

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS

Tese de Doutorado

Desenvolvimento e Estudo do Efeito de Diferentes Nanoestruturas no Desempenho de Dispositivos Baseados em Hidrogéis Contendo Polímeros Conjugados

Aluno: Diego Oliveira Miranda

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Dezembro de 2017

Diego Oliveira Miranda

Desenvolvimento e Estudo do Efeito de Diferentes Nanoestruturas no Desempenho de Dispositivos Baseados em Hidrogéis Contendo Polímeros Conjugados

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

Dezembro/2017

A humildade,
é o princípio do aprendizado,
e sobre ela, muita coisa tendo sido escrita,
as três seguintes, de modo especial,
dizem respeito ao estudante.

A primeira é que não tenha como vil
nenhuma ciência e nenhuma escritura.

A segunda é que não se envergonhe
de aprender de ninguém.

A terceira é que,
quando tiver alcançado a ciência,
não despreze aos demais.

Muitos se enganaram por quererem parecer
sábios antes do tempo,
pois com isto se envergonharam
de aprender dos demais o que ignoravam.

Tu, porém, meu filho,
aprende de todos de boa vontade
aquilo que desconheces.

Serás mais sábio do que todos,
se quiseres aprender de todos.

Nenhuma ciência, portanto, tenha como vil,
porque toda ciência é boa.

Nenhuma escritura, ou pelo menos,
nenhuma lei desprezes, se estiver à disposição.
Se nada lucrases, também nada terás perdido.

Diz, de fato, o Apóstolo:

"Omnia legentes, quae bona sunt tenentes"

Opúsculo sobre o Modo de Aprender de Hugo de
São Vítor

AGRADECIMENTOS

A Deus por revelar sua perfeição e bondade nas grandezas mais astronômicas às partículas mais fundamentais.

A minha esposa Desirée e aos meus filhos por estarem ao meu lado e suportar minhas ausências. Sendo o combustível para eu levantar e continuar a luta.

Ao meu Pai Edson Munhoz Miranda que me fez nascer e crescer dentro do mundo da eletrônica dès das válvulas termiônicas até circuitos SMD. Minha Mãe Maria Teodora, minha irmã Érika e agregado pelas orações e por entenderem as ausências.

Ao meu orientador Prof. Rodrigo Lambert Oréfice, por ser um exemplo da união entre a competência técnica e as virtudes humanas. Que me trouxe até aqui me fazendo um melhor pesquisador e pessoa.

A família Muniz Tavares Branco pelas incontáveis presenças importantes.

Aos meus amigos-Irmãos Thiago Daniel de Oliveira Moura, Rafael Antonio Queiros Costa por aquecerem numerosas resenhas.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) por me ajudarem a ficar vivo sem maiores danos.

Aos meus amigos e colegas do IFMG (Campus Congonhas e Campus Sabará) Vivienne Denise Falcão, Fabrício Carvalho Soares, Daniel Neves Rocha, Giuliano Siniscalchi Martins e todos das equipes que trabalhei pelas contribuições, conselhos e motivações.

Ao Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG) na pessoa da prof(a). Wanderci Alves Bitencourt e prof(a). Ludmila Nogueira Murta e a todos os meus colegas e alunos. A instituição IFMG pelo financiamento em meu tempo de licença.

A todas as pessoas que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional direta e indiretamente.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	XVII
LISTA DE NOTAÇÕES	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XXII
1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	29
2.2. Objetivos específicos:.....	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1. Consulta de Bases de Dados de Patentes.....	30
3.2. Atuadores e polímeros eletroativos (EAPs).....	30
3.3. Hidrogéis.....	32
3.5. Polímeros Conjugados.....	41
3.6. Interação entre hidrogel e polímero conjugado.....	49
3.6. Eletrofiação.....	51
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
4.1. Reagentes.....	54
4.2. Design dos experimentos.....	54
4.3. Síntese.....	56
4.3.1. Composição dos precursores.....	56
4.3.2. Filmes de poli(acrilamida-co-ácido acrílico).....	60
4.3.3. Incorporação de PANI particulada nos filmes de hidrogel.....	61
4.3.4. Incorporação de PANI pela polimerização oxidativa da anilina em interfaces viscosas com assistência de UV.....	62
4.4. Produção das amostras eletrofiadas.....	69
4.4. Preparação da solução eletrofiável precursora do hidrogel carregada por PVA ..	71
4.4.2. Preparação da solução para a eletrofiação da fibra coaxial.....	73
4.5. Caracterização.....	75
4.5.1. Medida de condutividade pelo método de 4 pontas.....	75

4.5.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
4.5.3.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	77
4.5.4.	Expansão Mássica	77
4.5.5.	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	79
4.5.6.	Microscopia de força atômica (AFM)	79
4.5.7.	Microscopia de força atômica condutiva (I-AFM).....	80
4.5.8.	Nanoindentação	81
4.5.9.	Resposta Eletroativa.....	86
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.4.	Resultados dos filmes	91
5.4.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e I-AFM.....	91
5.1.2.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	96
5.1.3	Espectroscopia infravermelho dos filmes.....	101
5.1.4.	Variação de Expansão Mássica	107
5.1.5.	Nanoindentação	110
5.1.6.	Resultado da condutividade pelo método de 4 pontas	118
5.1.7.	Respostas Eletroativas dos Filmes	119
5.2.	Resultados das Mantas de Nanofibras.....	129
5.2.1.	Adequações necessárias para tornar a solução precursora do gel eletrofiável 129	
5.2.2.	Imagens de MEV e I-AFM de mantas de nanofibras obtidas por eletrofição reativa	138
5.2.3.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	149
5.2.4.	Espectroscopia Infravermelho	155
5.2.5.	Resultados de Expansão Mássica	159
5.2.6.	Avaliação da expansão das fibras em meio líquido via AFM.....	162
5.2.7.	Nanoindentação	165
5.2.8.	Resposta Eletroativa para as mantas eletrofiadas.....	170
5.2.9.	Resultado da condutividade pelo método de 4 pontas	175
6.	DISPOSITIVO DE ATUAÇÃO COM ELETRODO INCORPORADO.....	176
7.	CÉLULA SOLAR DO SENSIBILIZADA POR CORANTE NATURAL (DSSCN)	180
8.	CONCLUSÕES	183
9.	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	185

10.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	185
11.	BIBLIOGRAFIA	186
12.	ANEXO A	195
13.	ANEXO B	196
14.	ANEXO C	201
15.	ANEXO D	206

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Amostra de um gel de poli(acrilato de sódio) dobrando sob a ação de um campo elétrico gerado por dois eletrodos em um eletrólito forte [2].	31
Figura 3.2 Representação da estrutura do poli (ácido acrílico) com grupos iônicos carboxilato imersos em um eletrólito.	33
Figura 3.3 Figura esquemática representando a posição dos íons dentro e no interior de um hidrogel de PAA ionizado, mostrando a tendência do material dobrar em direção ao catodo pela ação da alta pressão osmótica próxima ao anodo e baixa próxima ao catodo.	34
Figura 3.4 Atuação de um gel polimérico aniônico sob um potencial elétrico com eletrólise ocorrendo nos eletrodos. Observa-se maiores valores de pH próximos ao cátodo [2]	35
Figura 3.6 Diferentes modos de atuações usados na sequência: expansão volumétrica, linear, tira de dobramento, folha de flambagem. [26]	37
Figura 3.5 Processos químicos e físicos envolvidos na atuação e as propriedades que os influenciam.	Erro! Indicador não definido.
Figura 3.7 Estrutura básica de uma célula solar sensibilizada por corante. [27].....	39
Figura 3.8 Estrutura Geral das Antocianinas: R1 e R2 podem ser H ou açúcares R podem ser OH ou H. [34]	40
Figura 3.9 Distribuição dos orbitais moleculares no átomo de carbono.	42
Figura 3.10 Formação das ligações “sigma” (σ) e π deslocalizada	42
Figura 3.11 Estrutura de banda HOMO e LUMO	43
Figura 3.12. Representação esquemática da polianilina.....	43
Figura 3.13. Diferentes formas de oxidação da PANI.....	44
Figura 3.14 Estrutura de banda da PANI-EB(esquerda) e PANI-ES (direita) [11].....	45
Figura 3.15 Reação Geral de oxidação da Anilina em meio ácido com HCl.	46
Figura 3.16 – Formação do cátion radical e suas estruturas ressonantes [48].....	46
Figura 3.17 Acoplamento cabeça-cauda dos cátions.....	46

Figura 3.18 Mecanismo geral de polimerização oxidativa da anilina [48]	47
Figura 3.19. Ilustração do comportamento de um hidrogel tendo sítios de PANI	50
Figura 3.20 Dopagem da PANI com ácido acrílico	51
Figura 3.21. Esquema de um eletrofiador [58].....	52
Figura 3.22. Esquema de eletrofiação reativa com uma fonte de luz UV [60].	53
Figura 4.1 Fluxo dos experimentos	56
Figura 4.2 Exemplo da identificação das amostras	58
Figura 4.3 Imagem das amostras F1:PEGDA 7, F2:PEGDA 4 , F3:PEGDA 2, F4:AA60 e F5:AA80 (Esquerda para direita).....	61
Figura 4.4 (a) Placa de Petri sob ultravioleta. (b) Filme translúcido polimerizado.....	63
Figura 4.5 Processo de polimerização ocorrida na interfase entre o a solução de PVA com persulfato de amônio (inferior) e a solução precursora do hidrogel com anilina (superior).	63
Figura 4.6 Aspecto do filme com PANI polimerizada na interfase do PVA, sendo translúcido e flexível.....	64
Figura 4.7 Substrato de PET recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) com um contato de alumínio depositado na borda superior.	65
Figura 4.8 Substrato de PET-TCO com filme formado de TiO_2	65
Figura 4.9 Exemplo de formação do gel com PANI incorporada sobre o substrato de PET-TCO	66
Figura 4.10 Fotografias obtidas contra a luz dos filmes de hidrogel-PANI sobre os substratos de PET-TCO com (a) 2%,(b) 4% e 6% de anilina,.....	66
Figura 4.11 Mistura da casca de Myrciaria cauliflora macerada com etanol 99,7% (esquerda) e após a filtração (direita).	67
Figura 4.12 Aspecto final da célula final.....	67
Figura 4.13 Curva típica de Corrente versus tensão de uma célula solar , com os parâmetros I_m : Corrente elétrica no ponto de potência máxima , V_m : Tensão elétrica no	

ponto de potência máxima, I_{sc} : Corrente de curto circuito ($v = 0$), V_{oc} : Tensão de circuito Aberto ($I = 0$), P_m : Potência Máxima. [56].....	68
Figura 4.14 Esquema mostrando o reator UV utilizado para polimerizar as nanofibras durante a eletrofiação.....	70
Figura 4.15 Eletrofiador reativo em sua montagem final.....	71
Figura 4.16 Amostras Nf1:PVA10 ,Nf2:PVA8, Nf3:PVA 4 e Nf4:PVA2	72
Figura 4.17 Modificação da coloração da solução na seringa do eletrofiador.(a) Solução após ser colocada e (b) após 1 hora.	73
Figura 4.18 Sistema de injeção coaxial para o eletrofiador.....	74
Figura 4.19 Amostras Nf5:PANI 2 , Nf6:PANI 4 , Nf7:PANI e Coaxial (esquerda para a direita).....	75
Figura 4.20 Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.	76
Figura 4.21 Curva DSC de poli(butil acrilato-co-acrilato de prata) sintetizada a partir de butil acrilato/ Acrilato de Prata BuAc/AgAc com relação mássica inicial de (a) 90/10 (b) 80/20 (c) 70/30. Inserido no gráfico mostra-se as curvas da primeira derivada.....	77
Figura 4.22 Tópico do Manual do deionizador Direct-Q [®] com ajuste da resistividade ou condutividade da água fornecida. [59].....	78
Figura 4.23 Microscópio de Força Atômica PARK SYSTEMS XE-70.....	79
Figura 4.24 Ponta do AFM submersa.....	80
Figura 4.25 Fotografias do (a) DLCPA-200 e do (b) módulo de medida de condutividade externa.....	81
Figura 4.26 Imagem do cantilever do microscópio durante a medida da corrente que flui da amostra à ponta de platina	81
Figura 4.27 Imagem do microscópio ótico do AFM durante medidas de nanoindentação sobre nanofibras secas (esquerda) e submersa em água(direita).	82

Figura 4.28 Esquema do processo de indentação (esquerda) e uma imagem de microscopia da ponta utilizada de geometria Berkovich (direita).(Laboratório de MEV DEMET-UFMG)	83
Figura 4.29 Parâmetros da nanoindentação identificados na penetração	83
Figura 4.30 Parâmetros da nanoindentação identificados na curva de carga e descarga	84
Figura 4.31 Comportamento totalmente plástico (a), comportamento elasto-plástico (b) e totalmente elástico (c).....	85
Figura 4.32 Esquema da medida do deslocamento linear (L) do gel entre dois eletrodos.	87
Figura 4.33 Esquema da célula eletroquímica e o Microscópio USB.	87
Figura 4.34 Curvas IxV da célula utilizada para a atuação dos hidrogéis.....	88
Figura 4.35 Imagem da força sendo medida de amostras pela ponta ligada a célula de carga durante dobramento.	89
Figura 4.36 Esquema de medida da força do atuador (à esquerda) monitorada pelo computador (a direita).....	90
Figura 4.37 Figura da placa de aquisição My DAQ e do Amplificador Operacional de instrumentação AD620	90
Figura 5.1 Imagens MEV dos filmes obtidos para diferentes concentrações de PEGDA (a>b>c) e de AA (d<e).....	91
Figura 5.2 Imagem do MEV do filme com PANI dispersa (esquerda) e imagem de I-AFM de amostra com mesma formulação (direita).....	92
Figura 5.3 Imagem dos nanobastões na amostra F7:PANI 2 por MEV (esquerda) e por I-AFM (direita) e distribuição dos diâmetros (abaixo).....	94
Figura 5.4 Imagem dos filmes na amostra F8: PANI 4 por MEV (esquerda) e por I-AFM (direita) e distribuição dos diâmetros.	Erro! Indicador não definido.
Figura 5.5 Imagem dos Filmes na amostra F9: PANI 6 por MEV (esquerda) e por	96
Figura 5.6 Curvas DSC dos filmes para diferentes concentrações do agente de reticulação PEGDA	97

Figura 5.7 Curvas DSC de aquecimento entre -10 e 140°C (a) bem como a primeira derivada em relação a temperatura (b) para filmes com diferentes concentrações de PEGDA.	98
Figura 5.8 FTIR dos filmes com variação de PANI.....	99
Figura 5.9 Primeira derivada das curvas DSC dos filmes com variação de PANI.....	100
Figura 5.10 Espectros de infravermelho de três amostras com variação decrescente do agente reticulante juntamente com dois filmes sem ácido acrílico(GelPAM) e sem acrilamida (GelPAA).....	103
Figura 5.11 Espectros FTIR para as amostras F3:PEGDA2, F4:AA60 e F5:AA80	104
Figura 5.12 Espectros de FTIR para filmes com incorporação de PANI em comparação ao filmes sem incorporação de PANI (F5:AA80).	105
Figura 5.13 Espectros de FTIR para as amostras com incorporação de PANI entre 1800 e 1000 cm^{-1}	106
Figura 5.14 Resultados de expansão máxima obtidos para os filmes sem incorporação de PANI.	108
Figura 5.15 Resultados de expansão máxima obtida para os filmes com incorporação de PANI e seus respectivos desvios em comparação à amostra base F5:AA80.	109
Figura 5.16 Resultados do tempo decorrido para a expansão máxima obtida para os filmes e seus respectivos desvios.....	110
Figura 5.17 Exemplo de três nanoindentações aplicadas na superfície do hidrogel entumecido.....	111
Figura 5.18 Curvas de força em função da profundidade de endentação para os filmes sem incorporação de PANI secos e entumecidos (molhados)	112
Figura 5.19 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young dos filmes sem PANI secos e entumecidos, juntamente com seus desvios	113
Figura 5.20 Ligações de hidrogênio entre Carboxilas e Amidas [85].....	114
Figura 5.21 Redução percentual do módulo de Young para as amostras entumecidas em relação as secas.	114

Figura 5.22 Curvas de força em função da profundidade de indentação para os filmes com incorporação de PANI secos e entumecidos (molhados)	115
Figura 5.23 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young juntamente com seus desvios para os filmes com incorporação de PANI e a solução base F5:AA80.	116
Figura 5.24 Redução percentual do Módulo de Young para as amostras entumecidas em relação as secas.	117
Figura 5.25 Resultados da condutividade das outras amostras de géis com PANI avaliados pelo método de 4 pontas.	118
Figura 5.26 Imagem do filme F5:AA80 em atuação na tensão de 0V e em tensão de -3 V após o tempo de 1 minuto, alcançando um deslocamento linear de 4mm.....	119
Figura 5.27 Imagem do filme F5:AA80 em atuação na tensão de 0V e em tensão de 3 V após o tempo de 1 minuto, alcançando um deslocamento linear de 7mm.....	120
Figura 5.28 Resposta de eletroatuação para a amostra F1:PEGDA 7.Nas tensões de $\pm 1V$, $\pm 3V$ e $\pm 5V$	121
Figura 5.29 Descolamento em função do tempo para as amostras com variação do reticulante PEGDA.	122
Figura 5.30 Força máxima e seus respectivos tempos para as amostras com variação do reticulante PEGDA	123
Figura 5.31 Descolamento em função do tempo para as amostras com variação percentual do AA.....	124
Figura 5.32 Força máxima e seus respectivos tempos para as amostras com variação do AA.....	125
Figura 5.33 Descolamento em função do tempo para as amostras com variação de incorporação de PANI e o gel base F5:AA80	126
Figura 5.34 Força máxima e seus respectivos tempos para as amostras com variação de incorporação de PANI e o gel base F5:AA80	127
Figura 5.35 Processo de dopagem secundária da PANI pelo grupo carboxilato.....	128

Figura 5.36 Imagens de MEV para a amostra Nf1:PVA10 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	130
Figura 5.37 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf1:PVA10 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	131
Figura 5.38 Descolamento em função do tempo para a amostra Nf1:PVA10 em tensões de 1V,3V e 5V.....	132
Figura 5.39 Foto da agulha do Eletrofiador mostrando a região de espalhamento das nanofibras reveladas pela reflexão do laser verde de comprimento de onda 532nm e potência de 200mW	133
Figura 5.40 Imagem de microscopia ótica de reflexão da amostra com 8% de PVA sem aquecimento prévio.....	134
Figura 5.41 Imagem MEV da amostra com 8% de PVA sem aquecimento prévio e distribuição de diâmetros	134
Figura 5.42 Imagem de NC-AFM da amostra com 8% de PVA sem aquecimento prévio secas e submersas em água.	135
Figura 5.43 Formação de ligações éster entre os grupos hidroxila do PVA e as carboxilas do PAA [92].....	136
Figura 5.44 Espectros de FTIR da solução precursora do gel sem PVA, solução aquosa de PVA puro, gel com PVA sem aquecimento e gel com PVA com aquecimento	137
Figura 5.45 Imagens MEV para as mantas com 8% (Nf2:PVA8) , 4%(Nf3:PVA4) e 2%(Nf4:PVA2) de PVA obtidas de soluções que foram aquecidas e resfriadas previamente ao processo de eletrofiação.....	139
Figura 5.46 Médias dos diâmetros com seus respectivos desvios padrão para as amostras com variação de PVA.	139
Figura 5.47 Imagens MEV para as mantas com incorporação de PANI 2% (Nf5:PANI 2), 4%(Nf6:PANI 4) e 6%(Nf7:PANI 6)	141
Figura 5.48 Imagem MEV de nanofibras coaxiais, indicando a formação da estrutura casca-núcleo.....	142

Figura 5.49 Imagens de microscopia ótica de reflexão (a) e transmissão(b) da manta coaxial indicando a formação da estrutura casca-núcleo.....	143
Figura 5.50 Médias dos diâmetros das nanofibras com seus respectivos desvios padrão para as amostras com incorporação de PANI e para a amostra Coaxial.	144
Figura 5.51 Resposta da corrente elétrica de eletrofiação em função do tempo, na formação das mantas sem incorporação de PANI (Nf4:PVA 2), com diferentes percentuais iniciais de anilina e a coaxial.....	145
Figura 5.52 Imagem das nanofibras formando arcos elétricos (esquerda) e o medidor de corrente do eletrofiador.....	146
Figura 5.53 Imagens de AFM em modo contato (C-AFM) e em modo de corrente	146
Figura 5.54 Imagens de AFM em modo contato (C-AFM) e em modo de corrente	147
Figura 5.55 Imagens de AFM em modo contato (C-AFM) e em modo de corrente	148
Figura 5.56 Curvas de DSC das amostras de nanofibras sem a incorporação de PANI com diferentes quantidades de PVA e de PVA puro.....	149
Figura 5.57 Curvas de segundo aquecimento DSC até 100°C das amostras sem a incorporação de PANI, nas quais foi variada a quantidade de PVA e de PVA puro (a) e a primeira derivada do fluxo de calor em função da temperatura (b)	151
Figura 5.58 Curvas de DSC das amostras com a incorporação de PANI e Coaxial.	152
Figura 5.59 Curvas de aquecimento DSC até 75°C das amostras com a incorporação de PANI (a) e a primeira derivada do Fluxo de calor em função da temperatura (b)	153
Figura 5.60 Curvas de aquecimento DSC até 70°C da amostra Coaxial (a) e a primeira derivada do Fluxo de calor em função da temperatura (b)	154
Figura 5.61 Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com introdução de PVA na solução de eletrofiação.	156
Figura 5.62 Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com PANI incorporada, juntamente com a o espectro de PANI comercial.....	157
Figura 5.63 Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com PANI incorporada, juntamente com a o espectro de PANI comercial entre 1800 cm ⁻¹ e 1800 cm ⁻¹	158

Figura 5.64 Resultados de expansão máxima obtida para as mantas com diferentes adições de PVA e seus respectivos desvios	159
Figura 5.65 Resultados de expansão máxima obtida para as mantas de nanofibras com PANI incorporada e coaxial com seus respectivos desvios	160
Figura 5.66 Resultados do tempo decorrido para a expansão máxima obtida para todas as mantas e seus respectivos desvios	161
Figura 5.67 Imagem de NC-AFM da Amostra Nf 2:PVA 8 secas e submersas em água.	163
Figura 5.68 Gráfico dos diâmetros médios medidos por nc-AFM de amostras de nanofibras no estado seco e imersos em água.	163
Figura 5.69 Expansão percentual dos diâmetros médios das nanofibras medidas por AFM.	164
Figura 5.70 Exemplo de nanoindentação feita em nanofibras.....	165
Figura 5.71 Curvas de força em função da profundidade de indentação para as mantas sem incorporação de PANI com variação na incorporação de PVA secos e entumecidos (molhados).....	166
Figura 5.72 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young juntamente com seus desvios para amostras secas e entumecidas das nanofibras com diferentes porcentagens de PVA.	167
Figura 5.73 Curvas de força em função da profundidade de indentação para as mantas com incorporação de PANI secos e entumecidos (molhados).....	168
Figura 5.74 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young juntamente com seus desvios para amostras secas e entumecidas das nanofibras com diferentes concentrações de PANI, Coaxial e nanofibras de composição base Nf:PVA2	169
Figura 5.75 Imagem da manta Nf4:PVA2 em atuação na tensão de 0V e em tensão de 3 V após o tempo de 1 minuto, alcançando um deslocamento linear de 6 mm.....	170
Figura 5.76 Descolamento em função do tempo para as mantas com variação da concentração de PVA.	171

Figura 5.77 Força máxima e seus respectivos tempos para as mantas com variação de PVA	172
Figura 5.78 Descolamento em função do tempo para as mantas com diferentes concentrações de PANI e o Coaxial.	173
Figura 5.79 Força máxima e seus respectivos tempos para as mantas com diferentes incorporações de PANI e o Coaxial.....	174
Figura 5.80 Resultados da condutividade para as amostras de filmes e mantas com PANI incorporada avaliadas pelo método de 4 pontas.	175
Figura 6.1 Imagem de MEV mostrando as três camadas de nanofibras depositadas de forma sobrepostas: C ₁ =Nanofibras com PANI (Nf7:PANI 6). C ₂ =Nanofibras sem PANI (Nf4:PVA 2) . C ₃ =Nanofibras com PANI (Nf7:PANI 6).....	177
Figura 6.2 Imagem do atuador com eletrodo incorporado na tensão de 0V (a) e em tensão de 3 V (b) após o tempo de 25 segundos que gerou um deslocamento linear de 6mm, indicado pela seta preta.....	178
Figura 6.3 Gráfico do deslocamento em função do tempo para o atuador multicamada com eletrodo conjugado.....	179
Figura 6.4 Gráfico da força em função do tempo para o atuador multicamada com eletrodo conjugado.....	180
Figura 7.1 Curvas tensão x corrente para as células DSSCN sob iluminação 1000W/m ²	181
Figura 7.2 Imagem da sessão transversal de uma das células indicando a camada de TiO ₂ aderida sobre a superfície do gel com PANI.	182
Figura 12.1 Gráficos de expansão mássica em função do tempo para todas as amostras de filmes	195
Figura 12.2 Gráficos de expansão mássica em função do tempo para todas as amostras de mantas	196
Figura 13.1 Resposta de eletroatuação para a amostra F1:PEGDA 7.	197
Figura 13.2 Resposta de eletroatuação para a amostra F2:PEGDA 4.	197
Figura 13.3 Resposta de eletroatuação para a amostra F3:PEGDA 2.	198

Figura 13.4 Resposta de eletroatuação para a amostra F4:AA60.....	198
Figura 13.5 Resposta de eletroatuação para a amostra F4:AA80.....	199
Figura 13.6 Resposta de eletroatuação para a amostra F6:PANI d10	199
Figura 13.7 Resposta de eletroatuação para a amostra F7:PANI2	200
Figura 13.8 Resposta de eletroatuação para a amostra F7:PANI4	200
Figura 13.9 Resposta de eletroatuação para a amostra F7:PANI6	201
Figura 14.1 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf1:PVA10.....	202
Figura 14.2 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf2:PVA8.....	202
Figura 14.3 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf3:PVA4.....	203
Figura 14.4 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf4:PVA2.....	203
Figura 14.5 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf5:PANI2	204
Figura 14.6 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf6:PANI4	204
Figura 14.7 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf7:PANI6	205
Figura 14.8 Resposta de eletroatuação para a amostra Coaxial	205
Figura 15.1 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf1:PVA10 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	206
Figura 15.2 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf2:PVA8 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	207
Figura 15.3 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf3:PVA 4 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	208
Figura 15.4 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf4:PVA2 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	209
Figura 15.5 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf5:PANI2 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	210
Figura 15.6 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf5:PANI4 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	211

Figura 15.7 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf7:PANI6 e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	212
Figura 15.8 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Coaxial e sua respectiva distribuição de diâmetros.....	213

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 Tabela de Amostra com as concentrações em massa (%w)	57
Tabela 4-2 Formulação das amostras preparadas neste trabalho com os valores das massas utilizadas em gramas (g).....	59
Tabela 4-3 Dados referentes a tensão, corrente e potência da célula eletrolítica usada com água destilada.....	89
Tabela 5-1 Comprimentos de onda em espectros FTIR referentes aos principais grupos químicos detectáveis nas amostras estudadas neste trabalho	101
Tabela 5-2 Valores do índice de oxidação (R_{ox}) e de dopagem (R_d) para os filmes.	107
Tabela 5-3 Valores do índice de oxidação (R_{ox}) e de dopagem (R_d) para as mantas. ...	158
Tabela 7-1 Tabela com os valores coletados das curvas IxV das células solares produzidas	181

LISTA DE NOTAÇÕES

0D	Ponto Quântico
1D	Unidimensional
2D	Dimensional
3D	Tridimensional
AA	Ácido acrílico
AAM	Acrilamida
DSC	Calorimetria exploratória diferencial

DSSC	Células solares sensibilizadas por corante
EAPs	Polímeros eletroativos
I-AFM	Microscopia de força atômica condutiva
ITO	Óxido de Estanho dopado com índio
LEPCom	Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
NC-AFM	Microscópio de força atômica em modo não contato
NDSSC	Célula solar sensibilizadas com corantes naturais
PAA	Poli(ácido acrílico)
PAAM	Poliacrilamida
PANI	Polianilina
PANI-ES	Polianilina esmeraldina
PEGDA	Poli(etilenoglicol diacrilato)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PVA	Poli(álcool vinílico)
TCO	Óxidos transparentes e condutores
UV	Ultravioleta

RESUMO

Nas últimas décadas, a área de estudo e desenvolvimento de polímeros se tornou uma das mais atrativas e desafiantes do mundo da ciência e da tecnologia. Os avanços envolvendo a síntese de novos materiais conjuntamente com a criação de estruturas nanométricas permitiu estender seu campo de aplicação as mais diversas áreas. Exemplo disso são os polímeros dedicados a aplicações biomédicas como músculos artificiais, sistemas de liberação controlada de fármacos, sensores e outros dispositivos capazes de interagir com organismos vivos. Áreas como a de energia antes dominadas por metais e cerâmicas recebem hoje grandes investimentos para desenvolver materiais mais leves que proporcionem boa eficiência, baixo custo e possibilidade de maior miniaturização, como é o caso de células solares fotovoltaicas, telas de dispositivos móveis, baterias e capacitores. Neste trabalho investigamos as propriedades de polímeros reticulados na forma de hidrogéis, baseados em ácido acrílico e acrilamida na produção de dispositivos eletroativos eletro-atuadores que são aqueles capazes de modificar a sua forma pela aplicação de um sinal elétrico. Utilizaremos concomitantemente aos hidrogéis um polímero conjugado em sua forma condutora denominado de Polianilina (PANI) por permitir ampliar a ação eletroativa pela redução da condutividade geral do produto final, buscando atender assim as demandas presentes na literatura por dispositivos que trabalhem em baixa tensão elétrica ($\leq 1V$) e com velocidade angular de resposta da ordem de $20^\circ/s$.

Adicionalmente avaliamos parte desses materiais na produção de uma célula solar do tipo sensibilizada por corante conhecidas pela sigla DSSC (*Dye sensitized solar cells*) buscando ampliar ainda mais sua aplicabilidade na construção de dispositivos.

Como os processos eletroquímicos envolvidos nas respostas destes dispositivos dependem da difusão de íons, desenvolvemos técnicas e aprimoramentos na síntese que permitissem a obtenção destes materiais na forma nanoestruturada, para que, com uma maior área específica fosse possível acelerar as interações necessárias chegando assim a materiais mais eficientes e com resposta mais rápida.

Em resumo, o escopo dos experimentos consistiu primeiramente na produção de amostras na forma de filmes de hidrogéis por fotopolimerização, buscando-se obter uma composição ideal entre os constituintes Acrilamida, Ácido Acrílico e o reticulante poli(etilenoglicol diacrilato) (PEGDA). Concluindo-se que nesses materiais as menores

proporções do agente reticulante levam à formação de um hidrogel com menor módulo de elasticidade, capaz de absorver mais água (450%), que demonstram respostas eletroativas mais rápidas, mas ligeiramente menos apto a transmitir força devido a própria deformação do atuador, o que é compensado largamente pela mais elevada velocidade de atuação. O efeito observado para o reticulante é semelhante ao da adição de acrilamida, mostrando a forte influência dos grupos ionizáveis presentes no ácido acrílico com a intensificação da resposta eletroativa dos atuadores, mas ao mesmo tempo identificando a importância de se manter um mínimo de acrilamida que proporciona maior estabilidade mecânica.

A partir destas conclusões prévias houve a incorporação de PANI nanoestruturada e automontada. Implementamos uma nova técnica com a polimerização *in situ* da anilina, sendo a reação controlada pela difusão na interfase de líquidos viscosos parcialmente miscíveis e assistida por ultravioleta. Esta técnica se mostrou capaz de criar nanobastões e nanofibras de PANI no interior do hidrogel em tempos reduzidos (<10min).

Numa segunda configuração, tais hidrogéis foram preparados na forma de nanofibras pela técnica de eletrofiação com polimerização *in situ* por ultravioleta, denominado de eletrofiação reativa. Esta técnica é conhecidamente de difícil aplicação para hidrogéis devido a necessidade de se fotopolimerizar as nanofibras rapidamente durante o processo e para isso utilizamos uma fonte própria de UV com este propósito. A PANI foi adicionada às nanofibras de hidrogéis em diferentes concentrações, assim como confinada no núcleo das nanofibras (estrutura casca-núcleo). Foram utilizadas as tradicionais técnicas de caracterização de hidrogéis como a expansão mássica, MEV, AFM, DSC e a avaliação da condutividade pela técnica de 4 pontas. Adicionalmente a estas técnicas, a interconectividade das regiões condutoras foi avaliada por AFM com sonda de corrente (I-AFM). O comportamento de intumescimento em água foi verificado por AFM em modo líquido juntamente com as propriedades mecânicas avaliadas por nanoindentação. Como parâmetro de mensuração da propriedade eletroativa obtivemos a força e o deslocamento das amostras em meio aquoso. Estas respostas foram relacionadas a sua composição e estrutura mostrando que tanto a introdução de PANI nanoestruturada nos filmes quanto a formação de mantas de nanofibras promovem aumento significativo nas respostas de atuação dos materiais. Obtendo-se nanocompósitos que proporcionaram atuação imersos em água com tensão de 1V, consumo de potências na faixa de 50 μ W, velocidades médias de 2mm/s ou 24°/s e forças da ordem de 70 μ N. Além disso, usou-se os filmes de hidrogéis

com PANI nanoestruturada e as mantas com nanofibras em aplicações práticas a partir da construção de 2 dispositivos. O primeiro envolveu a utilização dos filmes com nanoestruturas de PANI como contra eletrodo da já citada células solares DSSC obtendo-se eficiências de 2,1% utilizando-se um corante natural extraído de cascas de Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*), sendo este resultado considerado um dos melhores para este corante. O segundo dispositivo foi composto de um atuador baseado em três camadas de nanofibras, sendo as duas camadas externa formadas por hidrogéis condutores como eletrodo incorporado. Este atuador foi capaz de responder a estímulos elétricos fora da água, estando apenas úmido.

ABSTRACT

In the last decades, the study and development of polymers has become one of the most attractive and challenging in the world of science and technology. Advances involving the synthesis of new materials, together with the nanometric structures creation allowing to extend its field of application in the most diverse areas. Examples are polymers dedicated to biomedical applications such as artificial muscles, controlled drug delivery systems, sensors and other devices capable of interacting with living organisms. Areas such as emergy, previously dominated by metals and ceramics are now heavily invested in developing lighter materials that provide good efficiency, low cost and the possibility of miniaturization, such as photovoltaic solar cells, mobile devices screens, batteries and capacitors. In this work we investigated the properties of crosslinked polymers in the form of hydrogels, based on acrylic acid and acrylamide in the production of electro-actuating electroactive devices that can modify their shape by the application of an electric signal. We will use concomitantly to the hydrogels a conjugated polymer in its conductive form called Polyaniline (PANI) because it allows to amplify the electroactive action by reducing the general conductivity of the final product, thus seeking to meet the demands in the literature for devices that work in low voltage electrical ($\leq 1\text{V}$) and with an angular velocity response of the order of $20^\circ/\text{s}$.

In addition, we evaluated some of these materials in the production of a dye-sensitized solar cell known as DSS (Dye Sensitized Solar Cells) in order to further extend its applicability in device construction.

As the electrochemical processes involved in the responses of these devices depend on the diffusion of ions, we developed techniques and improvements in the synthesis that allowed the obtaining of these materials in the nanostructured form, so that, with a greater specific area, it was possible to accelerate the necessary interactions, thus reaching higher materials efficient and responsive.

In summary, the scope of the experiments consisted primarily in the production of samples in the form of hydrogels films by photopolymerization, in order to obtain an ideal composition between the constituents Acrylamide, Acrylic Acid and the poly (ethylene glycol diacrylate) (PEGDA) crosslinker. it is observed that in these materials the smaller

proportions of the crosslinking agent lead to the formation of a hydrogel with less modulus of elasticity, capable of absorbing more water (450%), which demonstrate faster electroactive responses but slightly less able to transmit force due to deformation itself of the actuator, which is largely compensated by the highest actuation speed. The effect observed for the crosslinker is similar to that of the addition of acrylamide, showing the strong influence of the ionizable groups present in the acrylic acid with the intensification of the electroactive response of the actuators, but at the same time identifying the importance of maintaining a minimum of acrylamide that provides greater mechanical stability.

From these previous conclusions, we hear the incorporation of nanostructured and self-managed PANI. We implemented a new technique with in situ polymerization of aniline, the reaction being controlled by diffusion at the interface of viscous liquids partially miscible and ultraviolet assisted. This technique proved to be able to create nanobastones and PANI nanofibers inside the hydrogel in reduced times (<10min).

In a second configuration, such hydrogels were prepared in the form of nanofibers by the technique of electrofying with ultraviolet in situ polymerization, termed reactive electrowinning. This technique is known to be difficult to apply to hydrogels because of the need to lightpolymerize the nanofibers rapidly during the process and for this we use our own source of UV for this purpose. PANI was added to the hydrogel nanofibers in different concentrations, as well as confined to the core of the nanofibers (shell-core structure). The traditional techniques of characterization of hydrogels such as mass expansion, MEV, AFM, DSC and the evaluation of conductivity by the 4-point technique were used. In addition to these techniques, the interconnectivity of the conducting regions was evaluated by AFM with current probe (I-AFM). The swelling behavior in water was verified by AFM in liquid mode along with the mechanical properties evaluated by nanoindentation. As a parameter of electroactive property measurement we obtained the force and the displacement of the samples in aqueous medium. These responses were related to their composition and structure, showing that both the introduction of nanostructured PANI in the films and the formation of nanofibers promote a significant increase in the responses of the materials. It was obtained nanocomposites that provided performance immersed in water with voltage of 1V, consumption of powers in the 50 μ W range, average speeds of 2mm / s or 24 ° / s and forces of the order of 70 μ N. In addition, nanostructured PANI hydrogels and nanofibre films were used in practical applications

from the construction of 2 devices. The first one involved the use of films with nanostructures of PANI as against electrode of the already mentioned solar cells DSSC obtaining efficiencies of 2.1% using a natural dye extracted from shells of Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), being this result considered a the best for this dye. The second device was composed of an actuator based on three layers of nanofibers, the two outer layers being formed by conductive hydrogels as a built-in electrode. This actuator was able to respond to electrical stimuli out of the water, being only moist.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros eletroativos (EAPs) são polímeros que apresentam alguma atividade (usualmente mudança de forma ou propriedade ótica) ao ser estimulado por um campo elétrico[1]. Dentre os EAPs, os hidrogéis eletro-atuadores são materiais capazes de atuar mecanicamente em um sistema, pela alteração do seu volume em resposta a um estímulo elétrico. São promissores para aplicação em robótica leve devido a serem materiais de baixa densidade e requerer baixas tensões para a atuação (1-5V) [2]. Têm sido utilizados em atuadores biomédicos como em mãos mecânicas, stents, cateteres e controle de microflúidos[3].

O hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais reticuladas capazes de absorver grandes quantidades de água mantendo-se sua insolubilidade. Grande atenção tem sido dada a estes materiais, tanto em seus aspectos básicos como em aplicações. Estes materiais são capazes de responder a diferentes estímulos com aumento ou redução reversível de volume, por exemplo, com estímulo de calor, pH, luz e tensão elétrica. Suas aplicações são vistas em músculos artificiais [4], entrega e liberação de fármacos[5], interruptores on/off [6] e atuadores [2]

Hidrogéis compostos por grupos ionizáveis como a carboxila do ácido acrílico promovem efeito atuador em meio líquido se estimulados por tensões elétricas entre dois eletrodos e suas propriedades são fortemente influenciadas pelas suas dimensões e por modificações em sua condutividade[1].

A maioria dos hidrogéis comumente sintetizados possui estruturas isotrópicas desde o nível molecular ao nível macroscópico. Tentativas recentes têm sido feitas para introduzir uma estrutura anisotrópica a esses materiais de forma a utilizar sua capacidade de modificação de volume concentrada em uma direção de interesse [2]. As técnicas propostas para orientação da estrutura envolvem a gelação controlada por microflúidos, criopolimerização unidirecional, cisalhamento e eletrofiação dentre outros[7].

Novas fronteiras na aplicação de polímeros têm sido recentemente investigadas, envolvendo a obtenção de novas moléculas precursoras, estruturas e arranjos

moleculares em etapas de síntese e processamento. Entre os tópicos de grande interesse, o processamento de materiais poliméricos em tamanhos nanométricos ganha constante atenção em função das novas propriedades associadas, bem como das possíveis novas aplicações para tais materiais [8]. Diferentes geometrias podem levar a diferentes propriedades e aplicações o que, neste aspecto, permite que trabalhos acerca do processamento destas nanoestruturas ganhem importância [9].

Blendas de hidrogéis e polímeros condutores como a polianilina (PANI) têm sido estudadas para diversas aplicações como, super-capacitores, eletrodos flexíveis, células solares, sensores e atuadores [7][10][11][12]. A PANI é um polímero condutor de síntese simples, baixo custo e alta condutividade e suas diferentes nanoestruturas são foco de intensas pesquisas para melhorar sua processabilidade e aumentar substancialmente a performance de dispositivos que a usam na forma de partículas e coloides[13][11]. Nanoestruturas automontadas de PANI são encontradas na dimensão 0D(nanoesferas) , 1-D (nanotubos e nanobastões), 2-D(nanofibras) e 3D (dendritas) e sua obtenção envolve o controle da sua nucleação e crescimento. Esses processos de automontagem nanoestruturada costumam demorar de horas ou dias de forma a evitar o crescimento de partículas maiores a partir de nanonúcleos [13].

Propõe-se neste trabalho a introdução de PANI nanoestruturada pelo efeito do seu crescimento a partir da interface do hidrogel em um processo de polimerização oxidativa na presença de ultravioleta que possivelmente pode permitir a obtenção de nanobastões e nanofibras de forma rápida e eficaz.

Outra técnica que se apresenta com potencial na preparação de hidrogéis com estruturas controladas é a de eletrofiação, por ser um meio versátil e simples de se fabricar nanofibras com diferentes composições e geometrias [14]. Materiais baseados em hidrogéis e formados por estas estruturas iriam na direção apontada pelos estudos atuais no sentido de diminuir as dimensões dos atuadores para melhorar sua resposta pela consequente redução do tempo de difusão dos íons no gel, mas sem perder sua estabilidade mecânica [15]. As limitações impostas a esta técnica estão, por exemplo, na obtenção de soluções do polímero quando estes são formados por ligações cruzadas como os géis, necessitando comumente de se realizar a reticulação após a obtenção das nanofibras, consumindo mais tempo, e com dificuldades de se manter sua morfologia

[16]. Em se tratando de hidrogéis, existe ainda uma forte dependência da presença do solvente durante a reticulação e a sua maior capacidade de expansão, levando-nos neste trabalho a buscar uma metodologia que possibilitasse a produção destas nanofibras de gel já reticuladas.

- A eletrofiação reativa com ultravioleta tem sido testada para a produção de reticulação em alguns sistemas, mas geralmente enfrenta problemas de instabilidades causadas pela mudança de viscosidade da solução ou mesmo obstrução da agulha do equipamento [17]. Diante disso, neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia que possibilita a eficiente reticulação das nanofibras de hidrogel usando a eletrofiação sem obstruções. Adicionalmente, desenvolveu-se uma forma de incorporar a PANI a estas nanofibras pela polimerização in-situ da anilina durante a eletrofiação e que se mostrou eficaz em evitar os principais problemas de solubilização do polímero condutor na solução eletrofiável.

Assim, foram testadas configurações diferentes do atuador eletromecânico em um primeiro grupo constituído de filmes sem incorporação de PANI, nas quais foi variado o percentual do reticulante e da proporção acrilamida-ácido acrílico. Posteriormente, produziram-se atuadores na forma de filmes baseados na dispersão de partículas de PANI no mesmo hidrogel e filmes com a incorporação de nanoestruturas de PANI automontadas.

O segundo grupo de amostras foi composto por mantas de nanofibras do mesmo poli(acrilamida-co-ácido acrílico) produzidas por eletrofiação, nas quais foram usadas diferentes porcentagens de poli(álcool vinílico) (PVA), como carreador da solução dos monômeros durante o processo. Produziram-se também mantas de nanofibras do hidrogel com a incorporação de PANI polimerizada in-situ e confinada em uma fibra coaxial. A partir da observação da eficácia e estabilidade do processo proposto, criou-se um atuador com os eletrodos incorporados ao dispositivo capaz de mostrar resposta fora da água estando apenas úmido.

Com estas diferentes estruturas, foi testada a hipótese que em um atuador baseado nesta combinação de polímeros e com estruturas especiais e específicas, poder-se-ia reduzir

o livre caminho médio dos íons responsáveis pelo inchamento do gel, minimizar efeitos de redução da condutividade ocasionada pelo afastamento das regiões condutoras, buscando-se respostas de atuação mais rápidas, em tensões mais baixas e correntes na casa de milésimos de Ampere. Além disso, essa hipótese de melhoria na condutividade iônica foi testada construindo-se um célula solar com estrutura ITO/TiO₂ /Eletrólito-Hidrogel-PANI/ITO usando corante natural extraído de *Myrciaria cauliflora* como fotoativador.

Visou-se, portanto, neste trabalho utilizar diferentes estruturas, morfologias e variações das técnicas propostas, para viabilizar a preparação de atuadores com características especiais, associadas a respostas rápidas em baixas tensões e correntes, não encontradas na literatura em termos de produtividade e aplicabilidade de hidrogéis condutores por incorporação de PANI.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho consistiu em desenvolver e caracterizar novos materiais baseados em um hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) na forma de filmes com polianilina (PANI) nanoestruturada e automontada e por nanofibras produzidas por eletrofiação reativa para aplicação em dispositivos eletroativos de baixa tensão e corrente com respostas de atuação menores que um segundo em tensões menores ou iguais a um Volt e correntes na faixa décimos de miliampères.

2.2. Objetivos específicos:

- Obtenção de filmes de poli(acrilamida-co-ácido acrílico).
- Obtenção de filmes de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) com adição de nanoestruturas de PANI.
- Obtenção de nanofibras de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) na forma de hidrogel pela técnica de eletrofiação reativa.
- Implementar um dispositivo fotovoltaico do tipo célula solar sensibilizada por corante que utilize as propriedades encontradas nestes filmes.
- Obtenção de nanofibras de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) com a incorporação de PANI pela técnica de eletrofiação reativa e a polimerização in situ da anilina.
- Obtenção de nanofibras de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) mais PANI dispostas na forma coaxial pela técnica de eletrofiação reativa e polimerização in situ da anilina.
- Caracterização e análise da resposta eletroativa, para as diferentes nanoestruturas em água destilada buscando minimizar a tensão e corrente de um atuador mecânico.

- Implementar um dispositivo atuador que utilize as propriedades encontradas nas nanofibras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Consulta de Bases de Dados de Patentes

Foram pesquisadas nas bases de dados de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e no site da World Intellectual Property Organization” (WIPO) nas datas de 21 de janeiro de 2016 e 15 de setembro de 2017 selecionando-se a opção por palavra aproximada na ferramenta de busca os termos relacionados a este trabalho, tendo os seguintes resultados.

Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI)

- Nanofibras atuador: 0
- Nanofibras Hidrogel: 1
- Célula Solar sensibilizada por corante 6

World Intellectual Property Organization” (WIPO)

- Nanofibers and hydrogel and electrospinning and reactive and actuator: 34
- Dye sensitized solar cell and PANI: 56
- Dye sensitized solar cell and PANI and Natural Dye : 2

As patentes encontradas possuem escopo diferente das metodologias proposta neste trabalho. Estes resultados são positivos quanto à possibilidade de obtenção de patentes oriundas da proposta aqui mostrada.

3.2. Atuadores e polímeros eletroativos (EAPs)

Atuadores de forma geral são elementos que proporcionam movimento nos sistemas automáticos. Tradicionalmente são listados os atuadores elétricos conhecidos como

motores e atuadores mecânicos que podem ser pneumáticos (trabalham com ar) ou hidráulicos (trabalham com água). Com o avanço dos trabalhos com robôs, se fez necessário desenvolver atuadores que mimetizassem os músculos biológicos. Os músculos são capazes de exercer força controlada em função da intensidade de estímulo elétricos [18].

Os materiais denominados polímeros eletroativos ou EAPs (*ElectroActive Polymers*) são uma alternativa que busca a aproximação à resposta muscular. Esses materiais têm a capacidade de modificar sua forma em resposta à aplicação de sinais elétricos como mostrado na figura 3.1 [4].

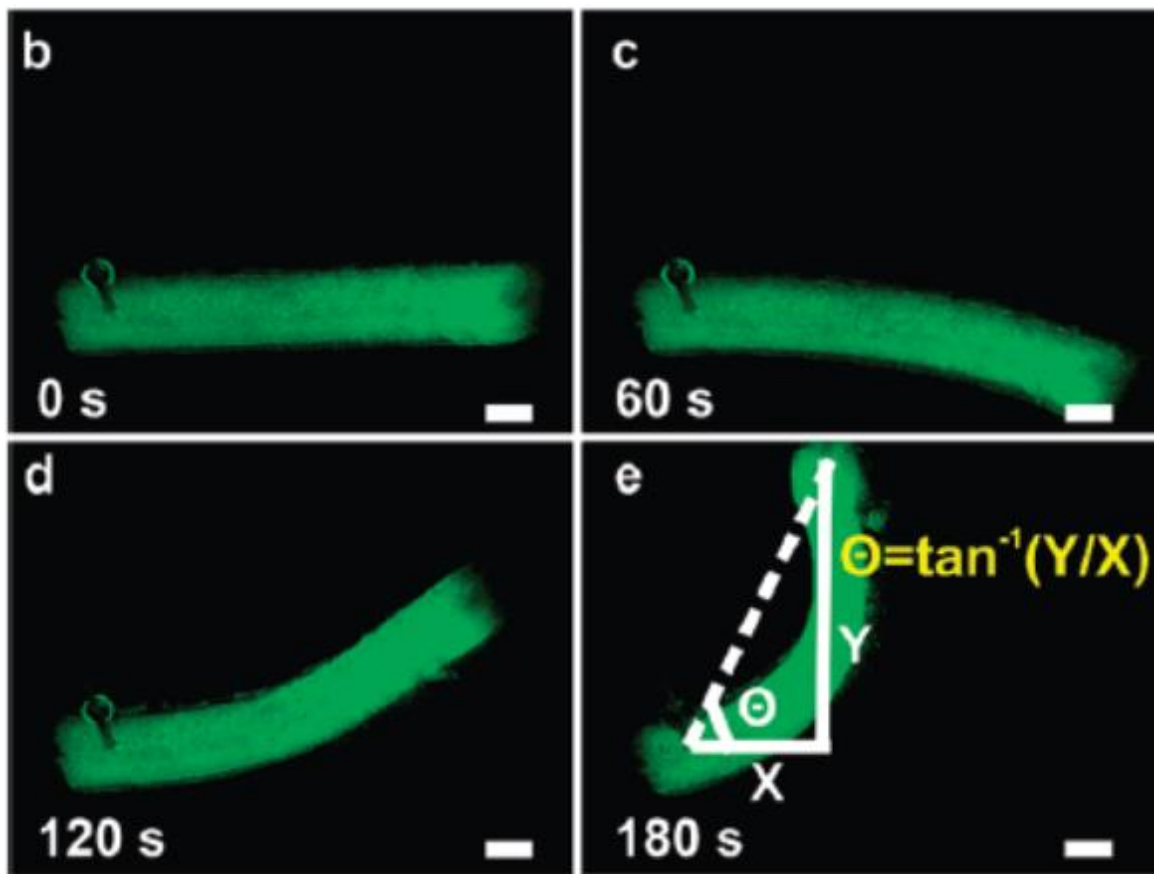


Figura 3.1 Amostra de um gel de poli(acrilato de sódio) dobrando sob a ação de um campo elétrico gerado por dois eletrodos em um eletrólito forte[2].

Os EAPs podem ser classificados em dois grupos de acordo com seu princípio de funcionamento: os EAPs elétricos, cuja deformação é proveniente de forças eletrostáticas

(forças Coulombianas), e os EAPs iônicos que tem sua deformação causada pela difusão de íons entre o eletrólito e o interior do polímero. [1]

3.3. Hidrogéis

Na classe de EAPs iônicos estão inseridos alguns tipos de hidrogéis que são polímeros constituídos por redes poliméricas hidrofílicas tridimensionais, que apresentam um aumento de volume na presença de água. Este aumento é denominado de inchamento ou expansão. O inchamento nos hidrogéis é devido à absorção de líquido através de sua superfície porosa, encapsulando-o dentro de sua estrutura, formada por ligações cruzadas entre as cadeias principais. Essas materiais podem absorver de 10 por cento até centenas de vezes o seu peso quando seco [19]. Seu caráter hidrofílico é devido à presença de grupos funcionais em sua estrutura que tem grande afinidade com água como o OH, CONH₂, COOH, SO₃H [20]. A cadeia principal do polímero pode ser solúvel em água como os polímeros à base de ácido acrílico, álcool vinílico, os glicopolímeros, entre outros. Suas ligações cruzadas podem ser de vários tipos como covalente, eletrostática, dipolo–dipolo e van der Waals . A constituição desses materiais pode ser de origem sintética como natural[19] [21].

Outra característica desses hidrogéis é a sua capacidade de mudar reversivelmente sua forma e volume em resposta a um estímulo externo como, por exemplo, a variação do pH, temperatura e potencial elétrico. Estes últimos têm atraído grande atenção nos últimos anos, pois são facilmente controlados pela aplicação de sinais externos de tensão elétrica [22].

Por exemplo hidrogéis baseados em poli(ácido acrílico) (PAA), que possuem grupos carboxila (COOH) que podem ser ionizados em íons carboxilato (COO⁻) apresentando valor de pK_a=4,25. apresentará distribuído em suas cadeias principais cargas negativas (Figura 3.1) [23]. Que por sua vez interagirão com contra íons positivos (cátions) provenientes da solução eletrolítica.

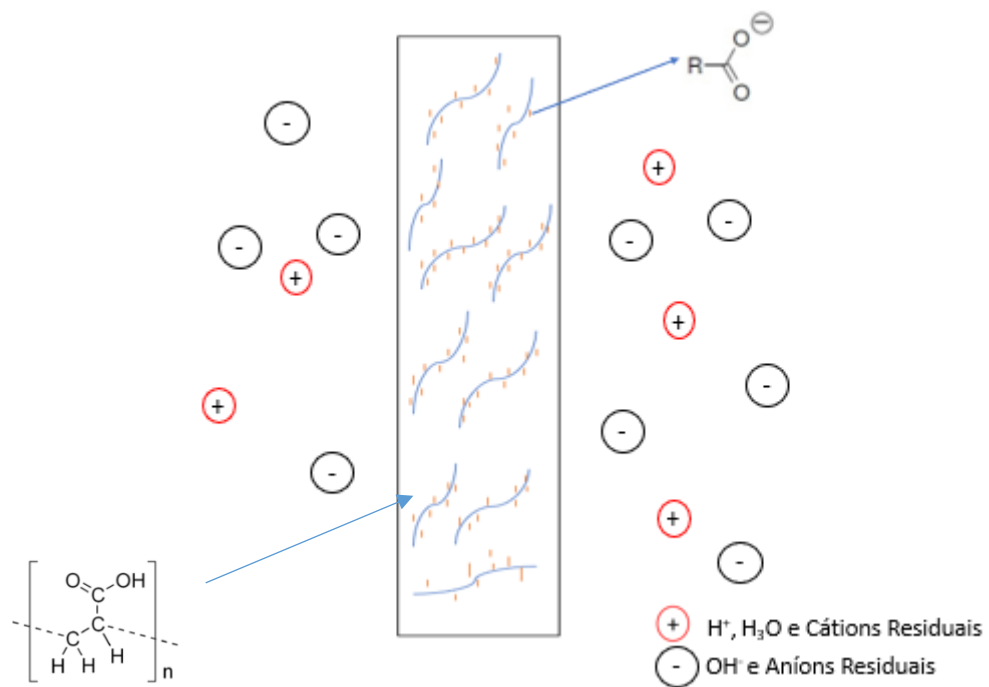


Figura 3.2 Representação da estrutura do poli (ácido acrílico) com grupos iônicos carboxilato imersos em um eletrólito.

Quando uma tensão elétrica é aplicada sobre este PAA os íon negativos (ânions) presos a estrutura do gel permanecem imóveis, já aqueles presentes na solução circundante se movem em direção ao eletrodo positivo em movimento inverso os cátions se moverão em direção ao catodo. Desta forma, a pressão osmótica da rede do gel perto do anodo se torna menor fazendo com que água do meio migre em sua direção (influxo) e inverso acontece no lado com eletrodo negativo levando a contração deste lado. A combinação destas difusões fazem o material dobrar para o lado do catodo [24] como mostrado na figura 3.3.

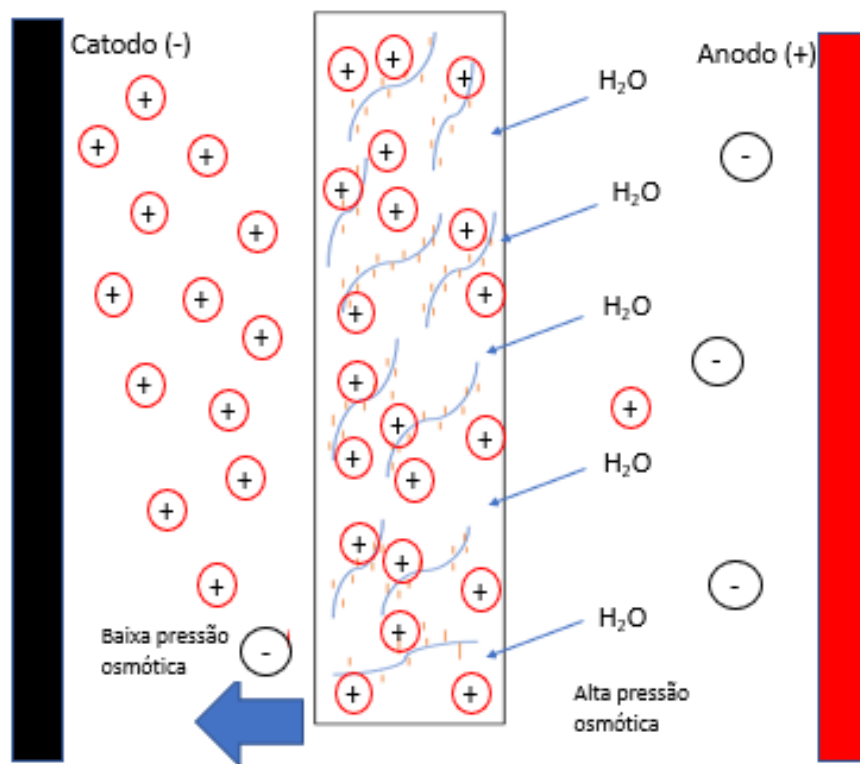


Figura 3.3 Figura esquemática representando a posição dos íons dentro e no interior de um hidrogel de PAA ionizado, mostrando a tendência do material dobrar em direção ao catodo pela ação da alta pressão osmótica próxima ao anodo e baixa próxima ao catodo.

A literatura mostra que géis baseados em acrilamida e ácido acrílico, à medida que o teor de PAA aumenta, maior é o ângulo de flexão do atuador [24] Isto é devido à presença de maior concentração dos grupos COOH que podem ser desprotonados no pH adequado sendo responsáveis pelo aumento da ionicidade do gel polimérico levando a um maior inchamento no lado do ânodo. Por outro lado, a introdução de acrilamida melhora a resistência mecânica. Assim, um gel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) pode possuir tanto uma boa resistência mecânica e sensibilidade [25].

Durante o processo de polimerização do hidrogel o controle da concentração de água na solução é fundamental para a obtenção de resultados reprodutíveis, visto que a presença de maiores percentuais de água durante a polimerização levam a formação hidrogéis com cadeias com mais espaçamento entre si ou menor empacotamento, pela interação da água

com grupos mais polares do gel em formação impedindo a aproximação das cadeias e a formação de maiores densidades de reticulação. Esses materiais tendem a possuir maior capacidade de absorção de água, mas com redução das propriedades mecânicas. [3]

Quando tensões elétricas são aplicadas em valores superiores ao de eletrólise da água (1,2V) haverá o aparecimento de um gradiente de pH entre anodo e catodo. Esta variação gera, dentro do hidrogel baseado em ácido acrílico, um gradiente dos grupos carboxila (COOH) e do íon carboxilato (COO⁻). Íons móveis na solução do eletrólito se movem em maior quantidade para o lado do catodo devido a maior mobilidade dos cátions em relação aos ânions. Assim a concentração iônica positiva no lado do catodo se torna elevada, mas a concentração de íons negativos também aumenta, o resultado é uma pequena diferença de concentração comparada ao lado do gel próximo ao catodo. A diferença de concentração dentro e fora do hidrogel, gera uma maior pressão osmótica próxima ao anodo fazendo o material dobrar em direção a ele. [26]

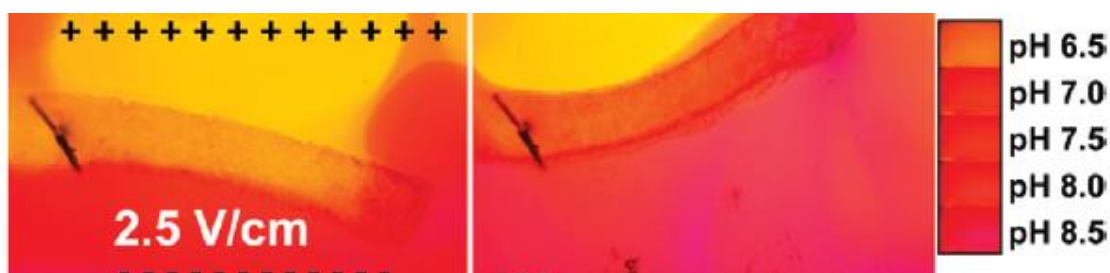


Figura 3.4 Atuação de um gel polimérico aniônico sob um potencial elétrico com eletrólise ocorrendo nos eletrodos. Observa-se maiores valores de pH próximos ao cátodo [2].

A movimentação iônica e a presença de mecanismos redox são, então, um dos principais responsáveis pelas alterações de volume que produzem uma resposta de atuação. A extensão e velocidade de acionamento, conseqüentemente, devem ser influenciadas pelas propriedades eletroquímicas do polímero, assim como pelo tamanho dos íons que se movem para dentro e para fora do polímero e da velocidade em que esse movimento ocorre [10]. Assim, a taxa e amplitude de atuação será afetada pela cinética de difusão de íons.

Já o campo elétrico externo influencia fortemente na migração de cargas livres, sejam íons ou elétrons. A densidade de corrente de migração é definida por $\vec{J}_m = nq\vec{v}_m = -ne\vec{v}_m$, onde \vec{v}_m é a velocidade eletrônica média (ou velocidade de migração), n é o número de portadores de carga por unidade de volume e q é de carga dos elétrons. A velocidade média das cargas pode ser aproximada por [10]:

$$\vec{v}_m = \left\langle \vec{v}_0 - \frac{e\vec{E}t}{m} \right\rangle = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} = \mu\vec{E} \quad \text{Eq.3.1}$$

Onde $\vec{E}t$ é um vetor campo elétrico, μ é a mobilidade, \vec{E} o campo elétrico, t é o tempo médio entre colisões externo, \vec{v}_0 velocidade média inicial, e a carga do elétron e m é a massa do portador de carga.

Uma visão simplificada seria encarar a configuração do polímero como uma célula eletrolítica contendo uma solução composta de um solvente e de eletrólitos dissolvidos (sais), em que a aplicação de uma diferença de potencial excitaria o transporte elétrico.

Como os elétrons fluem, as superfícies de ambos os eletrodos ficam carregados e íons na solução eletrolítica alinham-se com cada eletrodo para balancear a carga. A taxa e extensão destes processos de transferência de carga são determinadas pelas respectivas condutividades: condutividade iônica do eletrólito e condutividade eletrônica do polímero. A constante fundamental de tempo destes processos é dada pelo produto RC do sistema, onde R é a resistência total e C a capacitância total. A resistência é inversamente proporcional à condutividade, assim maior condutividade irá conduzir a processos mais rápidos. A capacitância será sempre grande nesses sistemas, uma vez que a capacitância é a quantidade de partículas carregadas armazenada (por volt) a partir de elétrons e íons transferidos para os eletrodos.

Pode-se observar ainda que várias geometrias de atuação são usadas nestes sistemas podendo ser adaptadas a diferentes aplicações [27], como mostrado na figura 3.5.

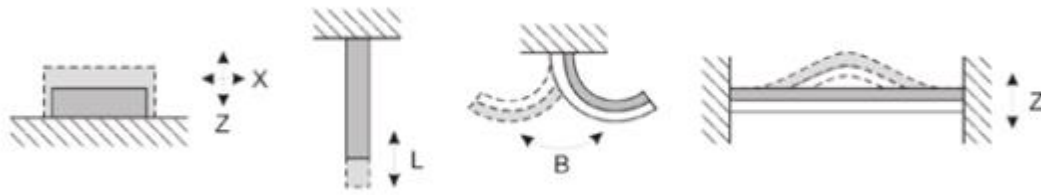


Figura 3.5 Diferentes modos de atuações usados na sequência: expansão volumétrica, linear, tira de dobramento, folha de flambagem. [27]

Por fim a resposta eletroativa é inversamente proporcional ao quadrado da menor dimensão do hidrogel, assim a diminuição do tamanho do gel proporciona redução do tempo de resposta [3]. Abordagens neste sentido são feitas com obtenção de filmes com espessuras menores que $200\mu\text{m}$, e a produção de géis porosos [2], de forma a minimizar o efetivo caminho de difusão dos íons no interior do material. Mas essas abordagens tendem a ser de aplicação restrita devido a significativa degradação da estabilidade mecânica levando a forças de atuação menores que $1\mu\text{N}$ [28] , por isso outras técnicas como a de eletrofiação têm sido testadas para suprir esta limitação [29] [30].

O esquema abaixo resume os processos químicos e físicos envolvidos na atuação e as propriedades que os influenciam [10].

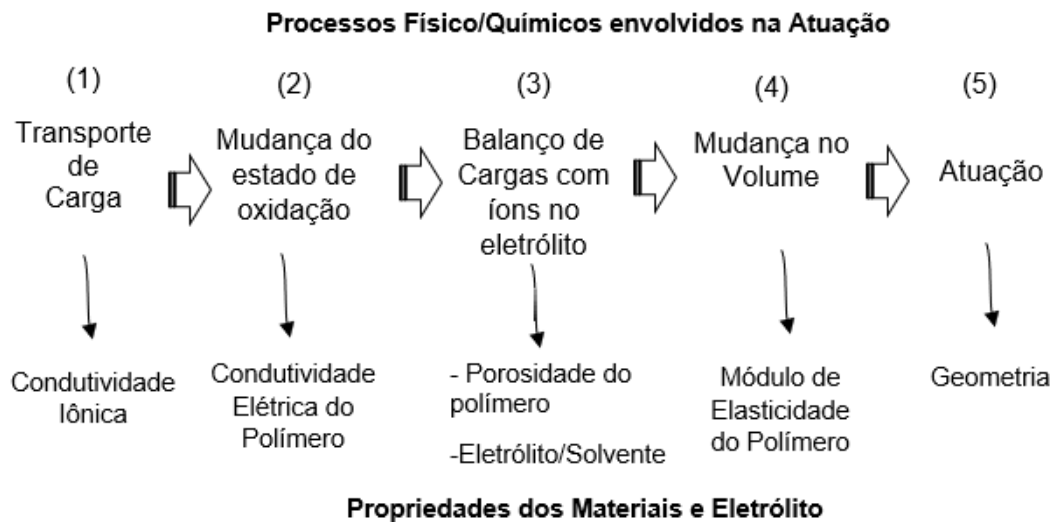


Figura 3.6- Processos químicos e físicos envolvidos na atuação e as propriedades que os influenciam.

3.4. Células solares sensibilizadas por corantes naturais (NDSSC)

O uso maciço de dispositivos móveis e a disseminação de tecnologias portáteis conduzem a pesquisas constantes para fontes de energia móveis ou incorporadas nos dispositivos. Nesse sentido, as células solares flexíveis e de baixo custo podem ser amplamente empregadas devido a vasta presença de energia irradiada pelo sol.

As células solares sensibilizadas por corante (DSSC) têm potencial para desenvolver dispositivos fotovoltaicos de baixo custo sendo compostas de um eletrodo de filme de óxido semiconductor nanocristalino, corante sensibilizador, eletrólito, contra eletrodo e substrato condutor transparente. Tipicamente, utilizam-se filmes de titânia nanocristalina (TiO_2) embebidos em corante industriais depositados sobre vidros recobertos com óxidos transparentes e condutores (TCO), usados como foto anodos. Além desses, são também utilizados um contra eletrodo composto de outra lamina de vidro com TCO e uma fina

camada de platina que tem efeito de catalizador e, entre eles, uma solução eletrolítica contendo iodeto, I^- , e tri-iodeto, I_3^- . [31]

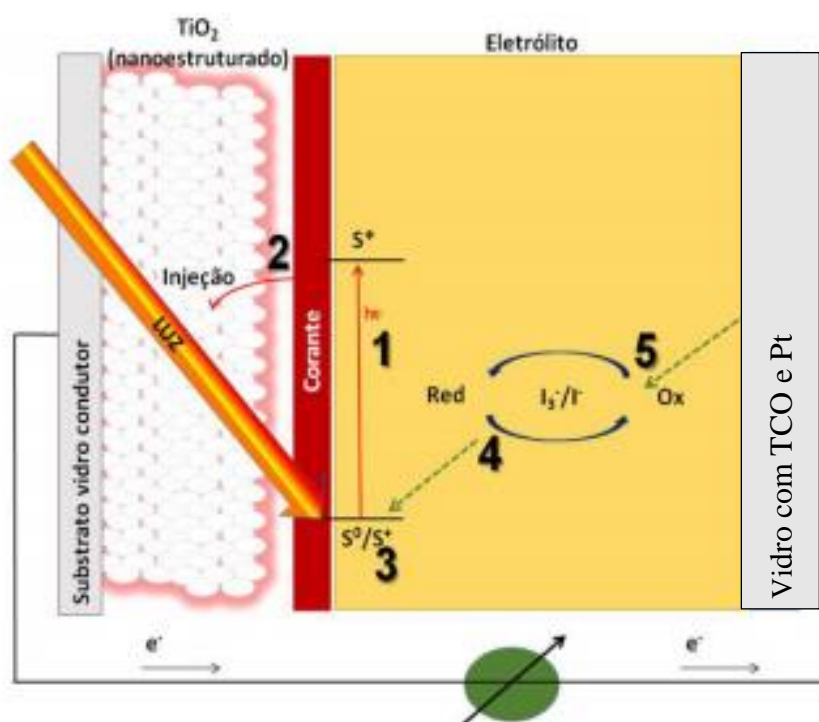


Figura 3.7 Estrutura básica de uma célula solar sensibilizada por corante. [31]

Para reduzir os íons tri-iodeto do eletrólito, o contra-eletródo deve ter alta atividade eletrocatalítica por isso a Platina (Pt) reveste o substrato transparente de TCO usado como o contra-eletródo para DSSC. O alto custo de Platina leva a estudos para a sua substituição por outros materiais de menor custo [32]. A polianilina (PANI) foi investigada para ser usada no contra-eléctrodo devido às suas propriedades, como alta condutividade, boa estabilidade, atividade catalítica e baixo custo para redução do I_3^- [32] [33].

Outro problema tecnológico envolvido nesses dispositivos é a presença de eletrólitos líquidos estão associados à limitação do desempenho no funcionamento a longo prazo devido a problemas de selagem e volatilidade do solvente. O desenvolvimento de eletrólitos quase sólidos constitui outra abordagem para se evitar problemas de eletrólitos líquidos. Eles são constituídos de materiais que podem conter a solução eletrolítica em suas estruturas, como poros, cavidade e lamelas. [34] [35] Os polímeros condutores como a

polianilina (PANI), polipirrol, poliotiofeno, polifenilenvinileno e poliacetileno mostram aplicações potenciais em sistemas de eletrólito chamados quase sólido [32].

As células solares sensibilizadas com corantes (DSSC) baseadas em sensibilizadores naturais (NDSSC) tornaram-se um tema de pesquisa significativa devido à sua urgência e importância no campo de conversão de energia e as seguintes vantagens: facilidade de fabricação, células solares de baixo custo e uso de materiais não tóxicos [36]; além de levar ao desenvolvimento social de diferentes regiões com fontes específicas de corantes. Os desafios tecnológicos envolvidos estão ligados à degradação do corante natural necessitando-se de estruturas ou aditivos capazes de estabiliza-los.

As antocianinas são uma alternativa viável para corantes na cor vermelha, a partir de fontes naturais. Elas são solúveis em água, o que facilita sua incorporação em sistemas aquosos. Podendo substituir corantes alimentícios artificiais na cor vermelha como, ponceau 4R, eritrosina e bordeaux S. [37]

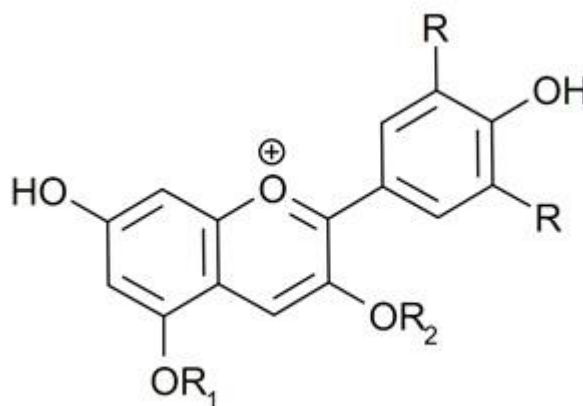


Figura 3.8 Estrutura Geral das Antocianinas: R1 e R2 podem ser H ou açúcares R podem ser OH ou H. [38]

Uma boa fonte de pigmentos antociânicos é o fruto da jabuticabeira. A jabuticaba (*Myciaria spp.*) é uma planta nativa brasileira, cultivada principalmente em alguns estados da região sudeste do país [39]

Como plantas que são eficazes na captura de energia em uma ampla gama de condições de iluminação, as células solares sensibilizadas com corantes funcionam melhor que outras células tradicionais como a de silício sob condições de luz difusa. Assim, os ambientes exteriores de hospitais, aeroportos, janelas e superfícies de estações de transporte coletivo tornam-se fontes de energia a baixo custo. [40]

Os valores de eficiência atualmente reportados para NDSSC são normalmente menores que 1,5% [36]. Sendo os maiores valores encontrado na literatura reportados em 2,57%, [41] 3,29%, [42] 4,72% [43], 6,9% [44] e 7,45% [41].

3.5. Polímeros Conjugados

A grande maioria dos polímeros usados comercialmente possui características comuns em termos de condutividade e propriedades óticas, sendo normalmente isolantes e sem cor. Mas, uma classe de polímeros possui características peculiares neste quesito: são os chamados polímeros conjugados que se distinguem por possuir ligações duplas e simples sequenciais em sua cadeia principal. Eles são semicondutores ou condutores e interagem com a luz [45].

Todos os polímeros condutores possuem elétrons π conjugados com orbitais deslocalizados. Esses orbitais π podem receber (redução) ou doar elétrons (oxidação) formando um íon. As energias de excitação desses elétrons são geralmente na região do visível e do infravermelho próximo, com bangap entre 1,5 e 3,0 eV.

O átomo de carbono possui três possíveis estados de hibridização: sp^3 , sp^2 e sp (Figura 3.9).

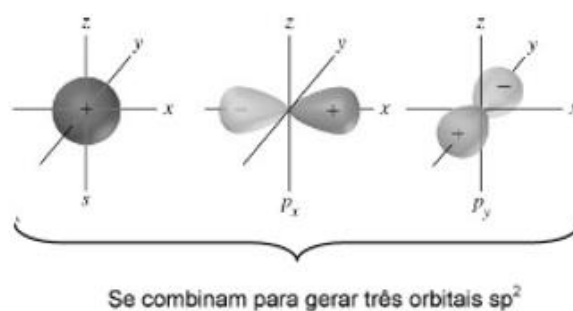
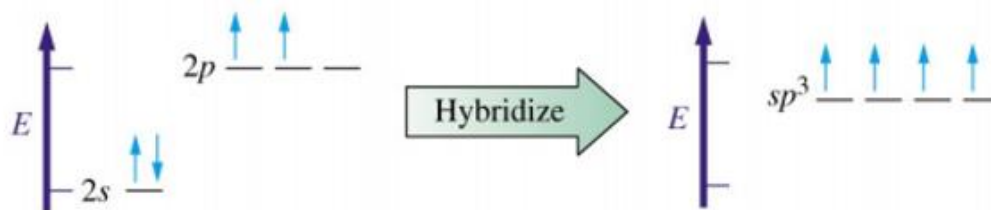


Figura 3.9 Distribuição dos orbitais moleculares no átomo de carbono.

Na estrutura dos polímeros conjugados, há a formação da ligação π (Figura 3.10) onde cada ligação (C=C) contém uma ligação “sigma” (σ) e uma ligação π deslocalizada e por isso mais fraca.

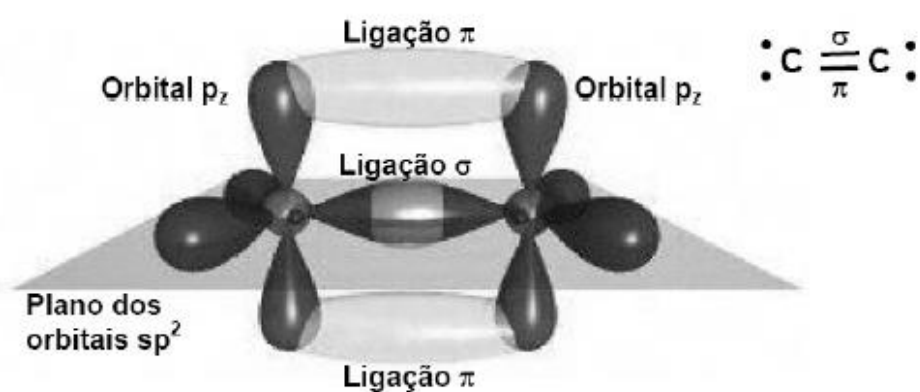


Figura 3.10 Formação das ligações “sigma” (σ) e π deslocalizada

O efeito da sobreposição dos orbitais π dos orbitais π^* dos átomos de carbono produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a estrutura de bandas [11]. Que no caso destes materiais são denominadas HOMO e LUMO como demonstrado na figura 3.10.

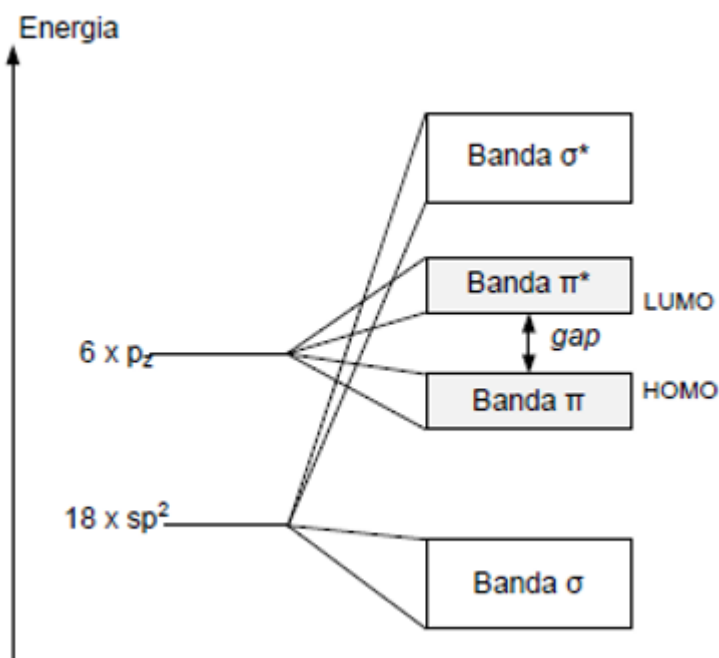


Figura 3.11 Estrutura de banda HOMO e LUMO

A polianilina (PANI) e seus derivados representam uma classe muito importante de polímeros, em que a estrutura eletrônica pode ser modulada, alterando-se os estados de oxidação e os níveis de protonação [19]. Na figura 3.12 é mostrada a representação da polianilina

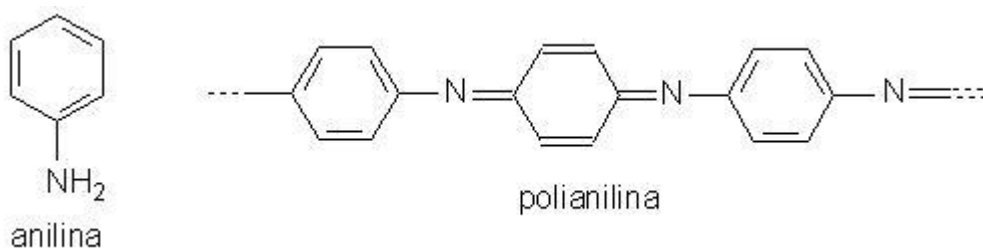


Figura 3.12. Representação esquemática da polianilina.

As formas oxidadas da PANI têm maior estabilidade, e podem ser alteradas do estado semicondutor (chamado de base esmeraldina - Figura 3.13 para $y = 0,5$), para a forma altamente condutora, chamada de sal esmeraldina, apenas alterando-se o grau de protonação [21]

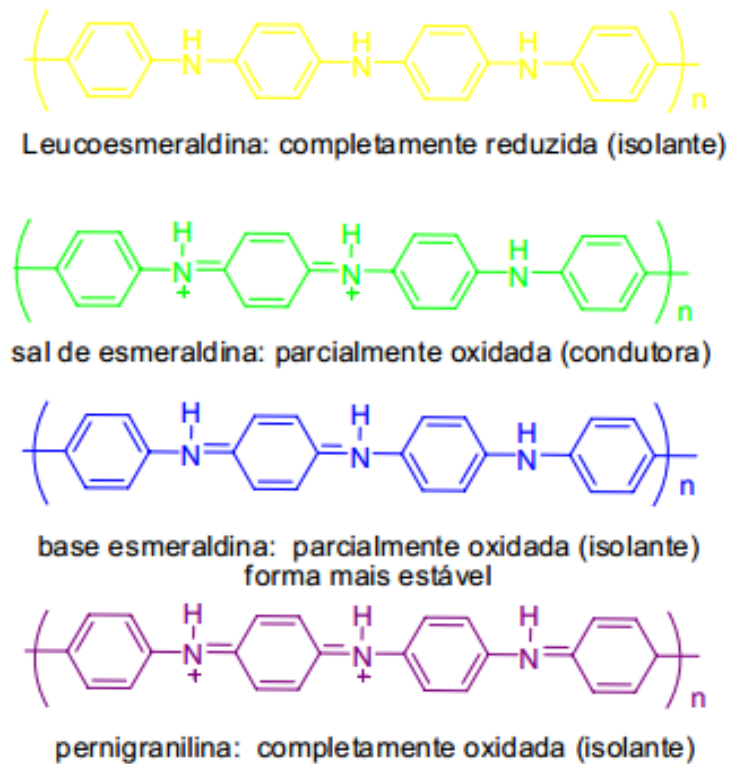


Figura 3.13. Diferentes formas de oxidação da PANI.

A formação de espécies carregadas (solitons, cátions radicais, dicátions, etc.) promove uma distorção local na estrutura polimérica. A associação desta distorção com uma carga localizada é conhecida como polaron. Em terminologia de estado sólido, este processo pode ser visualizado como a formação de estados localizados no band gap [11] .

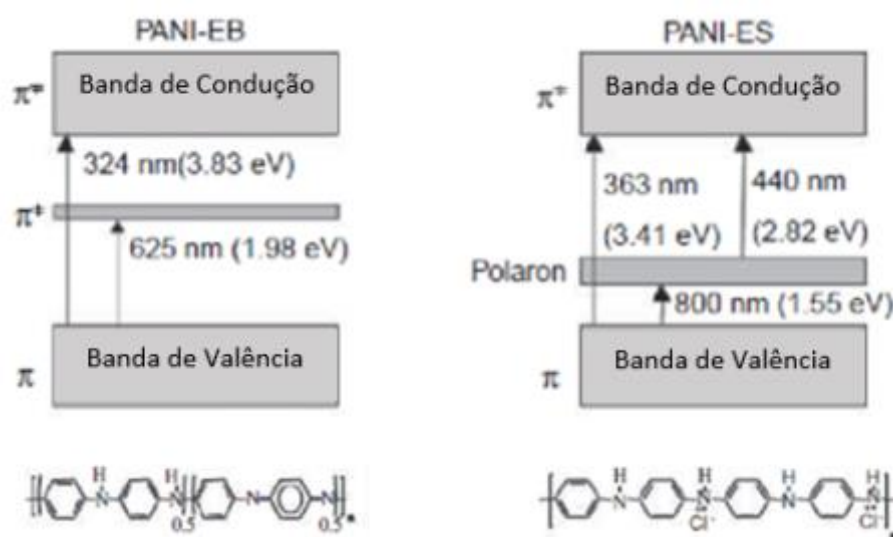


Figura 3.14 Estrutura de banda da PANI-EB(esquerda) e PANI-ES (direita) [11]

A literatura aponta que uma forma promissora de se controlar as propriedades do “bulk” do polímero, tais como condutividade, processabilidade, estabilidade térmica e mecânica é através da organização das cadeias poliméricas em escala nanométrica. A energia para difusão das cargas é fortemente dependente da orientação das cadeias [46] sendo assim, seus valores de condutividade podem ser influenciados pelo alinhamento e conformação das mesmas [11]. Já o aumento da proporção área/volume aumenta significativamente as reações de carregamento e descarregamento.

A maneira mais usada para se obter a forma granular da PANI consiste na polimerização oxidativa da anilina com persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em solução de baixo pH formada por um ácido dopante como, por exemplo, o HCl. Um esquema da reação geral é mostrado na Figura 3.15 [47].

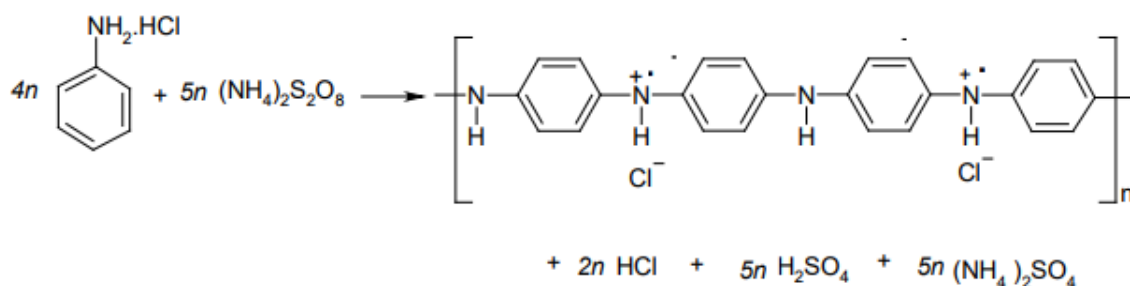


Figura 3.15 Reação Geral de oxidação da Anilina em meio ácido com HCl.

A primeira etapa de polimerização envolve a oxidação da anilina formando o cátion radical com suas possíveis estruturas ressonantes (Figura 3.16), sendo as etapas posteriores, de acoplamento.

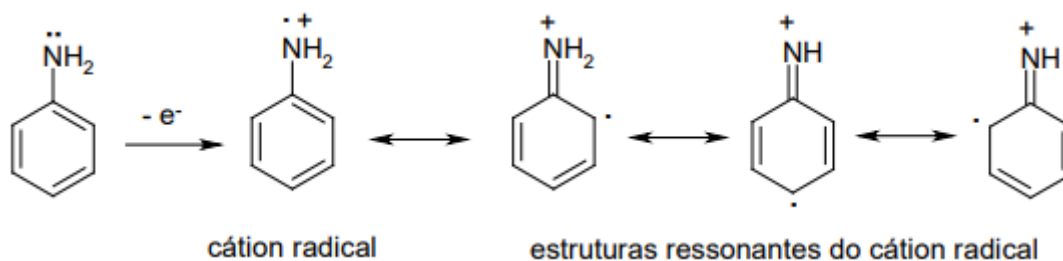


Figura 3.16 – Formação do cátion radical e suas estruturas ressonantes [48]

Em se mantendo a solução em baixo pH, prevalecerá o acoplamento cabeça-cauda dos cátions radicais formados (Figura 3.17).

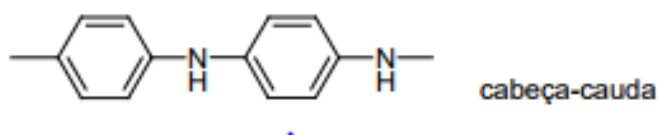


Figura 3.17 Acoplamento cabeça-cauda dos cátions

Vários autores mostram o mecanismo geral de polimerização oxidativa da anilina [11] [48] [49] [47] como sintetizado na figura 3.18.

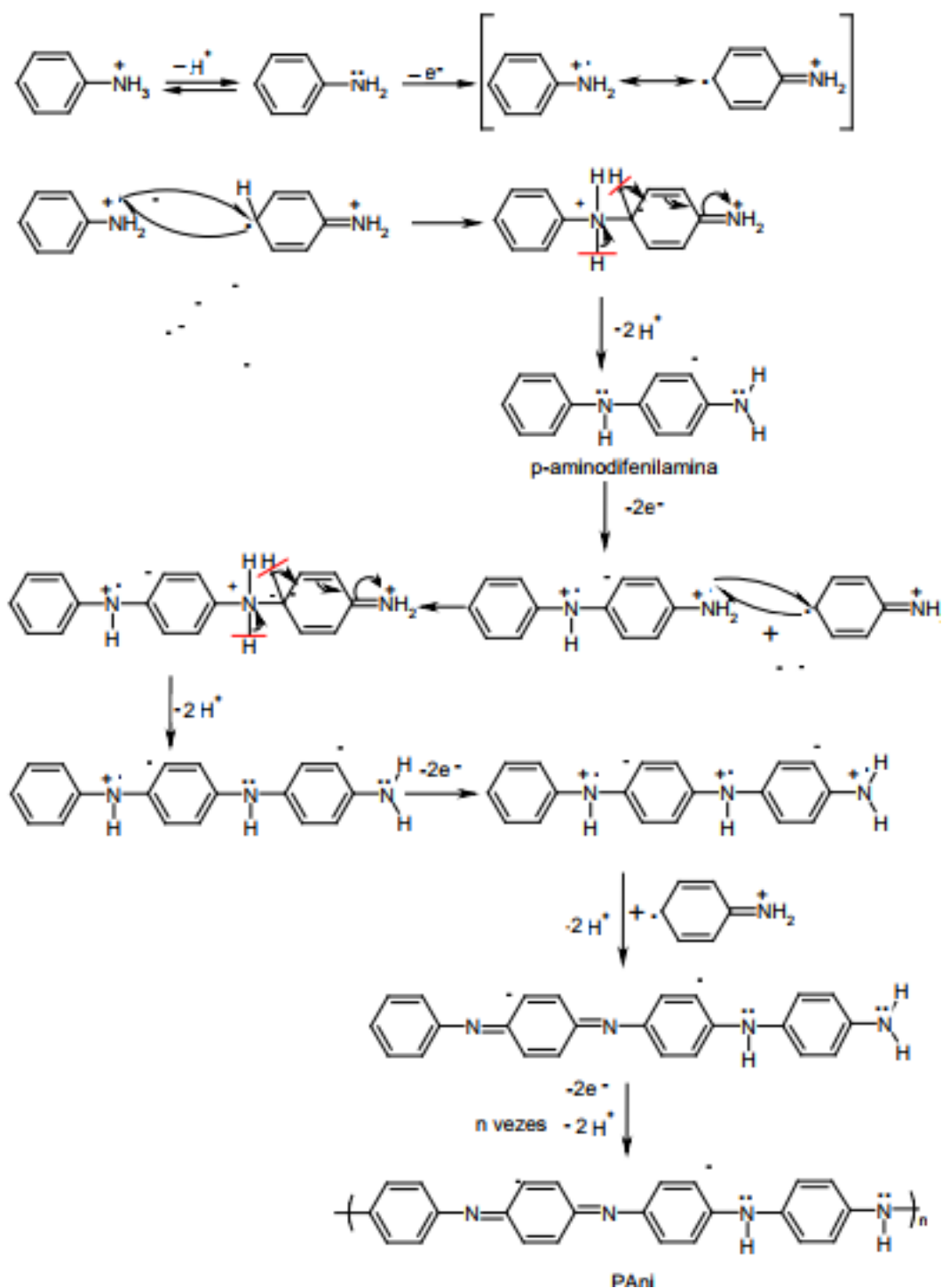


Figura 3.18 Mecanismo geral de polimerização oxidativa da anilina [48]

Para a obtenção de blendas com PANI nanoestruturada existem uma série de técnicas estudadas com maior ou menor aplicabilidade prática em larga escala. De modo geral, as rotas conseguem com sucesso obter as estruturas automontadas ou *Self-assembled* de

materiais na forma 0-D (nanoesferas), 1-D (nanobastões, nanofibras, nanotubos), 2-D (nanofolhas, nanodiscos, nanoaneis) e estruturas 3-D (dentritas, estrelas). [46]

Destacam-se, para este fim, os métodos envolvendo estruturas rígidas hospedeiras (Hard-Template Method) como poros, lamelas e cavidades para a polimerização *in situ* nestes espaços levando a obtenção de polianilinas mais organizadas e alta condutividade. As desvantagens destes métodos são a dificuldade de se dispersar essas matrizes hospedeiras (zeolitas, nanopartículas), a necessidade eventual de retirá-las posteriormente e a influência da sua presença na posterior formação de blendas de PANI diretamente na matriz de outro polímero [11].

Outra abordagem são os chamados *Soft (Chemical) Template Methods* que usam oligômeros e polímeros, bem como surfactantes e ácidos anfífilos capazes de sozinhos ou com anilina, formar micelas cilíndricas para o crescimento direcional da PANI controlando a nucleação e o crescimento pelo tempo de polimerização. [11] [50]

No grupo dos métodos chamados de *Template-Free* se destacam aqueles que utilizam de baixas concentrações de anilina e do oxidante de forma a evitar o crescimento irregular das partículas ou pela lenta adição dos componentes da reação. [51]

Em todas as metodologias o comportamento de nucleação desempenha um papel fundamental no crescimento e na agregação de partículas resultantes. Foi mostrado que a formação de nanoestruturas uniformes se dá como resultado da nucleação homogênea. Caso a polimerização prossiga, nanoparticulados crescerão a partir destes primeiros núcleos (nucleação heterogênea), formando nanoparticulados granulares que por sua vez seguem sendo superfícies para a nucleação heterogênea. A agitação mecânica durante esse processo tende a destruir esses pequenos núcleos de crescimentos ordenados. Existem, no entanto, técnicas onde se usam baixas concentrações de reagentes juntamente com rápidos agitadores de forma a consumir todo o reagente durante o crescimento primário organizado da PANI [52] [50].

Nesta linha de controlar a nucleação e o crescimento, o método da polimerização interfacial entre dois líquidos de diferentes densidades é largamente utilizado. A anilina é solubilizada

por exemplo em um solvente orgânico, e o persulfato de amônio é solubilizado numa solução aquosa com o dopante (HCl). As referências mostram que estando o monômero anilina e o oxidante separados pela interfase, a polimerização ocorre preferencialmente na direção perpendicular de contato das duas fases promovendo o controle do crescimento. [53] [54] .

Outras abordagens estudam a influência de parâmetros adicionais ao processo como o caso daqueles que estudaram a influência da presença da luz ultravioleta durante a polimerização oxidativa da anilina. Foi concluído que os fótons tornam o monômero excitado, acelerando o processo de polimerização e formando oligômeros também excitados que rapidamente reagem de forma orientada. Eles servem com um *template* a nível molecular, tendendo, assim, a promover a formação de nanofibras. [55]

Por fim, seguindo o mesmo sentido de *templates* moleculares, tem-se a polimerização oxidativa da PANI em superfícies funcionalizadas com polímeros aniônicos capazes de se ligar eletrostaticamente com moléculas eletropositivas como alguns radicais do processo de polimerização da anilina, permitindo crescimentos orientados [56] .

3.6. Interação entre hidrogel e polímero conjugado

Para que um estímulo elétrico seja transmitido por toda a estrutura de um hidrogel, o potencial aplicado deve ser alto, devido à geralmente baixa condutividade elétrica de polímeros. Uma forma de se contornar este problema é a inserção de um polímero conjugado no interior do mesmo.

Em blendas envolvendo géis e polímeros conjugados é esperado que durante o intumescimento haja um afastamento dos núcleos condutores , dificultando assim o transporte eletrônico como mostrado na figura 3.19. [21].

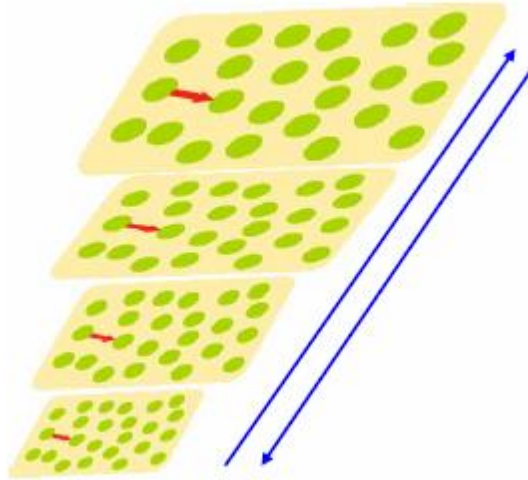
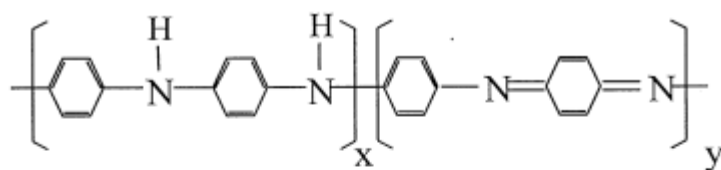


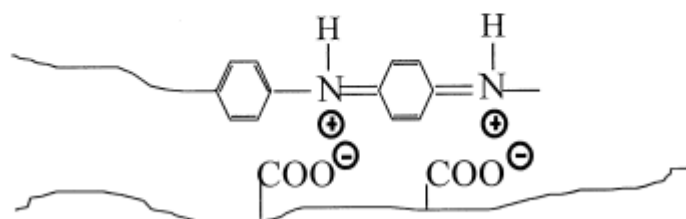
Figura 3.19. Ilustração do comportamento de um hidrogel tendo sítios de PANI (verde) ao se expandir. [21]

Espera-se que em uma blenda nanoestruturada ou com fibras eletrofiadas este efeito seja minimizado pela presença de maiores domínios condutores interconectados, alcançando assim bons níveis de percolação na região de contato elétrico e em direções diferentes do intumescimento.

Além deste efeito, em se tratando especificamente de PAA e PANI a literatura aponta para o efeito dopagem adicional ou secundária sobre a polianilina realizado pela desprotonação dos grupos carboxilas do ácido acrílico, transferindo seu hidrogênio no processo de protonação da PANI (figura 3.20). Nesta dopagem gera-se tanto uma PANI com dopagem mais estável, quando uma cadeia de PAA mais ionizada. [57]



Polianilina na forma esmeraldina não dopada



Dopagem da polianilina pelo poli(ácido acrílico)

Figura 3.20 Dopagem da PANI com ácido acrílico .

3.6. Eletrofiação

A técnica de eletrofiação foi criada há 70 anos com o objetivo de conseguir fibras da ordem de nanômetros através de uma solução polimérica. Ela consiste na aplicação de um campo elétrico por uma fonte de alta tensão elétrica, aplicada entre a solução polimérica e um coletor. A solução é injetada através de um capilar ou agulha, com dimensões da ordem de 1 mm de diâmetro ou menor, e bombeada por ação da força gravitacional ou um sistema eletromecânico injetor (Figura 3.21).

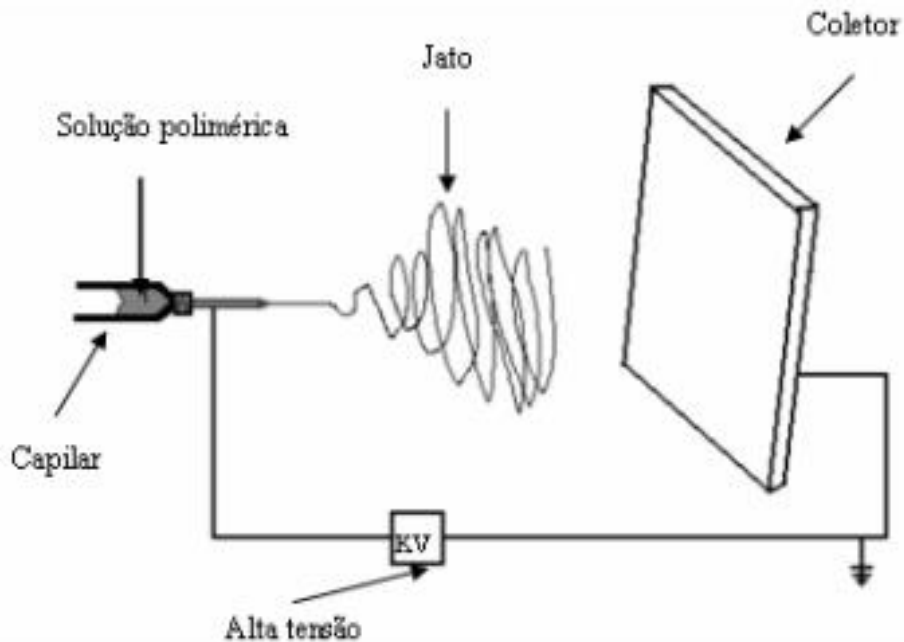


Figura 3.21. Esquema de um eletrofiador [58].

Com o aumento do campo elétrico, a superfície da gota na saída do capilar alonga-se no formato cônico, conhecida como cone de Taylor. O balanço da força eletrostática repulsiva e tensão superficial do líquido causa esta distorção. Quando a tensão atinge um valor crítico ($\sim 0,5 \text{KV/cm}$), a carga supera a tensão superficial da gota e um jato é produzido. Na medida em que este fluxo se desloca a partir do anodo para o catodo, ocorre a evaporação do solvente. Sendo as fibras secas acumuladas na superfície da placa coletora.

Os parâmetros de processo relacionados ao diâmetro da fibra e a relação com a sua morfologia incluem a concentração e viscosidade da solução, sua tensão superficial, a intensidade do campo elétrico, distância da trajetória entre a gota e a placa, entre outros. Em concentrações menores com mais baixas viscosidades, o jato se rompe e não há a formação de fibras, em contrapartida maiores viscosidades estão associadas a maiores diâmetros devido a maior tensão superficial promovendo a formação de grânulos (*beads*) em meio às fibras ou mesmo a formação de esferas. É mostrado também que o aumento da tensão leva a diminuição do diâmetro da fibra formada até um valor mínimo limitante. [11].

Em sistemas de eletrofiação reativa, alterações no meio entre a agulha e o coletor como vapores de reagentes ou luz são introduzidos para modificar o resultado final das nanofibras. Por exemplo, uma fonte de luz ultravioleta pode ser colocada em paralelo ao jato da eletrofiação formado por uma solução posolvente e do foto iniciador. Este sistema permitiria a formação de ligações cruzadas no decorrer do percurso [59]. Um desenho esquemático de um eletrofiador modificado é mostrado na figura 3.22.

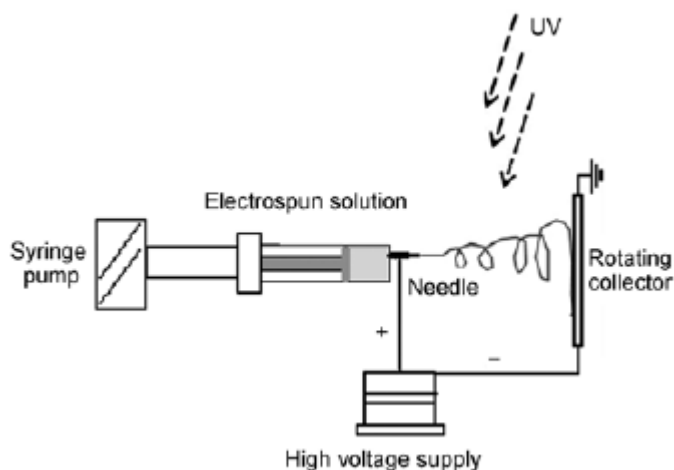


Figura 3.22. Esquema de eletrofiação reativa com uma fonte de luz UV [60].

Em se tratando de eletrofiação de hidrogéis e polímeros conjugados como a PANI, existe um desafio em comum que é a solubilização destes materiais. Tanto o gel formado por suas ligações cruzadas e a PANI com alto grau de aromatização de sua cadeia principal são pouco solúveis ou insolúveis em solventes orgânicos e inorgânicos, dificultando fortemente sua utilização na eletrofiação. Alternativas para este problema têm sido testadas com a formação de nanoemulsões destes materiais e processamentos secundários para a polimerização da anilina e reticulação do gel [61]. Além disso, polímeros solúveis de alta massa molar como o PVA, PEG e PAA são usados como carreadores de forma a auxiliar a formação de fibras por eletrofiação mas com perdas evidentes na condutividade da PANI e nas propriedades do hidrogel [49].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados estão relacionados a seguir:

Anilina (Merck) - Foi bidestilada em rota vapor antes do uso até apresentar alto grau de transparência, eliminando a cor amarelada do reagente quando está em processo de oxidação. Após a purificação, foi armazenada em baixa temperatura (4°C), metodologia utilizada no laboratório LEPcom [19]. .

Os outros reagentes foram usados como recebidos: ácido acrílico (Sigma-Aldrich), polietileno glicol diacrilato Mw 700 g mol⁻¹ (Sigma-Aldrich), acrilamida (Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (Sigma-Aldrich), persulfato de amônio (Sigma-Aldrich), fotoiniciador 2-hidroxi-2metilpropiofenona(Sigma-Aldrich), poli(álcool vinílico) (PVA) 98-99% hidrolisado, massa molar 146.000-186.000 g/mol , (Sigma-Aldrich) e PANI (sal de esmeraldina) pó com partículas entre 3-100µm (Sigma-Aldrich).

Substrato de poli(tereftalato de etileno) (PET) recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) (60 Ω / sq) (Sigma-Aldrich). Nanopartícula de Oxido de Titânio de tamanho menor que 100nm e pureza maior que 97% (Sigma-Aldrich), Ácido Acético 99% (Sigma Aldrich), Solução de lugol com 1% de iodo e 2% de iodeto de potássio da marca Dinâmica Ltda. Álcool etílico absoluto (ETANOL) 99,5% da marca VETEC. Filtro de papel analítico AP 40 em microfibra de vidro, sem resina, 47mm de diâmetro, Millipore, da AMICON FILTER. Água deionizada pelo equipamento Direct-Q® 3 MILLIPORE (1.0 MΩ.cm @25 °C a 18.0 MΩ.cm @25 °C).

4.2. Design dos experimentos

O trabalho foi organizado de modo a estudar a resposta eletroativa de materiais baseados no hidrogel poli(acrilamida-co-ácido acrílico) reticulado com PEGDA com e sem a

incorporação do polímero conjugado PANI em duas morfologias gerais. Um primeiro grupo formado por filmes e um segundo formado por mantas de nanofibras.

Dentro do grupo de materiais na forma de filmes iniciamos os estudos variando o percentual do reticulante (PEGDA), depois a variação da relação entre o ácido acrílico e acrilamida e por fim a introdução de PANI na forma de pó e a polimerização in situ da anilina no filme (figura 4.1).

Os materiais eletrofiados utilizaram polietileno glicol diacrilato (PEGDA) como carreador dos monômeros na solução que será eletrofiada (solução precursora). O percentual desse carreador será também estudado (figura 4.1). Nos melhores resultados obtidos para as diferentes composições da solução precursora adicionou-se anilina e o oxidante persulfato de amônia em diferentes concentrações em massa, de forma a promover a polimerização in situ da PANI no interior das nanofibras. Além dessa configuração foi testada a formação de nanofibras coaxiais eletrofiadas .

Utilizando os melhores resultados dos filmes e das nanofibras é proposto um dispositivo de aplicação, sendo para os filmes a sua utilização como um contra eletrodo em células solares do tipo sensibilizada por corante (DSSC). E, para as nanofibras com incorporação de PANI, em um atuador com eletrodos incorporados que pode funcionar fora da solução aquosa.

As amostras são feitas em triplicatas e as variações e composições estão resumidas no fluxograma da figura 4.1 e o detalhamento das composições e técnicas será visto nos próximos tópicos.

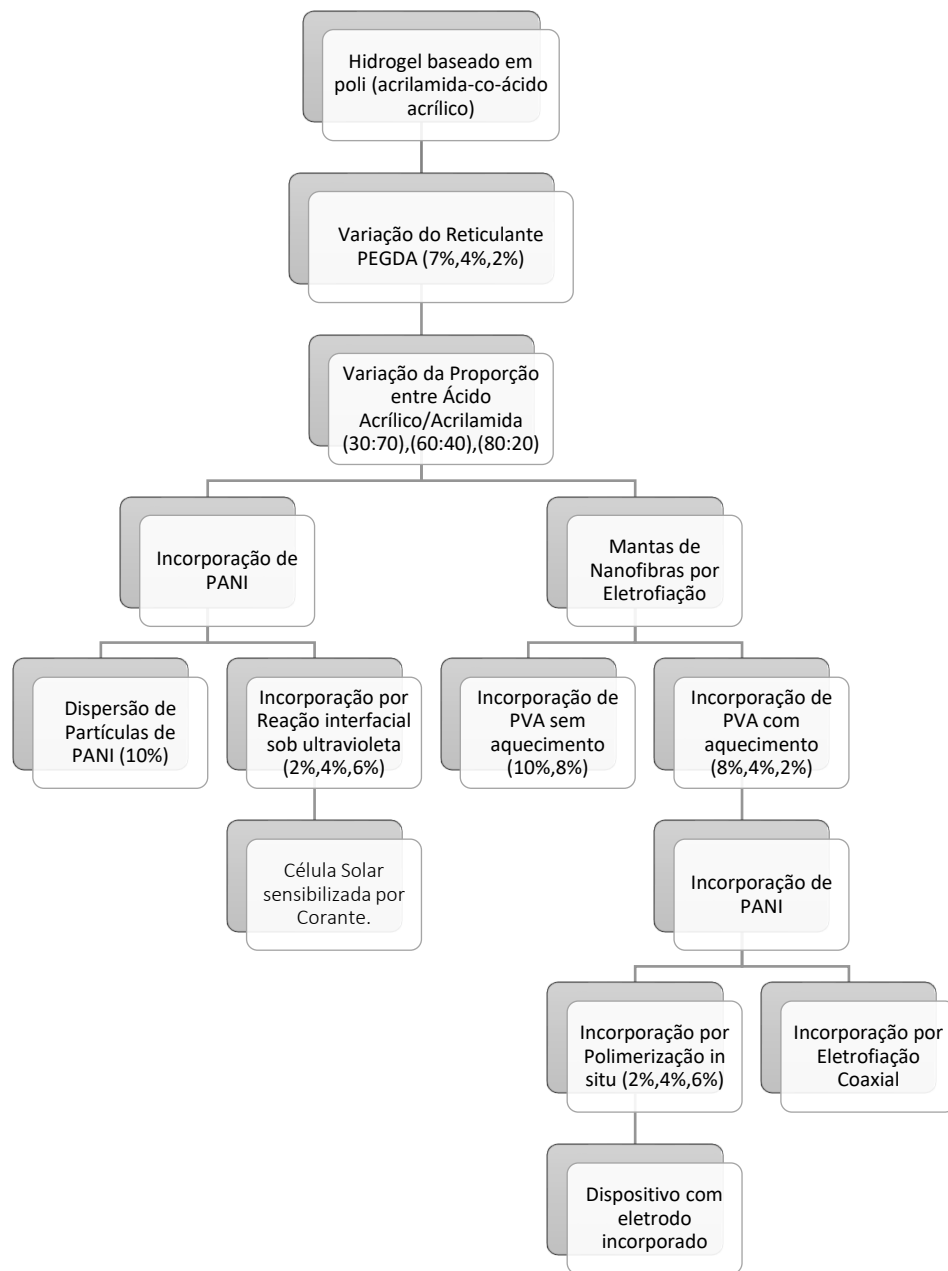


Figura 4.1 Fluxo dos experimentos

4.3.Síntese

4.3.1. Composição dos precursores

Como solvente em todos os experimentos usou-se água deionizada em uma proporção constante de 40% em massa da solução precursora. Este valor fixo se fez necessário pela

sua forte influência nas propriedades finais dos hidrogéis como citado no tópico 3.3 da revisão bibliográfica. O fotoiniciador foi mantido para todas amostras do trabalho em 2% da soma dos reagentes do hidrogel puro. As soluções precursoras possuem concentração de 0,6g/ml de reagentes. O detalhamento das composições das amostras em termos percentuais é mostrado na tabela 4.1.

Tabela 4-1 Tabela de Amostra com as concentrações em massa (% w)

Amostra	Solução Precursora					AA+AAM+PEGDA +Fotoiniciador				
	AA+AAM+PEGDA +Foto iniciador (%)	H ₂ O (%)	Anilina (%)	PANI (%)	PVA (%)	AA (%)	AAM (%)	PEGDA (%)	Fotoiniciador (%)	Relação AA:AAM
Amostras de Filmes										
F1:PEGDA 7	60	40	0	0	0	27	64	7	2	30:70
F2:PEGDA 4	60	40	0	0	0	28	66	4	2	30:70
F3:PEGDA 2	60	40	0	0	0	29	67	2	2	30:70
F4:AA60	60	40	0	0	0	58	38	2	2	60:40
F5:AA80	60	40	0	0	0	77	19	2	2	80:20
F6:PANI d10	50	40	0	10	0	77	19	2	2	80:20
F7:PANI 2	58	40	2	0	0	77	19	2	2	80:20
F8:PANI 4	56	40	4	0	0	77	19	2	2	80:20
F9:PANI 6	54	40	6	0	0	77	19	2	2	80:20
Amostras de mantas de nanofibras										
Nf1:PVA10	50	40	0	0	10	77	19	2	2	80:20
Nf 2:PVA 8	52	40	0	0	8	77	19	2	2	80:20
Nf 3:PVA 4	56	40	0	0	4	77	19	2	2	80:20
Nf 4:PVA 2	58	40	0	0	2	77	19	2	2	80:20
Nf 5:PANI 2	56	40	2	0	2	77	19	2	2	80:20
Nf 6:PANI 3	54	40	4	0	2	77	19	2	2	80:20
Nf 7:PANI 6	52	40	6	0	2	77	19	2	2	80:20
Coaxial 1	Casca	58	40	0	0	2	77	19	2	80:20
	Núcleo	0	82	6	0	12	0	0	0	-

A identificação das amostras é feita iniciando com a letra F, quando se tratar de filmes polimerizados, Nf quando se tratar de mantas compostas por nanofibras e a única amostra com nanofibras coaxiais é denominada simplesmente de coaxial. O número seguinte é sequencial. Após esse número, é mostrada a abreviatura do constituinte cuja variação está

sendo analisada, seguido do próximo número representa o valor percentual que ele está assumindo nesta respectiva amostra (Figura 4-2).

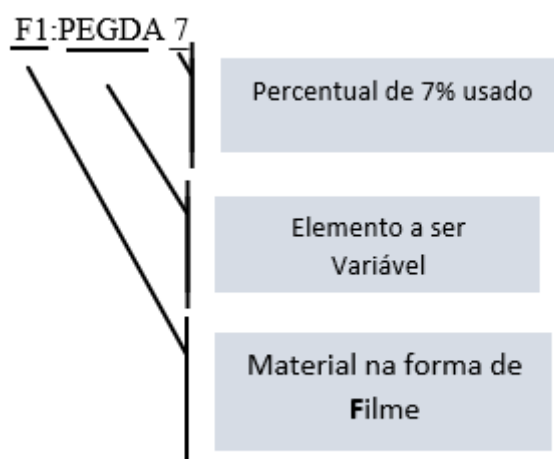


Figura 4.2 Exemplo da identificação das amostras

Para melhor elucidar e permitir futuros testes com os materiais sintetizados mostramos na tabela 4.2 os valores das massas utilizadas na produção das amostras.

Tabela 4-2 Formulação das amostras preparadas neste trabalho com os valores das massas utilizadas em gramas (g).

Amostra	Solução Precursora				AA+AAM+PEGDA +Fotoiniciador				
	H ₂ O (g)	Anilina (g)	PANI (g)	PVA (g)	AA (g)	AAM (g)	PEGDA (g)	Foto-Iniciador (g)	
Amostras de Filmes									
F1:PEGDA 7	10	0	0	0	1,62	3,84	0,42	0,12	
F2:PEGDA 4	10	0	0	0	1,68	3,96	0,24	0,12	
F3:PEGDA 2	10	0	0	0	1,74	4,02	0,12	0,12	
F4:AA60	10	0	0	0	3,48	2,28	0,12	0,12	
F5:AA80	10	0	0	0	4,62	1,14	0,12	0,12	
F6:PANId10	10	0	1	0	3,85	0,95	0,10	0,10	
F7:PANI 2	10	0,2	0	0	4,47	1,10	0,12	0,12	
F8:PANI 4	10	0,4	0	0	4,31	1,06	0,11	0,11	
F9:PANI 6	10	0,6	0	0	4,16	1,03	0,11	0,11	
Amostras de mantas de nanofibras									
Nf1:PVA10	10	0	0	1	3,85	0,95	0,10	0,10	
Nf 2:PVA 8	10	0	0	0,8	4,00	0,99	0,10	0,10	
Nf 3:PVA 4	10	0	0	0,4	4,31	1,06	0,11	0,11	
Nf 4:PVA 2	10	0	0	0,2	4,47	1,10	0,12	0,12	
Nf 5:PANI 2	10	0,2	0	0,2	4,31	1,06	0,11	0,11	
Nf 6:PANI 3	10	0,4	0	0,2	4,16	1,03	0,11	0,11	
Nf 7:PANI 6	10	0,6	0	0,2	4,00	0,99	0,10	0,10	
Coaxial	Casca	10	0	0	2	4,47	1,10	0,12	0,12
	Núcleo	10	0,6	0	1,2	0	0	0	0

4.3.2. Filmes de poli(acrilamida-co-ácido acrílico)

De forma geral os filmes foram produzidos medindo-se 10 ml de água deionizada e colocando-se em um béquer, pesa-se o ácido acrílico, PEGDA e o fotoiniciador segundo os valores da tabela 4.2 que correspondem as porcentagens em massa descritas na tabela 4.1. O ácido acrílico e a acrilamida foram dissolvidos, deixando-se em agitação moderada por 10 min. Em seguida, acrescentou-se o fotoiniciador 2-hidroxi-2metil-propiofenona na já citada proporção de 2%, O Béquer foi então deixado com a solução sob fluxo de nitrogênio por 10 minutos. O nitrogênio tem a função de retirar o oxigênio dissolvido que pode reagir preferencialmente com o fotoiniciador, diminuindo a taxa de conversão do monômero em polímero [19]. A solução foi então vazada em placas de Petri em vidro de forma a ficar homogeneamente distribuída com espessura de aproximadamente 2 mm. Essas soluções precursoras foram por fim expostas a incidência de luz ultravioleta constituída por três lâmpadas de 8W de UVA mais 1 lâmpada de 8W de UVC por 5 minutos para que a reação de polimerização ocorra. Os dois comprimentos de onda utilizados na fonte de ultravioleta foram para cobrir melhor o espectro de absorção do foto iniciador indicado no catálogo do produto [62].

O hidrogel foi, então, retirado da placa de Petri e armazenado em água deionizada para a lavagem. A água foi trocada a cada 12 horas durante 72 horas de modo a certificar-se que todo eventual monômero não reagido foi extraído. Ao final, as amostras foram secas em estufa a vácuo a temperatura ambiente.

Nos primeiros experimentos buscou-se estudar a influência do reticulante PEGDA na formação do hidrogel, variando-se seu percentual para valores de 7%, 4% e 2%. Para essas amostras, a relação entre ácido acrílico/acrilamida foi mantida em 30:70, e 2% do fotoiniciador, sendo essas amostras identificadas como F1:PEGDA 7, F2:PEGDA 4 e F3:PEGDA 2 respectivamente. Avaliou-se sua resposta eletroativa em água segundo a metodologia que será mostrada no item 4.5.9. Como foi observado a melhor resposta para a amostra com 2% de reticulante, seguiu-se a variação da relação entre os monômeros ácido acrílico/ acrilamida em proporções entre eles de 40:50, 80:20 mantendo-se o PEGDA em 2% e o fotoiniciador em 2%, sendo essas amostras identificadas como

F4:AA60 e F5:AA80 respectivamente Novamente avaliando-se a resposta eletroativa foi encontrada a melhor resposta na proporção 80:20. Esta composição foi escolhida para a incorporação da polianilina. Na figura 4.3, pode-se observar imagens das várias amostras produzidas com as composições descritas anteriormente.

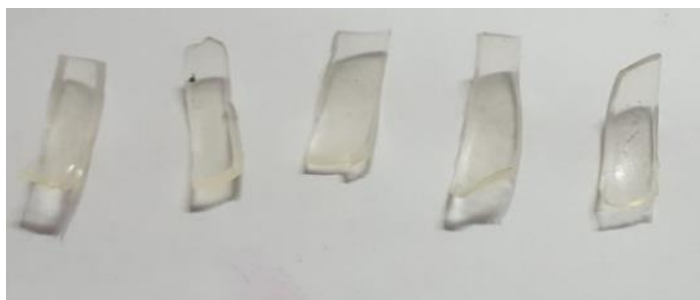


Figura 4.3 Imagem das amostras F1:PEGDA 7, F2:PEGDA 4 , F3:PEGDA 2, F4:AA60 e F5:AA80 (Esquerda para direita)

4.3.3. Incorporação de PANI particulada nos filmes de hidrogel

A amostra denominada F6:PANId10 foi produzida da mesma forma que citado no item anterior, utilizando-se, agora, 5 g dos reagentes precursores do gel distribuído nas proporções de 2% de PEGDA, 2% do fotoiniciador e 96% de ácido acrílico/acrilamida na relação de 80:20, solubilizados em 10ml de água. À esse sistema, foi acrescentado 10% (1g) em massa de pó de PANI (sal de esmeraldina) com partículas entre 3-100 μ m (Sigma-Aldrich) que foi deixada em agitação por 12 horas. Além da PANI particulada. Observa-se que o fotoiniciador é o último reagente a ser adicionando logo antes da fotopolimerização e deixado em agitação sob fluxo de nitrogênio por 10 minutos. Em seguida, a solução foi vazada na placa de Petri mantendo-se a espessura de 2mm já citada e sendo exposta à mesma incidência de luz ultravioleta por 10 minutos. Este aumento no tempo de exposição ao UV se deve ao fato de que as partículas de PANI absorvem e espalham parte da luz, diminuindo assim a velocidade da síntese. Depois de terminada a reação de polimerização, as amostras foram retiradas do molde e colocadas em água deionizada para a lavagem. A água foi trocada a cada 12 horas durante 72 horas e, ao final, foram secas em estufa a vácuo a temperatura ambiente.

4.3.4. Incorporação de PANI pela polimerização oxidativa da anilina em interfaces viscosas com assistência de UV

Preparou-se soluções com a composição básica dos precursores do gel idêntica a amostra F5:AA80 ou seja 2% de PEGDA, 2% do fotoiniciador e o restante dos monômeros ácido acrílico e acrilamida na proporção entre eles de 80:20. Foram solubilizados em água com concentração de 1 mol L^{-1} de HCl de forma a preparar o ambiente para a formação e a dopagem da PANI que será formada. A estas soluções foi acrescido separadamente 2%, 4% e 6% de anilina e as soluções resultantes foram mantidas sob agitação por 15 minutos.

Foram então preparadas soluções aquosas com 12% em massa de PVA. Foi adicionada uma quantidade de HCl de forma a se obter uma concentração de 1 mol L^{-1} em relação a água deionizada e deixadas em agitação por 15 minutos. Após isso, foi adicionado separadamente a massa de persulfato de amônio de 2%, 4% e 6% deixando as três soluções sob forte agitação por mais 15 min.

As soluções de PVA com persulfato de amônio foram colocadas separadamente em placas de Petri de vidro e deixadas até a acomodação do líquido viscoso que ao final teria a altura de 3mm. Após isso, a solução precursora dos géis com igual concentração de anilina em relação ao persulfato foi cuidadosamente vazada sobre ela. Aguardou-se o início visual da formação da PANI de coloração verde na interfase dos líquidos (cerca de 3 minutos) para, então, levar a placa de petri para o reator de fotopolimerização como mostrado na figura 4.4.

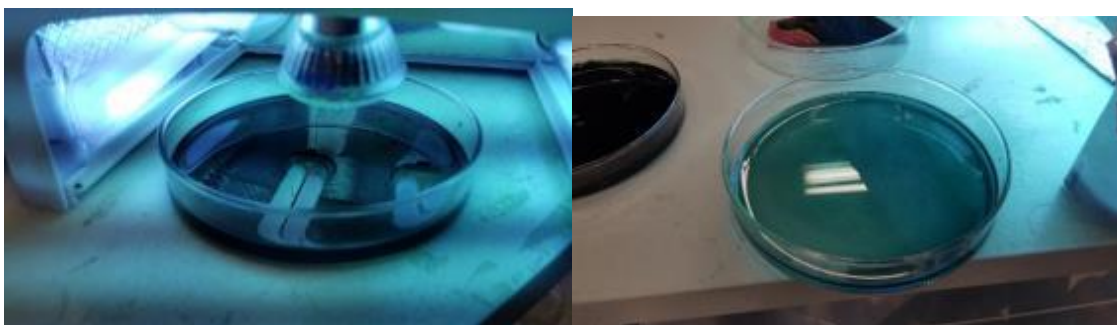


Figura 4.4 (a) Placa de Petri sob ultravioleta. (b) Filme translúcido polimerizado.

De forma a elucidar melhor a reação, mostra-se na Figura 4.5 o mesmo procedimento acima descrito, utilizando-se um recipiente de vidro com maior espessura das duas camadas das soluções e deixada a reagir.

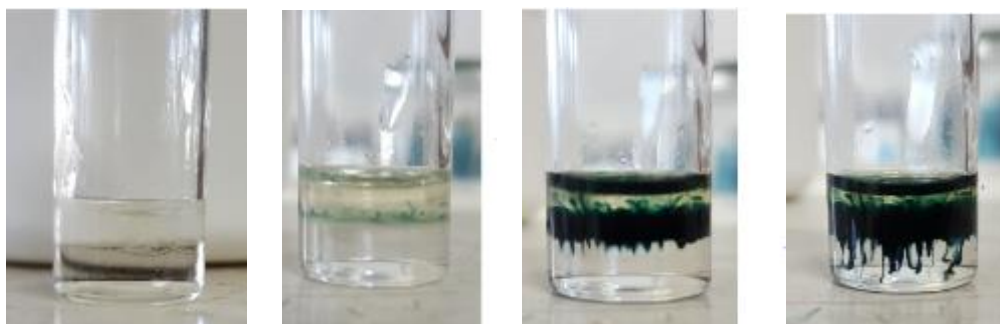


Figura 4.5 Processo de polimerização ocorrida na interfase entre o a solução de PVA com persulfato de amônio (inferior) e a solução precursora do hidrogel com anilina (superior).

Após 30 minutos sob ultravioleta, o filme na placa de petri foi colocado em um béquer com água deionizada para a lavagem até o descolamento do filme. Este material foi então lavado em água a 90°C por 2 horas para a solubilização do PVA sendo a água trocada de 15 em 15 minutos. Depois desta etapa, repetiu-se a lavagem adotada para a amostra de gel puro durante as mesmas 72 horas e, ao final, foram secas em estufa a vácuo a temperatura ambiente.

O aspecto final da amostra seca foi de filmes translúcidos (figura 4.6) de aproximadamente 0,2 mm de espessura. E estas amostras foram identificadas com a denominação F7:PANI2, F8:PANI4 e F9:PANI6 representando as concentrações de 2%,4% e 6% de anilina respectivamente presentes em cada solução precursora.



Figura 4.6 Aspecto do filme com PANI polimerizada na interfase do PVA, sendo translúcido e flexível.

4.3.5. Construção de uma célula solar do tipo NDSSC a partir dos filmes compondo um eletrólito quase-sólido com contra eletrodo incorporado.

Utilizou-se um substrato de poli(tereftalato de etileno) (PET) recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) ($60 \Omega / \text{sq}$) de dimensões 1cm por 1,5 cm (figura 4.7) onde em uma das bordas possui um contato de alumínio depositado de 2 mm, possuindo portando uma área ativa de $1,3\text{cm}^2$. Foram previamente lavados em um béquer com água deionizada e com 2% de detergente neutro aquecido até 50°C por 1 hora com agitação magnética moderada. Feito o enxague com água deionizada a mesma temperatura pela mesma 1 hora, trocando-se 4 vezes a água do enxague, e secos em estufa a temperatura de 28°C .



Figura 4.7 Substrato de PET recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) com um contato de alumínio depositado na borda superior.

Produziu-se uma pasta contendo 1g de nanopartículas (<100nm) de óxido de titânio e 0,3g de ácido acético 99% (Sigma Aldrich) sendo espalhada sobre a superfície do substrato utilizando-se um bastão de vidro. Deixando-se secar a temperatura ambiente (figura 4.8).



Figura 4.8 Substrato de PET-TCO com filme formado de TiO_2

Aplicou-se sobre este substrato a técnica utilizada para a produção dos filmes F7:PANI 2, F8:PANI 4 e F9:PANI6 representando as concentrações de 2%,4% e 6% de anilina (figura 4.9).



Figura 4.9 Exemplo de formação do gel com PANI incorporada sobre o substrato de PET-TCO

Após a lavagem final foram obtidos filmes com os aspectos demonstrados nas imagens da Figura 4.10.

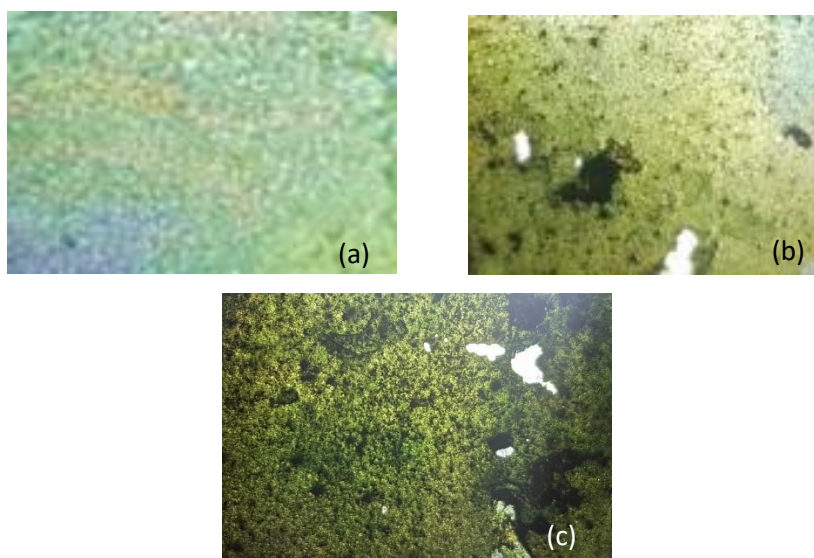


Figura 4.10 Fotografias obtidas contra a luz dos filmes de hidrogel-PANI sobre os substratos de PET-TCO com (a) 2%,(b) 4% e 6% de anilina,

O corante foi obtido através da maceração de 100g de cascas de *Myrciaria cauliflora* (jabuticaba) e sua mistura em 100 ml etanol 99.7% (figura 4.11). Deixando-se esta mistura por 24 horas resfriada a 5°C antes de se realizar a filtração a vácuo.



Figura 4.11 Mistura da casca de *Myrciaria cauliflora* macerada com etanol 99,7% (esquerda) e após a filtração (direita).

Utilizou-se como eletrólito uma solução de lugol consistindo 1% de iodo (I_2) em equilíbrio com iodeto de potássio (KI) em água destilada.

O corante foi injetado lateralmente sobre o filme de TiO_2 e o eletrólito sobre a superfície do gel antes de completar a célula com outra lamina de PET-TCO e a vedação das laterais por prensagem a quente. O aspecto da célula final é mostrado abaixo (figura 4.12).



Figura 4.12 Aspecto final da célula final

As células foram caracterizadas pelo levantamento das curvas IxV sob iluminação a $1000W/m^2$, utilizando-se para isso a combinação de lâmpadas LED Full espectro (Marca

Epiled, 10W) com controle de temperatura da amostra em 25° C. Este equipamento foi calibrado usando um módulo comercial de 10W calibrado. Foi usado como simulador de resistência variável um Mosfet IRF 640 controlado pela placa My DAQ da National Instruments. Os parâmetros obtidos foram:

I_m : Corrente elétrica no ponto de potência máxima

V_m : Tensão elétrica no ponto de potência máxima

I_{sc} : Corrente de curto circuito ($v = 0$)

V_{oc} : Tensão de circuito Aberto ($I = 0$)

P_m : Potência Máxima

E mostrado no exemplo de curva IxV abaixo (4.12):

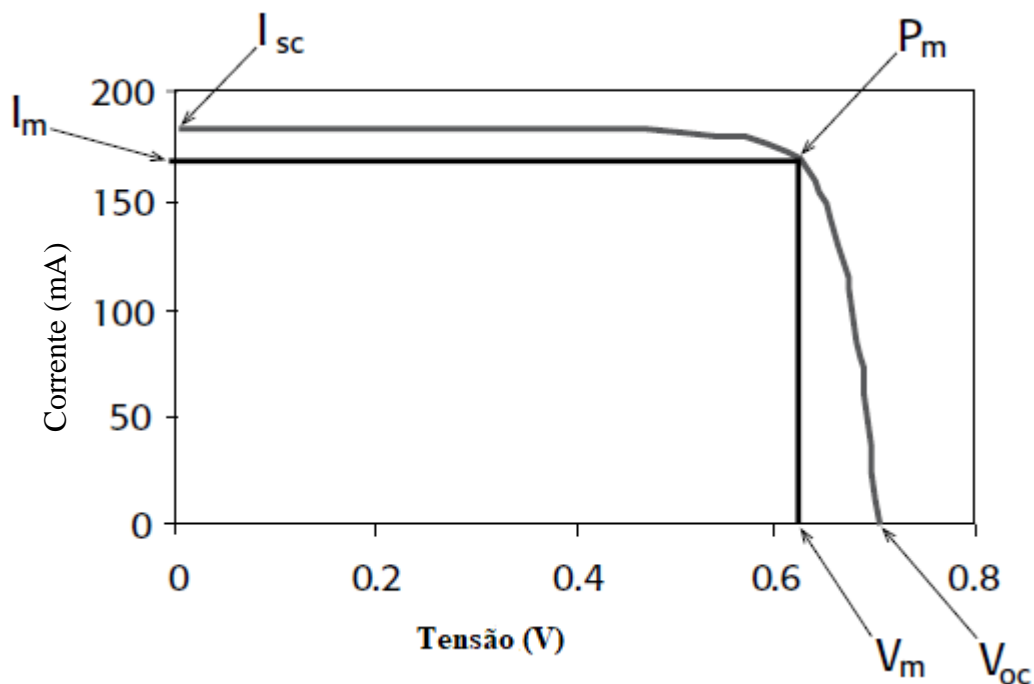


Figura 4.13 Curva típica de Corrente versus tensão de uma célula solar , com os parâmetros I_m : Corrente elétrica no ponto de potência máxima , V_m : Tensão elétrica no ponto de potência máxima, I_{sc} : Corrente de curto circuito ($v = 0$), V_{oc} : Tensão de circuito Aberto ($I = 0$), P_m : Potência Máxima. [63]

A eficiência (η) é calculada pela equação 4.1.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \quad \text{Eq.4.1}$$

Onde P_{in} é a potência solar que incide na área ativa, correspondendo a $0,13\text{W}/\text{cm}^2$

4.4. Produção das amostras eletrofiadas

O equipamento de eletrofição utilizado foi baseado na Fonte de Alta-Tensão Gamma High Voltage Research e dois atuadores hidráulicos para controlar o fluxo de saída da solução em até duas seringas. Foram utilizadas agulhas de 0,6mm com o bisel previamente cortado. O potencial positivo da alta tensão foi aplicado na agulha e o coletor giratório foi mantido aterrado. Utilizou-se um fluxo contínuo da solução de 8ml/h, uma distância coletor- agulha de 15 cm e tensão de 15KV.

Utilizou-se a mesma fonte de ultravioleta utilizada para as amostras formadas por filmes acomodadas em uma caixa de polipropileno forrada internamente por alumínio e esquematizada na Figura 4.14.

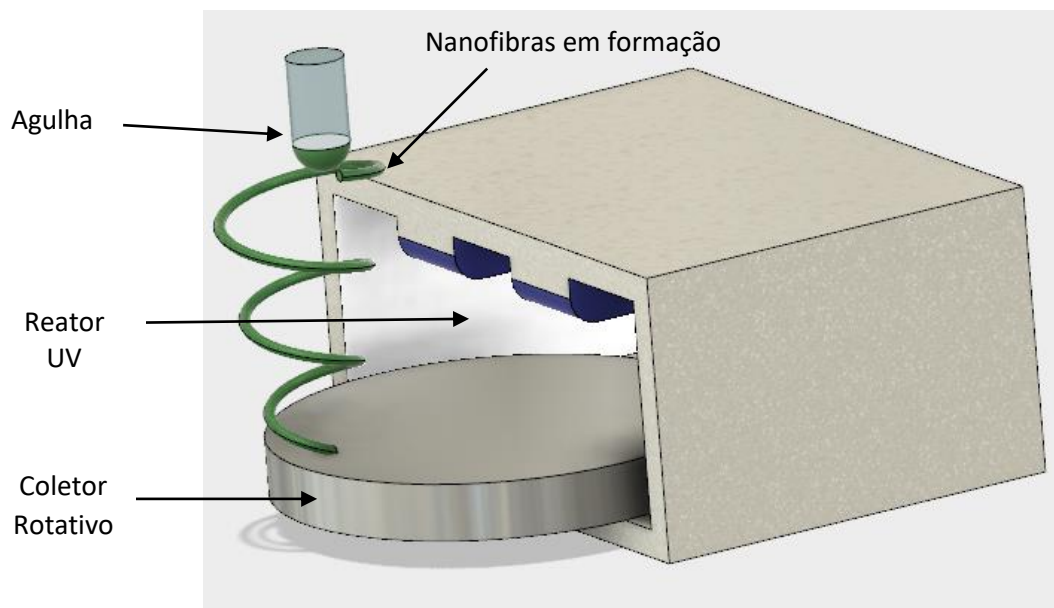


Figura 4.14 Esquema mostrando o reator UV utilizado para polimerizar as nanofibras durante a eletrofição

A configuração da fonte de UV aplicada neste trabalho consistiu no direcionamento da luz para o caminho das nanofibras entre a agulha e o coletor e, ao mesmo tempo, metade do coletor rotativo percorre o interior da câmara UV para garantir a polimerização e estabilização das nanofibras de hidrogel eletrofiadas. A foto na Figura 4.15 mostra o conjunto montado.

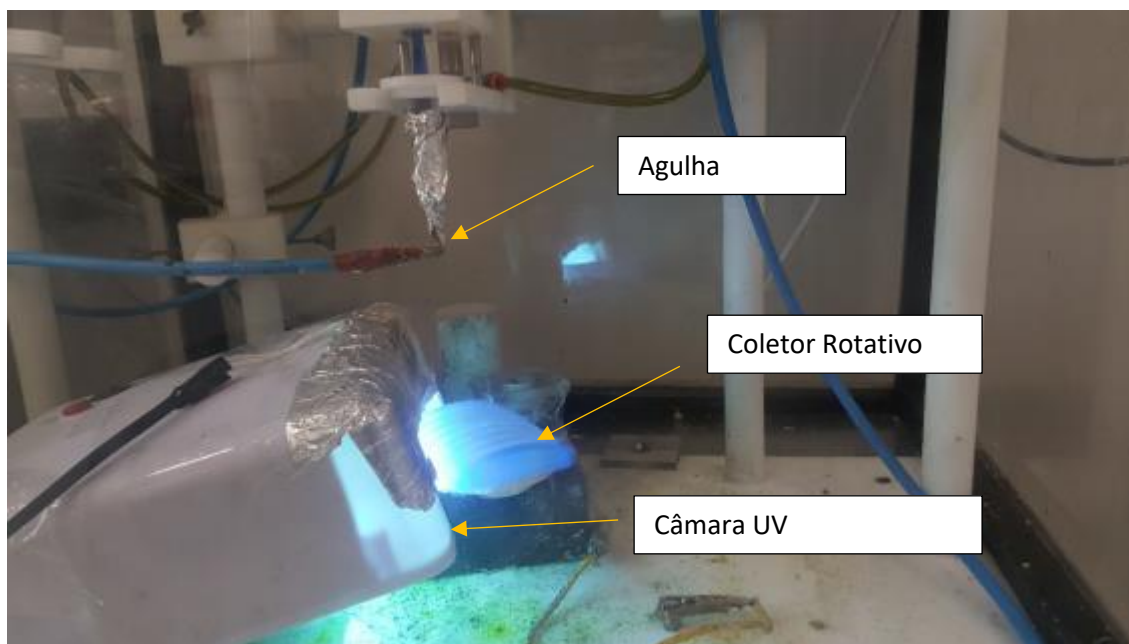


Figura 4.15. Eletrofiador reativo em sua montagem final.

4.4. Preparação da solução eletrofiável precursora do hidrogel carregada por PVA

A solução precursora do hidrogel não possui viscosidade suficiente para o processo de eletrofição, portanto foram acrescentadas porcentagens de PVA que variaram de 10 a 2 por cento do total da massa da solução precursora mantendo-se sempre a concentração final de 0,6g/ml.

Duas formas foram usadas nesta incorporação, primeiramente separa-se 10 ml de água deionizada, pesa-se 0,6g de PVA e solubiliza-o em metade do volume da água (5ml) mantida sob agitação intensa à temperatura de 80°C até se formar uma solução uniforme e aguarda-se esfriar até a temperatura ambiente

Nos outros 5ml de água, acrescenta-se 3,85g de ácido acrílico, 0,95g de acrilamida, 0,1g de PEGDA deixando em agitação por 10 minutos. As duas soluções são então misturadas, ficando sob agitação por 20 minutos. Ao final é acrescentado 0,1g de fotoiniciador deixando-se novamente em agitação moderada por 10 minutos sob fluxo de nitrogênio e

levado ao eletrofiador por 1 hora. Esta amostra é denominada Nf1:PVA10 e após a confecção da manta de nanofibras a mesma é lavada em água a 90°C por 2 horas para a solubilização do PVA sendo a água trocada de 15 em 15 minutos. Depois desta etapa, repetiu-se a lavagem em água a temperatura ambiente por 72 horas sendo a água trocada a cada 12 horas e finalmente secas em estufa a vácuo a temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi usado, colocando-se 8% de PVA, mas as nanofibras não foram formadas como será discutido nos resultados.

A segunda forma de incorporação do PVA segue a metodologia anterior utilizando-se proporções de 8%, 4% e 2% de PVA na solução mantendo-se a concentração final de 0,6g/ml ao acrescentar os precursores do hidrogel (tabela 4.1 e 4.2). A diferença consiste em um aquecimento final após a mistura das duas soluções até o início da ebulição seguido de um rápido resfriamento através da imersão parcial do béquer em água à temperatura ambiente até se alcançar o equilíbrio térmico, sendo levadas novamente ao eletrofiador. Estas amostras são denominadas Nf2:PVA8, Nf3:PVA4 e Nf4:PVA2. As respostas eletroativas destas amostras foram testadas sendo percebido que o menor percentual de PVA obtinha respostas mais rápidas sendo então a composição base para a incorporação de PANI. A foto na figura 4.16 mostra o aspecto das amostras.



Figura 4.16. Amostras Nf1:PVA10 ,Nf2:PVA8, Nf3:PVA 4 e Nf4:PVA2

4.4.1. Preparação da solução eletrofiável precursora do hidrogel e da PANI carregada por PVA

A preparação da solução precursora do hidrogel seguiu a mesma metodologia do tópico anterior com o acréscimo de anilina à solução final na proporção de 2%,4% e 6% (tabela

4.1 e 4.2), a qual foi agitada por mais 10 minutos em fluxo de Nitrogênio e um resfriamento em banho de água gelada até a temperatura de 5°C, sempre se mantendo o béquer totalmente tampado com papel alumínio, de forma a evitar a ativação do fotoiniciador. Foi acrescido a mesma massa de persulfato de amônio prevista para a anilina, mantendo-se a solução sob intensa agitação até a sua completa solubilização e sem o início visual da reação de formação da PANI (figura 4.16a). Sendo assim, imediatamente levada ao eletrofiador. É possível notar a gradual polimerização da PANI pela mudança na coloração da solução. A figura 4.17 b mostra este aspecto após 1 hora.



Figura 4.17 Modificação da coloração da solução na seringa do eletrofiador.(a) Solução após ser colocada e (b) após 1 hora.

4.4.2. Preparação da solução para a eletrofiação da fibra coaxial

Para a formação da fibra coaxial foram produzidas duas soluções. A primeira solução foi usada para formação da casca e segue a metodologia citada no tópico anterior 4.3.2, com 40% de água, 2% de PVA e 58% dos precursores do gel divididos em 77% de ácido acrílico, 19% de acrilamida, 2% de PEGDA e 2% do fotoiniciador (tabelas 4.1 e 4.2). Adicionando-se ao final 6% de persulfato de amônio em relação a massa final desta solução deixando-a em agitação até sua total solubilização.

A segunda solução é destinada a formar o núcleo e foi constituída por uma solução aquosa com 12% em massa de PVA e 6% de anilina.

As duas soluções foram levadas para diferentes seringas e para a obtenção das nanofibras coaxiais, foi usado um acessório que permite a injeção das duas camadas concêntricas consistidas da solução precursora do gel exteriormente e a solução de PVA com a anilina ao centro (figura 4.18).

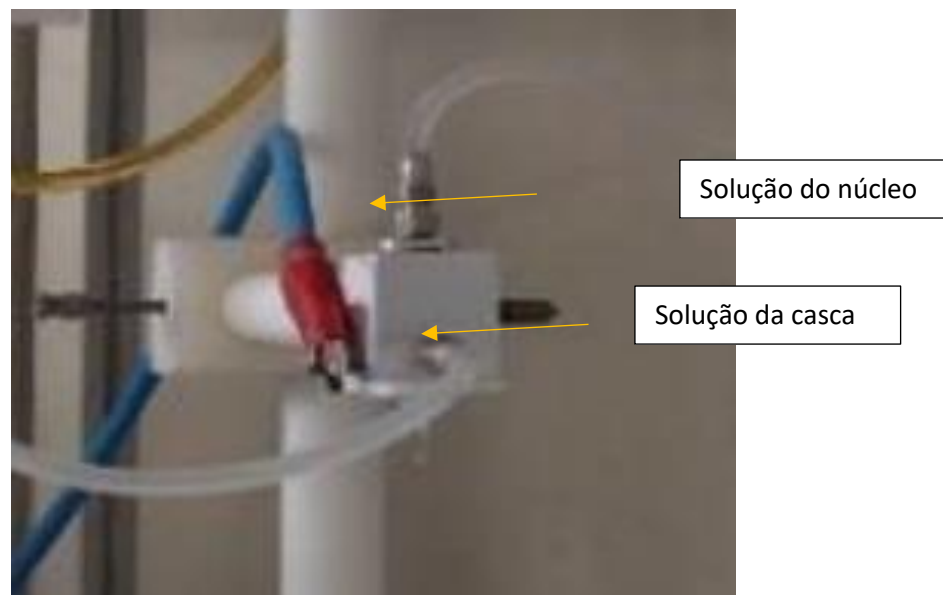


Figura 4.18 Sistema de injeção coaxial para o eletrofiador.

A tensão aplicada foi de 15KV, distância de 15cm, o fluxo interno foi mantido em 3ml/h e o fluxo externo de 1,5ml/h.

A imagem da figura 4.19 mostra as mantas de nanofibras obtidas já cortadas:

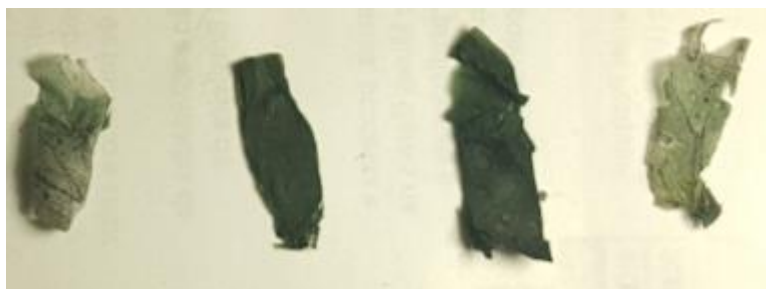


Figura 4.19 Amostras Nf5:PANI2 , Nf6:PANI4 , Nf7:PANI6 e Coaxial (esquerda para a direita)

4.5.Caracterização

4.5.1. Medida de condutividade pelo método de 4 pontas

As amostras foram submetidas à análise de sua condutividade através de um sistema de quatro pontas, utilizando-se o eletrômetro Keithley 2400 juntamente com a sonda de quatro pontas da marca Signatone GMX45.

A condutividade elétrica de materiais pode ser medida pela técnica de quatro pontas, cujo cálculo de condutividade pode ser dado pela relação de Blythe e Bloor [21].

$$\sigma = \frac{0,221}{e.R} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Onde ‘ σ ’ é a condutividade em Siemens por centímetro (S/cm), ‘e’ corresponde a espessura da amostra em centímetros (cm) e ‘R’ corresponde a resistência elétrica da amostra em ohms (Ω).

Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância igual umas das outras.

A medida é realizada quando o sensor entra em contato com a superfície da amostra. Utilizam-se molas controladoras da pressão para garantir a qualidade desse contato entre as quatro pontas e a amostra (figura 4.20).

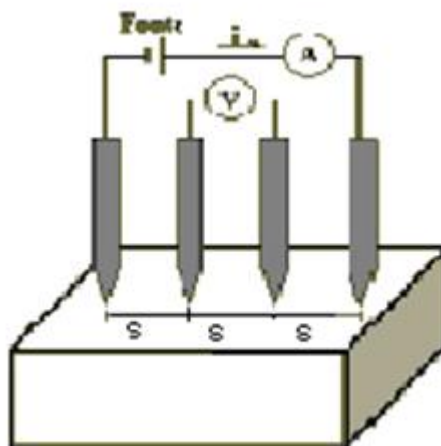


Figura 4.20 Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

O método da sonda quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade em materiais semicondutores.

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das superfícies dos filmes e das mantas de nanofibras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando-se um sistema de mini Sputter (PI Suplies – Sputter coater) para sua metalização e os Microscópios Eletrônicos de Varredura de modelos modelos JEOL JSM - 6360LV e Quanta FEG 3D FEI do Centro de Microscopia da UFMG.

Os diâmetros das nanofibras foram medidos, utilizando-se o software ImageJ, através da medida de 100 fibras de cada uma das imagens obtidas.

4.5.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras foi avaliado utilizando-se o equipamento EXSTAR DSC 7020. As curvas DSC das amostras foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio, com o primeiro ciclo de aquecimento correspondendo à faixa de -20 a 130 °C seguido de um segundo ciclo de -20°C a 250°C com taxa de 10°C/min.

A curva da primeira derivada da curva do DSC em função da temperatura fornece um pico na temperatura de transição vítrea (T_g) do material [64]. Esta metodologia foi aplicada na literatura na avaliação da T_g de Acrilatos como mostrado na figura 4.21 [65].

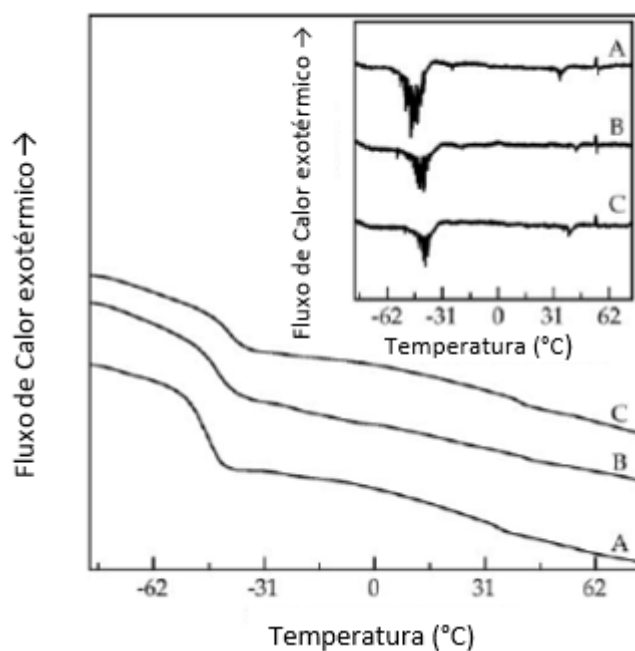


Figura 4.21 Curva DSC de poli(butil acrilato-co-acrilato de prata) sintetizada a partir de butil acrilato/ Acrilato de Prata BuAc/AgAc com relação mássica inicial de (a) 90/10 (b) 80/20 (c) 70/30. Inserido no gráfico mostra-se as curvas da primeira derivada

4.5.4. Expansão Mássica

A determinação da expansão dos hidrogéis foi feita levando-se em conta o peso do polímero seco (P_s) e de seu peso expandido (P_c) quando mergulhado em água destilada

em intervalos de tempo regulares. A relação para se obter a expansão é dada pela Equação 4.3. Foi considerada uma média de três amostras para se traçar as curvas.

$$\text{Expansão Mássica (\%)} = \frac{P_c - P_s}{P_s} \times 100 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Para a verificação da expansão mássica foi utilizada água deionizada com resistividade de $1\text{M}\Omega.\text{cm}$ de forma a possuir mais íons disponíveis durante o processo. Este ajuste de condutividade é feito no equipamento de deionização Direct-Q® como mostra nota do manual abaixo (figura 4.22) .

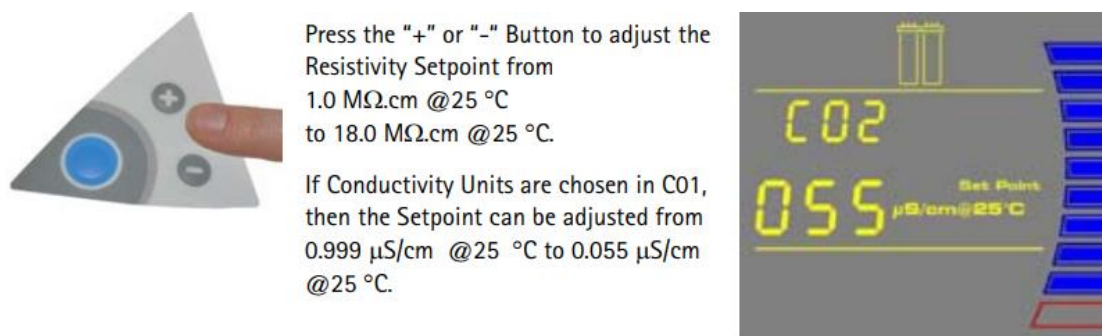


Figura 4.22 Tópico do Manual do deionizador Direct-Q® com ajuste da resistividade ou condutividade da água fornecida. [66]

As amostras de filmes foram cortadas no padrão $1,0\text{cm}$ com larguras de $0,5\text{cm}$ e pesadas em uma balança Shimadzu modelo AY 220 resoluções de $0,1\text{g}$ logo ao serem retiradas do dessecador. Após isso, foram colocados 4 filmes com as dimensões citadas para cada amostra, em água. Três amostras eram retiradas para pesagem em tempos de 1 minuto, 3 minutos e após isso de 3 em 3 minutos. O excesso de água era retirado em folha de papel absorvente, pesadas e retornavam para a água. Uma amostra ficou submergida até o final dos 60 minutos para servir de padrão de comparação. O tempo de 60 minutos foi usado, pois percebeu-se que o inchamento tinha estabilizado.

O mesmo procedimento de corte e pesagem foi feito para as amostras de mantas de nanofibras, mas como seu tempo de inchamento se mostrou muito menor, fez-se a pesagem de 30 em 30 segundos com a estabilização sendo alcançada em no máximo 5 minutos.

4.5.5. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Todas as amostras foram avaliadas por FTIR após o processo de lavagem e secagem em estufa a vácuo a temperatura ambiente por 24h. Utilizou-se a técnica de reflexão total atenuada (ATR), cujo acessório foi acoplado ao espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Nicolet6700.

4.5.6. Microscopia de força atômica (AFM)

As amostras com nanoestruturas foram investigadas através de um microscópio de força atômica (AFM, PARK SYSTEMS, XE-70) mostrado na figura 4.23. Foi usada uma ponta de silício de alta dopagem.

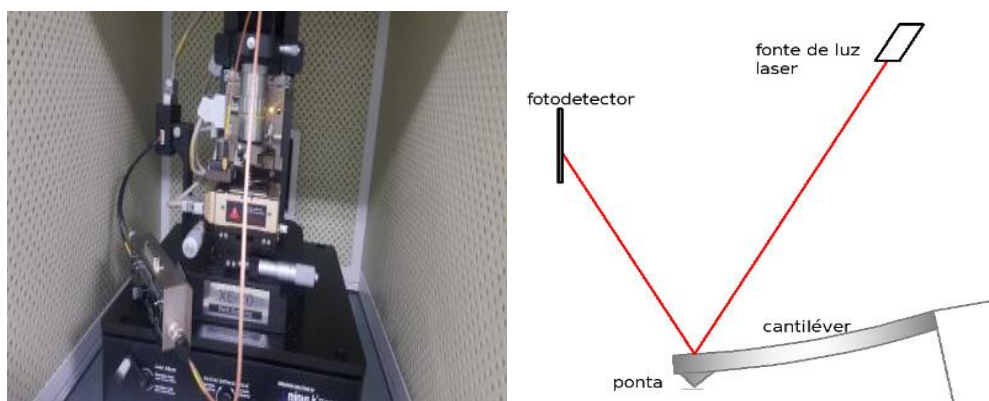


Figura 4.23 Microscópio de Força Atômica PARK SYSTEMS XE-70(esquerda).
Esquemas das partes principais de um AFM (direita).

Utilizou-se o modo não contato (NC-AFM) para as amostras com nanofibras secas e foi usado o modo com a ponta submersa em água (figura 4.24) para se obter imagens das nanofibras entumecidas. No modo submerso, foi utilizado um fotodiodo entre o detector e a reflexão do laser no cantilever de forma a minimizar a perda de sinal pelo espalhamento do laser na água.

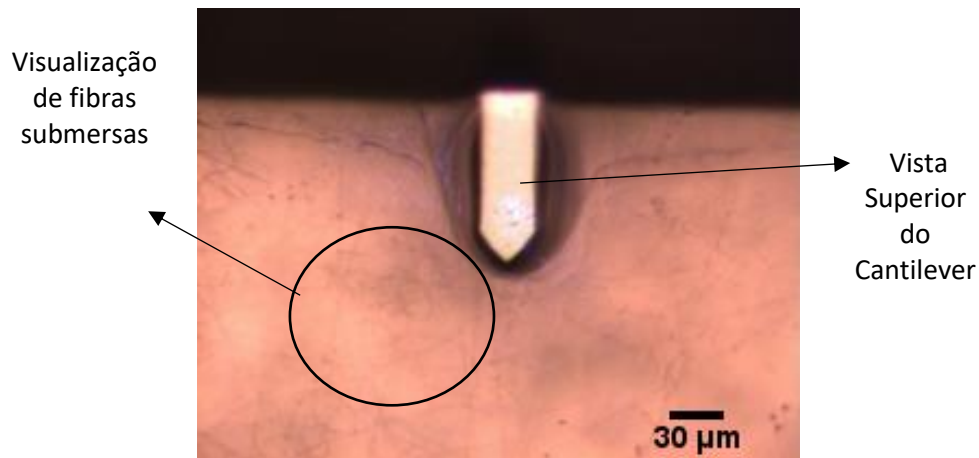


Figura 4.24 Imagem feita pelo microscópio óptico do AFM da parte superior do Cantilever

Para a determinação das distribuições dos diâmetros das nanofibras, utilizou-se o software livre ImageJ, tomando-se 100 medidas.

4.5.7. Microscopia de força atômica condutiva (I-AFM)

O modo I-AFM permite o mapa da superfície das amostras pela medida da corrente que flui da amostra polarizada em contato com uma ponta de platina montada no cantilever usada como sonda. Como geralmente esta corrente é de magnitude muito pequena é necessário o uso de um amplificador de corrente antes de se processar a imagem. Utilizou-se, neste experimento, o amplificador externo DLCPA-200 com o ajuste do ganho variável entre 10^3 a 10^{11} V/A (figura 4.25a) acoplado ao módulo de medidas I-AFM (figura 4.25b)



(A)



(B)

Figura 4.25 Fotografias do (a) DLCPA-200 e do (b) módulo de medida de condutividade externa.

Os ganhos de corrente foram variados de forma a se obter uma melhor resolução da imagem. As amostras foram coladas a base metálica do porta amostra, utilizando-se tinta de prata. Na figura 4.26, é mostrado um exemplo da medida sendo realizada em um filme de hidrogel com nanofibras automontadas.

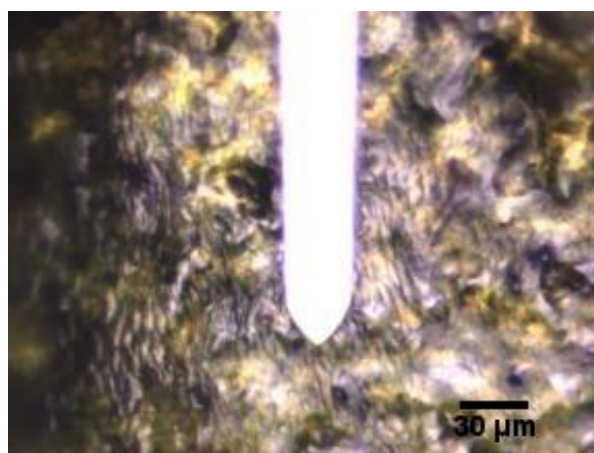


Figura 4.26 Imagem do cantilever do microscópio durante a medida da corrente que flui da amostra à ponta de platina .

4.5.8. Nanoindentação

As medidas de nanoindentação tiveram como objetivo determinar o módulo de elasticidade (E) dos materiais. O procedimento consiste em imprimir uma marca na superfície do

material utilizando-se o cantilever do AFM com uma ponta de geometria conhecida como indentador. O equipamento de AFM é o mesmo citado anteriormente. Utilizou-se uma velocidade constante de deslocamento da ponta de $1\mu\text{m/s}$ até se alcançar a força máxima determinada de $1,6\mu\text{N}$ e esta é mantida constante por 0,5 segundos, permitindo a acomodação do material. Durante todo o processo, o deslocamento da ponta é medido em função da força. Esses valores de força são determinados pela medida da deflexão do cantilever feitas pela mudança de posição da reflexão do laser no fotodetector, já que as propriedades mecânicas e geometrias do cantilever são conhecidas. As nanoindentações dos filmes são realizadas fixando-se uma amostra de espessura padrão 0,2mm sobre uma lamina de vidro e fixada com fita dupla face sobre o porta amostra do AFM. Já para as mantas feitas por eletrofiação, foram coletadas durante o processo de produção algumas nanofibras diretamente sobre a lâmina de vidro para que possam ter estabilidade mecânica para as medidas em seco e submersas em água, como mostrado na figura 4.27.

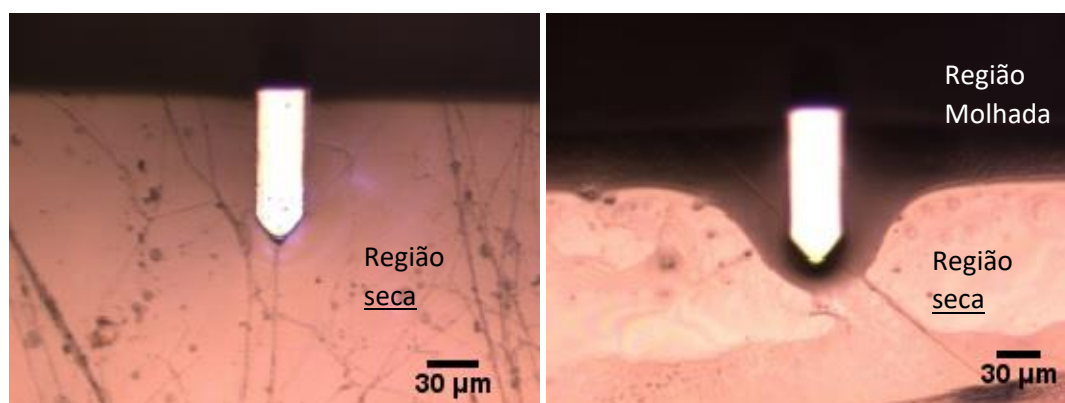


Figura 4.27 Imagem do microscópio ótico do AFM durante medidas de nanoindentação sobre nanofibras secas (esquerda) e submersa em água(direita).

A água utilizada nos experimentos de nanoindentação seguiu o padrão utilizados nos outros testes, sendo de $\text{pH}=7$ e resistividade de $1\text{M}\Omega/\text{cm}$, coletadas diretamente no deionizador. Esperou-se o tempo de estabilização de 60 minutos para os géis e 5 minutos para as nanofibras.

Um esquema básico do sistema é mostrado na figura 4.28 juntamente com a imagem de microscopia eletrônica feita da ponta utilizada de geometria Berkovich.

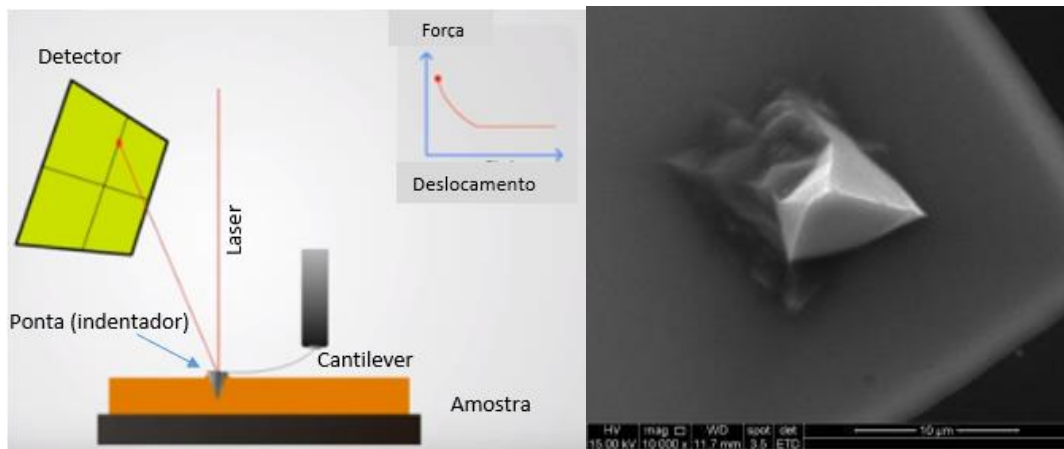


Figura 4.28 Esquema do processo de indentação (esquerda) e uma imagem de microscopia da ponta utilizada de geometria Berkovich (direita). (Laboratório de MEV DEMET-UFMG)

Os parâmetros principais da indentação são a profundidade máxima em relação a ponta do indentador (h_{max}), a profundidade de contato (h_c), o deslocamento devido a recuperação elástica após o descarregamento (h_e) e a profundidade residual após o descarregamento (h_r). Esses parâmetros estão indicados na figura 4.29.

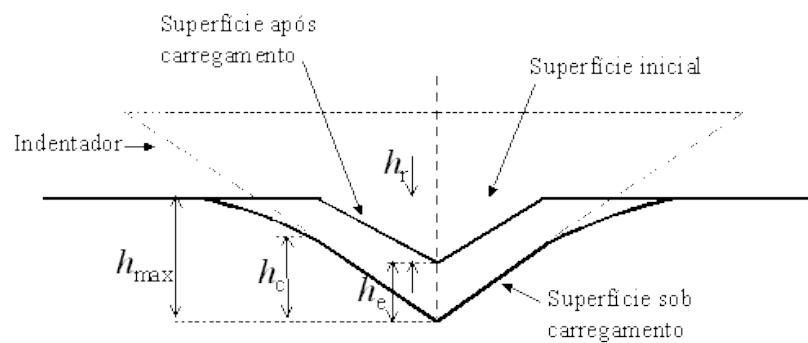


Figura 4.29 Parâmetros da nanoindentação identificados na penetração

[67].

A curva típica de carregamento e descarregamento apresenta então o aspecto mostrado na figura 4.30.

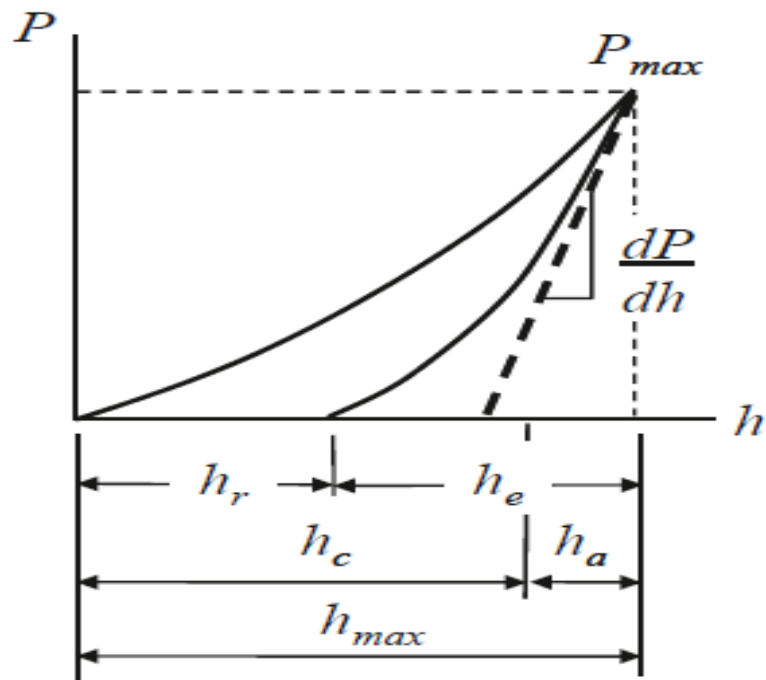


Figura 4.30 Parâmetros da nanoindentação identificados na curva de carga e descarga

Para um indentador ideal do tipo *Berkovich*, a área projetada se relaciona com a profundidade de contato através da expressão

$$A = 24,5h_c^2 \quad \text{Eq. 4.4}$$

Segundo Oliver e Pharr, a profundidade de contato é dada por:

$$h_c = h_{\max} - 0,75 \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Eq. 4.5}$$

onde a grandeza S , denominada rigidez do material, é obtida a partir da inclinação da porção inicial da curva de descarga.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad \text{Eq. 4.6}$$

O módulo reduzido é obtido a partir da equação 4.7 .

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S \quad \text{Eq. 4.7}$$

E finalmente se calcula o módulo de Elasticidade E pela equação 4.8.

$$E = \frac{1-\nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}}$$

Eq. 4.8

Onde o Coeficiente de Poisson (ν_i) e Módulo de Elasticidade (E_i) são do indentador e o Coeficiente de Poisson (ν) para o material analisado ao qual consideramos 0,5 para fins de comparação como citado na literatura. [68]

Na figura 4.31 mostram-se curvas típicas para materiais com diferentes comportamentos mecânicos.

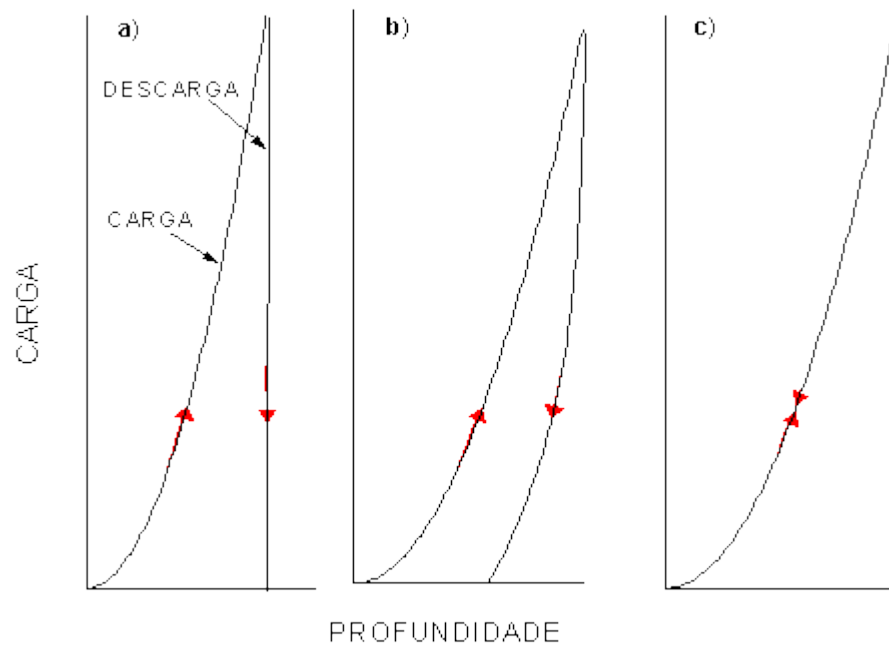


Figura 4.31 Comportamento totalmente plástico (a), comportamento elasto-plástico (b) e totalmente elástico (c)

O procedimento para a análise e obtenção do valor do módulo de Young mostrado acima está incorporado no software XEI 1.8.9 da Park Systems Corporation utilizado para se

obter os valores de pelo menos 30 nanoindentações por amostra. Importante notar que devido a diferença de espessura das amostras de filmes de géis e nanofibras individuais não é possível fazer a comparação dos valores entre as duas morfologias, apenas podendo ser comparados entre filmes e filmes e entre nanofibras e nanofibras.

4.5.9. Resposta Eletroativa

A amostra a ser testada foi imersa em água deionizada ajustando-se o deionizador Direct-Q (Thermo Fischer Scientific, Waltham - EUA) para resistividade de $1\text{M}\Omega/\text{cm}$ e pH 7,0 a 25°C , presa pela extremidade superior entre dois eletrodos de carbono de dimensões 2,0cm de altura por 1,0 cm de comprimento distantes um do outro por 1,5cm. Antes do início do experimento, se aguarda por 1hora para estabilização do sistema mantendo-o fechado.

Após este tempo de estabilização do intumescimento do hidrogel, foram aplicadas as tensões de $\pm 1\text{V}$, $\pm 3\text{V}$ e $\pm 5\text{V}$ pelo tempo máximo de 60 segundos ou deslocamento máximo de 7mm (próximo da metade da distância entre os eletrodos). O deslocamento/dobramento dos géis foi filmado utilizando-se um Microscópio Digital USB MV220. A água foi trocada a cada 60 segundos de teste. O esquema da Figura 4.32 ilustra o teste.

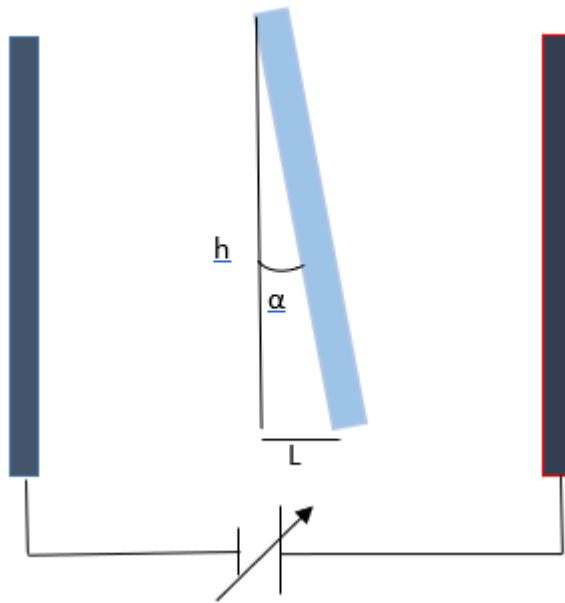


Figura 4.32 Esquema da medida do deslocamento linear (L) do gel entre dois eletrodos.

As medidas do deslocamento linear (L) e do tempo foram obtidas das imagens capturadas dos vídeos utilizando-se o software ImageJ. A altura (h) das amostras foi padronizada em 1,0 cm com larguras de 0,5 cm. Já as espessuras tanto dos filmes quando das mantas são de $0,2 \pm 0,04$ mm secas. A massa média das amostras dos filmes foi de $0,046 \pm 0,00$ g e de $0,012 \pm 0,003$ g para as mantas de nanofibras. A foto recolhida na figura 4.33 mostra a montagem do experimento.

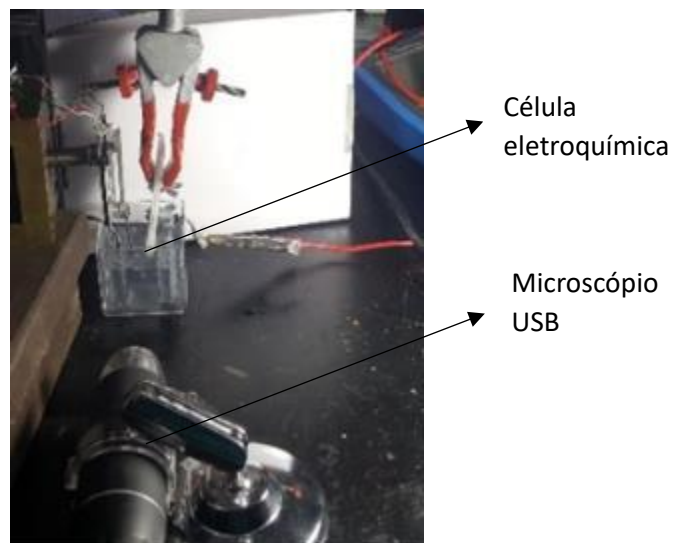


Figura 4.33 Esquema da célula eletroquímica e o Microscópio USB.

A curva de corrente em função da tensão aplicada foi feita a cada amostragem utilizando-se um multímetro digital da marca Minipa modelo ET-2082 de forma a monitorar diferenças na composição da água, sendo as curvas na figura 4.34, exemplos típicos.

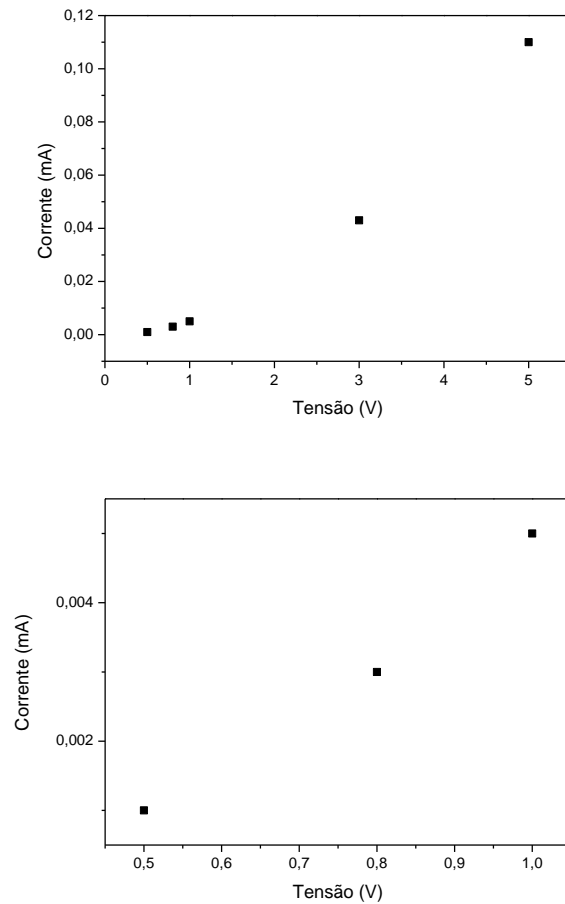


Figura 4.34 Curvas IxV da célula utilizada para a atuação dos hidrogéis.

Este comportamento e os valores não demonstraram mudanças com a introdução das diferentes amostras, sendo os valores da tabela 4-3 considerados os parâmetros básicos de excitação elétrica das amostras.

Tabela 4-3 Dados referentes a tensão, corrente e potência da célula eletrolítica usada com água destilada.

Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (mW)
0,5	0,001	5E ⁻⁴
0,8	0,003	0,0024
1	0,005	0,005
3	0,043	0,129
5	0,11	0,55

Para a obtenção dos valores referentes à força produzida pelas amostras, foi elaborada uma metodologia baseada na utilização de uma minicélula de carga modelo Q1-51 com capacidade máxima de 200 μ N utilizada em balanças de precisão analítica com resolução de 0,0001g. Ligada a esta célula de carga, foi utilizada uma agulha de aço inoxidável dobrada em 90° perpendicularmente a superfície da amostra testada (figura 4.35).

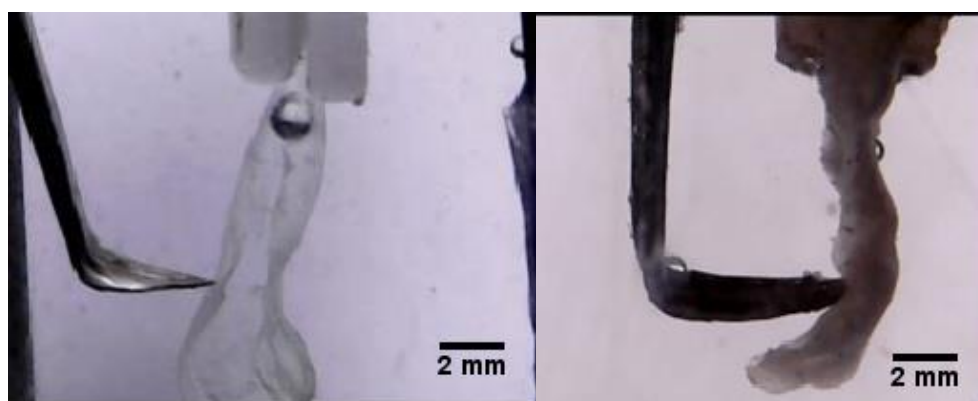


Figura 4.35 Imagem da força sendo medida de uma amostra de nanofibras (esquerda) e um filme(direita) pela ponta ligada a célula de carga durante dobramento.

A célula de carga foi montada na extremidade de um fuso micrométrico de resolução

0,001mm de forma a se aplicar uma pequena pré carga na amostra antes dos testes. Todo o procedimento foi monitorado via câmera pelo computador (figura 4.36)

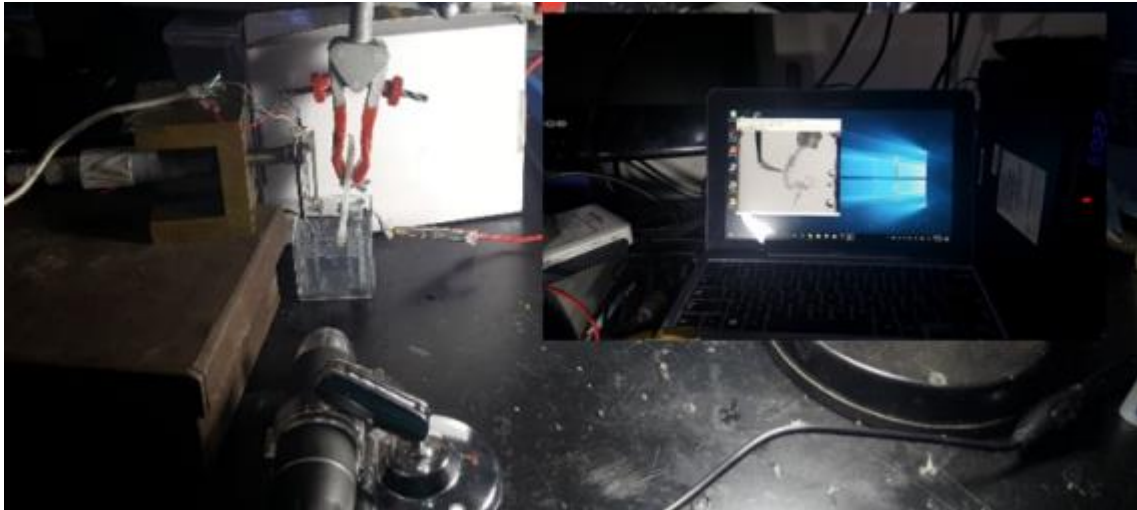


Figura 4.36 Esquema de medida da força do atuador (à esquerda) monitorada pelo computador (a direita)

Para a amplificação do sinal de saída da célula, foi utilizado um amplificador operacional de instrumentação da Analogical Device modelo AD 620 e o sinal amplificado foi digitalizado usando-se uma placa de aquisição de dados MyDAQ (16-bit, 200 kS/s) da National Instruments programada em LabView (figura 4.37). A calibração do sistema foi feita utilizando-se uma balança de precisão analítica com resolução de 0,0001g.

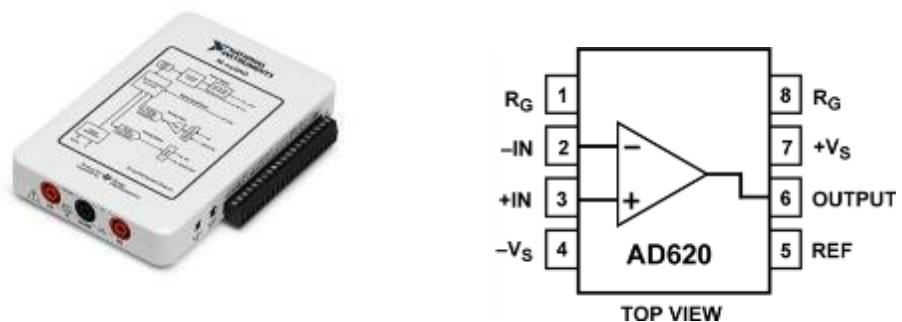


Figura 4.37 Figura da placa de aquisição My DAQ e do Amplificador Operacional de instrumentação AD620

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4. Resultados dos filmes

5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e I-AFM

a) Efeito da variação de PEGDA e AA

A Figura 5.1 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes fotopolimerizados com 7%,4% e 2% do agente de reticulação PEGDA (a,b,c) e os percentuais de relativos de ácido acrílico:acrilamida de 30:70 (d), 40:60 (e) e 20:80 (f).

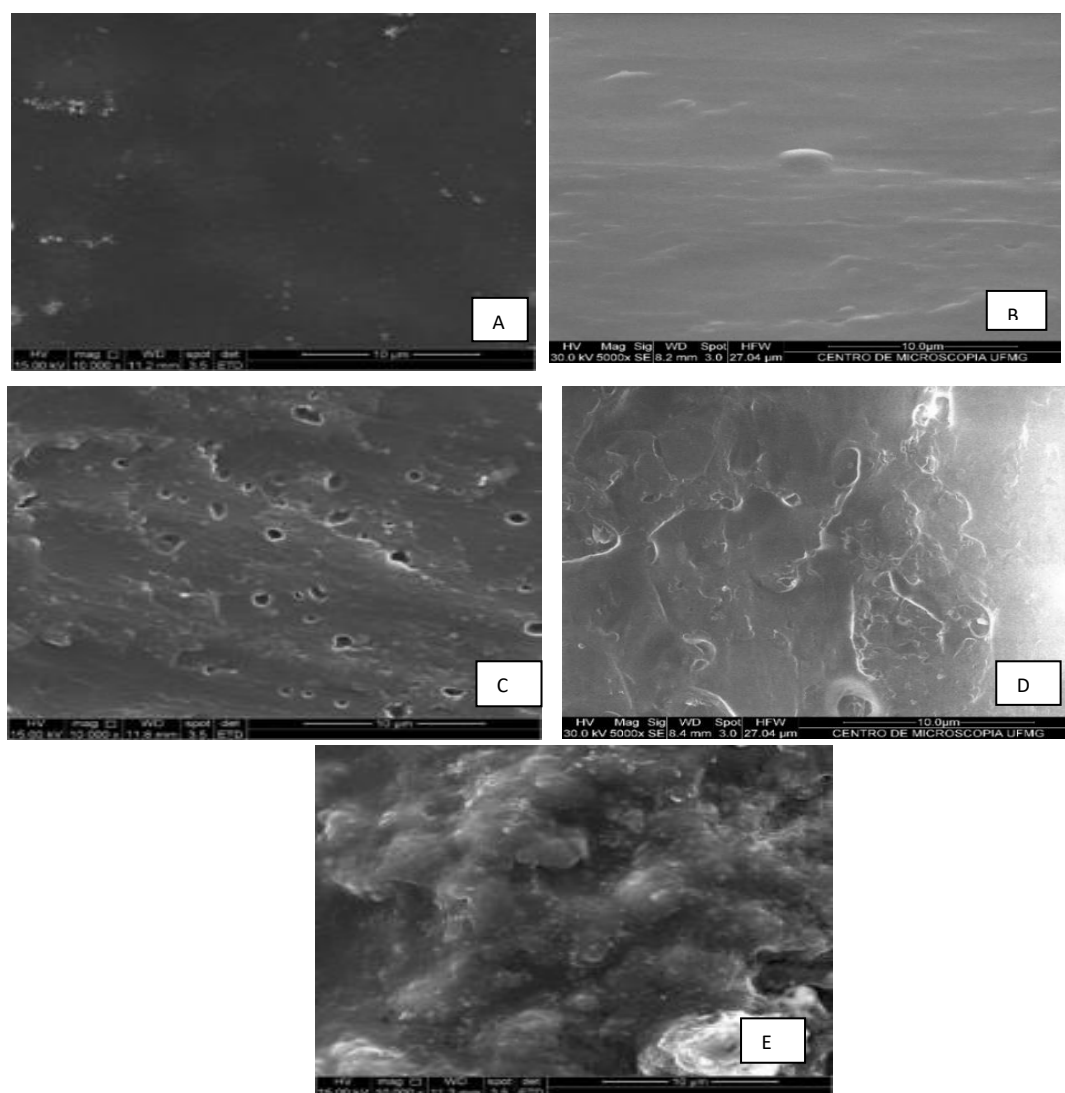


Figura 5.1 Imagens MEV dos filmes obtidos para diferentes concentrações de PEGDA (a>b>c) e de AA (d<e)

Pode-se observar uma mudança gradual de uma superfície com poucas irregularidades para os materiais com maior quantidade de reticulante ($a > b > c$) e com maiores quantidades relativas de acrilamida ($c < d < e$), devido à uma superior estabilidade mecânica e dimensional obtida graças a mais elevadas densidades de ligações cruzadas promovidas pelo reticulante e de ligações de hidrogênio que ocorrem com a acrilamida que reduzem a capacidade dos géis de acomodarem bolhas e outros defeitos superficiais.

b) Incorporação de PANI por dispersão de partículas

A figura 5.2 corresponde a imagem do MEV e I-AFM da amostra F6:PANId10. Esta amostra foi sintetizada como géis de composição base semelhantes à amostra F5:AA80 que corresponde a amostra com o mínimo de reticulante e o máximo de ácido acrílico, ou seja 2% e 80% respectivamente, contendo 10% em massa de PANI em pó dispersa na matriz do gel. Pode-se observar que a dispersão de PANI gerou centros condutores detectáveis pela sonda do I-AFM e tendência à aglomeração das partículas como mostrado nas imagens MEV. A tendência deste tipo de distribuição do polímero condutor pela matriz isolante é possuir pouca interconectividade entre os elementos condutores, impactando de forma pouco significativa a condutividade total do filme condutor.

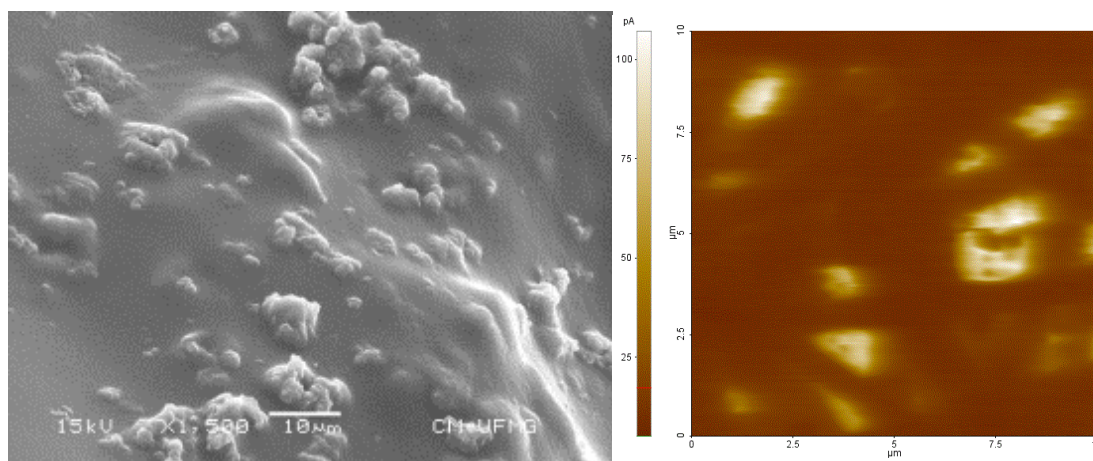


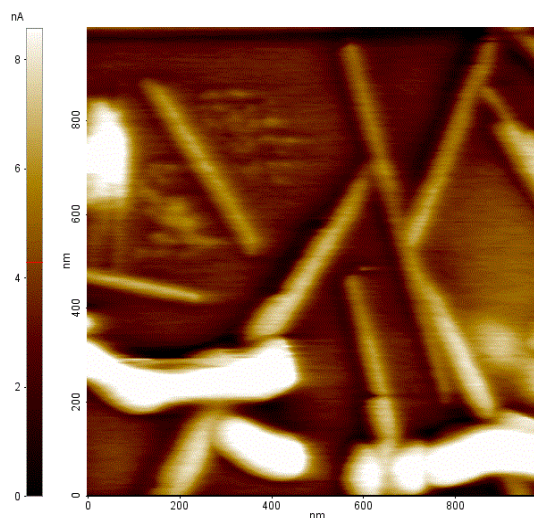
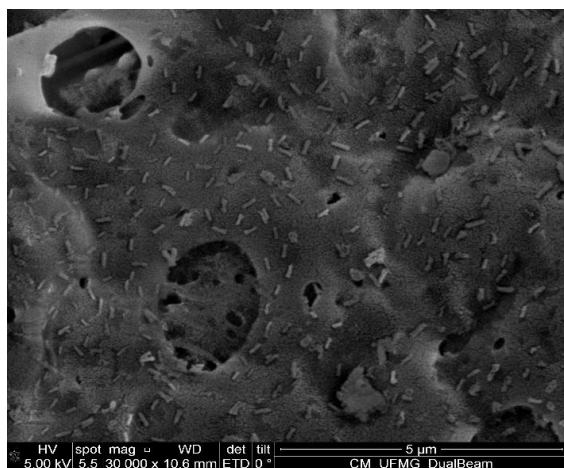
Figura 5.2 Imagem do MEV do filme com PANI dispersa (esquerda) e imagem de I-AFM de amostra com mesma formulação (direita).

Para que este tipo de incorporação da PANI (via adição de particulado de PANI diretamente no hidrogel) tivesse sucesso na geração de hidrogéis com elevada condutividade elétrica, uma percolação mínima necessária entre as partículas deveria ser

viabilizada, o que exigiria aumentar-se significativamente a porcentagem de PANI na solução base até valores entre 20 a 40% em massa [19] [69] . Como neste trabalho a fase de produção dos filmes visou obter-se uma solução polimerizável capaz de ser usada no processo de eletrofição, percebeu-se que a presença destas partículas em grande número levaria a dificuldades operacionais (baixa grau de espinabilidade) como entupimentos da agulha do eletrofiador e alta condutividade da solução, fato este que será tratado mais adiante.

a) Incorporação de PANI pela reação da Anilina entre interfaces viscosas

Em busca de uma incorporação mais controlada e homogênea da PANI no gel, introduziu-se a técnica de polimerização interfacial assistida por ultravioleta como tratada no item 4.3.4 da metodologia. A figura 5.3 corresponde a amostra F7:PANI2 onde tem-se a menor porcentagem de anilina e persulfato de amônio respectivamente na solução de PVA e do gel.



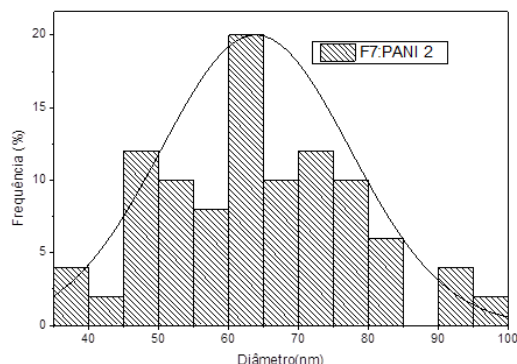


Figura 5.3 Imagem dos nanobastões na amostra F7:PANI 2 por MEV (esquerda) e por I-AFM (direita) e distribuição dos diâmetros (abaixo).

médio de 70nm e comprimento de 100 a 200nm e com a distribuição dos diâmetros indicada na figura 5.3.

Esta morfologia obtida é reportada na literatura [11] com a denominação de “nanostick”. A obtenção destas estruturas 2D nos hidrogéis ainda deve estar comprometida com os limites de percolação para a promoção de mais elevadas condutividades elétricas. No entanto, a perceptível maior uniformidade dimensional e homogeneidade de dispersão dos bastonetes de PANI na matriz do hidrogel, acrescido do fato das mais elevadas razões de forma dessas estruturas anisotrópicas, agregam potencial de redução das concentrações de PANI necessárias ao atingimento do limite de percolação, assim como podem influir positivamente na ampliação de outras propriedades dos hidrogéis obtidos, como propriedades mecânicas, etc.

As figuras 5.4 e 5.5 correspondem as amostras F8:PANI 4 e F9:PANI 6 com respectivamente 4 e 6 % de PANI e persulfato de amônio que foram obtidas a partir da incorporação da PANI via polimerização entre interfaces viscosas.

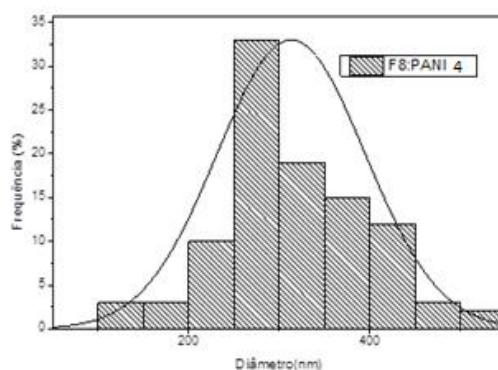
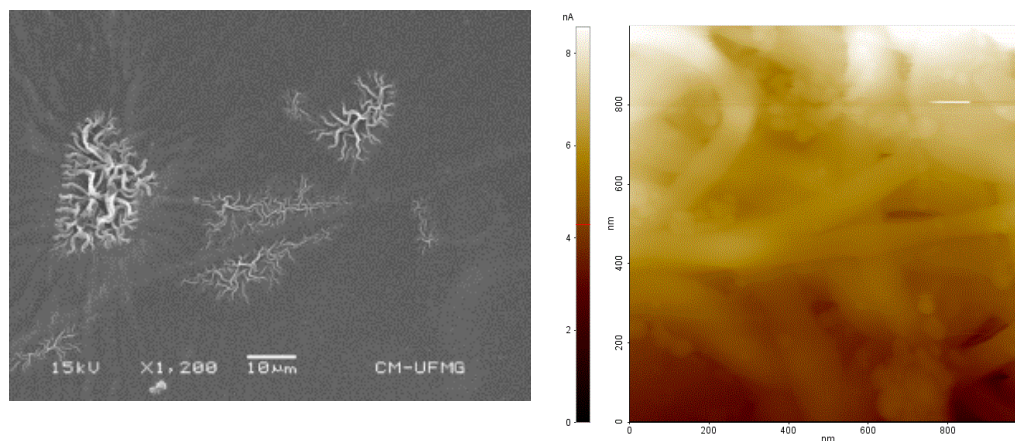


Figura 5.4 Imagem dos filmes na amostra F8: PANI 4 por MEV (esquerda) e por I-AFM (direita) e distribuição dos diâmetros

A figura 5.4 mostra uma maior tendência de crescimento da estrutura da PANI com sinais da formação de nanofibras auto montadas de algumas dezenas de micrometros de comprimento, que partem de núcleos comuns com condutividade detectável pelo I-AFM. Os diâmetros com média de 300nm e a distribuição demonstrada na figura 5.4, podem levar à uma maior chance de interconexão entre as fibras com a percolação mínima podendo ser alcançada a mais baixas concentrações.

Seguindo a tendência anterior de geração de estruturas de nanofibras da PANI no gel, a amostra F9:PANI 6 (figura 5.5) , mostra maior interconexão e fibras de maior diâmetro médio (450nm).

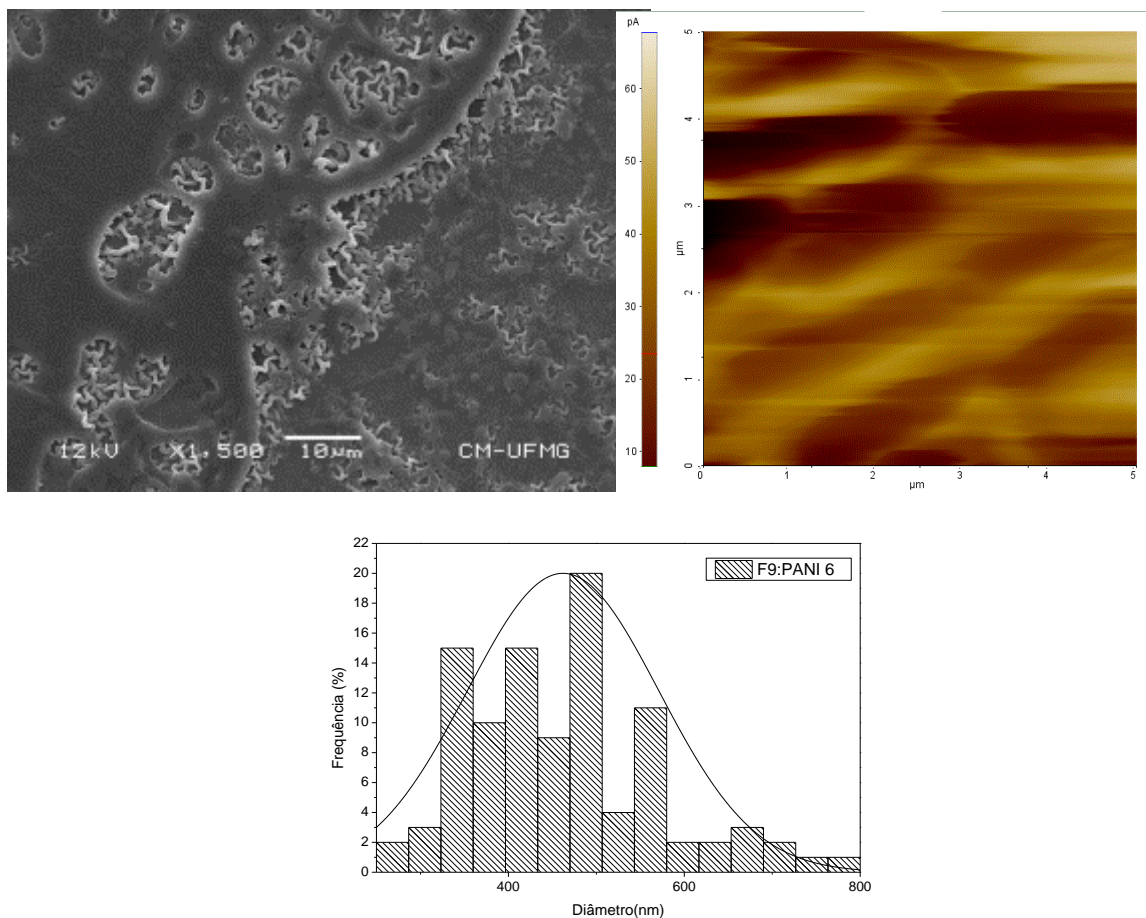


Figura 5.4 Imagem dos Filmes na amostra F9: PANI 6 por MEV (esquerda) e por I-AFM (direita) e distribuição dos diâmetros (abaixo).

5.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC do segundo aquecimento para os filmes sem incorporação da PANI são mostradas na Figura 5.6. Em todas as amostras foi percebida a presença de um evento endotérmico entre 200 e 230°C, relacionado com o início da termo-decomposição do PAAM, ocorrendo a partir de 220°C, e do PAA a partir de 230°C [70] [22]. O efeito termicamente estabilizante do agente reticulante é observado nas curvas onde o mesmo foi sendo reduzido, respectivamente F1:PEGDA7, F2:PEGDA4 e F3:PEGDA2, onde o evento endotérmico se deslocou para mais baixas temperaturas quanto menores a concentração de PEGDA no gel.

Ao se comparar as curvas de DSC para o aumento percentual de AA em relação a acrilamida (AAM), o efeito na estabilidade térmica é pouco evidenciado sendo a temperatura de degradação governada pela decomposição da carboxilas do AA que iniciam sua degradação em temperaturas próximas a 180°C [70] como se vê nas amostras F1:PEGDA2, F4:AA60 e F5:AA80.

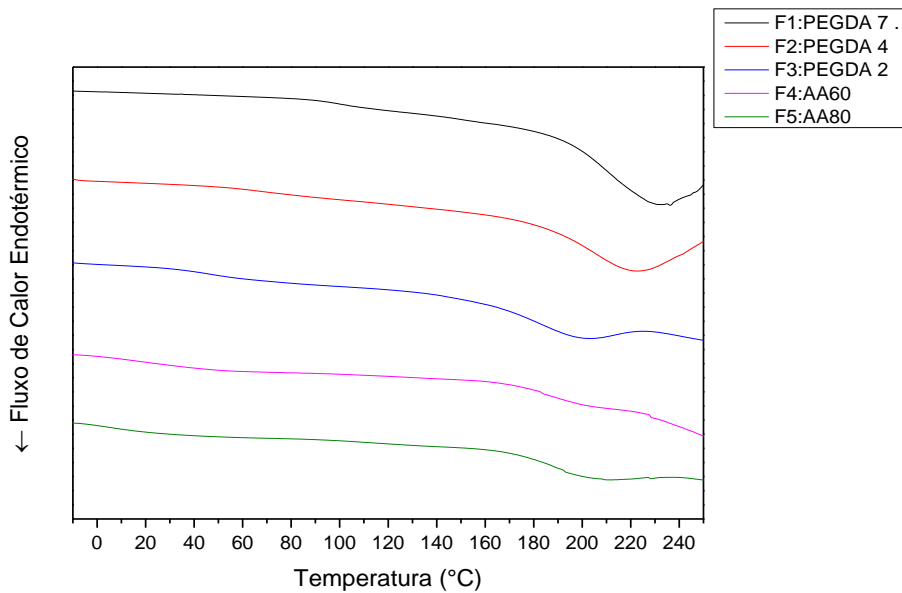


Figura 5.5 Curvas DSC dos filmes para diferentes concentrações do agente de reticulação PEGDA

A fim de determinar a presença e os valores da temperatura de transição vítrea T_g , a figura 5.7 mostra as curvas DSC do segundo aquecimento entre -10 e 140°C bem como a primeira derivada em relação a temperatura das mesmas curvas.

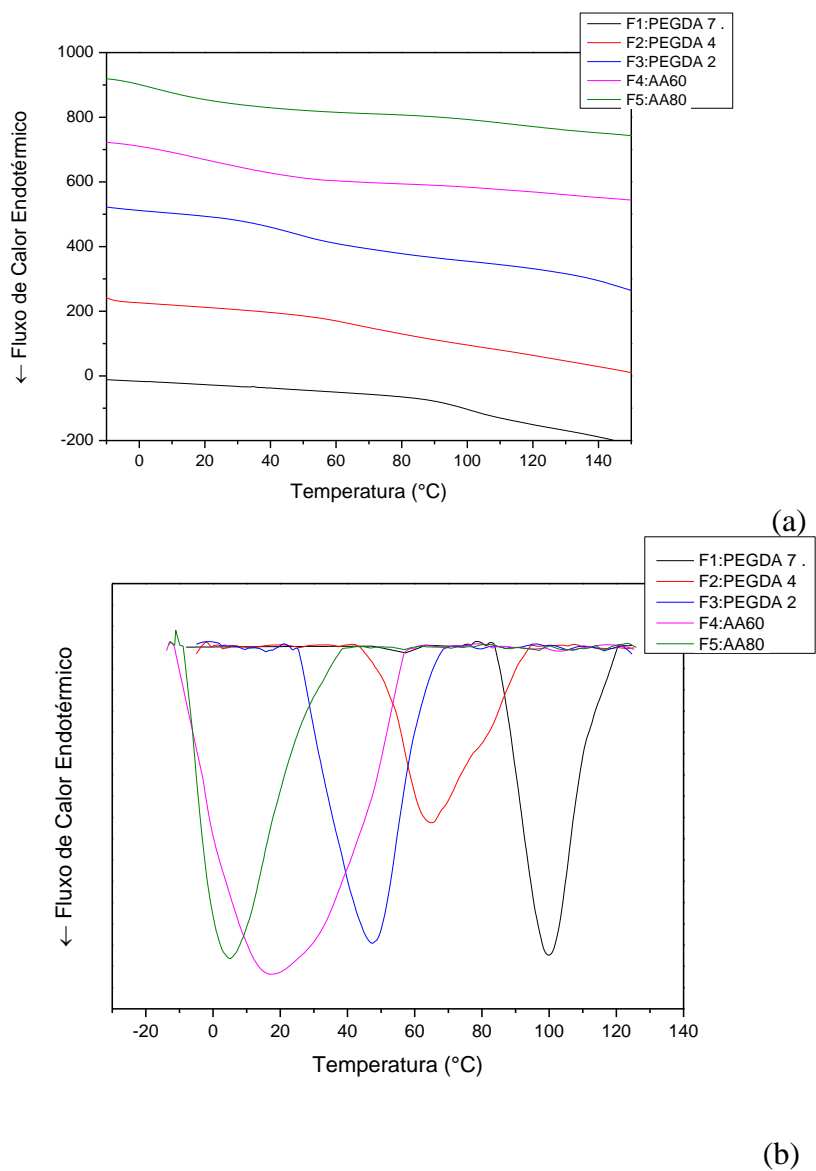


Figura 5.6 Curvas DSC de aquecimento entre -10 e 140°C (a) bem como a primeira derivada em relação a temperatura (b) para filmes com diferentes concentrações de PEGDA.

Pode-se observar que há uma redução da temperatura de transição vítrea tanto para os filmes secos com menores porcentagens de agente reticulante e com maior porcentagem relativa de AA em relação a AAM. O comportamento observado acima para a redução do agente reticulante segue a mesma lógica do explanado anteriormente com a redução do

reticulante tem-se menores densidades de ligações cruzadas o que leva a maior mobilidade o que reflete na redução da temperatura de transição vítrea. Já o aumento da T_g com a maior presença de AAM tem sido relatado na literatura como resultado preferencialmente de um aumento das interações moleculares dos grupos amidas com as carboxilas do ácido acrílico.

Da mesma forma foram avaliadas as amostras com incorporação do polímero condutor. As curvas DSC da segunda corrida de aquecimento para essas amostras de filmes contendo os diferentes tipos de PANI usados estão agrupadas na figura 5.8 juntamente com a curva de DSC para uma PANI:HCl tipo esmeraldina comercial (adquirida na forma de particulado).

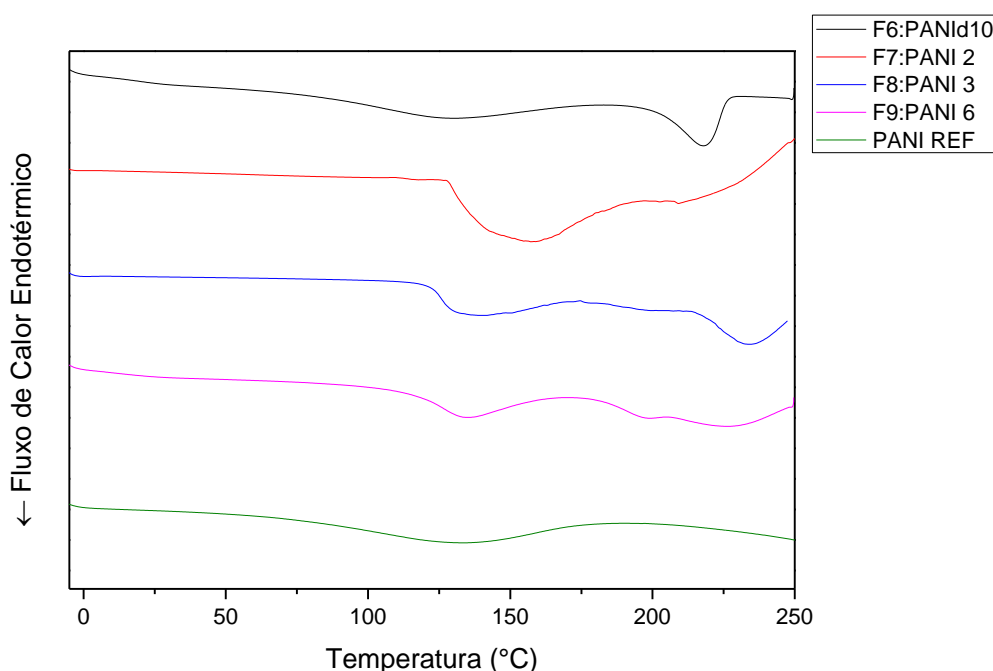


Figura 5.7 FTIR dos filmes com variação de PANI

A PANI comercial inserida neste conjunto de curvas de DSC mostra um comportamento típico do material [47], no qual um evento endotérmico entre 125 a 150 °C está relacionado com a perda do dopante HCl e sua degradação ocorre acima de 250 °C.

O filme F6: PANId10 mostra um comportamento muito semelhante a PANI de referência com o acréscimo da já citada degradação do hidrogel ocorrendo em torno de 220 °C. Este

resultado indica uma provável fraca interação entre a matriz composta pelo gel e o polímero condutor particulado disperso.

Já, nas amostras que possuem a PANI nanoestruturada e auto montada “*Self-assembled*” percebeu-se que a amostra com menor quantidade de PANI e dispersa na forma de nanobastões “*nanostick*” (F7:PANI2) possui uma temperatura maior para a perda do dopante HCl bem como um aumento na temperatura de degradação do próprio gel. Este efeito é também perceptível nas outras curvas para as amostras com nanofibras mais espessas, o que permite inferir que a maior relação área volume dessas estruturas de PANI final bem como a sua polimerização in situ permite um efeito protetor do gel sobre o condutor funcionando como um encapsulamento.

A figura 5.9 mostra os efeitos dessas variáveis (concentração e morfologia da PANI) nas curvas da primeira derivada do DSC pela temperatura.

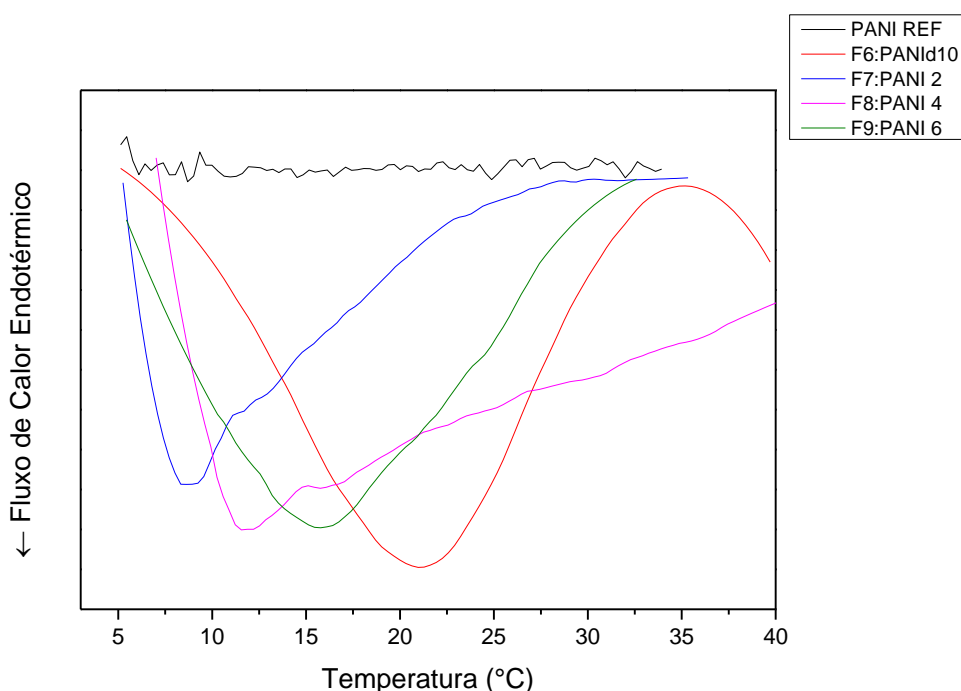


Figura 5.8 Primeira derivada das curvas DSC dos filmes com variação de PANI.

Neste gráfico da figura 5.9, não foi possível observar sinal de transição vítrea para a PANI comercial na faixa de temperatura analisada, já, em relação a temperatura T_g do hidrogel,

percebe-se uma relação direta entre o aumento da porcentagem de PANI e um maior valor de T_g do gel final. Este fato pode ser explicado pela redução da mobilidade das cadeias do gel na presença das cadeias de PANI, indicando, assim, uma elevada interação entre as cadeias de PANI e aquelas que fazem parte do gel. [69]. Outra observação pode ser feita ao observarmos a largura do evento endotérmico relacionado a transição vítrea: as amostras com incorporação de PANI apresentam esses largos eventos endotérmicos, que estão relacionados ao aumento da distribuição de massa molar entre as ligações cruzadas [71], que podem ocorrer devido a dificuldade de atuação da radiação UV na presença da PANI ou mesmo um efeito adicional de imobilização das cadeias pela interação com o polímero condutor.

5.1.3 Espectroscopia infravermelho dos filmes

Esta compilada, na tabela 5-1, os valores típicos de número de onda para os principais grupos encontrados nas amostras dos filmes, bem como as respectivas referências bibliográficas usadas.

Tabela 5-1 Comprimentos de onda em espectros FTIR referentes aos principais grupos químicos detectáveis nas amostras estudadas neste trabalho

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo característico	Polímero Correspondente	Referência
1600	Estiramentos das ligações N=Q=N nos anéis Quinoides (Q)	PANI	[72]
1496	Estiramentos N=B=N nos anéis Benzóides (B)	PANI	[72]
1155	Absorção eletrônica do polímero condutor (B*-NH+=Q)	PANI	[73] [74]

1286	C-N da Amina secundária	PANI	[75]
1405	Estiramento C-N no anel Quinoide	PANI	[76]
1100	Q-NH+=Q	PANI	[77]
1634	C=C	AA	[78]
1721	Estiramento C=O	PAA	[79]
3125	Estiramento O-H	PAA	[79]
1455	Dobramento Angular CH ₂	PEGDA/PAA	[80]
2877	Estiramento C-H e CH ₂	PEGDA	[81]
1636	C=C	PEGDA	[80]
1724	C=O	PEGDA	[82]
3000-3600	Estiramento -OH	PVA	[83]
2923	Estiramento CH ₂	PVA	[83]
1107	C-O-C	PVA	[82]
1596	C=C	AAM	[84]
1600	Dobramento NH ₂	PAAM	[85]
1667	Estiramento C=O	PAAM	[86]
3404	Estiramento N-H	PAAM	[86]

Na figura 5.10 são mostrados os espectros de infravermelho de três amostras com variação decrescente do agente de reticulação, bem como espectros de duas amostras de referência que foram preparadas com a relação em massa entre ácido acrílico /acrilamida de 0:100, denominada GelPAM, e 100:0, denominada GelPAA, mantendo-se as outras proporções fixas, segundo a amostra F3:PEGDA 2.

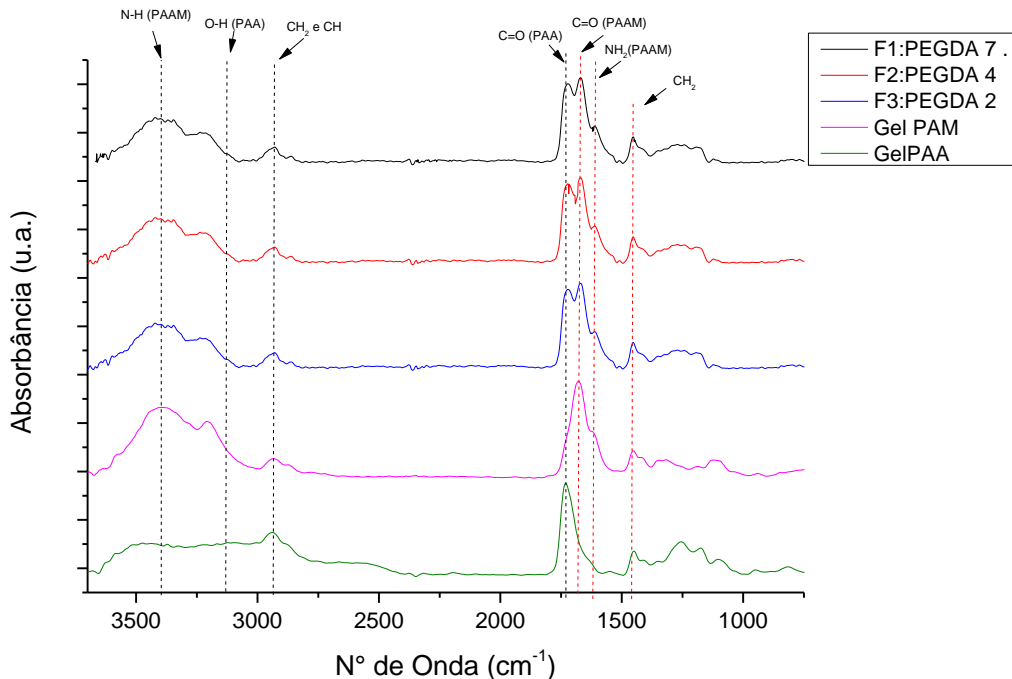


Figura 5.9 Espectros de infravermelho de três amostras com variação decrescente do agente reticulante juntamente com dois filmes sem ácido acrílico (GelPAM) e sem acrilamida (GelPAA)

Pode-se observar, nos espectros das amostras GelPAM e GelPAA, a posição das bandas características do estiramento C=O presentes na poli(acrilamida) e no poli(ácido acrílico). Tais bandas são detectáveis nos filmes do gel de poli(ácido acrílico-co-acrilamida) na proporção de 70% de acrilamida e 30% de ácido acrílico. Já, para a variação do agente reticulante PEGDA, entre 7% e 2%, (amostras F1:PEGDA 7, F2:PEGDA 4 e F3:PEGDA 2) não foram verificadas mudanças nos espectros devido, provavelmente, as mais baixas concentrações usadas e ao fato de que algumas das bandas relativas ao PEGDA coincidirem com bandas dos outros componentes.

A figura 5.11 apresenta os espectros FTIR para as amostras com variação da proporção em massa de AAM:AA de 70:30, 40:60 e 20:80 representadas pelas amostras F3:PEGDA2,

F4:AA60 e F5:AA80 respectivamente mantendo-se o percentual em massa de PEGDA em 2%.

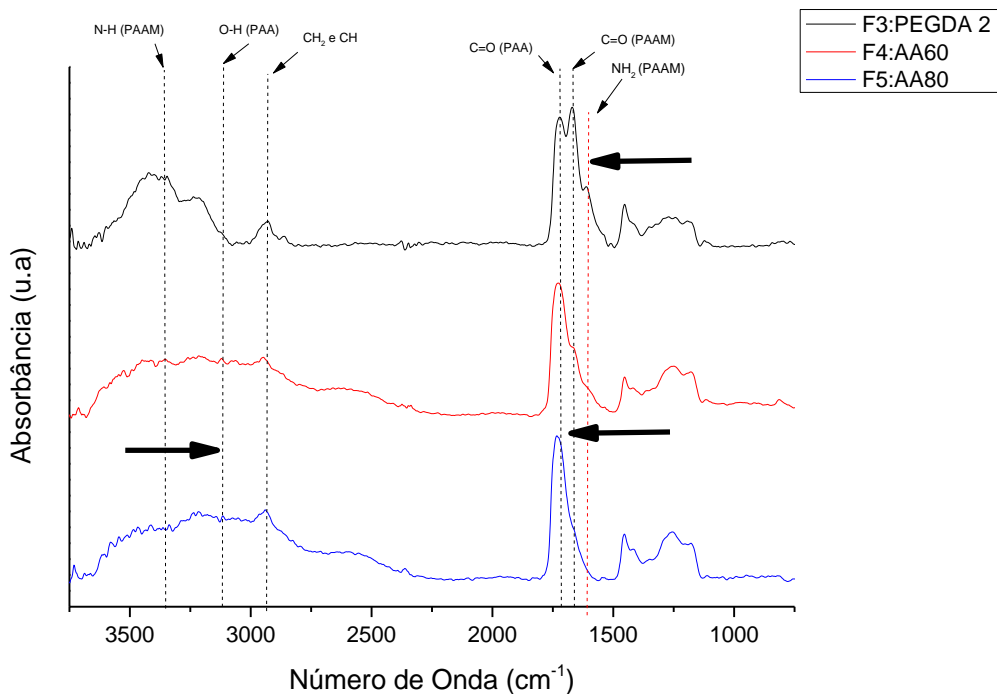


Figura 5.10 Espectros FTIR para as amostras F3:PEGDA2, F4:AA60 e F5:AA80

Percebe-se que, com o aumento da porcentagem de ácido acrílico, ocorre a redução da contribuição das bandas de estiramento de C=O e dobramento NH₂ da acrilamida resultando na sobreposição destes sinais sobre os valores característicos de absorção dos estiramentos do grupo O-H e C=O do poli(ácido acrílico), confirmando a mudança estrutural no filme final fotopolimerizado, como observado na literatura [22].

Os filmes produzidos com a dispersão de 10% de PANI na solução (F6:PANId10) e aqueles produzidos com a técnica proposta de polimerização interfacial assistida por Ultra Violeta foram também analisados por FTIR. Os resultados são apresentados na figura 5.12, juntamente com o espectro do filme do gel F5:AA80 que constitui a composição base sem a incorporação do polímero condutor por apresentar maior resposta eletroativa nos testes prévios como elucidado no tópico 4.1 devido a menor percentual em massa de AAM e PEGDA (Design de Experimentos).

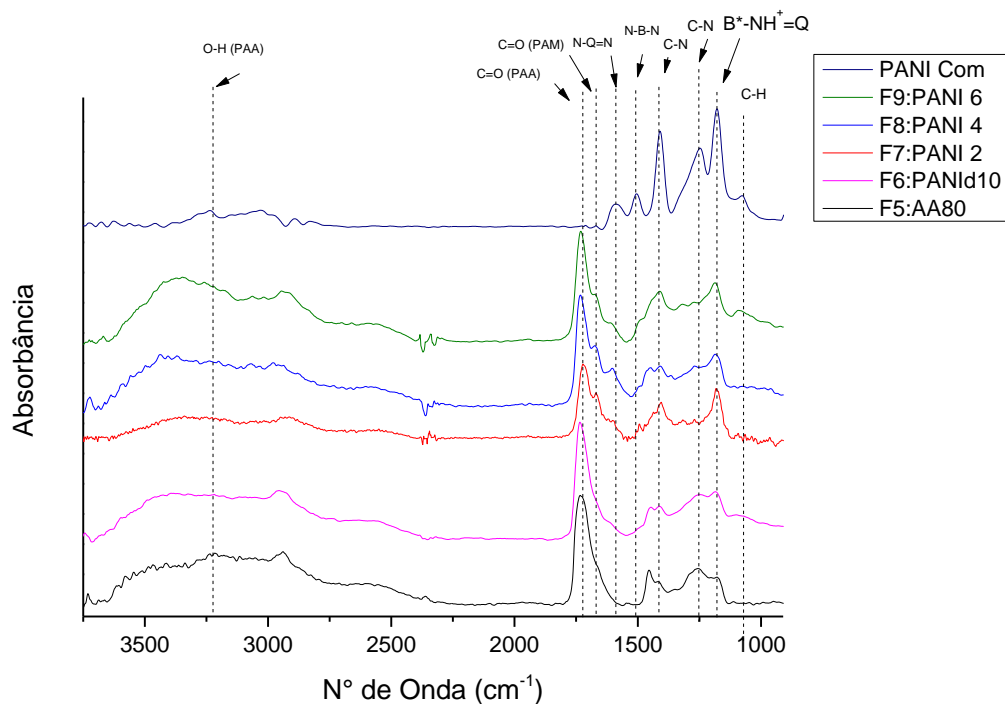


Figura 5.11 Espectros de FTIR para filmes com incorporação de PANI em comparação ao filmes sem incorporação de PANI (F5:AA80).

Na Figura 5.12, observa-se o aparecimento das bandas referentes as estruturas $N=Q=N$ onde Q representa o anel Quinoide, $N-B-N$ onde B representa o anel Benzoide e a estrutura $B-NH+=Q$ que representa a estrutura dopada da PANI esmeraldina. Ao se comparar tais espectros com aquele relacionado com a amostra sem incorporação de PANI (F5:AA80), percebe-se que os demais espectros apresentam uma banda em 1667 cm^{-1} que não possui correlação com nenhuma estrutura esperada da PANI, mas que foi anteriormente identificada com o estiramento $C=O$ referente a acrilamida. De forma a analisar com mais precisão as modificações nos espectros na região do infravermelho sensível a PANI são mostrados na Figura 5.13 os espectros entre 1800 e 1000 cm^{-1} .

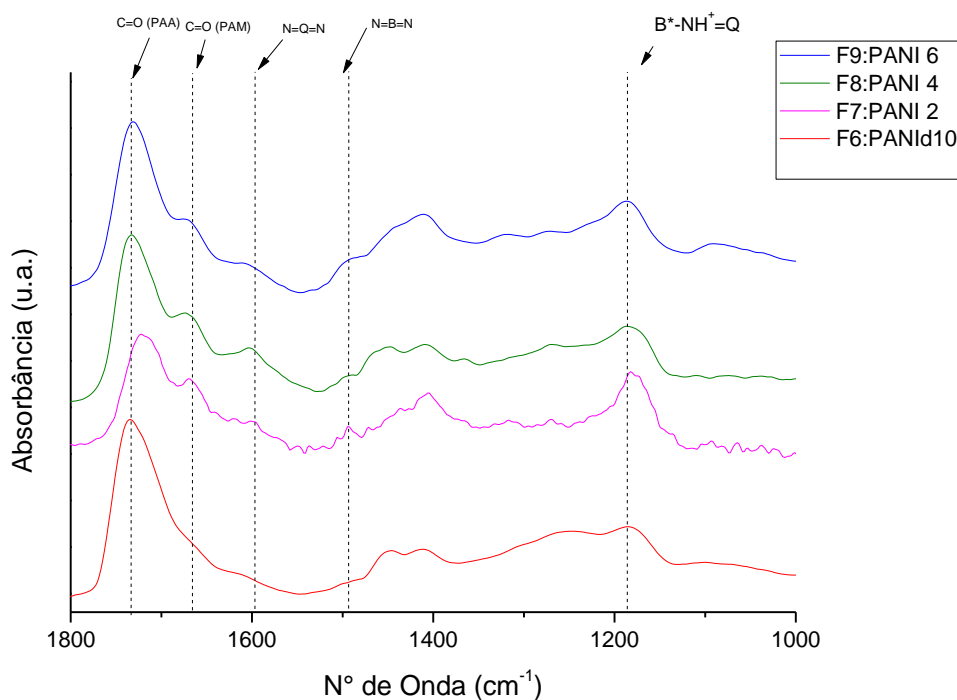


Figura 5.12 Espectros de FTIR para as amostras com incorporação de PANI entre 1800 e 1000 cm^{-1} .

Usando-se a escala ampliada (Figura 5.13), percebe-se que a intensidade relativa da banda do estiramento C=O para o PAA está reduzida em relação a banda do estiramento C=O da PAM para as amostras com incorporação de PANI devido a redução da intensidade de vibração deste grupo pela interação com os grupos iminas protonados da PANI, sendo este efeito mais acentuado para aquelas com menor porcentagem do polímero condutor e que apresentaram nanoestruturas mais finamente dispersas na matriz do gel. Estes são os casos das amostras F9:PANI 6 e F8:PANI 4 que possuem nanofibras e F7:PANI 2 que apresenta nanobastões.

Também é possível observar um deslocamento do pico C=O do PAA para menores números de onda que indica uma forte interação do PAA com a PANI, efeito este também evidenciado por outros autores [87], [88].

Este resultado somado a maior temperatura para a perda do dopante HCl detectada nas curvas DSC reforça a hipótese do efeito de dopagem secundária da PANI pelo PAA como reportado na revisão bibliográfica [87], sendo que o efeito é mais intenso para nanoestruturas com maior relação área-volume, como no caso dos nanobastões.

As intensidades relativas entre as bandas Quinoide I_{1600} e Benzoide I_{1496} podem ser utilizadas para avaliar o estado de oxidação da PANI, seguindo a seguinte relação:

$$R = I_{1600}/I_{1496} \quad \text{Eq.5.1}$$

Já o índice de dopagem é avaliado pela razão entre as intensidades relativas do pico de absorção eletrônica do polímero condutor ($B^* - NH^+ = Q$) situado em 1155 cm^{-1} do FTIR e o da banda Benzoide I_{1496}

$$R_d = I_{1155}/I_{1496} \quad \text{Eq.5.1}$$

Tabela 5-2 Valores do índice de oxidação (R_{ox}) e de dopagem (R_d) para os filmes.

Amostra	$R_{ox} = I_{1600}/I_{1496}$	$R_d = I_{1155}/I_{1496}$
F9:PANI 6	$0,98 \pm 0,06$	$1,17 \pm 0,10$
F8:PANI 4	$0,82 \pm 0,10$	$1,09 \pm 0,12$
F7:PANI 2	$1,02 \pm 0,06$	$1,34 \pm 0,09$
F6: PANId10	$1,14 \pm 0,11$	$0,71 \pm 0,12$

Todas as amostras de filmes com a incorporação da PANI apresentaram o valor de R_{ox} próximos a 1, o que indica a presença predominante de polianilina na sua fase esmeraldina (PANI-ES). Além disso, a amostra constituída de nanobastões apresentou a maior relação R_d , possuindo, assim, o maior nível de dopagem.

5.1.4. Variação de Expansão Mássica

Foi realizada a avaliação da expansão mássica dos filmes produzidos quando submergidos em água destilada. Na figura 5.14 são mostrados os resultados da expansão máxima obtida para os filmes sem incorporação de PANI. Estes valores de expansão máxima foram obtidos após 60 minutos de contato dos filmes com água destilada à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, resistividade de $1\text{M}\Omega.\text{cm}$ e $\text{pH} = 7$.

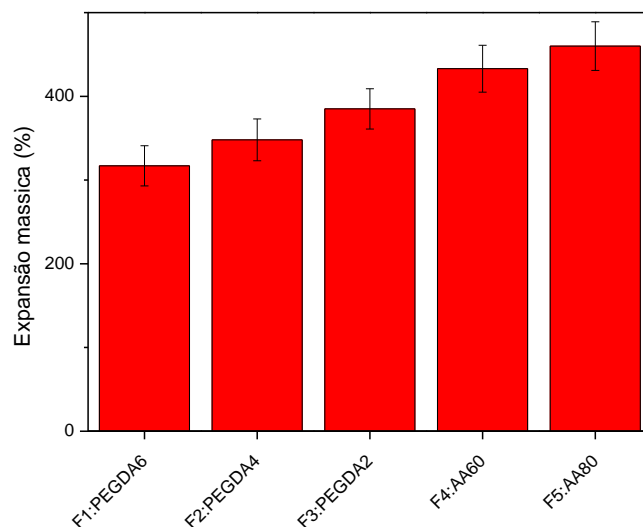


Figura 5.13 Resultados de expansão máxima obtidos para os filmes sem incorporação de PANI.

Os resultados mostraram que aumento tanto na concentração do agente de reticulação (amostras F3:PEGDA2, F2:PEGDA4 e F1:PEGDA6), assim como da proporção de acrilamida no gel (amostras F3:PEGDA2, F4:AA60 e F5:AA80), levaram a reduções na capacidade de absorção de água.

Este resultado ocorre no primeiro grupo de amostras pela maior densidade de ligações cruzadas formadas entre as cadeias poliméricas do hidrogel (para crescentes concentrações de agente de reticulação), permitindo a formação de um material de maior rigidez e capaz de absorver menos líquido, como extensamente reportado na literatura [89].

Já no segundo grupo de amostras, o aumento da expansão máxima se dá pela maior presença do grupo carboxila (COOH) no ácido acrílico e que no pH 7 da água deionizada (1MΩ.cm) do ensaio já se encontra parcialmente desprotonado ($pK_a=4,25$) [90], formando o grupo iônico carboxilato (COO⁻). Esses íons presentes nas cadeias poliméricas promovem uma repulsão eletrostática entre as mesmas permitindo uma maior hidratação do gel [22].

Os resultados da expansão mássica para os géis com incorporação de PANI são mostrados na figura 5.15 juntamente com a amostra F5:AA80 que possui a composição do gel de base semelhantes antes da incorporação do polímero condutor.

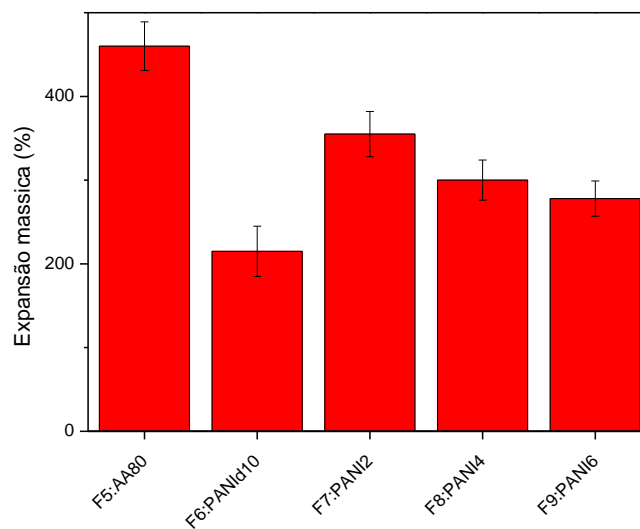


Figura 5.14 Resultados de expansão máxima obtida para os filmes com incorporação de PANI e seus respectivos desvios em comparação à amostra base F5:AA80.

Pode-se observar que a presença da PANI incorporada ao gel reduz a expansão do hidrogel, mostra que os sítios rígidos do polímero condutor estão bem integrados a matriz do gel impedindo a expansão como reportado por trabalhos anteriores [19]. Outro fator presente e já percebido pelos resultados de FTIR é a interação entre sítios imina protonados ($B^* - NH^+ = Q$) e os íons carboxilato (COO^-) do PAA, que levariam a formação de uma estrutura mais compacta pela anulação da repulsão eletrostática entre esses grupos da matriz do gel.

A figura 5.16 mostra o tempo decorrido para se alcançar a expansão máxima dos géis.

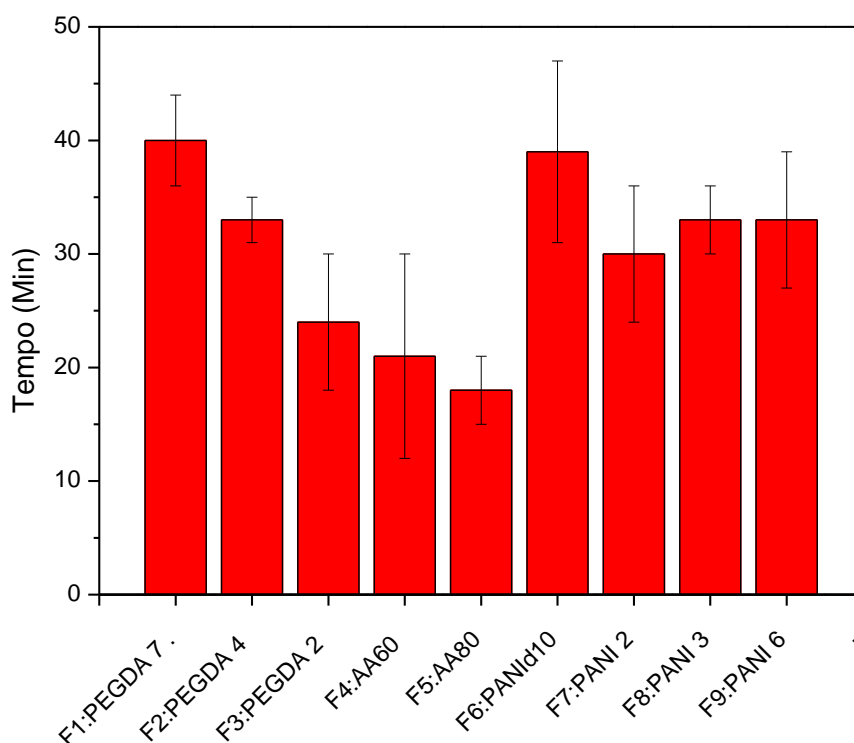


Figura 5.15 Resultados do tempo decorrido para a expansão máxima obtida para os filmes e seus respectivos desvios

Percebe-se que as amostras que obtiveram maior expansão mássica também demonstram um menor tempo para chegar nesse equilíbrio. As elucidações feitas acima também se aplicam a este resultado. Esses dados serão importantes para comparações posteriores para os géis produzidos na forma de nanofibras. Os gráficos completos da dinâmica de expansão verso tempo podem ser visualizados no anexo A.

5.1.5. Nanoindentação

A fim de se obter dados sobre as propriedades mecânicas dos filmes de gel secos e entumecidos com água, as amostras foram investigadas através de nanoindentação em seu estado seco e imersas em água até a saturação da expansão mássica. A figura 5.17 mostra exemplo de nanoindentações aplicadas na superfície dos géis.

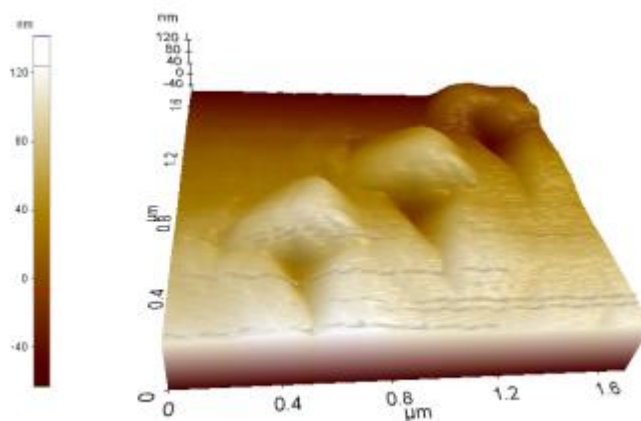


Figura 5.16 Exemplo de três nanoindentações aplicadas na superfície do hidrogel entumecido

Procurou-se previamente obter os parâmetros de força e distância entre indentações que minimizassem a influência do substrato de vidro utilizado. As espessuras dos filmes foram padronizadas em 0,2mm no estado seco.

As curvas de força em função da profundidade de indentações para os filmes sem incorporação de PANI são apresentadas na figura 5.18.

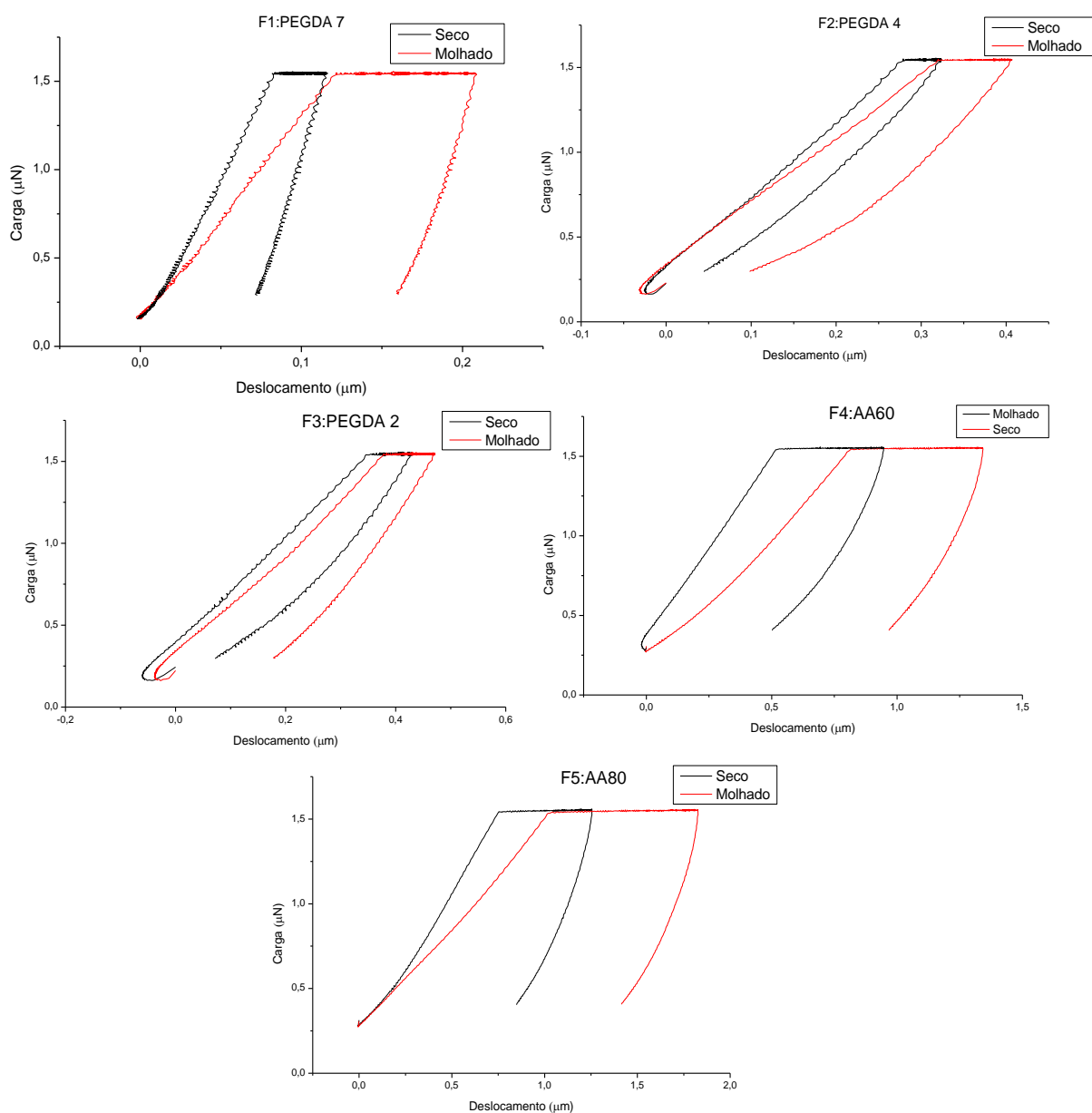


Figura 5.17 Curvas de força em função da profundidade de endentação para os filmes sem incorporação de PANI secos e entumecidos (molhados)

Nanoindentações com força máxima de 1,5 μN levaram a penetrações que variaram tanto com a composição dos géis, quanto o estado seco e entumecido. Foram coletados 20 pontos por cada medida e valores médios encontrados para o módulo de Young juntamente com seus desvios estão reunidos na figura 5.19.

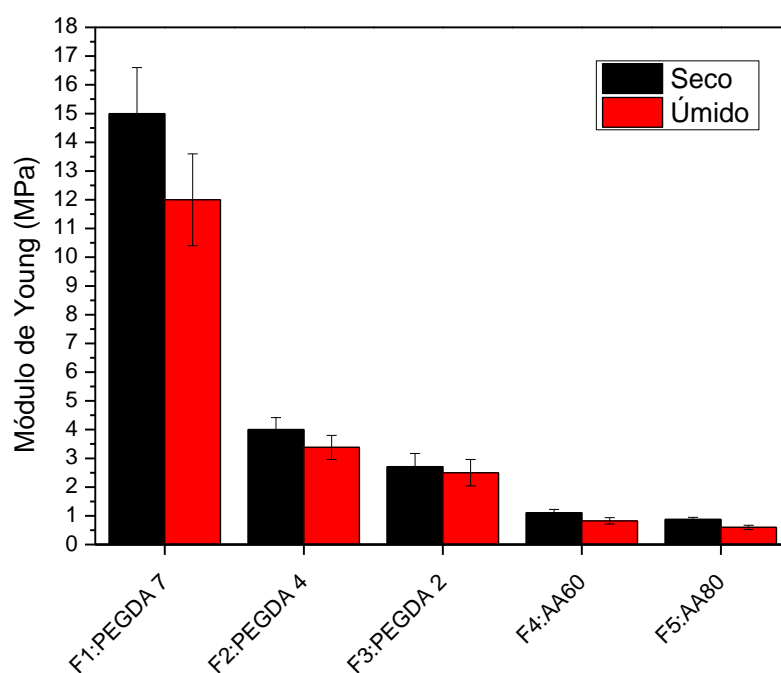


Figura 5.18 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young dos filmes sem PANI secos e entumecidos, juntamente com seus desvios

Esses resultados na figura 5.19 mostram uma forte influência da composição na resposta mecânica dos géis. Há uma queda pronunciada do módulo de Young com a redução da concentração do reticulante de 6% (F1:PEGDA6) para 4% (F2:PEGDA4) e uma redução menor para 2%(F3:PEGDA 2). Este aumento exponencial do módulo de Young com o aumento da concentração do reticulante é devido a maior densidade de ligações cruzadas formadas entre as cadeias do gel. Esse comportamento é reportado em outros trabalhos utilizando testes de tração convencionais [91]. Com relação ao aumento da quantidade de AA em relação a AAM ocorrida nas amostras F4:AA60 (60%) e F5:AA80 (80%), percebe-se também o efeito de redução do módulo devido a tendência de se formarem géis com estruturas menos compactas durante a polimerização pela maior presença dos grupos iônicos do PAA que durante a síntese que se repelem expandindo a estrutura. Estes efeitos são também perceptíveis na variação percentual negativa quando o gel está imerso em água. Além disso, a redução de acrilamida na estrutura reduz a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amidas e as carboxilas como exemplificado na imagem da figura 5.20.

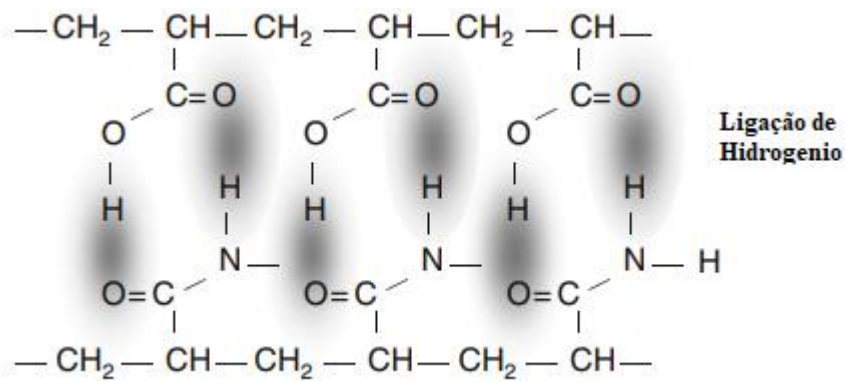


Figura 5.19 Ligações de hidrogênio entre Carboxilas e Amidas [92]

As estruturas, portanto com menores densidades de ligação cruzada, menores densidades de ligações de hidrogênio entre cadeias e maior presença de grupos iônicos apresentam menores valores do módulo de elasticidade pelo incremento na absorção das moléculas de água como mostrado na Figura 5.21.

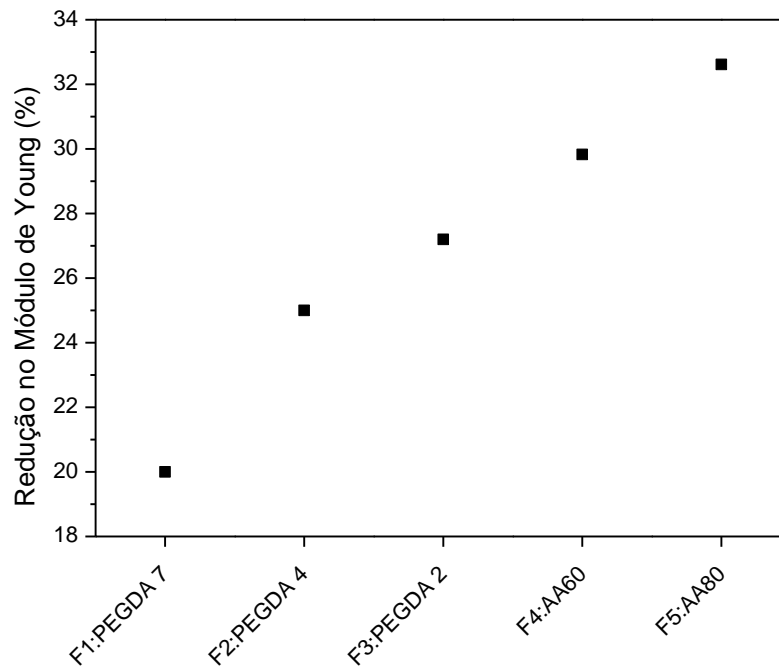


Figura 5.20 Redução percentual do módulo de Young para as amostras entumecidas em relação as secas.

As curvas de força em função da profundidade de indentação apresentadas na figura 5.22 são relativas aos filmes com incorporação de PANI.

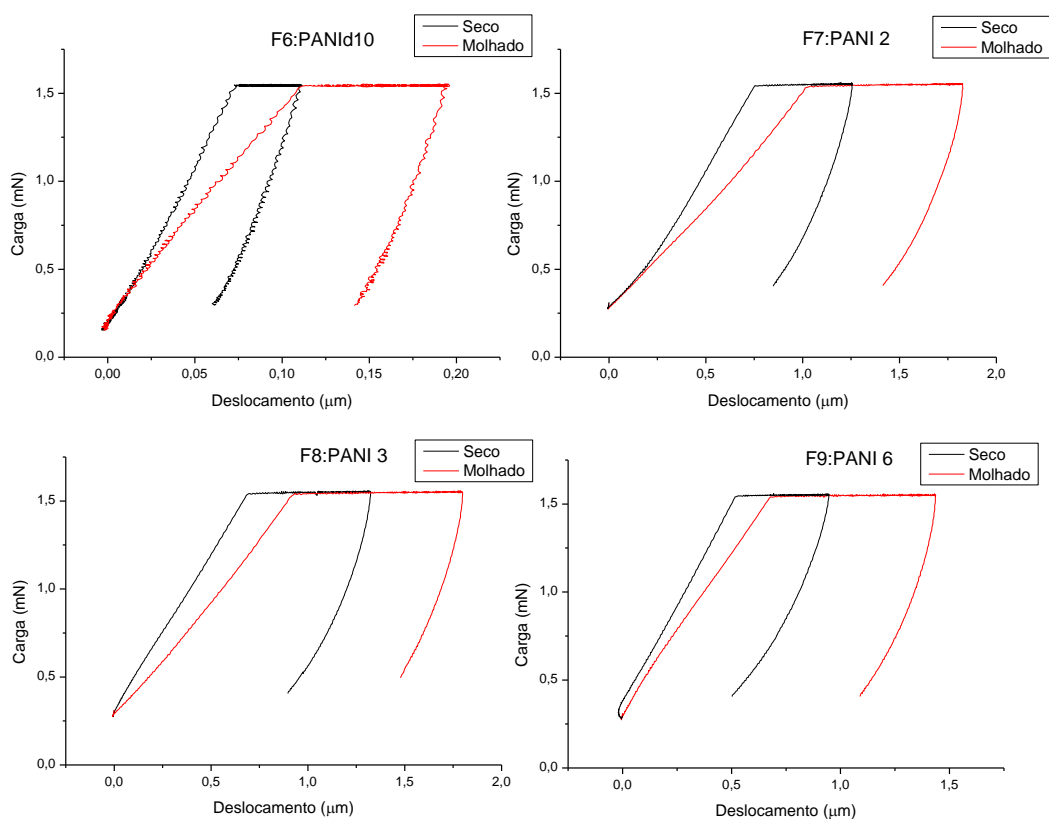


Figura 5.21 Curvas de força em função da profundidade de indentação para os filmes com incorporação de PANI secos e entumecidos (molhados)

Procurou-se, durante a coleta destes dados, evitar a nanoindentação direta sobre aglomerados de PANI a fim de evitar erros adicionais na medida. Os resultados na figura 5.23 são retirados destas medidas segundo a metodologia já descrita.

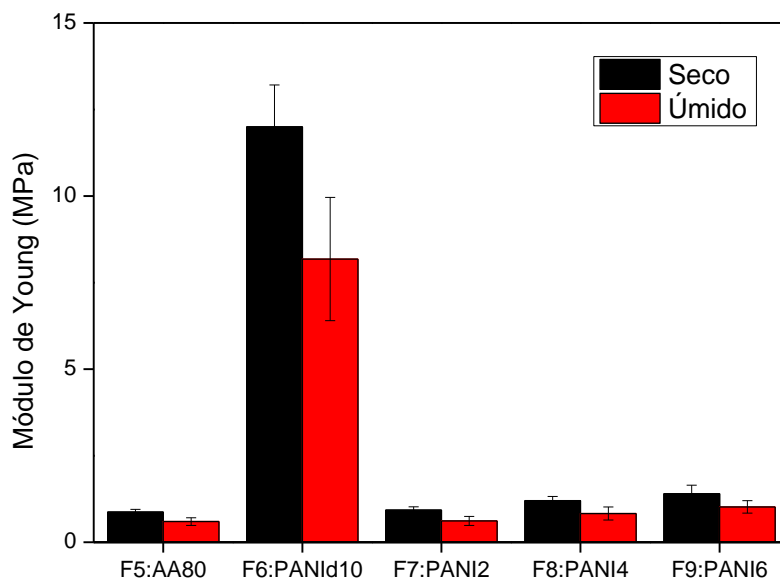


Figura 5.22 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young juntamente com seus desvios para os filmes com incorporação de PANI e a solução base F5:AA80.

Percebe-se nos resultados um forte aumento na rigidez na amostra F6:PANI10, onde a presença de maior porcentagem de PANI e de partículas maiores de PANI leva a uma estrutura mais rígida. Além disso, nota-se que o desvio padrão relativo nesta amostra é também significativamente maior, indicando, assim, um gel mais heterogêneo. Para as outras amostras com a PANI nanoestruturada, os resultados mostraram um aumento progressivo do módulo para maiores porcentagens do polímero condutor, fato observado também por outros autores [93].

Para demonstrar a influência da incorporação da PANI nas propriedades mecânicas dos géis entumecidos, o gráfico da figura 5.24 reúne a variação percentual negativa do módulo de Young em água.

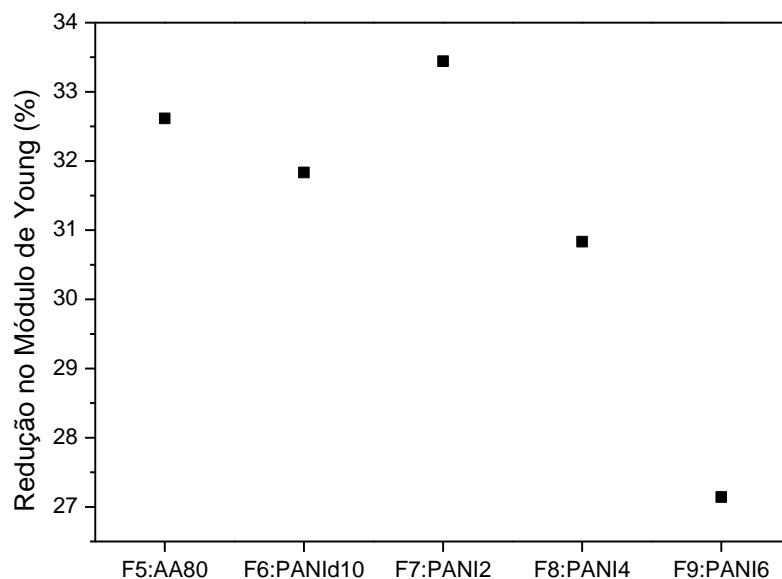


Figura 5.23 Redução percentual do Módulo de Young para as amostras entumecidas em relação as secas.

A amostra F5:AA80 representa o gel com a composição semelhante sem a incorporação da PANI e percebe-se que existe uma tendência que a redução do módulo de elasticidade no estado entumecido em relação ao estado seco tenda a cair com a presença da PANI, cuja expansão em água é menos proeminente que os hidrogéis baseados em poliacrilamida. Além disso, a PANI é naturalmente um polímero mais rígido por apresentar esqueleto de cadeia com grupos aromáticos [12]. Esta tendência não foi acompanhada pela amostra F7:PANI 2 que possui morfologia de nanobastões, que apresentou redução no módulo do estado seco para o entumecido maior que o do próprio gel sem PANI. Uma explicação para esse aumento em relação ao material sem a incorporação de PANI pode vir do fato de que, além de se ter uma baixa quantidade percentual em relação a matriz e sua fina dispersão pode favorecer uma maior concentração de água na interface [11].

5.1.6. Resultado da condutividade pelo método de 4 pontas

Utilizando-se a metodologia descrita no item 4.5.1, verificou-se a condutividade global das amostras de gel com a incorporação de PANI. Não foi possível verificar a condutividade das outras amostras devido ao seu caráter isolante.

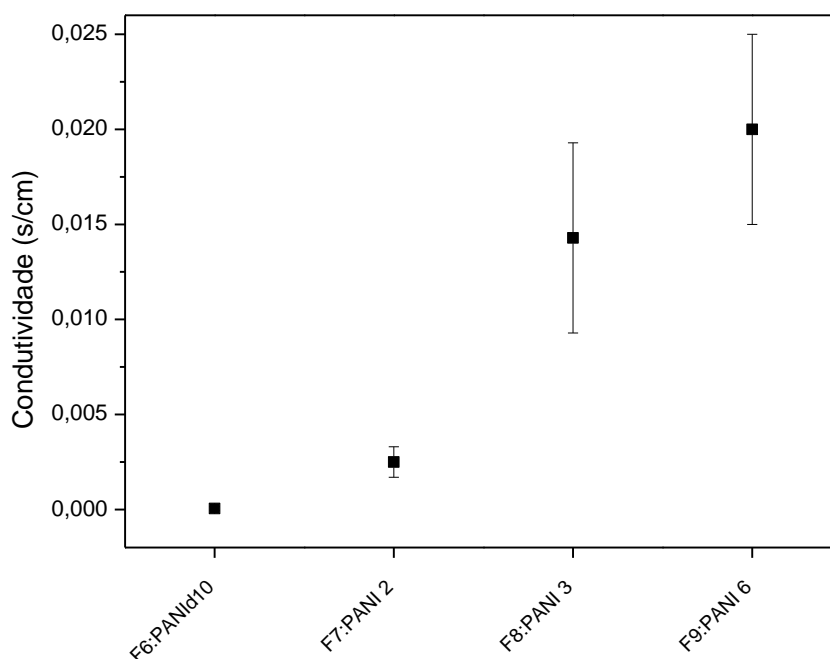


Figura 5.24 Resultados da condutividade das outras amostras de géis com PANI avaliados pelo método de 4 pontas.

Percebe-se que o fator percolação é a maior influência neste tipo de medida, tendo que a amostra com PANI dispersa, mesmo com seu maior conteúdo percentual do polímero condutor, não se mostrou capaz de influenciar significativamente nos valores globais de condução, já que os núcleos condutores se encontraram não conectados. A amostra F7:PANI 2 constituída de nanobastões também produziu um aumento discreto na condutividade devido ao mesmo fator citado (baixa interconectividade entre as regiões ricas em PANI condutoras e muito baixa concentração de PANI no material).

Já as amostras que apresentaram estrutura contendo nanofibras automontadas “*Self assembled*” conseguiram elevar o valor da condutividade da matriz mesmo com seus baixos

percentuais de PANI, devido a maior interconectividade entre as regiões condutoras. Os resultados encontrados demonstram a efetividade desta técnica proposta de incorporação da PANI em polímeros tendo em visto que blendas com PANI tendem mais comumente a ter efetiva condutividade para conteúdo de PANI entre 10 e 40% [94].

5.1.7. Respostas Eletroativas dos Filmes

As respostas eletroativas dos géis foram avaliadas segundo a metodologia citada no tópico 4.5.9 sendo os resultados para as tensões de 1V,3V e 5V verificados. A título de exemplo, o comportamento de duas amostras será descrito, primeiramente para o gel F5:AA80 em atuação na tensão de 0V e em tensão de -3 V após o tempo de 1 minuto, alcançando um deslocamento linear de 4mm (figura 5.26).

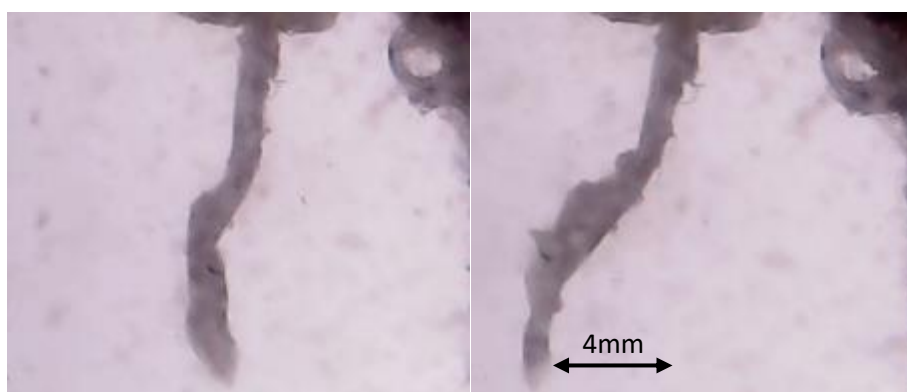


Figura 5.25 Imagem do filme F5:AA80 em atuação na tensão de 0V e em tensão de -3 V após o tempo de 1 minuto, alcançando um deslocamento linear de 4mm.

Já para a amostra F7:PANI 2 com PANI foi observado um deslocamento de 7mm com a tensão de 3V aplicada (figura 5.27)

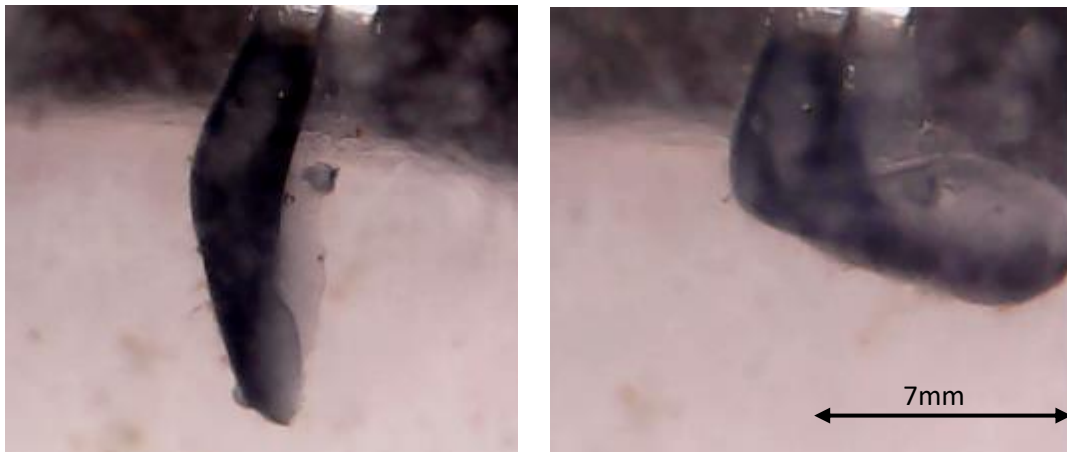


Figura 5.26 Imagem do filme F5:AA80 em atuação na tensão de 0V e em tensão de 3V após o tempo de 1 minuto, alcançando um deslocamento linear de 7mm.

Percebeu-se que o deslocamento em função do tempo é proporcional a tensão e se inverte com a polaridade, por exemplo, para a amostra F1:PEGDA 7, mostrada na figura 5.28. Optou-se por fazer as comparações neste texto utilizando apenas a tensão de 1V e os demais resultados podem ser verificados no anexo B.

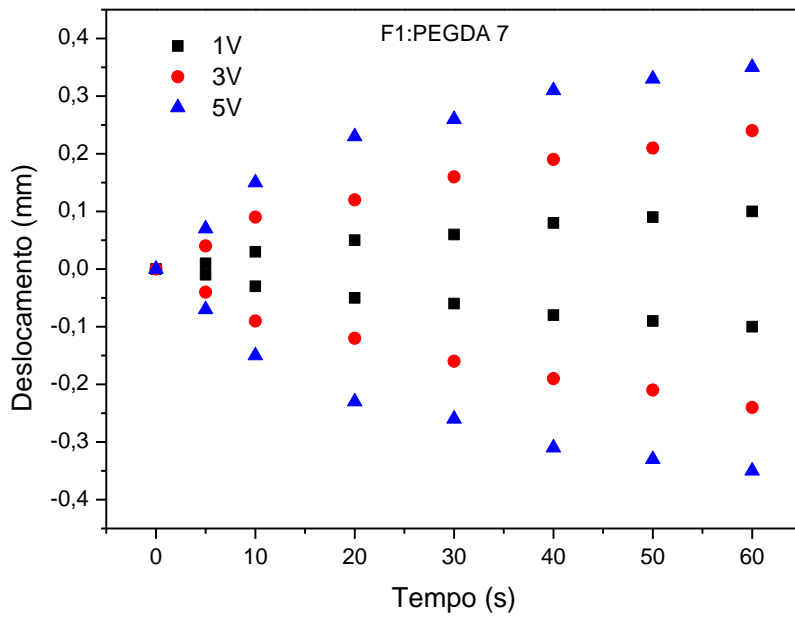


Figura 5.27 Resposta de eletroatuação para a amostra F1:PEGDA 7. Nas tensões de $\pm 1V$, $\pm 3V$ e $\pm 5V$

Os experimentos estão limitados ao tempo de 1 minuto e um deslocamento máximo de 7mm. A figura 5.29 mostra curvas de deslocamento em função do tempo para as amostras com variação do reticulante PEGDA.

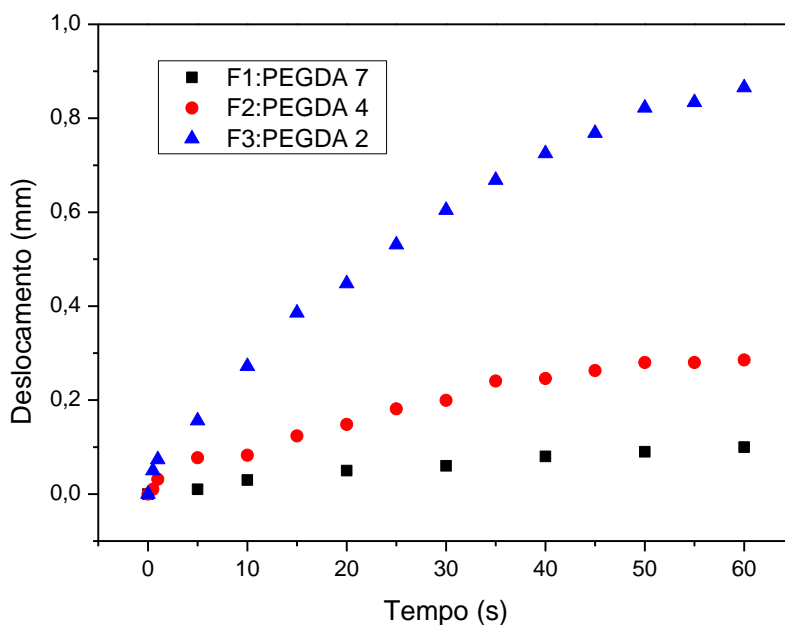


Figura 5.28 Descolamento em função do tempo para as amostras com variação do reticulante PEGDA.

Percebe-se que a redução da concentração do reticulante aumentou a velocidade de atuação do gel, sendo que as amostras F1:PEGDA 7 e F2:PEGDA 4 apresentaram a tendência de estabilização do deslocamento em valores menores que amostras menos reticuladas, como a F3:PEGDA 2. Dois fatores influenciam este comportamento: o primeiro é o menor módulo de elasticidade das amostras menos reticuladas, mas como a diferença deste módulo é mais intensa entre as amostras F1:PEGDA 7 e F2:PEGDA 4 e não foi observado uma maior variação da velocidade entre elas e sim entre F1:PEGDA 4 e F2:PEGDA 2 outro fator que está provavelmente influenciando é a possibilidade de maior presença de unidades de PAA entre uma ligação cruzada e outra ou seja maior massa molecular média de PAA entre essas ligações cruzadas [86] levando assim a essa variação não linear da relação entre a variação de PEGDA e atuação [3].

O gráfico 5.30 reúne os resultados das mesmas amostras tratadas acima mostrando a força máxima medida usando a metodologia do tópico 4.5.9 e o tempo necessário para alcançar este valor.

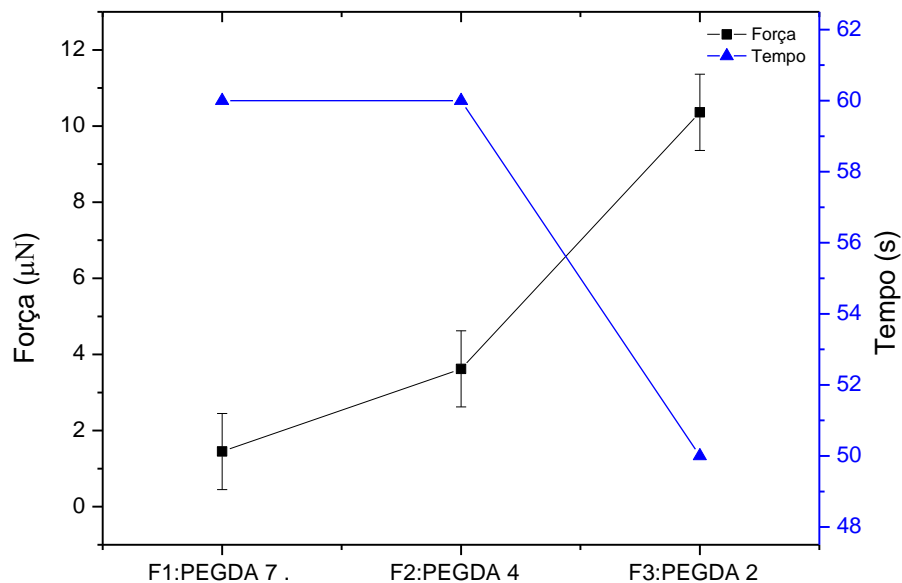


Figura 5.29 Força máxima e seus respectivos tempos para as amostras com variação do reticulante PEGDA

Percebe-se que, assim como a velocidade maior de deslocamento foi alcançada pela amostra com mais baixa concentração de agente reticulante, a força máxima alcançada foi substancialmente maior acompanhada de um menor tempo para essa amostra. As explicações feitas para a velocidade também se aplicam a este resultado, ou seja, os géis com mais baixas densidades de reticulação apresentam maior capacidade de eletroatuação (geram mais força em mais curtos tempos).

A figura 5.31 mostra a influência da concentração de AA no deslocamento dos géis em função do tempo.

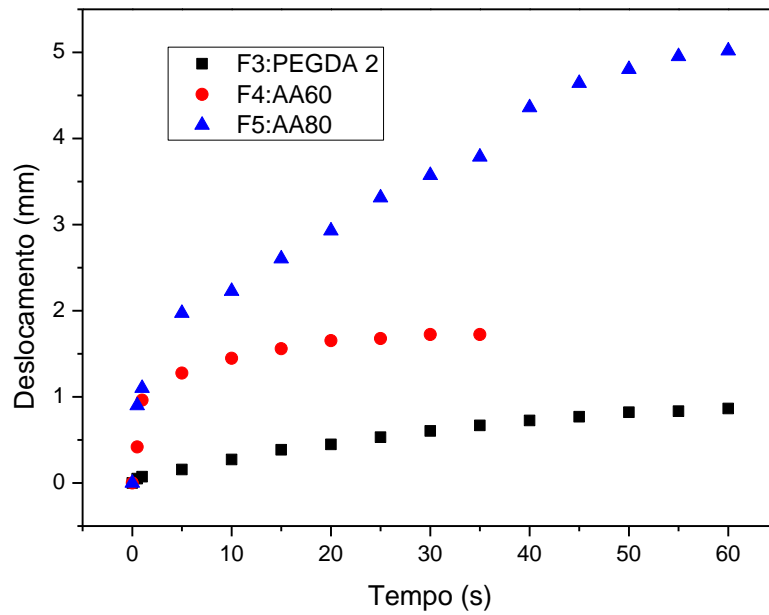


Figura 5.30 Descolamento em função do tempo para as amostras com variação percentual do AA.

Os resultados reportados na figura 5.30 salientam que um acréscimo do deslocamento final é observado para géis com maiores concentrações de unidades iônicas do AA. Percebe-se que o tempo de 60 segundos não foi suficiente para alcançar o equilíbrio, podendo a amostra F5:AA80 alcançar deslocamentos ainda maiores.

Já a força medida na mesma amostra com maior velocidade de atuação demonstra uma limitação da aplicação desta força como mostrado na figura 5.32.

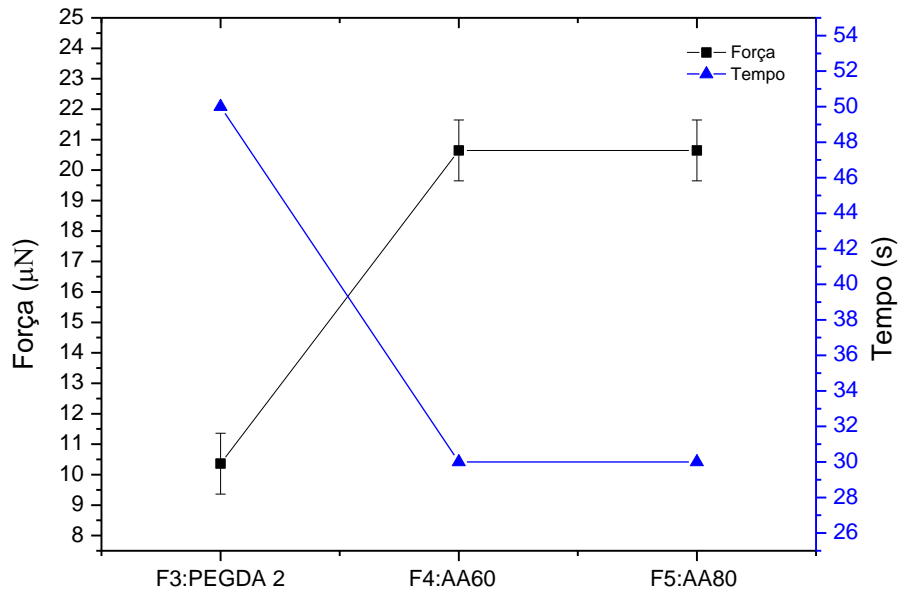


Figura 5.31 Força máxima e seus respectivos tempos para as amostras com variação do AA

Como foi percebido anteriormente, os géis com maior quantidade de AA possuem menor módulo de elasticidade e por isso esses géis devem sofrer deformações mais acentuadas ao entrar em contato com a ponta ligada a célula de carga, não conseguindo transmitir toda a força gerada (já que parte da força gerada é usada para a deformação do próprio gel em contato com o sistema de medição).

Como mostrado na figura 5.33, a incorporação da PANI à estrutura do gel permite um aumento significativo da velocidade de atuação do mesmo (deslocamento/dobramento do gel em direção ao eletrodo), gerando, dentro da faixa de tempo estudada, um comportamento mais linear.

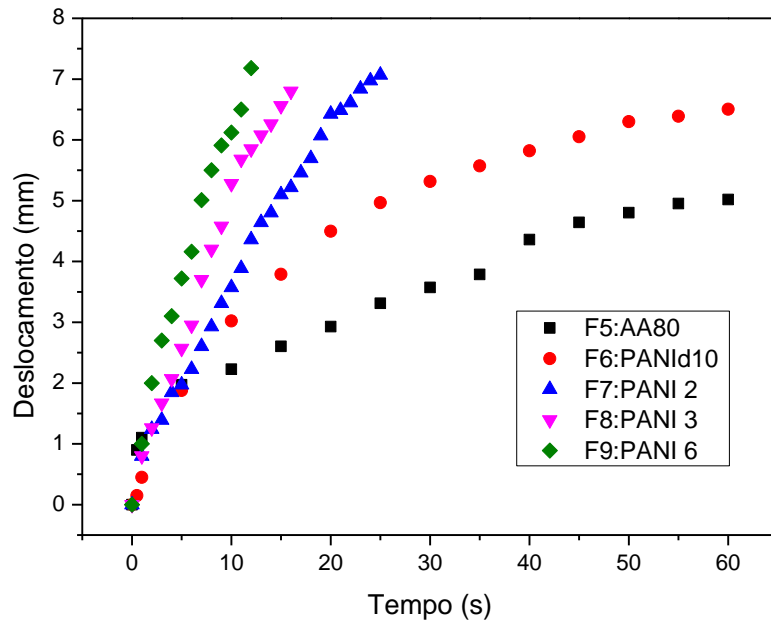


Figura 5.32 Descolamento em função do tempo para as amostras com variação de incorporação de PANI e o gel base F5:AA80

Além disso, na figura 5.34, pode-se perceber a influência do aumento do módulo de elasticidade na capacidade do gel de transmitir força. Por exemplo, a amostra com PANI dispersa f6:PANI d10 (mais elevado módulo) foi capaz de transmitir maior força total mesmo com menor velocidade

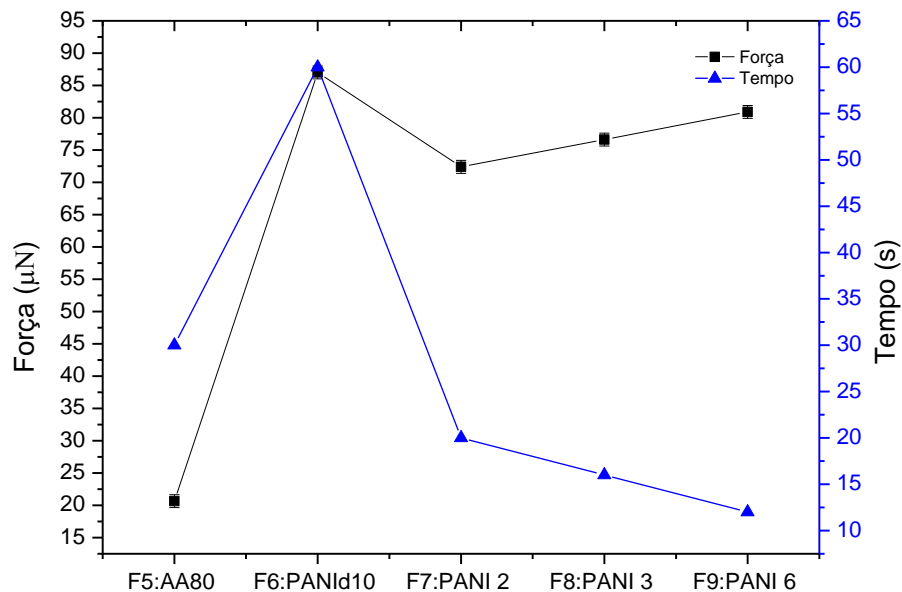


Figura 5.33 Força máxima e seus respectivos tempos para as amostras com variação de incorporação de PANI e o gel base F5:AA80

Percebe-se também que as amostras com a PANI nanoestruturada são capazes de gerar forças maiores que o gel de pol(acrilamida-co-ácido acrílico) puro em tempos equivalentes, mostrando, assim, um incremento na capacidade eletroativa.

As explicações para estas observações não estão exclusivamente ligadas ao aumento do módulo de elasticidade pois, para se ter maior velocidade de atuação em um material mais rígido tem-se necessariamente que apresentar uma maior resposta ao campo elétrico aplicado. Algumas teorias são propostas para explicar como a incorporação de polímeros eletroativos em matrizes de baixa condutividade influencia a eletroatuação.

A primeira está relacionada à formação de poros interconectados devido a presença da PANI mais rígida, o que aumentaria a velocidade dos processos difusionais de entrada e saída de íons na estrutura do gel [3]. Esta explicação pode ser parcialmente aplicada ao caso de estudo, visto que, para essa efetiva criação de espaços livres, se dependeria de interfases entre a PANI-GEL de baixa adesão o que não se mostra coerente com os

resultados de FTIR que mostram forte a interferência da presença do polímero condutor na banda de absorção da carbonila do ácido acrílico.

Outros autores demonstraram que PANI nanoestruturadas facilitam a difusão dos íons e elétrons do eletrólito, sendo este comportamento menos observável quando da presença de morfologias associadas a aglomerados de partículas [95]. Esta redução do caminho de difusão levaria à formação de materiais que operam em mais baixas tensões e com maiores velocidades de atuação. [96].

Foram também estudados os pares de cargas existentes em géis predominantemente aniônicos, juntamente com cargas fixas catiônicas e foi demonstrado que estes dipolos respondem ao estímulo eletroquímico [97] pelo alinhamento das cargas opostas em relação ao eletrodo podendo até formar sofrer reações redox que modificam localmente no interior do gel o pH do mesmo. [11]

A presença destas mesmas cargas foi apontada, por outro estudo, como responsável pelo estiramento das cadeias tanto da PANI, quanto do PAA, e conseqüentemente do gel [69]. Esta cadeia mais estirada da PANI é simultaneamente dopada pelo HCl e por grupos carboxilato. A figura 5.35 representa a interação mencionada [98].

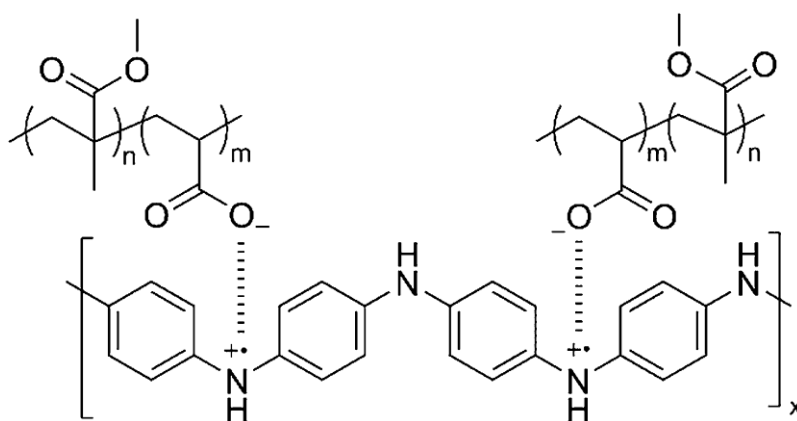


Figura 5.34 Processo de dopagem secundária da PANI pelo grupo carboxilato.

5.2. Resultados das Mantas de Nanofibras

Serão apresentadas, neste tópico, as análises das mantas de nanofibras eletrofiadas. Serão inicialmente reportados os resultados das modificações que se fizeram necessárias para se obter uma solução que fosse eletrofiável. Em seguida serão apresentados e discutidos os resultados associadas às variações composicionais testadas.

5.2.1. Adequações necessárias para tornar a solução precursora do gel eletrofiável

Após a identificação da melhor composição e morfologia em termos da sua resposta eletroativa seguiram-se as tentativas de se produzir nanofibras a partir da composição base do gel sem a incorporação da PANI (ou seja, composição semelhante à da amostra F5:AA80). Ao se tentar produzir nanofibras diretamente a partir da solução aquosa dos monômeros, não se observou a formação de fibras, mas apenas jatos (electrospray). A baixa viscosidade da solução impedia a formação de um cone de Taylor estável.

De forma a se aumentar esta viscosidade, decidiu-se introduzir, na solução principal, o poli(álcool vinílico) (PVA) 98-99% hidrolisado de massa molar 146.000-186.000 g/mol, devido a sua alta solubilidade em água.

Produziu-se, então, uma solução com 10% em massa de PVA em relação aos outros componentes e esta amostra, denominada NF1:PVA 10, foi eletrofiada na presença da fonte de luz ultravioleta posicionada no caminho das nanofibras e incidindo sobre o coletor rotativo. As imagens de MEV mostram nanofibras bem formadas com diâmetro médio de 274 ± 148 nm (figura 5.36).

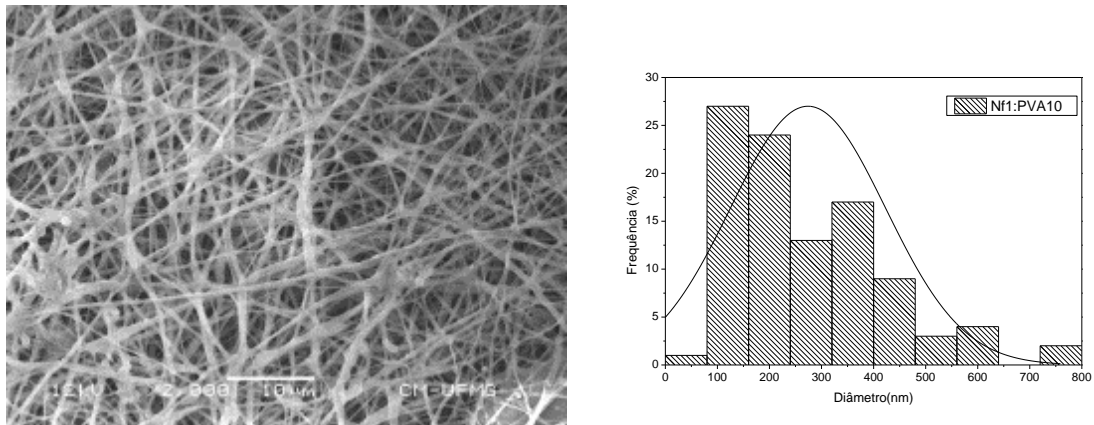
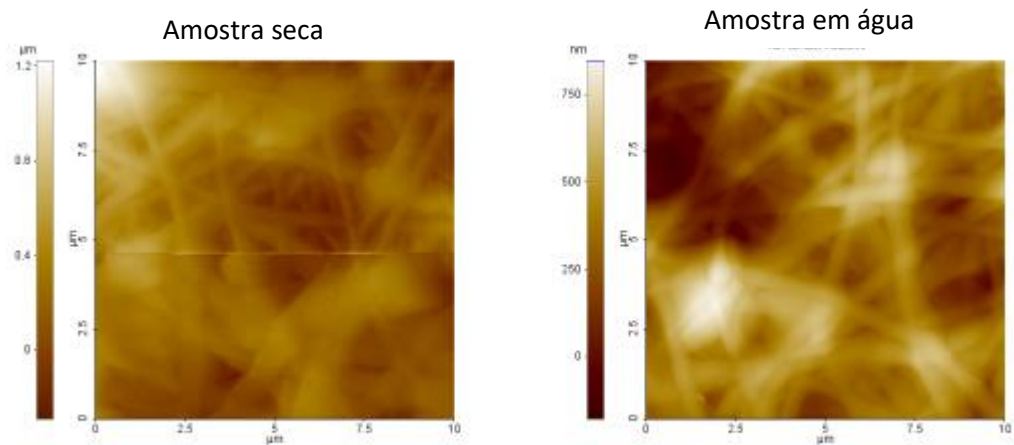


Figura 5.35 Imagens de MEV para a amostra Nf1:PVA10 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Utilizando-se a técnica de NC-AFM do material seco e imerso em água, foram geradas imagens AFM das fibras nessas duas situações (figura 5.37).



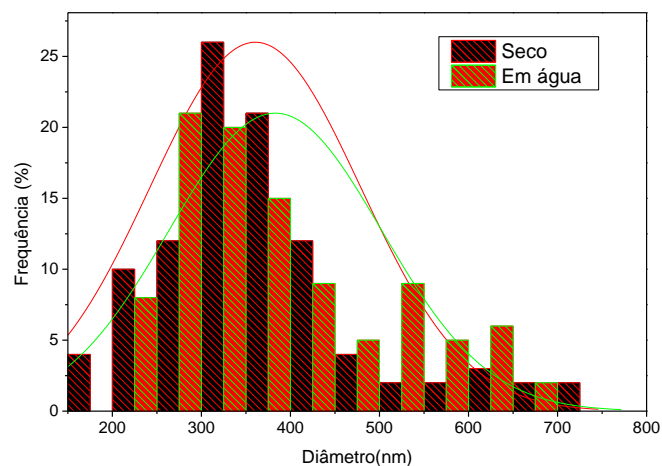


Figura 5.36 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf1:PVA10 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Percebeu-se que o material permaneceu estável, com variação no diâmetro médio das fibras de 10%.

A fim de se verificar a influência do PVA na eletroatuação do polímero, foram obtidas curvas de deslocamento pelo tempo para as tensões de 1V, 3V e 5V (figura 5.38).

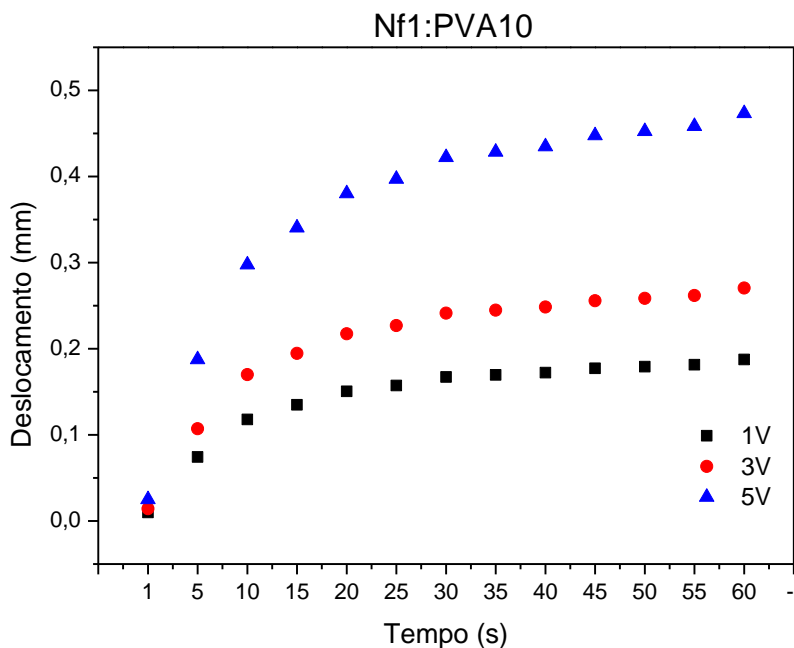


Figura 5.37 Descolamento em função do tempo para a amostra Nf1:PVA10 em tensões de 1V,3V e 5V.

Os resultados demonstraram uma queda acentuada na resposta da manta em relação ao filme F5:AA80, o que ressaltou a necessidade de redução do uso do PVA para a manutenção dos bem-sucedidos desempenhos frente à atuação dos filmes.

Assim sendo, a concentração de PVA na solução foi reduzida de 10% em massa para 8%. A utilização desta nova solução no processo de eletrofição foi acompanhada com o auxílio do efeito de espalhamento do laser que mostrou a formação, na ponta da agulha do electrospinning, de gotas que praticamente não sofriam deformação com o campo elétrico, juntamente com o cone de Taylor lateral que produzia nanofibras que seguiam direções diferentes como indicado da figura 5.39.



Figura 5.38 Foto da agulha do Eletrofiador mostrando o reflexo do laser verde de comprimento de onda 532nm e potência de 200mW na nanofibras em formação.

A formação mútua de gotas e nanofibras foi observada de forma praticamente independente das tensões aplicadas e das taxas de injeção da solução. A morfologia das mantas produzidas se mostrou composta de uma mescla de fibras e gotas, como pode ser observado na figura 5.40 em uma imagem de microscopia ótica.

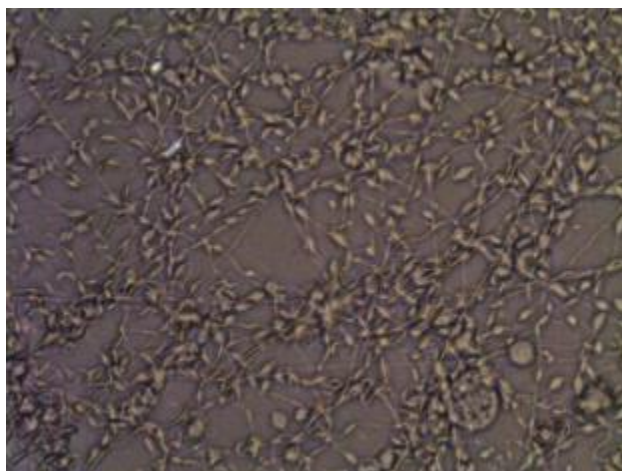


Figura 5.39 Imagem de microscopia ótica de reflexão da amostra com 8% de PVA sem aquecimento prévio.

As imagens do MEV (figura 5.41) das mantas obtidas desta solução (8% em massa de PVA) confirmaram as observações anteriores: foram obtidas nanofibras de diâmetro médio de 155 ± 60 nm.

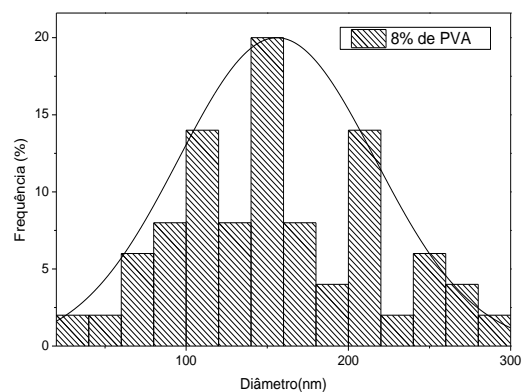
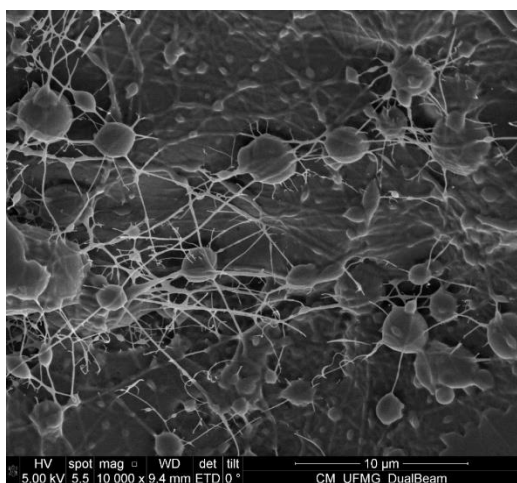


Figura 5.40 Imagem MEV da amostra com 8% de PVA sem aquecimento prévio e distribuição de diâmetros

A técnica de NC-AFM foi novamente usada para se analisar a morfologia das nanofibras enquanto secas e, depois, imersas em água (figura 5.42).

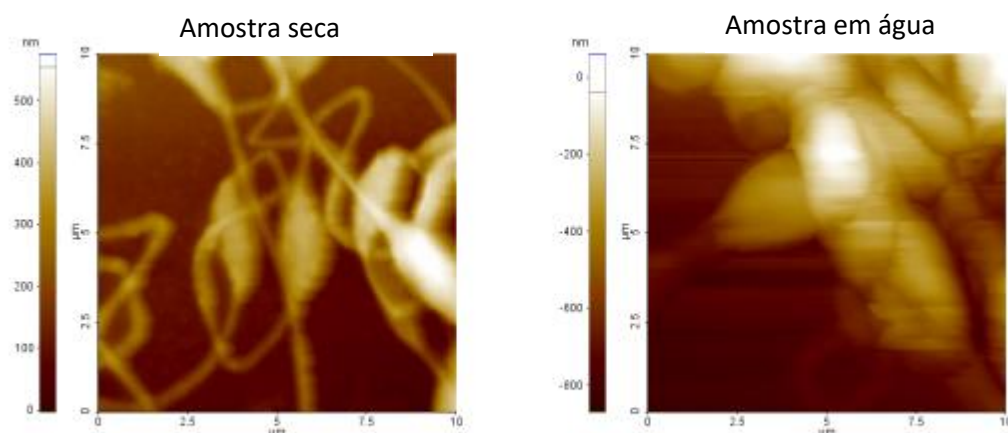


Figura 5.41 Imagem de NC-AFM da amostra com 8% de PVA sem aquecimento prévio secas e submersas em água.

As imagens da Figura 5.42 sugerem que as fibras que interligam as gotas são solubilizadas pela água durante a imersão. Além disso, as gotas remanescentes sofrem inchamento e tendem a se aglutinar. Esses resultados indicam que as gotas provavelmente são formadas por um material reticulado (gel) e as fibras por um material solúvel em água (PVA). Pelas evidências de uma separação de fase observada nas imagens da agulha do eletrofiador, concluiu-se que esta formulação não estava sendo capaz de carrear a solução precursora do gel de forma adequada para gerar nanofibras homogêneas.

Diante do problema exposto acima, buscou-se entender como ocorre a interação entre o PVA e os componentes presentes nesta solução que seria eletrofiada. Pela revisão da literatura, percebeu-se que há a possibilidade de formação de ligações éster a partir da reação entre os grupos hidroxila do PVA e os grupos carboxila do PAA como esquematizado na figura 5.43 [99].

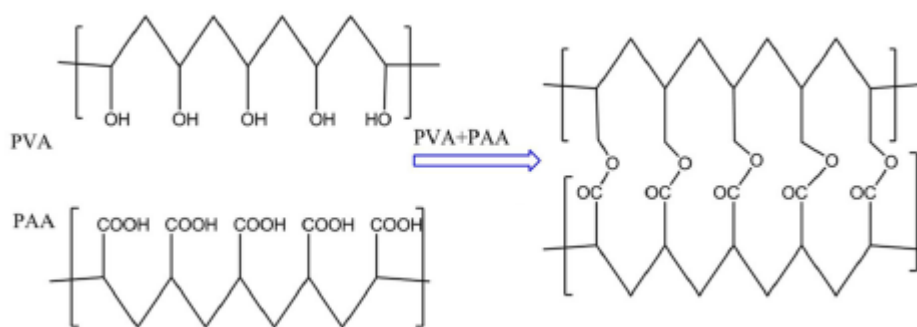


Figura 5.42 Formação de ligações éster entre os grupos hidroxila do PVA e as carboxilas do PAA [99]

Outros autores observaram que esta interação é tanto mais intensa com o aumento da porcentagem de PVA [100] e da temperatura da reação [101].

A fim de promover a esterificação de forma controlada, aqueceu-se a solução final com 8% de PVA até o início da ebulição e a mesma foi resfriada rapidamente submergindo-se parcialmente o reator usado em água a temperatura ambiente.

Foram coletados espectros FTIR da solução sem PVA, PVA puro dissolvido em água, a solução com componentes do gel mais o PVA e finalmente a solução após a etapa de aquecimento e resfriamento sendo os espectros mostrados na figura 5.44.

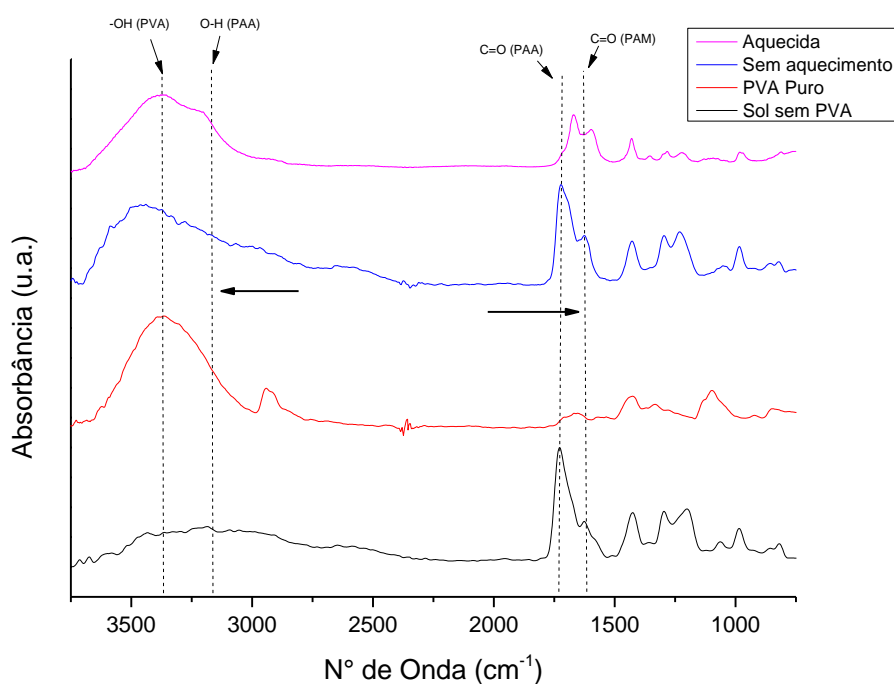


Figura 5.43 Espectros de FTIR da solução precursora do gel sem PVA, solução aquosa de PVA puro, gel com PVA sem aquecimento e gel com PVA com aquecimento

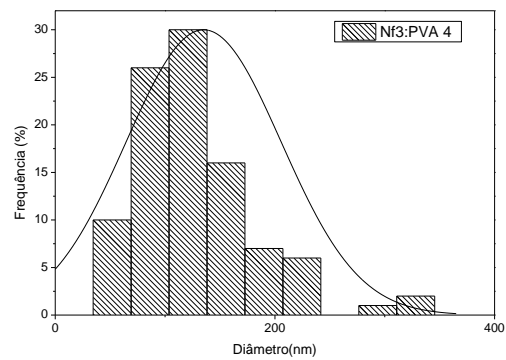
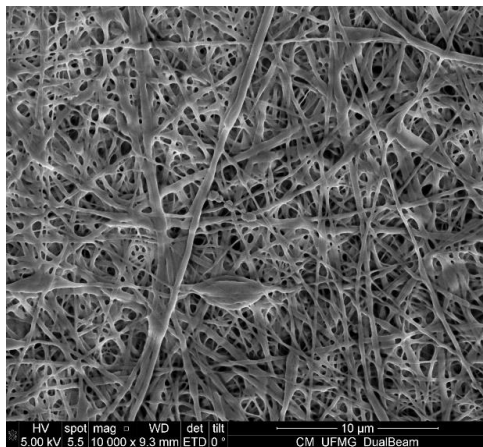
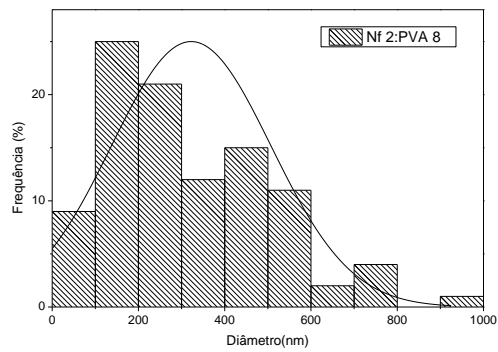
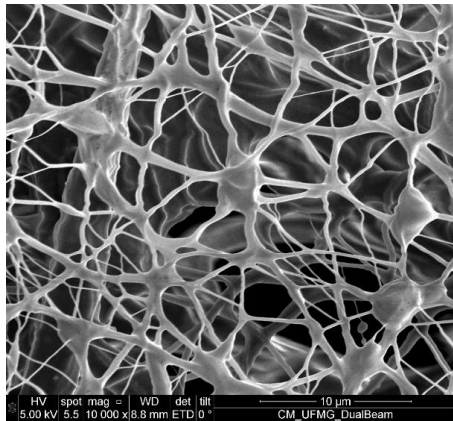
Na análise dos espectros da Figura 5.44, pode-se notar que a solução aquecida apresentou um deslocamento da banda dos grupamentos C=O do AA para menores números de onda como mostrado pela literatura, [102] e a redução relativa da sua intensidade indicando o aumento da interação deste com o PVA [99] e sugere a formação da ligação éster, cuja absorção no infravermelho ocorre em números de onda mais baixos que os da carboxila do AA. O uso desta solução contendo PVA após aquecimento na técnica de electrospinning não levou à produção das misturas de gotas e jatos como anteriormente (Nf2:PVA8). Este resultado sugere que a enxertia das cadeias de PVA nas estruturas do gel via reações de esterificação ampliou a espinabilidade desta nova formulação, já que forçou uma integração entre as cadeias de PVA e os componentes de baixa massa molar da solução precursora do gel.

Após a constatação da importância das reações de esterificação no aumento da espinabilidade das formulações para a preparação de nanofibras de géis, foram realizados estudos relacionados com o efeito da concentração de PVA nas características das

nanofibras produzidas (segundo o mesmo procedimento de aquecimento/resfriamento da solução).

5.2.2. Imagens de MEV e I-AFM de mantas de nanofibras obtidas por eletrofiiação reativa

A Figura 5.44 mostra imagens MEV de mantas com 8%, 4% e 2% em massa de PVA.



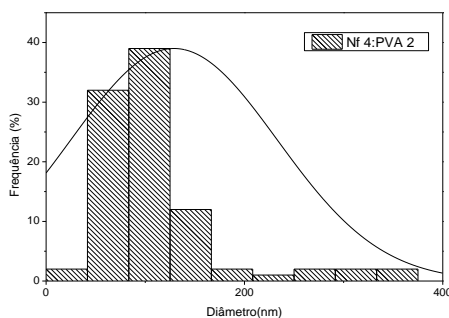
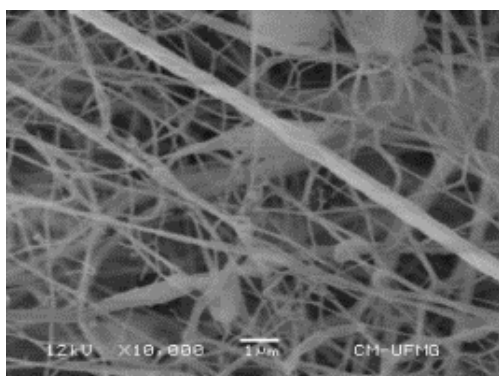


Figura 5.44 Imagens MEV para as mantas com 8% (Nf2:PVA8) , 4%(Nf3:PVA4) e 2%(Nf4:PVA2) de PVA obtidas de soluções que foram aquecidas e resfriadas previamente ao processo de eletrofiação.

Todas as amostras apresentaram nanofibras bem formadas com poucas gotas. A eletrofiação reativa se apresentou com tendências de descontrole na formação de um cone de Taylor estável, devido a ocorrências de fotopolimerização na ponta da agulha. Este fato é evidenciado pelo desvio da distribuição normal dos diâmetros das nanofibras. As médias dos diâmetros com seus respectivos desvios padrão são mostrados no gráfico da figura 5.46.

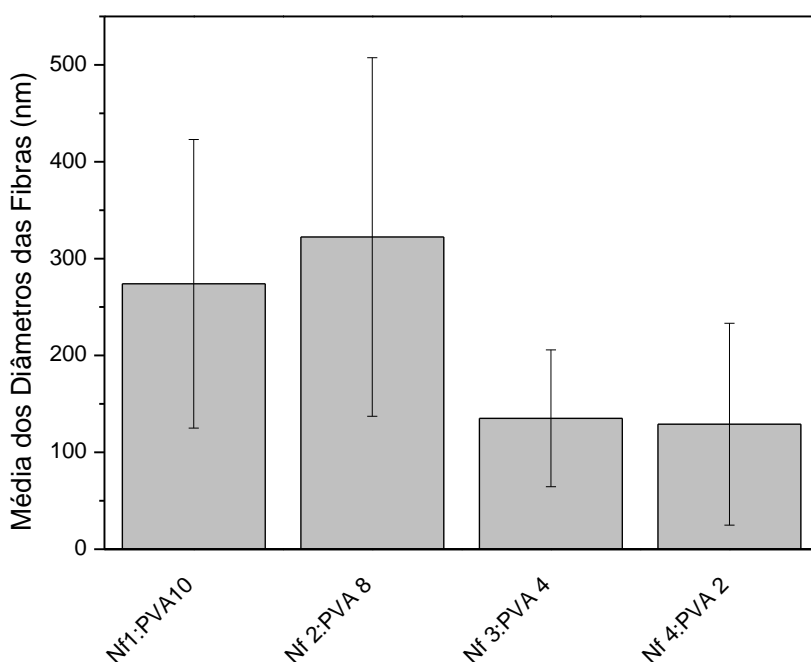
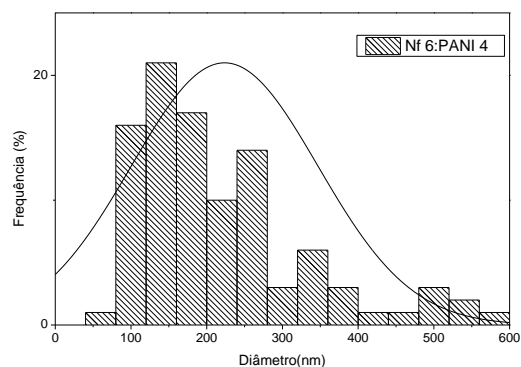
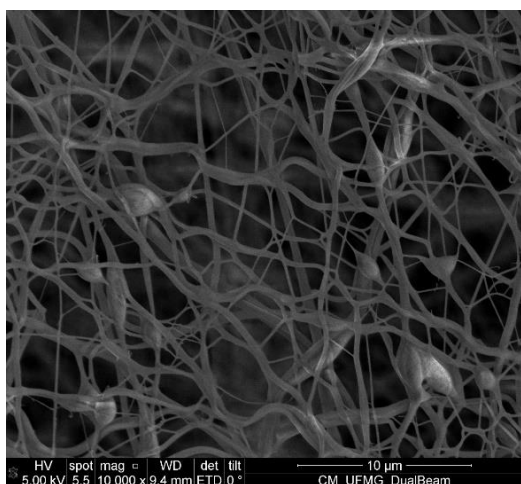
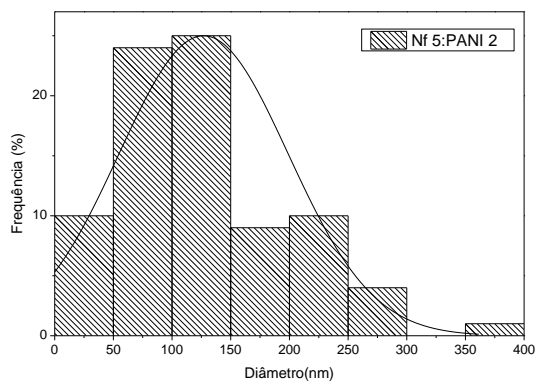
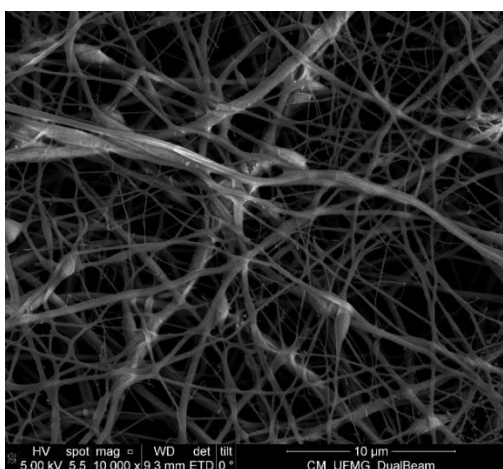


Figura 5.45 Médias dos diâmetros com seus respectivos desvios padrão para as amostras com variação de PVA.

A amostra Nf1:PVA10 que não passou pelo processo de aquecimento-resfriamento apresentou diâmetros médios menores que a amostra com 8% de PVA (Nf2:PVA 8) isso se dá pelo fato desta segunda amostra provavelmente apresentar interações mais numerosas com o PAA e a PAAM pelo aquecimento prévio sendo mais viscosa. Já a comparação entre as três amostras com diferentes concentrações de PVA, nas quais foi usado o procedimento de aquecimento da solução, nota-se a tendência de redução do diâmetro médio em função da redução do PVA, devido à diminuição da viscosidade, fato bem conhecido na literatura [103].

A incorporação da anilina e do persulfato de amônio nas soluções eletrofiáveis seguiu a metodologia descrita no tópico 4.4.1, ou seja, adição desses dois componentes nas soluções precursoras de gel com PVA (2%) e aquecimento antes da eletrofiação. As imagens MEV das nanofibras obtidas são mostradas na figura 5.46.



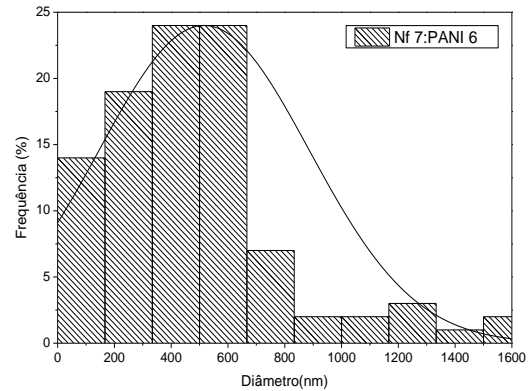
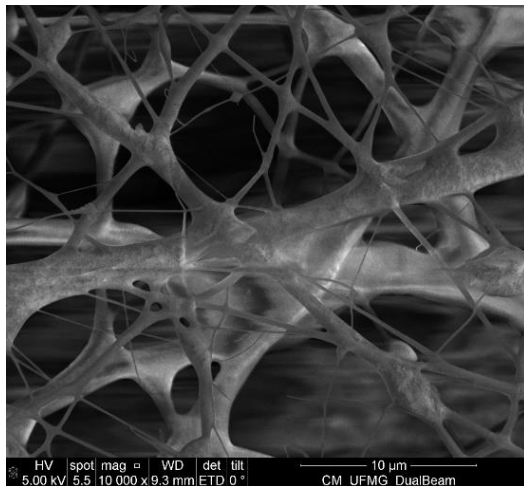


Figura 5.46 Imagens MEV para as mantas com incorporação de PANI 2% (Nf5:PANI 2), 4%(Nf6:PANI 4) e 6%(Nf7:PANI 6)

Todas as amostras apresentaram novamente nanofibras bem formadas com poucas gotas. Não foi possível observar sinais de partículas ou aglomerados. As distribuições também não se ajustaram adequadamente a curva normal. As amostras apresentaram diâmetros médios de 126nm, 223nm e 516nm respectivamente às amostras com 2%,4% e 6% de Anilina incorporada na solução precursora isso é devido ao possível aumento da viscosidade das soluções com o aumento da formação de PANI.

Investigou-se, for fim (na figura 5.48), o resultado da eletrofiação coaxial, na qual uma solução semelhante a Nf5:PANI 5 foi colocada na parte externa do injetor juntamente com o persulfato de amônio de modo a formar a casca e uma solução aquosa constituída de 10% de PVA onde estava solubilizada a anilina foi colocada na parte central para a formação do núcleo.

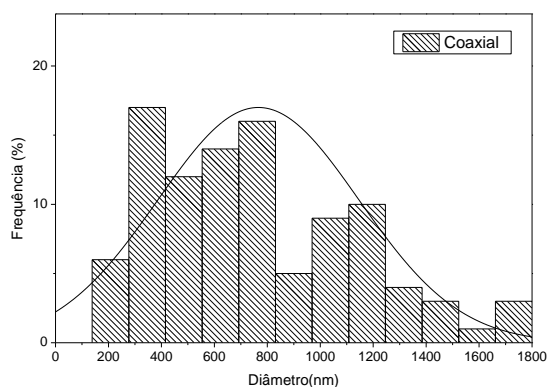
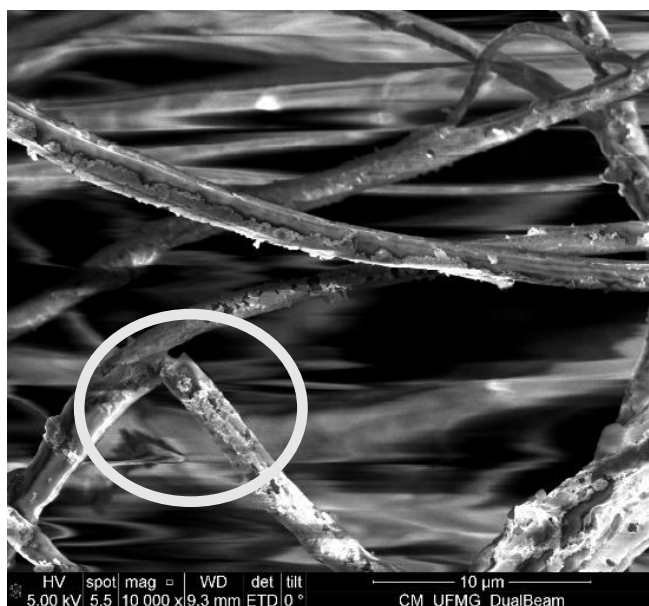


Figura 5.47 Imagem MEV de nanofibras coaxiais, indicando a formação da estrutura casca-núcleo.

É possível se observar a existência de uma diferenciação entre o núcleo e a casca na ponta de uma fibra quebrada indicada pelo círculo na figura 5.48 que sugere a formação da estrutura casca-núcleo. Além disso, são mostradas, na figura 5.49, imagens de microscopia ótica de reflexão e transmissão que são úteis na verificação da hipótese da formação da estrutura casca-núcleo.

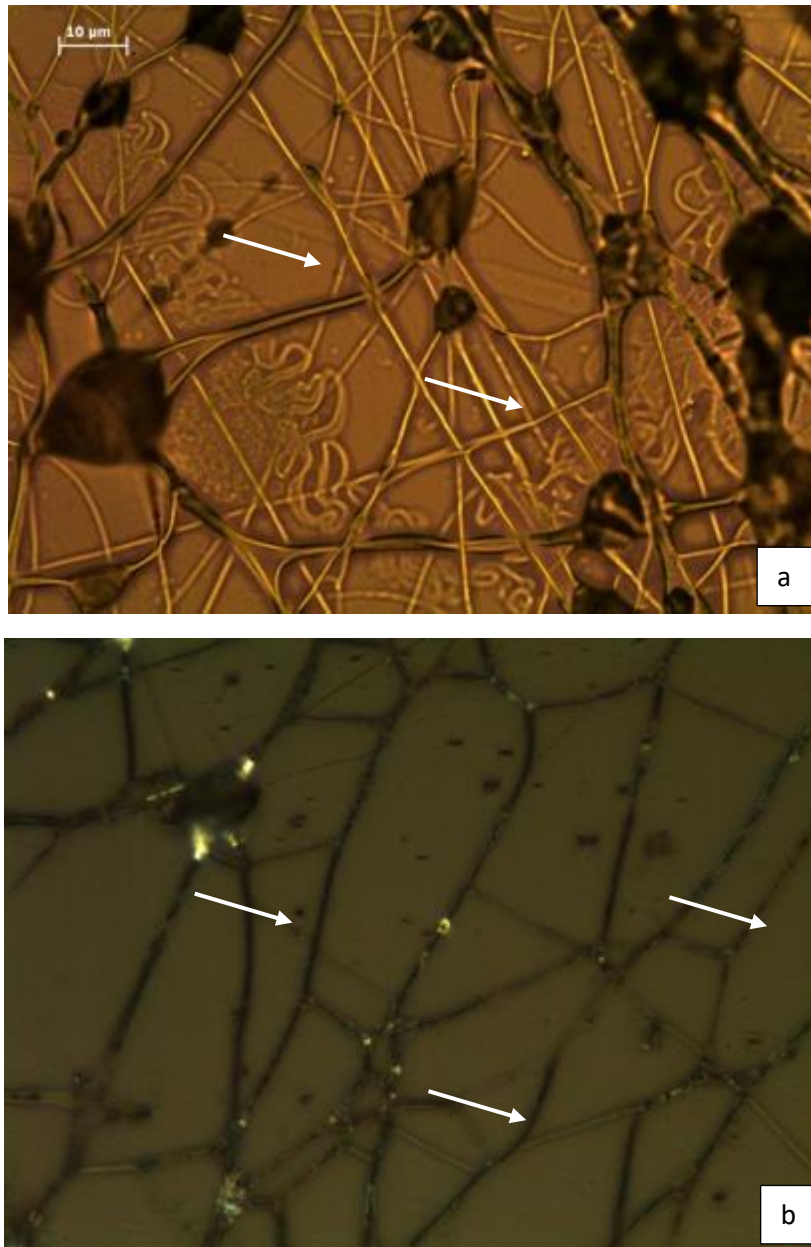


Figura 5.48 Imagens de microscopia ótica de reflexão (a) e transmissão(b) da manta coaxial indicando a formação da estrutura casca-núcleo.

Tanto a imagem da figura 5.49(a) quanto a da 5.49 (b) reforçam a existência de diferentes contrastes entre o centro da fibra e sua borda indicados pelas setas, com regiões contínuas e algumas descontinuidades.

Os diâmetros médios das nanofibras com incorporação de PANI estão reunidos na figura 5.50, juntamente com a amostra de composição base Nf4:PVA 2.

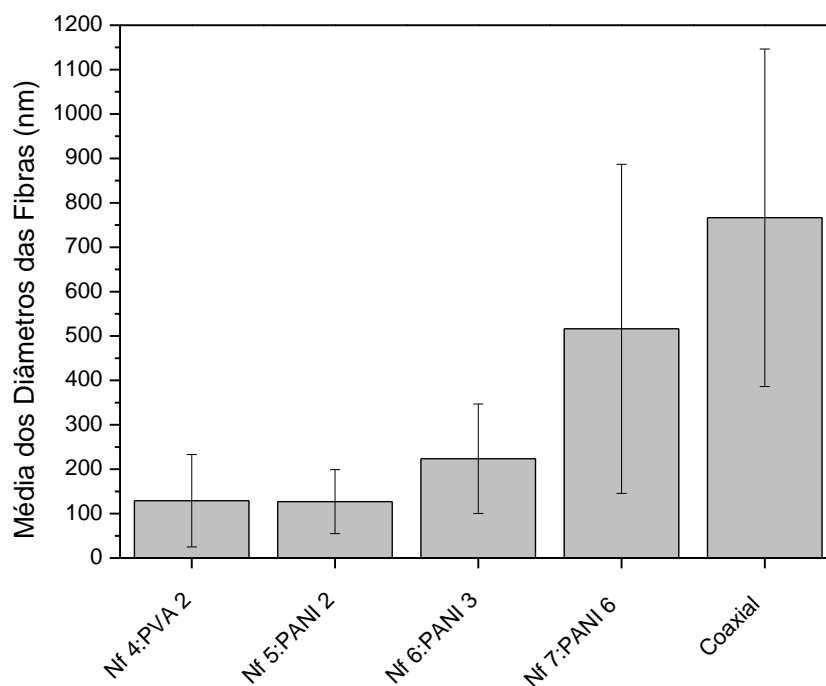


Figura 5.49 Médias dos diâmetros das nanofibras com seus respectivos desvios padrão para as amostras com incorporação de PANI e para a amostra Coaxial.

Os diâmetros médios das nanofibras tendem a ser maiores com o aumento da quantidade da PANI incorporada devido primeiramente a tendência do aumento da viscosidade da amostra com a formação gradual da PANI como citado acima.

Percebeu-se também, durante o processo, mudanças graduais nos valores da corrente para uma tensão constante. A corrente tende a subir gradualmente com o tempo de eletrofição devido a formação da PANI no interior da seringa e esta tendência é tanto mais acentuada quanto maiores os percentuais de anilina e persulfato inseridos, como mostra-se na figura 5.51.

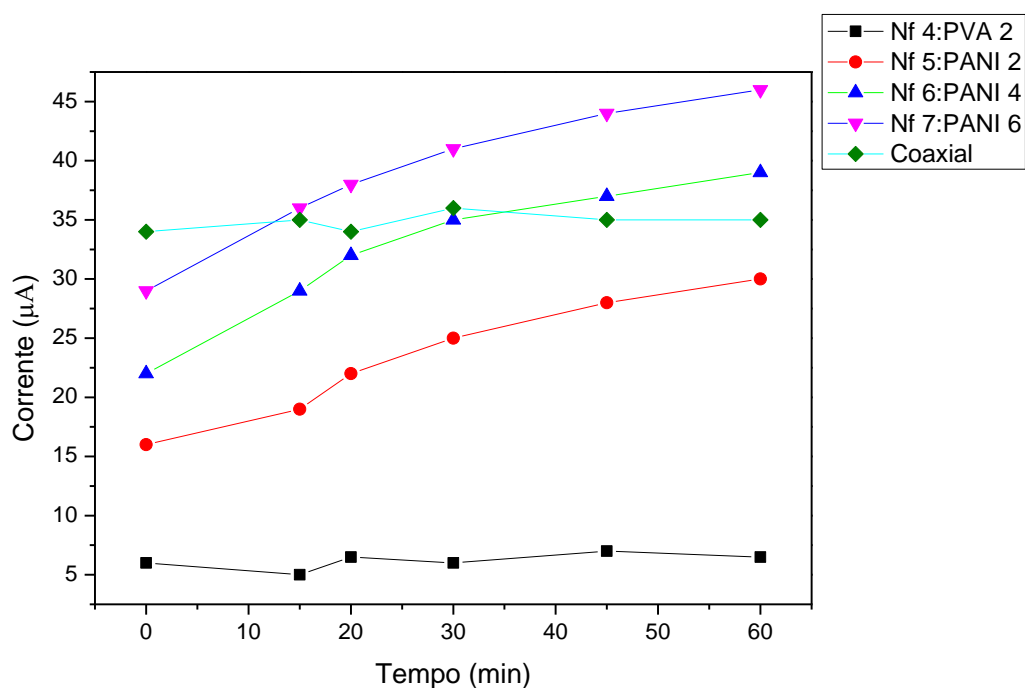


Figura 5.50 Resposta da corrente elétrica de eletrofição em função do tempo, na formação das mantas sem incorporação de PANI (Nf4:PVA 2), com diferentes percentuais iniciais de anilina e a coaxial.

Devido a estas mudanças, fizeram-se necessárias reduções graduais da tensão aplicada de forma a evitar a formação de arcos elétricos (figura 5.52) na região final do jato e para diminuir a velocidade da formação das nanofibras de forma a aumentar-se tanto o tempo de exposição à luz ultravioleta, quanto a evaporação do solvente no caminho entre a ponta da agulha e o coletor. Estes ajustes não foram necessários para a formação do coaxial, onde o contato entre os reagentes é feito apenas na ponta do injetor, mostrando assim pouca influência na corrente de processo.



Figura 5.51 Imagem das nanofibras formando arcos elétricos (esquerda) e o medidor de corrente do eletrofiador.

Nas figuras a seguir são mostradas imagens de AFM em modo contato (C-AFM) e em modo de corrente (I-AFM) de forma a avaliar a continuidade elétrica das nanofibras. Os valores absolutos destas correntes não podem ser usados para comparar a condutividade das amostras, devido a limitações da técnica e preparo das amostras.

As amostras Nf5:PANI 2 (figura 5.53) apresentaram nanofibras com regiões de condutividade homogeneamente distribuídas, mas de difícil resolução pelo equipamento, provavelmente por possuir um valor de resistência global menor devido a menor quantidade de PANI formada em sua estrutura.

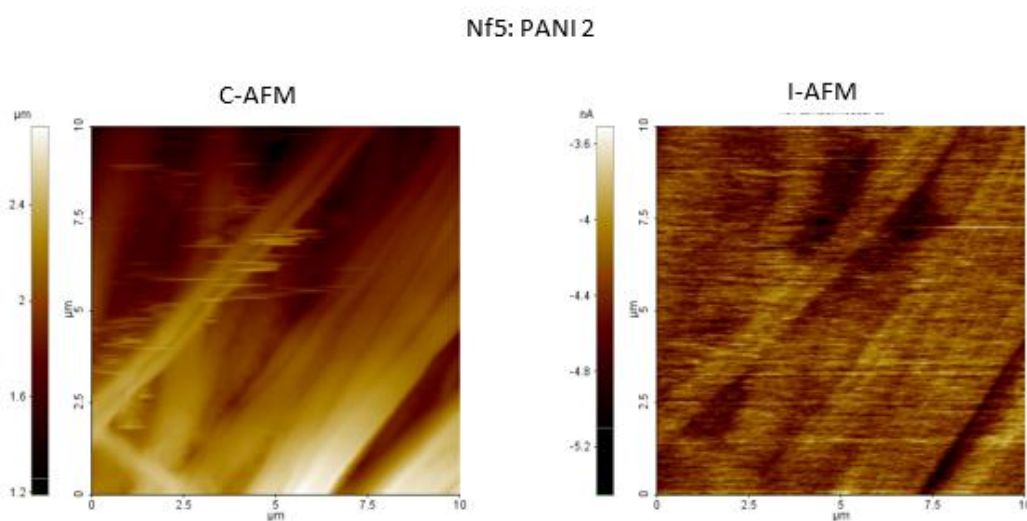


Figura 5.52 Imagens de AFM em modo contato (C-AFM) e em modo de corrente

(I-AFM) para a amostra Nf5:PANI2

Já, nas amostras Nf6:PANI4 e Nf7:PANI6, as nanofibras obtidas apresentaram condutividade contínuas não sendo possível verificar regiões condutoras isoladas na figura 5.54.

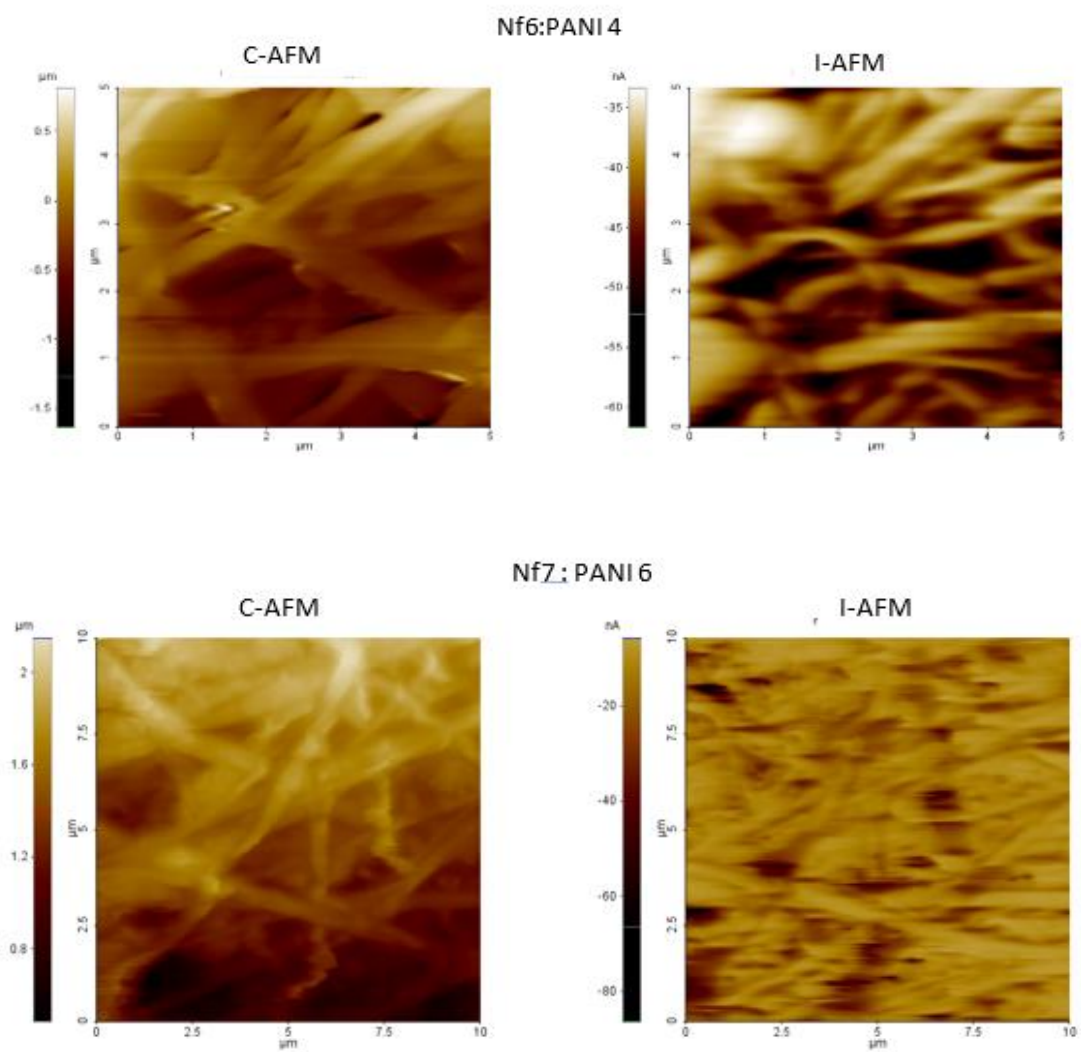


Figura 5.53 Imagens de AFM em modo contato (C-AFM) e em modo de corrente

(I-AFM) para as amostras Nf6:PANI4 e Nf7:PANI6

Em se tratando agora da amostra coaxial, de modo geral a superfície da amostra (casca) rica no gel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) é de baixa condutividade elétrica, não sendo detectadas correntes capazes de formar imagens no modo I-AFM. No entanto, buscou-se detectar regiões onde a casca não estava totalmente formada, o que deixaria exposto o núcleo (em princípio, mais rico em PANI) de forma a permitir a obtenção das imagens na figura 5.55.

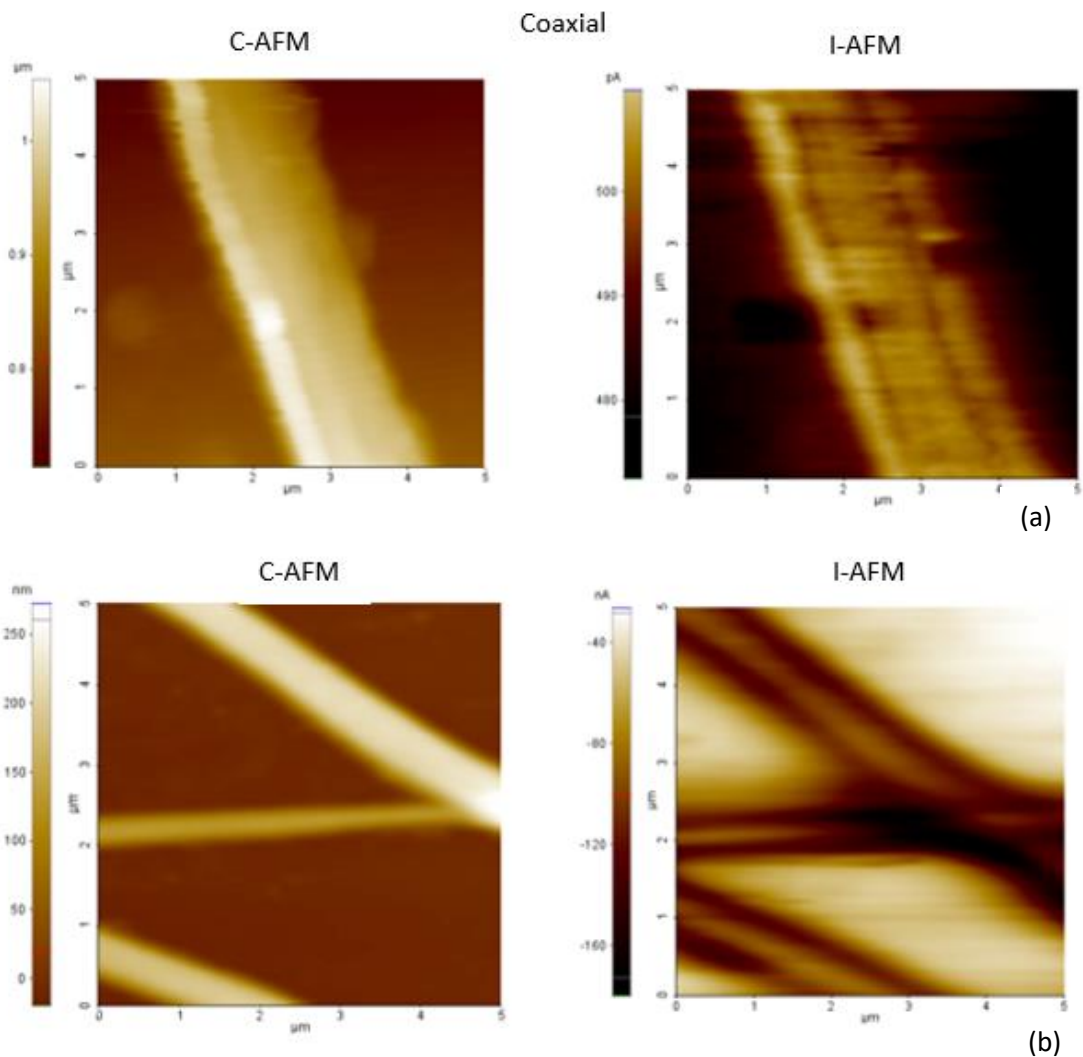


Figura 5.54 Imagens de AFM em modo contato (C-AFM) e em modo de corrente (I-AFM) para a amostra Coaxial sobre vidro (a) e sobre alumínio (b).

Percebe-se uma região da nanofibras coaxial, onde é possível identificar um núcleo condutor e uma casca também condutora, formada possivelmente pela interdifusão da anilina e do persulfato durante o processo. Já a imagem da figura 5.55 b as nanofibras foram medidas sobre um substrato de alumínio, o que permitiu ver o contraste de condução entre o centro e borda da mesma, reforçando assim a conclusão que o processo proposto de obtenção da fibra coaxial foi bem-sucedido.

5.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Da mesma forma que para os filmes, mantas de nanofibras foram analisadas por DSC. A figura 5.56 mostra curvas DSC (segundo aquecimento) das amostras sem a incorporação de PANI com diferentes quantidades de PVA adicionado. Juntamente com estas amostras, introduziu-se a curva de DSC do PVA puro como base de comparação.

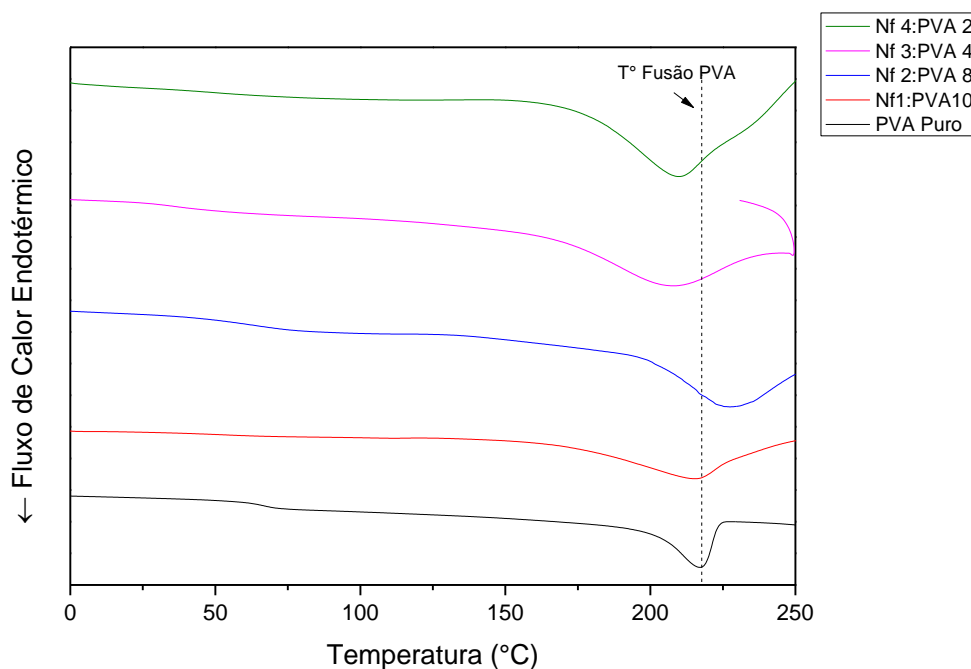
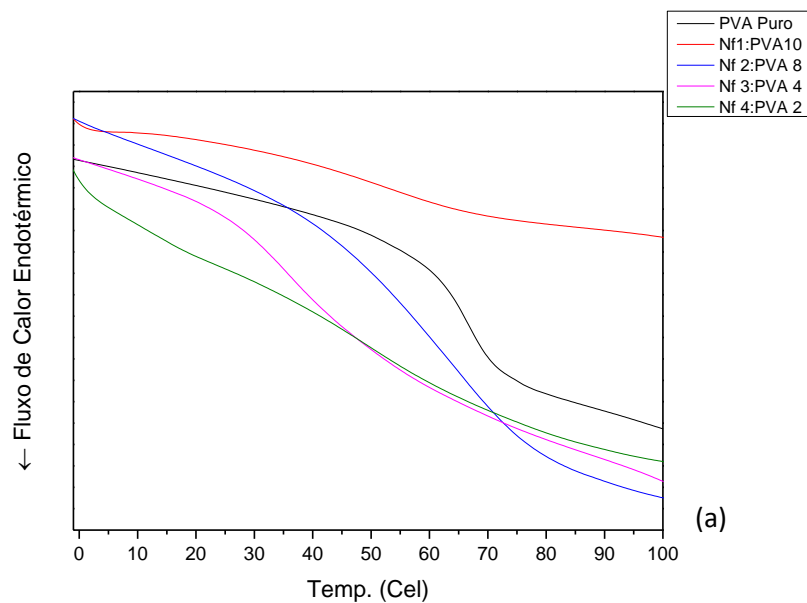


Figura 5.55 Curvas de DSC das amostras de nanofibras sem a incorporação de PANI com diferentes quantidades de PVA e de PVA puro.

O DSC para o PVA puro mostra um estreito evento endotérmico em 224°C correspondente a fusão deste polímero [104]. Ao se comparar este resultado com a amostra Nf1:PVA 10,

percebe-se um alargamento do evento endotérmico com um deslocamento para mais baixas temperaturas devido a sobreposição dos eventos endotérmicos relacionados com a degradação do gel (que tende a ocorrer em temperaturas próximas a 200°C, como visto para o filme de mesma composição base F5:AA80) e eventos ligados à fusão de possivelmente cristais de PVA menos espessos e mais defeituosos gerados nas nanofibras. Para a amostra com 8% de PVA (Nf2:PVA 8), cuja solução passou pelo processo de aquecimento-resfriamento já citado, a maior interação entre polímeros é evidenciada pela maior estabilidade dos cristais de PVA com o deslocamento para mais elevadas temperaturas dos eventos endotérmicos. Este efeito de estabilização é significativamente reduzido para as outras amostras com mais baixas concentrações de PVA: 4% (Nf3:PVA 4) e 2% (Nf3:PVA 2). Este mesmo efeito de estabilização dos eventos endotérmicos já foi observado por outros para a interação PAA/PVA [104].

Na figura 5.56, é mostrada a região das curvas DSC relacionadas à transição vítrea destes materiais juntamente com o resultado da primeira derivada do fluxo em relação a temperatura.



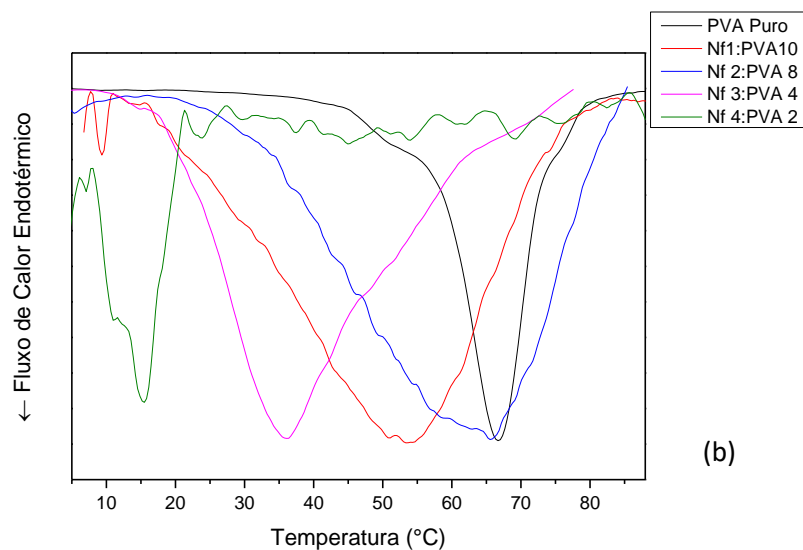


Figura 5.56 Curvas de segundo aquecimento DSC até 100°C das amostras sem a incorporação de PANI, nas quais foi variada a quantidade de PVA e de PVA puro (a) e a primeira derivada do fluxo de calor em função da temperatura (b) .

A influência da presença do PVA e do aquecimento da solução fica evidente na alteração dos valores de transição vítrea, como observado nas curvas da Figura 5.57. A manta com 8% de PVA que passou pelo aquecimento possui temperaturas de transição vítrea relacionadas com o PVA maiores que a amostra com 10 % de PVA não aquecida. A redução da porcentagem deste polímero leva a consequente redução da temperatura de transição vítrea pelos mesmos motivos alegados anteriormente. Percebe-se também que a largura do evento endotérmico relacionado a transição vítrea é mais largo para maiores percentuais de PVA, o que pode estar relacionado a maior densidade de ligações cruzadas feitas entre os grupos carboxilato e a hidroxila do PVA distribuídos de forma pouco heterogênea. [71].

Em relação à influência da incorporação da PANI nas nanofibras, as curvas DSC da figura 5.58 mostram dois eventos endotérmicos próximos: a temperatura de perda do dopante HCl do polímero condutor e de degradação do gel formado juntamente com a temperatura de fusão do PVA puro indicada.

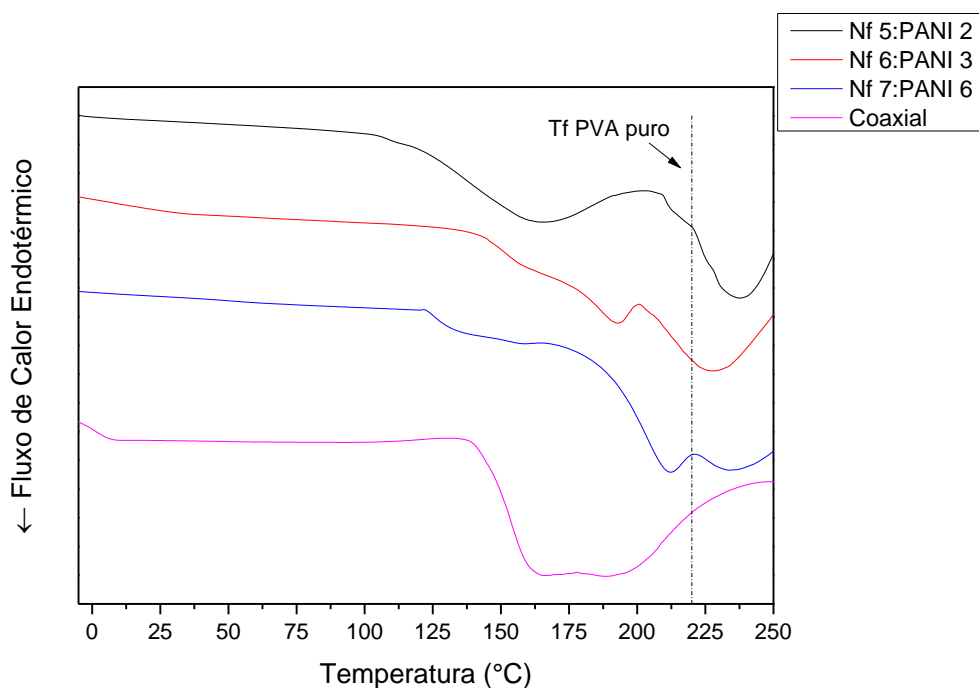


Figura 5.57 Curvas de DSC das amostras com a incorporação de PANI e Coaxial.

Assim como observado para os géis, a redução da concentração do polímero condutor leva a mais elevadas temperaturas relacionadas a perda do dopante, sendo que o material com maior estabilidade neste quesito é a fibra coaxial. Esta constatação sugere que a matriz do copolímero gera um efeito protetor sobre o dopante da PANI.

Os valores da temperatura de transição vítrea foram também avaliados pela aplicação da derivada primeira do fluxo de calor pela temperatura e são reportados na Figura 5.59 juntamente com a curva DSC nas temperaturas entre 0 e 75°C . Os resultados mostraram que maiores quantidades da PANI incorporada levaram a um acréscimo dos valores das temperaturas de transição vítrea devido a interação do gel com suas cadeias de menor mobilidade.

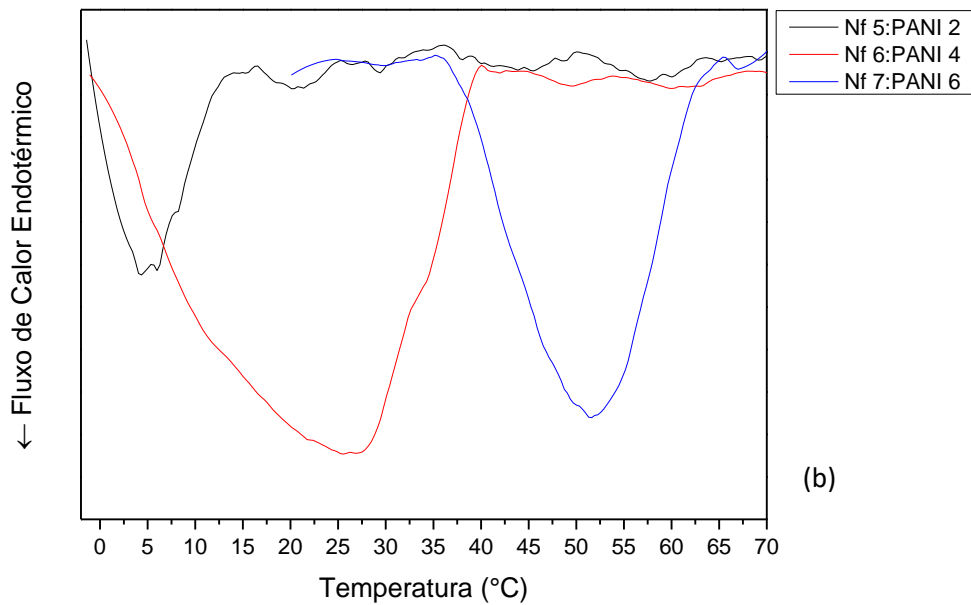
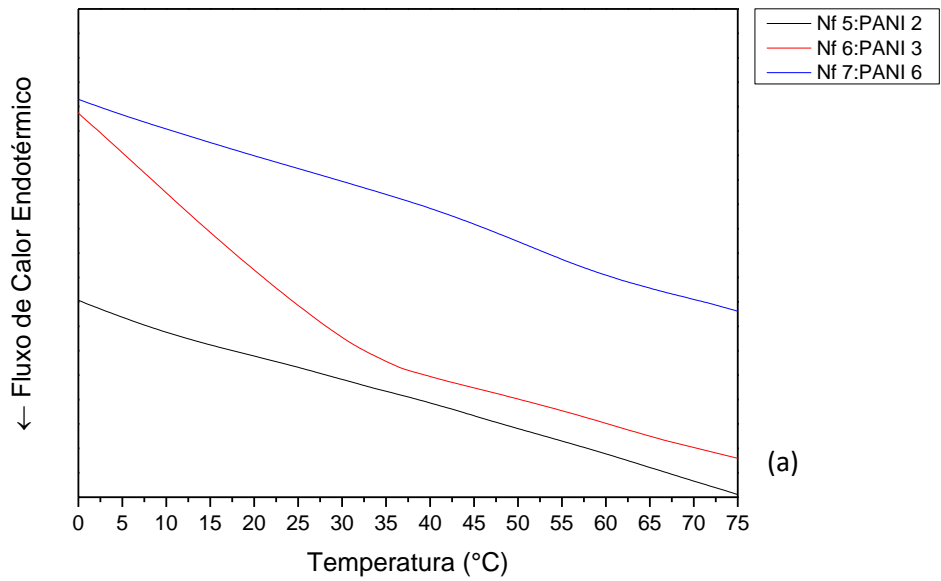


Figura 5.58 Curvas de aquecimento DSC até 75°C das amostras com a incorporação de PANI (a) e a primeira derivada do Fluxo de calor em função da temperatura (b)

Em relação a temperatura de transição vítrea, a fibra coaxial demonstrou um comportamento diferente das demais. A figura 5.60 mostra o aparecimento de duas regiões de transição, confirmadas pela aplicação da derivada primeira.

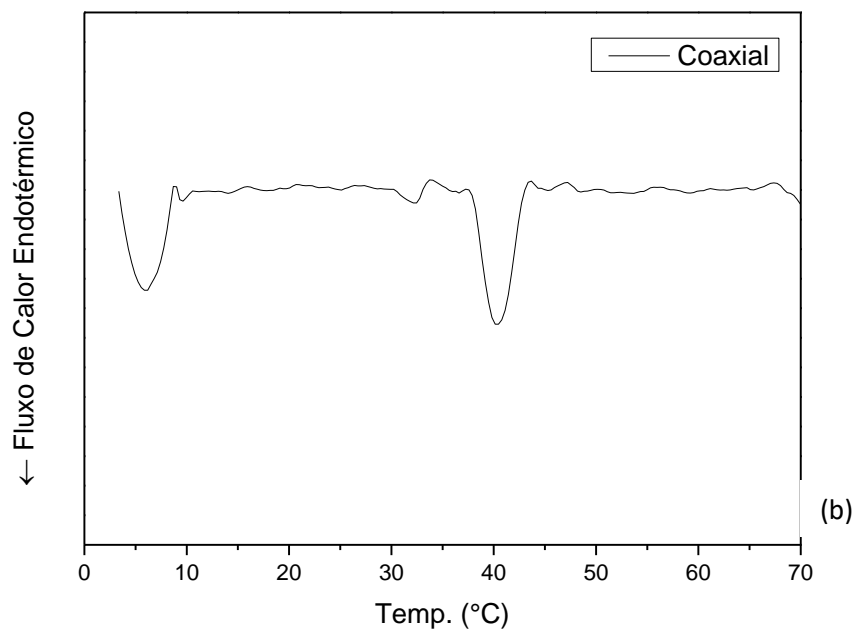
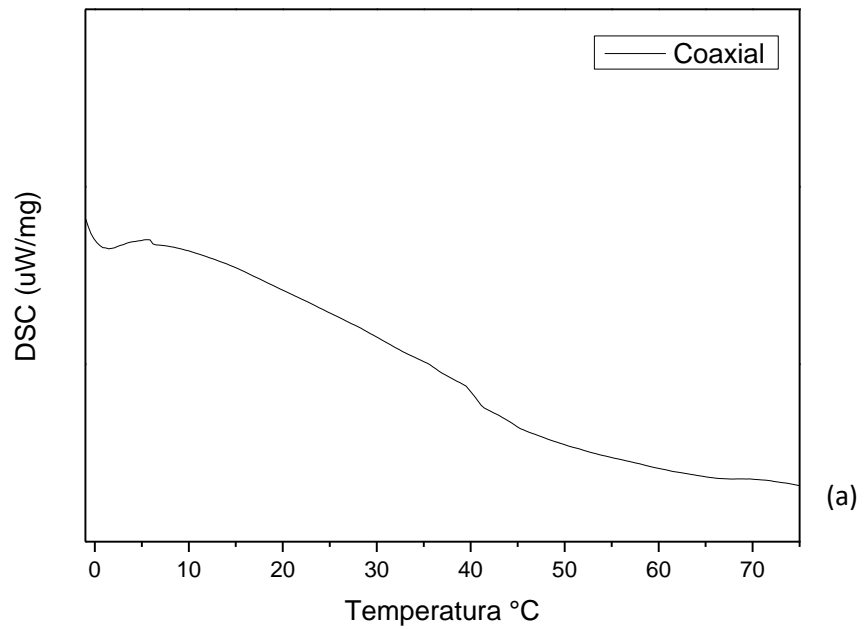


Figura 5.59 Curvas de aquecimento DSC até 70°C da amostra Coaxial (a) e a primeira derivada do Fluxo de calor em função da temperatura (b)

A primeira transição possivelmente está relacionada a transição vítrea da casca de gel pois este valor de 7°C está mais próximo dos 12°C que corresponde ao valor de transição vítrea encontrado para o filme de gel Nf4:PVA2 que possui a mesma composição da solução precursora desta casca. Já a segunda transição é provavelmente formado por uma blenda entre o gel a PANI e algum possível resíduo do PVA que tenha formado ligações na interface das soluções com o gel da casca pois seu valor de 40°C é mais baixos que os 67°C encontrado para o PVA puro e ficando entre os valores encontrados para as nanofibras com 4% e 6% respectivamente Nf6:PANI4 e Nf7:PANI6.

5.2.4. Espectroscopia Infravermelho

A figura 5.61 mostra os espectros de FTIR das mantas produzidas com diferentes adições de PVA.

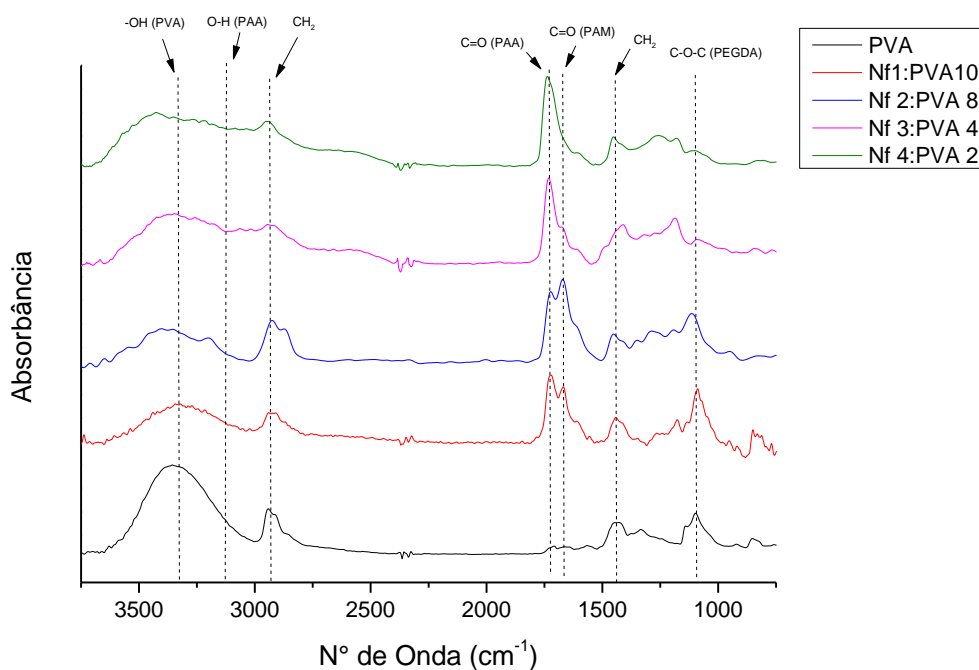


Figura 5.60 Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com introdução de PVA na solução de eletrofição.

Como relatado no tópico sobre a adequação da solução eletrofiável, existem no sistema composto por PVA e ácido acrílico, interações entre os grupos carboxila e hidroxila com a formação de ésteres. Este fenômeno pode ser mensurado pela modificação da intensidade relativa entre os picos da carbonila em 1721 cm^{-1} referente ao PAA e 1667 cm^{-1} da PAAM e do pico de estiramento de NH_2 da PAAM em 1600 cm^{-1} . Percebe-se, em um primeiro momento, que a amostra Nf1:PVA 10, formada sem o aquecimento da solução, possui uma maior intensidade do pico relativo de PAA do que do PAAM mesmo possuindo maior porcentagem de PVA em relação a Nf2:PVA 8, pois esta segunda amostra, por ter passado pelo processo de aquecimento-resfriamento, possui uma maior concentração de ligações éster entre o PVA e o PAA reduzindo a intensidade do sinal, isso pode ser observado também devido a não alteração do pico de estiramento do NH_2 que nos espectros com maior percentual de PAAM se mostrava com maior intensidade relativa.

Conforme a porcentagem de PVA é reduzida nas amostras Nf3:PVA 4 e Nf4:PVA 2 nota-se o aumento dos picos das carboxilas do PAA pela menor interação com o PVA.

A figura 5.62 reúne os espectros com a incorporação da PANI, utilizando-se como matriz base a composição da amostra Nf4:PVA 2 juntamente com o espectro de uma PANI comercial.

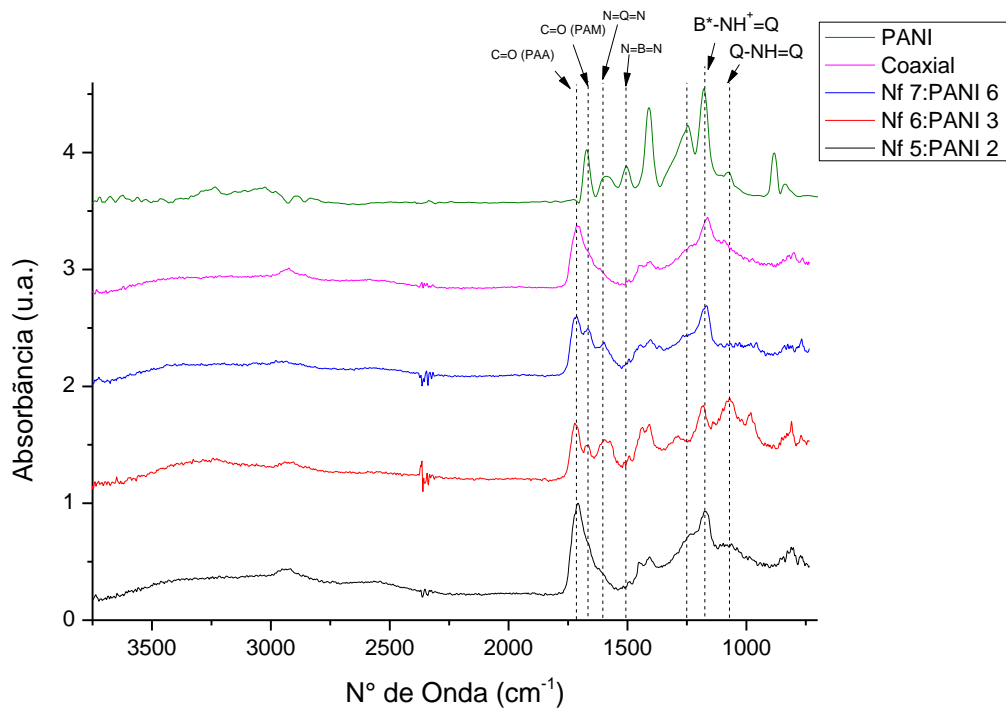


Figura 5.61 Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com PANI incorporada, juntamente com a o espectro de PANI comercial.

A presença dos picos referentes ao polímero condutor já citado anteriormente demonstra a efetividade da formação da PANI nas nanofibras. A partir destes espectros mostra-se, na figura 5.63, a região espectral de maior interesse para a avaliação da estrutura do material.

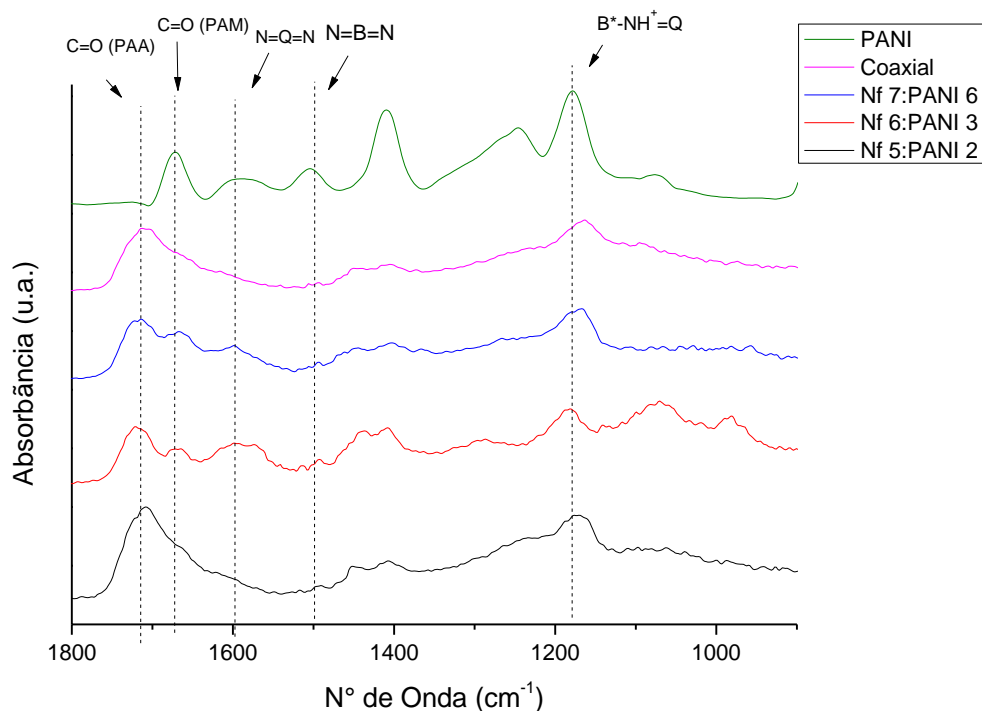


Figura 5.62 Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com PANI incorporada, juntamente com o espectro de PANI comercial entre 1800 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .

As intensidades relativas entre as bandas Quinoide Q_{1600} e Benzoide Q_{1496} para os estados de oxidação (R_{ox}) e a relação entre esses picos e a banda em 1155 cm^{-1} para avaliar o nível de dopagem são mostradas na tabela 5-3

Tabela 5-3 Valores do índice de oxidação (R_{ox}) e de dopagem (R_d) para as mantas.

Amostra	$R_{ox}=I_{1496}/I_{1600}$	$R_d=I_{1155}/I_{1496}$
Nf 5 PANI 2	$0,89 \pm 0,09$	$2,9 \pm 0,10$
Nf 5 PANI 4	$0,90 \pm 0,08$	$1,3 \pm 0,12$
Nf 5 PANI 6	$0,93 \pm 0,10$	$1,2 \pm 0,09$
Coaxial	$0,97 \pm 0,13$	$1,18 \pm 0,12$

Todas as amostras apresentaram o valor de R_{ox} próximos a 1 o que indica que a polianilina é constituída da fase esmeraldina. Apenas a amostra Nf5:PANI 2 apresentou uma diferenciação em relação ao nível de dopagem assim como ocorreu na amostra de gel com menor percentagem de PANI incorporada. Autores apontam que a velocidade de polimerização da anilina para mais baixas percentagens de anilina afeta a obtenção de estruturas com menos defeitos e com uma maior eficiência de dopagem [105]. Além desse fator, uma menor concentração de PANI para uma mesma quantidade de ácido acrílico pode levar a um maior efeito de dopagem secundária pelo íon carboxilato.

5.2.5. Resultados de Expansão Mássica

Avaliando-se os resultados da expansão mássica para as mantas eletrofiadas, observou-se a influência do maior percentual de PVA nos resultados de expansão (figura 5.64).

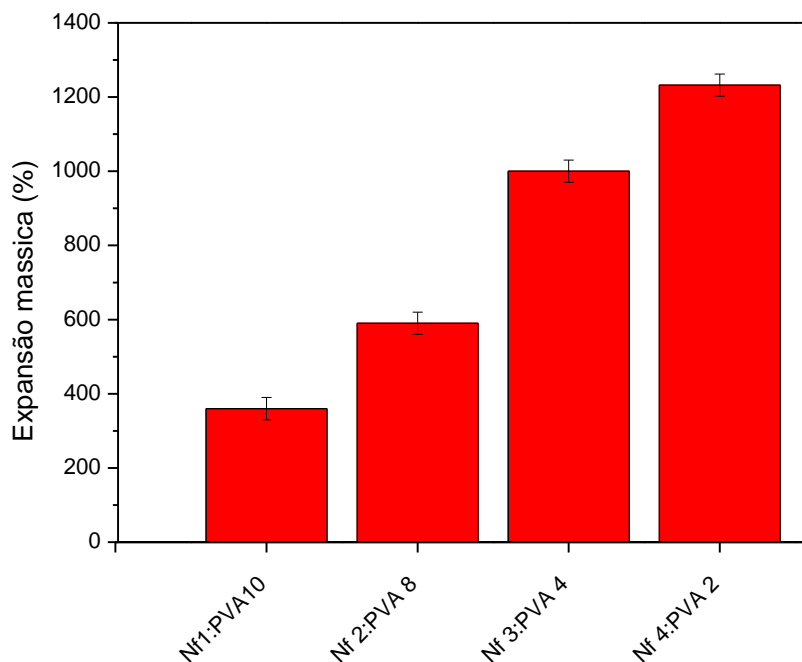


Figura 5.63 Resultados de expansão máxima obtida para as mantas com diferentes adições de PVA e seus respectivos desvios

Na amostra Nf1:PVA 10 apresentou menor expansão mássica total, mas, no entanto, percebeu-se que havia uma tendência de redução desta expansão com o passar do tempo imerso na água, o que não ocorreu para as outras amostras indicando perda de massa devido provavelmente a solubilização do PVA livre. Além disso, é reportado na literatura que a presença de regiões ricas em PVA diminui a velocidade de difusão da água na matriz do polímero [106]. Os gráficos completos da dinâmica de expansão verso tempo podem ser visualizados no anexo A.

As amostras seguem a tendência de aumentar a hidratação com a redução de PVA na solução, devido a maior disponibilidade de carboxilas livres para sofrer desprotonação e pelo efeito menor de barreira a difusão da água.

O resultado da expansão mássica para as mantas com incorporação de PANI são mostrados na figura 5.65 juntamente com a amostra Nf4:PVA 2 que possui a composição da matriz base antes da incorporação do polímero condutor.

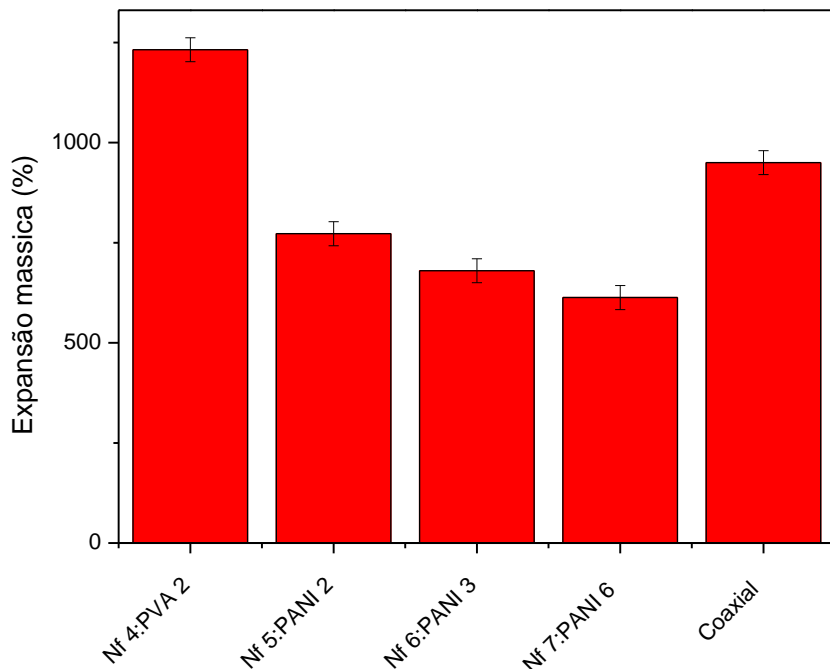


Figura 5.64 Resultados de expansão máxima obtida para as mantas de nanofibras com PANI incorporada e coaxial com seus respectivos desvios

As amostras com a incorporação da PANI em sua matriz seguem tendência verificada nos géis de reduzirem a hidratação, pela presença de sua estrutura rígida e mais hidrofóbica e pelo efeito de redução da repulsão entre as cadeias pela anulação de sítios ionizados (COO^-) via interação com os grupos protonados ($\text{B}^*-\text{NH}^+=\text{Q}$).

Buscou-se, por fim, mensurar o tempo necessário para que as mantas chegassem a expansão mássica de equilíbrio como mostrado na figura 5.66.

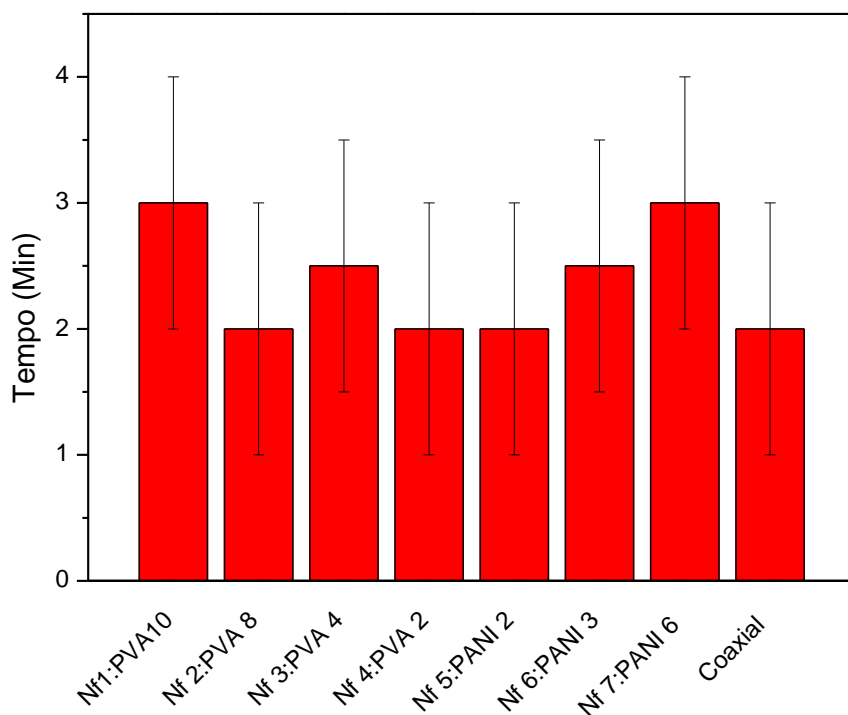


Figura 5.65 Resultados do tempo decorrido para a expansão máxima obtida para todas as mantas e seus respectivos desvios

Encontrou-se grandes variação do desvio padrão nesses experimentos, devido as dificuldades práticas de inserir e retirar as mantas da água e coletar os valores na balança.

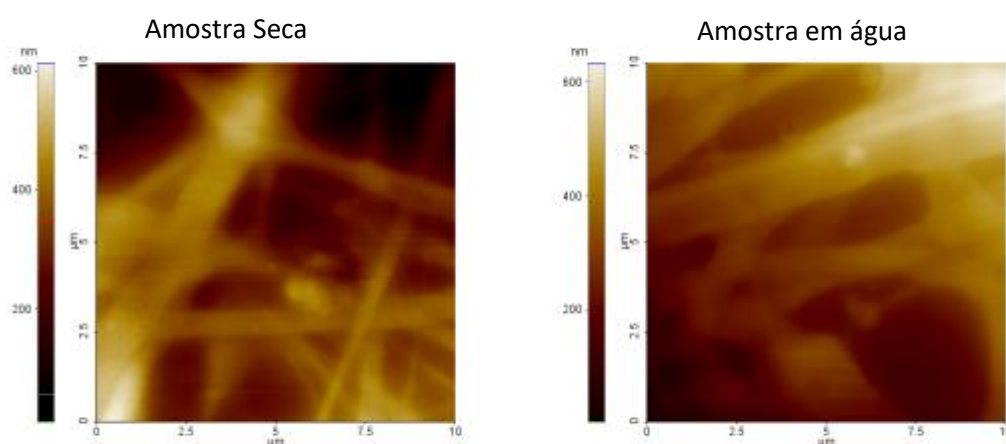
Isso se deu principalmente pela considerável maior velocidade de expansão e estabilização destas amostras em comparação aos filmes de gel. Este tempo é de cerca de 2 a 3 minutos para as mantas em comparação a faixa de 10 a 40 minutos para os géis. Este aumento na velocidade de absorção das mantas se deve a maior área livre disponível entre as nanofibras para a difusão da água.

Mesmo com os erros associados, percebem-se maiores tempos de estabilização para mais baixas concentrações de PVA e maiores tempos de estabilização para maiores quantidade de PANI incorporada.

5.2.6. Avaliação da expansão das fibras em meio líquido via AFM

A fim de avaliar a variação da morfologia das nanofibras secas e imersas em água, foram obtidas imagens de AFM no modo não contato após aguardar o tempo requerido para a estabilização da expansão. Nas imagens da figura 5.67 são mostrados exemplos deste tipo de análise para a amostra NF2:PVA 8 juntamente com o gráfico de distribuição dos diâmetros mensurados das nanofibras. As imagens e gráficos de todas as amostras podem ser verificados no anexo D.

Nf 2:PVA 8



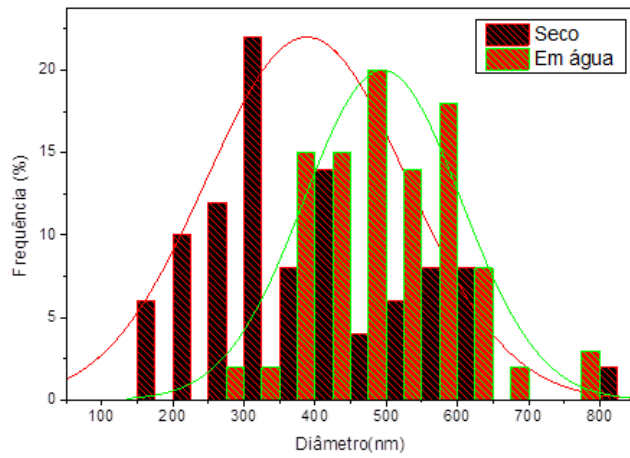


Figura 5.66 Imagem de NC-AFM da Amostra Nf 2:PVA 8 secas e submersas em água.

A imagem mostra o inchamento da nanofibras imersas em água e a estabilidade da sua morfologia, sem tendência de solubilização, colapso e agregação da estrutura eletrofiada.

Na figura 5.68, os diâmetros médios medidos com esta técnica no estado seco e imersos em água são reportados.

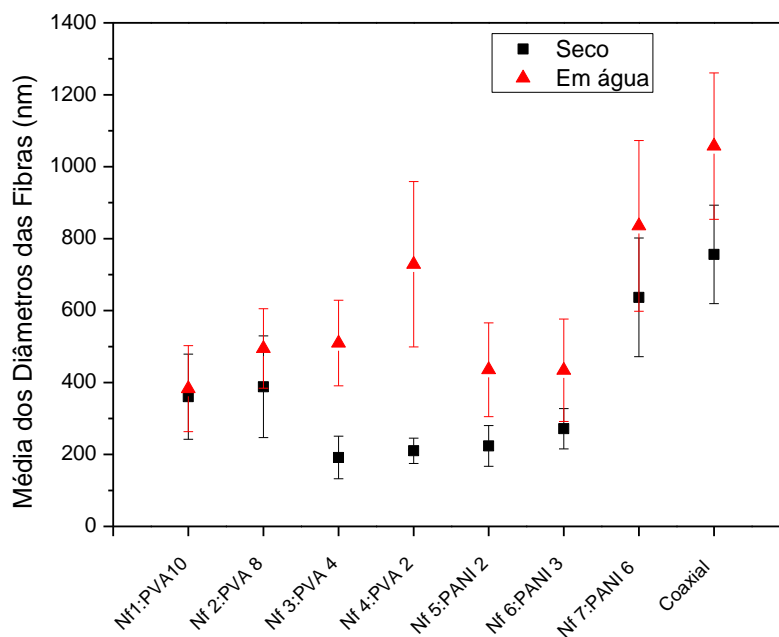


Figura 5.67 Gráfico dos diâmetros médios medidos por nc-AFM de amostras de nanofibras no estado seco e imersos em água.

Percebe-se que as fibras seguem a tendência de expansão demonstrada na diferença dos diâmetros e o percentual desta variação foi calculada utilizando-se os diâmetros médios é reunidas na figura 5.69.

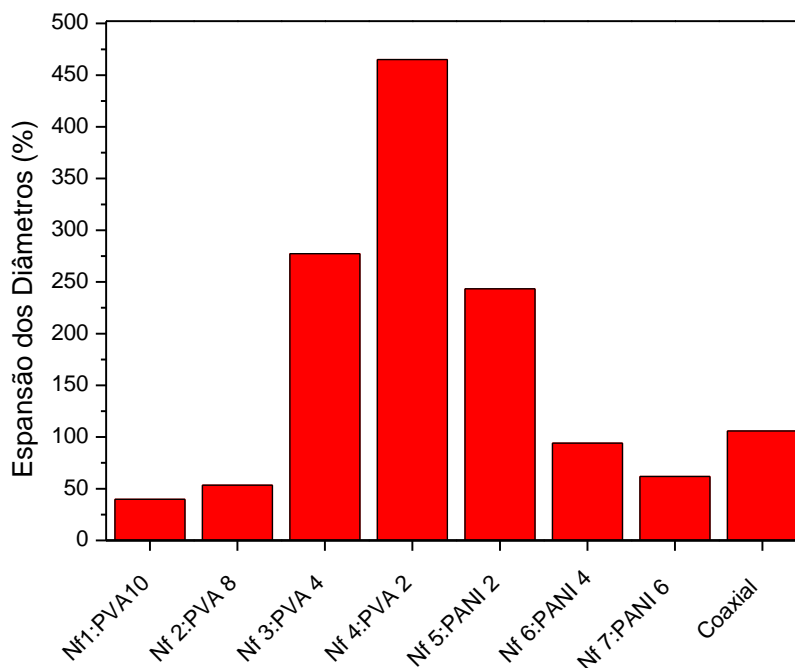


Figura 5.68 Expansão percentual dos diâmetros médios das nanofibras medidas por AFM.

Percebe-se que, assim como observado nos resultados de expansão mássica, as fibras eletrofiadas com menor porcentagem de PVA apresentam uma tendência de possuir menores diâmetros a seco, pela menor viscosidade da solução eletrofiada, mas maiores valores em água pelo efeito de maior capacidade em absorver o líquido em sua estrutura.

Para as amostras com incorporação de PANI seguiu-se a tendência de maiores diâmetros a seco como já comentado na análise de MEV e uma redução da variação do diâmetro para maiores incorporações de PANI.

Já a amostra coaxial apresentou valores mais elevados de expansão do que as amostras com incorporação do polímero condutor na porcentagem de 4 e 6% na matriz devido a possuir a casca rica no gel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico).

Comparando-se estes valores de expansão percentual dos diâmetros com a expansão mássica é possível observar que ambas seguem com as mesmas tendências. Como a variação dimensional não leva em conta as variações no comprimento das nanofibras e nem a presença de água entre as mesmas, os valores são consideravelmente mais baixos, podendo assim inferir que há uma considerável presença de água entre as nanofibras não estando necessariamente sido absorvidas pelo hidrogel.

5.2.7. Nanoindentação

O comportamento mecânico das nanofibras foi avaliado pela técnica de nanoindentação em seu estado seco e imersas em água. De forma a possibilitar a estabilidade mecânica para a nanoindentação, as amostras das nanofibras foram coletadas em substratos de vidro durante o processo de eletrofiação. A figura 5.70 mostra um exemplo de nanoindentação feita em uma nanofibra.

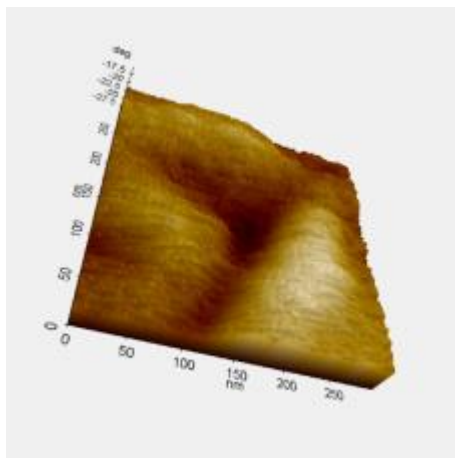


Figura 5.69 Exemplo de nanoindentação feita em nanofibras

Procurou-se fazer as nanoindentações com diâmetros muito menores que as nanofibras de modo a evitar a influência tanto do substrato quanto da borda. As curvas da força em função da profundidade da indentação para as mantas com diferentes porcentagens de PVA são mostradas na figura 5.71.

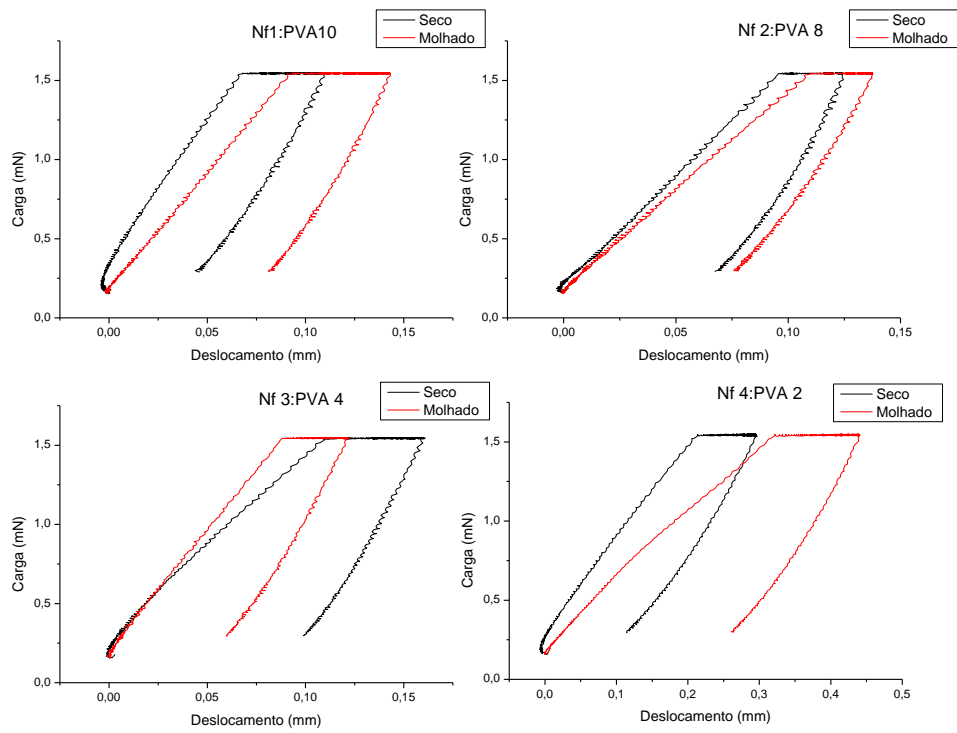


Figura 5.70 Curvas de força em função da profundidade de indentação para as mantas sem incorporação de PANI com variação na incorporação de PVA secos e entumecidos (molhados)

Em cada amostra foram realizadas 20 nanoindentações e os valores médios do módulo de Young com seus respectivos desvios são mostrados no gráfico da figura 5.72.

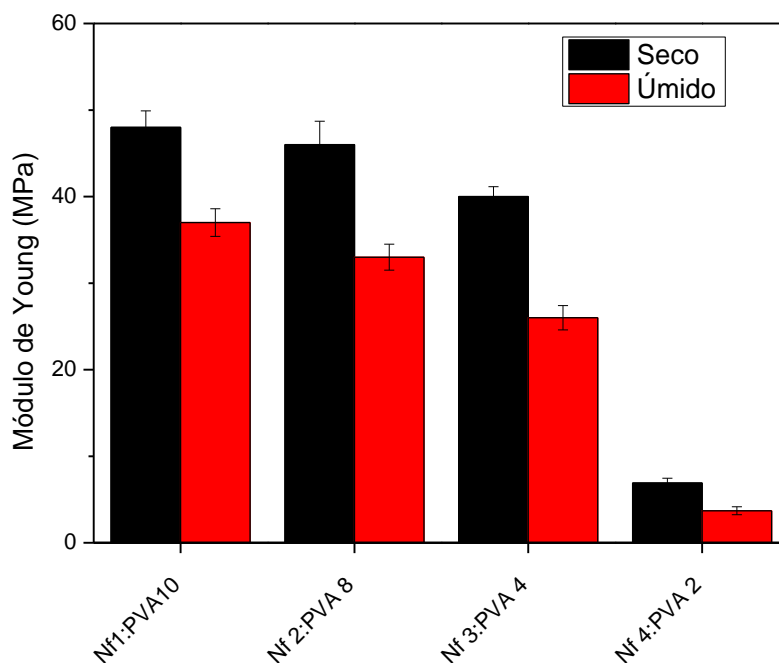


Figura 5.71 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young juntamente com seus desvios para amostras secas e entumecidas das nanofibras com diferentes porcentagens de PVA.

Blendas estudadas envolvendo PAA, PAAm e PVA possuem seu comportamento mecânico basicamente governado pela presença percentual do PVA e indicam uma tendência de aumento do módulo de elasticidade pela presença deste polímero [106] . Os resultados mostram que as nanofibras com maiores porcentagens de PVA apresentam maiores valores no módulo de elasticidade tanto a seco como para as fibras entumecidas. Este comportamento se dá pelo aumento das interações intermoleculares entre o PVA e o PAA, bem como a presença de regiões cristalinas das porções de PVA .

Já as curvas de força em função da profundidade da indentação para as mantas com incorporação de PANI e para o coaxial são mostradas na figura 5.73.

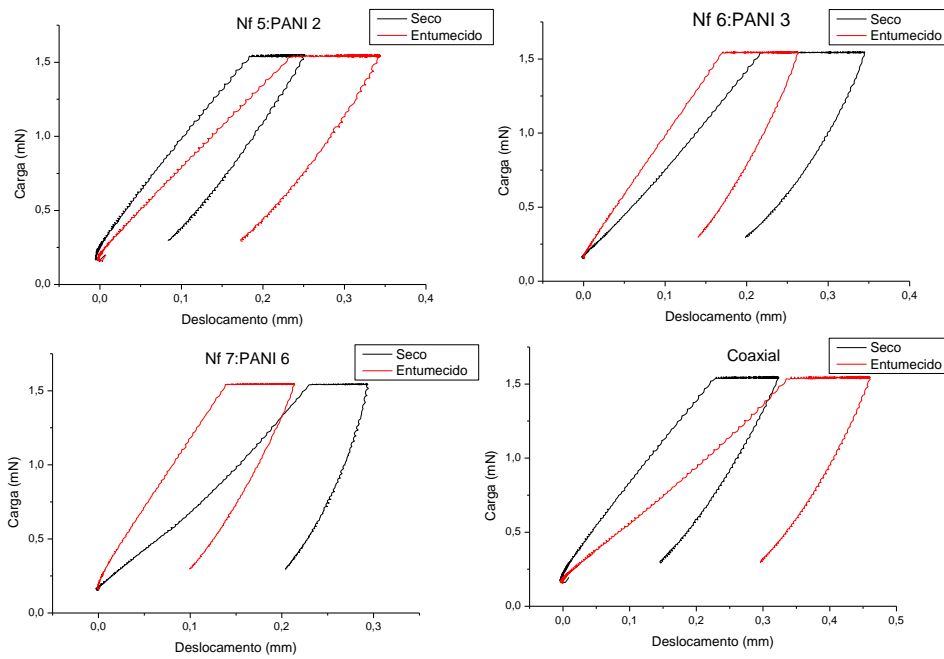


Figura 5.72 Curvas de força em função da profundidade de endentação para as mantas com incorporação de PANI secos e entumecidos (molhados)

Para as amostras com a PANI incorporada, os resultados mostram (figura 5.74) um aumento progressivo do módulo para maiores porcentagens do polímero condutor de estrutura mais rígida e de boa adesão com a matriz do gel, assim como observado anteriormente para os filmes com PANI incorporada [93].

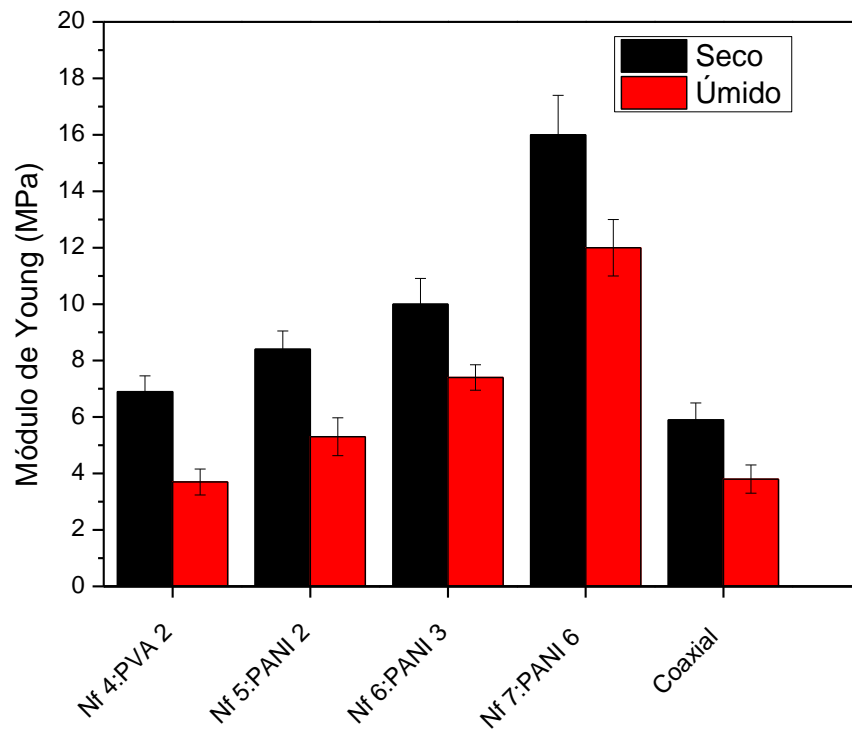


Figura 5.73 Gráficos dos valores médios encontrados para o módulo de Young juntamente com seus desvios para amostras secas e entumecidas das nanofibras com diferentes concentrações de PANI, Coaxial e nanofibras de composição base Nf:PVA2

Os resultados para as fibras coaxiais destoam desta tendência percebida devido a profundidade da endentação não atingir o núcleo onde está a maior concentração da PANI rígida. Os seus valores ficaram próximos ao obtido para o material da casca que corresponde a amostra Nf4:PVA 2.

É importante salientar que a comparação numérica absoluta dos módulos das nanofibras e dos filmes não pode ser realizada, pois a influência da espessura da amostra afeta fortemente as medidas, sendo assim uma nanoindentação realizada sobre um filme de 0,2 mm em média de espessura será completamente diferente de uma nanoindentação realizada sobre uma nanofibras de algumas centenas de nanômetros apoiada no substrato.

5.2.8. Resposta Eletroativa para as mantas eletrofiadas

As respostas eletroativas das mantas foram igualmente avaliadas com a mesma metodologia anterior. A figura 5.75 mostra a atuação da amostra Nf4:PVA 2, demonstrando um deslocamento linear de 6mm.

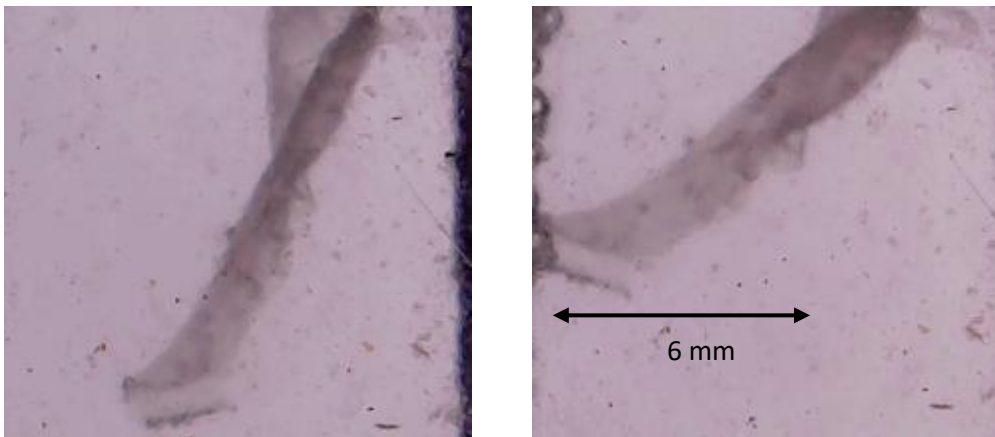


Figura 5.74 Imagem da manta Nf4:PVA2 em atuação na tensão de 0V e em tensão de 3 V após o tempo de 1 minuto, alcançando um deslocamento linear de 6 mm

O deslocamento em função do tempo também se mostrou proporcional à tensão e os gráficos completos estão exibidos no anexo C. As curvas de atuação para as mantas com variação do PVA são mostradas abaixo (figura 5.76)

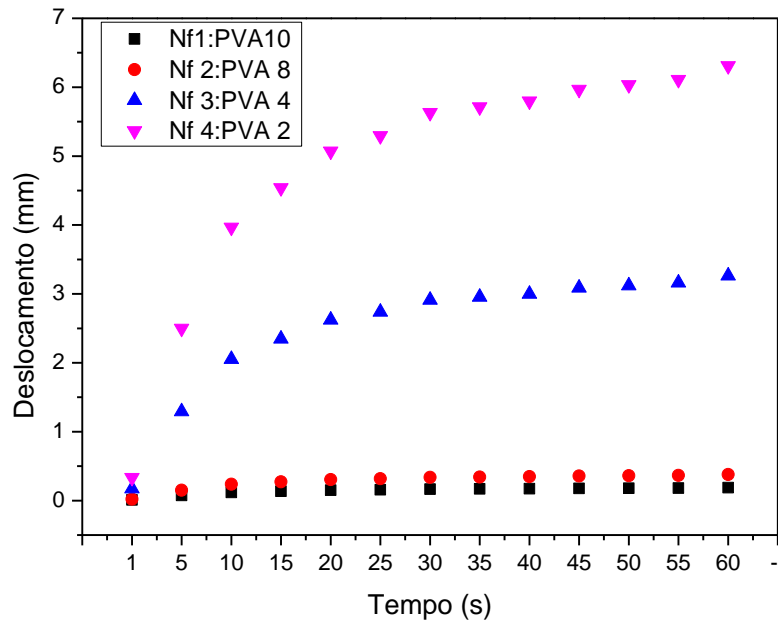


Figura 5.75 Descolamento em função do tempo para as mantas com variação da concentração de PVA.

Percebe-se uma intensa redução da eletroatuação em função da maior presença do PVA, o que corrobora com os resultados anteriores de aumento do módulo de elasticidade, redução da expansão mássica e maior sinal de interação do PVA com PAA.

Em relação a força máxima e ao tempo para produzi-la, a figura 5.77 mostra que as amostras constituídas de nanofibras são também capazes de produzir forças sobre o sensor. E que estas forças são também influenciadas pelo PVA, que tende a reduzir tanto a velocidade quanto a força de atuação. Se comparadas com o filme de composição semelhante a Nf4:PVA 2, ou seja F5:AA80, percebe-se que as mantas são capazes de gerar força com maior velocidade devido a sua maior área superficial para difusão dos íon. No entanto, as forças geradas apresentaram valores ligeiramente menores aos dos correspondentes filmes, possivelmente pela presença do PVA e o efeito de se deformarem durante o contato com o sensor.

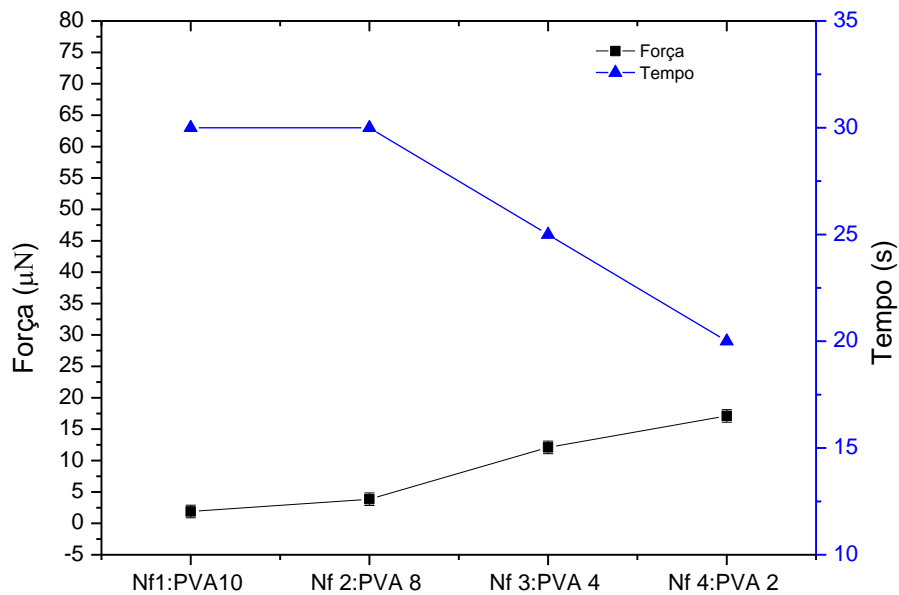


Figura 5.76 Força máxima e seus respectivos tempos para as mantas com variação de PVA

Ao se incorporar o polímero condutor nas nanofibras, as respostas (deslocamentos/dobramentos) sofreram aumentos expressivos na velocidade de atuação pela combinação de uma matriz condutora e de alta área superficial para as trocas iônicas e penetração do campo elétrico (figura 5.78).

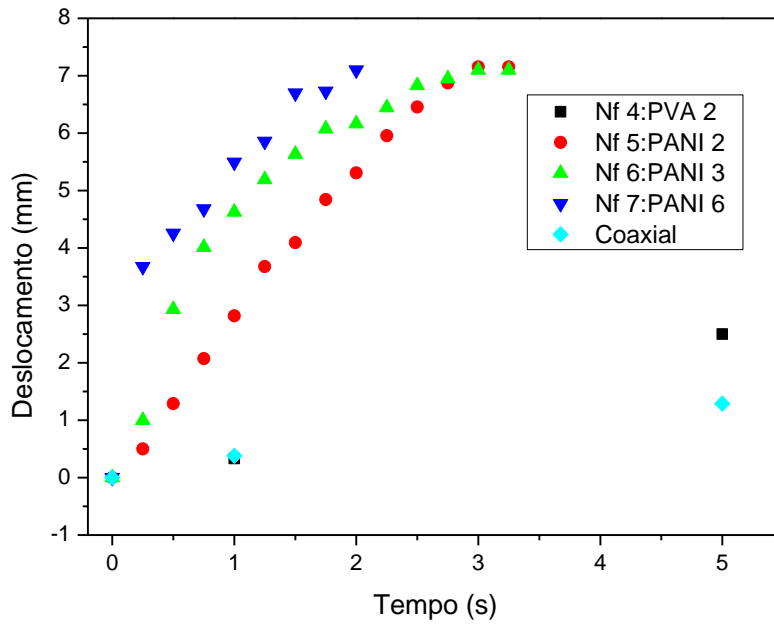


Figura 5.77 Descolamento em função do tempo para as mantas com diferentes concentrações de PANI e o Coaxial.

Este ganho em eletroatuação pode também ser observado na figura 5.79 pela diminuição do tempo para se alcançar a força máxima. Além disso, devido a maior rigidez da matriz pela presença da PANI, percebe-se maiores valores de força gerada ao se comparar com a composição da matriz de gel base.

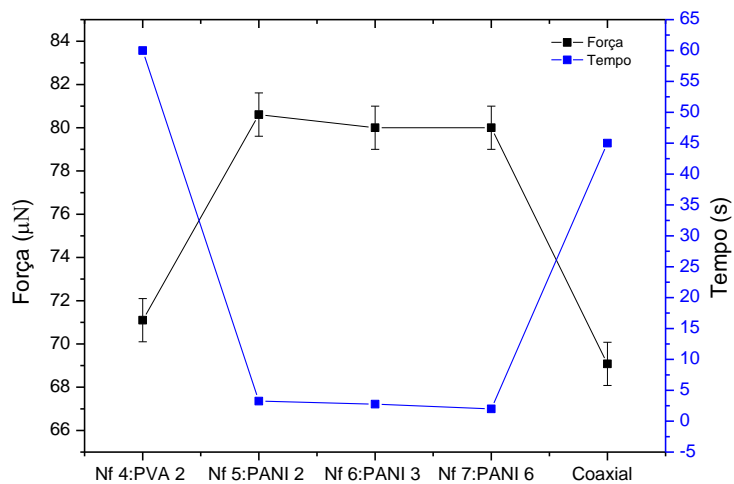


Figura 5.78 Força máxima e seus respectivos tempos para as mantas com diferentes incorporações de PANI e o Coaxial.

Já, para as mantas coaxiais, percebe-se uma redução tanto da velocidade de atuação, quanto da força gerada, devido ao efeito isolante da casca em relação ao núcleo de PANI.

5.2.9. Resultado da condutividade pelo método de 4 pontas

Mediu-se a condutividade global das amostras de nanofibras com a incorporação de PANI e os resultados são mostrados na figura 5.80. Estes valores estão apresentados juntamente com as já mostradas condutividades dos filmes.

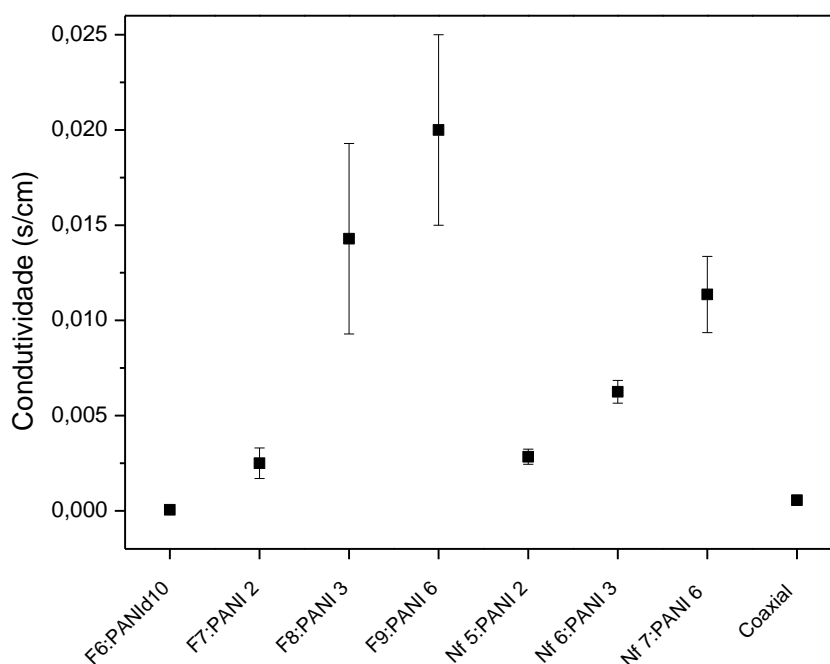


Figura 5.79 Resultados da condutividade para as amostras de filmes e mantas com PANI incorporada avaliadas pelo método de 4 pontas.

Percebe-se que o comportamento em relação a incorporação de PANI é semelhante para as amostras de mantas em relação ao gel, ou seja, aumento da condutividade para mais elevadas concentrações de PANI. Há uma tendência das mantas apresentarem mais baixos valores globais de condutividade do que os filmes. Isso se dá pelo fato da condução nessas mantas ser dependente dos contatos entre cada nanofibra individualmente, levando a uma maior resistência e espalhamento da corrente. Ao mesmo tempo, percebe-se que o desvio padrão destes valores é significativamente menor que os dos géis, pois a PANI confinada dentro destas estruturas permite a formação de materiais mais homogêneos do que aqueles livremente dispersos em uma grande matriz de gel.

Por fim, o resultado de condutividade do coaxial confirma a presença de uma casca de baixa condutividade constituída pelo gel com mais baixa concentração da PANI condutora.

6. DISPOSITIVO DE ATUAÇÃO COM ELETRODO INCORPORADO.

Após os estudos relacionados com a busca das melhores composições e estruturas para o objetivo da eletroatuação, finalizou-se o trabalho com a produção de uma junção de três camadas de mantas de nanofibras compostas por uma manta central sem PANI de composição igual a amostra Nf4:PVA2 entre duas mantas com a composição condutora da amostra Nf7:PANI 6.

A microscopia eletrônica na figura 6.1 mostra as três camadas produzidas juntas. Elas se apresentam bem diferenciadas na imagem e com boa adesão.

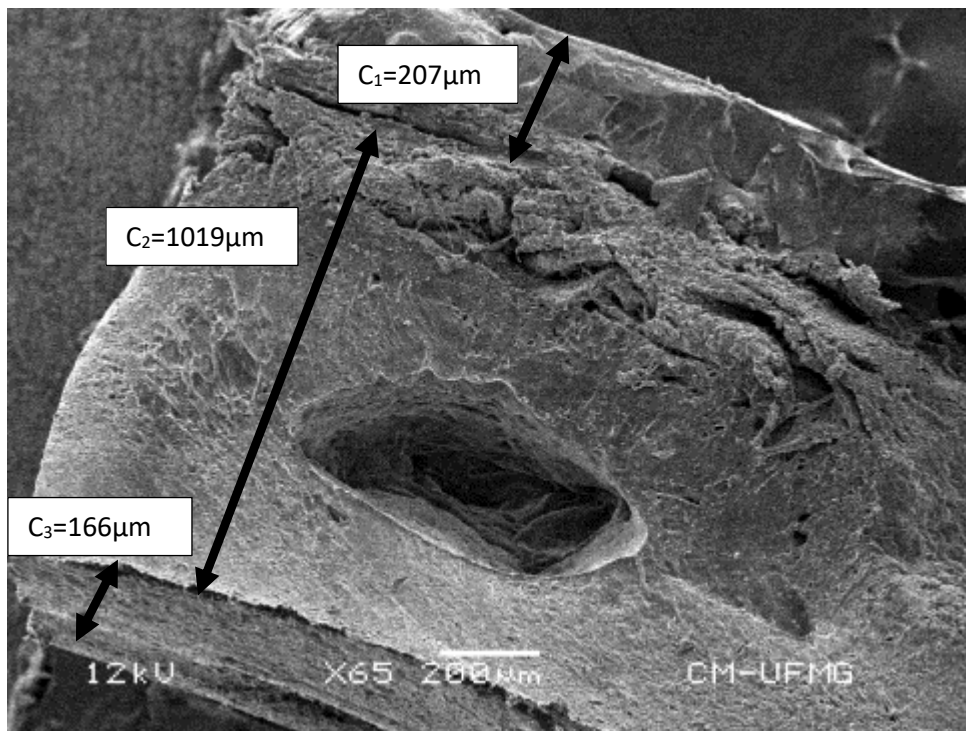


Figura 6.1 Imagem de MEV mostrando as três camadas de nanofibras depositadas de forma sobrepostas: C₁=Nanofibras com PANI (Nf7:PANI 6). C₂=Nanofibras sem PANI (Nf4:PVA 2) . C₃=Nanofibras com PANI (Nf7:PANI 6)

Cortou-se uma amostra de 34mm de altura e 13mm de comprimento com espessura entumecida de 3mm cujas extremidades foram ligadas à fonte de tensão utilizando-se contatos metálicos do tipo jacaré isolando-se um dos lados.

Foram aplicados 3 V e 10 mA no sistema que foi mantido úmido, o que proporcionou a atuação do material fora da água (figura 6.2). Foi possível medir-se o deslocamento produzido e a força por ele gerada.

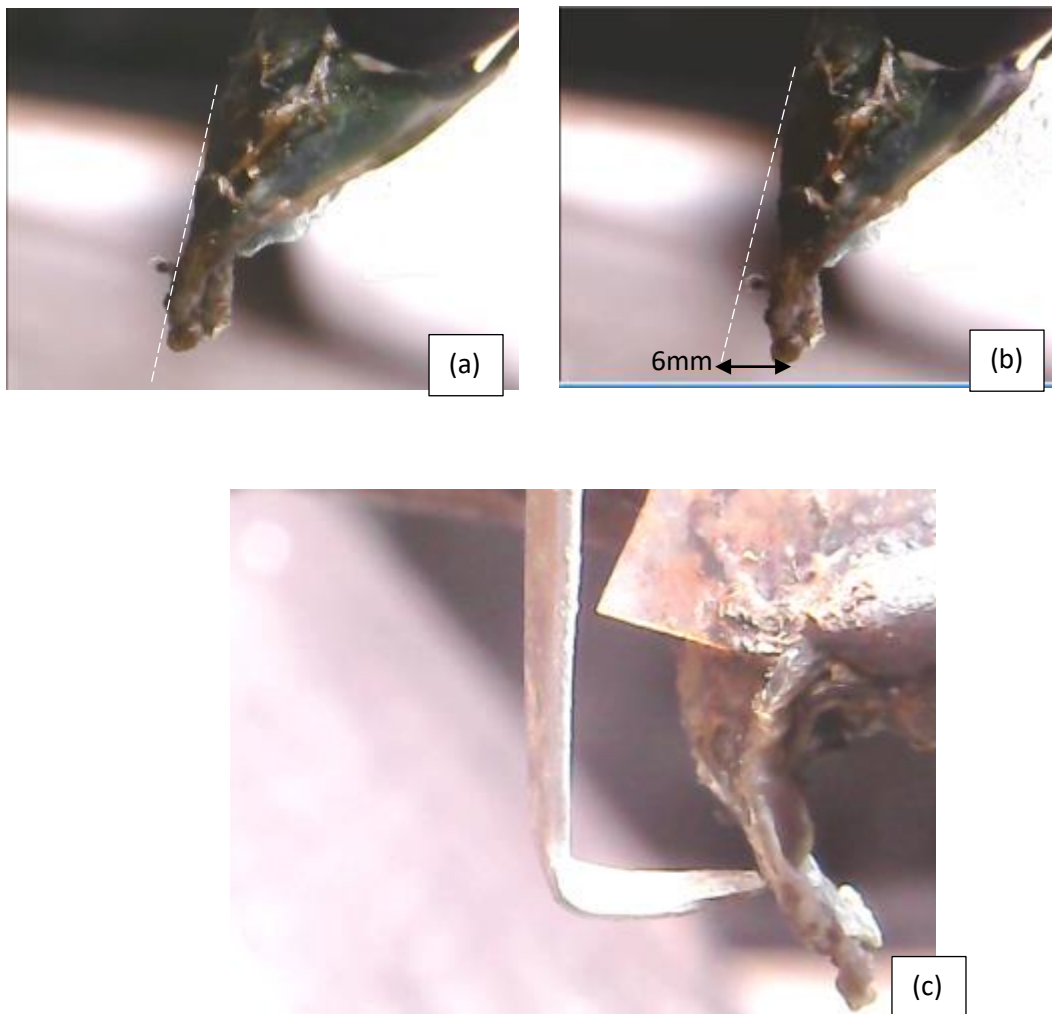


Figura 6.2 Imagem do atuador com eletrodo incorporado na tensão de 0V (a) e em tensão de 3 V (b) após o tempo de 25 segundos que gerou um deslocamento linear de 6mm, indicado pela seta preta.

Pode-se perceber que esta configuração de atuador consegue bons resultados em termos de velocidade como mostrado na figura 6.3.

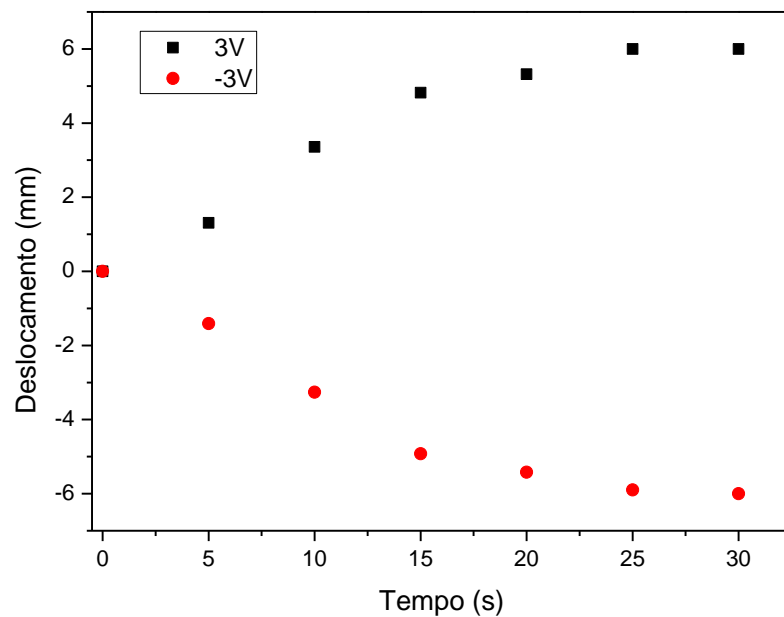


Figura 6.3 Gráfico do deslocamento em função do tempo para o atuador multicamada com eletrodo conjugado.

Em termos de força (figura 6.4), o material também apresentou resultados relevantes em termos de magnitude da força e linearidade, o que o candidata a ser aplicado em diferentes dispositivos como atuador em lentes intraoculares e sensor de umidade.

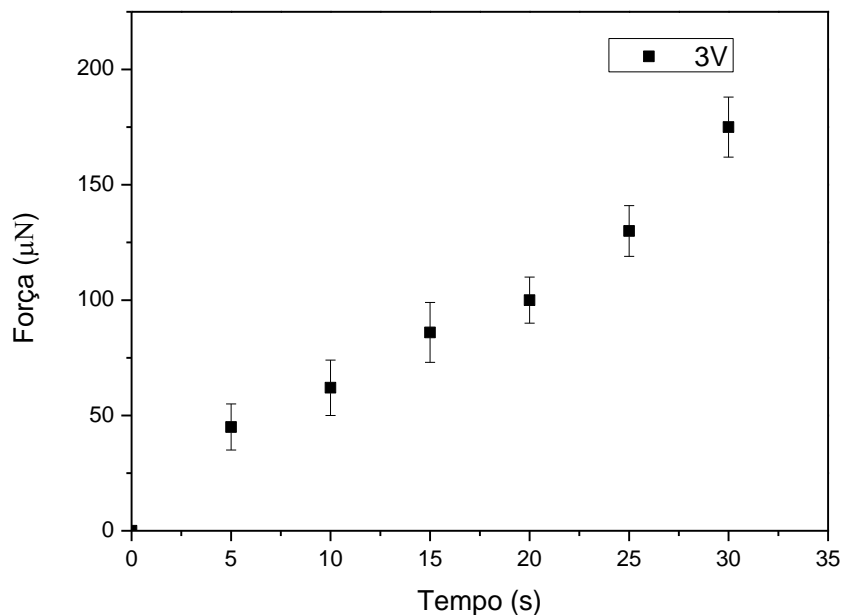


Figura 6.4 Gráfico da força em função do tempo para o atuador multicamada com eletrodo conjugado

7. CÉLULA SOLAR DO SENSIBILIZADA POR CORANTE NATURAL (DSSCN)

De forma a exemplificar a aplicação em células solar tipo DSSCN, foram obtidas as curvas de corrente por tensão para amostras utilizando-se os filmes F5:AA80, F7:PANI2, F8:PANI4 e F9:PANI6. Correspondendo portanto aos filmes de hidrogéis com 0% de acréscimo de anilina, 2%, 4% e 6 % respectivamente. Seguiu-se a metodologia de produção e caracterização mostrada no tópico 4.3.5.

Na figura 7.1 encontram-se reunidas as curvas de corrente por tensão das amostras, com potência de radiação incidente contabilizando o tamanho das amostras em 130mW (P_{in}).

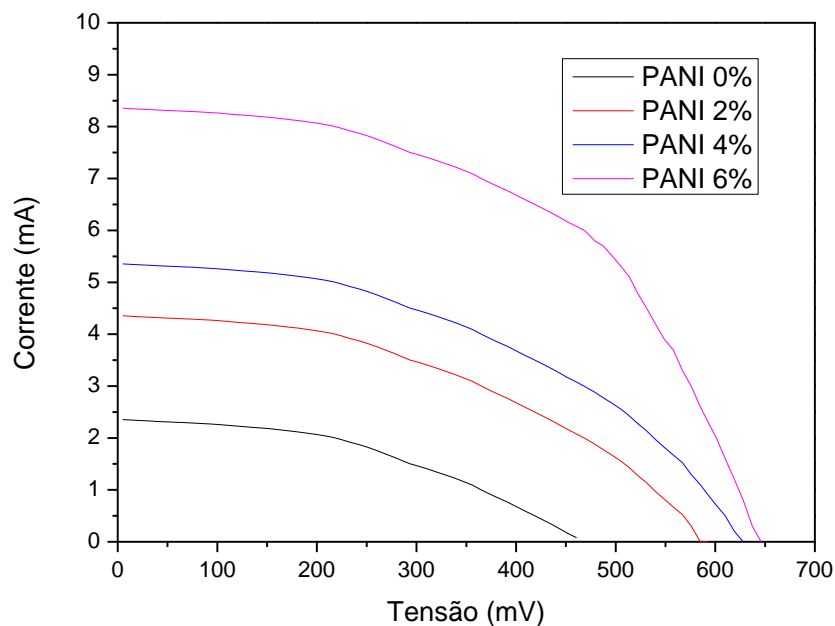


Figura 7.1 Curvas tensão x corrente para as células DSSCN sob iluminação $1000\text{W}/\text{m}^2$

Os valores dos parâmetros bem como os cálculos referentes a eficiência estão reunidos na tabela 7.1.

Tabela 7-1 Tabela com os valores coletados das curvas IxV das células solares produzidas

Amostra	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA)	V_m (mV)	I_m (mA)	P_m (mW)	η (%)
F5:AA80	456	2,30	260	1,76	0,456	0,351
F7:PANI 2	580	4,42	356	3,08	1,096	0,843
F8:PANI 4	620	5,26	390	3,8	1,482	1,08
F9:PANI6	642	8,31	470	6,0	2,820	2,17

Primeiramente, os valores obtidos de eficiência para esse tipo de corante na literatura [107] [31] [36] estão, em sua maioria, abaixo de 1%, enquanto os maiores valores para Myrciaria Cauliflora estão entre 1,1 a 1,6 % [108].

Percebe-se que o valores de tensão de circuito aberto da amostra F8:PANI 4 e F9:PANI 6 estão dentro do esperado na literatura ou seja um valor em torno de 650mV, já a corrente de curto circuito e a eficiência demonstram valores superiores o que demonstra que o hidrogel com a PANI nanoestruturada é capaz de reduzir as perdas de corrente por recombinação que geralmente ocorrem entre a oxidação e a redução os íons de iodo. Ao se produzir um contra eletrodo que permite receber o eletrólito e ao mesmo tempo ter em seu meio uma estrutura nanoestruturada de PANI que é reconhecidamente catalizadora na redução dos íons I_3^- , permitiu provavelmente reduzir o caminho médio necessário dos íons de iodo entre a camada de TiO_2 sensibilizada com o corante e o contra eletrodo. Neste caso adiciona-se a vantagem ainda de se produzir a célula flexível, pela presença do gel que estabiliza mecanicamente o eletrodo e o contra eletrodo. Na imagem feito por microscopia ótica é possível observar a camada de TiO_2 aderida a superfície do hidrogel.

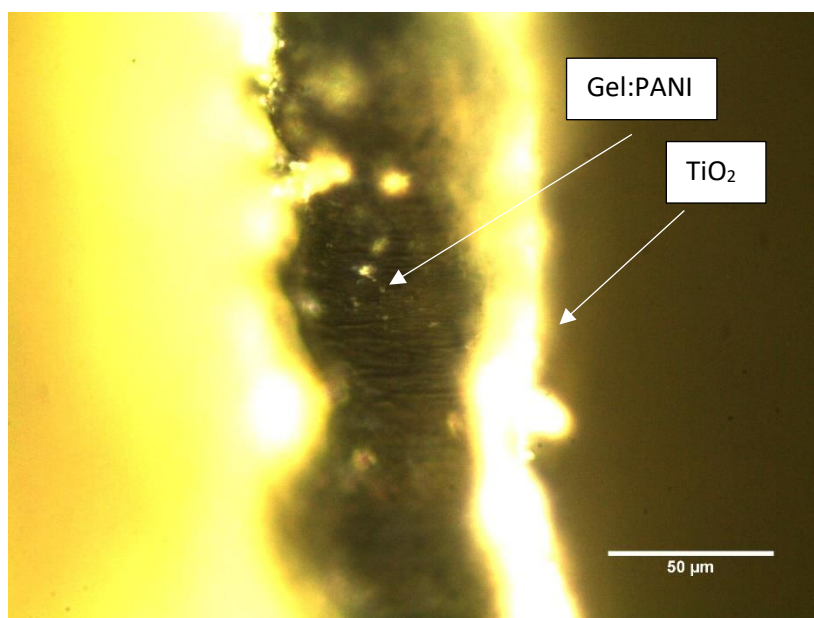


Figura 7.2 Imagem da sessão transversal de uma das células indicando a camada de TiO_2 aderida sobre a superfície do gel com PANI.

8. CONCLUSÕES

Os filmes produzidos com o hidrogel poli(acrilamida-co-ácido acrílico) mostraram-se capaz de responder mecanicamente a estímulos elétricos em água de resistividade $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ sendo que, a redução do agente reticulante e da acrilamida aceleraram a atuação pela diminuição do valor do módulo de Young do hidrogel e pelo aumento da concentração de grupos ionizados pertencentes ao ácido acrílico. O mesmo se deu em relação a força gerada que variou de $1,7\mu\text{N}$ em 50 segundos para amostras com maiores percentuais de reticulante e acrilamida chegando a $21\mu\text{N}$ em 47 segundos. Já a introdução da polianilina se mostrou capaz de aumentar a velocidade de atuação pelo seu efeito de dopagem sobre o ácido acrílico aumentando a concentração de grupos ionizados e acréscimo na capacidade do transporte iônico e eletrônico pelo hidrogel. Além disso, a técnica usada com a polimerização da anilina entre interfases viscosas e assistidas por UV foi capaz de produzir, em pouco tempo de reação, nanoestruturas automontadas de PANI que se mostraram capazes de alcançar um bom nível de percolação em menores concentrações de PANI na forma particulada. Esta incorporação se mostrou capaz de aumentar o módulo de elasticidade do hidrogel com acréscimo da atividade eletroatuadora, chegando a produzir forças da ordem de $80\mu\text{N}$ em 10 segundos. Adicionalmente testou-se esta estrutura hidrogel-PANI como contra eletrodo de células solares sensibilizadas com corante natural obtendo-se eficiência da ordem de 2% o que pode ser considerado uns dos melhores valores até aqui encontrados para o corante feito com casca de *Myrciaria Cauliflora* (jabuticaba).

Para formação das nanofibras de gel, houve a necessidade da incorporação do PVA à solução do eletrofiador pela baixa viscosidade da solução apenas com os monômeros precursores. O processo de eletrofiação desta solução levou a uma separação de fase com a formação de gotas ricas em gel e nanofibras ricas em PVA que se dissolvem em água. O aquecimento da solução com PVA com um resfriamento rápido subsequente, contorna este problema pela formação de ligações éster entre as cadeias do PVA e do ácido acrílico. O PVA demonstrou ter um efeito prejudicial a eletroatuação pela formação de ligações com os grupos iônicos do PVA mas foi possível reduzir sua quantidade percentual em massa para apenas 2% utilizando-se o pré tratamento da solução do eletrofiador juntamente com

o uso de um reator de UV capaz de emitir radiação no caminho das nanofibras em formação, ao mesmo tempo que estabiliza a manta pela concentração de UV sobre o coletor rotativo. Este conjunto de medidas possibilitou a formação de fibras da ordem de 200nm que se mostraram capazes de gerar forças de 83 μN em 60 segundos, quase 80 vezes maiores que um filme de hidrogel sem incorporação de PANI, o que mostra o efetivo aumento da eletroatuação com o uso desta nanoestrutura.

Para a incorporação da PANI nesta nanofibras foi proposto uma polimerização in situ durante a eletrofiação que permitiu o controle do processo por manter a condutividade da solução dentro de valores mais baixos e limitar o crescimento da PANI confinada dentro da nanofibras. Por isso, todas as nanofibras demonstraram interconectividade entre as regiões condutoras e resposta eletroativa com forças na casa dos 80 μN em menos de 2 segundos.

Foi possível também mostrar a viabilidade de se obter mantas coaxial com núcleo condutor e casca isolante pela reação de polimerização da anilina confinada no núcleo rico em PVA na interfase com a casca rica no gel com persulfato de amônia. Estas fibras coaxiais apresentaram atuação menor que as mantas feitas puramente com e PANI polimerizada em toda a fibra (devido ao efeito de isolação da casca de Gel), mas podem apresentar vantagem a longo prazo devido a menor degradação da PANI protegida pela casca como mostrado nos resultados de DSC.

Utilizando-se as mantas com melhores respostas de atuação, pôde-se fabricar um dispositivo produzido com eletrodos de PANI-GEL incorporados constituídos inteiramente de nanofibras que podem ser usados apenas umedecidos com baixo consumo e boa resposta eletroativa.

9. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

- a) Produção de géis de poli(acrilamida-co-acido acrílico) com incorporação de PANI nanoestruturada e automontada pela polimerização oxidativa da Anilina entre interfaces de soluções viscosas assistidas por UV, em tempos da ordem de 5 minutos.
- b) Obtenção de uma célula solar sensibilizada com corante natural proveniente da casca do fruto da *Myrciaria Cauliflora* (jaboticaba) com eficiência da ordem de 2,17%.
- c) Obtenção de nanofibras estáveis e do hidrogel poli(acrilamida-co-ácido acrílico) por eletrofição reativa em UV
- d) Obtenção de nanofibras estáveis e condutoras do hidrogel poli(acrilamida-co-ácido acrílico) dopados com PANI por eletrofição reativa em UV e polimerização *in situ* de anilina durante o processo.
- e) Construção de um atuador baseado em nanofibras hidrogel poli(acrilamida-co-ácido acrílico) com eletrodos incorporados capaz de responder a estímulo elétricos fora da água, apenas úmido.

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o tempo de degradação da célula produzida e testar o contra eletrodo com corantes comerciais que já possibilitam eficiências da ordem de 7-10%.
- Avaliar a necessidade mínima de umidade do atuador construído para avaliar a viabilidade de atuação com a umidade proveniente do ar.
- Criar hidrogéis na forma de nanofibras com modulação na capacidade de inchamento a partir do controle do processo de fotopolimerização *in situ*.

11. BIBLIOGRAFIA

- [1] Bar-Cohen.Y., *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles - Reality, Potential and Challenges*, 2 ed., Washington: Spie Press, 2004.
- [2] Megan.L.O, KuoP.O and Parker.k.k, "Optimization of Electroactive Hydrogel," *ACS Appl. Mater*, vol. 2, p. 343, 2010.
- [3] Urban.G, Gerald.G e Friedrich.K, *Hydrogel Sensors and Actuators*, New York: Springer, 2009.
- [4] Bassil.M, Davenas.J e T. M. E. L., "Electrochemical properties and actuation mechanisms of polyacrylamide hydrogel for artificial muscle application," *Actuators, B*, pp. 136,496, 2008.
- [5] Huynh.C.T, Kang.S.W, K. Y. e Lee.D.S, "Controlled release of human growth hormone from a biodegradable pH/temperature-sensitive hydrogel system," *Soft Matter*, vol. 7, p. 8984, 2011.
- [6] Chunxin.M e Chen.T, "Bioinspired Anisotropic Hydrogel Actuators with On–Off Switchable and Color-Tunable Fluorescence Behaviors," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, 2017.
- [7] Khutoryanskiy.V e Vitaliy.E.C, "Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products," vol. 65, pp. 252-267, 2015.
- [8] Jingjun.W, Yuteng.L e Jianzhong.S., "Anisotropic volume change of poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels with an aligned dual-network microstructure†," *Journal of Dynamic Article Links*, vol. 22, p. 17449, 2012.
- [9] M.Ahmed, "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review," *Journal of Advanced Research*, vol. 6, pp. 105-121, 2015.
- [10] Carpi.F e Smela.E, *Biomedical applications of electroactive polymer actuators*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [11] EFTEKHARI.A, *Nanostructured Conductive Polymers*, Cleveland: John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- [12] Soni.S.N., Bajpai.J. e B. A.K., "Investigation of electroactive behaviour of polyaniline containing polyelectrolyte nanocomposite membranes," *Nanoscience Methods*, vol. 1, pp. 164-182, 2012.
- [13] Wan.M., "Some issues related to polyaniline micro-/nanostructures," *Macromolecular Rapid Communications*, n° 30, p. 963–975, 2009.

- [14] Arras.M.M.L, “Electrospinning of aligned fibers with adjustable orientation using auxiliary electrodes,” *Sci. Technol. Adv.*, 2012.
- [15] M.Bassil., Moussawel.J.A., Ibrahim.M, Azzi.G e Tahchi.M.E, “Electrospinning of Highly Aligned and Covalently Cross-Linked,” *Jornal Of Applied Polymer*, p. 41092, 2014.
- [16] Yuan.J, Mo.M e Shen.J., “Reactive electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofibers,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vols. %1 de %2124,, p. 1067–1073, 2012.
- [17] Pisignano.D, *Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013.
- [18] L. Hirano., “Construção e caracterização de atuadores baseados em polímeros eletroativos para aplicação em robótica e bioengenharia,” 2009.
- [19] Shi.Z., M.W., Ullah. e Yangac.Y., “Electroconductive natural polymer-based hydrogels,” *Biomaterials*, vol. 111, pp. 40-54, 2007.
- [20] Sperling.I.H., *Introduction to Physical Polymers Science*, 3 ed., vol. 1, John Wiley & Sons, Inc. Publication,, 2001.
- [21] Silva.L.B.J, “Novo Hidrogel eletro, pH e Novo Hidrogel eletro, pH e em Músculos Artificiais e Atuadores,” 2007.
- [22] Patel.K.R e Shah.N, “Formulation and Development of Hydrogel for Poly Acrylamide-Co-acrylic acid,” *Journal Of Pharmaceutical Science and Bioscientific Research*, vol. 4, nº 1, pp. 114-120, 2014.
- [23] Kurkuri.M.D, “Electroative behavior of poly(acrylic acid) grafted poly (vinyl alcohol), their synthesis by Ce glucose redox system and characterization,” *Smart materials & strutures*, vol. 1, pp. 417-423, 2006.
- [24] E. Moschou., “Artificial Muscle Material with Fast Electroactuation,” *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 2499-2502, 2004.
- [25] N. Shah, “Formulation and Development of Hydrogel for Poly Acrylamide-Co-acrylic acid,” *JPSBR*, nº 1, pp. 114-120, 2014.
- [26] Choonghee.J., “Fabrication, modeling and optimization of an ionic polymer gel actuator,” *Smart Mater. Struct*, vol. 20, 2011.
- [27] Leger.J, Berggren.M e Carter.S, *Iontronics: Ionic Carriers in Organic Electronic Materials and Devices*, vol. 2017, CRC Press, 2017.

- [28] Hyunwoo.Y., Lin.S, Chu.M., Takaffoli.M., Fang.N.X. e Zhaoa.X, “Hydraulic hydrogel actuators and robots optically and sonically camouflaged in water,” *nature communications*, nº 8, p. 14230, 2017.
- [29] Nakagawa.H, Hara.Y, Maeda.S e Hasimoto.S, “A Pendulum-Like Motion of Nanofiber Gel Actuator Synchronized with External Periodic pH Oscillation,” *Polymers*, pp. 405-412;, 2011.
- [30] Shaohua.J, Fangyao.L. e Seema.A, “Unusual and Superfast Temperature-Triggered Actuators,” *Advanced Materials*, vol. 27, 2015.
- [31] Mayrinck.C., Rocha.A., V. A., Vaz.R., Tartuci.G, Ferrari.J e Schiavon.M., “Célula Solar de Grätzel: Uma Proposta de Experimentação,” vol. 2, pp. 717-728., 2017.
- [32] Qinghua.L, Qunwei.T e H. L., “Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells from hydrophobic poly(hydroxyethyl methacrylate/glycerin)/polyaniline gel electrolyte,” *Materials Chemistry and Physics*, nº 144, p. 287e292, 2014.
- [33] Ziying.T, Wu.J, Liu.Q, Zheng.Z, Tang.Q, Lan.Z e Lin.J, “Preparation of poly(acrylic acid)/gelatin/polyaniline gel-electrolyte and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells,” *Journal of Power Sources*, nº 2013, p. 282–287, 2012.
- [34] Kubo.W, Kambe.S, Nakade.S, Kitamura.T, Hanabusa.K, Wada.Y e Yanagida.S, “Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes.,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 18, p. 4374–4381, 2003.
- [35] Suzuka.M, Hayashi.N, Sekiguchi.T e Sumioka.K, “A Quasi-Solid State DSSC with 10.1% Efficiency through Molecular Design of the Charge-Separation and -Transport,” *Scientific Reports*, 2016.
- [36] Richhariya.G, Kumar.A, Tekasakul.A e Gupta.B, “Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 705–718, 2017.
- [37] SILVA.G, Freitas.J, Lessa.P.B, F. R.W e M. S., “FORMULAÇÃO E ESTABILIDADE DE CORANTES DE ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS DAS CASCAS DE JABUTICABA (MYRCIARIA ssp.),” *ALIMENTOS E NUTRIÇÃO – Brazilian Journal of Food and Nutrition*, vol. 21, nº 3, pp. 429-436, 2010.
- [38] Freitas.A., Santos.S.L.L, Lira.F.L.C, Oliveira.L.C.F, Freitas.M.L, Freitas.J.D, Freitas.A.J.D e Souza.J.D, “O EXPERIMENTO DA EXTRAÇÃO DA ANTOCIANINA PRESENTE NO REPOLHO ROXO COMO MOTIVADOR DA APRENDIZAGEM EM QUÍMICA,” em *Anais da 11º Simpósio Brasileiro de Educação Química*, Teresina, 2013.

- [39] M. L. M., Propagação de frutíferas tropicais, Guaíba: Guaíba: Agropecuária, 145-153, pp. 145-153.
- [40] Hagfeldt.A, “Brief Overview of Dye-Sensitized Solar Cells,” em *AMBIO 2012*, Atlanta, 2012.
- [41] Yang.W, Xu.X, Li.Z, Yang.F, Z. Wang.Y e Chen.S, “Construction of efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells: Fe₂O₃ nanoparticles anchored onto graphene frameworks.,” *Carbon*, vol. 96, p. 947–54., 2016.
- [42] Yu.C, Fang.H, Liu.Z, H. H, M. X e Qiu.J, “Chemically grafting graphene oxide to B,N co-doped graphene via ionic liquid and their superior performance for triiodide,” *Nano Energy*, 2016.
- [43] Xu.K, Shen.Y, Zhang.Z, Cao.M, Gu.F e Wang.W, “The influence of different modified graphene on property of DSSCs,” *Appl Surface Sci*, vol. 82, pp. 362-477, 2016.
- [44] Kavan.L, Liska.P., Zakeeruddin.S.M. e Michael.G, “Low-temperature fabrication of highly-efficient, optically-transparent (FTO-free) graphene cathode for mediated dye-sensitized solar cells with acetonitrile-free electrolyte solution.,” *Electro Acta*, vol. 195, pp. 34-42, 2016.
- [45] Gert.S, *Physics of Polymers*, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [46] Terje.J e Reynolds.J.R, *Handbook of Conducting Polymers*, Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- [47] S. j e G. R. G, “Polyaniline, preparation of a conducting polymer,” *Pure Applied Chemistry*, vol. 74, pp. 857-867, 2002.
- [48] R. B. e CLEONICE.S, *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO POLI(ANILINA-CO-MELAMINA)*, Curitiba: UTFPR, 2006.
- [49] Changling.L, *Electrospun Polyaniline/Poly (ethylene oxide) Composite Nanofibers Based Gas Sensor*, UNIVERSITY OF CALIFORNIA RIVERSIDE, 2013.
- [50] Jang.S.W, Seshadri.V, Khil.M.S, Kumar.A, Marquez.M, Mather.P.T e Sotzing.G.A, *Welded electrochromic conductive polymer nanofibers by electrostatic spinning*, vol. 17, 2005, p. 2177–2180.
- [51] Liu.P, Zhu.Y e H. L. Torres.J, “Facile and template-free method toward chemical synthesis of polyaniline film/nanotube structures,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 55, p. 3973–3979, 2017.
- [52] Kaner.J e H. R., *Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study*, 43 ed., 2004, p. 5817–5821.

- [53] H. J. KANER.B. R., *A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers*, 126 ed., 2004, pp. 851-855.
- [54] OLIVEIRA.F, FIM.F, HUBLER.R, GALLAND.G.B e B. N. R., “BLENDAS DE NANOFIBRAS DE PANI/ POLIETILENO: PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES,” em *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Campos do Jordão Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.
- [55] Jing.J, Heqing.T, Aiqing.Z, Xiantao.Z e Lihua.Z, “A New Strategy for the Synthesis of Polyaniline Nanostructures: From Nanofibers to Nanowires,” *Macromol. Rapid Commun*, nº 28, p. 740–745, 2007.
- [56] Miao.Y, Fan.W, Chen.D e Tianxi.L, “High-Performance Supercapacitors Based on Hollow Polyaniline Nanofibers by Electrospinning,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. 4423–4428, 2013.
- [57] Lee.Y.M, N. S.Y e Ha.S.Y, “Pervaporation of water/isopropanol mixtures through polyaniline membranes doped with poly(acrylic acid),” *Journal of Membrane Science*, pp. 41-46, 1999.
- [58] Subbiah.T, “Electrospinning of nanofibers,” *Polymer Science*, 2005.
- [59] Xiaoming.X., “Fabrication of Cross-Linked Polyethyleneimine Microfibers by Reactive Electrospinning with In Situ Photo-Cross-Linking by UV Radiation,” *Biomacromolecules*, vol. 11, p. 2283–2289, 2010.
- [60] Wang.H., “Fabrication and characterization of electrospun biocompatible PU/PEGMA hybrid nanofibers by in-situ UV photopolymerization,” *Sci China-Phys Mech Astron*, vol. 55, p. 1189–1193, 2012.
- [61] Agarwal.S, Burgard.M, Greiner.M e Wendorff.J, *Electrospinning: A Practical Guide to Nanofibers*, Marburg, Germany.: De Gruyter, 2016.
- [62] Sigma Aldrich, “<https://www.sigmaaldrich.com>,” [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/General_Information/photoinitiators.pdf. [Acesso em 2017].
- [63] McEvoy.A, Markvart.T e Castaner.L, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, 2 ed., NY: Academic Press, 2011.
- [64] GALLAGHER.P.K, *HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*, vol. 1, Amsterdam: ELSEVIER, 1998.
- [65] ACEVEDO.H.R, TORRES.V.M.R, CASTILLO.O.F, B. J. E. e DONLUCAS.M.N, “Synthesis by Emulsion Polymerization of Poly(butylacrylate-co-silver acrylate) Ionomers and Evaluation of their Possible Applications,” *Journal of*

- Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 49, p. 876–884, 2012.
- [66] MILLIPORE, *Direct-Q® 3, 5, 8 system*, vol. V5.0 , 2012.
- [67] Jiří.N, *Nanoindentation in Materials Science*, Janeza Trdine Croatia: InTech, 2012.
- [68] A. Y., H., A. J. E., Kong.Y.T e Kuo.K.L, “Characterizing the viscoelastic properties of thin hydrogel-based constructs for tissue engineering applications,” *J R Soc Interface*, p. 55–463., 2005.
- [69] Reed.E.W, *SYNTHESIS OF A DIRECTIONALLY-CONDUCTIVE POLYANILINE HYDROGEL COMPOSITE BY VAPOR DEPOSITION*, University of Louisville Department of Chemical Engineering, 2010.
- [70] Yinghua.S, Xiangying.Z, J. Lub.A, Z. K. e Xiaoqin.L, “Effect of chemical composition on properties of pH-responsive poly(acrylamide-co-acrylic acid) microgels prepared by inverse microemulsion polymerization,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 20, pp. 87-90, 2009.
- [71] Iwona.Z, Pyda.M e L. L., “Influence of crosslinker and ionic comonomer concentration on glass transition and demixing/mixing transition of copolymers poly(N-isopropylacrylamide) and poly(sodium acrylate) hydrogels,” *Colloid Polym Sci.*, n° 292, p. 485–492., 2014.
- [72] Jianming.L, Zhang.L e Ziyang.T, “Preparation of poly(acrylic acid)/gelatin/polyaniline gel-electrolyte and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells,” *Journal of Power Sources*, p. 282– 287, 2012.
- [73] Yeh.J.M., Tang.S.J e Yang.C.C., “Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl,” *Polymer Journal*, n° 43, p. 667–675, 2011.
- [74] Debajyoti.M., Sibani.M e Upasana.S, “Polyaniline-Coated Filter Papers: Cost Effective Hybrid Materials for Adsorption of Dyes,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 60, p. 3382–3391, 2015.
- [75] Trchová.M e Stejskal.J, “Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)*,” *Pure Appl. Chem*, vol. 83, p. 1803–1817, 2011.
- [76] Stan.C.S, Popa.M, Olariu.M e Secula.S, “Synthesis and Characterization of PSSAPolyaniline Composite with an Enhanced Processability in Thin Films,” *Open Chem.*, vol. 13, p. 467–476, 2015.
- [77] Jayasree.R.S, Jayalekshmi.S e Amrithesh.M, “Polyaniline doped with orthophosphoric acid—A material with prospects for optoelectronic applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 532-535, 2008.

- [78] Habibi.M, Amrollahi.R e Alavi.M.H.V, “Polymerization of Acrylic Acid by a 4kJ plasma focus device,” em *Materials and Material Innovation From FP7 to Horizon 2020*, Garmisch Partenkirchen, 2012.
- [79] Cristallin.C e Giusti.P, “Kinetics and reaction mechanism of template polymerization investigated by conductimetric measurements Part 4. Radical polymerization of acrylic acid in the presence of poly(vinylalcohol): characterization of resulting polymer blends,” *Polymer International*, n° 50, pp. 588-596, 2001.
- [80] Chen.Z.P., Zhang.Y e Ning.G.U, “Effects of Proteins from Culture Medium on Surface Property of Silanes- Functionalized Magnetic Nanoparticles,” *Nanoscale Research Letters*, pp. 204-209, 2009.
- [81] Chen.X, Bai.J e Wang.S, “One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite,” *Materials Chemistry and Physics*, pp. 412-415, 2007.
- [82] Farshid.Z., Hamid.M. e Mohammad.I, “Monitoring of Polyethylene Glycol diacrylate-based Hydrogel Formation by Real Time NMR Spectroscopy,” *Iranian Polymer Journal*, n° 16, pp. 13-20, 2007.
- [83] J. Seo, D. Kim e M. Lim, “Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly(vinyl alcohol) blended with poly(acrylic acid) for packaging applications,” *Polymer International*, n° 65, pp. 400-406, 2016.
- [84] Sun.W, Zhang.G, Pan.L, Li.H e Shi.A, “Synthesis, Characterization, and Flocculation Properties of Branched Cationic Polyacrylamide,” *International Journal of Polymer Science*, vol. 2013, 2013.
- [85] Craciun.G, Ighigeanu.D, Manaila.E e Stelescu.M.D, “Synthesis and Characterization of Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Flocculant Obtained by Electron Beam Irradiation,” *Materials Research*, vol. 18, pp. 1516-1439, 2015.
- [86] N. A., Singhal.R, Gupta.I. e S. R., “Synthesis of poly(acrylamide-co-acrylic acid)-based super-absorbent hydrogels by gamma radiation: study of swelling behaviour and network parameters,” *Designed Monomers and Polymers*, vol. 10, p. 49–66, 2007.
- [87] Lima.A.R, Araujo.E.S e P. A.P.L, “CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA COM UV-NIR E FTIR DA POLIANILINA DOPADA COM POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) COMO DOPANTE SECUNDÁRIO,” em *Anais do 9o Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Carlos, 2007.
- [88] Xia.Y. e Zhu.H, “Polyaniline nanofiber-reinforced conducting hydrogel with unique pH-sensitivity,” *Soft Matter*, p. 9388–9393, 2011.

- [89] Maitra.J e S. V.K, “Cross-linking in Hydrogels - A Review,” *American Journal of Polymer Science*, pp. 25-31, 2014.
- [90] Dippy.J.F.J, Hughes.S.R.C e Rozanski.A, “The dissociation constants of some symmetrically disubstituted succinic acids,” *J. Chem. Soc.*, p. 2492, 1959.
- [91] Huh.P. e Haryanto.S.K., “Fabrication of poly(ethylene oxide) hydrogels for wound dressing application using E-beam,” *Macromolecular Research*, vol. 22(2), pp. 131-138, 2014.
- [92] S. J., Siegel.R.A e R. M. , *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery*, New York: Spinger, 2012, pp. 75-106.
- [93] Skotheim.T.A e Reynolds.J.R, *CONJUGATED POLYMERS*, vol. Único, New York: CRC Press, 2006.
- [94] Mittal.V, “Functional Polymer Blends,” p. 354, 2016.
- [95] Huanhuan.W, Jianyi.L e S. Z.X., “Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 1, pp. 225-255, 2016.
- [96] Tiwari.A e Srivastava.R.B, *Biotechnology in Biopolymers: Developments, Applications & Challenging Areas*, UK: Smithers Rapra, 2012.
- [97] Hilber.W, “Stimulus-active polymer actuators for next-generation microfluidic devices,” *Applied Physics A*, p. 122:751, 2016.
- [98] Palanisamy.A e Guo.Q, “Self-assembled multimicellar vesicles via complexation of a rigid conjugated polymer with an amphiphilic block copolymer,” *RSC Advances*, pp. 54752-54759, 2014.
- [99] Shehzad.F. e Jobin.j, “Preparation method and physical, mechanical, thermal characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylicacid) blends,” *Polym. Bull.*, p. 2787–2802, 2014.
- [100] Ciardelli.G., N. Barbani. e C.Cristallini., “Kinetics and reaction mechanism of template polymerization investigated by conductimetric measurements Part 4. Radical polymerization of acrylic acid in the presence of poly(vinylalcohol): characterization of resulting polymer blends,” *Polymer International*, pp. 588-596, 2001.
- [101] Tehrani.I.M., Rabiee.M e Fahimi.Z, “Preparation, Characterization and Controlled Release Investigation of Biocompatible pH-Sensitive PVA/PAA Hydrogels,” *Macromolecular Symposia*, p. 457–465, 2010.

- [102] Park.J.C, Ito.T e K. I. S, “Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability,” *Polymer Journal*, p. 273–276, 2010.
- [103] Andradý.A.L., *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, Hoboken: WILEY, 2008.
- [104] Mijin.J, Kim.D. e Seo.J, “Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly(vinyl alcohol) blended with poly(acrylic acid) for packaging applications,” *Polym International*, pp. 400-406, 2016.
- [105] CHUANYU.S e YU.W, “Factors influencing preparation of polyaniline doped with hydrochloric acid,” *Materials Science-Poland*, pp. 521-525, 2014.
- [106] J. Jobin., Shehzad.F. e H. M.A, “Preparation method and physical, mechanical, thermal characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylicacid) blends,” *Polymer Bulletin*, nº 71, p. 2787–2802, 2014.
- [107] Hug.H., Badera.M e Mair.P.T, “Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells,” *Applied Energy*, Vols. %1 de %2216-225, pp. 216-225, 2014.
- [108] POLO.A.S e Murakami.N.Y, “Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, p. 1936–1944, 2006.

12. ANEXO A

Neste anexo estão recolhidos os gráficos de expansão mássica em função do tempo de todas as amostras de filmes e mantas do trabalho.

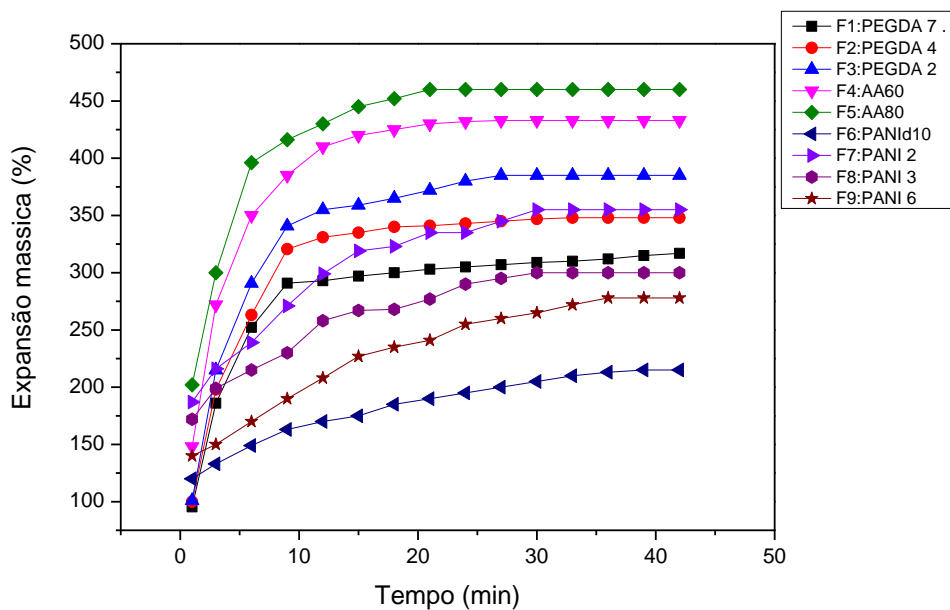


Figura 12.1 Gráficos de expansão mássica em função do tempo para todas as amostras de filmes .

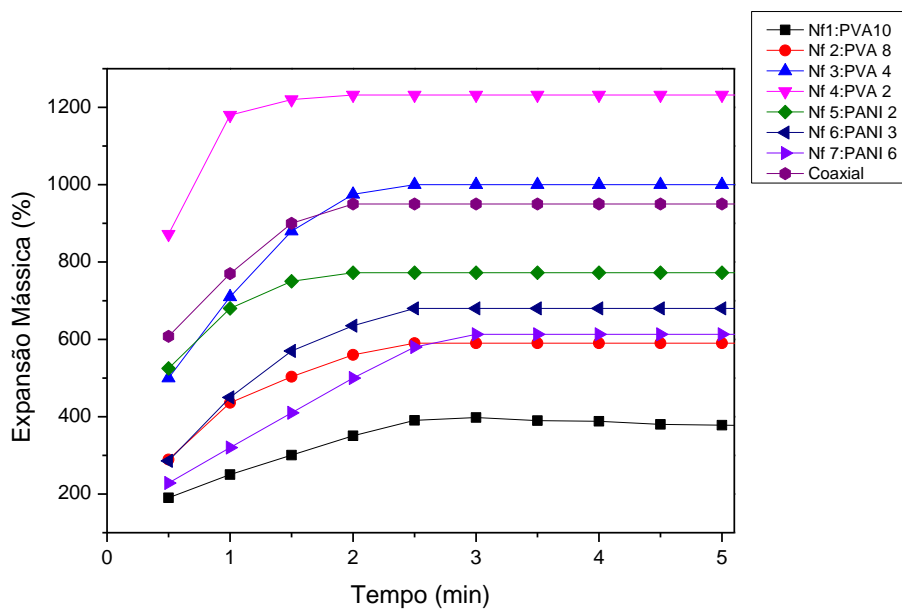


Figura 12.2 Gráficos de expansão mássica em função do tempo para todas as amostras de mantas .

13. ANEXO B

Neste anexo estão recolhidos os gráficos de deslocamento em função do tempo para todas as amostras de filmes nas tensões de 1V, 3V e 5V.

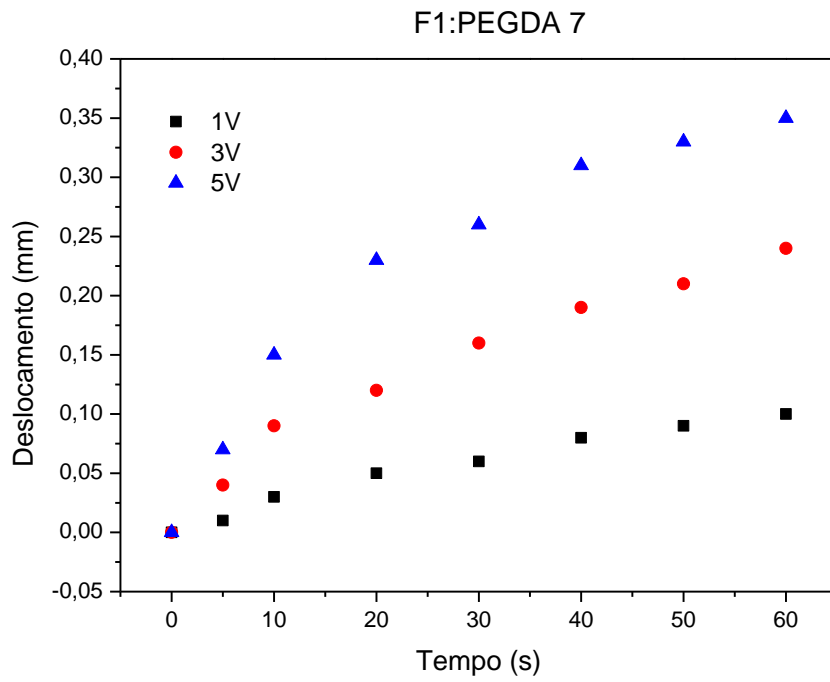


Figura 13.1 Resposta de eletroatuação para a amostra F1:PEGDA 7.

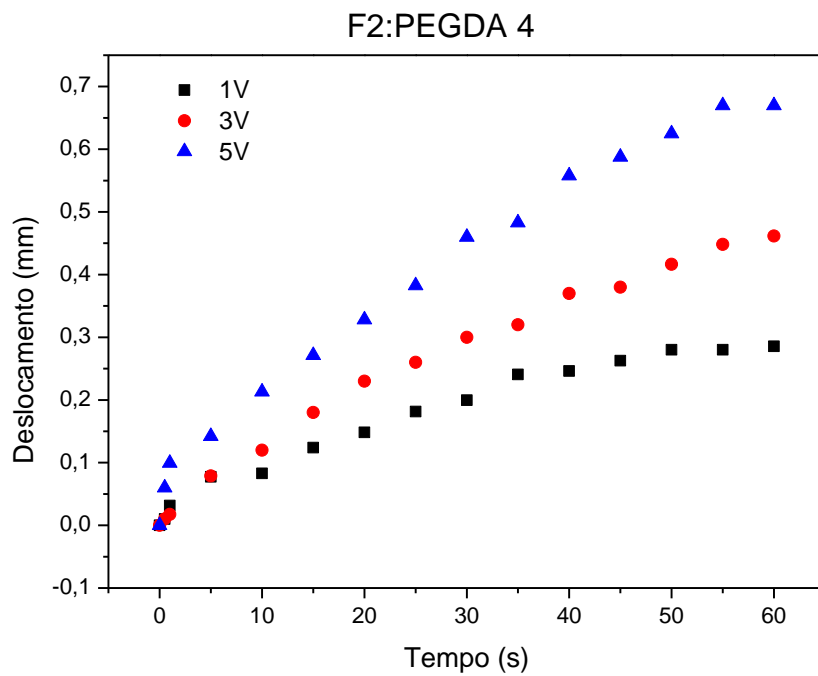


Figura 13.2 Resposta de eletroatuação para a amostra F2:PEGDA 4.

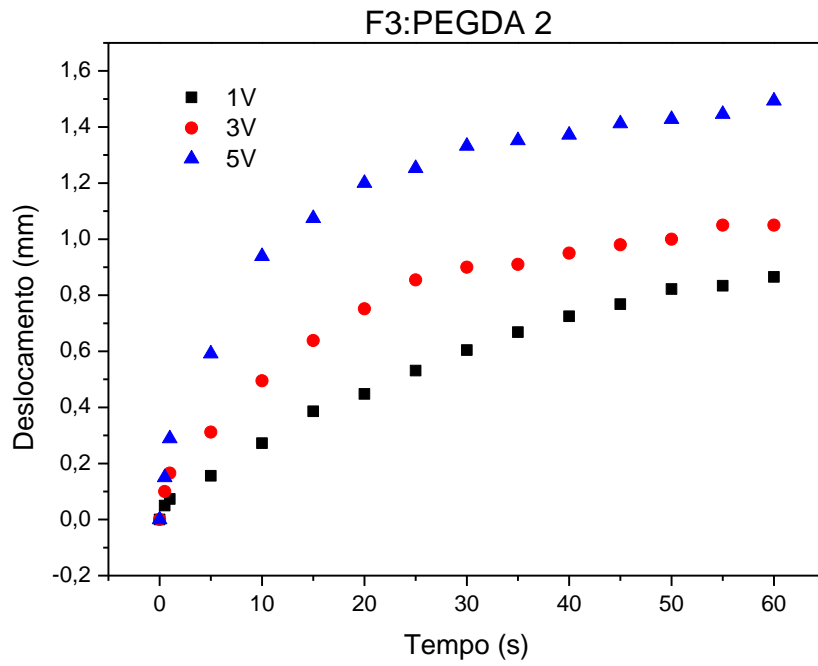


Figura 13.3 Resposta de eletroatuação para a amostra F3:PEGDA 2.

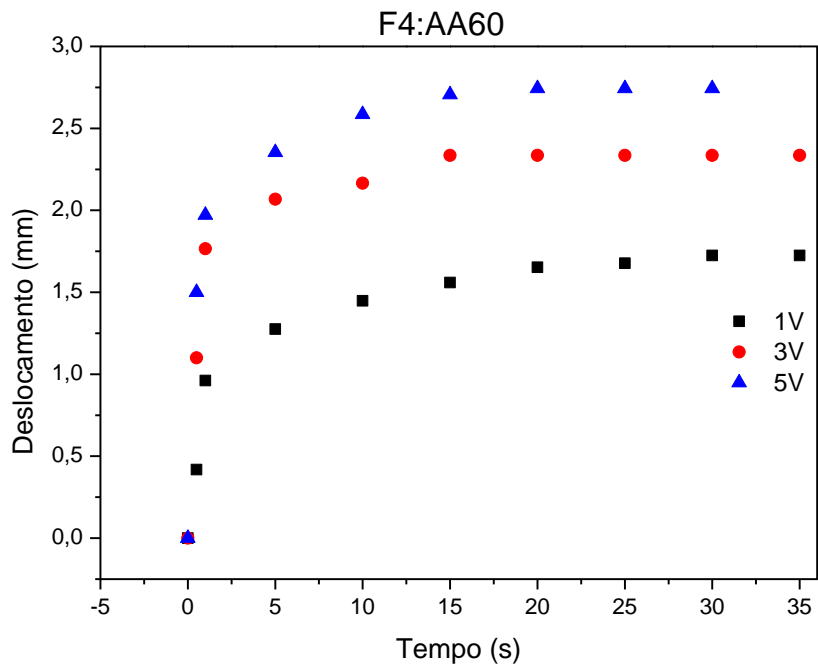


Figura 13.4 Resposta de eletroatuação para a amostra F4:AA60.

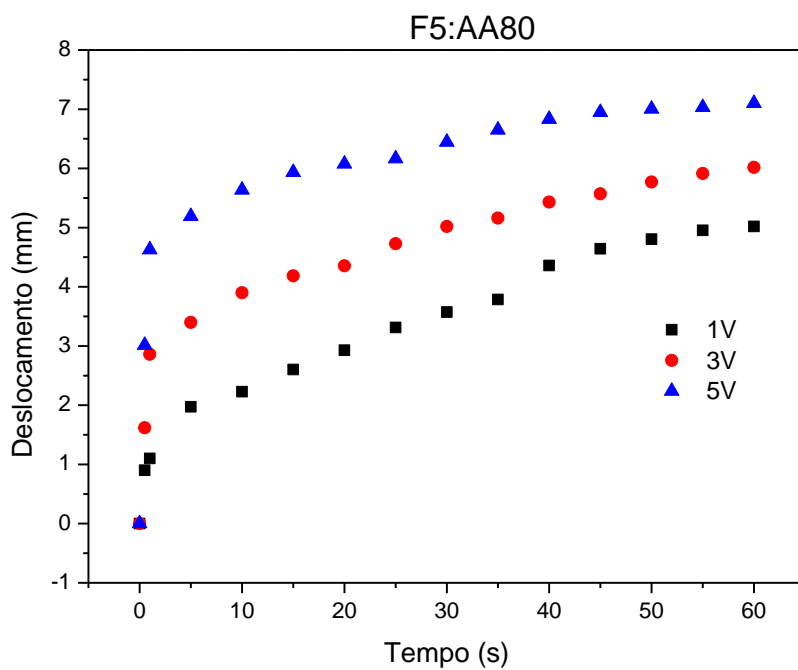


Figura 13.5 Resposta de eletroatuação para a amostra F4:AA80.

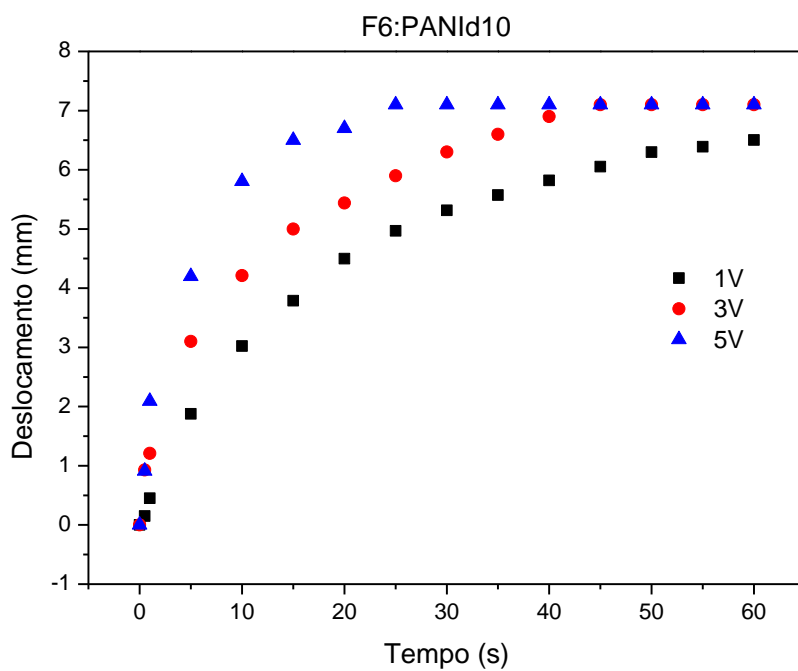


Figura 13.6 Resposta de eletroatuação para a amostra F6:PANI d10

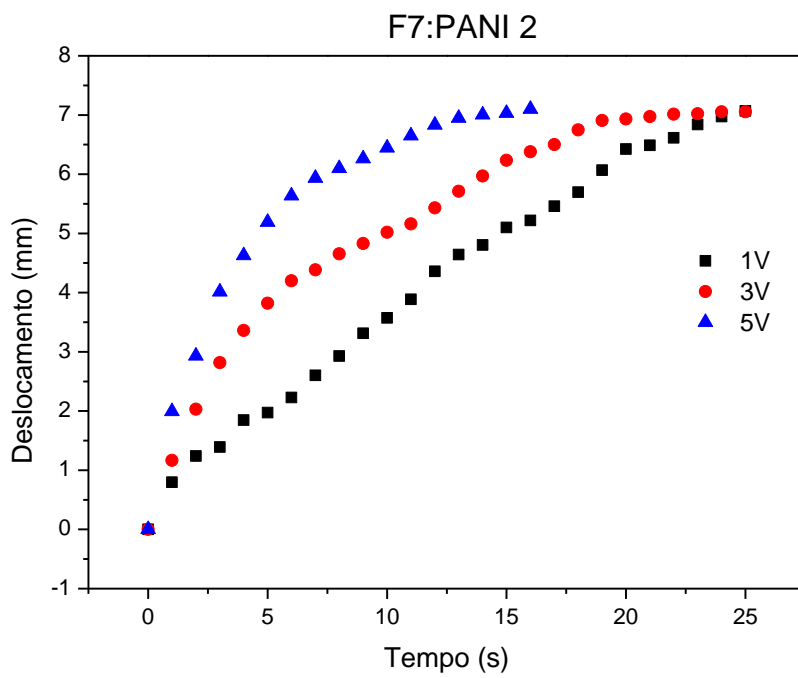


Figura 13.7 Resposta de eletroatuação para a amostra F7:PANI2

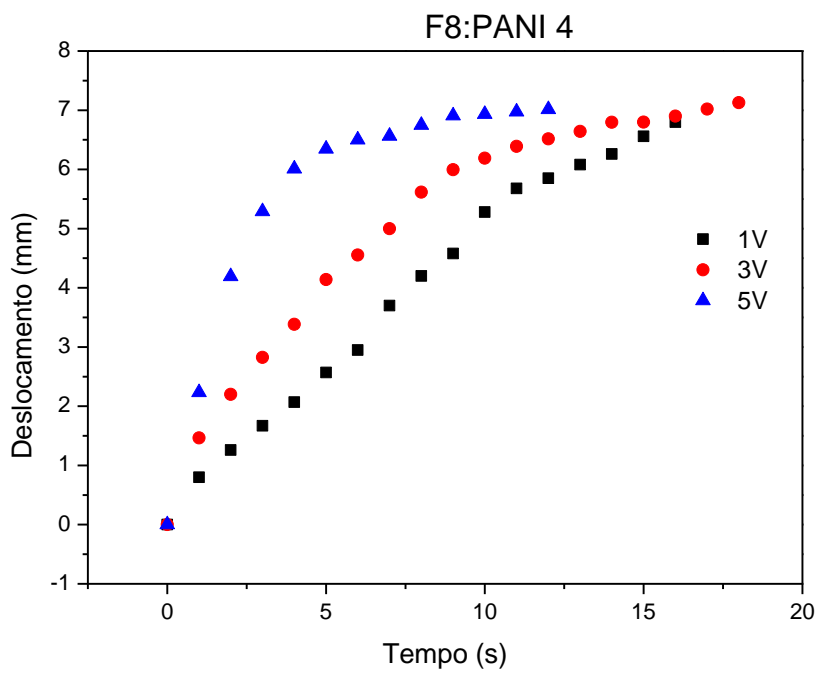


Figura 13.8 Resposta de eletroatuação para a amostra F7:PANI4

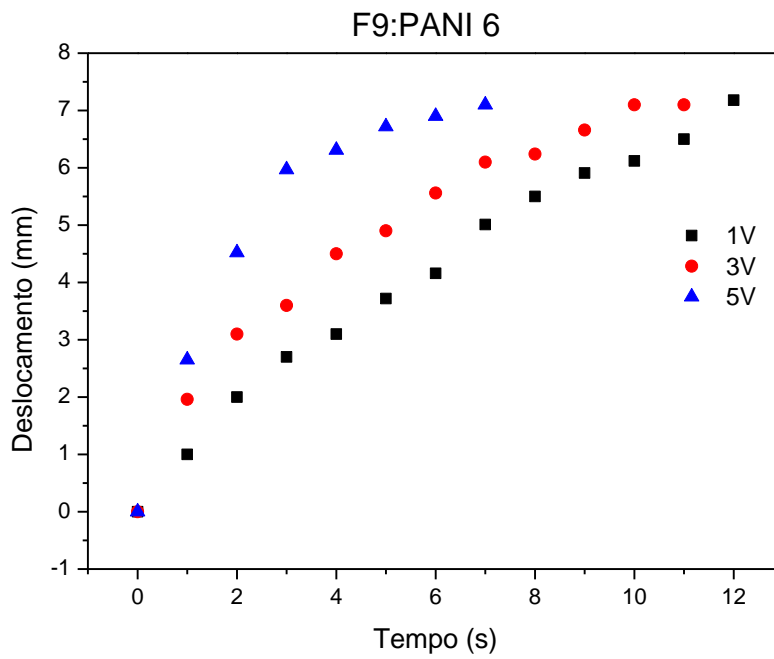


Figura 13.9 Resposta de eletroatuação para a amostra F7:PANI6

14. ANEXO C

Neste anexo estão recolhidos os gráficos de deslocamento em função do tempo para todas as amostras de mantas nas tensões de 1V, 3V e 5V .

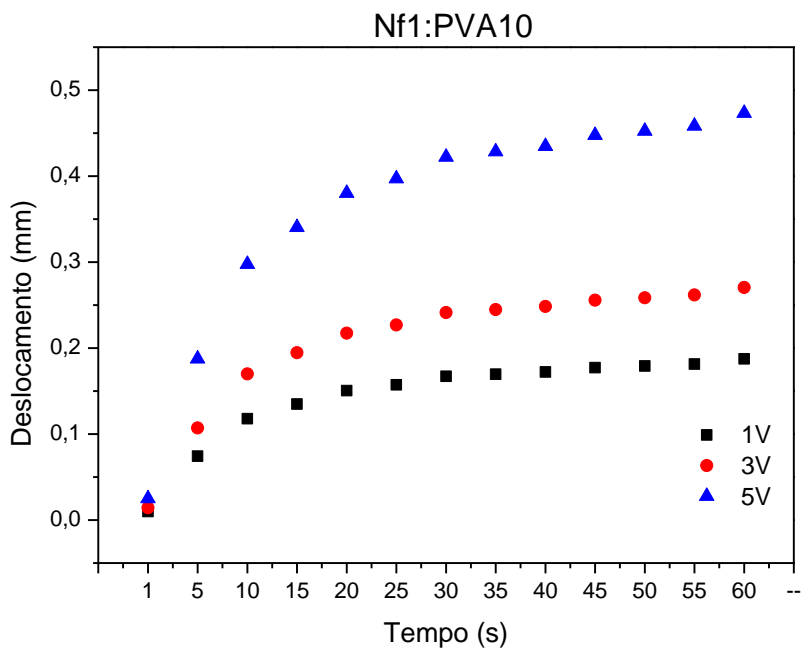


Figura 14.1 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf1:PVA10

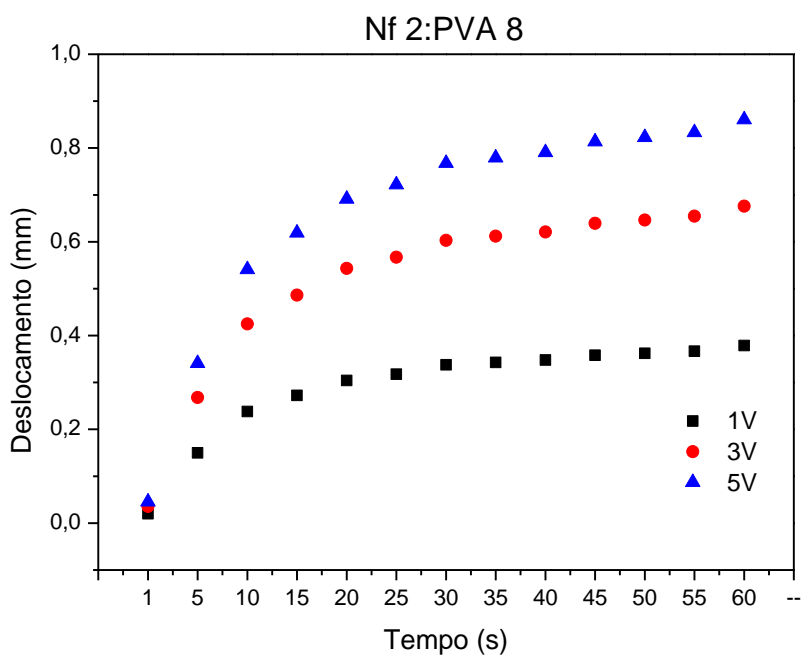


Figura 14.2 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf2:PVA8

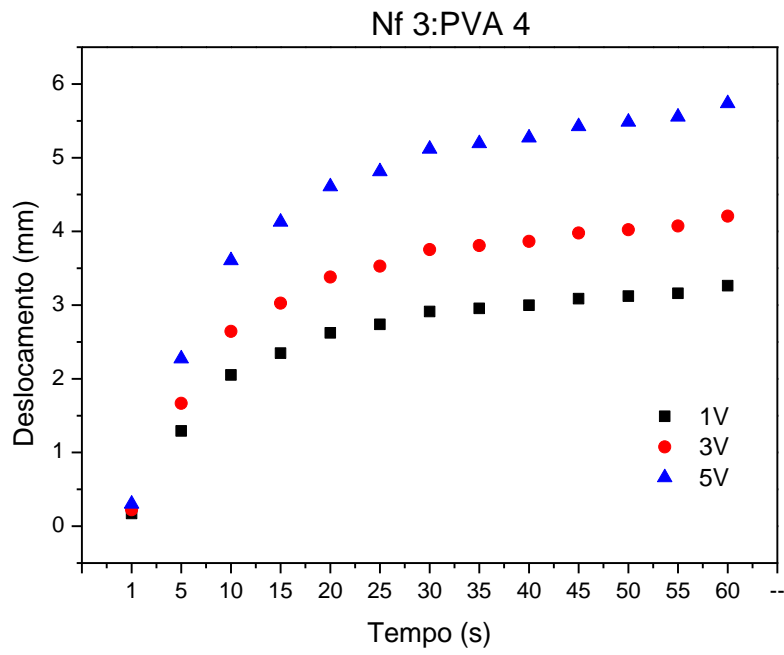


Figura 14.3 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf3:PVA4

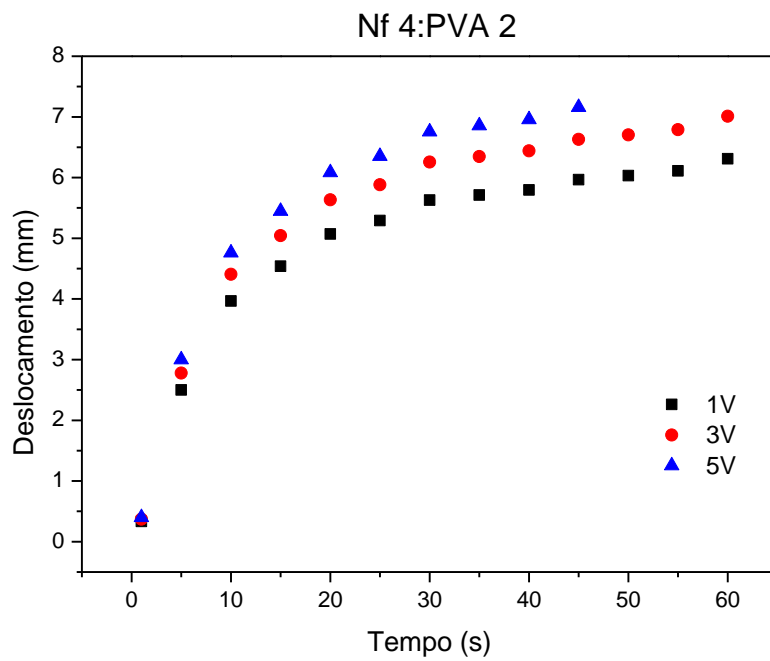


Figura 14.4 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf4:PVA2

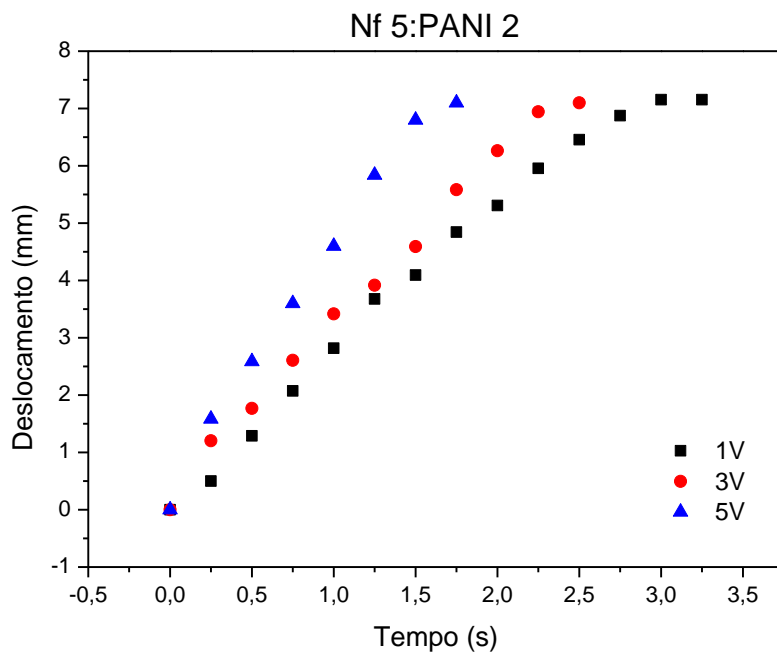


Figura 14.5 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf5:PANI2

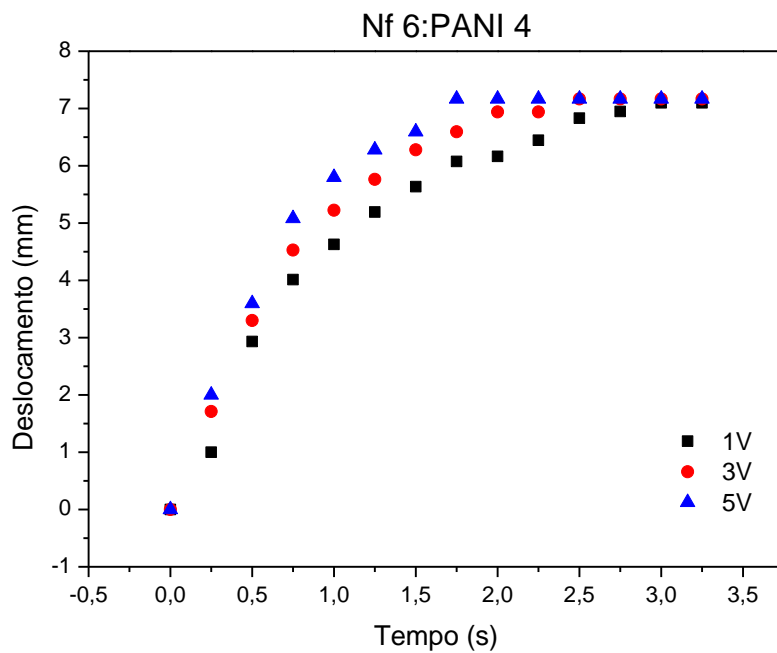


Figura 14.6 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf6:PANI4

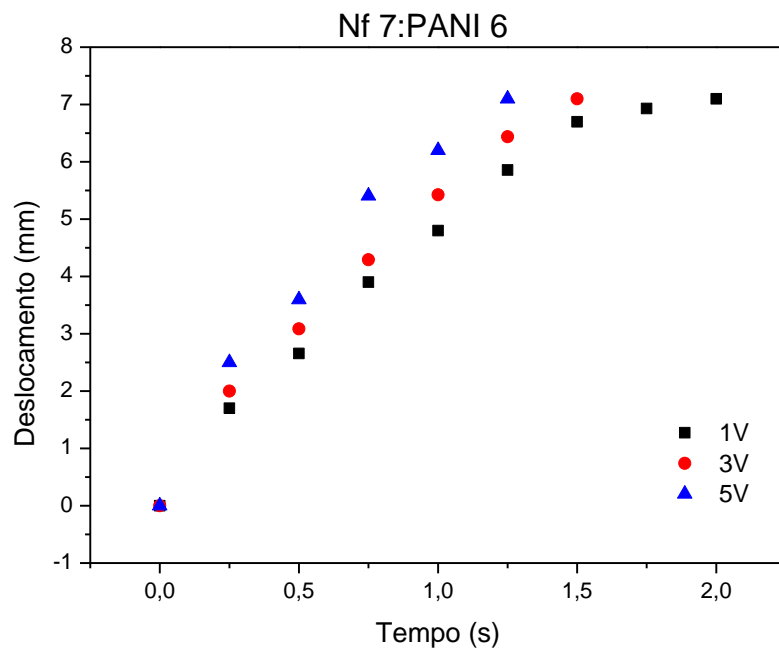


Figura 14.7 Resposta de eletroatuação para a amostra Nf7:PANI6

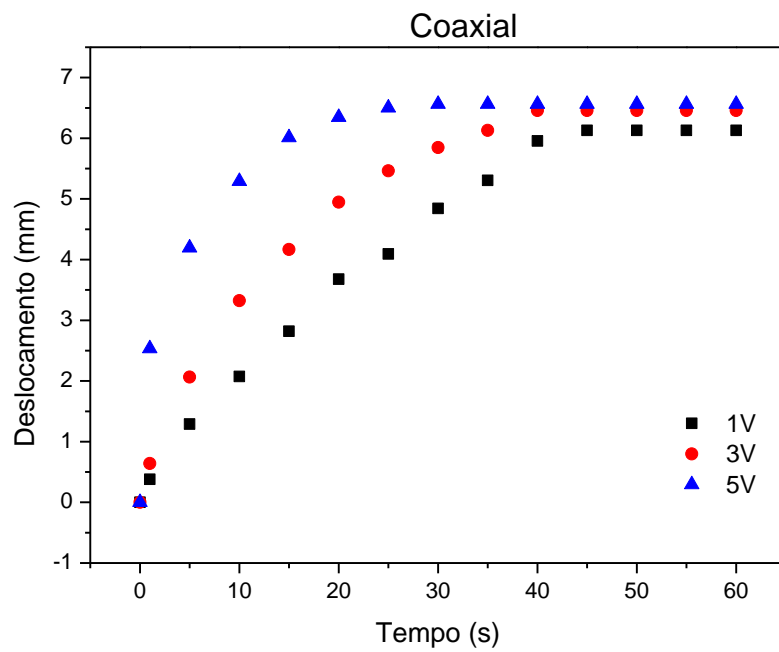


Figura 14.8 Resposta de eletroatuação para a amostra Coaxial

15. ANEXO D

Neste anexo estão recolhidas as imagens de nc-AFM das mantas, avaliadas secas e em água bem como os gráficos de distribuição dos diâmetros das mesmas.

Nf1:PVA10

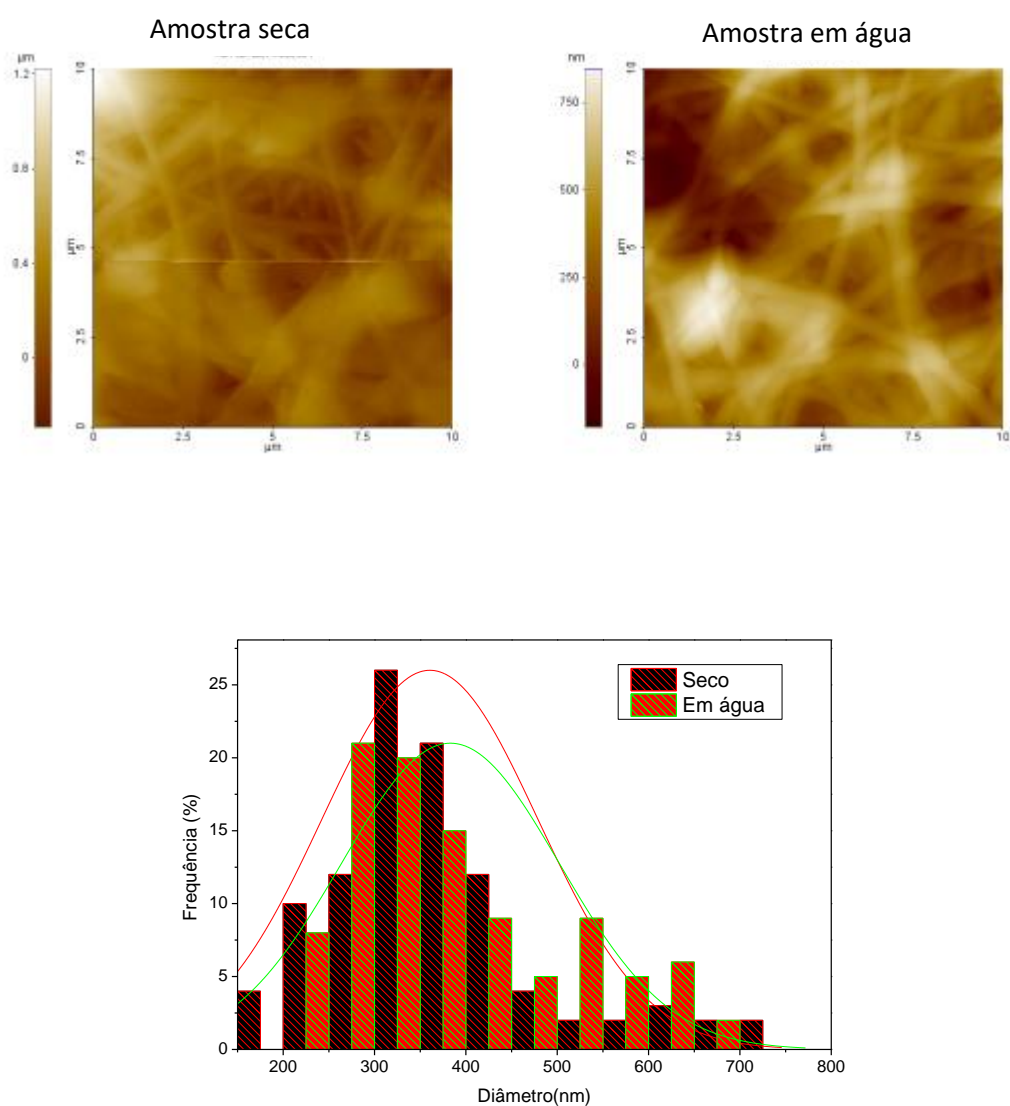


Figura 15.1 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf1:PVA10 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Nf 2:PVA 8

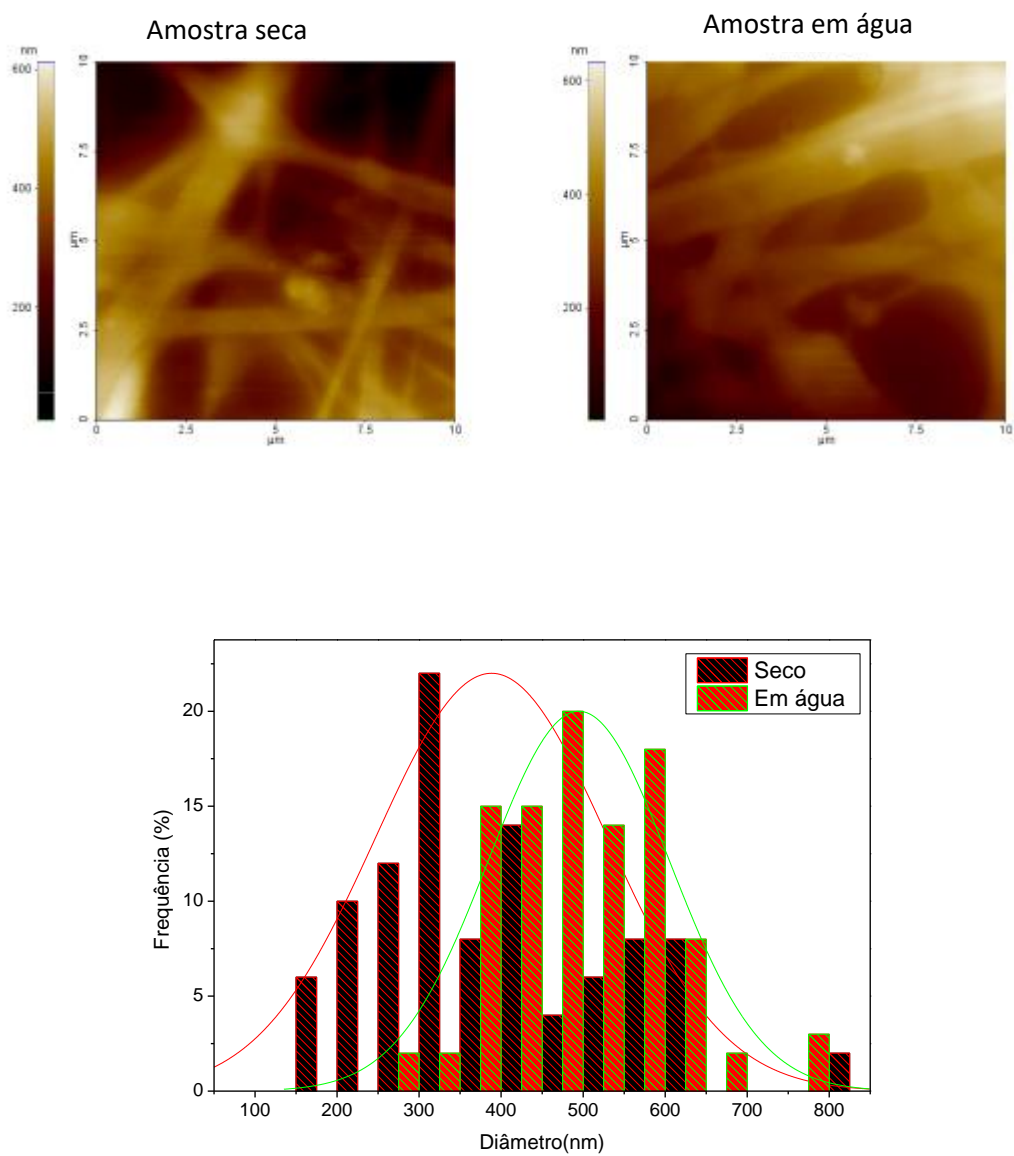


Figura 15.2 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf2:PVA8 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Nf 3:PVA 4

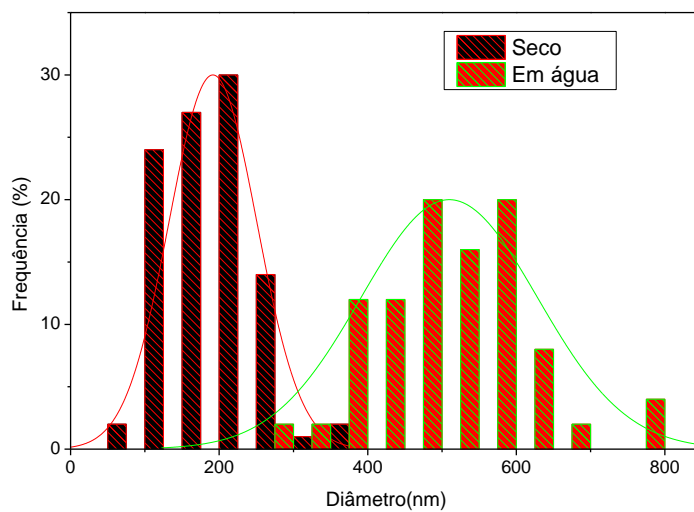
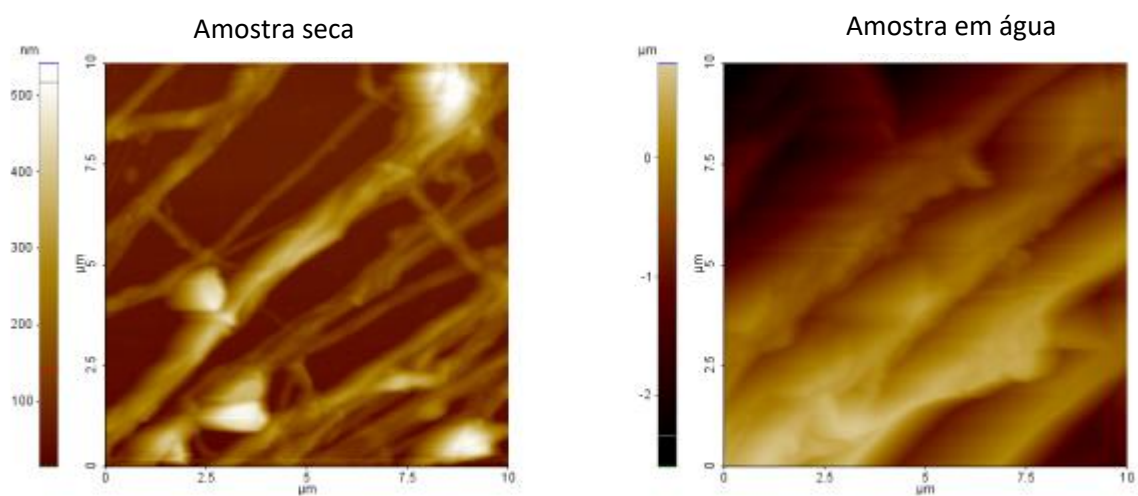


Figura 15.3 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf3:PVA 4 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Nf 4:PVA 2

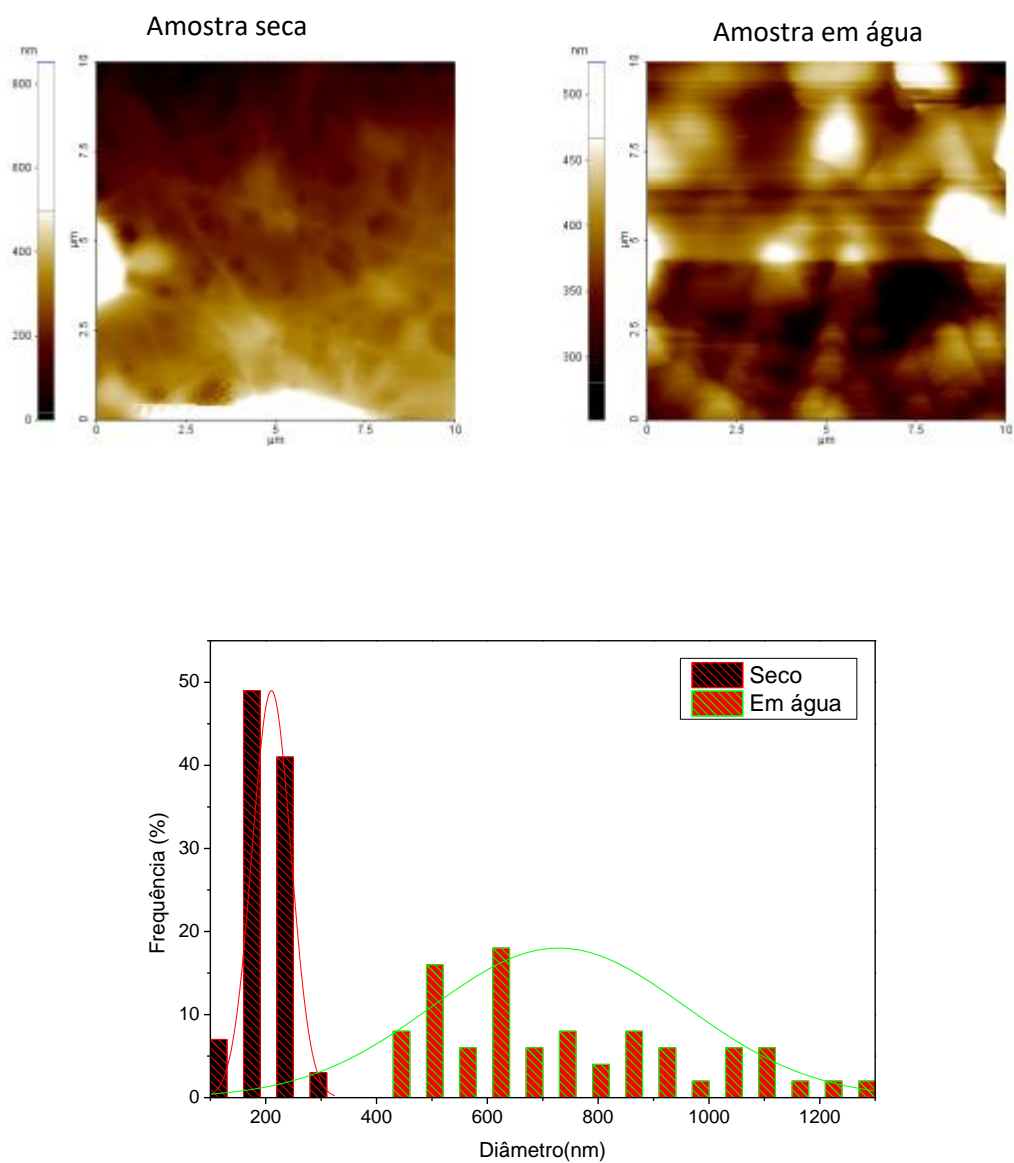


Figura 15.4 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf4:PVA2 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Nf 5:PANI 2

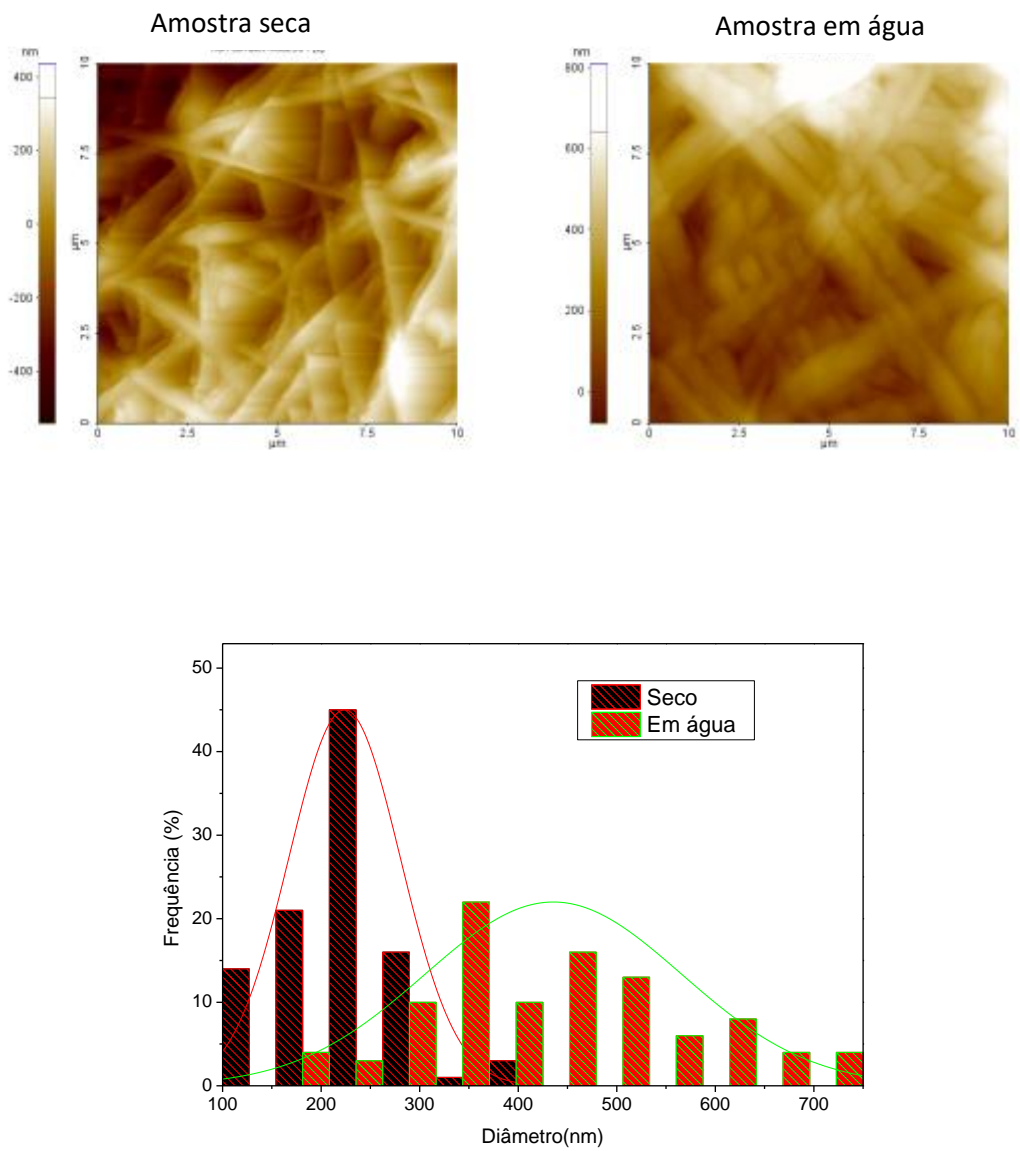


Figura 15.5 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf5:PANI2 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Nf 6:PANI 4

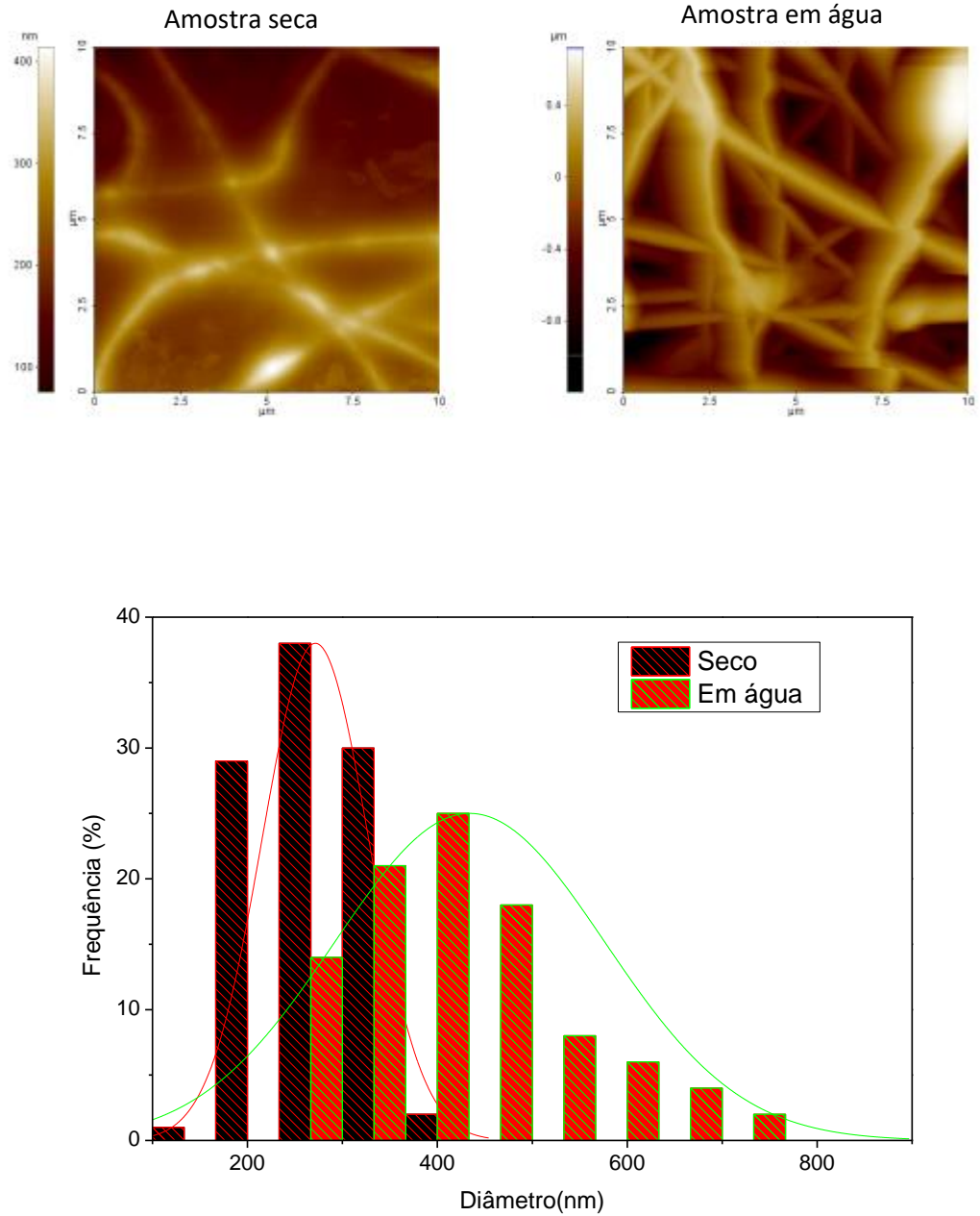


Figura 15.6 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf5:PANI4 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Nf 7:PANI 6

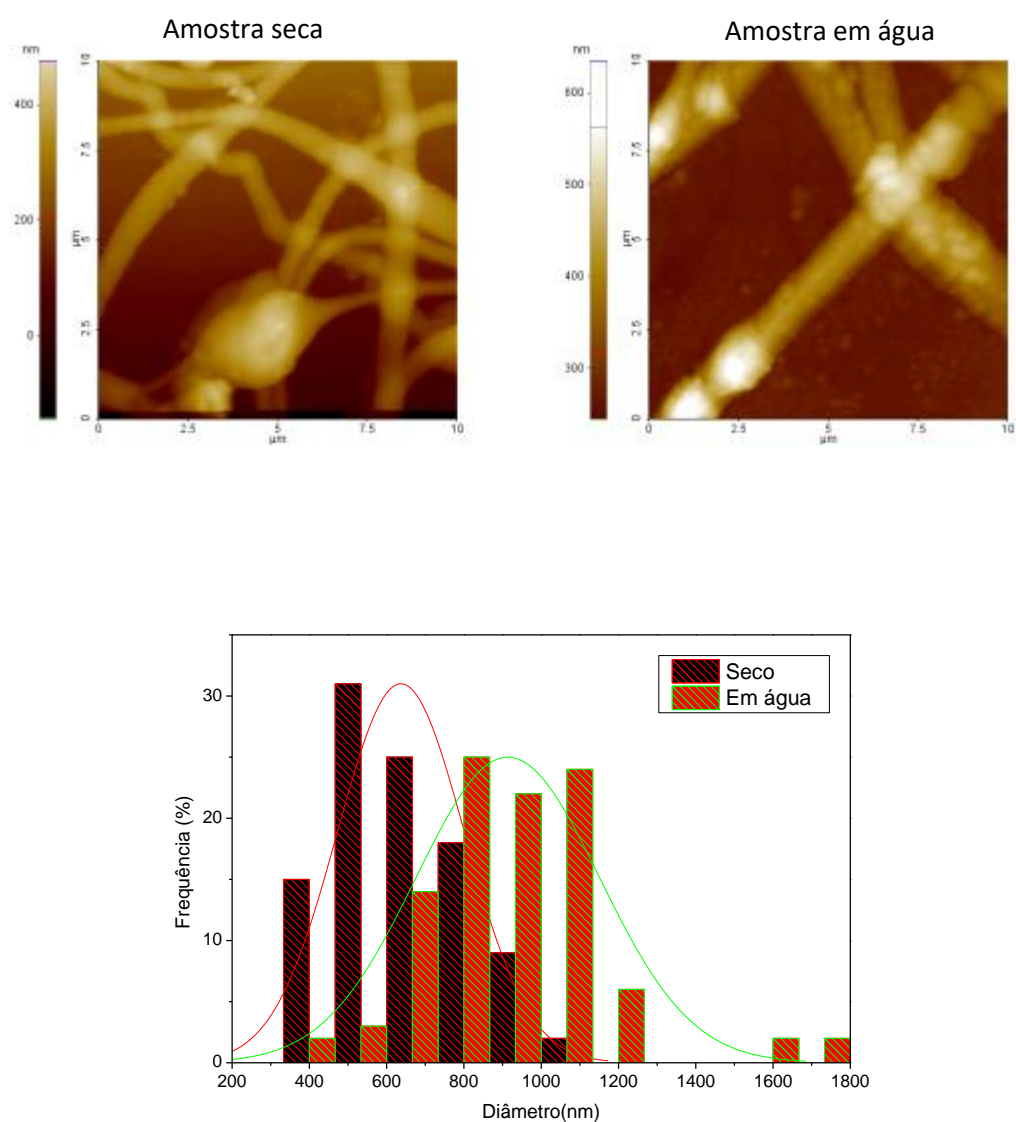


Figura 15.7 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Nf7:PANI6 e sua respectiva distribuição de diâmetros.

Coaxial

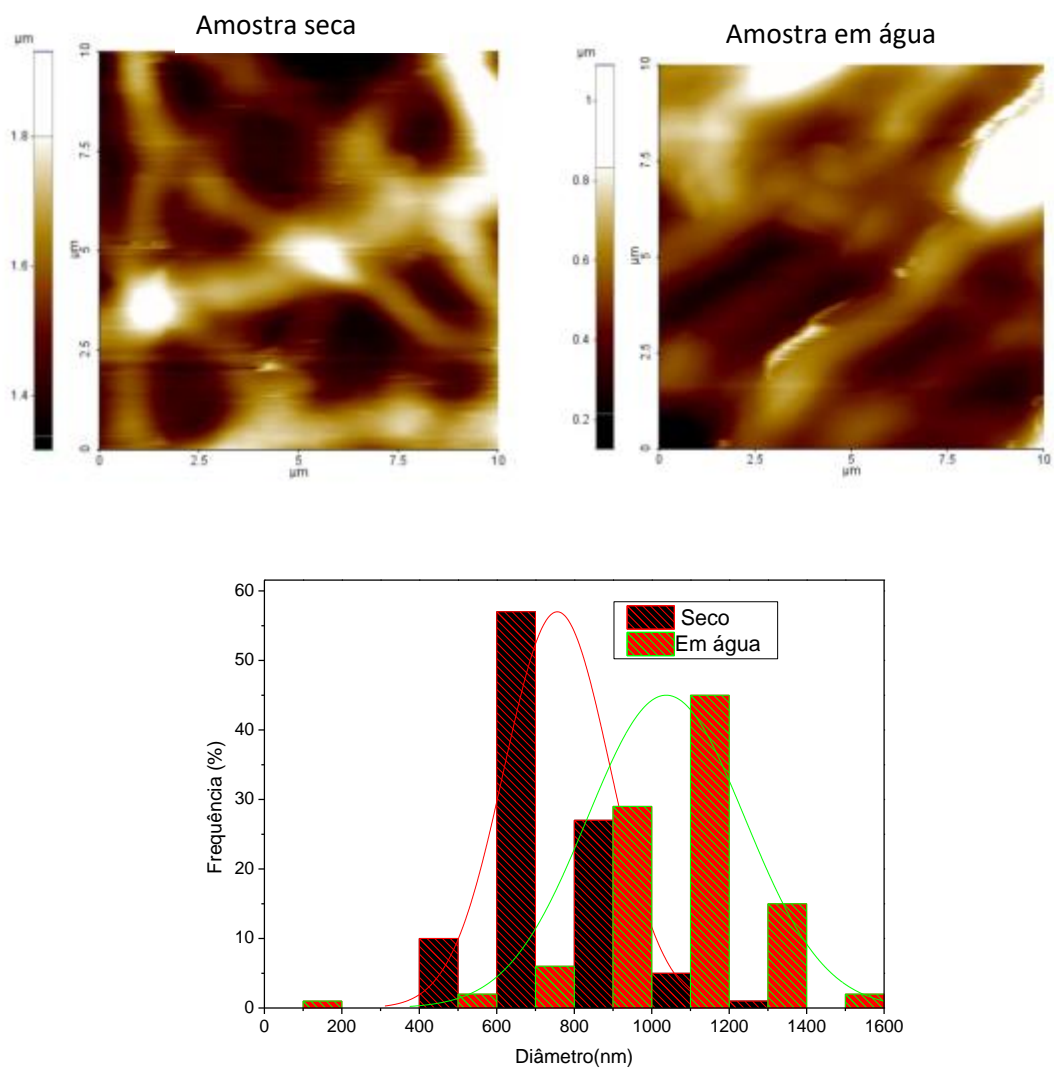


Figura 15.8 Imagens de nc-AFM seca e em água para a amostra Coaxial e sua respectiva distribuição de diâmetros.