}^+ \rightarrow [Pt(NH_3)_4]_{Nafion}^{+2} + NH_4Cl_2^- + H_2O$	Difusão iônica
$NaBH_4 + 8OH^- \rightarrow BO_2^- + Na + 6H_2O + 8e^-$	Oxidação
$[Pt(NH_3)_4]_{Nafion}^{+2} + 2e^- \rightarrow Pt_{(s)}^0 + 4NH_3$	Redução
$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_{2(g)}$	Resposta adicional

4. Crescimento dos eletrodos;

- Os procedimentos (2) e (3) foram repetidos por mais 3 vezes para depositar camadas metálicas adicionais garantindo eletrodos com propriedades homogêneas;
- Através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se este método leva à formação de eletrodos com espessura média de 10 μm .
- A Figura 15 apresenta uma membrana de Nafion (a) antes e (b) depois da deposição;

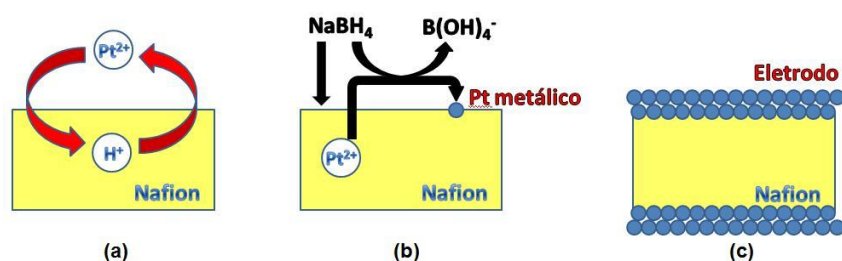


Figura 14: Procedimento de deposição de platina a partir da redução de um sal precursor [5], [28]

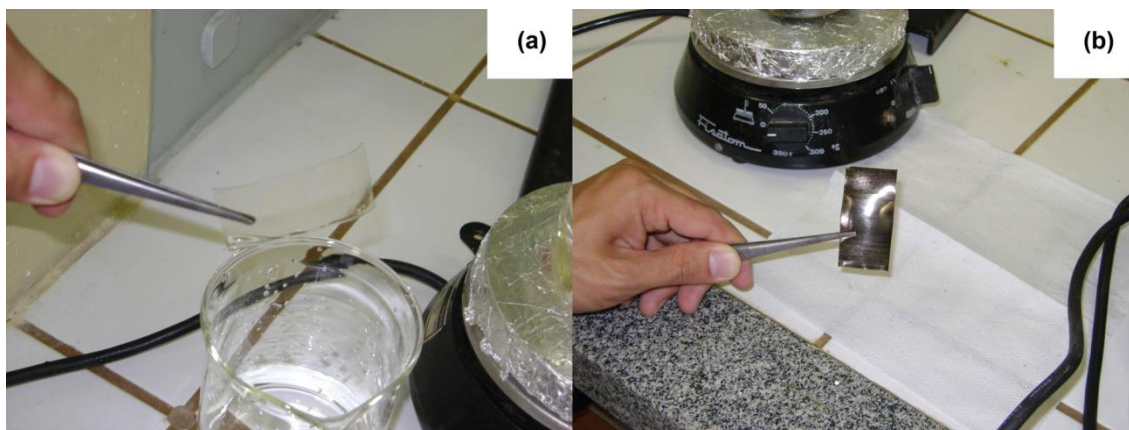


Figura 15: Amostra de Nafion N-117 (a) antes e (b) depois da primeira deposição de platina

5. Condicionamento iônico;

- A amostra de IPMC foi mergulhada em uma solução de HCl 1M por 24 horas para garantir o H^+ como espécie catiônica majoritária;
- Outro grupo de amostras de IPMC foi mergulhada em uma solução de NaCl 1M por 24 horas para garantir o Na^+ como espécie catiônica majoritária;

Nakamura et al. [110] verificou que as propriedades elétricas do IPMC variam significativamente em função da quantidade de camadas de metal adicionais depositadas. Asaka et al. [36], [110] mostrou que a partir da terceira camada depositada, as propriedades elétricas não variam significativamente, porém um aumento no módulo da amostra pode ser observado. Através de um método semelhante, é possível depositar outros tipos de metais, tais como ouro [10], [11], prata [28], e paládio [99].

Os experimentos de caracterização eletro-morfológica, discutidos com mais detalhes na próxima seção, investigam o padrão de espalhamento de um feixe de raios-X que incide na direção normal da membrana de IPMC. Nesta configuração, o feixe de raios-X atravessa os eletrodos e a fase polimérica. No entanto, o espalhamento sobre os eletrodos de platina é muito mais expressivo que o espalhamento sobre a fase polimérica que se pretende estudar, podendo causar a saturação dos detectores. Segundo Henke et al. [111], a transmissão do feixe de raios-X de 8keV sobre uma fase de platina com 10 μ m de espessura não ultrapassa 0,1%. A Figura 16 apresenta a quantidade de

energia transmitida em função da energia do feixe para uma fase de platina com espessura de $10\mu\text{m}$.

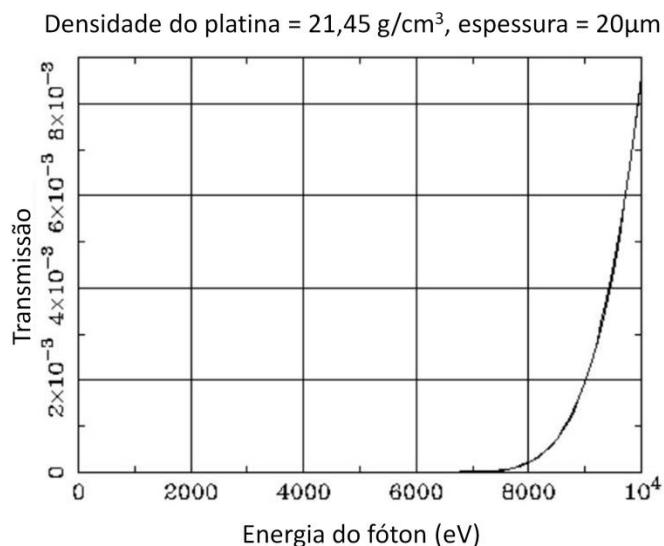


Figura 16: Transmissão de um feixe de raios-X sobre uma camada de $10\mu\text{m}$ de platina (a nota de gráfico indica uma espessura de $20\mu\text{m}$ pois foi considerada a espessura dos dois eletrodos) [111]

Com a finalidade de contornar este problema, dois furos de 2 mm de diâmetro foram feitos somente na fase metálica, utilizando máscaras adesivas, configurando uma janela para a passagem do feixe de raios-X. Na etapa (2) do procedimento experimental descrito anteriormente, foram colados dois adesivos com geometria circular, um em cada face, para impedir a adsorção de íons de Pt^{2+} somente na região da janela. Antes da etapa (3), os adesivos foram trocados por outros novos para evitar que estes se soltem durante o procedimento e impedir o contato com o agente redutor. Adotou-se um diâmetro de furo de 2 mm devido a dificuldade em produzir eletrodos com boas qualidades com furos sem deposição de platina. Além disso, não se optou por um furo com diâmetro menor devido às possíveis dificuldades de posicionamento da amostra em relação ao feixe de raios-X.

4.1.1.2 – Deposição de eletrodos de platina e prata pelo método de impregnação e redução

Uma alternativa ao passo (4) do item 4.1.1.1 é realizar o crescimento dos eletrodos depositando uma camada adicional de prata. O método proposto por Preethichandra e Kaneto [28] mergulha uma membrana de Nafion com uma camada de platina já depositada em uma solução contendo um complexo de hidróxido de amino prata, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ para realizar a impregnação de íons. A solução de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ foi preparada misturando soluções de nitrato de prata 1M, hidróxido de amônio 1M e hidróxido de sódio 0,5M na razão volumétrica de AgNO_3 (1M): NH_4OH (1M) : NaOH (0,5M) = 1:2:1,2, sob agitação à 60°C. Após a impregnação de íons de Ag^+ sobre a superfície da amostra, uma solução de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 1M, que tem ação de agente redutor, é adicionada aos poucos na solução contendo o complexo de prata e a membrana. Estas amostras não foram utilizadas nos experimentos eletro-morfológicos devido a dificuldade em produzir eletrodos de boa qualidade e janelas para a passagem do feixe de raios-X satisfatórios. Estes materiais foram utilizados somente nos ensaios eletromecânicos e, como descrito mais adiante, não apresentaram resultados com reprodutibilidade satisfatória.

4.1.2 – Deposição por vaporização

Outra estratégia estudada para contornar o espalhamento excessivo causado pelos eletrodos de platina é substituí-los por outro que causa um espalhamento menor. Para uma análise mais nítida da morfologia da fase polimérica do IPMC, é necessário minimizar a atenuação dos raios-X causada pelos eletrodos. Segundo Henke et al. [111] eletrodos de ouro com espessuras de 0,25 μm permitem a transmissão de 80% de um feixe de raios-X de 8keV. A Figura 17 apresenta a quantidade de energia transmitida em função da energia do feixe para uma fase de ouro com espessura de 0,25 μm .

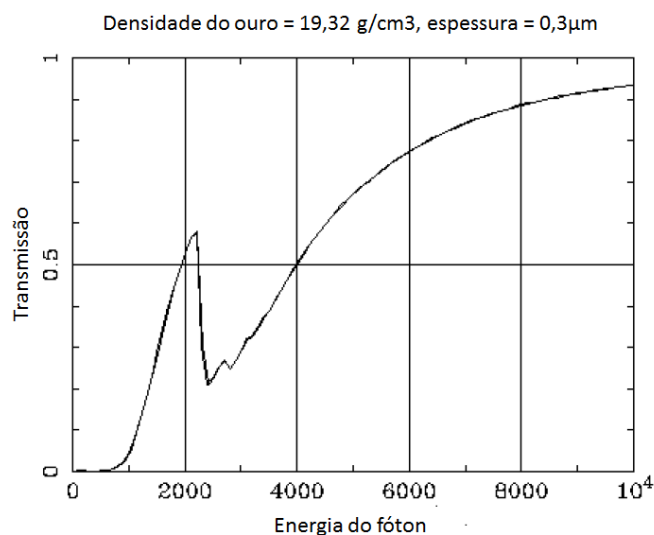


Figura 17: Transmissão de um feixe de raios-X sobre uma camada de 0,5 μm de ouro (a nota de gráfico indica uma espessura de 0,5 μm pois foi considerada a espessura dos dois eletrodos) [111]

A deposição metálica por vaporização permite a formação de eletrodos finos com espessuras bem controladas. Eletrodos de ouro foram depositados sobre as faces de uma membrana de N-117 em uma evaporadora, Leybold Z400, disponível nas instalações do Laboratório de Microfabricação do LNLS. As superfícies da membrana foram limpas suavemente com álcool isopropílico para a remoção de impurezas superficiais. Em seguida, a membrana limpa foi fervida em uma solução de ácido clorídrico 2M por 30 minutos para garantir a ativação dos sítios iônicos. Em seguida, a amostra foi enxaguada com água deionizada e fervida por 10 minutos em água deionizada para remoção do excesso de ácido clorídrico. A membrana foi imobilizada em uma placa de vidro e secada em uma estufa a 100°C por 24 horas para garantir a remoção de voláteis, os quais podem formar bolhas entre o polímero e os eletrodos de ouro durante o processo de deposição. A membrana de Nafion seca foi fixada em uma placa com o auxílio de uma fita adesiva e posicionada dentro de uma câmara a vácuo com a face voltada para baixo. Abaixo desta placa, um filamento de ouro foi aquecido dentro de um recipiente até causar a sua evaporação. O metal evaporado aderiu-se à membrana que se encontrava imediatamente acima deste recipiente e um perfilômetro monitorou a espessura do eletrodo em formação até atingir 150 nm. Este procedimento foi repetido sobre as duas faces da amostra.

4.2 – PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTARES

Procedimentos de caracterização adicionais foram realizados para verificar o comportamento higroscópico, térmico e elétrico das amostras de IPMC, com a finalidade de complementar as análises eletro-morfológicas e eletromecânicas.

4.2.1 – Medidas de *water uptake*

O Nafion é um polímero com elevada capacidade de absorver ou perder água para a atmosfera de teste dependendo da umidade relativa do ambiente. A quantidade de água na fase polimérica está fortemente relacionada com suas propriedades eletromecânicas. No contexto da pesquisa sobre IPMC, as medidas de *water uptake* monitoram o aumento ou perda de massa da amostra associada a perda ou absorção de moléculas de água da atmosfera de teste. Apesar de ser um procedimento muito simples, não existe uma padronização em relação a sua metodologia e varia significativamente de um autor para outro. Considerando essa limitação, este procedimento experimental compreende dois objetivos. O primeiro objetivo é determinar o intervalo de tempo necessário para a amostra entrar em equilíbrio osmótico com a atmosfera de teste condicionados com diferentes UR. O outro objetivo é determinar uma relação empírica do grau de hidratação de amostra em função da UR da atmosfera.

Uma amostra de IPMC composta de N-117 com eletrodos de platina foi imersa em água deionizada e mantida em condições ambientes por 24 horas para garantir a máxima condição de hidratação espontânea. Após medir a massa da amostra hidratada, a amostra foi colocada em uma estufa mantida à 100°C por 24 horas para garantir a máxima condição de desidratação. Após medir a massa da amostra desidratada, a amostra foi inserida em uma atmosfera com umidade controlada de UR=40, 50, 75 e 86% por 10 horas⁸. A variação de massa foi monitorada aos 30, 90, 210, 330, 450 e 600 minutos de experimento.

⁸ Estes valores foram escolhidos aleatoriamente.

4.2.2 – Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA - sigla do inglês *ThermoGravimetric Analysis*) é o estudo da variação da massa do material em função da temperatura e/ou do tempo. Esta análise teve como objetivo estudar os eventos térmicos de uma amostra de IPMC composta de N-117/platina completamente hidratada.

As análises de TGA foram realizadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q500, em atmosfera de nitrogênio (50 ml/min), variando a temperatura entre 25° e 700°C, a uma taxa de 10°C/min. Para fins de um estudo comparativo, os testes foram realizados com uma amostra de Nafion N-117 puro e uma de IPMC composta de N-117 e eletrodos de platina. Foram analisadas aproximadamente 10 mg de cada amostra, sendo uma amostra de Nafion puro e uma de IPMC com eletrodos de platina. Para garantir um estado máximo de hidratação, as amostras previamente imersas em água deionizada por 120 minutos foram enxugadas apenas ao ponto de secar a água acumulada na superfície e imediatamente após o ciclo térmico foi iniciado.

4.2.3 – Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria exploratória diferencial (DSC - sigla do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica de análise térmica que permite monitorar algumas transições de fase, físicas e/ou químicas de materiais em função da temperatura e/ou do tempo. No caso específico do IPMC, esta análise permite estudar os eventos térmicos que complementam as análises de TGA e obter alguns parâmetros que podem complementar a análise morfológica da fase de Nafion.

O objetivo deste experimento é verificar a influência dos eletrodos de platina sobre as transições de fase do IPMC. As medidas de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q1000, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min. Como os demais procedimentos de caracterização desta pesquisa adotaram amostra de IPMC baseados de N-117 como recebida pela fábrica, não foram adotados procedimentos de apagar o histórico térmico da amostra para garantir um

estudo comparativo. Amostras hidratadas de IPMC de N-117 com eletrodos de platina e Nafion N-117 puro com massas de aproximadamente 10 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10°C/min, entre 25 e 300°C. Os testes foram realizados com um cadinho de alumínio hermeticamente fechado.

4.2.4 – Caracterização elétrica

A caracterização elétrica é um conjunto de procedimentos experimentais que permitem o estudo do comportamento elétrico e os mecanismos de condução de materiais. Este estudo é crucial para dimensionar as características do sinal elétrico necessário para ativar e controlar a deformação das amostras de IPMC. O comportamento elétrico foi investigado através de dois procedimentos experimentais. O primeiro método é o estudo da variação de corrente elétrica produzida em resposta a um degrau de tensão (análise em corrente contínua) em função do tempo. Os módulos de testes eletromecânicos e eletro-morfológicos foram equipados com um amperímetro em série com a amostra de IPMC para a realização desta análise e que será detalhado na próxima subseção.

A segunda abordagem para o estudo do comportamento elétrico da amostra foi feito através de medidas de impedância em campo elétrico alternado. A espectroscopia de impedância é uma técnica de análise elétrica que aplica uma perturbação na forma de uma tensão elétrica senoidal de pequena amplitude e de frequência ω . Em resposta a este sinal de tensão, a impedância do material $Z(f)$ é determinada a partir da corrente elétrica monitorada pelo equipamento. A impedância do material é medida em função da frequência f variável com o objetivo de investigar a maneira como os diferentes portadores de carga presentes no material e que possuem mobilidades distintas reagem ao campo elétrico alternado. De modo geral, quando o material é submetido a uma tensão elétrica oscilatória com frequências elevadas, somente os portadores com maior mobilidade conseguem migrar em fase com o sinal de referência. Em outras palavras, estes portadores de carga conseguem migrar de uma face para outra, em um tempo característico igual ou menor que o período do campo oscilatório. Já os portadores com menor mobilidade, não dispõem deste intervalo de tempo relativamente longo para migrar entre as extremidades gerando uma defasagem entre o sinal de referência e a

resposta elétrica. Por conveniência, a impedância $Z(f)$ é representada em termos complexos, sendo $Z_{Real}(f)$ a parte real e $Z_{Comp}(f)$ a parte complexa, conforme mostra a equação (7):

$$Z(f) = Z_{Real}(f) + jZ_{Comp}(f) \quad (7)$$

Uma das formas mais comuns para interpretar os dados experimentais obtidos em medidas de espectroscopia de impedância é a associação do comportamento elétrico da amostra a um circuito equivalente. Este circuito equivalente é desenvolvido com elementos elétricos típicos como resistores, capacitores, indutores, diodos e geradores. Seja um circuito com resistências e capacitores (circuito RC paralelo), com impedâncias resistivas Z_R e capacitivas Z_C respectivamente, a impedância complexa equivalente Z_{eq} é dada pela equação:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + \frac{1}{-j/\omega C} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (8)$$

$$Z_{eq} = \frac{R}{1+j\omega RC} = \frac{R}{1+\omega^2 R^2 C^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2} \quad (9)$$

onde R é a resistência e C é a capacitância da amostra. Essa representação é conveniente uma vez que a equação que descreve a impedância do sistema separada em um termo real e outro complexo, e pode ser facilmente representado por um circuito equivalente RC.

Um circuito equivalente típico para descrever o comportamento elétrico de materiais que incluem transporte de íons, tais como o Nafion, é apresentado na Figura 18-a. O circuito é composto de uma resistência R_t em série com o elemento de Warburg W . R_t representa a resistência à transferência de carga. Estes elementos em série estão em paralelo com uma capacitância C_{dl} associada ao capacitor formado pelos eletrodos de platina em paralelo do IPMC. O conjunto desses elementos se encontra em série com uma resistência R_Ω associada à resistência do eletrólito [112]. A Figura 18-b apresenta o comportamento elétrico deste circuito em um diagrama de Cole-Cole⁹.

⁹ Representação gráfica que descreve a parte complexa nas ordenadas e a parte real na abscissa.

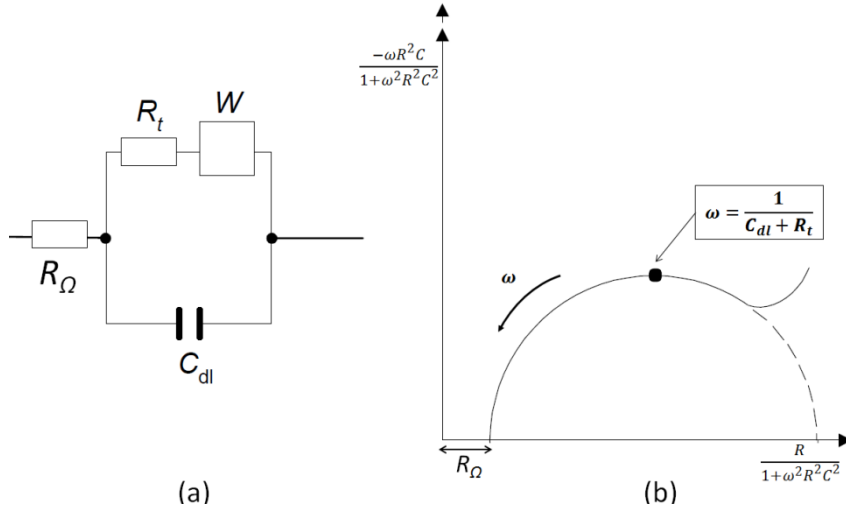


Figura 18: (a) Circuito equivalente contendo um elemento de Warburg e (b) Representação de Cole-Cole referente ao circuito [112]

O elemento W , conhecido como impedância de Warburg, é a componente associada ao transporte de cargas e representa o valor complexo cuja parte real é igual à parte complexa. Matematicamente, a impedância W representa a resistência do material à condução iônica e é proporcional ao recíproco da raiz quadrada da frequência ω e pode ser determinado por:

$$W = \sqrt{2} A_w \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (10)$$

onde A_w é o coeficiente de Warburg. Este coeficiente pode ser determinado a partir do coeficiente angular da relação entre W e o recíproco da raiz quadrada da frequência que, necessariamente, é linear em materiais que obedecem ao circuito de Warburg. Este coeficiente também pode ser determinado matematicamente pela relação:

$$A_w = \frac{RT}{An^2F^2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{oxi}C_{oxi}^b}} + \frac{1}{\sqrt{D_{red}C_{red}^b}} \right) \quad (11)$$

onde R é o coeficiente dos gases, T é a temperatura, A é a área superficial, n é a valência do íon, F é o coeficiente de Faraday, D é o coeficiente de difusão e C é a concentração da espécie. Os índices “oxi” e “red” denotam o estado de oxidação e redução das espécies e “b” se refere ao termo *bulk*.

Os experimentos foram conduzidos em dois impedanciômetros da Hioki, modelo LCR HiTESTER 3532-50 para análise em altas frequências, e 3522-50 para baixas frequências. Uma câmara de acrílico foi adaptada para garantir o controle de umidade relativa da atmosfera ao redor da amostra. Uma amostra de IPMC composto de N-117 e eletrodos de platina contendo H^+ como espécie catiônica majoritária foi submetida a um sinal senoidal de tensão elétrica com amplitude de 0,1 V e frequências variando entre 0,1 e 5 MHz. A amostra foi condicionada em atmosferas de UR=20, 40, 60 e 80% por um intervalo de tempo não menor que 12 horas. O equipamento foi calibrado em relação ao curto circuito e ao circuito aberto dos terminais elétricos do porta amostras.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO ELETRO-MORFOLÓGICA

A caracterização eletro-morfológica de IPMC é um procedimento experimental que monitora a variação morfológica da fase polimérica enquanto a amostra é submetida a um estímulo elétrico. A variação morfológica foi determinada a partir de uma sequência de padrões de SAXS obtidas após a aplicação do estímulo elétrico sobre os eletrodos de uma amostra de IPMC. Nesta configuração experimental, a garantia de uma taxa de amostragem satisfatória da variação morfológica implica na redução do tempo de exposição da amostra de IPMC ao feixe de raios-X. Para garantir uma boa contagem de fótons pelo detector mesmo em curtos períodos de exposição ao feixe de raios-X, os experimentos de caracterização eletro-morfológica foram conduzidos em uma linha de SAXS resolvido no tempo equipada com luz sincrotron no Laboratório Nacional da Luz Sincrotron – LNLS. A influência do grau de hidratação, da magnitude da tensão elétrica e da espécie catiônica presente na fase polimérica sobre a resposta eletro-morfológica foram investigadas.

4.3.1 – Espalhamento de raios-X em baixos ângulos

A análise do padrão de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS do inglês *small angles X-ray scattering*) é uma técnica amplamente utilizada para o estudo de estruturas com dimensões entre um e poucas centenas de nanômetros, tais como

nanopartículas, estruturas micelares, polímeros, proteínas, entre outras estruturas. O feixe de raios-X interage com inhomogeneidades de densidade eletrônica presentes em estruturas incorporadas na amostra. Os elétrons dessas estruturas entram em ressonância com o feixe de raios-X que atravessa a amostra gerando ondas secundárias de mesma frequência caracterizando um espalhamento coerente. O padrão deste espalhamento pode ser visualizado a partir de interferência construtiva dessas ondas secundárias e são caracterizadas por uma lei recíproca a qual fornece uma relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento. Essa característica torna esta técnica sensível à forma e/ou tamanho de macromoléculas, distância características de materiais parcialmente ordenados, tamanho de poros, entre outras informações inerentes à morfologia do sistema.

Para o caso específico do estudo de materiais como o Nafion utilizado como base polimérica do IPMC, estruturas como os domínios iônicos/hidrofílicos e os cristalitos hidrofóbicos podem ser investigados por SAXS. Um padrão de espalhamento típico de SAXS do Nafion é constituído de um ombro e um pico de intensidade, conforme apresentado na Figura 19. O ombro formado tipicamente em ângulos baixos pode fornecer informações relacionadas ao tamanho e forma dos cristalitos de PTFE e o pico formado em ângulos maiores é correlacionado aos domínios iônicos/hidrofílicos. Os parâmetros correlacionados aos domínios iônicos/hidrofílicos, em especial o tamanho médio dos aglomerados iônicos/hidrofílicos, são sensíveis ao grau de hidratação da fase polimérica. Conforme discutido anteriormente, diversos modelos eletromecânicos descrevem os movimentos de dobramento do IPMC como consequência de uma expansão e contração destes aglomerados. Segundo Gierke [46], [64], a distância média entre estas estruturas pode ser estimada pela relação $d = 2\pi/q^*$, onde q^* é a posição do pico de correlacionado aos domínios iônicos/hidrofílicos. A título de exemplo, a Figura 19 apresenta uma comparação entre padrões de SAXS de uma amostra de IPMC composta de N-117 e eletrodos de platina condicionada em atmosferas com umidades relativas (UR) distintas.

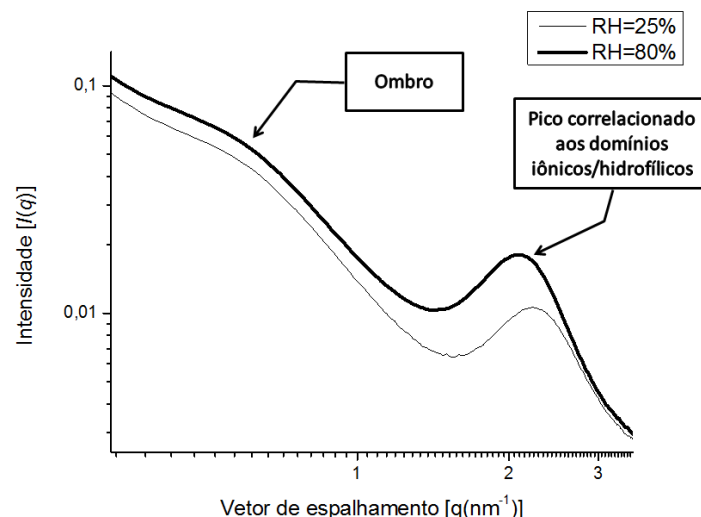


Figura 19: Curvas de SAXS de uma amostra de IPMC baseado em N117 e eletrodos de platina condicionada em uma atmosfera de umidade relativa UR=25% (traço fino) e UR=80% (traço grosso).

É possível verificar que as posições do ombro e do pico da amostra condicionada em uma atmosfera com maior UR estão deslocadas para ângulos menores sugerindo uma expansão dos domínios iônicos/hidrofílicos. A posição do ombro relacionado com os cristalitos de PTFE está sutilmente deslocada para ângulos maiores sugerindo a presença de cristalitos maiores em amostras mais hidratadas. Possivelmente, a expansão dos domínios hidrofílicos gerou tensões sobre alguns cristalitos hidrofóbicos localizados criticamente próximos causando o aumento do espaçamento basal de sua estrutura [60]. Os domínios iônicos da amostra mantida em uma atmosfera com maior UR possuem um diâmetro médio por volta de $d=3,1\pm0,4$ nm, enquanto a amostra mantida em atmosfera seca possui um diâmetro médio aproximadamente de $d=2,8\pm0,3$ nm. Em atmosferas mais úmidas, a fase de Nafion absorve uma quantidade maior de moléculas de água para alcançar o equilíbrio termodinâmico causando a expansão dos domínios hidrofílicos [51–53], [55], [57], [58], [100–103], [113].

4.3.2 - Instrumentação

Conforme discutido anteriormente, polímeros com elevada condutividade iônica como o Nafion absorvem ou perdem água para a atmosfera facilmente causando

variações na morfologia dos domínios hidrofóbicos e hidrofílicos. Com a finalidade de estudar apenas as variações morfológicas causadas pelo estímulo elétrico sem contribuições oriundas da mudança do grau de hidratação da fase polimérica, os experimentos foram realizados dentro de uma câmara com controle de umidade relativa e temperatura. O módulo de testes eletro-morfológicos é composto de quatro partes estruturais: base estrutural, sistema de controle de temperatura, sistema de controle de umidade relativa e sistema de aquisição e geração de sinais.

4.3.2.1 – Base estrutural

A base estrutural consiste de uma câmara de acrílico hermeticamente fechada equipada com duas janelas de Myler[®] dedicadas a passagem do feixe de raios-X. O Myler[®] é um polímero que não apresenta padrões de espalhamento no intervalo de baixos ângulos coincidentes com o Nafion. A estrutura foi montada em acrílico devido às boas propriedades mecânicas, facilidade de usinagem, estabilidade estrutural em condições ambientes, transparência ótica e elevada propriedade de barreira. Uma placa de policarbonato de 5 mm de espessura, comercialmente utilizada em armações de telhados transparentes foi cortada utilizando um sistema de corte a laser disponível no laboratório de opto-mecatrônica da Universidade Nacional de Wakayama, Japão. Um esquema da câmara é mostrado na Figura 20. Conectores de gás foram adaptados para injetar ar seco ou úmido no interior da câmara por um sistema de controle de umidade relativa que será apresentado posteriormente. Além disso, a câmara possui uma tampa removível equipada com um suporte composto por duas placas paralelas configurando um porta amostra para prender a membrana de IPMC. As duas placas possuem um orifício de 3 mm para a passagem do feixe de raios-X e são unidas por dois parafusos que, quando apertados, pressionam uma placa contra a outra fixando a amostra. Estas placas possuem obilongos que permitem o ajuste de posição da amostra em relação à janela de Myler[®]. Nas faces das placas voltadas para a amostra foram instalados terminais elétricos para ativar o estímulo elétrico sobre os eletrodos da amostra de IPMC controlada por um sistema de geração de sinais. Um dos terminais elétricos é composto de uma placa de titânio devido a sua elevada condutividade elétrica e

estabilidade eletroquímica satisfatória. O outro terminal é composto de uma peça de cobre configurando um trocador de calor, e que será apresentado na subseção seguinte.

4.3.2.2 – Sistema de controle de temperatura

O outro terminal elétrico é uma peça de cobre que atua como um trocador de calor para controlar a temperatura da amostra (Figura 21), assim como um terminal elétrico para ativar o estímulo elétrico sobre as amostras de IPMC (Figura 22). Esta peça possui um orifício no plano normal para a passagem do feixe de raios-X, e um canal em forma de “U” no interior da peça. Por este canal passa água com temperatura controlada por um banho termostatizado (Banho termostatizado Lauda, modelo E-100). Na parte inferior da peça foi entalhado um pequeno orifício que foi preenchido com pasta térmica para alojar um termopar que monitorou a temperatura da peça. Um termopar tipo K foi utilizado e a temperatura foi monitorada por um multímetro, modelo ET-2028B da Minipa. O cobre foi adotado por ser um bom condutor térmico permitindo que a peça e a água entrem em equilíbrio térmico facilmente. Neste experimento assumiu-se que a amostra de IPMC e o trocador de calor entram em equilíbrio térmico facilmente devido à espessura reduzida da membrana (aproximadamente 200 μm). A Figura 20 apresenta uma perspectiva da câmara, a Figura 21 apresenta uma ilustração incluindo um corte detalhado do trocador calor de cobre, e a Figura 22 apresenta a tampa integrada à porta amostra e ao trocador de calor.

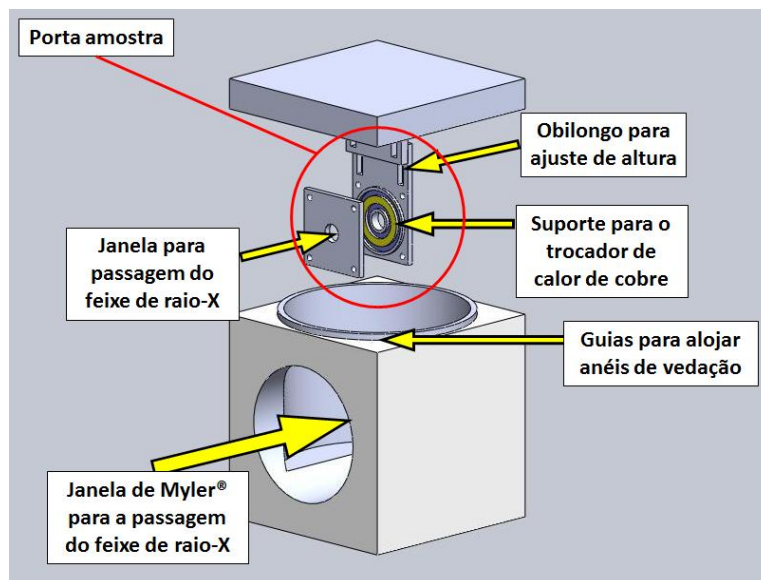


Figura 20: Representação ilustrativa da câmara. Perspectiva da câmara

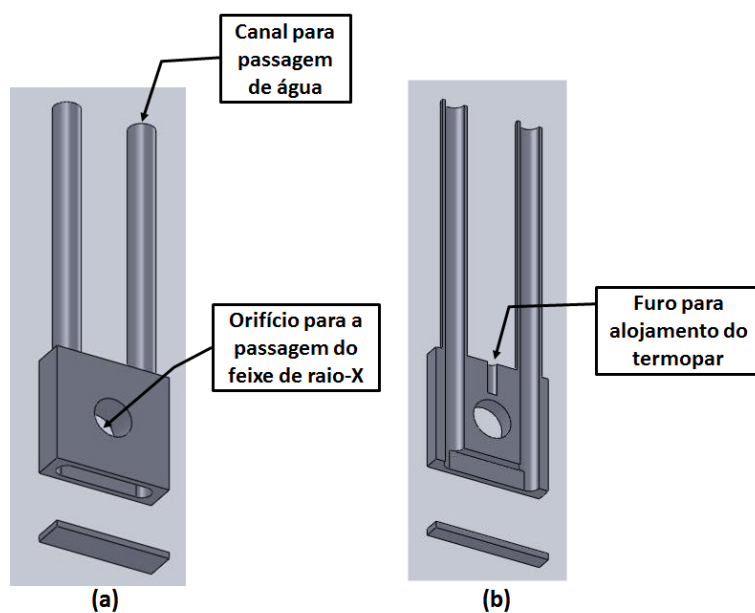


Figura 21: (a) Trocador de calor. (b) Corte da peça. A peça solta abaixo da peça foi colada posteriormente na base para vedação.

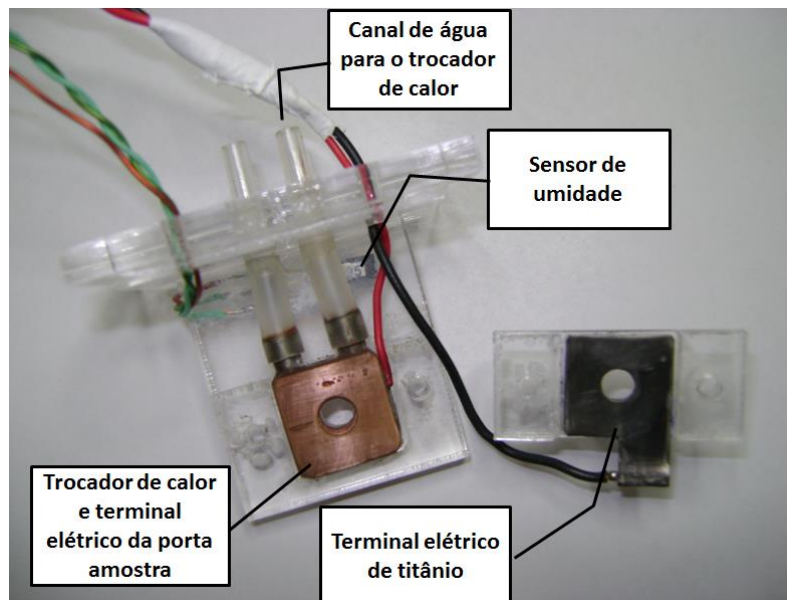


Figura 22: Tampa integrada com a porta amostra e o trocador de calor. O sensor de umidade compõe o sistema de controle de umidade relativa que será apresentado na subseção seguinte.

4.3.2.3 – Sistema de controle de umidade relativa

O controle de umidade relativa no interior da câmara foi efetuado por um sistema automatizado composto de duas bombas de ar ativados por relés normalmente abertos¹⁰ e um sensor de umidade. As duas bombas de ar são ativadas independentemente por um sistema de relés controlados por um gerador de sinais, o NI-9263 da National Instrument e têm a função de carregar ar úmido e seco respectivamente para o interior da câmara. Dois frascos, um contendo água deionizada e o outro sílica gel, foram equipados a estas bombas de modo que, quando ativadas, o ar é drenado da câmara e levado para um destes frascos onde é desidratado ou hidratado. O ar recondicionado dentro destes frascos é reinserido modificando a umidade relativa no interior da câmara. A umidade relativa no interior da câmara foi medida por um sensor de umidade, modelo HIH 4021, da Honeywell, que converte UR em tensão elétrica. Essa tensão elétrica foi medida por um sistema de aquisição de dados, NI-9219 da National Instrument e convertida em valores equivalentes de umidade relativa.

¹⁰ Os relés com configuração normalmente aberta são aqueles que mantêm o circuito aberto quando desativados, e só alternam para um circuito fechado quando ativados.

Os sistemas de aquisição e geração de sinais foram integrados sobre uma plataforma em comum e conectados a um computador através de uma interface USB. O tratamento de dados e a rotina de controle foram desenvolvidos em ambiente de programação Labview e conta com um painel de interface com o usuário para a inserção dos parâmetros de controle e monitoramento de dados. A tensão elétrica oriunda do HIH-4021 é convertida em valores de umidade relativa a partir do ponto de orvalho que varia com a temperatura. O programa compara estes valores, UR_c , com um valor de umidade determinado pelo usuário UR_{set} e ativa uma das bombas se a diferença entre UR_c e UR_{set} for maior que uma faixa de tolerância também definida pelo usuário. A título de exemplo, o gráfico da Figura 23 mostra a variação de umidade relativa no interior da câmara para diversos UR_{set} e tolerância de 2%.

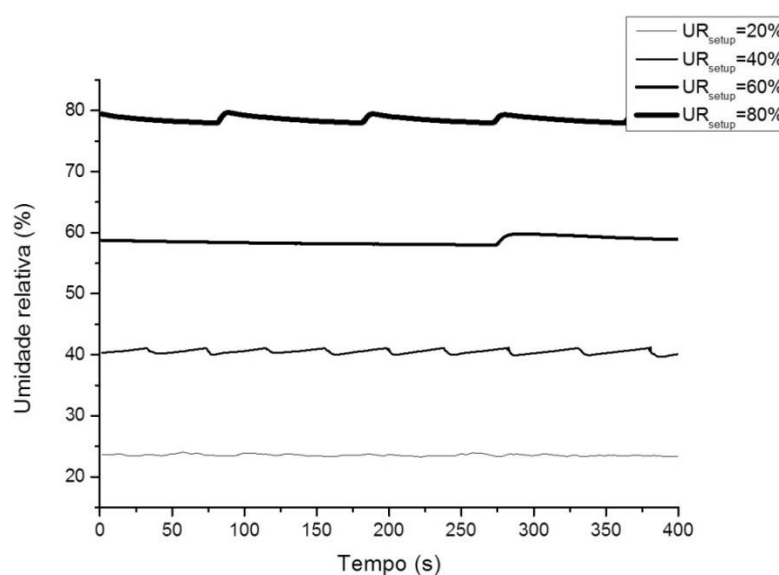


Figura 23: Variação da umidade relativa utilizando o sistema de controle de umidade relativa

Verificou-se que a umidade relativa no interior da câmara sofre pequenas flutuações em torno do valor definido pelo usuário. Observou-se também que o sistema não atingiu $UR=20\%$. Aparentemente, a sílica gel armazenada no frasco perde a sua eficiência rapidamente em dias muito úmidos e pode não ser eficiente e confiável para experimentos que demandem um intervalo longo de tempo. Durante os experimentos, assumiu-se que as variações morfológicas causadas pelas flutuações em torno de UR_{set} são desprezíveis.

4.3.2.4 – Sistema de aquisição e geração de sinais

A variação da tensão e da corrente elétrica foi monitorada concomitantemente a resposta eletro-morfológica. O NI-9219 é uma plataforma de aquisição de dados de 24 bits com quatro canais independentes que operam com uma taxa de amostragem de 100 S/s¹¹. Os dois primeiros canais foram dedicados a um voltímetro e um amperímetro para monitorar a tensão e a corrente elétrica sobre as amostras de IPMC, respectivamente. O terceiro canal monitorou a tensão elétrica oriunda o sensor de umidade. O quarto canal foi conectado ao sistema de controle do *shutter*¹² da linha de SAXS para monitorar o instante exato da abertura e fechamento da exposição do feixe de raios-X à amostra de IPMC.

O NI-9263 é um gerador de sinais de 16 bits, também com quatro canais independentes com capacidade de ativar tensões elétricas de até ± 10 V e correntes de ± 1 mA. Dois canais foram dedicados ao controle dos relés que compõe o sistema de controle de umidade relativa, apresentado anteriormente. O terceiro canal foi dedicado ao controle do estímulo elétrico sobre as amostras de IPMC. No entanto, o acionamento de uma amostra de IPMC requer uma corrente elétrica que pode atingir valores superiores a 200 mA, sendo este valor muito superior ao valor nominal do equipamento. Para contornar esta limitação do equipamento, o sinal gerado pelo NI-9263 passou por um circuito amplificador de corrente. O amplificador de corrente desenvolvido consiste de um seguidor de tensão utilizando um amplificador operacional, modelo OPA 551 da Texas Instruments, em uma configuração de seguidor de tensão¹³. Este circuito foi dimensionado para suprir um sinal de tensão com correntes de até 400 mA. Além disso, os amplificadores operacionais possuem uma elevada impedância de entrada e baixa impedância na saída, característica que permite isolar um circuito elétrico de outro. Essa característica evita que variações bruscas de parâmetros elétricos sobre a amostra danifiquem o NI-9263. Um dissipador de calor foi acoplado ao amplificador operacional para evitar sobreaquecimento do sistema.

¹¹ S/s: *Samples per second* → Amostras por segundo.

¹² Shutter é uma janela eletromecânica que bloqueia a saída do feixe de raio-X. Quando ativada, essa janela é aberta e o feixe de raios-X é liberado.

¹³ Também chamado de *buffer*. Esta configuração produz uma tensão de saída igual à tensão de entrada, porém com a corrente amplificada. O fator de amplificação depende a configuração do amplificador operacional utilizado.

O quarto canal foi equipado com outro sistema de relé o qual foi conectado aos terminais elétricos da porta amostra. De acordo com Nemat-Nasser [17], após a remoção do potencial elétrico em uma amostra IPMC, os cátions acumulados na região catódica retornam à posição de equilíbrio lentamente. Ao longo do tempo, uma distribuição uniforme de cátions pode ser eventualmente alcançada, mas em curto prazo, a descarga é raramente completa. Este movimento realizado pelos cátions foi observado utilizando cátions fluorescentes conforme descrito pelos experimentos de Park et al. [108], discutido anteriormente. Este procedimento de descarga pode ser acelerado mantendo os eletrodos da amostra em curto-circuito. Segundo Nemat-Nasser [17], quando os eletrodos são subitamente colocados em curto circuito após a aplicação de uma tensão elétrica, os cátions acumulados na região catódica tendem a retornar a região anódica para alcançar o equilíbrio elétrico ao longo da fase polimérica. Idealiza-se que os cátions devem estar uniformemente distribuídos ao longo da fase polimérica ao início de cada experimento para garantir um procedimento com reprodutibilidade satisfatória. Com a finalidade de garantir uma distribuição uniforme de cátions no início de cada experimento, um relé normalmente fechado mantém os terminais elétricos em curto-circuito durante um intervalo de tempo determinado pelo usuário antes da coleta de dados. A Figura 24 apresenta um esquema do módulo de testes eletro-morfológicos.

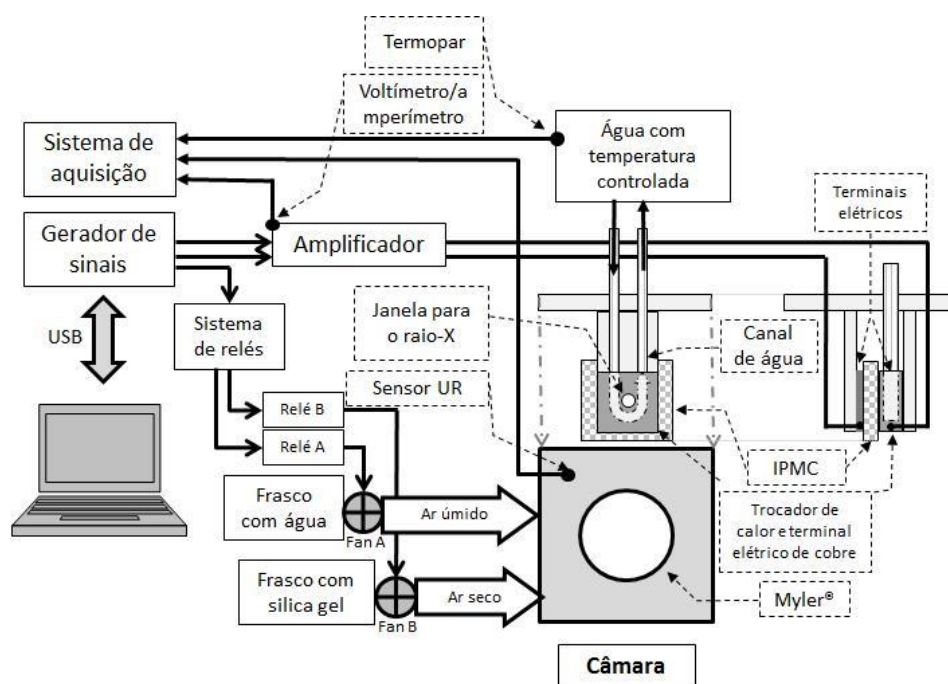


Figura 24: Módulo de testes eletro-morfológicos. Câmara equipada com um sistema de controle de umidade relativa e temperatura adaptada em uma linha de SAXS resolvido no tempo com luz síncrotron

O módulo de testes eletro-morfológicos é controlado por um temporizador que divide o ciclo experimental em três fases: Condicionamento de amostras, coleta de dados e curto-circuito. O sistema de controle de umidade relativa é acionado durante todo o experimento. Durante a primeira fase, a amostra de IPMC é mantida em uma atmosfera com umidade relativa controlada, e com os eletrodos em curto circuito por um intervalo de tempo definido pelo usuário. Este tempo deve ser o longo o suficiente para permitir que a amostra ganhe ou perca água para a atmosfera até a condição de equilíbrio e para garantir uma distribuição homogênea de cátions ao longo da fase polimérica. Na segunda fase, o relé conectado aos terminais elétricos é aberto e o sistema dispara um sinal elétrico para acionar a amostra de IPMC. O programa permite que o usuário escolha a forma do sinal (degrau, senoidal, quadrático e triangular), a frequência, a amplitude e o tempo de aplicação do estímulo elétrico. Durante esta fase, o sistema monitora e armazena os dados coletados pelo NI-9219 descritos anteriormente. Na fase final, os terminais elétricos são novamente fechados em curto circuito, mas sem interromper o processo de monitoramento e a coleta de dados. Os dados obtidos durante esta etapa permitem estudar a resposta eletro-morfológica que ocorre durante o processo de descarga elétrica.

A Figura 25 apresenta o painel de controle desenvolvido para a interface com o programa de controle e aquisição de dados. O campo (A) é reservado para definir os parâmetros do temporizador, parâmetros do estímulo elétrico que aciona a amostra de IPMC e botoeiras de controle. O campo (B) é exclusivo para definir parâmetros e monitorar o sistema de controle de umidade relativa. O campo (C) é dedicado para a apresentação de dados em tempo real. (D) monitora o sinal proveniente do *shutter* da linha de SAXS.

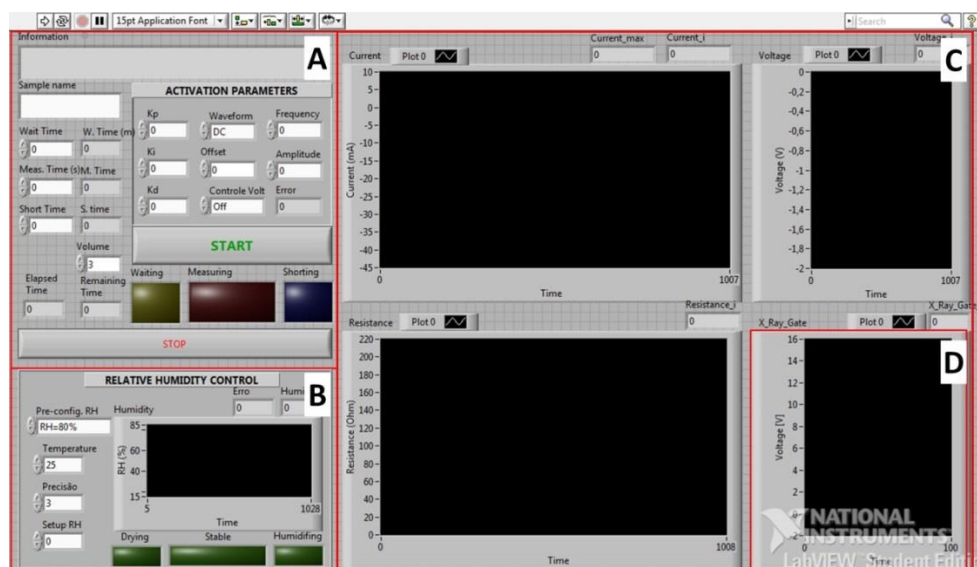


Figura 25: Painele de controle do módulo de testes eletro-morfológicos. (A) Painele de controle dos parâmetros elétricos, (B) parâmetros do controlador de umidade relativa, (C) Monitoramento do sinal elétrico aplicado na amostra, e (D) Sinal elétrico do controlador do *shutter*.

4.3.3 – Procedimento experimental

O módulo de testes eletro-morfológicos foi instalado na linha SAXS-2 do LNLS sobre uma plataforma de posicionamento XYZ ajustável remotamente. A amostra foi posicionada de modo que o feixe de raios-X passasse pela janela (furo) feita sobre os eletrodos de platina. Um feixe monocromático de raios-X com comprimento de onda de $\lambda=0,1488$ nm foi incidido sobre o IPMC e o sinal espalhado foi coletado em um detector posicionado à 1085 mm da amostra. O padrão de espalhamento dos fótons foi monitorado em um detector CCD bidimensional, modelo MAR-165. Um absorvedor (*beam-stopper*) de 10 mm de diâmetro foi posicionado imediatamente antes do detector e tem a função de bloquear a porção de feixe que atravessa a amostra sem ser espalhado. A Figura 26 apresenta um esquema de posicionamento de amostra em relação ao feixe de raios-X e a Figura 27 o módulo de testes eletro-morfológicos instalado na linha de SAXS.

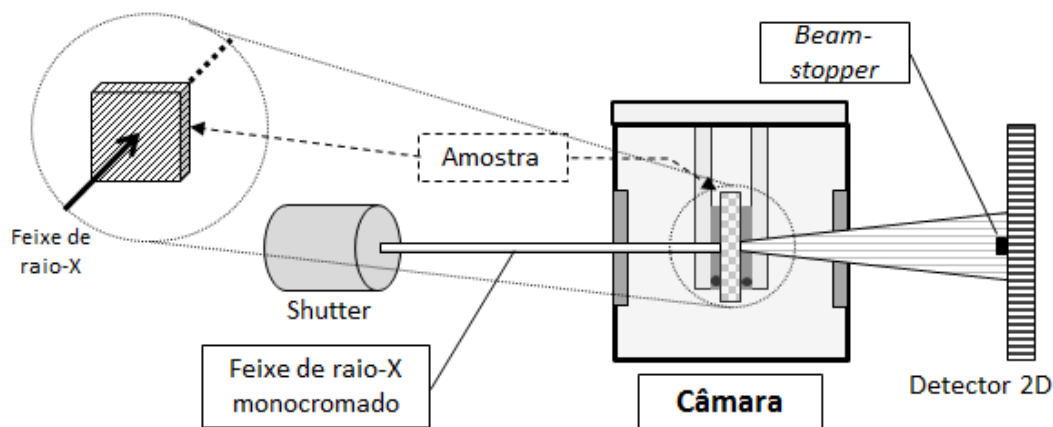


Figura 26: Posicionamento e orientação da amostra em relação ao feixe de raios-X

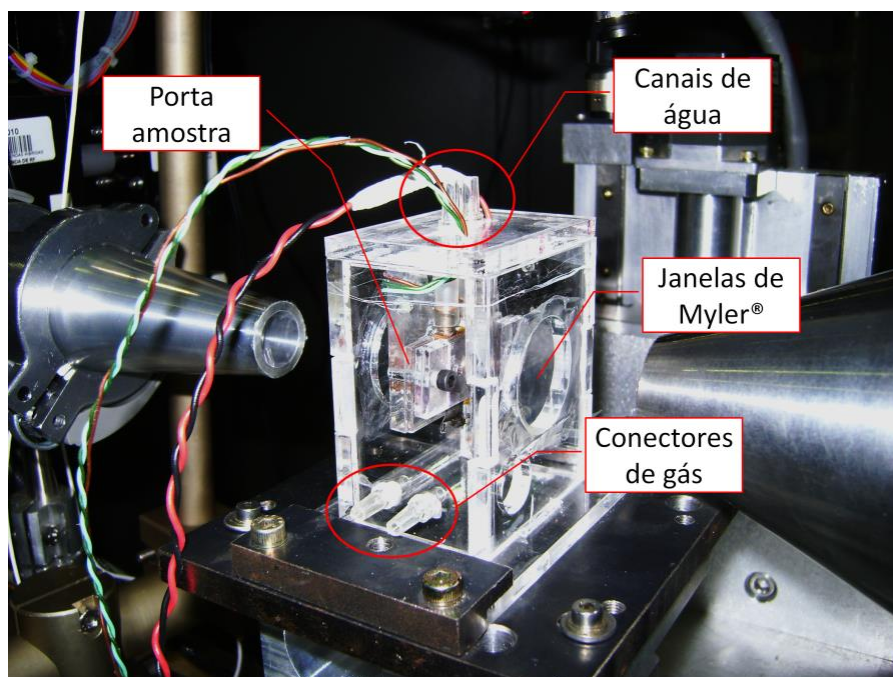


Figura 27: O módulo de testes eletro-morfológicos integrado a linha de SAXS

Com o objetivo de estudar apenas o padrão de espalhamento da fase polimérica das amostras de IPMC, os dados foram normalizados subtraindo os espalhamentos oriundos das janelas de Myler da câmara, da atmosfera no interior da câmara entre as janelas e a amostra, e ruídos e perturbações eletromagnéticas externas que são detectáveis ao CCD bidimensional. No caso específico dos experimentos realizados com amostras de IPMC com eletrodos de ouro depositados por vaporização a contribuição da fase metálica foi subtraída. Para determinar a atenuação do feixe

causado pelos eletrodos de ouro, o padrão de espalhamento de dois filmes de mica, uma na forma pura e o outro com eletrodos de ouro depositados em ambas as faces, foram comparados. A deposição dos eletrodos de ouro sobre o filme de mica foi rigorosamente reproduzida sobre as amostras de IPMC utilizadas. Assumiu-se que a diferença entre os padrões de espalhamento dessas amostras representa a atenuação causada pelos eletrodos de ouro. Verificou-se que os eletrodos de ouro, a atmosfera no interior da câmara e as janelas de Myler[®] causaram uma atenuação de $31\% \pm 0,04\%$ do feixe. Portanto, os resultados experimentais obtidos com as amostras de IPMC com eletrodos de ouro depositados por vaporização foram multiplicados por um fator de 0,69 para subtrair a contribuição do espalhamento sobre os eletrodos de ouro, a atmosfera no interior da câmara e das janelas de Myler. O padrão de espalhamento normalizado foi integrado radialmente formando um gráfico de intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q .

Após fixar a amostra de IPMC com dimensões de 20 mm x 20 mm entre o eletrodo e o eletrodo/trocador de calor, detalhado anteriormente, a câmara foi fechada e vedada e o sistema de controle de umidade foi acionado. As amostras foram condicionadas em atmosferas de UR controlado à 20°C durante um intervalo de tempo de 30 minutos. Conforme discutido anteriormente, durante o período de condicionamento, os eletrodos da amostra permaneceram em curto circuito para assegurar que os cátions estejam uniformemente distribuídos no início do experimento. Para minimizar o tempo ocioso de máquina e ainda assegurar que os testes fossem realizados com amostras em condições de equilíbrio termodinâmico, outras amostras foram pré-condicionadas em réplicas da câmara.

Após a aplicação de um degrau de tensão sobre os eletrodos de uma amostra de IPMC devidamente condicionada à atmosfera de testes, a variação morfológica foi monitorada durante 210 segundos a partir de sucessivos padrões de espalhamento obtidos a uma taxa de um quadro (*frame*) a cada 7 segundos. Este intervalo de tempo longo foi adotado para garantir a ocorrência da relaxação inversa. Durante os primeiros 50 segundos, a voltagem sobre a amostra foi mantida em $U=0V$ para verificar se nenhuma variação morfológica referente à variação do grau de hidratação estava ocorrendo. A variação da corrente elétrica, monitorada concomitantemente a este experimento, foi integrada para determinar a quantidade de carga transportada. Com a finalidade de investigar a influência da voltagem sobre as variações eletro-morfológicas,

os experimentos foram conduzidos aplicando diferentes voltagens, $U=1, 2$ e $3V$. Além disso, os testes foram conduzidos em atmosferas distintas, $UR=60\%$ e $UR=80\%$, para investigar a influência do grau de hidratação, e com amostras contendo cátions diferentes, H^+ e a outra Na^+ para investigar a influência da espécie catiônica majoritária sobre a resposta eletro-morfológica.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO ELETROMECHANICA

Nesta seção é apresentada uma configuração experimental para o estudo da geração de força de atuadores compostos de IPMC condicionadas em atmosferas com diferentes umidades relativas. Após a aplicação de um degrau de tensão sobre os eletrodos de uma amostra de IPMC devidamente condicionada à atmosfera de testes, foi adotado um tempo de medida longo o suficiente para ocorrer a relaxação reversa. A variação da tensão e da corrente elétrica foi monitorada concomitantemente a resposta eletromecânica. Os experimentos investigaram a influência do grau de hidratação, da magnitude da tensão elétrica e da espécie catiônica presente na fase polimérica sobre a resposta eletromecânica. Uma abordagem semi-empírica sobre um modelo eletromecânico proposto por Bar-Cohen foi adotada para investigar como estes parâmetros experimentais influenciam as constantes do modelo.

4.4.1 – Instrumentação

O módulo de testes eletromecânicos é um aparato experimental semelhante ao módulo de testes eletro-morfológicos e é dividido em três partes estruturais: base estrutural, sistema de controle de umidade relativa e sistema de aquisição e geração de sinais. O sistema de controle de umidade relativa e o de aquisição e geração de sinais são idênticos aos instalados ao módulo de testes eletro-morfológicos. O módulo de testes eletromecânicos não conta com um sistema de controle de temperatura¹⁴. A base estrutural é composta por uma câmara hermeticamente fechada montada em acrílico. No

¹⁴ Segundo a referência [117], as mudanças morfológicas e de comportamento eletromecânico causados por pequenas variações de temperatura são desprezíveis.

interior da câmara, foi instalada uma estrutura baseada de duas placas unidas por dois parafusos que, quando apertados, pressionam uma placa contra a outra fixando a amostra. Nas faces que prendem a amostra, foram fixados terminais elétricos de titânio para distribuir o sinal elétrico sobre os eletrodos das amostras de IPMC. Esta estrutura foi projetada para realizar testes de caracterização com amostras de IPMC na forma de fitas e presas na configuração de *cantilever*. Uma das extremidades de amostras é fixada a esta estrutura onde é aplicado o estímulo elétrico. Esta estrutura possui oblongos que permitem ajustes no posicionamento das amostras em relação ao pistão. A outra extremidade da amostra em fita é alojada em um suporte fixado sobre o pistão de uma célula de carga a qual mede a força produzida pela amostra. Este suporte possui uma pequena folga para permitir que a amostra deslize ao sofrer variações dimensionais causadas por variações do grau de hidratação da fase polimérica. A célula de carga instalada na câmara é da Chantilon, modelo SLC-250G, com capacidade máxima de $250 \pm 0,05$ grama-força, repetibilidade de avaliação de 0,25% e razão de sensibilidade de 2 mV/V. A célula de carga possui quatro *strain-gauges* na configuração de ponte completa de Wheatstone¹⁵, e pode medir tanto forças de compressão quanto de tração. A célula de carga foi fixada no interior da câmara de modo a medir a força gerada pela extremidade livre da amostra de IPMC. Este elemento possui quatro terminais, dois para serem polarizados por uma fonte de tensão contínua, e dois para a leitura de dados. Estes terminais foram conectados a um dos canais do NI-9219 permitindo uma interface em Labview. A Figura 28 apresenta um esquema do módulo de testes eletromecânicos e a câmara equipada com a célula de carga e a estrutura para fixar as amostras, respectivamente. A Figura 29 apresenta o módulo integrado.

¹⁵ A ponte de Wheatstone é uma configuração composta por quatro impedâncias, uma fonte de tensão e um galvanômetro. Esta configuração é significativamente sensível para determinar o valor de pequenas variações de impedância, neste caso, a impedância dos *strain-gauges* da célula de carga que variam com a deformação.

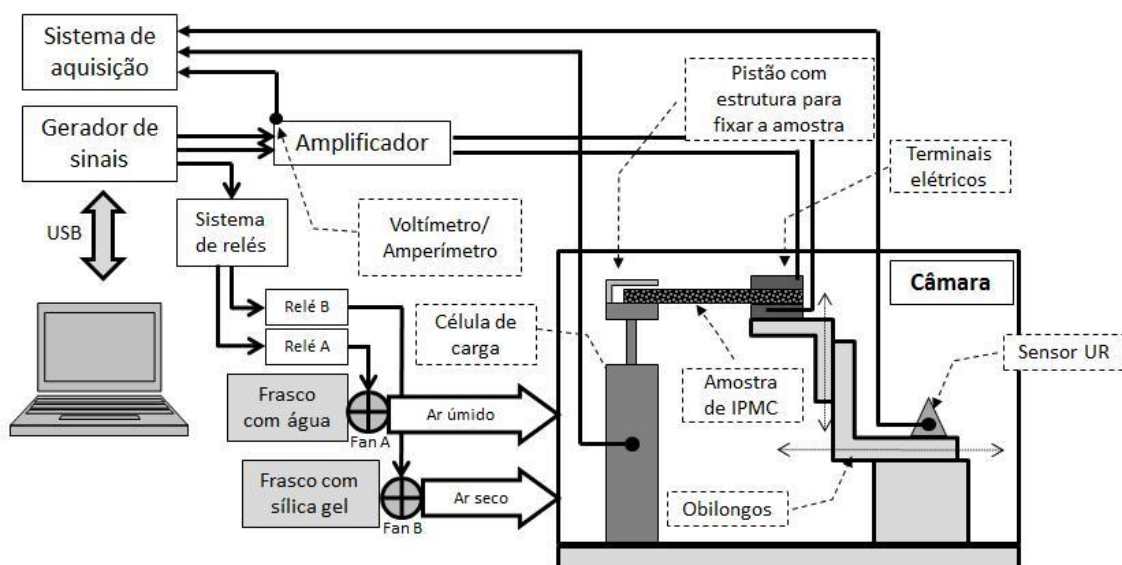


Figura 28: Módulo de testes eletromecânicos. Câmara equipada com um sistema de controle de umidade relativa e uma célula de carga para medir a força gerada pela amostra.

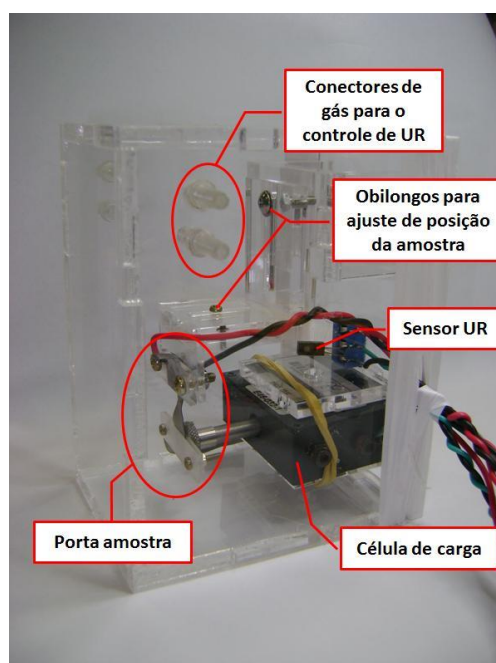


Figura 29: Módulo de testes eletromecânicos

4.4.2 – Modelo eletromecânico

4.4.2.1 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Bar-Cohen adaptado para medidas de força

O modelo descrito na equação (3) é aplicado para descrever os movimentos gerados por uma amostra de IPMC ativada com um degrau de tensão. Para descrever a força gerada por essa amostra, são feitas as seguintes suposições:

- O fluido acumulado nos domínios hidrofílicos localizados na região catódica da amostra gera tensões internas que são transmitidas à matriz polimérica causando os movimentos;
- Assume-se que esta deformação da fase polimérica é pequena quando a amostra está imobilizada;
- A deformação ocorre exclusivamente em regime elástico;

Portanto, a equação (4) pode ser reescrita para determinar a força F gerada pela amostra de IPMC:

$$F = V[K'_2 - \frac{K'_1\tau_2 - K'_2\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} + \frac{\tau_2(K'_1 - K'_2)}{\tau_2 - \tau_1}] \quad (5)$$

onde K'_1 e K'_2 são obtidos a partir do produto entre o módulo de Young do material E , a capacitância e as constantes de dobramento.

$$K'_i = ECK_i \quad (6)$$

4.4.2.2 – Ajuste de curva pelo método de Levenberg-Marquardt

Os parâmetros K'_1 , K'_2 , τ_1 e τ_2 foram extraídos a partir dos dados experimentais utilizando uma ferramenta de ajuste de curvas não lineares baseado no algoritmo de Levenberg-Marquardt. Este método fornece uma solução numérica para problemas de minimização de funções, geralmente não lineares, sobre um espaço de parâmetros. O

problema de minimização é resolvido pelo método dos mínimos quadrados que permitem encontrar somente soluções ótimas locais. Para verificar a eficácia do método, o algoritmo foi aplicado sobre pontos de uma curva com os parâmetros conhecidos a partir da equação (5), somados a um ruído branco de amplitude de 3%. A Figura 30 apresenta os pontos e a curva ajustada. O coeficiente de determinação¹⁶ R^2 foi de 99,98%

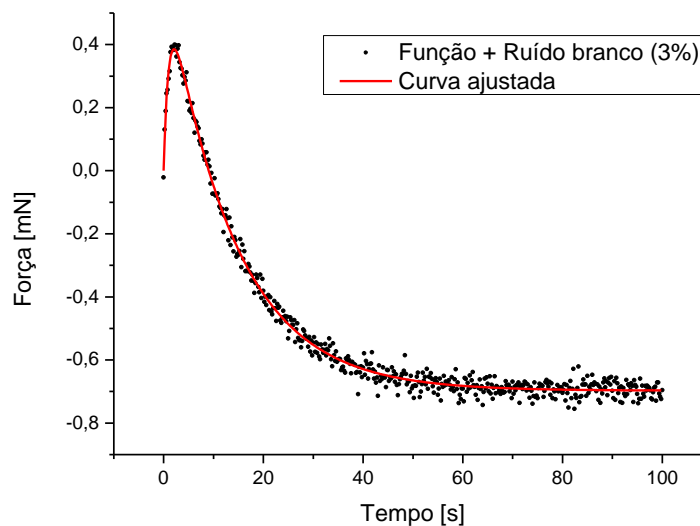


Figura 30: Comparação entre dados com ruído branco e curva ajustada.

4.4.2.3 – Procedimento experimental

Uma amostra de IPMC em forma de fita com dimensões de 10mm x 30mm x 200 μ m foi alojada no porta amostra com uma extremidade presa pelos terminais elétricos, e a outra pelo suporte preso sobre o pistão da célula de carga. Conforme apresentado na Figura 29, o módulo de testes eletromecânicos é apoiado em uma superfície plana de modo que a amostra fique orientada perpendicularmente ao chão de modo a minimizar a contribuição do peso da amostra nas medidas. A câmara foi fechada e vedada utilizando uma fita de PVC e o sistema de controle de umidade foi

¹⁶ Coeficiente de determinação: é uma medida de ajustamento do modelo em relação aos valores observados. O R^2 varia entre 0 e 1, indicando em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados.

acionado. Cada amostra foi condicionada durante um período não menor que 12 horas para garantir o equilíbrio osmótico entre a atmosfera de UR controlado e a fase polimérica do IPMC. Neste intervalo, os eletrodos da amostra permaneceram em curto circuito para assegurar que os cátions estejam uniformemente distribuídos no início do experimento. A variação de força foi monitorada durante 900s, tempo longo o suficiente para garantir a ocorrência da relaxação inversa. A variação da corrente elétrica, monitorada concomitantemente a este experimento, foi integrada para determinar a quantidade de carga transportada. Com a finalidade de investigar a influência da voltagem sobre o desempenho eletromecânico da amostra de IPMC, os experimentos foram conduzidos aplicando diferentes voltagens, $U=1, 2$ e 3 V. Além disso, os testes foram conduzidos em atmosferas distintas, UR=20, 40, 60 e 80%, para investigar a influência do grau de hidratação, e com amostras distintas contendo H^+ e a outra Na^+ para investigar a influência do tipo de cátion sobre a resposta eletromecânica.

5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 – RESULTADOS DO *WATER UPTAKE*

O gráfico da Figura 31 apresenta a variação percentual de massa de amostras típicas de IPMC baseada de N-117 com eletrodos de platina e completamente desidratadas, durante um processo de hidratação em atmosferas de teste com umidades relativas diferentes, UR=40, 50, 75 e 86%.

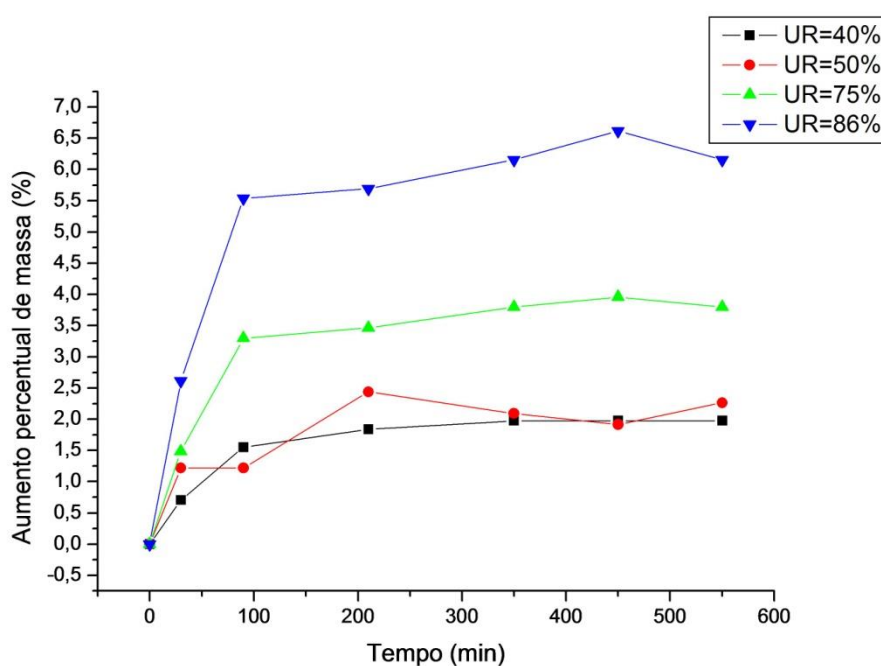


Figura 31: Variação percentual mássico de amostras de IPMC durante processo de hidratação em atmosferas de teste com umidades relativas diferentes

Verificou-se que a massa da amostra aumentou abruptamente, independentemente da UR da atmosfera, caracterizando um material altamente higroscópico. Observou-se que o aumento de massa não é linear com a variação de UR da atmosfera. O aumento de massa entre atmosferas de UR=75 e 86% é mais expressivo que o aumento entre atmosferas de UR=40 e 50%.

Mesmo na presença dos eletrodos de platina, o forte caráter ácido dos grupos de $-SO_3^-$ da fase de Nafion atribui essa propriedade higroscópica ao IPMC. Após aproximadamente 100 minutos, a massa de todas as amostras passou a variar a uma taxa menor, não sendo possível observar variações significativas nos instantes seguintes. Baseado nesta observação assumiu-se que 100 minutos é o tempo mínimo necessário para a amostra de IPMC entrar em equilíbrio osmótico com a atmosfera de teste, independente da UR.

Não foi possível realizar este experimento com as amostras de IPMC com eletrodos de ouro depositados por vaporização. Os eletrodos foram descolados da fase Nafion apresentando um aspecto de rasgamento quando condicionadas em ambientes úmidos. Segundo a descrição do produto [114], o N-117 expande em até 10% quando hidratado. Aparentemente, a expansão repentina da fase polimérica causou um rasgamento do eletrodo de ouro o qual não conseguiu expandir na mesma taxa e/ou proporção. Este problema não foi identificado sobre as amostras de IPMC com eletrodos de platina. Como estes eletrodos foram depositados a partir de técnicas de impregnação e redução de um sal precursor, a fase metálica ficou bem ancorada à fase polimérica evitando algum descolamento quando hidratadas.

5.2 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O gráfico da Figura 32 apresenta o resultado de TGA em termos de variação percentual de massa de amostras de N-117 e IPMC de N-117 com eletrodos de platina, variando a temperatura entre 25° e 700°C, a 10°C/min. Os gráficos da Figura 33 e Figura 34 incluem curvas de DTGA do Nafion e do IPMC, respectivamente, para facilitar a identificação dos eventos térmicos.

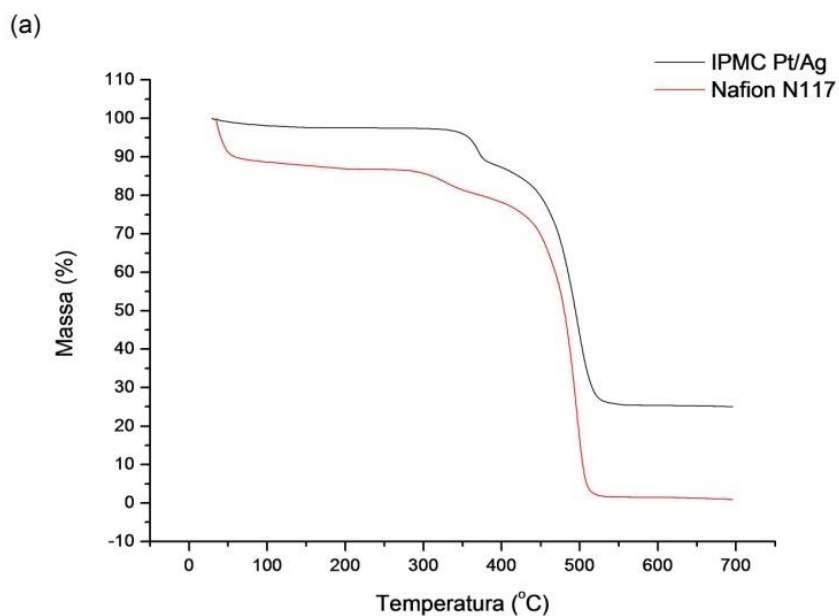


Figura 32: Comparação de TGA de amostras de N-117 e IPMC de N-117 com eletrodos de platina.

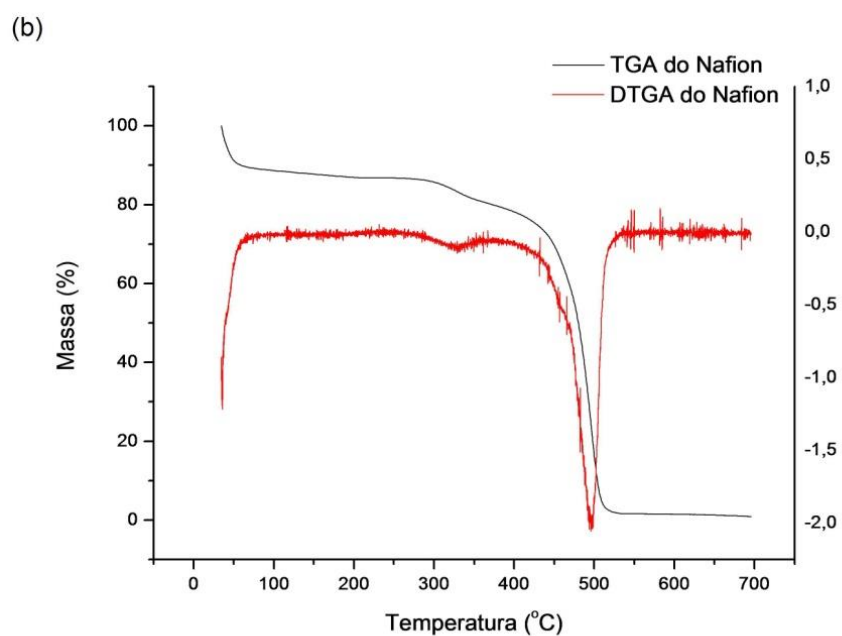


Figura 33: TGA (eixo da esquerda, curva em preto) e DTGA (eixo da direita, curva em vermelho) do Nafion N-117 puro.

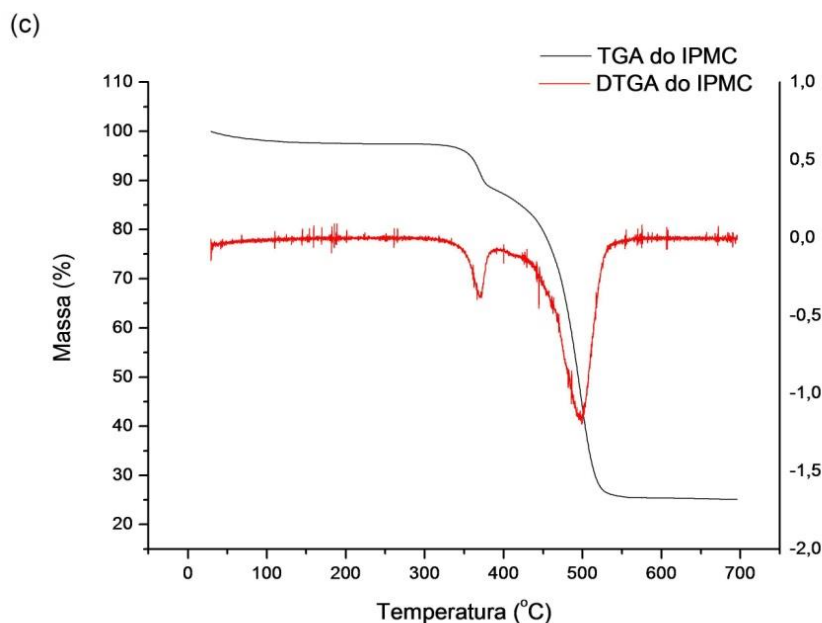


Figura 34: TGA (eixo da esquerda, curva em preto) e DTGA (eixo da direita, curva em vermelho) do IPMC composto de N-117 e eletrodos de platina.

Uma amostra típica de Nafion apresenta duas perdas de massa acentuadas. A primeira perda ocorre entre 350-370°C e está associada à eliminação de SO_2 . Experimentos utilizando técnicas de espectrometria de infra vermelho, FTIR [15, 102] mostraram que este produto é resultado da degradação dos grupos $-\text{SO}_3^-$. A segunda perda de massa, mais expressiva que a primeira, ocorre por volta de 450°C e está relacionada à degradação da cadeia principal de PTFE. O objetivo deste experimento é verificar a influência dos eletrodos de platina sobre o comportamento da degradação térmica do IPMC. Verificou-se que a massa da amostra de Nafion diminuiu abruptamente entre 25° e 60° C e, em seguida, mantendo sua massa praticamente constante até uma temperatura em torno de 320°C. A primeira perda de massa foi atribuída à eliminação do excesso das moléculas de água absorvidas pela amostra de Nafion que se encontrava completamente hidratada. A segunda perda de massa é atribuída à eliminação de voláteis resultantes do início da degradação do material. A referência [115] identificou a presença de $\text{SO}_{2(g)}$ na composição do volátil, sendo este resultado da decomposição dos grupos funcionais das cadeias laterais e que são responsáveis pela condutividade iônica do Nafion. Em comparação a este resultado, verificou-se que a primeira perda de massa da amostra de IPMC, referente à eliminação

de moléculas de água, foi expressivamente menos acentuada. Esta diminuição da quantidade de água perdida pode ser atribuída aos eletrodos que cobrem as faces da membrana dificultando a saída do vapor de água. A temperatura referente à segunda perda de massa deslocou-se para temperaturas maiores, em torno de 370° C, apresentando um pico mais definido na curva de DTGA. Provavelmente, os eletrodos de platina e prata atuaram sobre a fase polimérica deslocando a degradação polimérica para temperaturas maiores. A degradação da cadeia principal de ambas as amostras iniciou-se em torno de 450° C e não foram verificadas diferenças significativas causadas por influência dos eletrodos de platina. Ao final do experimento foi verificado que restaram 25% da massa da amostra de IPMC, referente à platina residual, enquanto que para a amostra de Nafion, restou menos de 1%. A Tabela 4 lista os valores de perda de massa e os intervalos de temperatura em que ocorrem os picos de DTG.

Tabela 4: Variações de massa do Nafion N-117 e IPMC composto de N-117 e eletrodos de platina

Amostra	Intervalo de temperatura (°C)	Variação percentual de massa (%)
N-117	30 – 60	100 – 89,8
	288 – 360	86,2 – 80,5
	425 – 523	75 – 1,6
IPMC	30 – 100	100 – 98
	338 – 385	96,7 – 88,6
	437 – 543	83,3 – 25,6

Baseado nestes resultados verificou-se que o procedimento de desidratação de amostras realizado em uma estufa mantida à 100°C não causa nenhuma degradação da amostra de IPMC e garantem a perda de moléculas de água.

5.3 – RESULTADOS DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Uma curva típica de DSC de uma amostra hidratada de Nafion pura apresenta picos endotérmicos por volta de -3°C, 120–150°C e 230–280°C. O primeiro pico observado a uma temperatura ligeiramente abaixo de 0°C é atribuído à transição de fase das moléculas de água que se encontram nos domínios hidrofílicos. Os demais picos são

atribuídos às transições de fase dos domínios hidrofílicos e cristalitos hidrofóbicos, respectivamente [55], [56], [115], [116]. Ainda não existe um consenso em relação às temperaturas exatas dessas transições, nem um modelo universal sobre o comportamento térmico do Nafion.

Poucos estudos sobre o comportamento térmico do IPMC foram apresentados. Nos experimentos de DSC realizados por Ho et al. [73] com uma amostra de IPMC com eletrodos de platina, foi identificado um pico por volta de 125°C atribuído à vaporização da água. Park et al. [117] investigou a influência da composição do eletrodo no comportamento térmico e eletromecânico da amostra. Verificou-se que as transições de fase das amostras de IPMC com eletrodos de ouro ocorrem em temperaturas maiores, além de apresentarem um desempenho eletromecânico melhor.

A Figura 35 apresenta uma comparação entre os termogramas (DSC) do Nafion N-117 e de uma amostra de IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina medido em uma faixa de temperatura entre 35°C e 300°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O Nafion puro apresentou um pico endotérmico por volta de 150°C e outro, com intensidade maior, por volta de 190°C. A amostra de IPMC gerou um termograma semelhante, porém com os picos deslocados para temperaturas maiores. O primeiro pico ocorreu à 165°C, e o segundo, à 218°C. Este deslocamento pode ser consequência do conteúdo iônico adquirido durante o procedimento de preparo da amostra, e à incorporação de uma fase de platina. Provavelmente, a inclusão destes elementos causou algum processo de reforço sobre as estruturas hidrofílicas e hidrofóbicas da fase de Nafion, conforme sugerido por Lage et al. [116] e Park et al. [117].

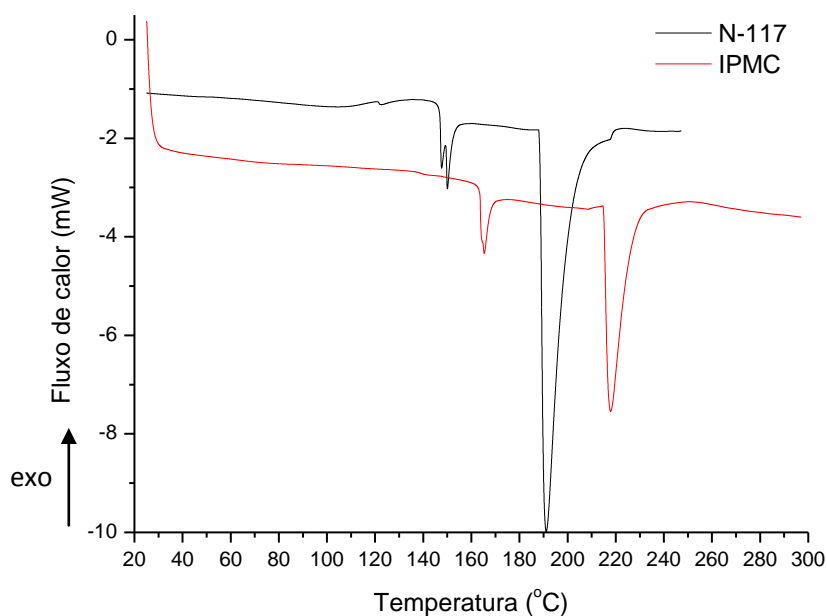


Figura 35: Comparação entre o DSC do N-117 e o IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina

Na primeira transição térmica do Nafion, é possível identificar a sobreposição de dois picos, um a 147,5°C e o outro a 150°C. Um comportamento semelhante é observado na primeira transição térmica da amostra de IPMC, porém com picos mais próximos, um a 164,5°C e o outro a 165,5°C. As Figura 36 e Figura 37 apresentam uma ampliação do gráfico na região para facilitar a identificação destes picos sobrepostos. Ho et al. [73], investigando o comportamento térmico de uma amostra de IPMC de Nafion com eletrodos de platina, observou uma sobreposição de picos semelhante por volta de 1°C e 8°C. O autor assumiu que as moléculas de água dentro dos domínios hidrofílicos se dividem em duas categorias, livres e ligadas. As moléculas de água mais próximas dos grupos $-SO_3^-$ são fortemente orientadas e têm uma menor mobilidade devido às interações com o grupo ácido [17]. As moléculas de água localizadas mais ao centro dos domínios hidrofílicos, e consequentemente mais distantes dos grupos $-SO_3^-$, possuem uma maior mobilidade. O comportamento térmico apresentado nas Figura 36 e Figura 37 pode estar relacionado ao mesmo mecanismo. No entanto, existe a possibilidade de ser um erro de aquisição de dados causado por algum pico de energia durante o experimento. Este resultado não apresentou reprodutibilidade satisfatória e

também não está relatado ou discutido na literatura. Experimentos mais detalhados são necessários para confirmar esta hipótese.

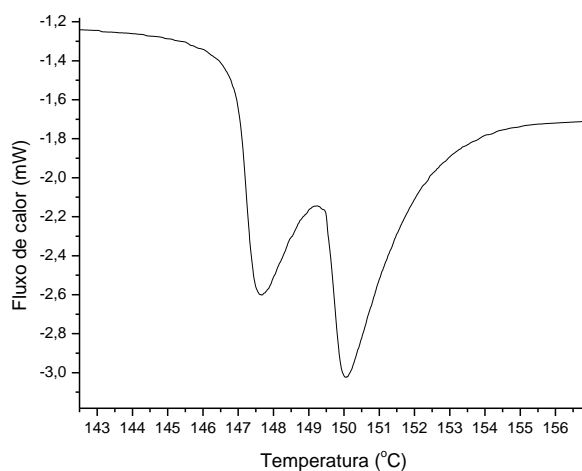


Figura 36: Transição térmica dos grupos hidrofílicos do N-117

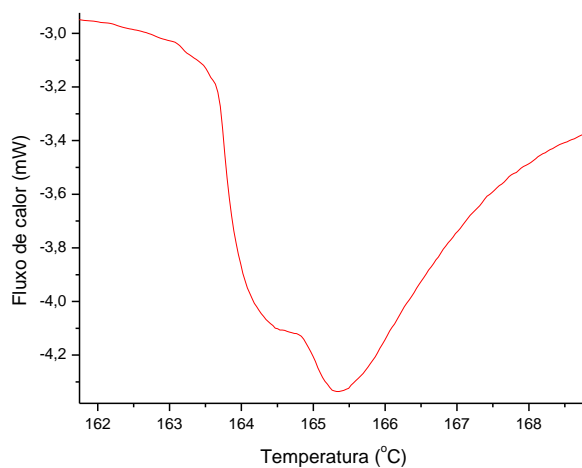


Figura 37: Transição térmica dos grupos hidrofílicos da amostra de IPMC composta em N-117 e eletrodos de platina

Baseado nestes resultados verificou-se que o procedimento de desidratação de amostras realizado em uma estufa mantida à 100°C não causa nenhuma transição de fase na amostra de IPMC. Além disso, verificou-se que os experimentos eletromorfológicos, eletromecânicos e elétricos podem ser conduzidos em temperaturas ambientes sem a interferência de transições térmicas.

5.4 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Figura 38 mostra a representação de Cole-Cole de respostas elétricas de uma amostra de IPMC compostos de N-117 e eletrodos de platina contendo H^+ como espécie catiônica majoritária, submetida a um sinal senoidal de tensão elétrica com amplitude de 0,1V com frequências variando entre 0,1 e 5 MHz, e condicionadas em atmosferas de UR=20, 40, 60 e 80%.

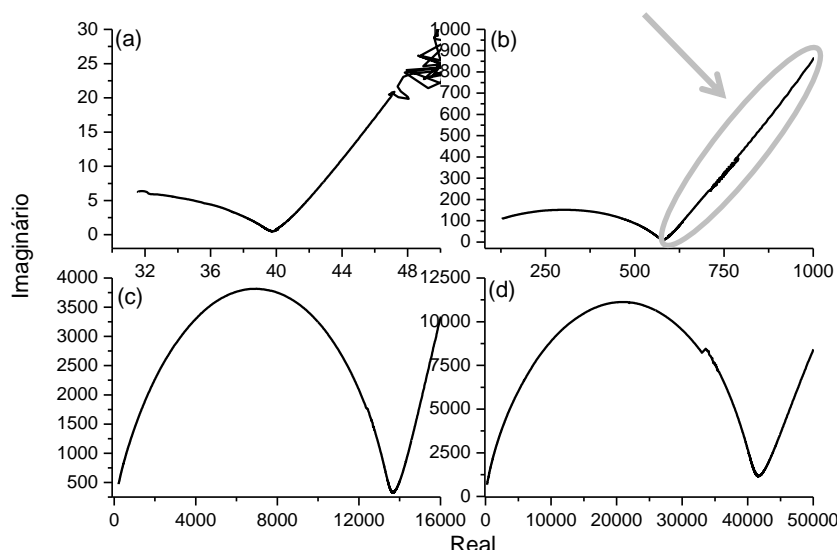


Figura 38: Resposta elétrica de um IPMC de N-117 com eletrodos de platina, contendo H^+ , ativada com um sinal senoidal de 0,1V de amplitude com espectro variando entre 0,1 e 5MHz condicionados em atmosfera de (a) UR=80%, (b) UR=60%, (c) UR=40% e (d) UR=20%

Os valores de impedância nos experimentos com amostras condicionadas em atmosferas de UR=80% registraram valores em torno de 40Ω , configurando um valor abaixo da impedância dos cabos do equipamento ($Z_{\text{cabo}}=75\Omega$). Além disso, verificou-se a presença de ruídos durante a análise em baixas frequências, provavelmente relacionada com a baixa impedância da amostra. Estes fatores do equipamento e da amostra podem mascarar as medidas de impedância. Os experimentos realizados com amostras condicionadas em atmosferas de UR=80% e UR=60% não produziram um semicírculo completamente fechado impedindo uma análise quantitativa do R_Ω . Seria necessário realizar este experimento varrendo frequências muito altas, superando a capacidade superior nominal do equipamento. Para contornar este problema, a

continuação dos semicírculos foi projetada para uma obtenção aproximada dos parâmetros do circuito equivalente. A Tabela 5 apresenta os parâmetros obtidos.

Tabela 5: Parâmetros elétricos do circuito equivalente

$RH (\%)$	$R_Q (\Omega)$	$R_t (\Omega)$	$C_{dl} (F)$	$A_w (\Omega.s^{-1/2})$
20	224	41406	$1,13 \times 10^{-9}$	13356,8
40	214	13436	$1,33 \times 10^{-9}$	4526,9
60	45	532	$1,71 \times 10^{-9}$	683,2
80	18	22	10×10^{-6}	310,4

Verificou-se que as resistências R_Q e R_t do material são fortemente influenciadas pelo grau de hidratação da amostra. A capacitância do IPMC mudou abruptamente entre as amostras condicionadas em atmosferas com UR=80% e UR=60%, porém se mantiveram aproximadamente constantes para UR<60%. Este resultado é coerente com o estudo de Nakamura et al. [110] e Kikuchi et al. [98]. No entanto, estas referências não investigaram o comportamento elétrico em baixas frequências o qual forma o braço tipicamente relacionado com o transporte de cargas indicado na Figura 38-b por uma seta. O coeficiente de Warburg A_w decaiu exponencialmente com o aumento do grau de hidratação da amostra, conforme apresentado na Figura 39. Através deste resultado é possível estimar que a variação da mobilidade iônica na fase polimérica de uma amostra de IPMC é mais expressiva em amostras condicionadas em atmosferas mais secas.

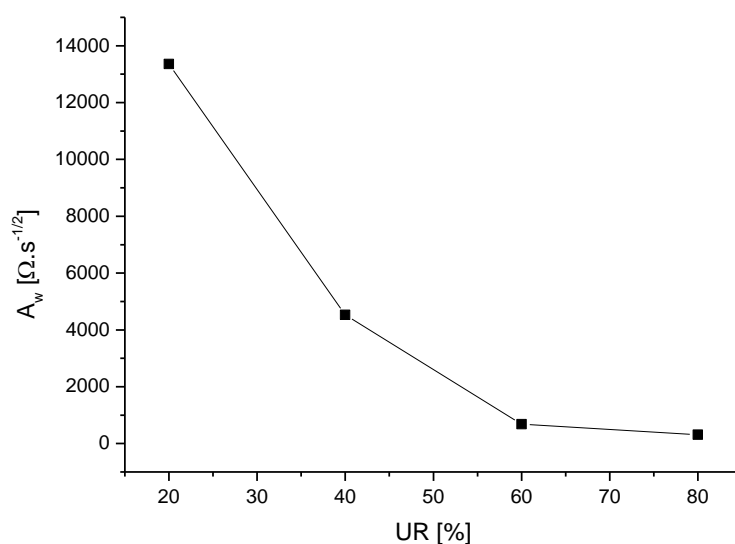


Figura 39: Variação do coeficiente de Warburg em função do grau de hidratação da amostra

Para obter uma análise mais precisa, será necessário reproduzir este experimento em um equipamento que permita uma análise dentro de um espectro de frequência maior para que o semicírculo definido no plano de Cole-Cole seja mais representativo. Além disso, o estudo da variação do coeficiente de Warburg em função do grau de hidratação da amostra pode ser mais representativo adotando mais pontos de UR. Um modelo matemático que descreva a mobilidade iônica em função do grau de hidratação e da espécie catiônica majoritária é desejável para o desenvolvimento de um modelo eletromecânico e eletro-morfológico mais representativo.

5.5 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELETRO-MORFOLÓGICA

5.5.1 – Resposta eletro-morfológica de amostras de IPMC com eletrodos de platina depositados pelo método de impregnação-redução

A Figura 40 apresenta a “resposta eletro-morfológica”, i.e., uma sequência de padrões de SAXS que representam a variação morfológica da fase polimérica, de uma amostra de IPMC composto de N-117 e eletrodos de platina, contendo Na^+ como espécie catiônica majoritária, condicionada em uma atmosfera com UR=80%, e acionada com uma tensão de 3 V durante 210 segundos.

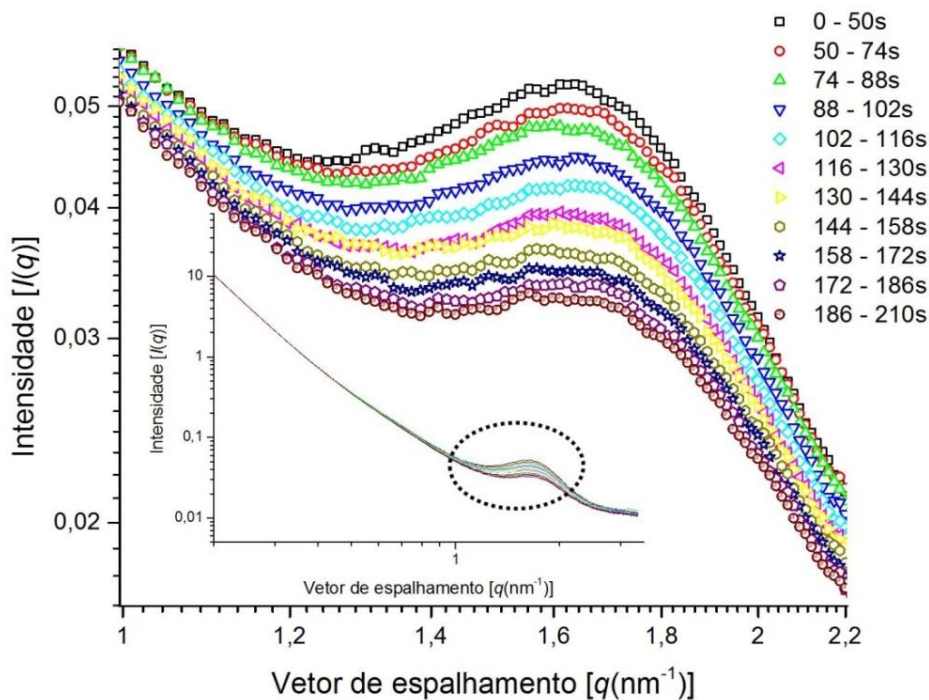


Figura 40: Resposta eletro-morfológica em escala logarítmica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, (Na^+ , UR=80%, $T=25^\circ\text{C}$) submetido a uma tensão de $U=3,0\text{V}$ durante 210s.

A primeira curva de SAXS representa a média de todos os padrões obtidos durante os primeiros 50 segundos de experimento quando a tensão foi mantida em 0V. Verificou-se que neste intervalo de tempo, a amostra não sofreu mudanças morfológicas significativas oriundas de absorção ou dessorção de moléculas de água. Após 50 segundos, um degrau de tensão de 3V foi aplicado e uma mudança expressiva nos sucessivos padrões de espalhamento da amostra na região correlacionada com os domínios hidrofílicos foi identificada. Verificou-se que a intensidade do pico reduziu significativamente com o transcorrer do tempo, porém sem mudar significativamente a forma da curva. A posição do pico mudou sutilmente para ângulos maiores indicando uma contração no diâmetro médio dos domínios hidrofílicos em torno de $d=3,868 \pm 0,3$ nm. A redução da intensidade do pico pode ser explicada pela possível perda de correlação causada pela redução da população de aglomerados com a aquele diâmetro específico representado por aquela posição do vetor de espalhamento.

O pico correlacionado com os cristalitos não foi observado neste experimento. Através de imagens obtidas por um microscópio ótico, verificou-se que o orifício feito sobre os eletrodos para a passagem do feixe de raios-X possui alguns fragmentos de platina (ver Figura 41). Provavelmente, o espalhamento sobre estes fragmentos foi muito expressivo ao ponto de ofuscar o espalhamento sobre os cristalitos. Considerando a elevada condutividade iônica do Nafion, provavelmente alguns íons de platina e o agente redutor infiltraram por baixo da máscara causando a formação dos fragmentos dentro do orifício.



Figura 41: Orifício sobre os eletrodos de IPMC para a passagem do feixe de raios-X.

5.5.2 – Resposta eletro-morfológica de amostras de IPMC com eletrodos de ouro depositados por vaporização

Uma resposta eletro-morfológica semelhante foi observado sobre as amostras de N-117 com eletrodos de ouro depositados por vaporização, contendo Na^+ como espécie catiônica majoritária e condicionada em uma atmosfera com UR=80%, acionada com uma tensão de 9 V durante 210 segundos (Figura 42).

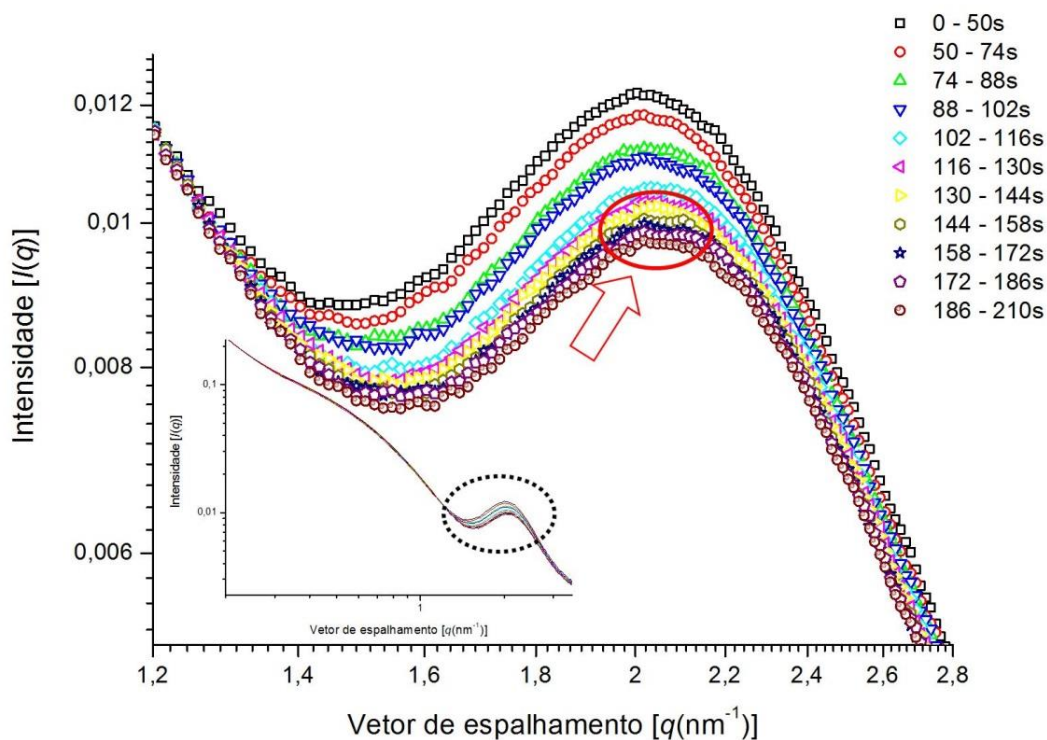


Figura 42: Resposta eletro-morfológica em escala logarítmica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de ouro, (Na^+ , UR=80%, $T=25^\circ\text{C}$) submetido a uma tensão de $U=9,0\text{V}$ durante 210s.

Diferente da amostra anterior, essa amostra apresentou uma resposta eletro-morfológica significativa apenas quando acionada com tensões superiores a $U=8\text{V}$, valor próximo ao limite nominal do módulo de testes eletro-morfológicos. Em baixos ângulos, foi possível identificar o ombro relacionado à morfologia dos cristalitos de PTFE. No entanto, os limites deste ombro não ficaram nítidos, provavelmente ofuscados por um espalhamento excessivo sobre os eletrodos de ouro.

Um deslocamento do pico correlacionado aos domínios hidrofílicos para ângulos maiores sugere uma sutil diminuição de diâmetro médio destes por volta de $3,11 \pm 0,06 \text{ nm}$. Em comparação com a amostra com eletrodos de platina, ocorreu uma diminuição significativa no diâmetro médio dos domínios hidrofílicos. Baseados nos resultados da Figura 39, a mobilidade catiônica diminuiu, fazendo-se necessário aplicar uma tensão

maior para observar uma resposta eletro-morfológica significativa sobre a amostra¹⁷. O procedimento de deposição por vaporização é feito sobre amostras completamente desidratadas para evitar que algum vapor de água desprenda da membrana dentro da câmara de vácuo levando a formação de bolhas na interface entre o metal e o polímero. Considerando este procedimento e o intervalo de 30 minutos para o condicionamento das amostras dentro da atmosfera com UR controlado, provavelmente este período foi insuficiente para garantir a absorção de moléculas de água ao ponto de atingir o equilíbrio osmótico.

No período compreendido entre 144 e 186 segundos, marcado com uma seta na Figura 42 foi possível identificar uma sobreposição de dois picos de correlação. Este comportamento indica a formação de duas populações distintas de aglomerados com diâmetros médios diferentes. No entanto, estes dois picos sugerem que estruturas hidrofílicas com diâmetro médio de 3,11nm em 2,98nm são predominantes na fase polimérica, caracterizando uma diferença muito pequena e que se encontra dentro dos limites de erro experimental. Experimentos envolvendo outras técnicas complementares são necessários para um estudo mais detalhado dessa suposição. A Figura 43 amostra uma ampliação da curva nesta posição sobre as três curvas compreendidas neste intervalo de tempo.

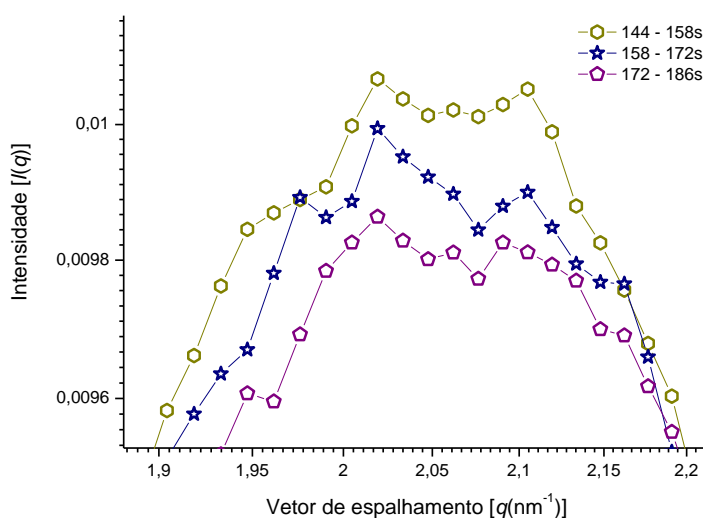


Figura 43: Sobreposição de dois picos de correlação entre os intervalos de 144 e 186s.

¹⁷ Não foi possível realizar experimentos de *water uptake* e de espectroscopia de impedância com esta amostra. Os eletrodos de ouro se desprenderam da amostra enquanto foi mantida em uma atmosfera de UR=80%.

5.5.3 – Interpretação para o deslocamento da posição e diminuição de intensidade do pico correlacionado com os domínios hidrofílicos

Conforme discutido anteriormente, os modelos eletromecânicos teóricos mais aceitos descrevem o movimento de dobramento do IPMC como resultado de expansões e contrações dos domínios hidrofílicos localizados na região catódica e anódica, respectivamente. Essa variação de volume é causada por tensões internas oriundas da difusão de fluidos [14] e/ou interações eletrostáticas [17]. De acordo com as referências [51–53], [55], [57], [100], [101], [103], [113] que investigaram a variação da morfologia do Nafion em função do grau de hidratação utilizando SAXS, qualquer variação de volume dos domínios hidrofílicos causados por variações de quantidade de água, necessariamente causam um deslocamento da posição do pico de correlação. Considerando que o feixe de raios-X interage com as estruturas eletrônicas ao longo da espessura da amostra e assumindo que os domínios hidrofílicos são representadas por micelas invertidas esféricas, conforme representado esquematicamente na Figura 44-a, quando $U=0V$, o raios-X é espalhado por aglomerados que possuem aproximadamente o mesmo diâmetro resultando em um pico intenso e estreito. Após a aplicação de uma tensão $U \neq 0V$, a distribuição de diâmetro destes aglomerados muda e o feixe de raios-X começa a interagir com estruturas de tamanhos diferentes, conforme representado esquematicamente na Figura 44-b. O aparecimento de aglomerados maiores no cátodo, e outros menores no ânodo causam o aumento da intensidade de espalhamento em ângulos menores e maiores, respectivamente, resultando em um pico mais largo, provavelmente, com uma pequena mudança de posição de acordo com a distribuição de tamanho dependendo da distribuição de diâmetros.

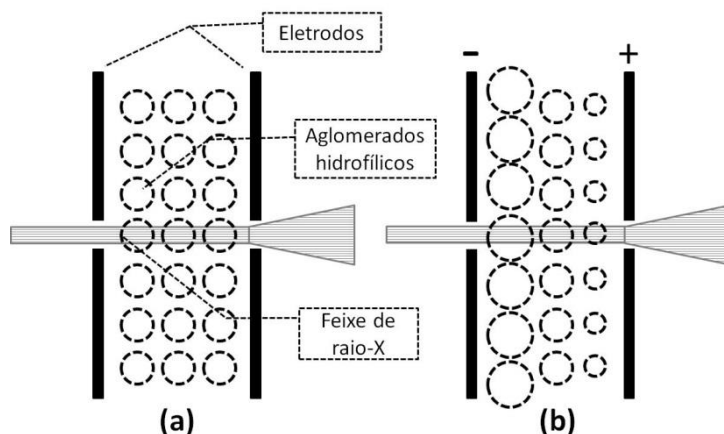


Figura 44: Representação esquemática da interação do feixe de raios-X com os aglomerados hidrofílicos quando (a) $U=0V$ e (b) $U>0V$.

Os resultados da Figura 43 reforçam essa hipótese. Verificou-se nos primeiros padrões de espalhamento da Figura 42, a formação de um pico com intensidade elevada indicando a presença predominante de estruturas com diâmetros aproximadamente iguais. Com o transcorrer do tempo, verificou-se a sobreposição de picos, conforme apresentado na Figura 43 sugerindo a presença predominante de duas correlações com tamanhos distintos.

No entanto, o surgimento de aglomerados maiores no cátodo, e outros menores no ânodo, deveriam causar um alargamento do pico correlacionado aos domínios hidrofílicos, o que não foi observado nos resultados apresentados na Figura 40 e Figura 42. Além disso, a variação da posição do pico correlacionado com os domínios hidrofílicos sugere mudanças de tamanho na ordem de alguns Angstroms (\AA), o que provavelmente não seria suficiente para causar os movimentos de dobramento tão significantes. Uma interpretação simples apenas baseada na mudança de posição do pico de intensidade pode não ser suficiente para explicar as variações morfológicas da fase de Nafion.

Um padrão de espalhamento semelhante com os resultados das Figura 40 e 42 foi apresentado por Schmidt-Rohr e Chen [59], [60], o qual propõe um modelo morfológico para Nafion com canais de água paralelos, previamente discutido na seção 2.1. Neste modelo, os domínios hidrofílicos/iônicos se organizam na forma de micelas invertidas cilíndricas configurando canais hidrofílicos preenchidos com água, chamados

de “canais ionoméricos”. A intensidade e a posição do pico correlacionado com os canais ionoméricos, chamados de “pico ionomérico”, são relacionados, respectivamente, com a orientação e o diâmetro destes canais. A simulação da Figura 45 compara o espalhamento resultante de uma fase de Nafion, contendo 21% de água e cristalinidade de 8%, com canais ionoméricos com diâmetro médio entre 1,8 e 3,5 nm. A curva tracejada representa o espalhamento causado por uma fase de Nafion que contém canais retos, e a curva sólida mais grossa, uma fase contendo canais ondulados com 1nm de amplitude e separados por 8nm. As curvas sólidas com linhas mais finas representam canais com ondulação de 1nm e separados por distâncias maiores que 8nm (17, 66, 130 e 265nm).

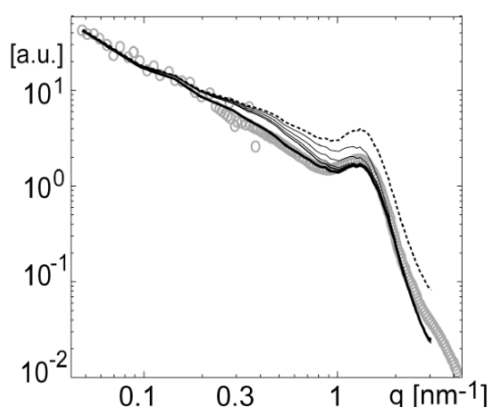


Figura 45: Simulação comparando o espalhamento causado por uma fase de Nafion contendo canais retos (tracejado) e ondulados (linha sólida mais grossa) [60].

A fase de Nafion contendo canais retos apresenta um pico ionomérico mais intenso que uma fase que contem canais ondulados. Portanto, quanto mais ondulado, menor a intensidade do pico ionomérico. Além disso, o aumento do espaçamento entre os canais contribui para o aumento da intensidade do pico. Um ponto em comum dos dados experimentais apresentados nas Figura 40 e Figura 42 e a simulação da Figura 45, é a mudança significativa de intensidade, porém sem alterar significativamente a posição e na forma da curva do pico ionomérico. Considerando os resultados experimentais apresentados e o modelo de canais paralelos descritos por Schmidt-Rohr e Chen [59], [60], possivelmente o estímulo elétrico pode estar causando o enrugamento dos canais ionoméricos, e não apenas uma variação na distribuição de diâmetro dos domínios hidrofílicos.

5.5.4 – Fatores que influenciam a resposta eletro-morfológica

A influência da magnitude da tensão aplicada, do grau de hidratação da amostra e da espécie catiônica majoritária presente na fase polimérica sobre a resposta eletro-morfológica foram investigadas.

5.5.4.1 – Influência da magnitude da tensão elétrica

A Figura 46 apresenta as respostas eletro-morfológicas de uma amostra de IPMC de N-117 com eletrodos de platina, contendo Na^+ como espécie catiônica majoritária, e condicionada em uma atmosfera de UR=80% acionadas com um degrau de tensão elétrica de diferentes magnitudes, $U=1, 2$ e $3V$. A Figura 47 apresenta as variações de corrente elétrica monitoradas durante este experimento.

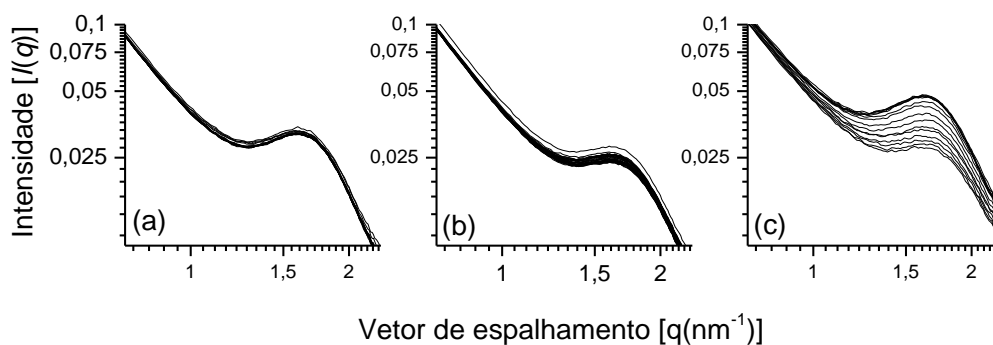


Figura 46: Resposta eletro-morfológica em escala logarítmica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, (Na^+ , UR=80%, $T=25^\circ\text{C}$) submetido a uma tensão de (a) $U=1,0V$, (b) $U=2,0V$ e $U=3,0V$ durante 210s.

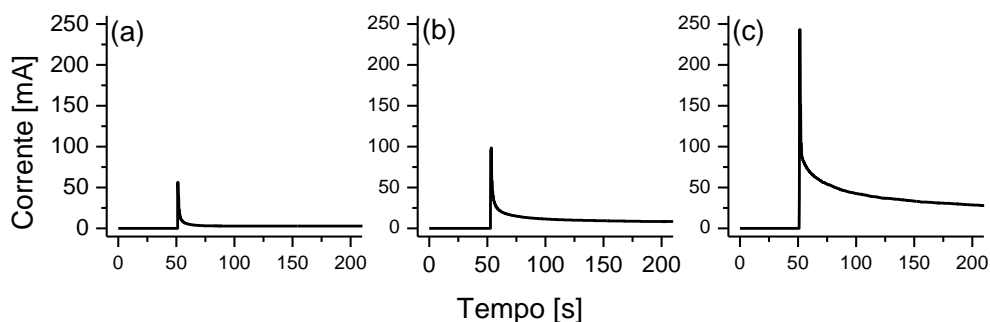


Figura 47: Corrente elétrica gerada por um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, (Na^+ , UR=80%, $T=25^\circ\text{C}$) submetido a uma tensão de (a) $U=1,0\text{V}$, (b) $U=2,0\text{V}$ e $U=3,0\text{V}$ durante 210s.

O diâmetro médio dos domínios hidrofílicos foi estimado em $3,90 \pm 0,03 \text{ nm}$, independentemente da magnitude do potencial elétrico aplicado. A corrente elétrica aumentou abruptamente seguido de uma atenuação até atingir um valor constante (I_c), o qual variou com o aumento do potencial elétrico.

O aumento da magnitude da tensão elétrica causou:

- Aumento na variação de intensidade do pico de espalhamento ionomérico indicando uma variação morfológica mais expressiva nos domínios hidrofílicos;
- Aumento da quantidade de cargas transportadas indicando que uma quantidade maior de cátions foi transportada para o cátodo nos instantes iniciais;
- Aumento do enrugamento dos canais hidrofílicos, considerando o modelo morfológico proposto por Schimdt-Rohr e Chen [64];

Quando um campo elétrico mais intenso é ativado sobre a fase polimérica, uma quantidade maior de cátions migra para a região catódica. Consequentemente, os domínios hidrofílicos localizados nessa região sofrem mudanças morfológicas mais expressivas. Com o acúmulo gradativo de cátions na região catódica, a taxa de migração de cátions diminui com o transcorrer do tempo resultando na atenuação da corrente elétrica. Este acúmulo de cátions atinge um limite o qual não permite mais algum fluxo catiônico na direção do cátodo. A corrente observada em regime permanente pode ser

associada à corrente eletrônica (I_c) definida por Bonomo et al. [41], discutida anteriormente.

Esta descrição é coerente com o modelo eletromecânico de Nemat-Nasser [17] e outros trabalhos semelhantes [76], [78], [106], [107] os quais adotam a hipótese de que os movimentos de dobramento são procedentes das variações morfológicas sobre os domínios hidrofílicos em resposta a uma redistribuição catiônica ao longo da fase polimérica.

5.5.4.2. – Influência do grau de hidratação da fase polimérica

A Figura 48 apresenta as respostas eletro-morfológicas de duas amostras de IPMC de N-117 com eletrodos de platina, contendo Na^+ como espécie catiônica majoritária, e acionadas com um degrau de tensão de $U=2V$. Uma amostra foi condicionada em uma atmosfera de UR=60% e a outra em uma atmosfera de UR=80%. A Figura 49 apresenta as variações de corrente elétrica monitoradas durante este experimento.

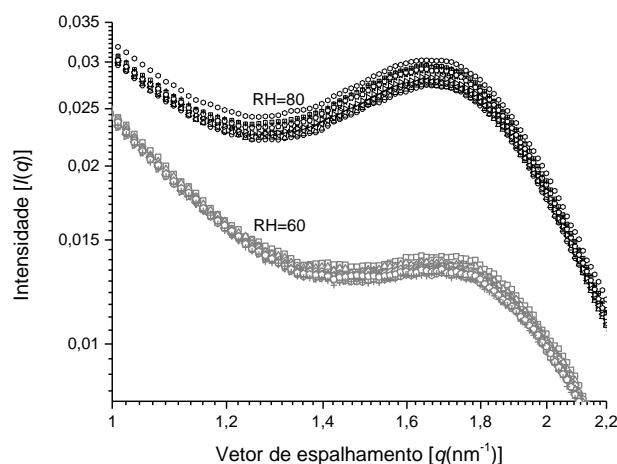


Figura 48: Resposta eletro-morfológica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, (Na^+ , $T=25^\circ\text{C}$) submetido a uma tensão de $U=2,0V$ durante 210s, condicionadas em atmosferas com UR=60% (pontos cinzas) e UR=80% (pontos pretos).

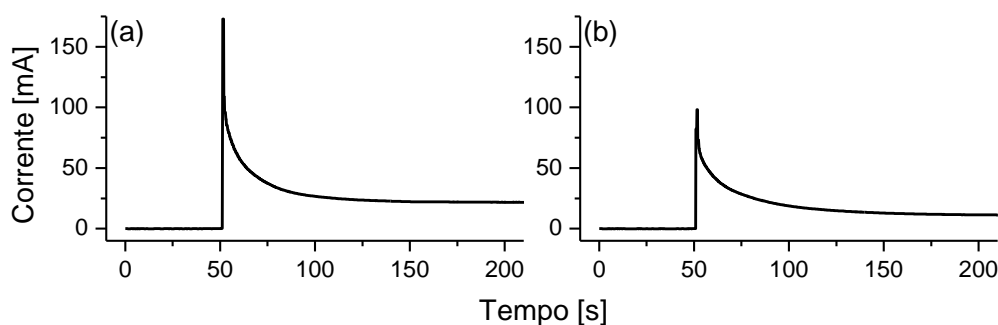


Figura 49: Corrente elétrica gerada por um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, (H^+ , $T=25^\circ C$) submetido a uma tensão de $U=2,0V$ durante 210s, condicionadas em atmosferas com (a) UR=80% e (b) UR=60%.

A amostra mantida em uma atmosfera com UR=80% produziu um pico ionomérico correlacionado com um diâmetro médio de aproximadamente 3,74nm, e a mantida em uma atmosfera com UR=60%, um diâmetro médio de 3,66nm. Este resultado é coerente com as principais referências [51–53], [55], [57], [100], [101], [103], [113], as quais mostram que o diâmetro médio dos domínios hidrofílicos são maiores em amostras de Nafion com um grau de hidratação maior.

A variação de intensidade do pico ionomérico e a quantidade de cargas transportadas foram maiores em amostras condicionadas na atmosfera mais úmida. Segundo as referências [51–53], [55], [57], [100], [101], [103], [113] e coerente com o resultado da Figura 39, a condutividade iônica do Nafion é proporcional ao seu grau de hidratação, motivo pelo qual a amostra mais hidratada foi capaz de transportar uma maior quantidade de cargas. Portanto, o aumento do grau de hidratação da amostra causou:

- Aumento na variação de intensidade do pico ionomérico indicando mudanças morfológicas mais expressivas nos domínios hidrofílicos;
- Aumento da quantidade de cargas transportadas indicando que uma quantidade maior de cátions foi transportada para o cátodo nos instantes iniciais;

Entre as duas amostras ativadas com o mesmo potencial elétrico, aquela mais hidratada foi capaz de transportar uma quantidade maior de cátions, as quais causaram uma variação morfológica mais expressiva. Considerando o modelo eletromecânico de Yamagami-Tadokoro, o aumento do grau de hidratação da fase polimérica também

implica no aumento da quantidade de moléculas de água que podem ser arrastadas com cátions. Intuitivamente, este aumento de moléculas de água pôde ter sido responsável pelas mudanças morfológicas mais expressivas. No entanto, este resultado experimental não é uma evidência suficiente para comprovar a existência de uma migração de moléculas de água e sua contribuição nos mecanismos de dobramento.

5.5.4.3 – Influência da espécie catiônica

A Figura 50 apresenta as respostas eletro-morfológicas de duas amostras de IPMC de N-117 com eletrodos de platina, condicionadas em uma atmosfera de UR=80%, e acionadas com um degrau de tensão de $U=3V$. Uma amostra contém H^+ como espécie catiônica majoritária e a outra Na^+ . A Figura 51 apresenta as variações de corrente elétrica monitoradas durante este experimento.

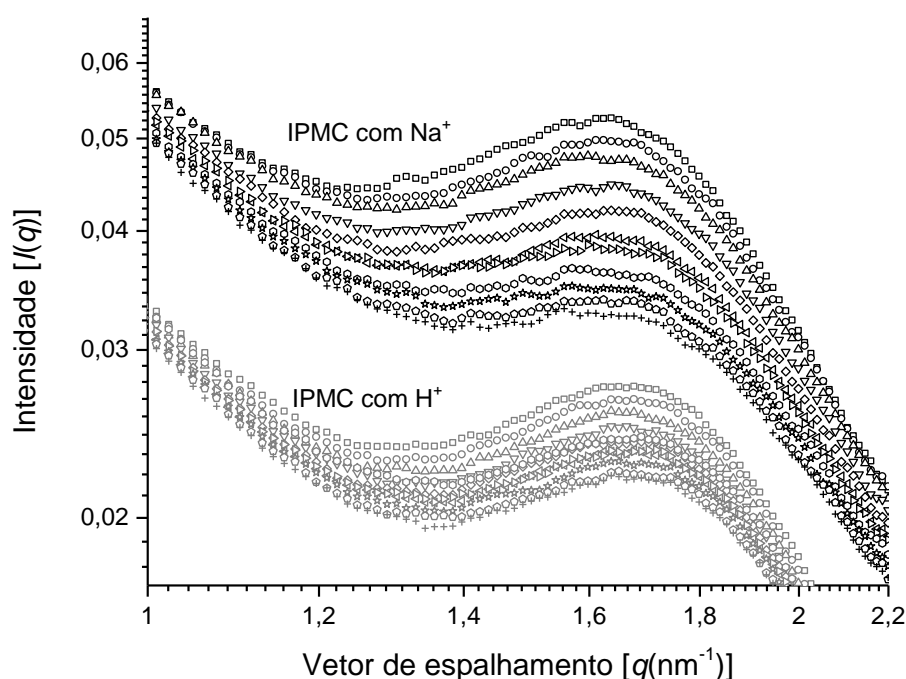


Figura 50: Resposta eletro-morfológica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, (UR=80%, $T=25^{\circ}C$) submetido a uma tensão de $U=3,0V$ durante 210s contendo H^+ (pontos cinzas) e Na^+ (pontos pretos).

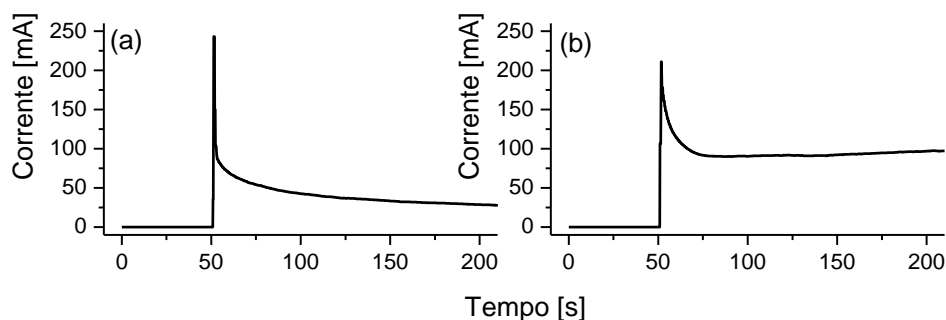


Figura 51: Corrente elétrica gerada por amostras de IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, (UR=80%, T=25°C) submetido a uma tensão de U=3,0V durante 210s contendo (a) Na⁺ e (b) H⁺.

A posição do pico correlacionado com os domínios hidrofílicos da amostra contendo H⁺ ficou localizada em ângulos maiores em comparação com o pico referente à amostra que contém Na⁺. O diâmetro médio dos domínios hidrofílicos da amostra contendo Na⁺ foi de $3,87 \pm 0,01$ nm enquanto, o da amostra contendo H⁺ foi de $3,77 \pm 0,02$ nm. Essa diferença de diâmetros pode ser explicada pela diferença de raio e de número de coordenação entre o H⁺ e o Na⁺ [75]. Como o raio e o número de coordenação do cátion de Na⁺ é maior que o H⁺, provavelmente, os domínios hidrofílicos expandiram mais em resposta a presença de cátions mais volumosos e de uma maior quantidade de moléculas de água. Esta descrição reforçam os modelos eletromecânicos de Nemat-Nasser [17], assim como de Yamagami e Tadokoro [13].

As maiores variações morfológicas foram observadas na fase polimérica da amostra que contém Na⁺, enquanto a amostra contendo H⁺ apresentou uma maior quantidade de cargas transportadas. Estes resultados foram diferentes dos resultados experimentais apresentados anteriormente, os quais apresentaram uma tendência de que quanto maior a quantidade de cargas transportadas, maior as variações morfológicas. Segundo Nemat-Nasser [75], os cátions de Na⁺ são maiores e possuem um número de coordenação maior que os cátions de H⁺. Isso implica que, mesmo ocorrendo o transporte de uma quantidade menor de cátions, o Na⁺ que possui um raio maior e que também consegue transportar uma maior quantidade de moléculas de água consegue provocar uma variação morfológica maior. Esta descrição reforça a hipótese de que o movimento de moléculas de água possui um papel importante nas mudanças morfológicas dos domínios hidrofílicos.

5.5.5 – Desempenho do módulo de testes eletro-morfológicos

Os resultados experimentais apresentados nesta seção demonstram que é possível estudar a variação morfológica causada por um estímulo elétrico utilizando o módulo de testes eletro-morfológicos proposto neste trabalho. Alguns pontos ainda não foram completamente solucionados e outros devem ser melhorados. Entre as principais dificuldades e pontos que precisam ser modificados, destacam-se:

- Dificuldade de produção de uma amostra de IPMC com uma janela para passagem do feixe de raios-X sobre os eletrodos sem fragmentos metálicos. Conforme apresentado na Figura 41, apesar da deposição de eletrodos com boas propriedades, não foi possível evitar a formação de fragmentos metálicos na região da janela;
- Falta de um modelo universal para a descrição da morfologia do Nafion. Consequentemente, tornou-se difícil quantificar as mudanças morfológicas na fase polimérica;
- Esta configuração experimental permite avaliar apenas a variação morfológica média ao longo da espessura da amostra, conforme apresentado na Figura 44. Uma configuração experimental que permita avaliar as variações morfológicas ao longo da espessura da amostra é desejável¹⁸.
- Dificuldade de ajuste de dados sobre o modelo proposto por Schmidt-Rohr e Chen [59], [60], principalmente a inclusão do parâmetro relacionado com o enrugamento dos canais ionoméricos. Duas rotinas de ajuste de curva foram testadas, o pacote IRENA [118] e o *Unified Model* [118–120], ambos no programa Igor Pro, mas não houve convergência do modelo.
- Tempo demasiadamente longo para o condicionamento de amostras. Devido a grande quantidade de usuários da linha de SAXS equipada com luz síncrotron no LNSL, não foi possível investigar a influência de outros parâmetros sobre a resposta eletro-morfológica;

¹⁸ Não foi possível diminuir o *spot size* (tamanho) do feixe para investigar as variações morfológicas ao longo da espessura do material.

5.6 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELETROMECHANICA

5.6.1 – Fatores que influenciam na resposta eletromecânica

A influência da magnitude da tensão aplicada, do grau de hidratação da amostra e da espécie catiônica majoritária presente na fase polimérica sobre a resposta eletromecânica foi investigada.

5.6.1.1 – Influência da magnitude da tensão elétrica

A Figura 52 apresenta respostas eletromecânicas, i.e., a variação da força em função do tempo, de uma amostra de IPMC composto em Nafion com eletrodos de platina, contendo Na^+ como espécie catiônica majoritária e condicionada em uma atmosfera de teste com UR=80%, acionada com um degrau de tensão elétrica de diferentes magnitudes, $U=0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $2,5V$. Os pontos e a curva sólida representam os resultados experimentais e os dados ajustados à equação de Bar-Cohen, respectivamente. A Figura 53 apresenta as variações de corrente elétrica monitoradas durante este experimento.

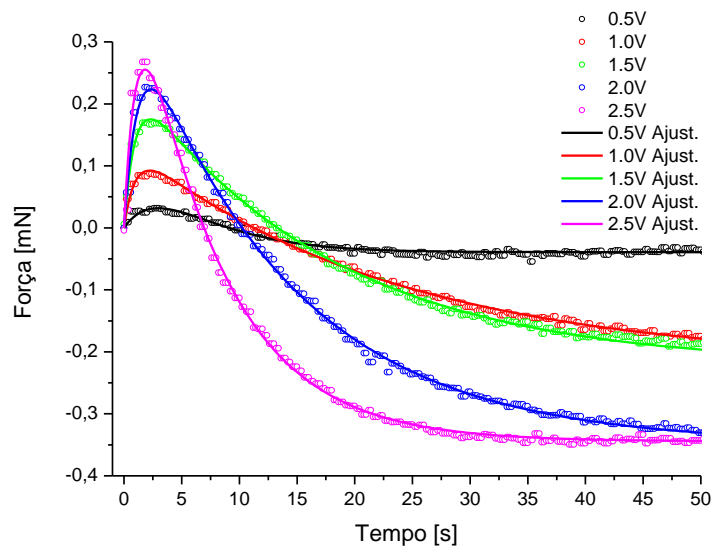


Figura 52: Resposta eletromecânica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, conteúdo Na^+ , condicionado em uma atmosfera de UR=80% submetido a diversas tensões elétricas (U).

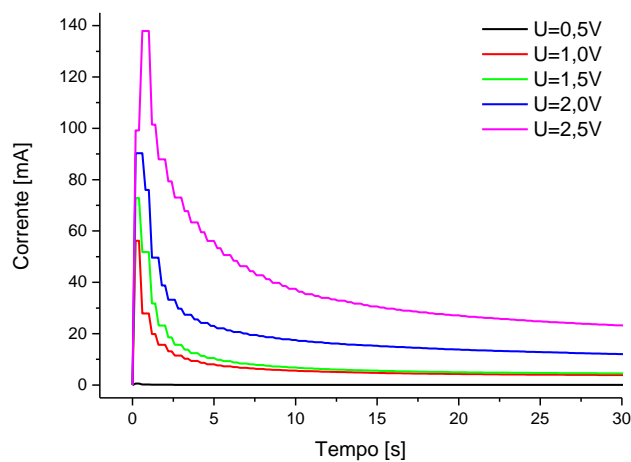


Figura 53: Corrente gerada por um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, conteúdo Na^+ , condicionado em uma atmosfera de UR=80% submetido a diversas tensões elétricas (U).

Os coeficientes de determinação (R^2) de todas as curvas eletromecânicas ajustadas ficaram acima de 96,7%. A amostra gerou abruptamente uma força em direção ao ânodo, imediatamente após ativar-se a tensão elétrica sobre os eletrodos da amostra. Após atingir um máximo (F_{max}), a força diminuiu lentamente até atingir patamar em regime permante (F_{perm}), típico de uma atuação com relaxação reversa. Verificou-se que o aumento da magnitude da tensão elétrica causou:

- Diminuição de F_{perm} , podendo atingir valores negativos;
- Aumento de F_{max} ;
- Acentuação da relaxação reversa;
- Aumento da quantidade de cargas transportadas;

Considerando os resultados obtidos na Figura 39, a condutividade iônica do IPMC nestas condições de hidratação é elevada. Logo, o pico de corrente nos instantes iniciais da Figura 53 pode ser associado a um movimento súbito dos cátions em direção ao cátodo. O aumento de F_{max} nos instantes iniciais é associado ao movimento abrupto destes cátions. Este resultado é coerente com os resultados eletro-morfológicos da Figura 46, e o modelo de Nemat-Nasser [17]. O aumento da intensidade do campo elétrico causa uma maior redistribuição de cátions, o que provoca uma mudança morfológica maior nos domínios hidrofílicos espalhados ao longo da fase polimérica. Estas mudanças causam a expansão e a contração da região catódica e anódica, respectivamente, gerando uma força de dobramento mais intensa na direção do ânodo.

Uma interpretação para os diferentes comportamentos de relaxação reversa em função do potencial elétrico será discutida posteriormente em uma seção separada. Os coeficientes obtidos pelo procedimento de ajuste sobre o modelo de Bar-Cohen serão discutidos posteriormente em uma seção separada.

5.6.1.2 – Influência do grau de hidratação

A Figura 54 compara a resposta eletromecânica da amostra de IPMC composto em Nafion com eletrodos de platina, contendo Na^+ como espécie catiônica majoritária, acionada com uma tensão elétrica de $U=2,0V$, condicionadas em atmosferas de UR=20, 40, 60 e 80%. A Figura 55 apresenta as variações de corrente elétrica monitoradas durante este experimento.

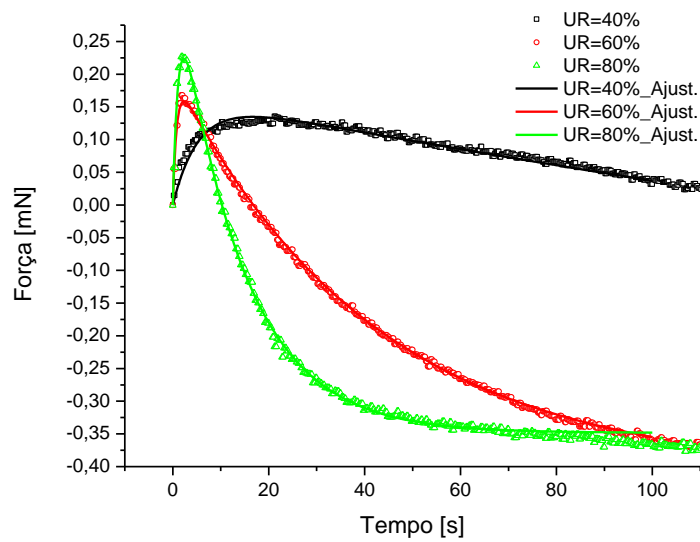


Figura 54: Resposta eletromecânica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, conteúdo Na^+ , acionado com $U=2,0\text{V}$, e condicionados em atmosferas de diferentes umidades relativas (UR).

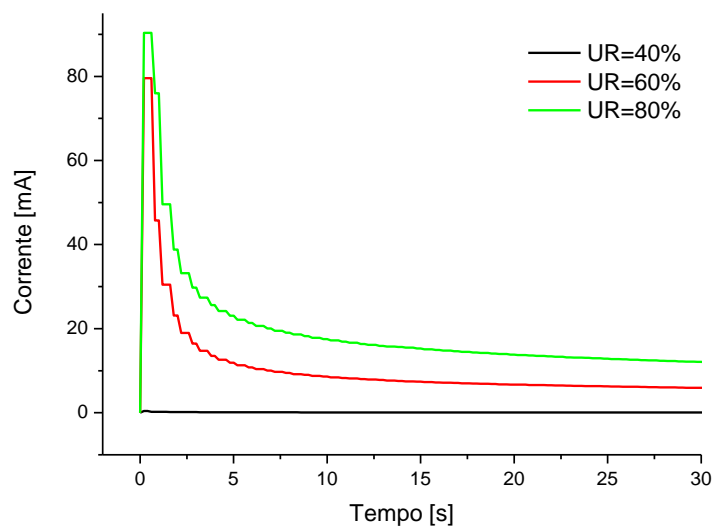


Figura 55: Corrente gerada por um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, conteúdo Na^+ , acionado com $U=2,0\text{V}$, e condicionados em atmosferas de diferentes umidades relativas (UR).

A resposta eletromecânica obtida em atmosfera de UR=20% foi muito pequena, próximo à sensibilidade mínima do módulo de testes eletromecânicos, produzindo um sinal muito ruidoso e de difícil tratamento. Verificou-se que o aumento da UR causou:

- Diminuição de F_{perm} , podendo atingir valores negativos;
- Aumento de F_{max} ;
- Acentuação da relaxação reversa;
- Aumento da quantidade de cargas transportadas, indicando um aumento na condutividade iônica;
- Diminuição do tempo para atingir F_{max} ;

A amostra menos hidratada possui uma menor disponibilidade de moléculas de água dentro dos domínios iônicos, conforme discutido sobre a Figura 48, e cátions com menor mobilidade, conforme discutido sobre a Figura 39. Logo, o tempo necessário para atingir F_{max} foi maior para a amostra mantida em atmosfera de UR=40%.

Este resultado é coerente com os dados eletro-morfológicos da Figura 48 e os modelos eletromecânicos propostos por Nemat-Nasser [17] e por Yamagami e Tadokoro [13]. Quando um campo elétrico é ativado sobre a fase polimérica de uma amostra de IPMC mais hidratada, os cátions migram mais rapidamente e conseguem arrastar uma quantidade maior de água produzindo uma força mais intensa em um menor tempo. Uma interpretação para os diferentes comportamentos de relaxação reversa em função do grau de hidratação da amostra será discutida posteriormente com mais detalhes em uma seção separada.

5.6.1.3 – Influência da espécie iônica majoritária

A Figura 56 compara a resposta eletromecânica entre amostras de IPMC compostas em Nafion com eletrodos de platina, acionadas com uma tensão elétrica de $U=1,5V$, e condicionadas em atmosferas de UR=40%¹⁹, uma contendo H^+ e a outra Na^+ .

¹⁹ Com a finalidade de investigar mais detalhadamente a relaxação reversa, adotaram-se estas condições de baixa UR, pois foi verificado no experimento anterior que a relaxação reversa é mais lenta em amostras com baixo grau de hidratação.

A Figura 57 apresenta as variações de corrente elétrica monitoradas durante este experimento.

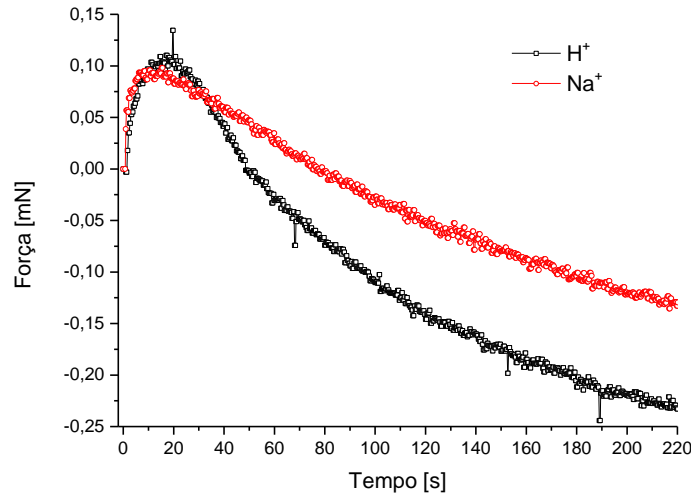


Figura 56: Resposta eletromecânica de um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, e acionado com $U=1,5V$, condicionados em atmosferas de $UR=40\%$, contendo H^+ (pontos pretos) e Na^+ (pontos vermelhos).

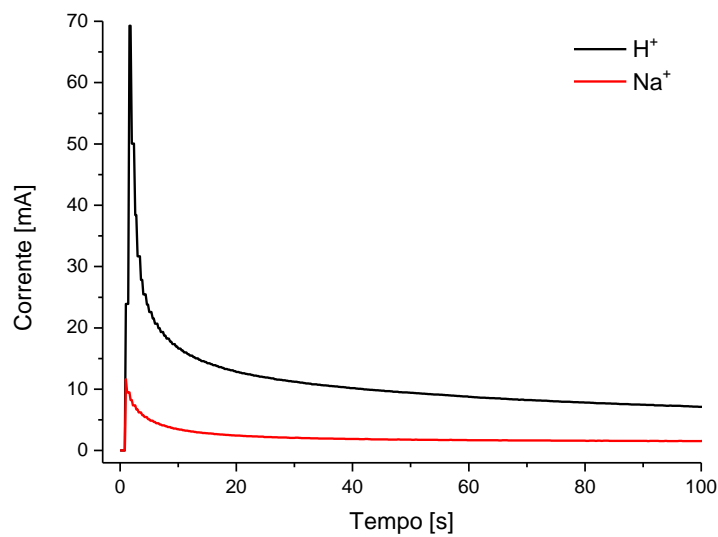


Figura 57: Corrente gerada por um IPMC composto de N-117 com eletrodos de platina, e acionado com $U=1,5V$, condicionados em atmosferas de $UR=40\%$, contendo H^+ (curva preta) e Na^+ (curva vermelha).

Verificou-se que a amostra contendo Na^+ atingiu F_{max} em um tempo ligeiramente menor que a amostra contendo H^+ , e os valores de F_{max} não foram expressivamente diferentes. A amostra contendo H^+ apresentou uma relaxação reversa mais acentuada e teve uma maior quantidade de cargas transportadas. Este resultado é coerente com os experimentos eletro-morfológicos apresentados na Figura 50. Conforme discutido anteriormente, o Na^+ possui um raio e um número de coordenação maior que o H^+ . Logo, apesar de que a amostra de IPMC contendo Na^+ tenha transportado uma quantidade menor de cargas, a redistribuição iônica de cátions maiores, acompanhado de uma quantidade maior de moléculas de água, provoca uma mudança morfológica mais intensa, conforme discutido anteriormente na Figura 50. Essas mudanças morfológicas são associadas à geração de uma tensão mecânica interna maior nos domínios hidrofílicos resultando em movimentos que produzem forças tão elevadas quanto à amostra contendo H^+ .

5.6.2 – Interpretação para a relaxação reversa

Dois fenômenos observados na Figura 52 não são explicados na literatura. Observou-se que o aumento da magnitude da tensão elétrica causou uma diminuição do valor de F_{perm} e uma acentuação da relaxação reversa. Conforme discutido anteriormente, existem três hipóteses distintas que descrevem a relaxação reversa. Uma primeira hipótese [77], [121] atribui a relaxação reversa à recuperação da componente elástica da matriz polimérica que é descrita por um modelo visco-elástico. O modelo de Vunder et al. [77], apresentado anteriormente, descreve a fase polimérica como uma matriz visco-elástica e interpreta a relaxação reversa como a recuperação da componente elástica, representado por uma mola no esquema na Figura 11. No entanto, esta componente elástica pode recuperar, no máximo, até a posição inicial, não explicando o motivo pela geração de forças negativas de F_{perm} .

Nos modelos que associam os movimentos do IPMC à geração de tensões mecânicas internas oriundas da difusão de íons e solvente/água [13], a relaxação reversa ocorre devido à difusão reversa de moléculas de água. O modelo considera que o

mecanismo de condução iônica predominante é a difusão veicular o que implica que, quando um campo elétrico é aplicado sobre a fase polimérica, os cátions migram subitamente em direção ao cátodo arrastando várias moléculas de água. Imediatamente uma diferença de quantidade de água entre o cátodo e o ânodo é estabelecida. Para reestabelecer o equilíbrio osmótico ao longo da fase polimérica, as moléculas de água acumuladas se desprendem dos cátions atraídos pelo eletrodo carregado negativamente, e retornam a uma posição de equilíbrio. Neste modelo, o movimento das moléculas de água durante essa redistribuição de solvente causa os movimentos relacionados à relaxação reversa. Além disso, o modelo assume que quanto maior a intensidade do campo elétrico, as moléculas de água se acumulam mais rapidamente no cátodo, iniciando a difusão reversa de água em tempos característicos menores. Esta hipótese explica porque a relaxação reversa é mais acentuada em amostras de IPMC ativadas com um degrau de tensão de maior magnitude. No entanto, o retorno das moléculas de água para uma posição de equilíbrio não explica o motivo da geração de forças negativas em regime permanente de F_{perm} .

Nos modelos que atribuem os movimentos de dobramento do IPMC à geração de tensões internas oriundas de interações elétricas causadas pela redistribuição de cargas [17], a relaxação reversa é causada pela difusão reversa de cátions. O modelo considera que o mecanismo de condução iônica predominante é a difusão estrutural o que implica que, quando um campo elétrico é aplicado sobre a fase polimérica, os cátions desprendem dos grupos $-SO_3^-$ e migram subitamente em direção ao cátodo sem uma migração expressiva de moléculas de água. Com o transcorrer do tempo, alguns cátions acumulados na região catódica retornam a uma posição de equilíbrio, atraídos pelo forte caráter ácido dos grupos $-SO_3^-$. Assume-se que quanto maior a intensidade do campo elétrico, uma maior quantidade de cátions é atraída pelo cátodo aumentando a quantidade de grupos $-SO_3^-$ livres distribuídos ao longo da fase polimérica. Consequentemente, a difusão reversa dos cátions é mais intensa causando uma relaxação reversa mais acentuada. Esta hipótese também explica porque a relaxação reversa é mais acentuada em amostras de IPMC ativadas com um degrau de tensão de maior magnitude. No entanto, assim como os outros modelos, o retorno dos cátions para uma posição de equilíbrio não explica o mecanismo responsável pela geração de forças negativas em regime permanente.

Estes modelos explicam bem a relação entre a magnitude do degrau de tensão elétrica com a acentuação da relaxação reversa, mas não os mecanismos responsáveis pela geração de forças negativas em regime permanente. Estes modelos relacionam a relaxação reversa à difusão reversa de moléculas de água ou de cátions para uma posição de equilíbrio. Baseadas nestas hipóteses, as moléculas de água ou os cátions podem retornar no máximo até a posição inicial, o que não poderia gerar uma força em regime permanente negativa F_{perm} . É possível explicar a geração de uma força negativa após a relaxação reversa se considerar a difusão reversa tanto das moléculas de água, quanto dos cátions. Neste trabalho é proposto um mecanismo hipotético que é descrito pelas seguintes suposições:

- i. Assume-se que tanto as forças elétricas relacionadas à redistribuição catiônica, como as forças de natureza fluido-mecânica procedente da migração de moléculas de água provocam variações dimensionais dos domínios hidrofílicos.
- ii. Os cátions são atraídos pelo cátodo quando um campo elétrico é ativado sobre a fase polimérica. Assume-se que a quantidade de moléculas de água que o cátion transporta depende da velocidade da migração catiônica, que varia com a intensidade do campo elétrico. Assim, os cátions são capazes de transportar uma quantidade maior de moléculas de água quando a velocidade de migração catiônica é menor;
- iii. Considerando a forte interação entre cátions e os grupos $-SO_3^-$, assume-se que a difusão reversa de cátions ocorre em tempos característicos bem menores que a difusão reversa de moléculas de água que é ativada apenas pela diferença de concentração ao longo da fase polimérica;
- iv. Baseado nos resultados eletromecânicos apresentados na Figura 52 e nos resultados experimentais obtidos por Park et al. [108], discutido anteriormente na seção 2.4.2, a velocidade dos cátions durante a relaxação reversa é mais lenta em comparação com a migração catiônica que ocorre nos instantes iniciais causados pelo campo elétrico;
- v. Portanto, considerando as suposições (ii) e (iv), a quantidade de moléculas de água arrastadas pelos cátions durante o processo de relaxação reversa é maior que a quantidade de moléculas de água arrastada pelos cátions que migraram subitamente nos instantes iniciais pela ação do campo elétrico;
- vi. Consequentemente, considerando as suposições (i) e (v), a força causada pela difusão de moléculas de água é maior durante a relaxação reversa. Como a força

gerada durante a relaxação reversa é maior que a força gerada logo após a ativação do campo elétrico, em regime permanente, a amostra gera uma força maior na direção do cátodo, i.e., $F_{\text{perm}} < 0\text{mN}$;

- vii. Em tempos longos, as moléculas de água que foram arrastadas em direção ao ânodo durante a relaxação reversa se desprendem dos cátions e difundem para uma posição de equilíbrio em direção ao cátodo. Este movimento das moléculas de água gera um acréscimo de força e pôde ser observado experimentalmente em tempos característicos maiores, conforme apresentado na Figura 58. A seta indica um aumento de força em tempos maiores que 75s.

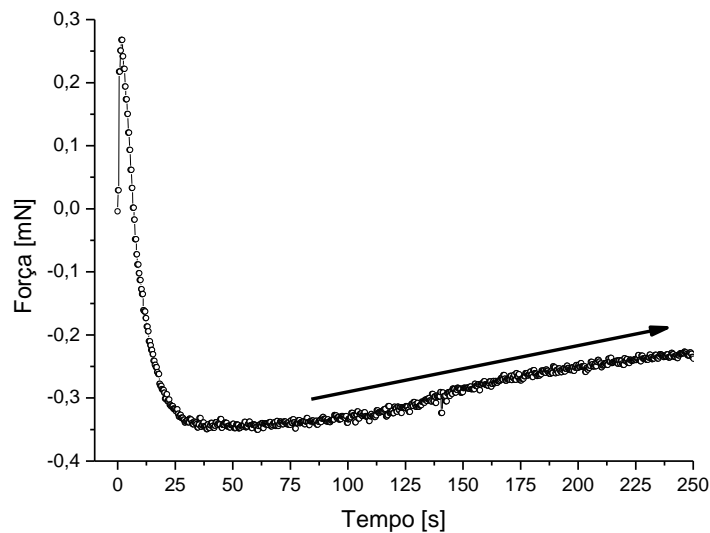


Figura 58: Resposta eletromecânica de uma amostra de IPMC de N-117 e eletrodos de platina, contendo Na^+ , condicionado em $\text{UR}=80\%$, e acionado com $U=2,5\text{V}$.

As ilustrações da Figura 59 apresentam esquematicamente este modelo baseado nestas suposições.

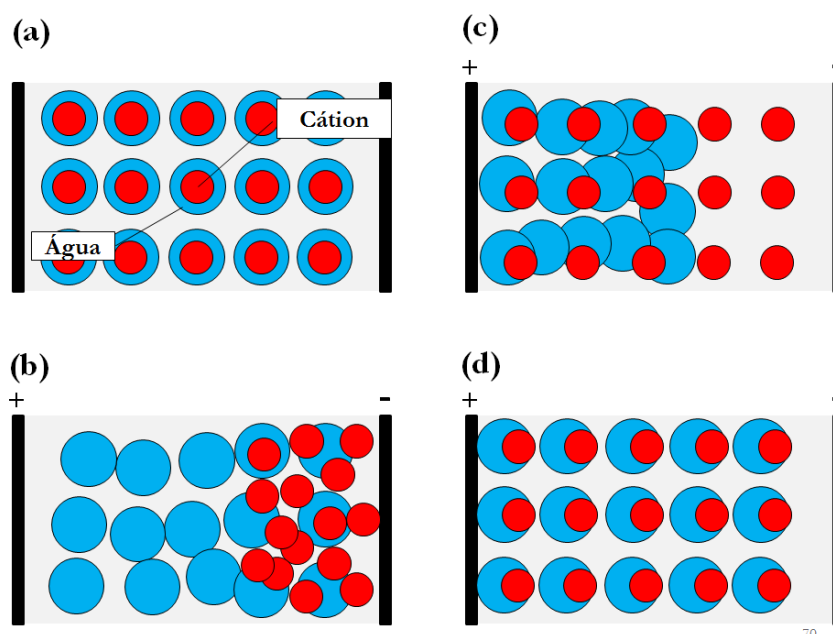


Figura 59: Descrição do modelo eletromecânico baseado nas suposições levantadas a partir dos resultados experimentais: (a) Amostra no estado de equilíbrio onde os cátions estão representados por círculos vermelhos e a água em um tom azul. (b) Após a aplicação de um degrau de tensão elétrica, os cátions migram imediatamente para o cátodo por difusão estrutural, de modo que, praticamente não ocorre a migração de moléculas de água. (c) Os cátions retornam para a posição de equilíbrio vagarosamente por difusão veicular, de modo que, uma quantidade razoável de moléculas de água é arrastada para a região anódica. (d) As moléculas de água retornam vagarosamente para a posição de equilíbrio.

No entanto, este modelo não pôde ser validado devido à dificuldade de comprovar experimentalmente que a quantidade de água transportada depende da velocidade de migração do cátion. Porém, estas suposições são reforçadas na Figura 54 onde é possível comparar o valor da força em regime permanente, F_{perm} , em diferentes condições de umidade. Verificou-se que a F_{perm} das amostras mais hidratadas atingiu valores negativos, enquanto a amostra condicionada em UR=40%, a F_{perm} tende a valores próximos de zero em tempos longos. As amostras condicionadas em atmosferas com UR elevada possuem uma condutividade iônica elevada e todas as suposições discutidas anteriormente podem ser aplicadas para explicar os valores negativos de F_{perm} . As amostras condicionadas em uma atmosfera com baixa UR tais como a condicionada em UR=40%, possuem uma condutividade iônica baixa. Logo, a migração de cátions para o cátodo durante os instantes iniciais em resposta ao campo elétrico, assim como a migração catiônica para o ânodo durante a relaxação reversa, são processos lentos.

Portanto, considerando a suposição (ii), os cátions conseguem arrastar quantidades de moléculas de água principalmente durante os instantes iniciais e durante a relaxação reversa. Consequentemente, considerando a suposição (i), as forças geradas nos dois movimentos também são aproximadamente iguais de modo que a amostra retorna para uma configuração próxima às condições iniciais.

Estas suposições são fortemente dependentes da espécie catiônica. Vários autores notificaram que amostras contendo cátions grandes, tais como TMA^+ , TBA^+ [16], ou líquidos iônicos [34], [35], [37], [96], [105], não realizam movimentos típicos de relaxação reversa. Provavelmente, estes cátions são muito volumosos em comparação aos domínios hidrofílicos diminuindo a condutividade iônica do material. A Figura 57 reforça essa hipótese, a qual compara a quantidade de cargas transportadas entre amostras de IPMC contendo Na^+ e H^+ . Verificou-se que a amostra contendo Na^+ , um cátion maior que H^+ , transportou uma quantidade menor de cargas indicando uma condutividade iônica menor.

5.6.3 – Influência do grau de hidratação sobre o modelo de Bar-Cohen

Com a finalidade de identificar a influência da variação do grau de hidratação da amostra sobre os modelos eletromecânicos já descritos pela literatura, os dados experimentais foram ajustados sobre um modelo proposto por Bar-Cohen. Este modelo é matematicamente simples, conforme descrito na equação (5), na seção 2.3.4 e várias ferramentas computacionais para o ajuste de curva estão disponíveis. Os parâmetros do modelo de Bar-Cohen foram extraídos dos resultados experimentais apresentados nas Figura 52 e Figura 54, as quais investigaram a influência da magnitude do degrau de tensão elétrica e do grau de hidratação da fase polimérica sobre as respostas eletromecânicas de uma amostra de IPMC composto de N-117 e eletrodos de platina contendo Na^+ com espécie catiônica majoritária (Tabela 6).

Tabela 6: Parâmetros do modelo de Bar-Cohen extraídos das respostas eletromecânicas em função do potencial elétrico e da UR da atmosfera de teste.

Voltagem (V)	UR(%)	F_{\max} (mN)	K'_1 ($\frac{mN}{V}$)	K'_2 ($\frac{mN}{V}$)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	R^2
0.5	80	0.031	0.216	-0.078	4.059	4.037	0.9574
1.0		0.087	3.005	-0.219	0.941	22.980	0.9979
1.5		0.167	2.828	-0.149	0.948	17.380	0.9971
2.0		0.227	1.883	-0.174	1.186	13.440	0.9983
2.5		0.268	1.113	-0.138	1.101	7.129	0.9971
0.5	60	0.036	3.240	-0.306	2.276	76.140	0.9944
1.0		0.090	3.998	-0.206	1.635	60.300	0.997
1.5		0.115	6.713	-0.182	0.958	72.370	0.9982
2.0		0.168	4.904	-0.205	0.815	41.840	0.9992
2.5		0.208	4.720	-0.243	0.436	21.200	0.9977
0.5	40	0.016	1.897	-0.337	4.129	185.900	0.9849
1.0		0.059	4.442	-0.264	3.479	208.900	0.9952
1.5		0.098	4.634	-0.178	3.481	204.000	0.9961
2.0		0.135	8.340	-0.310	5.311	562.900	0.9927
2.5		0.121	3.574	-0.448	6.146	321.730	0.999

Verificou-se que o aumento da magnitude da tensão elétrica e do grau de hidratação causou um aumento nos valores de F_{\max} , e uma diminuição em τ_2 . Conforme discutido nas subseções 5.6.1.1 o aumento da intensidade do campo elétrico causa uma redistribuição catiônica mais acentuada ao longo da fase polimérica induzindo mudanças morfológicas mais intensas sobre domínios hidrofílicos, e consequentemente, um aumento de F_{\max} . Além disso, um potencial elétrico maior ativou a difusão reversa de cátions e/ou moléculas de água em tempos característicos menores contribuindo para a diminuição de τ_2 . É possível identificar uma tendência de diminuição de τ_2 com o aumento da voltagem, mas seriam necessários mais pontos para uma análise mais precisa. Conforme discutido na subseção e 5.6.1.2, o aumento do grau de hidratação aumenta a condutividade iônica do Nafion. Consequentemente, com o aumento da mobilidade catiônica, os cátions de Na^+ são redistribuídos ao longo da cadeia polimérica mais facilmente, contribuindo com o aumento de F_{\max} , e em tempos característicos (τ_2) menores.

Os valores de K'_1 , K'_2 e τ_1 não demonstraram uma relação nítida com a magnitude da tensão elétrica e com o grau de hidratação da amostra. Como estes parâmetros dependem do módulo de Young e da capacitância da amostra, conforme apresentado na equação (6), experimentos complementares são necessários para uma análise mais detalhada. K'_2 assumiu valores tipicamente negativos para concordar com a geração de

forças negativas durante o regime permanente. τ_1 ocorre em tempos característico muito pequenos, o que pode ser incompatível com a instrumentação equipada no módulo de testes eletromecânicos. O sistema de aquisição de dados permite uma taxa de amostragem máxima de 5S/s (amostras por segundo) caracterizando um sistema não adequado para análise de eventos que ocorrem em tempos característicos muito pequenos.

5.6.4 – Resposta eletromecânica do IPMC composto de N-117 e eletrodos de platina e prata

A Figura 60 apresenta a resposta eletromecânica de uma amostra de IPMC baseada de N-117 com eletrodos de platina e prata, depositados pelo método proposto pela Preethichandra e Kaneto [28], contendo Na^+ como espécie catiônica majoritária e condicionada em uma atmosfera de UR=80%, ativada com $U=3\text{V}$. A mesma amostra de IPMC foi submetida a 8 ciclos de deformação, uma medida a cada 60 minutos, para garantir a recuperação da matriz polimérica e a uniformidade da distribuição catiônica.

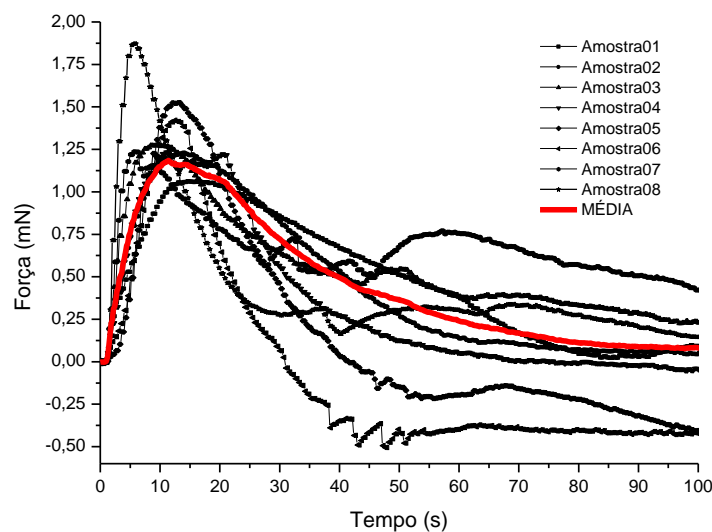


Figura 60: Resposta eletromecânica de uma amostra de IPMC composta de N-117 e eletrodos de platina e prata, contendo Na^+ , e condicionada em UR=80%, ativada com uma tensão de 3V.

Verificou-se que a força máxima gerada por esta amostra é aproximadamente de $F_{\text{max}}=1,5\text{mN}$, o que representa uma força aproximadamente 10 vezes maior que as amostras compostas de N-117 com eletrodos de platina. Além disso, verificou-se que o tempo para atingir F_{max} foi entre 5 e 15 segundos. Apesar do aumento significativo da força e do tempo para iniciar a relaxação reversa em relação às amostras compostas N-117 e eletrodos de platina, observou-se que os resultados não apresentaram uma repetitividade, nem uma reprodutibilidade satisfatória. Além disso, não foi possível depositar eletrodos com uma janela para a passagem do feixe de raios-X adotando este método de preparação de amostras, o que impediu que este material fosse submetido à testes eletro-morfológicos.

6 - CONCLUSÕES

Um estudo sobre a relação das variações morfológicas e o comportamento eletromecânico de compósitos eletroativos compostos de polímero ionomérico e metal foi apresentado. Um procedimento experimental inédito foi desenvolvido para investigar as variações morfológicas da fase polimérica quando um campo elétrico é imposto sobre a amostra de IPMC. As variações morfológicas foram investigadas a partir da análise de uma sequência de padrões de SAXS utilizando luz síncrotron. Com este módulo de testes eletro-morfológicos, foi investigado a influência da magnitude da tensão elétrica aplicada sobre a amostra, e do grau de hidratação da fase polimérica sobre as variações morfológicas de uma amostra de IPMC composto de Nafion N-117. Para estabelecer uma relação entre as variações morfológica e o comportamento eletromecânicos desta amostra de IPMC, um procedimento experimental para medir a geração da força da amostra de IPMC ativado por um estímulo elétrico foi desenvolvido. Com o módulo de testes eletromecânicos, foram investigados os mesmos parâmetros experimentais adotados durante os estudos eletro-morfológicos para fins comparativos.

Os padrões de SAXS na fase de Nafion de uma amostra de IPMC ativado por um degrau de tensão elétrica variam significativamente sobre os picos correlacionados com os domínios hidrofílicos. Neste experimento não foi identificado o pico correlacionado com os cristalitos do Nafion, provavelmente, em função de um espalhamento excessivo de fragmentos de platina formados na janela destinada à passagem do feixe de raios-X sobre os eletrodos. Verificou-se que uma diminuição de intensidade e um pequeno deslocamento para ângulos maiores do pico correlacionado com os domínios hidrofílicos. Este deslocamento de posição sugere que a média dos diâmetros dos domínios hidrofílicos localizados ao longo da espessura da amostra diminuiu. Considerando o modelo morfológico descrito por Schimdt-Rohr e Chen [59], [60], que propõe que o Nafion possui canais hidrofílicos paralelos distribuídos, a diminuição de intensidade do pico correlacionado com os domínios hidrofílicos sugere que a ação do estímulo elétrico esteja causando o enrugamento destes canais.

Investigou-se a influência da magnitude do degrau de tensão, do grau de hidratação da fase polimérica, e da espécie catiônica sobre as respostas eletro-morfológicas e eletromecânicas. Os resultados experimentais obtidos mostraram que:

- O aumento da magnitude do degrau de tensão provoca uma redistribuição catiônica mais acentuada ao longo da fase polimérica. Existem evidências de que algumas moléculas de água presente nos domínios hidrofílicos são arrastadas junto com os cátions que migram para o cátodo. Quanto maior a diferença de concentração de cátions e de moléculas de água ao longo da matriz polimérica, maior as tensões mecânicas que são geradas dentro destes domínios hidrofílicos, que causam variações morfológicas mais intensas. Consequentemente, a amostra gera uma força maior no sentido de dobramento para o ânodo.
- Além disso, quanto mais rápido essa diferença de concentração de cátions e de moléculas de água ao longo da matriz polimérica for estabelecida, a difusão reversa destas espécies ocorre em menores tempos característicos. Consequentemente, a relaxação reversa se torna mais acentuada;
- O aumento do grau de hidratação da amostra provoca um aumento da condutividade iônica do Nafion, de modo a permitir que os cátions migrem com maior facilidade dentro dos domínios hidrofílicos e arrastem uma quantidade maior de moléculas de água. Em consequência dessas modificações, uma quantidade maior de cátions e de moléculas de água provocam uma mudança morfológica mais acentuada, aumentando a força de dobramento em direção do ânodo.
- Além disso, com o aumento da condutividade iônica, a difusão reversa destas espécies ocorre em menores tempos contribuindo para que a relaxação reversa ocorra de maneira mais acentuada;
- Verificou-se que, quanto maior o raio e o número de coordenação do cátion presente na fase polimérica, menor a mobilidade iônica e maior a quantidade de moléculas de água que este consegue arrastar dentro dos domínios hidrofílicos. Logo, mesmo transportando uma quantidade menor de cargas, em função da maior quantidade de moléculas de água que o cátion arrasta, a amostra que contém cátions maiores sofre variações morfológicas mais acentuadas e gera forças maiores no sentido de dobramento do ânodo;
- Além disso, a inserção de cátions maiores causa uma redução de mobilidade dentro da fase polimérica retardando a relaxação reversa. Amostras contendo cátions demasiadamente volumosos, tais como os cátions orgânicos, não manifestam a relaxação reversa, ou apenas ocorrem em tempos característicos muito longos;

- Algumas amostras geraram uma força negativa após a relaxação reversa. Uma hipótese baseada em difusão reversa de cátions e moléculas de água foi apresentada para explicar este resultado;
- Assumindo que a morfologia do Nafion possa ser descrita pelo modelo morfológico de Schimdt-Rohr e Chen, os resultados experimentais apontaram que o aumento do estímulo elétrico causa um enrugamento mais acentuado dos canais ionoméricos;

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Simulações da morfologia do Nafion e ajuste de curvas: Para quantificar as variações morfológicas e confirmar as hipóteses associadas ao enrugamento de canais hidrofílicos, será necessário um estudo envolvendo a simulação de diversas morfologias para o Nafion para identificar qual é mais adequada. Uma vez identificada um modelo morfológico compatível com os dados experimentais, estes devem ser ajustados sobre este modelo para a quantificação da variação morfológica;
- Modificações nos experimentos eletro-morfológicos: Conforme apresentado na Figura 41, os fragmentos de platina depositados dentro da janela sobre os eletrodos para a passagem do feixe de raios-X pôde ter interferido na identificação do pico correlacionado com os cristalitos. Um procedimento de deposição de eletrodos com o uso de máscaras mais eficazes para bloquear a formação de fragmentos de platina dentro da janela é desejável. Além disso, conforme discutido na seção 5.5.5, é desejável uma configuração experimental que permita investigar a variação morfológica em diferentes pontos ao longo da espessura do material. Assim, seria possível estudar isoladamente as variações morfológicas que ocorrem somente sobre a região catódica ou anódica;
- Análise mecânica diferencial (DMA) em função do grau de hidratação: Segundo Nemat-Nasser [17] as propriedades mecânicas do IPMC variam significativamente com a variação do grau de hidratação da fase polimérica. Visando a elaboração de um modelo eletromecânico mais completo, este estudo será indispensável. Além disso, para validar as hipóteses discutidas na seção 5.6.2, será necessário investigar a relação entre a quantidade moléculas de água que os cátions conseguem transportar em função da velocidade de migração;
- Combinação de outras técnicas ao estudo eletromecânico: Assim como foi proposto neste trabalho de combinar o SAXS e a análise eletromecânica, outras técnicas podem ser incorporadas para uma investigação mais detalhada dos fenômenos responsáveis pela deformação do IPMC. Uma técnica interessante é a espectroscopia RAMAN, que é sensível à presença de água e possivelmente permite identificar as interações que os cátions realizam com as moléculas de água presentes dentro dos domínios hidrofílicos. Além disso, esta técnica permite utilizar um feixe

de luz com raio bem pequeno, tornando possível estudar a variação composicional ao longo de diferentes pontos distribuídos no sentido da espessura do material;

- Reformular os procedimentos de preparação de amostras de IPMC com eletrodos de platina e prata adequando estas para testes eletromecânicos com repetitividade satisfatória e viabilizando os testes eletro-morfológicos;
- Estudar alternativas de preparação de amostras, adotando outras bases poliméricas e outros tipos de eletrodos visando o desenvolvimento de novos tipos de IPMC.
- Desenvolvimento de dispositivos mecatrônicos e micro-robôs com movimentos acionados por peças de IPMC.
- Conforme discutido anteriormente, uma tensão elétrica é gerada entre os eletrodos de uma amostra de IPMC, quando deformada. Uma investigação de propriedades vinculadas à capacidade de sensoriamento do IPMC em função do grau de hidratação e espécie catiônica pode contribuir nos estudos dos mecanismos eletromecânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Bar-cohen and O. G. Drive, "Electroactive Polymers (EAP) as actuators for potential future planetary mechanisms," in *NASA/DoD Conference on Evolution Hardware*, 2004, pp. 1–9.
- [2] X. Bao, Y. Bar-Cohen, and S.-S. Lih, "Measurements and Macromodels of Ionomeric Polymer-Metal Composites (IPMC)," in *Smart Structures and Materials*, 2002, vol. 4695, pp. 220–227.
- [3] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, and J. Smith, "Ionic Polymer-MetalComposites (IPMC) As Biomimetic Sensors , Actuators & Artificial Muscles- A Review," *Journal of Smart Materials*, pp. 1–27, 1998.
- [4] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, and J. Smith, "Ionic polymer – metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors , actuators and artificial muscles - a review," *Journal of Smart Materials and structures*, vol. 15, pp. 15–30, 1998.
- [5] L. A. Hirano, M. T. Escote, L. de S. Martins-Filho, G. L. Mantovani, and C. H. Scuracchio, "Development of Artificial Muscles Based on Electroactive Ionomeric Polymer-Metal Composites," *Artificial Organs*, vol. 35, no. 5, pp. 478–483, 2011.
- [6] M. Shahinpoor, "MICROELECTRO-MECHANICS OF IONIC POLYMER GELS AS ARTIFICIAL MUSCLES FOR ROBOTIC APPLICATIONS," in *IEEE International Robotics and Automation Systems*, 1993, pp. 380 – 385.
- [7] K. Kaneto, M. Kancko, Y. Min, and A. G. MacDiarmid, "'Artificial muscle': Electromechanical actuators using polyaniline films," *Journal of Synthetic metals*, vol. 71, pp. 2211–2212, 1995.
- [8] R. Kanno, S. Tadokoro, M. Hattori, T. Takamori, M. Costaftis, and K. Oguro, "Dynamic Model of ICPF (Ionic Conducting Polymer Film) Actuator," in *IEEE International Systems, Man and Cybernetics. Intelligent Systems for the 21st Century.*, 1995, pp. 177–182.
- [9] T. F. Otero and J. M. Sansieña, "Soft and wet conducting polymers for artificial muscles.," *Advanced materials*, vol. 10, no. 6, pp. 491–4, Apr. 1998.
- [10] N. Fujiwara, K. Asaka, Y. Nishimura, and K. Oguro, "Preparation of Gold-Solid Polymer Electrolyte Composites As Electric Stimuli-Responsive Materials," *Chemical of Materials*, vol. 12, pp. 1750–1754, 2000.
- [11] K. Onishi, S. Sewa, K. Asaka, N. Fujiwara, and K. Oguro, "Biomimetic micro actuators based on polymer electrolyte/gold composite driven by low voltage," in *International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 2000, pp. 386–390.

- [12] S. Nemat-nasser and J. Y. Li, "Electromechanical response of ionic polymer-metal composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 7, pp. 3321–3331, 2000.
- [13] S. Tadokoro, S. Yamagami, and T. Takamori, "An Actuator Model of ICPF for Robotic Applications on the basis of physicochemical hypotheses," in *IEEE International Robotics and Automation Systems*, 2000, no. April, pp. 1340–1346.
- [14] S. Tadokoro, M. Fukuhara, Y. Maeba, M. Konyo, and T. Takamori, "A Dynamic Model of ICPF Actuator Considering Ion-Induced Lateral Strain for Molluscan Robotics," in *Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2002, pp. 2010–2017.
- [15] J. Ryu, Younkoo Jeong, Y. Tak, and B. Kim, "A ciliary motion based 8-legged walking micro robot using cast ipmc actuators," in *International Symposium on Micromechatronics and Human Science*, 2002, pp. 85–91.
- [16] Y. Bar-Cohen, X. Bao, S.-S. Lih, K. Bhattacharya, and X. Yu, "Characterization of The Electromechanical Properties of IPMC," in *Material Research Society Symposium*, 2002, vol. 698, pp. 1–6.
- [17] S. Nemat-Nasser, "Micromechanics of actuation of ionic polymer-metal composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 5, pp. 2899–2915, 2002.
- [18] M. Shahinpoor, "Ionic polymer-conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles - a review," *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 2343–2353, 2003.
- [19] J. Jung, B. Kim, Y. Tak, and J.-O. Park, "Undulatory Tadpole Robot (TadRob) using ionic polymer metal composite (IPMC) actuator," in *Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2003, no. October, pp. 2133–2138.
- [20] N. D. Bhat, "MODELING AND PRECISION CONTROL OF IONIC POLYMER METAL COMPOSITE," Texas A&M University, 2003.
- [21] W. Jason, K. J. Kim, and W. Yim, "Aquatic Robotic Propulsor Using Ionic Polymer-Metal Composite Artificial Muscle," in *International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2004, pp. 1269–1274.
- [22] J. W. L. Zhou, H.-Y. Chan, T. K. H. To, K. W. C. Lai, and W. J. Li, "Polymer MEMS Actuators for Underwater Micromanipulation," *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, vol. 9, no. 2, pp. 334–342, Jun. 2004.
- [23] T. F. Otero and M. T. Cortes, "Artificial muscle : movement and position control," *Chemical Communication*, pp. 284–285, 2004.
- [24] Y. Nakabo, T. Mukai, and K. Asaka, "Kinematic Modeling and Visual Sensing of Multi-DOF Robot Manipulator with Patterned Artificial Muscle," in *International Conference on Robotics and Automation*, 2005, no. April, pp. 4315–4320.

- [25] J. Rossiter, B. Stoimenov, Y. Nakabo, and T. Mukai, "Three-phase Control for Miniaturization of a Snake-like Swimming Robot," in *International Conference on Robotics and Biomimetics*, 2006, pp. 1215–1220.
- [26] K. Takagi, M. Yamamura, Z. Luo, M. Onishi, S. Hirano, K. Asaka, and Y. Hayakawa, "Development of a Rajiform Swimming Robot using Ionic Polymer Artificial Muscles," in *International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2006, pp. 1861–1866.
- [27] M.-J. Lee, S.-H. Jung, S. Lee, M.-S. Mun, and I. Moon, "Control of IPMC-based Artificial Muscle for Myoelectric Hand Prosthesis," in *International Conference on Biomedical Robotics*, 2006, p. 6.
- [28] D. M. G. Preethichandra and K. Kaneto, "An Easy Fabrication Method for Artificial Muscles and Bending Curvature Sensors Using Ionic Polymer Metal Composites," in *International Conference on Industrial and Information Systems*, 2006, no. August, pp. 8–11.
- [29] N. N. Pak, S. Scapellato, G. La Spina, G. Pernorio, A. Menciassi, P. Dario, S. Superiore, and S. Anna, "Biomimetic Design of a Polychaete Robot Using IPMC Actuator," in *International Conference on Biomedical Robotics*, 2006, pp. 666–671.
- [30] N. Kamamichi, M. Yamakita, and K. Asaka, "A snake-like swimming robot using IPMC actuator/sensor," in *IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 2006, no. May, pp. 1812–1817.
- [31] X. Tan, D. Kim, N. Usher, D. Laboy, J. Jackson, A. Kapetanovic, J. Rapai, B. Sabadus, and X. Zhou, "An Autonomous Robotic Fish for Mobile Sensing," in *International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2006, pp. 5424–5429.
- [32] S. Guo, L. Shi, X. Ye, and L. Li, "A New Jellyfish Type of Underwater Microrobot," in *International Conference on Mechatronics and Automation*, 2007, pp. 509–514.
- [33] P. S. Ashley, "Músculos Artificiais," *Scientifi American (Brasil)*, p. 8, 2007.
- [34] K. Kikuchi and S. Tsuchitani, "Nafion based polymer actuators with ionic liquids as solvent incorporated at room temperature," *Journal od Applied Physics*, vol. 106, p. 053519 (1–8), 2009.
- [35] K. Kikuchi, T. Sakamoto, S. Tsuchitani, and K. Asaka, "Comparative study of bending characteristics of ionic polymer actuators containing ionic liquids for modeling actuation," *Journal of Applied Physics*, vol. 073505, pp. 1–11, 2011.
- [36] K. Asaka, Y. Nakabo, T. Muka, and Z. W. Luo, "Response Function of Polymer Electrolyte Actuators," in *SICE Annual Conference in Fukui*, 2003, pp. 1666–1669.

- [37] B. J. Akle, M. D. Bennett, and D. J. Leo, "High-strain ionomeric – ionic liquid electroactive actuators," *Sensors & Actuators: A. Physical*, vol. 126, pp. 173–181, 2006.
- [38] C. Bonomo, C. Del Negro, L. Fortuna, and S. Graziani, "Characterization of IPMC strip sensorial properties: preliminary results," in *International Symposium on Circuits and Systems*, 2003, pp. 816–819.
- [39] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, and S. Graziani, "A sensor-actuator integrated system based on IPMCs," in *Sensors, 2004. Proceedings of IEEE*, 2004, pp. 489–492.
- [40] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, "A Method to Characterize IPMC Membrane Sensor," in *Instrumentation and Measurement Technology Conference - IMTC*, 2005, no. May, pp. 17–19.
- [41] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, and S. Graziani, "A Circuit to Model the Electrical Behavior of an Ionic Polymer-Metal Composite," *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, vol. 53, pp. 338–350, 2006.
- [42] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, "Improved Frequency Investigation of IPMC Based Sensors," in *Instrumentation and Measurement technology conference*, 2006, no. April, pp. 2338–2341.
- [43] C. Bonomo, P. Brunetto, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, "A Tactile Sensor for Biomedical Applications Based on IPMCs," *IEEE Sensors Journal*, vol. 8, pp. 1486–1493, 2008.
- [44] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, "A resonant force sensor based on ionic polymer metal composites," *Smart Materials and Structures*, vol. 17, p. 13, 2008.
- [45] S. Nemat-nasser and C. W. Thomas, "Ionomeric Polymer-Metal Composites," in *Electroactive Polymer Actuators as Artificial Muscles*, Y. Bar-Cohen, Ed. 2004, pp. 171–230.
- [46] T. D. Gierke and W. Y. Hsu, "Ion Transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 13, pp. 307–326, 1983.
- [47] T. Kyu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg, "Dynamic mechanical studies of partially ionized and neutralized Nafion polymers," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 61, pp. 680 – 687, 1983.
- [48] H. D. Bale and P. W. Schmidt, "Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties," *Physical Review Letters*, vol. 53, pp. 596–599, 1984.

- [49] R. B. Moore and C. R. Martin, "Chemical and Morphological Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomers," *Macromolecules*, vol. 21, pp. 1334–1339, 1988.
- [50] S. helena de Almeida and Y. Kawano, "ULTRAVIOLET-VISIBLE SPECTRA MEMBRANE OF NAFION," *Europe*, vol. 33, no. 8, pp. 1307–1311, 1997.
- [51] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution," *Polymer*, vol. 41, pp. 5829–5838, 2000.
- [52] H. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, "Nano structure of NAFION : a SAXS study," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 1559–1563, 2001.
- [53] K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of Understanding of Nafion," *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4535–4585, 2004.
- [54] K. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, "Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications : Simulations , Elementary Reactions , and Phenomenology," *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4637–4678, 2004.
- [55] F. Bauer, S. Denneler, and M. Willert-Porata, "Influence of Temperature and Humidity on the Mechanical Properties of Nafion 117 Polymer Electrolyte Membrane," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 43, pp. 786–795, 2004.
- [56] K. A. Page, K. M. Cable, and R. B. Moore, "Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 6472–6484, 2005.
- [57] P. W. Majsztrik, M. B. Satterfield, A. B. Bocarsly, and J. B. Benziger, "Water sorption , desorption and transport in Nafion membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 301, pp. 93–106, 2007.
- [58] G. J. Elfring, "Thermodynamics of Sorption and Distribution of Water in Nafion," University of Victoria, 2007.
- [59] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, "Parallel cylindrical water nanochannels in the Nafion fuel cell membrane (Supplementary material)," *Nature materials*, pp. 1–15, 2007.
- [60] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, "Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes.," *Nature materials*, vol. 7, no. 1, pp. 75–83, Jan. 2008.
- [61] C. E. Perles, "Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, pp. 281–288, 2008.

- [62] B. Loppinet and G. Gebel, "Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 101, pp. 1884–1892, 1997.
- [63] G. Karimi and X. Li, "Electroosmotic flow through polymer electrolyte membranes in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 140, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2005.
- [64] K. Schmidt-Rohr, "Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 40, no. 1, pp. 16–25, Jan. 2007.
- [65] J. Chou, E. W. Mcfarland, and H. Metiu, "Electrolithographic Investigations of the Hydrophilic Channels in Nafion Membranes," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 109, pp. 3252–3256, 2005.
- [66] R. Kanno, S. Tadokoro, T. Takamori, and M. Hattori, "Linear Approximate Dynamic Model of ICPF (Ionic Conducting Polymer Gel Film) Actuator," in *IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 1996, no. April, pp. 219–225.
- [67] R. Kanno, S. Tadokoro, T. Takamori, and K. Oguro, "3-Dimensional Dynamic Model of Ionic Conducting Polymer Gel Film (ICPF) Actuator," in *International Conference on Systems Man and Cybernetics Information Intelligence and Systems*, 1996, pp. 2179–2184.
- [68] R. Kanno, S. Tadokoro, T. Takamori, and K. Oguro, "Modeling of ICPF (Ionic Conducting Polymergel Film) Actuator (3rd Report)," *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series*, vol. 63, pp. 157–162, 1997.
- [69] K. Bhattacharya, J. Li, and Y. Xiao, "Electro-mechanical models for optimal design and effective behavior of electro-active polymers (Chapter 4.3)," in *Electroactive Polymer Actuators as Artificial Muscles*, 2001, pp. 1–17.
- [70] S. Nemat-nasser and S. Zamani, "Experimental Study of Nafion- and Flemion-based Ionic Polymer- metal Composites (IPMCs) with Ethylene Glycol as Solvent," *Smart Structures and Materials*, vol. 5051, pp. 1–12, 2003.
- [71] N. D. Bhat and W. Kim, "Precision Position Control of Ionic Polymer Metal Composite," in *American Control Conference*, 2004, pp. 740–745.
- [72] Z. Chen, X. Tan, and M. Shahinpoor, "Quasi-static Positioning of Ionic Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuators," in *International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*, 2005, pp. 24–28.
- [73] J. Ho, J. Hoon, J. Nam, H. Choi, K. Jung, J. Wook, Y. Kwan, K. Jin, and Y. Tak, "Water uptake and migration effects of electroactive ion-exchange polymer metal composite (IPMC) actuator," *Sensors & Actuators: A. Physical*, vol. 118, pp. 98–106, 2005.

- [74] S. Nemat-Nasser and S. Zamani, "Effect of solvents on the chemical and physical properties of ionic polymer-metal composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 104902(1–17), 2006.
- [75] S. Nemat-nasser and Y. Wu, "Comparative experimental study of ionic polymer – metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 5255–5267, 2008.
- [76] P. J. C. Branco, B. Lopes, and J. A. Dente, "Nonuniformly Charged Ionic Polymer - Metal Composite Actuators: Electromechanical Modeling and Experimental Validation," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, pp. 1105–1113, 2012.
- [77] V. Vunder, A. Punning, and A. Aabloo, "Mechanical interpretation of back-relaxation of ionic electroactive polymer actuators," *Smart Materials and Structures*, vol. 21, p. 115023, Nov. 2012.
- [78] P. J. C. Branco and J. A. Dente, "Derivation of a continuum model and its electric equivalent-circuit representation for ionic polymer - metal composite (IPMC) electromechanics," *Smart Materials and Structures*, vol. 15, pp. 378–392, 2006.
- [79] K. J. Kim and S. Tadokoro, *Electroactive Polymers for Robotic Applications*. Springer, 2007, p. 287.
- [80] Y. Kaneda, N. Kamamichi, M. Yamakita, K. Asaka, and Z. W. Luo, "Control of Linear Artificial Muscle Actuator Using IPMC," in *SICE Annual Conference*, 2003, pp. 1650–1655.
- [81] C. S. Kothera and D. J. Leo, "Position Control of a Square-plate Ionic Polymer," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 18, pp. 219–234, 2007.
- [82] M. Yamakita, N. Kamamichi, T. Kozuki, and K. Asaka, "A snake-like swimming robot using IPMC actuator and verification of doping effect," *2005 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pp. 2035–2040, 2005.
- [83] Z. Chen, D. R. Hedgepeth, and X. Tan, "A Nonlinear , Control-oriented Model for Ionic Polymer-Metal Composite Actuators," in *IEEE Conference on Decision and Control*, 2008, pp. 1851–1856.
- [84] Z. Chen, S. Shatara, and X. Tan, "Modeling of Biomimetic Robotic Fish Propelled by An Ionic Polymer – Metal Composite Caudal Fin," *IEEE Transactions on Mechatronics*, vol. 15, pp. 448–459, 2010.
- [85] P. Arena, C. Bonomo, L. Fortuna, and M. Frasca, "Electro-Active Polymers as CNN Actuators for Locomotion Control," in *International Symposium on Circuits and Systems*, 2002, pp. 281–284.

- [86] W. Yim, M. Trabia, J. Renno, J. Lee, and K. Kim, "Dynamic Modeling of Segmented Ionic Polymer Metal Composite (IPMC) Actuator," in *International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2006, pp. 5459–5464.
- [87] H. Lin, B. Fang, M. Ju, and C. K. Lin, "Control of Ionic Polymer-Metal Composites for Active Catheter Systems via Linear Parameter-Varying Approach," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 20, pp. 273–282, 2009.
- [88] H. Nakadoi, A. Sera, M. Yamakita, K. Asaka, Z. Luot, and K. Ito, "Integrated Actuator-Sensor System on Patterned IPMC Film Consideration of Electric Interference," in *International Conference on Mechatronics*, 2007, no. May, pp. 8–10.
- [89] H. Nakadoi, D. Sobey, M. Yamakita, and T. Mukai, "Liquid environment-adaptive IPMC fish-like robot using extremum seeking feedback," in *International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2008, pp. 3089–3094.
- [90] H. M. La and W. Sheng, "Robust Adaptive Control with Leakage Modification for a Nonlinear Model of Ionic Polymer Metal Composites (IPMC)," in *International Conference on Robotics and Biomimetics*, 2009, pp. 1783–1788.
- [91] B. G. L. T. Samaranayake, D. M. G. Preethichandra, A. M. U. S. K. Alahakoon, and K. Kaneto, "Modeling Simulation and Design of Ionic Polymer Metal Composite Soft Actuators," in *International Conference on Industrial and Information Systems*, 2007, no. August, pp. 8–11.
- [92] B. G. L. T. Samaranayake, D. M. G. Preethichandra, A. M. U. S. K. Alahakoon, and K. Kaneto, "Bending Curve Modeling of Ionic Polymer Metal Composites in Soft Actuator Applications," in *Instrumentation and Measurement technology conference*, 2007, pp. 1–5.
- [93] X. Wang, I. Oh, and T. Cheng, "Mechanical Model and Analysis of Ionic Polymer Metal Composites Biomimetic Actuators," in *World Congress on Intelligent and Automation*, 2008, pp. 4751–4756.
- [94] Z. Chen and X. Tan, "A Control-Oriented and Physics-Based Model for Ionic Polymer – Metal Composite Actuators," *Transactions on mechatronics*, vol. 13, pp. 519–529, 2008.
- [95] S. Tadokoro, T. Murakami, S. Fuji, R. Kanno, M. Hattori, T. Takamori, and K. Oguro, "An Elliptic Friction Drive Element Using ICPF Actuator," *IEEE Control Systems*, vol. 17, no. 3, pp. 60–68, 1996.
- [96] B. J. Akle, D. J. Leo, M. A. Hickner, and J. E. Mcgrath, "Correlation of capacitance and actuation in ionomeric polymer transducers," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 3715–3724, 2005.

- [97] L. Dai, Y. Zhang, H. Zhou, L. Li, and H. Duan, "Preparation of a New Ionic Polymer-metal Composite," in *Nano/micro Engineered and Molecular Systems*, 2007, pp. 50–54.
- [98] K. Kikuchi, M. Miwa, and S. Tsuchitani, "Evaluation of basic operating characteristics of ion conductive polymer actuator using ionic liquid," in *SICE Annual Conference*, 2008, pp. 1092–1095.
- [99] T. Kobayashi and M. Omiya, "Deformation behaviors of ionic-polymer–metal composite actuator with palladium electrodes for various solvents, temperatures, and frequencies," *Smart Materials and Structures*, vol. 21, p. 105031, Oct. 2012.
- [100] A. V Anantaraman and C. L. Gardner, "Studies on ion-exchange membranes . Part 1 . Effect of humidity on the conductivity of Nafion," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 414, pp. 115–120, 1996.
- [101] S. K. Young, S. F. Trevino, and N. C. B. Tan, "Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Structural Changes in Nafion Membranes Induced by Swelling with Various Solvents," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 40, pp. 387–400, 2002.
- [102] M.-H. Kim, C. J. Glinka, and R. N. Carter, "In situ vapor sorption apparatus for small-angle neutron scattering and its application," *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, no. 11, p. 113904, 2005.
- [103] M.-H. Kim, C. J. Glinka, S. a. Grot, and W. G. Grot, "SANS Study of the Effects of Water Vapor Sorption on the Nanoscale Structure of Perfluorinated Sulfonic Acid (NAFION) Membranes," *Macromolecules*, vol. 39, no. 14, pp. 4775–4787, Jul. 2006.
- [104] P. Brunetto, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, "Static and Dynamic Characterization of the Temperature and Humidity Influence on IPMC Actuators," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 59, pp. 893–908, 2010.
- [105] M. D. Bennett and D. J. Leo, "Ionic liquids as stable solvents for ionic polymer transducers," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 115, no. 1, pp. 79–90, Sep. 2004.
- [106] B. Lopes and P. J. C. Branco, "Ionic Polymer Metal-Composite (IPMC) Actuators : Augmentation of Their Actuation Force Capability," in *IEEE Industrial Electronics*, 2009, pp. 1180–1184.
- [107] J. Barramba, J. Silva, and P. J. C. Branco, "Evaluation of dielectric gel coating for encapsulation of ionic polymer – metal composite (IPMC) actuators," *Sensors & Actuators: A. Physical*, vol. 140, pp. 232–238, 2007.
- [108] I. Park, S. Kim, D. Pugal, L. Huang, S.-W. Tam-Chang, and K. J. Kim, "Visualization of the cation migration in ionic polymer-metal composite under an electric field," *Applied Physics Letters*, vol. 96, pp. 4–6, 2010.

- [109] K. Kikuchi and S. Member, "Formation of Patterned Electrode in Ionic Polymer-Metal Composite using Dry Film Photoresist," *IEEJ Transaction on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 3, pp. 452–454, 2008.
- [110] T. Nakamura, T. Ihara, T. Horiuchi, T. Mukai, and K. Asaka, "Measurement and Modeling of Electro-Chemical Properties of Ion Polymer Metal Composite by Complex Impedance Analysis," *SICE Journal of Control, Measurement and System Integration*, vol. 2, pp. 373–378, 2009.
- [111] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, "X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 54, no. 2, pp. 181–342, 1994.
- [112] N. D. Cogger and N. J. Evans, "An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement," 1999.
- [113] P. J. James, J. A. Elliott, T. J. McMaster, J. M. Newton, M. S. Elliott, S. Hanna, and M. J. Miles, "Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering," *Journal of Materials Science*, vol. 5, pp. 5111–5119, 2000.
- [114] I. D. Product, "General Information on Nafion Membrane for Electrolysis." DuPont, p. 8, 2002.
- [115] S. H. De Almeida and Y. Kawano, "THERMAL BEHAVIOR OF NAFION MEMBRANES," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 58, pp. 569–577, 1999.
- [116] G. Lage, G. Delgado, and Y. Kawano, "Vibrational and thermal characterization of Nafion membranes substituted by alkaline earth cations," *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 1309–1316, 2004.
- [117] I.-S. Park, S.-M. Kim, and K. J. Kim, "Mechanical and thermal behavior of ionic polymer-metal composites: effects of electroded metals," *Smart Materials and Structures*, vol. 16, pp. 1090–1097, Aug. 2007.
- [118] J. Ilavsky and P. R. Jemian, "Irena SAS modeling macros manual," vol. 42, no. August. p. 184, 2012.
- [119] G. Beaucage, "Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 28, pp. 717–728, 1995.
- [120] G. Beaucage, "Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 29, no. 2, pp. 134–146, Apr. 1996.
- [121] T. Yamaue, H. Mukai, K. Asaka, and M. Doi, "Electrostress Diffusion Coupling Model for Polyelectrolyte Gels," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 1349–1356, 2005.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

RESUMOS

- O trabalho intitulado “Desenvolvimento de músculos artificiais compostos de IPMC”, apresentado em uma sessão oral no 2º Encontro Nacional de Engenharia Biomecânica - 2º ENEBI, realizado na cidade de Florianópolis - SC. Trata-se de um trabalho de divulgação, o qual contemplou uma revisão geral sobre o assunto e os principais desafios.
- O resumo intitulado “Development of actuators based on ionomeric polymer-metal composites applied to robotic and bioengineering” foi apresentado numa sessão de pôster no 4º International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures - IV ISAMN, realizado na cidade de Santo André - SP. Neste trabalho foi contemplada uma revisão sobre os principais métodos de síntese de amostras de IPMC e resultados preliminares de testes de deformação quando submetidos a um campo elétrico.
- O resumo expandido intitulado “Desenvolvimento de uma instrumentação com temperatura e umidade controlada para análise morfológica por SAXS de compósitos eletroativos em função da tensão elétrica” foi apresentado em uma seção de pôster na 21ª reunião de usuários do LNLS – 21ª RAU, realizado em Campinas. Trata-se de um evento para apresentar resultados obtidos nos projetos submetidos às linhas de luz do LNLS. Neste evento, foi discutido novas possibilidades e funcionalidade que podem ser integradas às análise morfológicas do IPMC.
- O resumo expandido intitulado “Morphological characterization using small angle x-ray scattering of ionomeric polymer metal composites applied on the development of artificial muscles” foi submetido e aceito para apresentação em pôster no 27º Congresso internacional do PPS (Polymer Processing Society (apresentado em Marrocos, nos dias 10 a 14 de maio).
- O resumo expandido intitulado “Electro-morphological characterization of actuators based on ionomeric polymer-metal composites (IPMC)” foi submetido e aceito para apresentação na forma de pôster no 6º World Congresso of Biomimetic, Artificial Muscles and Nano-Bio, apresentado em Cergy - França, nos dias 25 a 27 de outubro de 2011).

- O resumo expandido intitulado “Estudo eletro-morfológico de compósitos eletroativos compostos de Nafion” foi apresentado em uma seção oral na 23ª reunião de usuários do LNLS – 23ª RAU, realizado em Campinas. Trata-se de um evento para apresentar resultados obtidos nos projetos submetidos às linhas de luz do LNLS. Neste evento, foi discutido novas possibilidades e funcionalidade que podem ser integradas às análise morfológicas do IPMC.

TRABALHOS COMPLETOS

- O trabalho intitulado “Síntese e caracterização de um compósito eletroativo composto de PEM e eletrodos de platina/prata aplicados a músculos artificiais” foi apresentado em uma sessão de pôster no 6o Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais – 6º COLAOB, sediado na cidade de Gramado - RS. Este trabalho discutiu uma perspectiva do uso de IPMC em aplicações de biomimetismo e órgãos artificiais. Vale salientar que o trabalho foi premiado como melhor apresentação de pôster do evento.
- O trabalho intitulado “Desenvolvimento de um propulsor robótico inspirado em anuros composto de compósito eletroativo de polímero iônico e metal” foi submetido e aceito no Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2010, na cidade de Campina Grande - PB. O trabalho não foi apresentado, pois o evento coincidiu com a data do COLAOB.
- O trabalho intitulado “Desenvolvimento de músculos artificiais compostos de polímeros eletroativos” foi submetido e aceito para apresentação na forma de pôster no 11º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol 2011, na cidade de Campos do Jordão entre os dias 16 a 20 de outubro de 2011.
- O trabalho intitulado “Desenvolvimento de um propulsor aquático biomimético composto de IPMC” foi desenvolvido em conjunto com os alunos de iniciação científica Alessandra Moraes e Júlio Carvalho e apresentado em uma sessão oral pelos mesmos no Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2012, na cidade de São Luis – MA, entre os dias 31 e 3 de agosto de 2012;
- O trabalho intitulado “Caracterização de compósitos eletroativos compostos em polímero iônico e metal para o desenvolvimento de um propulsor aquático de duas juntas” foi desenvolvido em conjunto com a aluna de iniciação científica Alessandra Moraes e apresentado em uma sessão oral pela mesma no Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2012, na cidade de São Luis – MA, entre os dias 31 e 3 de agosto de 2012;

TRABALHOS COMPLETOS EM PERIÓDICOS

- O trabalho intitulado “Development of artificial muscles based on electroactive ionomeric polymer-metal composites” foi publicado na edição de maio do periódico “Artificial Organs” [5]. Este trabalho apresenta uma visão geral de como os IPMCs podem ser aplicados em dispositivos médicos e biomecânicos, a partir de resultados morfológicos e eletromecânicos.

TRABALHOS EM DESENVOLVIMENTO

- O trabalho intitulado “Development of an experimental apparatus for SAXS to electro-morphological characterization of ionomeric polymer metal composites” está em fase de revisão e discussões finais com os colaboradores da Universidade de Wakayama, Japão. Previsão de submissão para início do segundo semestre de 2013;
- O trabalho intitulado “Development of an experimental apparatus for electromechanical characterization to electro-morphological characterization of ionomeric polymer metal composites equipped with relative humidity control” está em fase de revisão e discussões finais com os colaboradores da Universidade de Wakayama, Japão. Previsão de submissão para meados o segundo semestre de 2013;

ANEXO A: Desenvolvimento de um protótipo de um atuador tolerante a falhas e composto de compósitos de polímero iônico e metal

O texto em anexo apresenta um artigo apresentado no congresso latino americano de órgãos artificiais e biomateriais (COLAOB). O artigo discute uma perspectiva de um atuador robótico tolerante a falhas e composto de IPMC.



DESENVOLVIMENTO DE UM ATUADOR TOLERANTE A FALHAS BASEADO EM MULTIFILAMENTOS DE UM COMPÓSITO POLIMÉRICO ELETROATIVO

Laos A. Hirano, Carlos H. Scuracchio, Gerson L. Mantovani, Luiz S. Martins-Filho,
Alessandra Moraes, Júlio C. Paiva

Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas-CECS, Universidade Federal Do ABC-
UFABC
E-mail: laos.hirano@ufabc.edu.br

Resumo: Este trabalho encontra-se no contexto das pesquisas envolvendo materiais que podem ser aplicados na construção de músculos artificiais. Estes atuadores especiais são desenvolvidos com o objetivo de reproduzir os movimentos complexos realizados pelos músculos biológicos, visando uma melhor adaptação na execução de tarefas e a otimização no consumo de energia. Além disso, os músculos biológicos são baseados de vários filamentos contráteis empilhados. Esta configuração permite que, no caso de falha de acionamento de um filamento, outros elementos adjacentes supram a ausência deste, caracterizando uma configuração tolerante a falhas. Esta característica é desejável no desenvolvimento de atuadores robóticos e músculos artificiais. Este artigo apresenta resultados preliminares de experimentos eletromecânicos de um atuador, tipo músculo artificial, constituído de múltiplos filamentos de um compósito eletroativo baseado de Nafion e platina. Os filamentos foram controlados individualmente com o propósito de simular falhas parciais do atuador durante os experimentos eletromecânicos. O protótipo mostrou-se tolerante a falhas, porém possui limitações em relação ao tempo de atuação e força máxima gerada. Uma reflexão sobre a sua aplicabilidade em dispositivos mecatrônicos, tais como os músculos artificiais concluem o texto.

Palavras-chaves: Músculos artificiais, Polímeros eletroativos, Compósitos de polímero ionomérico e metal

1. INTRODUÇÃO

O presente artigo apresenta o desenvolvimento de um atuador flexível, miniaturizável e tolerante a falhas a partir de um compósito eletroativo baseado de polímero ionomérico e metal como elemento ativo do dispositivo. Os resultados deste trabalho compõe parte de um projeto que tem como objetivo o desenvolvimento de músculos artificiais. Nos trabalhos anteriores [1-3] foi discutido sobre a dificuldade de reproduzir os movimentos suaves e complexos realizados pelos membros de alguns seres vivos utilizando dispositivos de acionamento tradicionais, tais como um conjunto baseado de motores elétricos, juntas e engrenagens. Considerando um membro que consegue executar movimentos com vários graus de liberdade, a reprodução deste

movimento exige um número demasiado grande de atuadores posicionados bem próximos um do outro. No entanto, tais sistemas são rígidos, estruturalmente complexos, inviáveis a miniaturização e susceptíveis a falhas mecânicas críticas que podem corromper o funcionamento de todo atuador [1-4]. Considerando o desenvolvimento de instrumentos cirúrgicos e músculos artificiais, é desejável o desenvolvimento de atuadores que sejam flexíveis, tolerantes a falhas e miniaturizáveis. Ainda considerando o problema da estética de membros artificiais, é desejável que este atuador realize movimentos suaves e semelhantes aos membros biológicos.

Este artigo apresenta um atuador baseado de multifilamentos de compósitos de polímero iônico e metal (IPMC, do inglês *Ionomeric Polymer Metal Composites*). Os IPMCs são compostos por uma membrana fina de um polímero iônico, com espessuras usuais de 200µm, cobertos em ambos os lados por camadas metálicas com 5µm a 10µm de espessura para formar eletrodos. Estes pertencem ao grupo dos polímeros eletroativos (EAP, do inglês *EletroActive Polymers*), materiais compósitos que modificam a sua forma/tamanho em resposta a um estímulo elétrico. Os resultados experimentais apresentados neste artigo são referentes a um IPMC com base polimérica de Nafion® e eletrodos de platina. Este material é leve, flexível e realiza movimentos de dobramento eficientes quando ativados com tensões entre 1 e 5V. De acordo com o tamanho, condições de hidratação, tipo de cátion móvel e a tensão aplicada, são possíveis realizar movimentos com elevados ângulos de deflexão mesmo em pequenas escalas [1-5]. A Fig. 1 apresenta uma amostra de IPMC ativada com uma tensão 2,1V em função do tempo [1,3]. Considerando estas características, é possível empilhar vários elementos de IPMC em pequena escala para executar o movimento de uma junta em comum. Nessa configuração, caso um dos elementos de IPMC venha a falhar por colapso, outros filamentos adjacentes podem suprir a ausência deste, caracterizando um atuador tolerante a falhas.

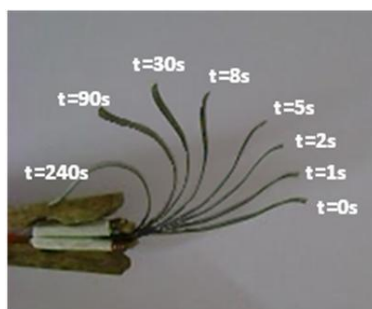


Figura 1: Deformação observada na amostra e IPMC em função do tempo [1,3].

O Nafion® apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos com cadeia principal de composição semelhante ao politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon®), permitindo uma organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. Grupos laterais de éter perfluorados terminadas com um grupo sulfônico se organizam na forma de aglomerados iônicos na presença de água. Estas estruturas formam canais hidrofílicos aos quais são responsáveis pela elevada condutividade iônica do Nafion® [1,6-8]. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos do IPMC, um campo elétrico é ativado sobre a parcela polimérica, os cátions presentes nos canais hidrofílicos são atraídos em direção do cátodo. Estes cátions arrastam moléculas de água solvatadas criando um gradiente de concentração de água entre as faces do IPMC. Aos poucos, a face voltada para o cátodo, que possui maior concentração de água, sofre uma expansão, enquanto o ânodo, com menor concentração de água, sofre

uma contração. Esta mudança de volumes resulta no dobramento do material para o sentido do ânodo [1-5]. A Figura 2 apresenta um esquema desse fenômeno.

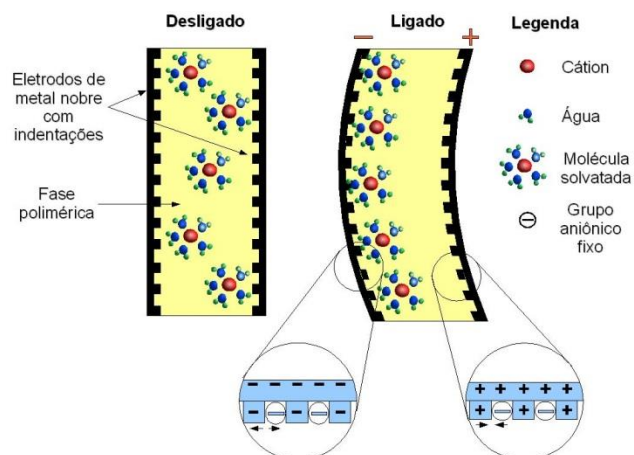


Fig. 2: Mecanismo de deformação de IPMCs [1]

A título de informação²⁰, os IPMCs também podem ser utilizados como sensor de deformação. Quando uma deformação é imposta sobre uma amostra de IPMC, a expansão de um lado e contração de outro faz os cátions móveis se deslocar para o lado de menor densidade de cargas. Uma corrente iônica associada ao movimento destes cátions gera uma tensão que atenua conforme os íons são reacomodados a uma nova posição eletricamente neutra [9].

O presente artigo apresenta um estudo eletromecânico de um músculo artificial baseados de três elementos IPMC posicionados paralelamente. O texto apresenta detalhes construtivos do dispositivo mecatrônico e resultados preliminares de caracterização eletromecânica do atuador. Uma discussão sobre os resultados preliminares e uma reflexão sobre as próximas etapas da pesquisa concluem o texto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de IPMC foram preparadas conforme os passos descritos na referência [1-3,10]. Membranas de Nafion N1110 com um tamanho de 30mm x 8mm x 254µm foram lixadas e lavadas com ácido com o objetivo de ativas os canais hidrofílicos e facilitar a adsorção dos íons metálicos que formarão os eletrodos. As membranas foram mergulhadas em uma solução de sal de complexo de amino platina para realizar a adsorção de íons Pt^{+2} pela membrana. As membranas encharcadas de íons de Pt^{+2} foram mergulhada em uma solução contendo borohidreto de sódio ($NaBH_4$) para promover a redução do Pt^{2+} os quais formaram os eletrodos.

O protótipo do atuador é baseado de três filamentos de IPMC fixadas paralelamente. Uma das extremidades do atuador foi fixada na forma de cantilever em uma estrutura que possui terminais elétricos que permitem ativar os filamentos individualmente. A Fig. 3 apresenta o protótipo. O objetivo deste experimento é estudar a variação da força gerada pelo atuador em função da tensão aplicada e da quantidade de filamentos ativos. Alguns filamentos foram desativados durante os experimentos com a finalidade de simular falhas. Apesar do movimento de dobramento eficiente com elevadas deflexões que uma amostra de IPMC pode realizar quando ativado com tensões abaixo de 5V, a força gerada é bem pequena. Logo, o empilhamento destes

²⁰ Este estudo não faz parte deste projeto.

elementos miniaturizados tem como objetivo, além da integração de um atuador tolerante a falhas, o aumento de força do atuador.

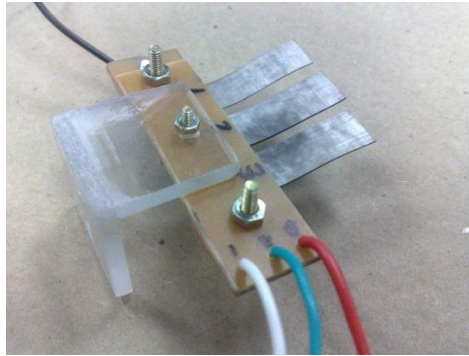


Fig. 3: Atuador com múltiplos filamentos de IPMC.

A extremidade livre do atuador foi fixada no êmbolo de uma célula de carga de 100N, com ponte integrada, modelo SLC-250g da Chantillon. O sinal elétrico proveniente da célula de carga foi tratado e amplificado por um módulo de aquisição de dados de 24 bits, modelo NI-9219 da National Instruments. O sinal elétrico para controlar o movimento do atuador foi gerado por um módulo de geração de sinal analógico de 16 bits, modelo NI-9263 da National Instruments. O controle da geração de sinal elétrico para o controle dos movimentos do atuador e a aquisição de dados foi feita em uma interface desenvolvida em ambiente Labview. O sinal elétrico para ativar os movimentos foi amplificado por um buffer, em configuração de seguidor de tensão, utilizando um amplificador operacional, modelo OPA551. Conforme discutido anteriormente, a deformação das amostras de IPMC é causada pelo movimento de moléculas de água ao longo da fase polimérica de Nafion. Para evitar variações bruscas de comportamento eletromecânicas causadas por mudanças de grau de hidratação da fase polimérica, o atuador foi mantido dentro de uma câmara com a umidade relativa constante de 75%. O atuador foi ativado com tensões de 1, 2 e 3V e durante 100 segundos variando a quantidade de filamentos ativos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas abaixo apresentam a força gerada pelo atuador quando ativada por 1V (Fig. 4), 2V (Fig. 5) e 3V (Fig. 6).

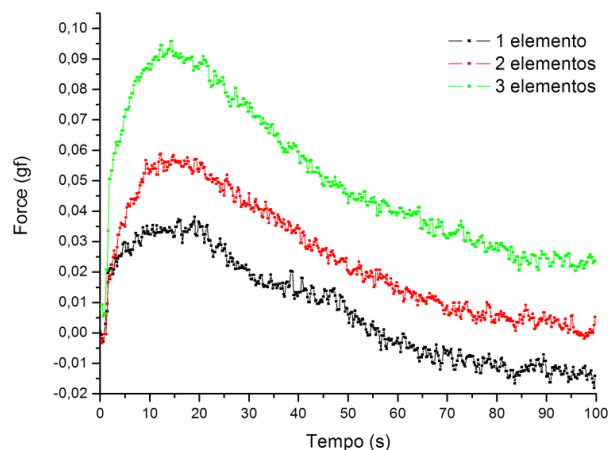


Fig. 4: Força gerada pelo atuador quando ativada com uma tensão de 1V, em função do tempo e da quantidade de filamentos ativos.

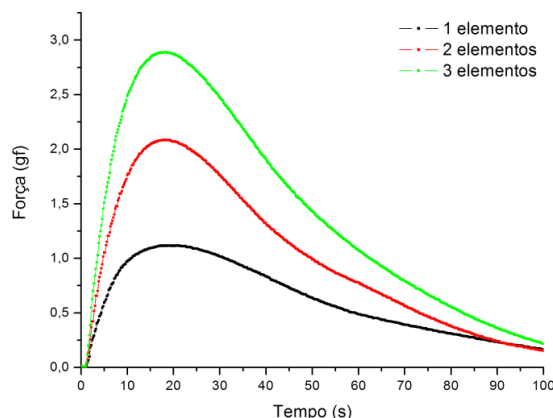


Fig. 5: Força gerada pelo atuador quando ativada com uma tensão de 2V, em função do tempo e da quantidade de filamentos ativos.

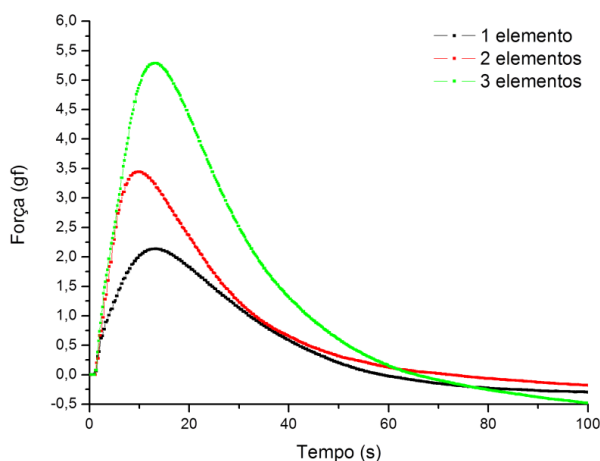


Fig. 6: Força gerada pelo atuador quando ativada com uma tensão de 3V, em função do tempo e da quantidade de filamentos ativos.

Foi verificado que o perfil da força gerada pelo atuador, independente da tensão aplicada, aumenta abruptamente até atingir um valor máximo, seguido de uma perda atenuada de força até atingir um valor mínimo e estável. A perda de força após atingir o pico é chamada de relaxação reversa e as causas mais prováveis para ocorrer este fenômeno é a perda de água da fase polimérica e difusão reversa de alguns cátions em direção ao ânodo [11,12]. Verificou-se que quanto maior a tensão, maior a força máxima, menor o tempo para atingir o pico, e consequentemente, o tempo para ativar a relaxação reversa do atuador diminui. Considerando o mecanismo que promove este movimento, o aumento da tensão intensifica o fluxo de cátions ao longo da fase polimérica. O aumento abrupto de força nos instantes iniciais após aplicar a tensão elétrica pode estar associado com o acúmulo instantâneo de cátions na região catódica. Com o transcorrer do tempo após ativar o campo elétrico, a diferença de concentração catiônica entre a região catódica e anódica aumenta gradativamente ativando a difusão reversa dos cátions. Quando a força do atuador atinge o pico, provavelmente, a força

relacionada com a difusão reversa fica maior que a força elétrica que atrai os cátions, resultando no movimento reverso, característico da relaxação reversa.

Em relação ao experimento eletromecânico com simulação de falhas, foi verificado que a força gerada pelo atuador diminui proporcionalmente com a quantidade de filamentos desativados. Em relação aos tempos característicos para atingir a força máxima, e o tempo para atingir o valor mínimo de força não variam com a quantidade de filamentos ativos. Considerando a capacidade de miniaturizar as amostras de IPMC, uma configuração contendo um número maior de filamentos paralelos pode minimizar as perdas de desempenho eletromecânico em caso de falhas críticas de parte dos elementos ativos.

No entanto, esta configuração de filamentos paralelos pode apresentar dois problemas críticos. O primeiro é a susceptibilidade a má distribuição de força em casos de falhas concomitantes de filamentos muito próximos. A título de exemplo, para um atuador que possui 100 filamentos, caso os todos os 50 filamentos posicionados a direita falhem ao mesmo tempo, os elementos ativos que estão à esquerda irão empurrar o atuador para o lado direito resultando em um movimento de dobramento com torção para a direita. Outro problema crítico é a inviabilidade de concentrar a aplicação de força sobre um ponto específico. Como todos os filamentos estão posicionados paralelamente, apenas um elemento exerce uma força sobre cada ponto específico. Uma possível solução para este problema é o empilhamento de diversos filamentos miniaturizados de IPMC. No entanto, nesta configuração, os filamentos desativados podem prejudicar os movimentos dos elementos adjacentes.

Verificou-se que o atuador proposto é tolerante a falhas. No entanto, no contexto de construção de músculos artificiais, apesar da possibilidade de empilhamento de filamentos, a força gerada por estes elementos de IPMC pode limitar a sua aplicabilidade em problemas reais que exijam forças elevadas, tais como o desenvolvimento de membros artificiais voltados para humanos. Outra limitação é o seu tempo de resposta. Conforme os dados dos gráficos da Fig. 4, 5 e 6, o atuador requer um tempo relativamente longo para atingir o valor máximo de sua força. Além disso, após atingir este ponto, o atuador perde drasticamente a sua força e passa a apresentar um comportamento não linear.

5. CONCLUSÕES

Foi apresentado um atuador tolerante a falhas baseado de múltiplos filamentos de IPMC fixados paralelamente. Com a finalidade de simular falhas de alguns filamentos, estes foram desativados durante os experimentos eletromecânicos. Os testes eletromecânicos se concentraram no estudo da variação da força em função do tempo, da tensão elétrica aplicada e do número de filamentos de IPMC ativados. Foi verificado que a força máxima gerada e o tempo característico para o atuador atingir este valor variam com a tensão. Para aplicações voltadas ao desenvolvimento de músculos artificiais, estes parâmetros podem limitar a sua aplicabilidade para sistemas mecatrônicos que possam operar com tempos de respostas maiores e que não exijam forças elevadas. Porém, o protótipo de atuador apresentado é tolerante a falhas e a perda de desempenho eletromecânico é proporcional à quantidade de filamentos desativados.

Para perspectivas futuras, estudos de estratégias para miniaturizar este atuador está em fase de desenvolvimento. Outro projeto em fase de desenvolvimento é um atuador baseado de multifilamentos de IPMC com a capacidade de deformar em diversas direções. O dispositivo é baseado de diversos filamentos de IPMC fixados paralelamente e unidos com uma membrana flexível. A expectativa é que o atuador

realize movimentos de dobramento e de torção através do controle independente de movimento dos filamentos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (processo 140142/2009-6), e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (processo 2009/09928-0).

REFERÊNCIAS

1. Hirano L. A., Escote M. T., Martins-Filho L. S., Mantovani G. L., Scuracchio C. H., *Artif Organs*. 2011 May;35(5):478-83. doi: 10.1111/j.1525-1594.2011.01259.x.
2. Laos A. Hirano; Luiz S. Martins Filho; Carlos H. Scuracchio; Márcia T. Escote, *Anais do 6º Congresso Latino Americano de Órgão Artificiais e Biomateriais – VI COLAOB*, Gramado, RS, 2010
3. Hirano, Laos A. (2009), “Construção e caracterização de atuadores baseados em polímeros eletroativos para aplicações em robótica e bioengenharia”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil
4. Bar-Cohen, Yoseph (2004), “Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles, Reality, Potential, and Challenges” second edition, Washington, USA
5. Kunitomo Kikuchi, Takumi Sakamoto, Shigeki Tsuchitani, e Kinji Asaka, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 109, 073505 (2011).
6. Gierke, T. D., Munn, G. E. & Wilson, F. C., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1981;(19):1687–1704.
7. Schmidt-Rohr K, Chen Q., *Nature Materials*. 2007; (7):75-83
8. C. E. Perles. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18:281–288, 2008.
9. Bonomo, Claudia; Fortuna, Luigi; Giannone, Pietro; Graziani, Salvatore; Strazzeri, Salvatore, *anais do Instrumentation and Measurement Technology Conference*, Ottawa, Canada, (2005).
10. Oguro, Keisuke (2005), “Preparation Procedure Ion-Exchange Polymer Metal Composites (IPMC) Membrane”, Osaka National Research Institute, AIST, Japan. Disponível em: http://ndea.jpl.nasa.gov/nasa-de/lommas/eap/IPMC_PrepProcedure.htm
11. Sia Nemat-Nasser. *Journal of Applied Physics*, 92(5):2899, 2002.
12. S. Tadokoro, S. Yamagami, T. Takamori, and K. Oguro. In *Proceedings 2000 ICRA. Millennium Conference. IEEE International Conference on Robotics and Automation. Symposia Proceedings* (Cat. No.00CH37065), number April, pages 1340–1346, San Francisco, USA, 2000.

DEVELOPMENT OF A FAILURE-TOLERANT ACTUATOR BASED ON MULTIFILAMENTS OF AN ELECTROACTIVE POLYMERIC COMPOSITE

Laos A. Hirano, Carlos H. Scuracchio, Gerson L. Mantovani, Luiz S. Martins-Filho,
Alessandra Morais, Júlio C. Paiva

Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas-CECS, Universidade Federal Do ABC-
UFABC
E-mail: laos.hirano@ufabc.edu.br

Abstract: The present study is in the context of the research involving materials that can be used in the construction of artificial muscles. These special actuators are developed with the aim of reproducing the complex movements made by biological muscles in order to better adapt to the task execution and optimization of energy consumption. Furthermore, the muscles are based on several stacked contractile filaments. This configuration allows that, in case of activation failure of a filament, other adjacent elements supply the absence of this characterizing a failure-tolerant configuration. This feature is desirable in the development of robotic actuators and artificial muscles. This paper presents preliminary results of electromechanical experiments of an artificial muscle type actuator consisted of multiple filaments of an electroactive composite based on Nafion and platinum. The filaments were controlled individually with the purpose of simulating partial electromechanical failures during the experiments. The prototype proved to be fault tolerant, but has limitations with respect to operation characteristic time and maximum generated force. A discussion of the prospect of using this material in building artificial muscles conclude the text.

Keywords: Artificial muscles, Electroactive Polymers, Ionomeric polymer-metal composites