

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

"Novo Hidrogel eletro, pH e termoresponsivo para aplicações em Músculos Artificiais e Atuadores"

Aluno: Lívio Bruno Jacques da Silva

Orientador: Professor Rodrigo Oréfice

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Lívio Bruno Jacques da Silva

**“Novo Hidrogel eletro, pH e
termoresponsivo para aplicações
em Músculos Artificiais e
Atuadores”**

**Tese de Doutorado apresentada ao curso de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica
e de Minas da Universidade Federal de
Minas Gerais**

Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais

Orientador: Professor Rodrigo Oréfice

**Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2007**

*À Fernanda minha amada,
dedico essa obra. E ao amigo
Fábio que nos dias da redação
desse trabalho nos deixou, e
hoje está nos braços do Pai.*

Agradecimentos

- X[©] Ao meu orientador Rodrigo por toda a instrução, criatividade e apoio na conclusão desse trabalho.
- X[©] Ao pessoal do laboratório que me presentearam com muita amizade, companheirismo, solidariedade, preocupação, brincadeiras nas horas certas e erradas.
- X[©] Ao pessoal da Caverna que mesmo não entendendo nada sempre perguntaram e torceram pelo sucesso do trabalho.
- X[©] E a qualquer um que acha que merece ser homenageado com esse trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	8
CAPITULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 Os HIDROGÉIS	9
3.1.1 <i>A mudança de forma dos hidrogéis e sua aplicação como músculos artificiais.</i>	19
3.2 Os POLÍMEROS CONDUTORES	22
3.2.1 <i>Polímeros condutores como músculos artificiais.</i>	38
3.3 BLENDA DE POLÍMEROS	43
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA	50
4.1 REAGENTES	50
4.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS	50
4.2.1 <i>Síntese do copolímero poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico).</i>	50
4.2.2 <i>Síntese da polianilina.</i>	53
4.3 CARACTERIZAÇÕES	55
4.3.1 <i>Determinação da expansão mássica.</i>	55
4.3.2 <i>Espectroscopia na região do infravermelho.</i>	56
4.3.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura.</i>	56
4.3.4 <i>Medidas de Condutividade</i>	56
4.4 ANÁLISE DINÂMICA DO MATERIAL EM SUA EXPANSÃO E CONTRAÇÃO SOB TENSÃO DE CORRENTE CONTÍNUA	57
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 – SÍNTESE DOS POLÍMEROS.....	61
5.2 CARACTERIZAÇÕES	63
5.2.1 <i>Variação de expansão mássica e volumétrica</i>	63
5.2.2 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho.</i>	73
5.2.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura.</i>	80
5.2.4 <i>Medidas de condutividade pelo método de quatro pontas.</i>	86
5.3 EFEITO DA TENSÃO DE CORRENTE CONTÍNUA NA EXPANSÃO E CONTRAÇÃO DOS HIDROGÉIS CONDUTORES.....	87
5.3.1 <i>Análise da composição dos materiais.</i>	88
5.3.2 <i>Análise do material segundo a composição do meio.</i>	109
5.3.3 <i>Análise da contração através da distância entre os eletrodos.</i>	120
CAPITULO 6 – CONCLUSÕES.....	123
CAPITULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
ANEXO 1.....	134
ANEXO 2.....	135

Índice de Figuras

Figura 1. 1 – Ilustração de célula eletrolítica usando o material proposto formado por hidrogel + polianilina ligado aos eletrodos e em solução iônica sob a influência de tensão de corrente contínua, pH e temperatura do meio.....	7
Figura 3. 1 - Vários tipos de estrutura dos hidrogéis. A) Formato de rede ideal. B) Rede com junções multifuncionais. (C) Emaranhado ou entrelaçamento físico. D) Funcionalidade não reagida. E) Rede em forma de ‘looping’	11
Figura 3. 2 - A foto mostra um hidrogel carregado com água absorvida e uma outra amostra do mesmo material seco.....	13
Figura 3. 3 - Representação da estrutura plana da unidade de repetição dos monômeros do N- isopropil acrilamida, ácido acrílico e polietilenoglicol diacrilato.....	20
Figura 3. 4 - a) Um polímero conjugado com ligações σ e π na sua estrutura. b) Com a aproximação de um ânion sua ligação π é quebrada e um de seus elétrons se emparelha com o ânion. c) A seguir, outros anions fazem o mesmo. d) Os elétrons desemparelhados formam novas ligações duplas enquanto a cadeia carrega em sua estrutura uma série de cargas livres que serão o meio de condução.....	25
Figura 3. 5 - Estrutura química de alguns polímeros condutores mais comuns.....	25
Figura 3. 6 – Classificação dos materiais pela descrição de suas bandas de energia. Os Isolantes possuem um gap maior de energia geralmente acima de 3ev. Os semicondutores possuem um gap de energia menor em torno de 1ev. Nos materiais condutores as bandas se superpõem não havendo nível energético proibido.....	26
Figura 3. 7 – Ilustração na mudança de conformação e disposição dos átomos em uma rede devido à presença de um elétron desemparelhado. A distorção na rede é provocada pelas interações eletrostáticas e também devido à interação do elétron desemparelhado com os as vibrações do reticulado (fônons).....	27
Figura 3. 8 – O elétron é espalhado de K' para K e tanto pode emitir (a) quanto absorver (b) um fônon, conservando o número de onda. Em (c) ilustra o processo que ocorre em (a) e (b) considerando que o fônon passa o tempo fazendo um par virtual elétron-lacuna. Esse elétron com sua nuvem virtual de fônons é que chamamos de polaron.....	28
Figura 3. 9 - Diagrama mostrando os mecanismos de transferência de elétrons por tunelamento, e por hopping ou tunelamento quântico assistido por fônons.....	29
Figura 3. 10 – Após a distorção das cadeias, a formação de um polaron criou mais um nível de energia permitido, diminuindo, portanto, o gap de energia entre as duas bandas e tornando o material mais condutor.....	30
Figura 3. 11 - Níveis redox da polianilina.....	31
Figura 3. 12 – O íon (Cl^-) leva a formação de polarons que refletirá nas bandas de energia. Essa interação também distorce a conformação espacial da cadeia polimérica.....	34
Figura 3. 13 – Esquema da disposição de cadeia em polímeros semicristalinos não homogêneos com partes amorfas conjugadas.....	35
Figura 3. 14 – Difratoograma da base de esmeraldina com proporção iniciador / monômero de 1:1. Pode-se observar os picos correspondentes a fase semicristalina como também uma parte amorfa à esquerda.....	36
Figura 3. 15 – Ilustração do processo de expansão e contração de um polímero ao oxidar-se ou reduzir-se em um meio eletrolítico. Outros parâmetros além da mudança de volume são demonstrados na figura.....	39

Figura 3. 16 – Ilustração da dinâmica que a dupla camada formada pelo polímero condutor e a camada adesiva fazem ao acontecer à redução do polímero (sentido horário) e a sua oxidação (sentido anti-horário). O contra eletrodo é de prata.....	41
Figura 3. 17 – Ilustração dos seis modos básicos de se ligar dois ou mais polímeros. (a) Blenda – Constitui-se de um mistura mecânica, mas sem ligação química. (b) Grafitação ou Enxertia – É constituída por uma cadeia polimérica ligada covalentemente à cadeia principal. (c) Copolímero em bloco – É constituído por vários blocos de polímeros ligados seqüencialmente com ligações covalentes. (d) Rede polimérica semi-interpenetrante – é constituída por um emaranhado de cadeias sendo que uma delas possui ligações cruzadas. (e) Redes poliméricas interpenetrantes – são duas ou mais cadeias poliméricas que possuem ligações cruzadas, mas não possuem ligações químicas entre si. (f) Copolímero tipo AB com ligações cruzadas – constituem-se em blocos de polímero ligados de uma maneira que um deles serve de ligação cruzada para o outro, formando uma rede.....	44
Figura 3. 18 – Disposição química ilustrativa dos monômeros na rede NIPA – N isopropil acrilamida, AAc – ácido acrílico e o PEGDA - polietilenoglicol diacrilato como agente reticulante.....	46
Figura 3. 19 – Ilustração da polimerização da anilina em meio à rede do hidrogel poli(NIPA-co-AAc).....	47
Figura 3. 20 – Eletromicrografia obtida através da mistura Pani-PHEMA com aumento de 2000 vezes. À direita: mistura com a proporção de 80% de PHEMA e 20% de Pani. À esquerda: a proporção é de 50-50%.....	49
Figura 4. 1 – Foto da separação de fase ocorrida devido a falta de neutralização do AAc. O ácido acrílico é o polímero mais transparente na parte de cima do conjunto.....	51
Figura 4. 2 – Amostras de poli(NIPA-co-AAc) contendo em massa (A) 0%, (B) 11,11% e (C) 20% de anilina. Pode-se perceber a oxidação da anilina (a tendência para a cor marrom) devido à irradiação com radiação ultravioleta.....	54
Figura 4. 3 – Sistema de reação sob fluxo constante de nitrogênio.....	55
Figura 4. 4 – Ilustração do sistema para monitoração da contração e expansão.....	58
Figura 4. 5 – Ilustração do circuito eletrônico do sistema de testes.....	59
Figura 4. 6 - Montagem para a medição da distância entre garras. O paquímetro digital está alinhado com a distância entre as garras (seta verde).....	60
Figura 5. 1 – Amostras de hidrogel carregadas de anilina em solução de persulfato de amônio. A anilina começa a ser polimerizada tornando verde a superfície do hidrogel.....	62
Figura 5. 2 – As fotos mostram a reação de polimerização da anilina no material. Pode-se perceber que a polianilina (verde) vai avançando sobre o material até envolvê-lo completamente.....	63
Figura 5. 3 – Curvas de expansão do copolímero com várias quantidades de PEGDA em pH 7.....	64
Figura 5. 4 – Curvas da cinética de expansão em pH 2 das amostras contendo 8%, 10%, e 20% de PEGDA, sendo que a amostra de 8% possui também 16,7% de Pani.....	65
Figura 5. 5 – Curvas da cinética de expansão em pH 10 das amostras contendo 8%, 10%, e 20% de PEGDA, sendo que a amostra de 8% possui 16,7% de Pani.....	66
Figura 5. 6 – Curva da cinética de expansão na amostra de 10% de PEGDA com pHs 2, 7, e 10.....	67
Figura 5. 7 Variação de volume das amostras contendo PEGDA 20%, 10% e 8% com 16,7% de Pani.....	68

Figura 5. 8 – Curva mostrando a contração do material segundo a temperatura (pH 7). NIPA (70%), AAc (20%) e PEGDA (10%).....	69
Figura 5. 9 – Ensaio de Yoo et al. em copolímero poli(NIPA-co-AAc) em várias temperaturas com várias quantidades de AAc e com etileno glicol dimetacrilato como reticulante.....	70
Figura 5. 10 – Ensaio mostrando o conteúdo de água retida no polímero na faixa de temperatura de 2°C a 45°C.....	71
Figura 5. 11 – Curva mostrando a quantidade água dentro da amostra com 16,7% (amostra 14 Tabela 4.1) de polianilina a medida que a temperatura aumenta.....	73
Figura 5. 12 – Espectro de FTIR das amostras secas de 1 a 3 e 5 da Tabela 4.1. Elas consistem no NIPA puro, 0% a 40% de ácido acrílico sem ligações cruzadas.....	74
Figura 5. 13 – Espectros de FTIR mostrados na Figura 5.12 na região entre 4000 a 2800 cm-1.....	75
Figura 5. 14 – Espectros de FTIR mostrados na Figura 5.12 na região entre 1800 cm-1 a 650 cm-1.....	76
Figura 5. 15 – Espectros de FTIR contendo a variação do reticulante PEGDA nas cadeias do poli(NIPA-co-AAc).....	77
Figura 5. 16 – Espectro do agente reticulante PEGDA, do copolímero sem reticulante e com reticulante incorporado.....	77
Figura 5. 17 FTIR do copolímero poli(NIPA-co-AAc) mostrando a incorporação da Pani em suas cadeias.....	79
Figura 5. 18 – Fotomicrografia da superfície natural (200X) do PNIPA (A) (puro sem ligações cruzadas) e da superfície natural do PAAc (B) (puro sem ligações cruzadas). O comportamento muito frágil do PNIPA é um dos motivos de sua combinação de com PAAc.....	80
Figura 5. 19 – Fotomicrografia do copolímero poli(NIPA-co-AAc) com 20% de AAc. As fotos A e C (3000 X) são da superfície natural e as fotos B (200X) e D (1000) são da superfície de fratura.....	81
Figura 5. 20 - Fotomicrografia da superfície natural do copolímero poli(NIPA-co-AAc) com o agente reticulante PEGDA em sua estrutura, (A) 200X, (B) 1000X, (C) 3000X. A composição da mistura é NIPA (70%), AAc (25%) e PEGDA (5%).....	82
Figura 5. 21 – Fotomicrografia mostrando a incorporação da polianilina (20% em peso) no sistema formado pelo copolímero poli(NIPA-co-AAc) reticulado pelo PEGDA. Todas as imagens são da superfície de fratura. As fotos A, B, C, D, tem o aumento de 1000X, 3000X, 8000X e 10000X respectivamente. A proporção dos componentes da mistura é: NIPA 56%, AAc 16%, PEGDA 8% e Pani 20%.....	83
Figura 5. 22 – Fotos da superfície de fratura da amostra com Pani 20% (a mesma da figura anterior) e com 11,1% de Pani, ambas com aumento de 10.000X.....	84
Figura 5. 23 – Fotomicrografia da superfície de fratura de amostras do material contendo Pani nas quantidades de 23,1% (A), 20% (B), e 11,1% (C). A foto D é a imagem de superfície natural da amostra (C). Todas as fotos mostram um aumento de 3000X.....	85
Figura 5. 24 – Curva mostrando a variação de condutividade das amostras em relação à quantidade de Pani no material.....	86
Figura 5. 25 – Relação da variação de força pela temperatura do copolímero (70% NIPA + 20%AAc + 10% PEGDA) sem Pani. As curvas representam um ensaio com a tensão elétrica gerando calor sobre a amostra, e a outra com a água aquecida externamente sendo derramada sobre o polímero.....	89

Figura 5. 26 – A influência da tensão elétrica em Volts sobre a temperatura na superfície da amostra no decorrer do tempo. O ensaio foi feito em polaridade direta com amostra de 20% de Pani em peso em solução de HCl 1 molar.....	90
Figura 5. 27 – Valores das temperaturas alcançadas pela mesma amostra em tensões diferentes em um intervalo de 2 min e 20 segundos.....	92
Figura 5. 28 – Ensaio em polarização direta com 7,5 V de amostra contendo 20% de Pani e outra com 0% de Pani.....	93
Figura 5. 29 – Teste da variação da Força (mN) com o Tempo (s) de amostra com 20% de Pani em solução HCl 1 molar. Nos primeiros 35 segundos a tensão era de 7,5V polaridade direta, depois a polaridade foi invertida até o final do ensaio.....	94
Figura 5. 30 – Curva Temperatura x Tempo de amostra com 20% de Pani em solução HCl 1 molar. Nos primeiros 35 segundos a tensão era de 7,5V polaridade direta, depois a polaridade foi invertida até o final do ensaio.....	95
Figura 5. 31 – Ilustração do comportamento do material tendo sítios de Pani (verde) ao se expandir. O caminho médio entre uma região condutora e outra (seta vermelha) se torna maior assim a condutividade cai. As setas azuis mostram que esse processo é reversível.....	97
Figura 5. 32 – Ensaio de avaliação da temperatura x tempo conduzido com polarização direta de 6V com uma inversão de polaridade em 90 segundos e novamente polarizado diretamente com 7,5V e depois desligado.....	98
Figura 5. 33 – Variação da força através do tempo no mesmo ensaio da Figura 5. 32 (curva azul). Aproximadamente 4 minutos depois da energia desligada a força de contração permanece a 85,94% da força máxima.....	99
Figura 5. 34 – Relação da Força e da Temperatura em relação ao tempo de amostra de anilina de 16,7% de Pani em HCl 0,25 molar, em polaridade inversa (7,5V). 101	101
Figura 5. 35 – Curvas da força em função do tempo em amostra com 23,1% de Pani sob tensão de 6Volts, polaridade direta (1) e inversa (2) em 2 minutos e 40 segundos de ensaio.....	102
Figura 5. 36 – Curva Força x Temperatura mostrando o ponto de mínimo em que o material deixou de se contrair e começou a se expandir.....	103
Figura 5. 37 Curva de variação da força e da temperatura em relação ao tempo das amostras do hidrogel com quantidades diferentes de Pani, sob 7,5V HCl 1 molar.....	104
Figura 5. 38 – Curvas da variação da corrente em relação ao tempo das amostras com 20%, 11,1%, 7% e 0% de Pani sob a tensão de 7,5 Volts polaridade direta em solução de HCl 1 molar.....	106
Figura 5. 39 – Relação entre temperatura, força e tempo com amostras que possuem a mesma concentração de Pani (20%), mas possuem pesos diferentes. O ensaio foi em tensão de 7,5 Volts em solução de HCl 1 molar polaridade direta.....	107
Figura 5. 40 – Foto micrografia de uma amostra com NIPA 56%, AAc 16%, PEGDA 8% e Pani 20%, antes (A - 1000X e C - 3000X) e depois (B - 1000X e D - 3000X) de ser usada nos testes de expansão e retração sob corrente contínua.....	109
Figura 5. 41 – Curva da relação Temperatura e Força x tempo indicando valores para várias concentrações da solução. O ensaio foi feito em 7,5V polaridade direta em uma amostra com 20% de Pani em peso.....	110
Figura 5. 42 – Níveis de corrente nos testes de amostras de 23% de Pani a 7,5V, em soluções de 1, 0,5 e 0,25 molar.....	112
Figura 5. 43 – Curva mostrando o comportamento da massa da amostra de 23% de Pani em solução LiClO ₄ 1 Molar em relação ao tempo com pontos de mudança em 99 segundos (inversão), 228(desliga), 430(religa – polaridade direta) e 519 (desliga).....	115

Figura 5. 44 – Comparação entre as curvas da amostra em HCl 0,25Molar 20%Pani 7,5Volts polarização direta e LiClO4 1Molar amostra 23,1% Pani 7,5volts polarização direta (0 a 99segundos).....	116
Figura 5. 45 – Gráfico da relação Temperatura x tempo no teste com amostra de 23% de Pani em solução 1 molar de LiClO4, 7,5 Volts.....	118
Figura 5. 46 – Sistema responsivo estimulado e autônomo oscilante segundo Yoshida.....	120
Figura 5. 47 – Ensaio da variação de distância entre garras e temperatura em relação ao tempo da amostra com 20% de Pani sob tensão de 4,5 Volts em solução de HCl 1 molar.....	121
Figura 5. 48 – Avaliação da temperatura e da distância entre garras no decorrer do tempo da amostra com 20% de Pani, sob tensão de 3Volts polaridade inversa nos primeiros 10 minutos e direta até os 16 minutos. O meio foi uma solução de HCl 1 molar.....	122

Resumo

Os músculos artificiais e atuadores fazem parte de um dos campos mais pesquisados na área de polímeros na atualidade. Eles têm potencial aplicação em várias áreas como liberador de fármacos, sensores, membranas seletivas, robótica e engenharia de tecidos. Este trabalho tem o objetivo de sintetizar e testar o hidrogel baseado na combinação do copolímero poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) com o polímero condutor polianilina para aplicação nessa área. O copolímero foi sintetizado por fotopolimerização, enquanto que a polianilina foi polimerizada posteriormente, dentro da estrutura do hidrogel pela oxidação da anilina em persulfato de amônia em meio ácido.

O hidrogel se mostrou íntegro e homogêneo com boa resistência mecânica aos vários processos de expansão e contração a que foi submetida. Além disso, o composto atingiu uma condutividade na ordem de 10^{-1} S/cm para concentrações de 20% e 23,1% de polianilina 2S/cm para a concentração de 35%.

Nos testes dinâmicos para avaliação da contração e expansão, o material demonstrou uma resposta rápida, inversão do movimento, estabilidade do nível e movimentos facilmente reproduzíveis. Tendo uma característica responsiva tripla este material apresentou sensibilidade à temperatura, ao pH e à corrente elétrica com polaridade inversa e direta proporcionando movimentos característicos para cada uma.

Nesses testes foram estudados vários parâmetros como proporção de polianilina no hidrogel, massa da amostra, tensão e corrente elétrica e concentração das soluções eletrolíticas com o intuito de descrever o desempenho do músculo artificial sob várias condições e determinar a força, a rapidez e a resposta desse material para as várias aplicações.

Em todos esses testes, o material apresentou resultados satisfatórios tornando-se uma opção atraente para uso de músculos artificiais de alto desempenho de origem polimérica.

Abstract

Artificial muscles and actuators are part of one of the most researched fields in the polymer area in the present time. They have potential applications in areas such as drug delivery, sensors, selective membranes, robotics and tissue engineering. This work has the objective to synthesize and to test the hydrogel composed of the copolymer poly(N-isopropyl acrylamide-co-acrylic acid) and polyaniline conducting polymer for applications in this area. The hydrogel copolymer was synthesized while polyaniline was polymerized later, inside of structure of hydrogel through the oxidation of aniline in ammonium persulfate in acid solution. The hydrogel showed complete and homogeneous structures with high mechanical strength capable of withstanding some processes of expansion and contraction. Moreover, the hydrogels showed a conductivity in the order of 10^{-1} S/cm for concentrations of 20% and 23,1% of polyaniline and 2 S/cm for 35%. In the dynamic tests employed for evaluation of contraction and expansion, the materials demonstrated a fast response, inversion of movement, easily reproducible stability of force levels and movements. Having a triple responsive characteristic, this material presented sensitivity to temperature, pH and electric current with inverse and direct polarity providing characteristic movements for each one. In these tests, some parameters had been studied as such the amount of polyaniline, mass of the sample, tension and electric current and concentration of the electrolytic solutions with intention to describe the performance of the artificial muscle under some conditions and to determine the forces, the velocity and the type of response of this muscle for some applications. In all these tests the materials presented satisfactory results becoming an attractive option to be used in formulations related to artificial muscles and actuators.

Capítulo 1 – Introdução

Os músculos artificiais são dispositivos geradores de movimento e força que, semelhantemente aos músculos naturais, podem ser controlados tanto com precisão e leveza quanto com rapidez e força. Cada vez mais a sociedade busca poupar-se de desempenhar tarefas que são repetitivas, pesadas ou fora do alcance de sua capacidade física, por isso ela tenta encontrar nos músculos artificiais sua porta de entrada para o controle de várias operações, bem como sua realização no mundo da automação.

Os músculos artificiais, portanto, representam uma das mais impressionantes fontes da eficácia da tecnologia no cotidiano, tendo aplicação em quase todas as áreas da indústria humana. Desde os brinquedos automatizados dos parques de diversões até o carrinho de uma impressora de jato de tinta.

Hoje, vivemos uma segunda etapa no desenvolvimento dessa tecnologia. Na primeira geração, a automação utilizava cilindros a óleo ou a ar comprimido movidos por motores elétricos para desempenhar suas tarefas automatizadas. Na atualidade, procura-se desenvolver músculos que, de certa forma, representam uma extensão do cérebro humano. Para isso, novos materiais tiveram que ser desenvolvidos, deixando para trás grandes motores e os longos cilindros de aço. Essa segunda geração da ciência da automação aposta em materiais mais delicados e precisos. Nesse ponto, aparecem os polímeros, que com sua versatilidade no processamento e sua capacidade de adaptação aos diversos meios de aplicação, prometem ligar o cérebro do homem tanto às tarefas mais inéditas no campo gigantesco das grandes indústrias quanto ao mundo pequeno da nanotecnologia.

Recentemente, os polímeros têm sido muito bem aceitos nessa área devido alguns problemas que os tradicionais meios de atuação e automação apresentam:

- Controle – Apesar de serem bastante usados nas aplicações industriais para grandes esforços, os cilindros tradicionais apresentam uma séria deficiência em operações que requerem controle de grande precisão. Mesmo sendo operados por comandos numéricos computadorizados, quando há a necessidade de repetição de movimentos com pequenas tolerâncias de desvios, esses sistemas deixam muito a desejar. Os polímeros, no entanto, pela sua constituição mais

flexível e moldável têm maiores chances de desempenhar movimentos sob um controle mais fino em aplicações mais precisas.

- Movimentos oscilatórios – Outra desvantagem dos músculos tradicionais são as oscilações que experimentam devido à própria oscilação de corrente elétrica no aparelho quanto à vibração de seus componentes durante o desempenho das funções. A eliminação dessas vibrações, além de ser difícil, é hoje imprescindível para atuação em movimentos que requerem alta precisão. Os polímeros têm potencial para essa área, pois possuem uma maior facilidade de atenuar vibrações e outros movimentos ‘parasitas’ que estão agregados ao movimento da atuação
- Alto consumo de corrente elétrica – Os atuadores convencionais exigem, como fonte motora, motores elétricos, bombas de óleo, compressores etc. Todos eles consomem muita energia. Quando funcionam como músculos artificiais, os polímeros consomem muito menos energia, além de operar em voltagens mais baixas (entre 1 a 15 Volts).
- Manutenção constante devido ao desgaste – Os atuadores feitos de materiais que se desgastam rapidamente precisam de peças de reposição e manutenções preventivas que oneram o seu custo. Os músculos artificiais à base de polímeros não necessitam de manutenção e são descartáveis, além de, quando produzido em série, terem um custo mais baixo.
- Processamento difícil quando a necessidade precisão – Para pequenas tarefas a necessidade de precisão é maior. Nesse sentido, a usinagem de peças bem como a montagem dos aparatos que utilizam os equipamentos tradicionais são muito problemáticas. Os polímeros, ao contrário, a cada dia que passa podem ser quimicamente nanoestruturados e por isso podem chegar à precisão que é invisível aos olhos humanos. Além disso, eles podem ser preparados *in situ*, através de reações rápidas de polimerização e tomam a forma do local onde vão operar, evitando as dificuldades de instalação.

Diante de várias dessas dificuldades geradas pelos equipamentos tradicionais, cada vez mais os polímeros tem sido procurados para soluções nessa área. Entretanto a idealização e fabricação dos músculos artificiais ainda têm um grande caminho a percorrer. São milhares as situações que requerem músculos artificiais para

preencherem suas necessidades, mas já podemos ver alguns bons resultados que serão citados a seguir:

- Atuadores – Um músculo artificial, por essência, é um tipo de atuador, isto é, um dispositivo que gera movimento e transmite força mecânica. Podemos citar o trabalho recente de síntese de um novo polímero condutor que mantém o sentido de seu movimento mesmo com a inversão da polaridade elétrica, podendo então ser usado também com corrente alternada [1].
- Sensores – Os sensores têm o objetivo de detectar e identificar elementos de uma determinada natureza. Os aparatos que usam o movimento sensível dos músculos artificiais podem agir como sensores, pois os sensores requerem repetibilidade de uso, algo que o músculo artificial pode oferecer. Um exemplo é o copolímero baseado no Hidrogel poli(N – isopropil acrilamida) para leituras de pH muito mais sensíveis que os aparelhos tradicionais e com maior estabilidade de sinal [2].
- Biossensores – São sensores que utilizam como elemento de detecção uma biomolécula ativa imobilizada em sua estrutura. Nesse campo promissor podemos exemplificar os biossensores de glicose, colesterol e galactose usando uma blenda formada por um hidrogel e um polímero condutor conjugados tendo como agente de detecção as enzimas glicose oxidase, colesterol oxidase e galactose oxidase respectivamente. Com a detecção da biomolécula pela enzima correspondente o polímero muda a sua forma devido à mudança do pH, mudando também o valor da corrente que alimenta o aparelho, produzindo assim a detecção desejada [3].
- Liberadores de fármacos – São dispositivos que procuram dosar certo fármaco e aplicá-lo na hora em que ele está realmente sendo necessitado. Os liberadores de fármacos com essas características são chamados de liberadores inteligentes. Dentre muitos, podemos nos referir ao liberador sintetizado á partir do poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) que possui dois comportamentos responsivos um pela elevação da temperatura e outro pela mudança do pH. Em todos eles, o material muda a sua forma e libera a droga ou a regula em certa dose específica. Para cada um dos tipos de liberação uma droga diferente é usada, ampliando a funcionalidade do aparelho [4].

- Membranas seletivas – as membranas têm inúmeras utilidades, como seleção de produtos por filtragem simples até separação de produtos químicos específicos. No caso de polímeros que mudam a sua forma quando são solicitados, temos exemplo da membrana feita pelo polímero termo responsivo poli(N – isopropil acrilamida) funcionando como membrana seletiva que muda o tamanho de seus poros através da mudança de temperatura, selecionando assim o elemento certo na temperatura certa. [5]
- Engenharia de crescimentos de tecidos – Devido à grande afinidade entre as moléculas biológicas e as estrutura química de vários polímeros, a engenharia de crescimento de tecidos tem adotado esse tipo de matrizes termoresponsíveis para desenvolver suas pesquisas. Hoje podemos notar grandes avanços quando certas matrizes não são sítios passivos, mas desempenham papel importante na construção desses tipos de elementos biológicos. Hidrogéis bioativos inteligentes são matrizes que mudam sua forma através de campos elétricos aplicados ou mudança de temperatura, fazendo com que o material que está sobre ele cresça com maior liberdade produzindo tecidos mais maleáveis, com uma melhor adesão à superfície biológica final. Além disso, quando estão prontos para serem usados eles se soltam das matrizes, que se encolhem quando estimuladas e liberam o tecido sem dano algum. [6]
- Aparelhos de aplicação biomédica – Entre as várias aplicações relacionadas a saúde, podemos citar, nesse tópico, uma micropinça para manipulação de células individualmente. Esses aparelhos consistem basicamente em polímeros termossensíveis posicionados frente à frente. Cada uma dessas faces poliméricas encapsula um fio de metal, que quando aquecido por eletricidade, aquece por condução o polímero que, por sua vez, deflete fechando a pinça e capturando a célula [7].
- Microbombas – A necessidade de operar em áreas muito restritas e de difícil acesso todo tipo de aparelho tem sua estrutura diminuída através da miniaturização, cada vez mais são necessários equipamentos pequenos. No caso da química analítica, por exemplo, cada vez mais existe o desafio de analisar pequenas amostras ou detectar elementos menores ainda. Microbombas construídas tendo como base polipirrol e Nafion fazem o líquido percorrer um micro tubo de poliuretano de um milímetro de diâmetro. Quando a eletricidade é

ligada, a mistura eletrosensível formada por esses polímeros comprime o tubo de maneira controlada para originar uma microvazão necessárias a operação do sistema [8].

- Microválvulas - Da mesma maneira que a miniaturização gerou a microbomba, a microválvula também aparece com o mesmo intuito: de suprir necessidades dentro do mundo muito pequeno. Aqui também os princípios dos músculos artificiais e atuadores ajudam a criar uma microválvula de retenção, isto é, uma válvula que dá passagem só para um sentido fechando-se para o outro. Essa válvula é constituída de uma parte rígida de poli(isobornil acrilato) que é fotopolimerizado no local em que vai ser usado, e uma parte macia feita por um hidrogel (poli(metacrilato de hidroxietila)), também fotopolimerizado *in situ*. Quando o fluxo procede de uma lado o hidrogel firmado na estrutura da válvula deixa o fluido passar. Quando o fluxo é no sentido oposto, o hidrogel se deforma devido ao escoamento do fluido e fecha o canal, restringindo o fluxo [9].
- Superfícies inteligentes - Alterar a textura de superfícies pode ser desejável se estas superfícies produzirem efeitos favoráveis, alterararem a estética ou funcionarem como um controle remoto. Uma dessas alterações é a superfície sensível ao toque, que pode ligar, desligar ou controlar pela quantidade de pressão utilizada, alguma propriedade físico-química que se deseja alterar. Um exemplo disso é o recente campo da *domótica*. Uma mistura de robótica introduzida dentro dos lares (do latim *domos*). Esses ambientes não comerciais precisam de comandos leves de pouca pressão e baixo ruído, para fechar e abrir cortinas, portas, ligar aparelhos eletrônicos, controlar luminosidade do ambiente e temperatura do ar com o mínimo esforço e com controles praticamente ocultos. Um grande passo para essa realidade já está sendo dado com a utilização de polímeros condutores que mudam sua condutividade ao serem pressionados. Podemos reportar o uso do polipirrol com adição do ânion dodecilbenzeno sulfonado, em que uma película delgada pode ser deformada em torno de 50% e mantém sua estabilidade, repetibilidade e sensibilidade por muito tempo [10].

Essas aplicações qualificam a área de pesquisa ligada a músculos artificiais, como um dos grandes pólos atrativos para financiamento em tecnologia de ponta. Um exemplo

disso é o ‘SRI¹ International’, um laboratório de pesquisas que atua sob contrato e sem fins lucrativos, sediado em Menlo Park, Califórnia. Em poucos meses, a direção do SRI pretende obter o financiamento inicial de US\$ 4 milhões a US\$ 6 milhões necessário para abrir uma empresa e comercializar a tecnologia dos músculos artificiais patenteada pelo próprio laboratório. Desde já, o SRI está trabalhando em função de meia dúzia de contratos de pesquisa e desenvolvimento com o governo norte-americano e com empresas nos setores de brinquedos, automóveis, eletrônica, produtos médicos e calçados para trazer os músculos artificiais ao mercado. O objetivo da nova empresa é substituir uma parcela substancial dos motores elétricos que utilizamos regularmente, sem mencionar mecanismos comuns geradores de movimento, por produtos menores, mais leves e mais baratos baseados nos músculos artificiais á base de polímeros que o próprio laboratório produz.

Com todas essas oportunidades podemos afirmar que a mudança de qualidade de vida feita pelo nível de automação e controle que hoje possuímos, ainda é muito pequena, diante daquilo que vamos chegar ao adotar os polímeros como grandes motivadores desta nova revolução que são os músculos artificiais.

Este trabalho visa contribuir para esse campo tão importante com a síntese e a determinação do desempenho como músculo artificial, da mistura do copolímero poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) (PNIPA-co-AAc), um hidrogel, com o polímero condutor polianilina (Pani). Será reportada a rota de síntese dessa rede semi-interpenetrante, bem como a avaliação de sua mudança dimensional e capacidade de operar como atuador sob diversos parâmetros físico-químicos. Tanto o PNIPA quanto o poli(ácido acrílico) e a Pani são elementos de destaque nas áreas que atuam. O PNIPA é um gel termosensível e sofre mudança de volume quando passa por temperaturas em torno da faixa de 32°C – 35°C, por isso é muito indicado para músculos artificiais e atuadores movidos pelas mudanças de temperatura. O poli(ácido acrílico) é pH sensível e é também muito pesquisado devido às mudanças de volume quando o pH do meio em que se encontra sofre alterações. A Pani é um polímero condutor, por isso, também é muito utilizada para músculos artificiais. Ela apresenta mudança de volume quando é oxidada ou reduzida devido à aplicação de uma diferença de potencial em sua estrutura

¹ Stanford Research Institute.

e, se estiver imersa em solução onde há íons, ela pode aumentar ou diminuir seu volume.

O hidrogel proposto, composto de polímeros baseados em N-isopropil acrilamida, ácido acrílico e anilina, poderá potencialmente apresentar as seguintes características interessantes:

1. Hidrogel – A propriedade de em meio aquoso se expandir atingindo várias vezes o seu peso quando seco, assimilando em seu interior parte do meio que está inserido.
2. Termossensível – Devido à mudança de temperatura o material mudará a sua forma e seu tamanho através de alterações físico-químicas em sua estrutura.
3. pH sensível – Nessa característica o material sofre mudanças dimensionais quando o pH da solução em que ele está varia.
4. Eletrossensível – Nesse contexto o material sofre mudanças quando uma corrente elétrica ou um campo elétrico entra em contato com o material. A disposição de cargas que existem no material muda, ou reações de oxidação / redução ocorrem mudando a morfologia do material.

Resumindo, podemos esquematizar o material proposto nos termos da Figura 1. 1.

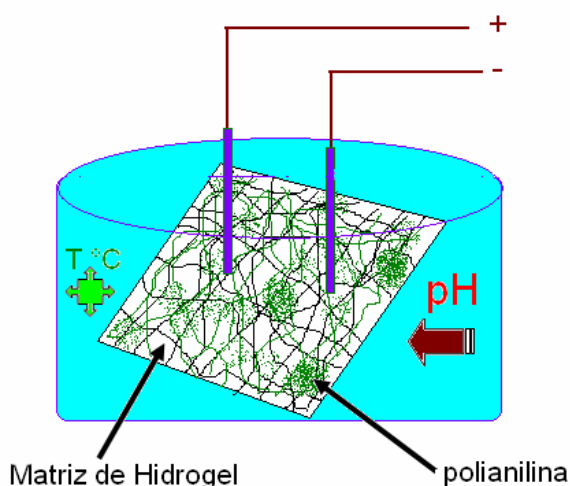


Figura 1. 1 – Ilustração de célula eletrolítica usando o material proposto formado por hidrogel + polianilina ligado aos eletrodos e em solução iônica sob a influência de tensão de corrente contínua, pH e temperatura do meio.

Capítulo 2 – Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é sintetizar um hidrogel condutor baseado no copolímero poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) e polianilina. Essa IPN de polímeros tem como características, termosensibilidade, eletrosensibilidade e sensibilidade ao pH. Além disso, ele deve ser capaz de expandir-se e contrair-se controladamente segundo a manipulação dos parâmetros aos quais ele tem sensibilidade.

Tendo isso em mente, podemos traçar os objetivos específicos desse trabalho:

1 – Sintetizar o material escolhido para desempenhar a tarefa de um músculo artificial.

Planeja-se essa síntese em duas etapas. A) Síntese do copolímero hidrogel poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) através de fotoiniciação. B) Síntese do polímero condutor polianilina nas redes do primeiro material formando uma rede semi-interpenetrante.

2 – Avaliar as características estruturais e as propriedades do material produzido.

Estas avaliações serão feitas através das seguintes técnicas: A) Ensaio de expansão de massa e de volume. B) Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier. C) Microscopia Eletrônica de Varredura. D) Medidas de condutividade superficial através do método de quatro pontas.

3 – Testar dinamicamente o desempenho dos hidrogéis sintetizados como atuador e músculo artificial.

Este ensaio foi feito através de um sistema que colhe informações das propriedades apresentadas pelo material no decorrer do tempo enquanto funciona como um músculo artificial. As variáveis monitoradas serão: A) Tensão elétrica. B) Corrente elétrica. C) Temperatura. D) Forças de Contração e de Expansão.

A apreciação satisfatória desses parâmetros pode qualificar o material para a utilização deste tanto como atuador como músculo artificial.

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

Os materiais que o presente trabalho se refere são os polímeros: polianilina (Pani), um polímero condutor, e um hidrogel formado pelo copolímero poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) poli(NIPA-co-AAc). Esta revisão fará um resumo destas duas classificações de polímeros, além de abordar também a sua integração. Associado a isso, será vista também a aplicação destes materiais na área de músculos artificiais.

3.1 Os Hidrogéis

Os hidrogéis são 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 redes poliméricas podem absorver de 10 por cento até centenas de vezes o seu peso quando seco.

Os pioneiros a sintetizarem e trabalharem com os hidrogéis neutros foram a dupla de cientistas Otto Wichterle e Drahoslav Lim em 1960 [11]. Eles sintetizaram pela primeira vez o hidrogel poli(metacrilato de hidroxietila), junto com o diacrilato de etileno para fazer os primeiros biomateriais que se tornaram os materiais usados em lentes de contato.

Seu caráter hidrofílico é devido à presença de grupos funcionais em sua estrutura que tem grande afinidade em água como o OH, CONH₂, COOH, SO₃H e assim por diante [12]. A cadeia principal do polímero pode ser solúvel em água como os polímeros à base de acrílico, os glicopolímeros, entre outros. Suas ligações cruzadas podem ser de vários tipos como covalente, eletrostática, dipolo-dipolo, van der Waals etc. A constituição desses materiais pode ser de origem sintética como natural.

Em termos da sua estabilidade os hidrogéis podem ser quimicamente estáveis (permanentes) ou se degradar (degradáveis), desintegrando-se no meio. Os hidrogéis chamados de ‘permanentes’ são aqueles que possuem ligações cruzadas do tipo covalente, isto é, ligações químicas mais estáveis formando esse tipo de interação. Os hidrogéis que se interconectam de maneira mais fraca apresentam ligações fracas como

de van der Waals, ligações de hidrogênio, eletrostáticas ou emaranhamento de cadeias e etc. Tanto os hidrogéis químicos (permanentes), como os físicos, não apresentam, geralmente, estrutura homogênea. A causa disso é a diferença da densidade de ligações cruzadas por toda a sua estrutura. Em alguns pontos pode haver uma aglomeração maior de ligações cruzadas que outro, alterando assim suas propriedades como, por exemplo, a sua capacidade de inchamento.

Quando os hidrogéis são classificados pela sua carga iônica eles podem ser divididos nas seguintes classes [13]:

- Hidrogéis Neutros – Sem predominância de cargas.
- Hidrogéis Aniônicos – Predominância de cargas negativas.
- Hidrogéis Catiônicos – Predominância de cargas positivas.
- Hidrogéis Anfônicos – Apresentam domínios com cargas positivas e negativas.

Um outro tipo de hidrogel é formado por uma combinação de um polieletrólito com íons multivalentes de cargas opostas, denominados ionotrópicos. Os íons de cargas iguais na estrutura do polieletrólito se repelem, enquanto que os outros contra-íons presentes na solução (se esta for iônica) fazem uma proteção contra essa repulsão columbiana. Se a repulsão se torna dominante devido a uma solução livre de sais, o material expande, mas se há uma grande quantidade de sais presentes (servindo como contra-íons) na solução, o contrário acontece e o material contrai. Isto é, a competição entre essas entidades químicas determina a forma do material.

Referindo-se ainda à influência dos íons no comportamento dos hidrogéis é interessante observar o fenômeno da condensação e a flutuação dos contra-íons. Um hidrogel altamente carregado com íons pode apresentar um profundo poço de potencial eletrostático na solução, já que os grupos ionizados estão densamente conectados à estrutura do polímero. O resultado disso é que muitos contra-íons são capturados e se ligam à estrutura do polímero anulando sua atividade elétrica, prejudicando a condutividade. Esta é a chamada condensação de Oosawa-Manning [14]. Além disso, esses contra-íons, através da sua flutuação próxima e ao redor da estrutura polimérica produzem uma polarização do material. Assim os contra-íons livres contribuem para condutividade, mas os que se prendem as cadeias contribuem para aumentar a constante dielétrica do material.

Com relação à sua forma física, os hidrogéis também podem ter vários aspectos como sólidos moldados, pós-prensados, micropartículas, recobrimentos, membranas etc [15]. Classificando-os pela sua estrutura macromolecular, os hidrogéis podem ser divididos em quatro tipos [16]:

- Homopolímeros – São os hidrogéis que formam suas ligações cruzadas com um tipo de monômero hidrofílico.
- Copolímeros – São aqueles que possuem dois tipos de monômeros sendo que um pelo menos tem que ser hidrofílico.
- Multipolímeros – São os que apresentam três ou mais co-monômeros reagindo ao mesmo tempo.
- Interpentração de redes – Quando ocorre a reação de polimerização de um monômero dentro de uma outra rede já formada.

A Figura 3.1 ilustra os vários tipos estruturas dos hidrogéis.

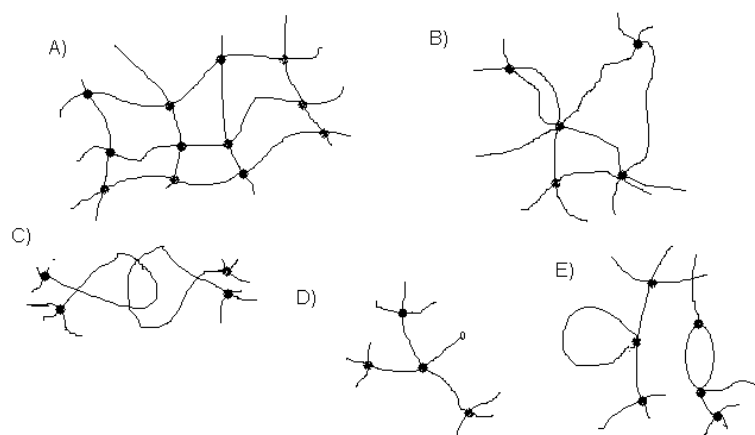


Figura 3. 1 - Vários tipos de estrutura dos hidrogéis. A) Formato de rede ideal. B) Rede com junções multifuncionais. (C) Emaranhado ou entrelaçamento físico. D) Funcionalidade não reagida. E) Rede em forma de 'looping'.

Os elementos que compõem basicamente um hidrogel são divididos em três classes; 1. sintéticos, 2. naturais e 3. composição das duas classes. As rotas de sínteses também são bem variadas, por exemplo, o copolímero formado por PEO–PPO–PEO² deve ser aquecido em solução aquosa para se formar o gel, em contraste com a agarose (gelatina)

² PEO – Poli(óxido de etileno), PPO Poli(óxido de propileno).

que para formar o gel deve ser resfriada [17]. Considerando as ligações cruzadas, existem vários métodos de formação, tais como através de radiação e por reações químicas. As radiações podem ser do tipo raios gama, raios-x, ou ultravioleta. Quando as ligações cruzadas são preparadas quimicamente, é necessário o uso de pelo menos um elemento que apresente uma multifuncionalidade química, e seja geralmente de baixa massa molar. Para ligar duas cadeias maiores do hidrogel o elemento que realiza a ligação cruzada se liga aos grupos funcionais dessas cadeias, formando uma estrutura de rede. Um outro método se baseia em uma reação de copolimerização que funciona como uma ligação cruzada. Essa reação é feita entre um ou mais monômeros presentes em grandes quantidades com um outro monômero multifuncional presente em menor quantidade [18].

Outro parâmetro importante que se deve considerar no comportamento dos hidrogéis é o mecanismo de absorção de água. Esse mecanismo é importante por que define a maneira que os elementos que estão em solução serão também absorvidos ou mesmo adsorvidos na estrutura do material. Em outras palavras, isso define a permeabilidade do hidrogel. Quando as primeiras moléculas de água começam a entrar na matriz do hidrogel, elas vão hidratar primeiro grupos hidrofílicos e polares. Essa ligação é chamada de *ligação primária da água*³. A consequência dessa primeira etapa é que o hidrogel começa a se expandir. Dessa forma, os grupos apolares ficam expostos, interagindo também com as moléculas de água. Essa interação é chamada de *ligação secundária da água*⁴ e as duas interações juntas são denominadas de *ligação total da água*⁵. Após essas duas ligações, uma outra parcela de água (chamada de *água livre*⁶, pois não participa de ligação) irá entrar na estrutura do gel levado pelo efeito da força osmótica [19]. Este último efeito, por sua vez, é contraposto pela força das ligações cruzadas do material que tem um comportamento elástico. Desta maneira, o hidrogel encontra o seu ponto de equilíbrio na expansão. A chamada água livre preenche o espaço entre as cadeias poliméricas e os poros do hidrogel que ainda estavam vazios. Neste ponto, se o hidrogel pode se degradar se a expansão prosseguir, suas ligações tanto das cadeias quanto cruzadas se dissolverão ou desintegrarão.

³ Tradução livre do inglês *Primary bound water*.

⁴ Tradução livre do inglês *Secondary bound water*.

⁵ Tradução livre do inglês *Total bound water*.

⁶ Tradução livre do inglês *Free water*.

O cálculo do inchamento de um hidrogel é feito pesando-se a amostra seca (P_s) e depois a mesma amostra carregada (P_c) com a solução, observando a diferença percentual do peso das duas [20]. Este cálculo expressa a água contida no material que é o peso extra que o material adquire quando expandido. A Equação 3.1 mostra o cálculo do inchamento em porcentagem. A Figura 3.2 mostra a diferença de volume de hidrogel com água e sem água no seu interior.

$$AguaContida(\%) = \frac{P_c - P_s}{P_s} \times 100(3.1)$$

Equação 3. 1 – Calculo da expansão mássica

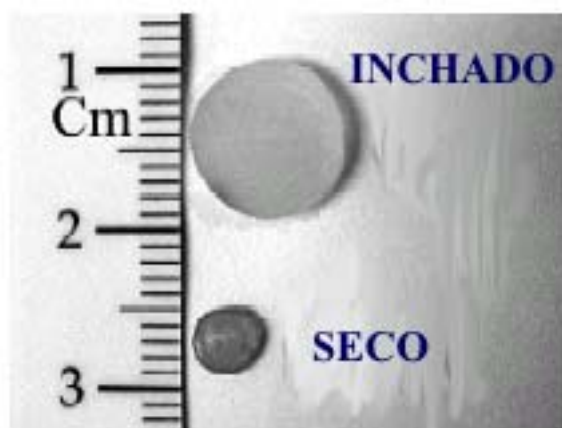


Figura 3. 2 - A foto mostra um hidrogel carregado com água absorvida e uma outra amostra do mesmo material seco.

Outro cálculo importante é a variação de volume que segue o mesmo cálculo de variação do peso adquirido em porcentagem, como é mostrado na equação a seguir:

$$Volume_{expandido}(\%) = \frac{V_{expandido} - V_{seco}}{V_{seco}} \times 100(3.2)$$

Equação 3. 2 – Calculo da expansão volumétrica

Existem algumas tentativas de se estabelecer a quantidade de água livre em relação à quantidade das outras moléculas de água que participam de ligações com a rede.

Entretanto, existe alguma polêmica com relação à exatidão dessas medidas devido a uma série de suposições pré-estabelecidas para que as técnicas sejam consideradas válidas. Duas delas são o DSC (calorimetria diferencial), e as sondas moleculares marcadas. A sonda molecular consiste em moléculas marcadas que são diluídas em água. Ao se introduzir a solução com moléculas marcadas no gel, a suposição é que somente a água livre vai dissolver essas moléculas, então pela concentração de moléculas marcadas no exterior do gel (que deve ser igual a do interior), pode-se chegar à quantidade de água no seu interior. No caso do DSC a suposição é que a água livre fará uma transição em temperatura diferente da água que está em estado ligado, por isso pode-se calcular a massa de água que sofreu a transição. Por exemplo, a transição endotérmica da água livre ao descongelar indica, pela energia absorvida, a massa desse tipo de água.

Outra variável que é muito importante na absorção de líquidos é o tamanho dos poros do hidrogel. A existência de poros pode ser vinculada à separação de fase durante a síntese, ou eles podem já existir dentro da rede como falha ou descontinuidade. Além do tamanho de poros, parâmetros como sua distribuição e sua interconexão, também são de muita importância na capacidade do material absorver, reter ou mesmo liberar sua carga líquida. Um exemplo dessa análise na literatura é a tentativa de se usar moléculas de ‘dextran’ marcadas com substâncias fluorescentes [21]. Admitiram-se também, nessa tentativa, as mesmas suposições dos testes de determinação para as ligações primárias e secundárias da água, bem com o da água livre. Uma aplicação útil, para o estudo de uma otimização do tamanho de poros, é o problema que muitas vezes ocorre quando os hidrogéis são implantados em tecidos biológicos por longo tempo. Uma capa fibrosa produzida pelo próprio tecido pode envolver o material obstruindo ou impedindo a liberação da carga plena do hidrogel. Por isso, o controle de tamanhos de poros é necessário levando em conta essa obstrução. Isto é, poros maiores ou com agentes vascularizantes incorporados, podem sanar esse tipo de problema [22]. Em termos da avaliação da facilidade ou dificuldade da entrada ou saída de fluidos nos hidrogéis alguns parâmetros devem ser considerados. Esses parâmetros são o coeficiente de permeabilidade (P), que depende do coeficiente de partição (K) e da difusão aparente (D), numa relação de produto dos dois últimos como mostra a equação 3.3:

$$P = K.D(3.3)$$

Equação 3. 3 – Coeficiente de permeabilidade.

O coeficiente de partição (K) está relacionado ao tipo de interação que a solução líquida tem com a estrutura do hidrogel. Este parâmetro depende do tamanho da molécula, da sua forma, da carga elétrica, com também da forma e da carga do hidrogel, e os tipos de ligações químicas que formam sua cadeia, isto é, se são predominantemente iônicas, covalentes⁷ etc. Muitas vezes são usadas outras substâncias na solução a ser absorvida que têm por função a otimização da interação solução/polímero. A temperatura, o pH da solução e a maneira que foi seco o hidrogel também influenciam muito no transporte do soluto dentro do material [23]. Por exemplo, se a substância na solução absorvida tiver uma carga iônica oposta à estrutura do polímero, ela pode ficar imobilizada nesta mesma estrutura quando o líquido da solução for liberado. O contrário também acontece, isto é, devido à carga similar a molécula ficará de fora da estrutura do hidrogel (ou mesmo expelida sozinha depois de entrar), separando-se do resto da solução absorvida.

O fluxo de difusão de substâncias dentro da estrutura do hidrogel reflete o comportamento da solução nele contida. Este comportamento pode ser descrito pela Lei de Fick na Equação 3.4 [24]:

$$f = -D\nabla C(3.4)$$

Equação 3. 4 – Lei de Fick

O ‘f’ corresponde ao fluxo o termo ‘D’ é o coeficiente de difusão e o ‘C’ é o potencial químico. Quando um hidrogel se expande aumentando seu volume, o líquido absorvido faz pressão sobre a estrutura da rede. Essa expansão cessa quando o potencial químico do solvente dentro do gel se iguala ao potencial do solvente do lado de fora. Esse é o ponto de equilíbrio na expansão do hidrogel. Em termos termodinâmicos, esse movimento de expandir é um reflexo da variação da energia livre do sistema. A variação de energia livre (ΔG) é uma soma de vários componentes, como o ΔG_m de

⁷ Uma apreciação do modelo teórico que leva em conta esses padrões será esboçada adiante.

mistura (que descreve a afinidade do gel e do solvente), ΔG_{elast} (que trata do potencial elástico da rede – consequência direta das ligações cruzadas) e o ΔG_i (que leva em conta as forças e os componentes iônicos do sistema). Esta reação pode ser expressa pela equação 3.5:

$$\Delta G_{total} = \Delta G_m + \Delta G_{elast} + \Delta G_i \quad (3.5)$$

Equação 3. 5 – Variação de Energia livre

Além desses parâmetros mencionados na equação, os hidrogéis, de maneira geral, também podem sofrer transformações por outras variáveis, irradiação de luz, campos elétricos e magnéticos, entidades químicas e bioquímicas. Devido à grande sensibilidade ao meio em que está inserido e à capacidade de produzir mudanças reversíveis no seu estado, quando esses parâmetros também mudam, esses hidrogéis também podem ser classificados como responsíveis. Isto quer dizer que com a variação da microestrutura, o material apresenta grande mudanças macroscopicamente. Podemos então citar tipos de hidrogéis responsivos:

1. Termoresponsíveis – Apresentam transição de fase dependente da temperatura. Isto ocorre quando um dos componentes desse hidrogel é insolúvel no meio, abaixo ou acima da chamada temperatura crítica. No caso em que a insolubilidade ocorre abaixo da temperatura crítica, eles encolhem ao subir a sua temperatura, se acontecer acima dessa temperatura crítica ele se contrai com a redução da temperatura. As siglas para esses pontos críticos procedem do análogo em inglês – Temperatura crítica inferior (LCST)⁸ e temperatura crítica superior (UCST)⁹.
2. Sensíveis ao pH – Estes possuem grupos ionizáveis em suas cadeias. Quando esses grupos são muito abundantes podemos chamá-los de polieletrólitos. A quantidade de grupos ionizáveis no hidrogel determinará o grau de expansão desse material. Através da repulsão e atração das cargas ligadas ao material e das cargas no solvente, esse material se expandirá ou se contrairá.

⁸ Lower Critical Solution Temperature LCST

⁹ Upper Critical Solution Temperature UCST

3. Sensíveis à luz – Esse tipo de hidrogel possui grupos que se ionizam com a incidência de luz UV expandindo-se e quando a fonte de luz é desligada ele se contrai.
4. Sensíveis a campos elétricos e magnéticos – São hidrogéis que possuem grupos na sua estrutura que são sensíveis a esses campos, ou possuem entidades sensíveis colocadas depois da polimerização que podem reagir ao estímulo desses campos e se expandir ou contrair.
5. Sensíveis a entidades químicas ou bioquímicas – Algumas enzimas ou outras biomoléculas, se incorporadas no hidrogel, podem conduzir a mudanças no seu ponto de equilíbrio ou a transição de fases.

Os hidrogéis responsivos possuem a característica de passar por transições de fase quando estimulados pelos diversos parâmetros já mencionados. Por isso, o estudo da transição de fases nesses polímeros é muito importante para se descrever esse comportamento. A mudança de volume produzida por uma transição de fase foi primeiramente observada por Tanaka em 1978 [25]. A partir daí, muitos estudos têm sido feitos para elucidar esses sistemas. As transições significam que uma mudança infinitesimal de uma variável intensiva tal como a temperatura ou o potencial químico pode desencadear uma enorme mudança nas propriedades extensivas, tais como o volume. Isto abre muitas possibilidades em termos de aplicação. No ponto de vista físico, as mudanças de volume pelas transições ocorridas representam analogias às transições de fase de fluidos e sistemas magnéticos. Neste ponto, os hidrogéis apresentam grande facilidade para estudo, pois suas transições ocorrem em temperaturas baixas e em condições externas ambientais facilmente reproduzíveis. Além disso, existem novas outras fases que também foram descobertas nesses géis entre os estados de expansão e retração que caracterizam esse sistema [26].

Vários estudos teóricos baseados em observações foram empreendidos para compreender o comportamento do gel em solução tentando caracterizar seus pontos de estabilidade bem como suas mudanças de fase. A teoria clássica dos géis aborda o material como um fluido de van der Waals aonde se prevê uma transição de fase onde a compressibilidade isotérmica torna-se negativa. Entretanto essa abordagem se torna limitada, pois esse estado é termodinamicamente impossível, além do gel não apenas conter ligações de van der Waals entre suas cadeias.

Uma outra abordagem é o espalhamento dinâmico da luz aonde as interações das cadeias poliméricas na solução são consideradas desprezíveis, pois o gel é considerado uma pequena quantidade de polímero em rede dispersa em uma grande quantidade de solvente. Essa alta diluição faz com que as moléculas poliméricas sofram movimentos randômicos que, em três dimensões, são caracterizados pelo coeficiente de difusão térmica 'D'. Quando a luz incide sobre esse sistema ela é espalhada pelas densidades da solução polimérica. No caso real da rede polimérica, porém, essa situação nunca é reproduzida na prática por causa das interações das cadeias que não podem ser desprezadas como foi admitido nesse modelo.

Levando-se em conta que a viscoelasticidade dos polímeros é acentuada pela presença de ligações cruzadas, um comportamento diferente da difusão da água pode ser observado na prática. Este fenômeno, além da lei de Fick foi chamado de Caso II, que é um transporte em taxa constante, isto é, uma difusão independente do tempo que também influencia na transição de fase do material, pois está ligada à mudança de volume [27]. Pode-se então resumir o transporte de solvente sendo impulsionado por três forças que, por conseguinte, ditam sua mudança final de volume: O gradiente da concentração de água, o gradiente da tensão nas cadeias do polímero e as forças osmóticas. Utilizando o conceito determinado pelo número de Débora (De) que mede e correlaciona tempo e temperatura, ou nesse caso o movimento da água e a relaxação do polímero, podemos ter uma avaliação da liberação pelo polímero. Em outras palavras, quando a relaxação relativa do polímero é menor que o tempo característico de difusão da água do polímero, teremos uma difusão tendendo para a Lei de Fick, isto é com o transporte predominantemente ligado ao gradiente de concentração. Quando no caso (Caso II) em que o tempo de relaxação está na ordem de grandeza do transporte da água podemos observar um transporte independente do tempo. O controle dessas variáveis pode produzir um fenômeno que é muito desejado na liberação de fluidos por polímeros que é a condição de liberação zero, muito útil na liberação de fármacos utilizando hidrogéis inteligentes. Mesmo sendo essa abordagem bem significativa, um comportamento no transporte de água que está no ponto intermediário entre a lei de Fick e o Caso II, que foi reportado por Thomas e Windle [28], demandam uma análise ainda mais exata para esse comportamento.

Outra abordagem mais prática e interessante que é de muita ajuda para o entendimento da microestrutura e dos mecanismos de mudança de volume dos hidrogéis é o espalhamento de nêutrons de baixo ângulo (SANS)¹⁰. Essa técnica tem sido muito usada porque se consegue um alto contraste entre o hidrogênio e o deutério, com a possibilidade de se rotular amostras e um forte poder de transmissão. O SANS fornece o raio de giração das cadeias dentro do polímero, evidenciando as interações de longo alcance entre as cadeias poliméricas [29]. Este monitoramento é muito útil quando se tem uma modificação das cadeias devido à diminuição de tamanho do material na temperatura crítica. Além disso, pode-se observar a diferença entre um gel mais iônico em contraste com um de estrutura mais neutra. Assim, pode-se observar, com maior facilidade, os fenômenos relativos à microestrutura do material. Desse ponto, pode-se inferir algumas abordagens teóricas sobre as transições de fase e da dinâmica dos solventes nos polímeros. Em 1992, Shibayama foi o pioneiro a usar o SANS perto da temperatura crítica para elucidar a estrutura do PNIPA em solução [30]. Tem-se também a abordagem de Rabin e Paniukov de 1997 levando em conta outros aspectos do material como a não homogeneidade, a flutuação térmica e microseparação de fases. Este trabalho tem servido como referência também em investigações mais recentes [31].

3.1.1 A mudança de forma dos hidrogéis e sua aplicação como músculos artificiais.

O hidrogel que servirá de estudo neste trabalho é um composto formado pelo monômero N – isopropil acrilamida numa copolimerização com outro monômero; o ácido acrílico. Este hidrogel é um dos mais estudados hoje em dia para as mais diversas aplicações. A estrutura desse polímero é mostrada na Figura 3.3.

¹⁰ Small-Angle Neutron Scattering

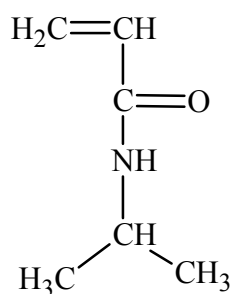
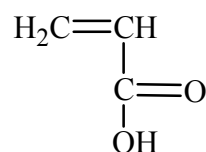
NIPA - N isopropil acrilamida**AAc - ácido acrílico****PEGDA - polietilenoglicol diacrilato**

Figura 3. 3 - Representação da estrutura plana da unidade de repetição dos monômeros do N- isopropil acrilamida, ácido acrílico e polietilenoglicol diacrilato.

O poli(N – isopropil acrilamida) (PNIPA) é um hidrogel termosensível usado para várias aplicações como liberação de fármacos [32], membranas seletivas [33], sensores [34], transdutores [35], em engenharia de tecidos [36] etc. Sua característica principal é a sua termosensibilidade, encolhendo ou expandindo-se com a mudança de temperatura. Em sua forma pura, esse polímero passa por uma transição a partir da qual experimenta uma retração mudando bruscamente seu volume. Ele pertence à classe dos polímeros responsíveis, isto é, muda a sua característica devido à mudança de algum parâmetro externo. O Ácido poliacrílico (PAAc) também pertence à classe dos hidrogéis responsíveis [37]. Sua característica principal é apresentar mudanças de volume com a variação de pH do meio. A conjugação destes dois polímeros PNIPA e PAAc, através de blendas ou de copolimerização, é muito estudada devido soma dessas duas propriedades (termo e pH responsíveis) que apresentam quando compõem o mesmo material[38].

O mecanismo que descreve a contração do PNIPA em sua temperatura crítica é o aparecimento de uma camada formada por elementos hidrofóbicos que isola o hidrogel do meio aquoso. Possuindo grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, o PNIPA, quando se

situa abaixo da temperatura (LCST), atrai a água para dentro de sua estrutura através dos grupos hidrofílicos. Quando o material alcança a LCST grupos hidrofóbicos se tornam mais proeminentes expulsando o líquido devido a sua pouca afinidade com as moléculas de água, mantendo-as fora através de uma espécie camada hidrofóbica que envolve o material. Essa mudança ocorre devido às interações no hidrogel. Abaixo da LCST as principais interações são ligações de hidrogênio entre os grupos constituintes das cadeias, quando a temperatura está abaixo, mas próxima do valor da transição essas interações se desfazem e interações hidrofóbicas aparecem e predominam no material. Com isso o seu comportamento em solução aquosa muda tornando-se menos solúvel, ou tendo menos afinidade a esse meio. O valor da LCST para o PNIPA está entre 32°C a 34°C¹¹. Essa temperatura pode variar, aumentando ou diminuindo, dependendo dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos que possam ser acrescentados às cadeias. Se mais grupos hidrofílicos são acrescentados à cadeia, a temperatura crítica tenderá a diminuir, e se forem mais grupos hidrofóbicos, a temperatura crítica terá um valor maior. O domínio dessa mudança de volume oferece uma boa oportunidade para a sua utilização como músculo artificial, pois controlando a sua microestrutura, tornando o efeito previsível, sua aplicação é bem possível.

Vários trabalhos têm buscado esse controle, perscrutando em detalhes cada parâmetro que contribui para essa característica macroscópica desse hidrogel. Entre os mais recentes podemos citar o trabalho de Tokita e Tanaka que estudaram a fricção entre a rede polimérica do PNIPA e a água desempenhando o papel de solvente [³⁹]. Este parâmetro está diretamente ligado à difusão da água dentro do polímero, e deve ser levado em conta nas considerações finais da retração que acontece na LCST, visando uma melhor caracterização do comportamento do solvente dentro do polímero. O coeficiente de fricção 'f' a primeira vista depende da viscosidade do solvente, do tamanho de poros e da temperatura. Entretanto essa relação não é tão direta em alguns polímeros. Em 1991, Tokita e Tanaka observaram que fricção decaiu reversivelmente três ordens de magnitude ao se aproximar da temperatura de transição. Isso ocorre sem uma significativa mudança da viscosidade e também da estrutura de cadeias do polímero (no caso o PNIPA). Suzuki e Yoshikawa em 2006 também observaram esse efeito confirmando que há flutuações de densidade quando algumas partes do material

¹¹ Existe certa diferença na literatura a respeito desse valor na substância pura. Talvez a discrepância esteja na técnica usada para caracterizar ou o método teórico utilizado na determinação da LCST. Portanto o valor exato ainda não é uniformemente aceito por toda a comunidade científica.

encolhem e outras expandem perto da LCST. Essa flutuação, que é independente do tempo, leva à diminuição da fricção cadeia-solvente [40]. Esse efeito facilita o movimento de contração do material.

Quanto ao poli(ácido acrílico), ele responde ao pH do meio expandindo ou encolhendo por causa dos grupos funcionais de ácido carboxílico que variam sua ionização de acordo com o pH. Possuindo uma característica eletroativa o poli(ácido acrílico) (PAAc) já foi usado na síntese de músculos artificiais [41]. A copolimerização do NIPA com AAac também é muito estudada tanto em termos da sua estrutura bem como na sua utilidade como um músculo artificial, já que possui dois parâmetros específicos que influenciam na sua mudança de volume (pH e temperatura). Como exemplo, podemos citar o recente trabalho de Ikkai que abordou várias opções de polimerização possíveis dos monômeros de N-isopropil acrilamida e ácido acrílico tentando observar para esses diversos tipos de interação se a LCST poderia variar. Ikkai chegou a conclusão através das análises de SANS, que a diferente configuração espacial dos monômeros devido aos vários tipos de polimerização também indicava uma diferente distribuição de grupos iônicos que levavam por sua vez a diferentes LCST [42].

Cada vez mais a mistura de polímeros tem sido usada na busca de um material polivalente em termos de sua sensibilidade ao meio exterior para desempenhar tarefas mais complexas. Seguindo essa linha, este trabalho acrescentará a polianilina (Pani) ao sistema formado por Poli(NIPA-co-AAc). A Pani é um polímero também já utilizado como músculo artificial, mas que obedece outros parâmetros para mudar sua forma. O objetivo é tornar o sistema sensível a outros parâmetros físicos e químicos possibilitando, através destes, um controle mais acurado de suas propriedades, tornando-o mais abrangente na sua atuação e, conseqüentemente, tendo uma maior área de aplicação como músculo artificial. O polímero condutor, sua origem e comportamento, bem como sua utilização como músculo artificial será abordado a seguir.

3.2 Os Polímeros condutores

Uma das aplicações mais interessantes de polímeros condutores são os músculos artificiais. Cada dia, há uma expectativa nas áreas de automação e controle por materiais que possam ser utilizados na dinâmica da repetição, rapidez e precisão de processos

automatizados. As aplicações vão desde a otimização da produção industrial, passando pela área de entretenimento até as aplicações biomédicas. Será feita a seguir uma pequena introdução a respeito destes materiais com aplicações tão promissoras.

Já vai o tempo que ao se mencionar a palavra ‘plástico’ tinha-se em mente um material que era eletricamente isolante. Desde a experiência de Shirakawa pelos idos da década de 70, o mundo experimenta uma nova realidade em termos de uso, processamento e pesquisa de plásticos. Hoje, é impossível se obter vários tipos de características eletrônicas, eletromagnéticas ou mesmo biológicas sem esse tipo de material.

As pesquisas com polímeros condutores têm a sua raiz no começo da década de 60 quando Pohl [43] e outros sintetizaram e caracterizaram pela primeira vez polímeros conjugados e semicondutores. O passo seguinte foi a descoberta do polisulfunitrida (PS) que além de apresentar propriedades elétricas interessantes era também explosivo. Depois disso, já na década de 70, foi descoberto o poliacetileno que apresentava alta condutividade quando era exposto a vapor de iodo.

O evento que se tornou o ponto de referência na questão dos polímeros condutores foi a experiência de Shirakawa em 1974, quando filmes de poliacetileno sintetizados através da polimerização Zigler-Nata, apresentaram uma condutividade elevada [44, 45]. O procedimento específico para o poliacetileno se tornou conhecido por ‘técnica de Shirakawa’ que vinte e seis anos depois lhe conferiu o prêmio Nobel. Entretanto, outras técnicas tiveram que ser aperfeiçoadas para se vencer outros desafios, como instabilidade dos elementos, e as dificuldades de processamento dos polímeros condutores. A partir dessa época, os polímeros condutores se tornaram objeto de muitas pesquisas, artigos, revisões e publicações especializadas.

Muitos dos polímeros, que hoje chamamos de condutores, eram conhecidos muito antes da descoberta de Shirakawa, tanto no seu estado não condutor, como no semicondutor. Entretanto eles ainda não eram bem caracterizados e não havia muito interesse nessa propriedade para polímeros. Logo depois da descoberta de Shirakawa, o polímero mais pesquisado foi o poliacetileno, porém devido à sua grande instabilidade quando exposto ao ambiente, houve uma tendência de se pesquisar outros polímeros que possuíssem as mesmas características do poliacetileno. No presente, os polímeros condutores mais estudados são a polianilina (Pani), o polipirrol, e o politiofeno [46].

Os polímeros condutores são sintetizados através da via química ou da via eletroquímica. A condutividade elétrica desses polímeros pode ser alcançada durante ou depois da sua síntese, através de reações de oxidação e redução, que podem ser feitas também por meio daquelas duas vias. Muita pesquisa tem sido feita para encontrar rotas de síntese que proporcionem maior facilidade de obtenção do material, boas propriedades, facilidade de processamento e posterior aplicação do polímero. Um dos alvos destas rotas é sintetizar novas estruturas, acrescentando a elas uma maior ordem na morfologia do polímero bem como uma maior presença de cargas livres para que a sua condutividade seja aumentada. Além disso, outros parâmetros como: custos mais baixos, estabilidade e estrutura tridimensional mais previsível são objetivos bem desejados nas tentativas de melhorar o desempenho dos polímeros condutores.

Existem algumas explicações para a condutividade dos polímeros condutores. As duas principais são as quebras de ligações duplas e da deformação das redes.

Os polímeros, na maioria das vezes, são isolantes por que não possuem elétrons que se movem através das cadeias. Para torná-los condutores, devem-se introduzir cargas móveis em sua estrutura. Isso acontece, geralmente, quando se introduz um agente inorgânico na cadeia orgânica. Isto é tipicamente feito por uma série de reações de redução e oxidação chamadas de dopagem, devido à analogia com o processo de produção de semicondutores. Os polímeros se tornam condutores contendo cátions, ânions ou elétrons que facilitam o transporte de energia.

Os polímeros conjugados apresentam uma estrutura química peculiar que é a alternância entre ligações simples e duplas do carbono. Essa estrutura favorece na sua condução elétrica. Quando este tipo de polímero tem suas ligações π quebradas, cargas livres ficam em sua superfície de maneira análoga ao “gás de elétrons” que ocorre naturalmente nos metais. Esse “gás de elétrons” chamado de gás de Fermi é o que proporciona o fenômeno da condução quando são submetidos a uma diferença de potencial. A Figura 3.4 ilustra esse processo. A Figura 3.5 mostra a estrutura química dos polímeros condutores mais pesquisados.

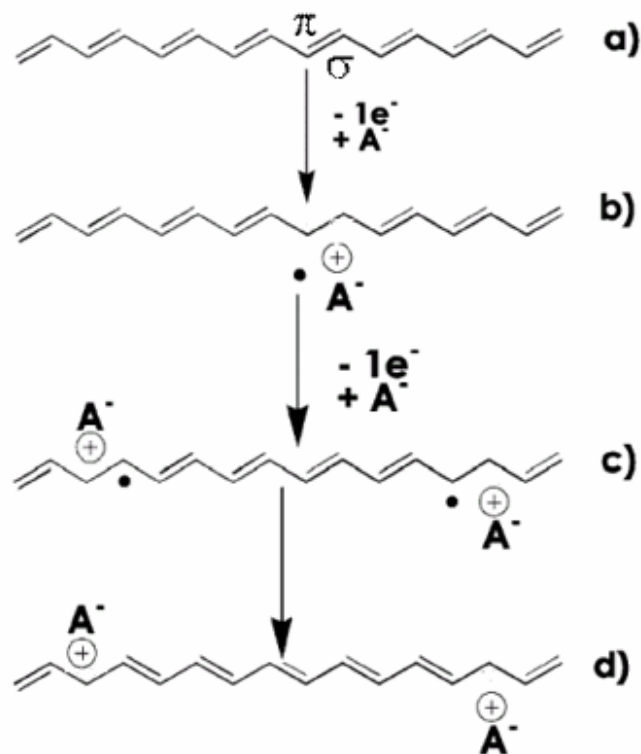


Figura 3. 4 - a) Um polímero conjugado com ligações σ e π na sua estrutura. b) Com a aproximação de um ânion sua ligação π é quebrada e um de seus elétrons se emparelha com o ânion. c) A seguir, outros ânions fazem o mesmo. d) Os elétrons desemparelhados formam novas ligações duplas enquanto a cadeia carrega em sua estrutura uma série de cargas livres que serão o meio de condução.

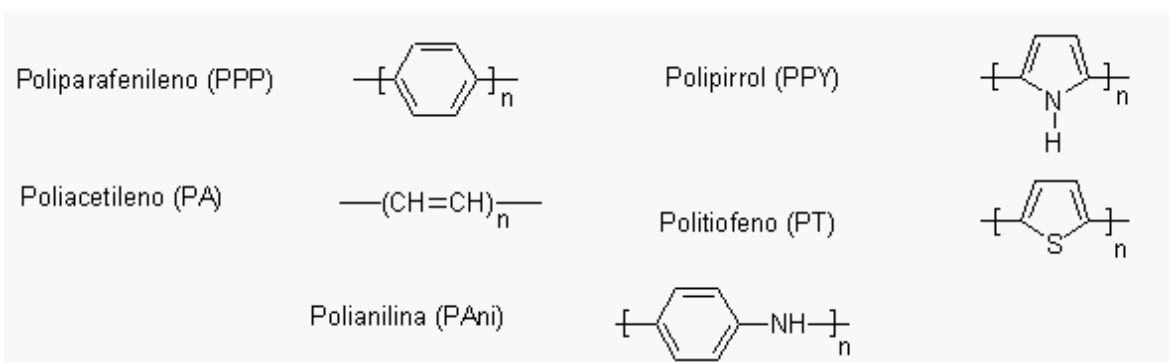


Figura 3. 5 - Estrutura química de alguns polímeros condutores mais comuns.

A abordagem da deformação da rede explica o mesmo fenômeno por uma perspectiva diferente, levando-se em conta outros parâmetros. Considerando os níveis discretos de energia presentes em cada átomo, pode-se observar que os eletros

mais externos de um material formam duas faixas de energia permitidas muito importantes para defini-lo como eletricamente isolante, condutor ou semicondutor. Essas faixas são denominadas de banda de valência e banda de condução¹². O intervalo energético ('gap') que separa os níveis das bandas de valência e condução de um material define sua característica elétrica. Isto é ilustrado na Figura 3.6.

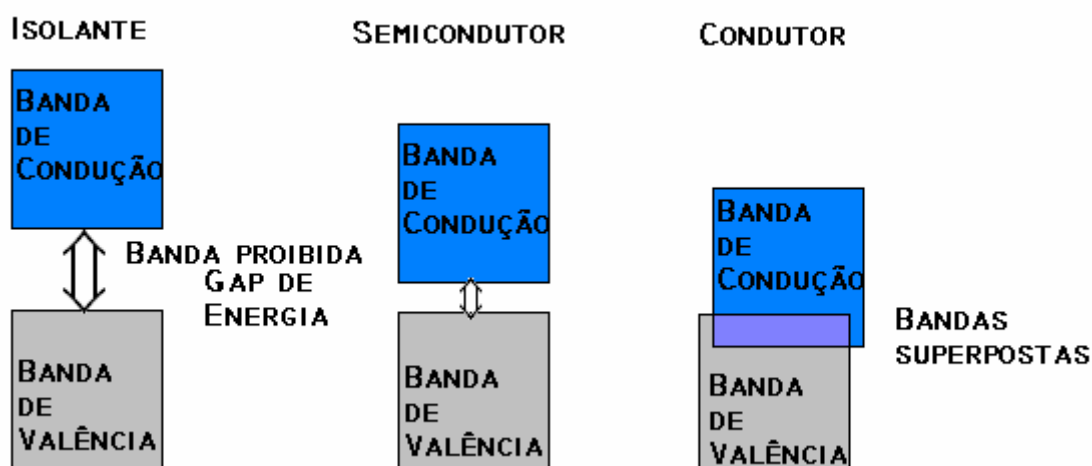


Figura 3. 6 – Classificação dos materiais pela descrição de suas bandas de energia. Os Isolantes possuem um gap maior de energia geralmente acima de 3ev. Os semicondutores possuem um gap de energia menor em torno de 1ev. Nos materiais condutores as bandas se superpõem não havendo nível energético proibido.

A abordagem que leva em conta a deformação da rede enfoca a mudança do polímero de isolante para semicondutor considerando-se a diminuição do seu gap de energia. Isso acontece quando alguns elementos, que possuem carga, se instalam na cadeia do polímero (como o ânion mostrado anteriormente). Esse elemento vai interagir com as estruturas químicas provocando um novo equilíbrio elétrico à custa de uma distorção nas cadeias do polímero. Esse equilíbrio elétrico e espacial, devido à nova carga, será alcançado com uma mudança conformacional das cadeias. Essas mudanças interferirão nas interações dos elementos e refletirão nas bandas de energia mudando o 'gap' entre a banda de valência e a banda de condução. Isto é, uma distorção localizada requer também uma distorção no nível de energia produzindo um estado de energia localizado na região de gap entre as bandas de

¹² Essas regiões também podem ser chamadas de HOMO (banda de valência) e LUMO (banda de condução), numa abordagem mais química.

valência e condução. O polaron é uma dessas interações. A Figura 3.7 mostra a formação de um polaron.

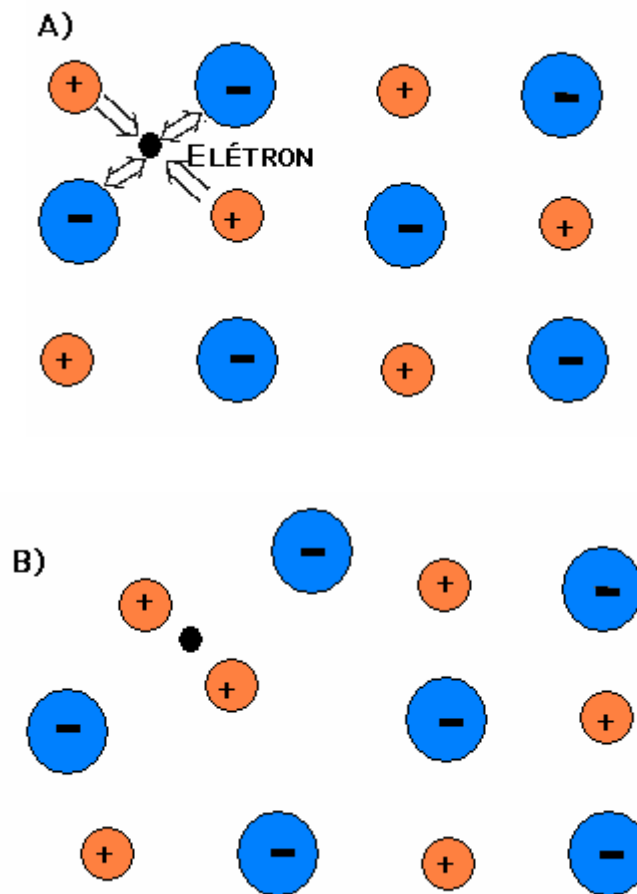


Figura 3. 7 – Ilustração na mudança de conformação e disposição dos átomos em uma rede devido à presença de um elétron desemparelhado. A distorção na rede é provocada pelas interações eletrostáticas e também devido à interação do elétron desemparelhado com os as vibrações do reticulado (fônons)

O polaron na realidade é uma interação do elétron, que distorceu a rede, com os fônons, que são as energias quantizadas das vibrações dos átomos ou íons dessa rede. Isto é, quando um elétron é espalhado, na mudança da sua trajetória ele pode tanto absorver quanto emitir um fônon conservando em cada caso o número de onda. Se considerarmos que esse fônon pode passar parte de seu tempo fazendo um par virtual com o elétron, teremos um sistema elétron-fônon como o já conhecido elétron-lacuna dos semicondutores sendo esse o denominado polaron como foi

descrito anteriormente [47]. Na Figura 3.8, vemos o espalhamento do elétron e o sistema elétron-fônon.

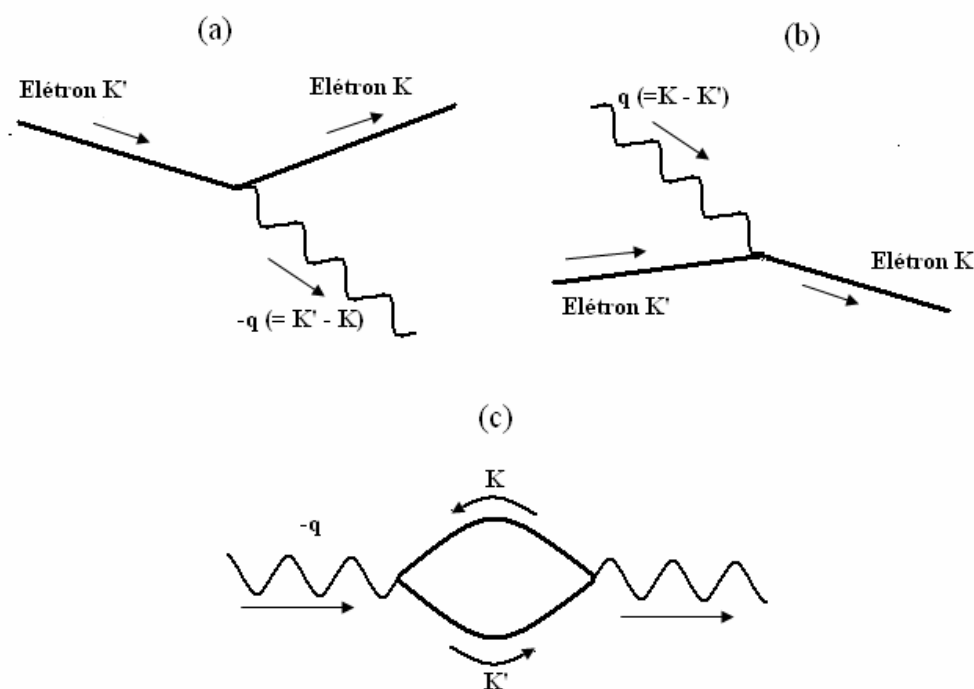


Figura 3. 8 – O elétron é espalhado de K' para K e tanto pode emitir (a) quanto absorver (b) um fônon, conservando o número de onda. Em (c) ilustra o processo que ocorre em (a) e (b) considerando que o fônon passa o tempo fazendo um par virtual elétron-lacuna. Esse elétron com sua nuvem virtual de fônons é que chamamos de polaron.

Quando consideramos o nível de dopagem ao longo da estrutura do polímero, pode-se dizer que haverá regiões mais condutoras que apresentarão uma condução metálica, onde os portadores de cargas serão mais abundantes (uma maior dopagem) e com maior mobilidade, e outras regiões semicondutoras mais pobres desses portadores (uma dopagem menor). No caso deste último, acontece um transporte de carga por tunelamento quântico assistido por fônons conhecido por ‘hopping’ [48]. Isto é, podemos dizer que existem pequenas ilhas condutoras, ou estados localizados, dentro da banda proibida do material e separados por barreiras isolantes. O transporte de cargas através do material será caracterizado pelo fato de que os portadores de carga terão que tunelar através dessas barreiras. Esse tunelamento pode ser com ou sem auxílio de fônons. Como foi observado, os elétrons nos

polímeros condutores tem facilidade de interagir com fônons podendo apresentar o chamado ‘hopping’. Na Figura 3.9, vemos uma ilustração do hopping e do tunelamento comum aonde não existe interação com fônons.

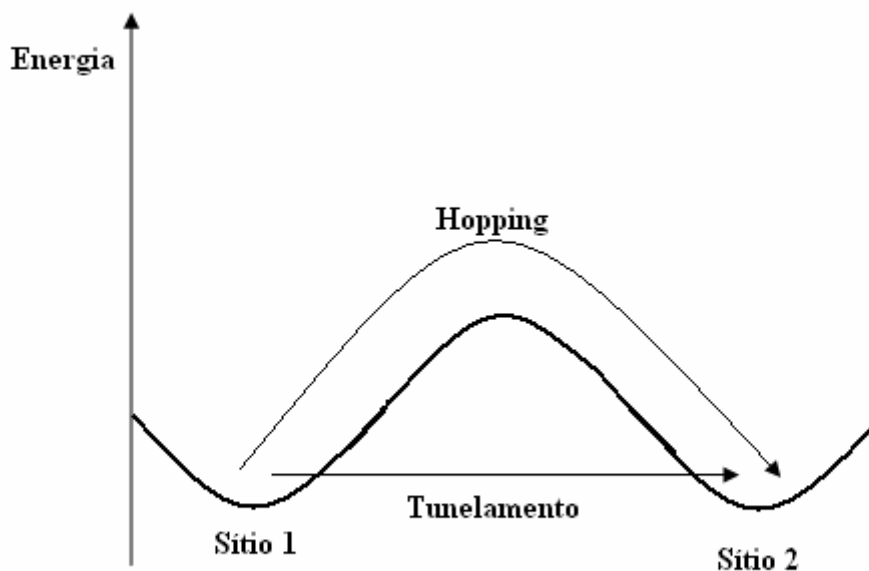


Figura 3. 9 - Diagrama mostrando os mecanismos de transferência de elétrons por tunelamento, e por hopping ou tunelamento quântico assistido por fônons.

A ausência de um elétron retirado do reticulado original também leva às distorções semelhantes, e também mudanças no gap nas bandas de energia. A remoção de dois elétrons na mesma localidade dá origem a um bipolaron que, evidentemente, deformará mais as cadeias gerando as mesmas conseqüências nas bandas de energia. Tanto os polarons como os bipolarons são móveis e podem se propagar ao longo das cadeias poliméricas funcionando como portadores de cargas. Quando um polaron se separa dando origem a dois portadores diferentes que migram para pontos diferentes das cadeias, eles formam domínios autônomos na estrutura polimérica. Estes domínios são chamados de solitons.

Há também uma terceira distorção que é proeminente para a mudança nas bandas de valência e condução do material. Esse efeito é chamado de ‘distorção de Peierls’. Essa distorção ocorre quando a cadeia se rearranja para se conformar ao movimento das

cargas livres de condução. Isso faz com que a morfologia da cadeia também mude. Os elétrons de condução distorcem a cadeia para ficarem em um estado de menor energia possível em relação ao nível de Fermi¹³ [49]. A Figura 3.10 mostra o efeito de um polaron nas bandas de condução e valência.

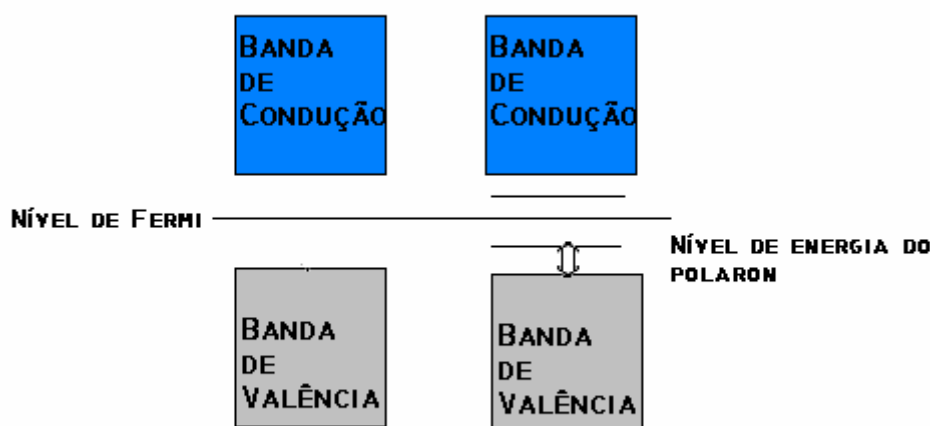


Figura 3. 10 – Após a distorção das cadeias, a formação de um polaron criou mais um nível de energia permitido, diminuindo, portanto, o gap de energia entre as duas bandas e tornando o material mais condutor.

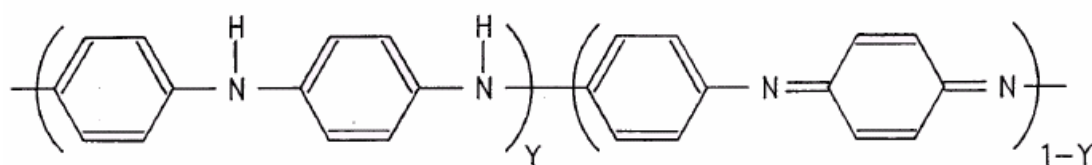
As mudanças na conformação dos polímeros condutores têm toda uma relação com a sua condutividade. Isto é, quanto maior a tendência de cristalinidade maior será a condutividade do polímero. Quanto mais orientadas e organizadas forem suas cadeias, maior probabilidade de apresentar um comportamento condutor. A razão disso é que um reticulado organizado permite o deslocamento de cargas de maneira mais fácil do que uma rede que está cheia de obstáculos e falhas. Levando-se em conta a abordagem da mecânica quântica, em que o elétron é considerado como uma onda, um reticulado desarrumado e cheio de falhas vai provocar o espalhamento dessas ondas impedindo o fluxo normal da corrente.

O polímero condutor, que será usado nesse trabalho, é a polianilina (Pani). Este é um dos polímeros mais estudados e pesquisados nestes últimos anos. Entretanto, a

¹³ O nível de Fermi, por definição, é o potencial químico na temperatura de 0°K, ou o maior nível de energia que o elétron pode ocupar em 0°K. Quando nível de Fermi se localiza na banda proibida o material é um isolante ou semiconductor. Quando se localiza na banda condutora o material é um condutor.

sua existência se remonta a tempos muito mais distantes no passado. Segundo relatos históricos, a polianilina foi primeiramente sintetizada em 1862 por H. Letheby através da oxidação do Benzeno-amina (anilina), e foi conhecida como anilina preta [50]. Nessa época, ela foi muito usada como tinta comum e também para a impressão. Entretanto, somente por volta de 1985 que MacDiarmid investigou a polianilina como um polímero eletricamente condutor, e desde então, tem-se mostrado um novo horizonte de pesquisa bem promissor [51]. O contínuo interesse do estudo da polianilina é devido às suas propriedades variadas e singulares. Isto faz dele um polímero extremamente polivalente, isto é, com muitas aplicações em diversos campos tais como armazenamento e transformação de energia, atuadores, sensores, membranas de morfologia bem controlada, proteção contra corrosão, diodos e transistores entre outros [52].

A polianilina pode ser obtida sob diferentes estados de oxidação, que apresentam colorações diferentes, de acordo com as condições de pH e de potencial elétrico. A condutividade elétrica da polianilina pode ser reversivelmente controlada através do estado de oxidação ou redução da cadeia principal. A polianilina se destaca também entre os polímeros condutores, pois possui algumas singularidades que estão relacionadas ao seu mecanismo de polimerização e sua estrutura polimérica incluindo suas transformações, que por sua vez determinam suas propriedades. Uma delas está na propriedade de se tornar condutora através da protonação de suas cadeias. Essa é a razão dela ser adotada nesse trabalho como será visto. A Figura 3.11 mostra a estrutura básica da Pani bem como suas diferentes formas.



Y = 1 - BASE DE LEUCOESMERALDINA

Y = 0,75 - BASE DE PROTOESMERALDINA

Y = 0,5 - BASE DE ESMERALDINA

Y = 0,25 - BASE DE NIGRANILINA

Y = 0,00 - BASE PERNIGRANILINA

Figura 3. 11 - Níveis redox da polianilina.

O valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênio amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênio imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos seguintes termos [53].

- a. Base de leucoesmeraldina. Sólido amorfo; insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. É a forma da polianilina totalmente reduzida.
- b. Base de esmeraldina – Sólido com coloração azul violácea, formando sais de cor verde na forma protonada. Segundo o grau dessa oxidação pode apresentar maior condutividade, mas com o avanço da oxidação sua condutividade vai decrescendo. Esse é um comportamento não muito comum, mas se percebe isso ao se fazer o tratamento da esmeraldina em meio neutro ou alcalino.
- c. Base de pernigranilina – Composto de coloração púrpura, formando sais de mesma coloração, onde todos os nitrogênios constituem grupos imínicos e o polímero se encontra totalmente desprotonado; representa o grau mais elevado de oxidação possível para as polianilinas.
- d. Base de protoesmeraldina. Composto com coloração violácea formando sais de coloração amarelo-esverdeada quando na forma protonada; solúvel em ácido acético 80 %, com coloração esverdeada.
- e. Base de nigranilina. Composto com tom azul escuro, formando sais azulados na forma protonada. As bases de nigranilina são estáveis, porém seus sais são instáveis.

Resumindo, a estrutura química da esmeraldina pode ser descrita como $[(1A)(2A)]_n$ aonde 1A e 2A denotam $(-B-NH-B-NH-)$ e $(-B-N=Q=N-)$, respectivamente. A representação de B é o anel $-C_6H_4-$ na forma benzóide e Q é o anel $-C_6H_4-$ na forma quinóide. A base de esmeraldina pode ser totalmente reduzida para leucoesmeraldina tornando apenas $[(1A)]_n$, e totalmente oxidada, se tornando a pernigranilina $[(2A)]_n$ [54]. A protonação da estrutura é através de reações internas, que são provocadas pela mudança do meio ácido ou alcalino, e leva a uma modificação de suas propriedades. Por exemplo, a base de esmeraldina, que é semicondutora, pode se transformar em sal de esmeraldina, que é totalmente condutor, sem adição de qualquer tipo de agente externo. A polianilina é um dos poucos polímeros que tem essa propriedade de mudar suas características eletrônicas

através da mudança do meio e / ou de dopagem [55]. Como todo esse processo é reversível, ela tem sido empregada também na confecção de músculos artificiais e baterias recarregáveis, formando um dos eletrodos (catodo) da bateria sendo o outro normalmente de uma liga de alumínio e lítio [56]. Algumas outras utilidades da polianilina são [57]:

- Componentes eletrônicos – Uma série de componentes eletrônicos podem usar a Pani como, por exemplo, diodos, transistores, capacitores, diodos emissores de luz (Leds);
- Aparelhos eletrônicos – Sensores, biossensores, protetores contra eletricidade estática, displays, protetores contra ondas eletromagnéticas (blindagens);
- Soldas plásticas – Unindo as propriedades dos metais, como a condução, e dos plásticos, como o baixo ponto de fusão, e boa processabilidade, a Pani pode ser útil como soldas especiais acionadas por microondas;
- Proteção contra corrosão – Tintas especiais que protegem o material do meio ambiente agressivo;
- Alto-falantes – A Pani serve de recobrimento para as membranas que vibram em alto falantes em substituição a películas de metal.

Existem vários dopantes que são usados na polianilina. Os elementos mais usados, no momento, com essa função são os ácidos protônicos funcionalizados. Esses ácidos protonam a Pani tornando-a condutora, além disso, esses dopantes a tornam solúvel em vários tipos de solventes, facilitando sua manipulação. Os ácidos protônicos funcionalizados têm geralmente a seguinte estrutura: $H^+(M^- - R)$ onde H^+ M^- é o ácido protônico e R é o grupo orgânico conjugado com o ácido. Entre os mais usados estão o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e o ácido canforsulfônico (CSA). Os ácidos protônicos reagem com os nitrogênios das iminas presentes na Pani e convertem a base na forma de sal condutor com o $(M^- - R)$ como contraíon. Esses elementos podem agir também como surfactantes possibilitando a mistura da Pani com vários outros polímeros [58].

A polianilina, como outros polímeros condutores, apresenta também a sua característica morfológica intimamente ligada com sua condutividade. Vários estudos têm mostrado que a conformação rotacional dos anéis da Pani é muito importante na determinação do estado eletrônico que ela vai apresentar. Isto é, a geometria dos seus anéis no espaço pode indicar que tipo de estado eletrônico o polímero se encontra. Por exemplo, um anel em determinada rotação indica um estado excitado eletronicamente. Segundo Farchioni [59], a remoção de um elétron de uma base de leucoesmeraldina resulta em uma formação de polarons, que, por sua vez, descreve uma distorção no plano central do anel e uma torção em um outro anel benzeno em relação ao plano formado pelas moléculas de nitrogênio. Esta distorção também vai influenciando outras moléculas vizinhas, distorcendo-as. Toda essa dinâmica altera os níveis de energia das ligações que, por sua vez, vai refletir justamente nos valores das bandas de valência e de condução do polímero [59]. No primeiro trabalho escrito sobre a Pani é descrito esse mesmo mecanismo de condutividade. MacDiarmid reporta a base de esmeraldina protonada com HCl como é visto na Figura 3.12 [60]:

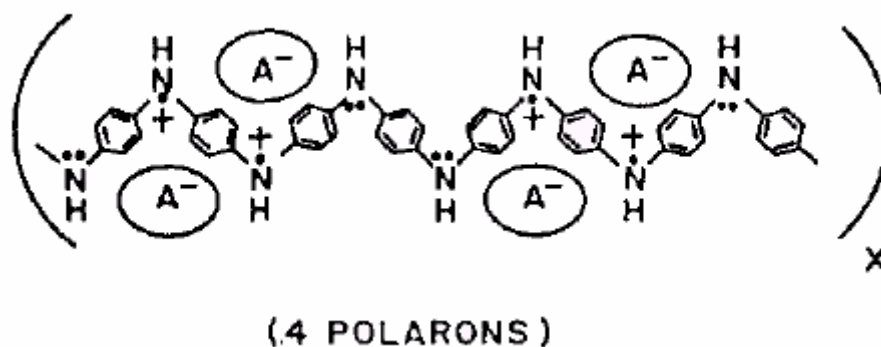


Figura 3. 12 – O íon (Cl⁻) leva a formação de polarons que refletirá nas bandas de energia. Essa interação também distorce a conformação espacial da cadeia polimérica.

Quanto à cristalinidade, a Pani é um polímero semicristalino que apresenta uma estrutura mista de partes cristalinas e partes amorfas interligadas como visto na ilustração da Figura 3.13.

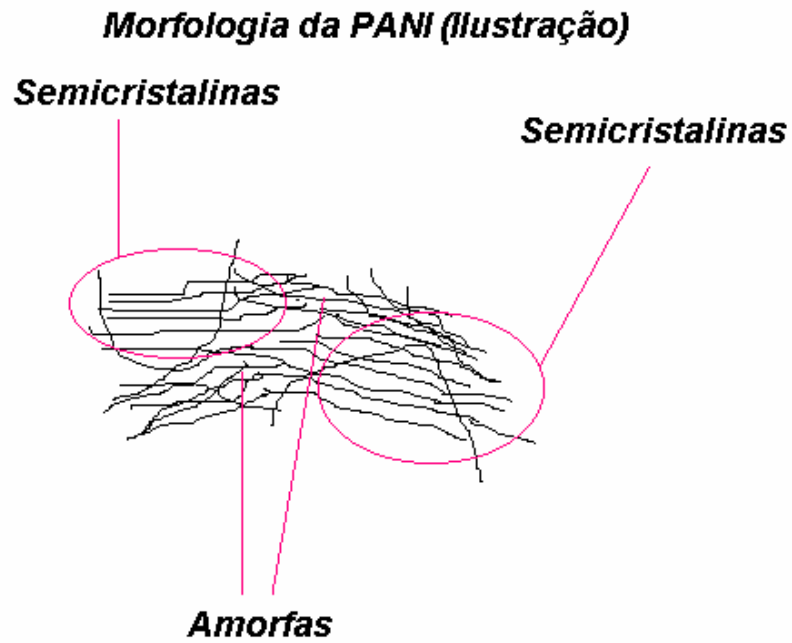


Figura 3. 13 – Esquema da disposição de cadeia em polímeros semicristalinos não homogêneos com partes amorfas conjugadas.

Essa estrutura é confirmada pela difração de raios-X da base de esmeraldina na Figura 3.14 [61].

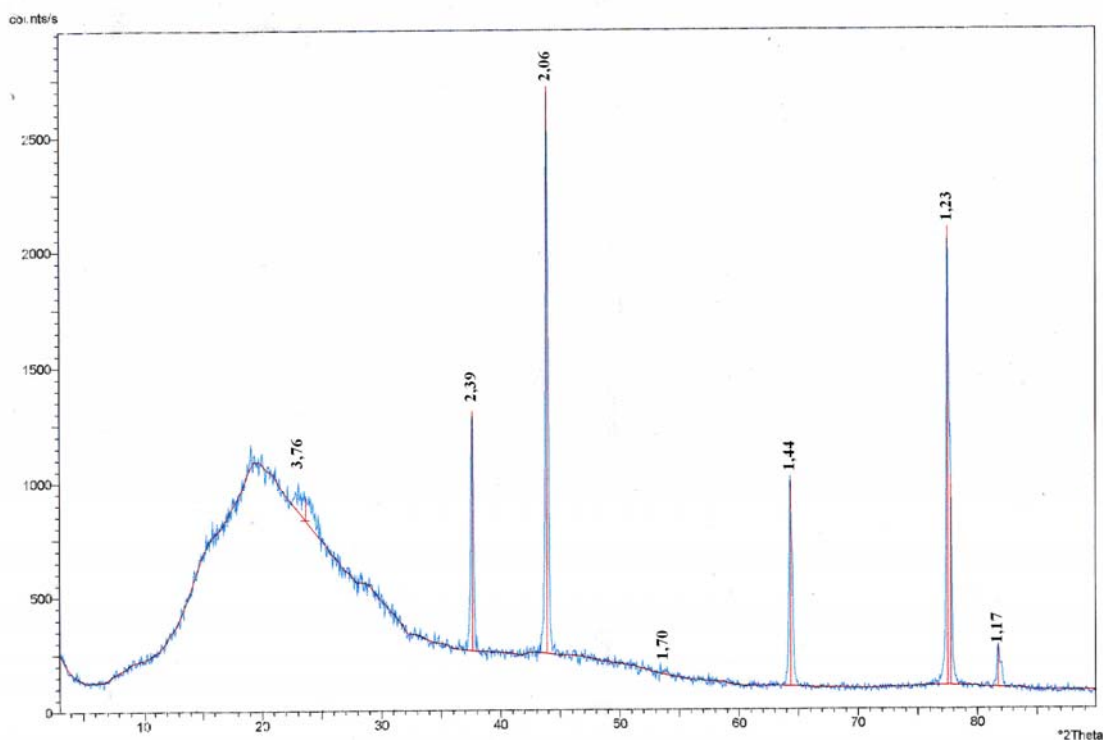


Figura 3. 14 – Difratoograma da base de esmeraldina com proporção iniciador / monômero de 1:1. Pode-se observar os picos correspondentes a fase semicristalina como também uma parte amorfa à esquerda [61].

Em termos tridimensionais, as cadeias da Pani, especificamente falando, têm um comportamento bem singular. A sua estrutura espacial, bem como o seu nível de ordem das cadeias, dependem crucialmente de seu método de preparação. Devido aos impedimentos estéricos de sua estrutura, a Pani não é plana, ao invés disso, sua estrutura forma uma hélice. Por isso, a separação dos orbitais s e p é menor. Estas distorções no anel, principalmente quando o material é dopado, modificam bastante seus níveis de energia, pois a energia elástica da estrutura é compensada nos valores das bandas de energia. Neste caso, as distorções dos seus anéis benzeno são muito acentuadas dependendo do seu estado de oxidação.

Como ocorre em geral com polímeros condutores, o tipo de dopagem também está relacionado com a condutividade e a morfologia das cadeias, refletindo assim na sua cristalinidade. O dopante produz um efeito de inchamento na estrutura. Esse efeito é o resultado da penetração do dopante e dos efeitos do solvente sobre o polímero. Se o dopante tem uma massa molar baixa, ocorre uma interferência menor nas estruturas entre as cadeias, enquanto dopantes com cadeias maiores podem afastar totalmente as

cadeias da Pani levando a transformação de uma fase semicristalina numa fase amorfa. Entretanto, um ponto bem importante é a influência que o contra-íon do dopante tem sobre a cadeia. Todo contra-íon exerce uma influência na estrutura da cadeia, deformando-a. Essa deformação tem conseqüências diretas na cristalinidade, nas propriedades mecânicas e na condutividade do polímero condutor. Se o contra-íon é muito grande, ele vai deformar mais a cadeia levando a um decréscimo da fase semicristalina do polímero. Além disso, essa deformação cria, nas cadeias poliméricas, mais tensões tornando, portanto, o material mais frágil a esforços mecânicos e menos solúvel a vários tipos de solventes. Como um último efeito, ao se comparar um contra-íon que deforma mais a cadeia com um outro que deforma menos, pode-se observar que o que deforma menos apresenta uma condutividade maior, pois o material retém um nível de cristalinidade maior, levando um espalhamento de elétrons menor, facilitando a condutividade.

A dificuldade que se pode encontrar na Polianilina repousa em dois pontos básicos: Primeiro, é a sua pequena resistência mecânica que demanda cuidado na manipulação, e, segundo, é a sua facilidade de desprotonação e perda da condutividade em meios adversos (pH básico). A solução para a primeira tem sido a produção de blendas ou compósitos para obtenção de um material com características desejáveis, e para segunda, é o emprego de dopantes mais resistentes ao meio ou mesmo a autodopagem.

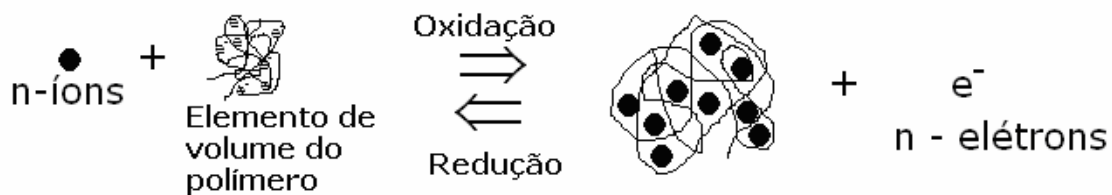
Neste trabalho, a Pani fará uma blenda com o copolímero poli(NIPA-co-AAc) adquirindo maior afinidade em meios aquosos. Quanto à dopagem, os experimentos anteriores indicaram que a protonação com HCl não manteve sua condutividade em meio de pH básico [62]. Outros tipos de protonação com ácidos de cadeias mais longas e contra-íons menores, como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) ou o ácido canforsulfônico (CSA), levam a uma condutividade mais estável e também mais alta que o HCl, além de melhorar a resistência mecânica e a processabilidade e plasticidade do material [63, 64, 65]. Em termos de autodopagem, ela acontece quando o polímero contém em sua estrutura um grupo funcional carregado negativamente que atua como um dopante interno. Sendo assim, não é necessária uma troca de ânions entre o polímero e o meio exterior durante a oxidação ou redução. Esse mecanismo torna o material muito estável em termos de condutividade. Esta

característica é muito útil quando é necessário expor o polímero a sistemas biológicos que tenham pH neutro ou básico, como é o caso da aplicação de sensores e biossensores. As polianilinas autodopadas podem ser sintetizadas de diversas maneiras [66]:

- Modificação química da Pani – a Pani é sintetizada e depois é exposta a grupos funcionais que a tornam autodopadas;
- Polimerização de monômeros sulfonados – a Pani é polimerizada com os monômeros já contendo grupos ionizáveis carregados negativamente;
- Eletropolimerização de homopolímeros – a eletropolimerização de monômeros que contenham grupos sulfonados ou semelhantes;
- Eletropolimerização de copolímeros – consiste na copolimerização da anilina com ácidos que a tornarão autodopada.

3.2.1 Polímeros condutores como músculos artificiais

O uso de materiais que desempenham a função de músculos artificiais é algo que, em nossos dias, está passando do campo da ficção para a realidade. Este campo, ainda em seus primeiros passos, explora a capacidade dos polímeros condutores em se portarem como atuadores. Essa função é realizada pelo polímero quando ele está submetido a circunstâncias bem específicas. Quando um polímero condutor eletricamente neutro é eletricamente oxidado, perdendo elétrons, e este mesmo material está mergulhado numa solução que contenha íons negativos, esses íons formarão uma camada de solvatação na superfície do material. Esses íons tendem a entrar no material para torná-lo eletricamente neutro novamente. Ao penetrarem no material, através de seus espaços vazios e entre as cadeias, esses ânions fazem o material aumentar de volume; expandindo-o. O processo contrário também ocorre. Isto é, ao ser reduzido, o material ganha elétrons e para manter sua neutralidade, ele expõe íons de sua estrutura diminuindo seu volume, contraindo-se. Essa mudança de volume, que pode ser feita de maneira reversível e controlada, se constitui na base do funcionamento dos músculos artificiais baseados em polímeros condutores. A Figura 3.15 mostra um esquema das propriedades dos polímeros condutores em seu processo de oxi-redução e suas mudanças características que são aplicadas em músculos artificiais.



Reduzido	Reação	Oxidado
Semicondutor	Condutividade	Condutor
Cor um	Eletrocromismo	Cor dois
Volume um	Eletro químico mecânico	Volume dois
Compacto	Permeabilidade	Expandido
Solúvel	Eletrodissolução	Insolúvel

Figura 3. 15 – Ilustração do processo de expansão e contração de um polímero ao oxidar-se ou reduzir-se em um meio eletrolítico. Outros parâmetros além da mudança de volume são demonstrados na figura.

Géis de polímeros também foram pesquisados como atuadores em músculos artificiais. Apesar de apresentar uma grande variação de volume, eles apresentam limitações como, por exemplo, a lentidão do processo (variando de alguns minutos a algumas horas) [67]. Esta característica os tornaria inviáveis para atuações mais rápidas e cíclicas que podem ser demandadas em algumas aplicações.

Outro tipo de tentativa é a utilização de polímeros piezelétricos. Estes polímeros mudam de forma quando uma diferença de potencial é aplicada neles. O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero que, por ter a característica da piezeletricidade, não necessita de reações químicas para a variação de volume, bastando apenas que uma diferença de potencial seja aplicada em sua estrutura. Mesmo apresentando uma resposta imediata ao estímulo, sua desvantagem repousa na pouca variação de volume (em torno de 0,1% contra 1000% dos géis). Isto também dificulta a sua aplicação para movimentações que apresentem grande extensão [68]. Outros métodos têm sido tentados, como materiais que mudam sua conformação através de foto-estimulação e proteínas que, com a mudança de

temperatura, mudam sua disposição morfológica. Entretanto, as mesmas dificuldades mencionadas anteriormente tem sido o empecilho também para estas técnicas.

No novo campo de pesquisa dos músculos artificiais, devido à grande quantidade de obstáculos, os polímeros condutores aparecem com um número menor deles, apesar de também não serem poucos. Suas características de serem estimulados por mudanças de potenciais elétricos, possuírem ação reversível, mudança volumétrica rápida, tensões mecânicas altas (100 MPa), e a possibilidade de se misturar com outros materiais constituindo compósitos e blendas fazem dos polímeros condutores, no momento, um dos mais indicados para dominar essa área de pesquisa e desenvolvimento [69].

Na prática, a construção dos músculos artificiais segue um padrão comum. Um filme de polímero condutor que vai sofrer a variação de volume é unido com um filme eletricamente inerte¹⁴, que é mergulhado numa solução contendo íons. O conjunto forma o ‘eletrodo de trabalho’ que é ligado a uma fonte de corrente contínua que por sua vez é ligada a um outro eletrodo (‘contra-eletrodo’) que fecha o circuito sendo mergulhado novamente na solução contendo íons. A Figura 3.16 ilustra a disposição dos componentes do conjunto, bem como sua dinâmica em potenciais de redução e oxidação. Durante a oxidação, a expansão do polímero condutor pressiona a camada não condutora a se expandir. Como isso não ocorre, pois a camada não é elástica, o polímero condutor se dobra sobre a camada inerte. No caso da redução, o contrário acontece, o polímero se contrai pressionando a camada adesiva levando-a a se dobrar sobre o polímero condutor. É esta dinâmica que se torna a fonte do trabalho mecânico desempenhado pelo músculo artificial.

¹⁴ Muitas vezes esse filme é uma fita adesiva com dupla face colante. Uma face cola no polímero condutor e a outra cola no eletrodo de trabalho durante a síntese por eletropolimerização. No uso normal do aparato a fita serve apenas para deixar um lado do filme polimérico incapaz de se mover.

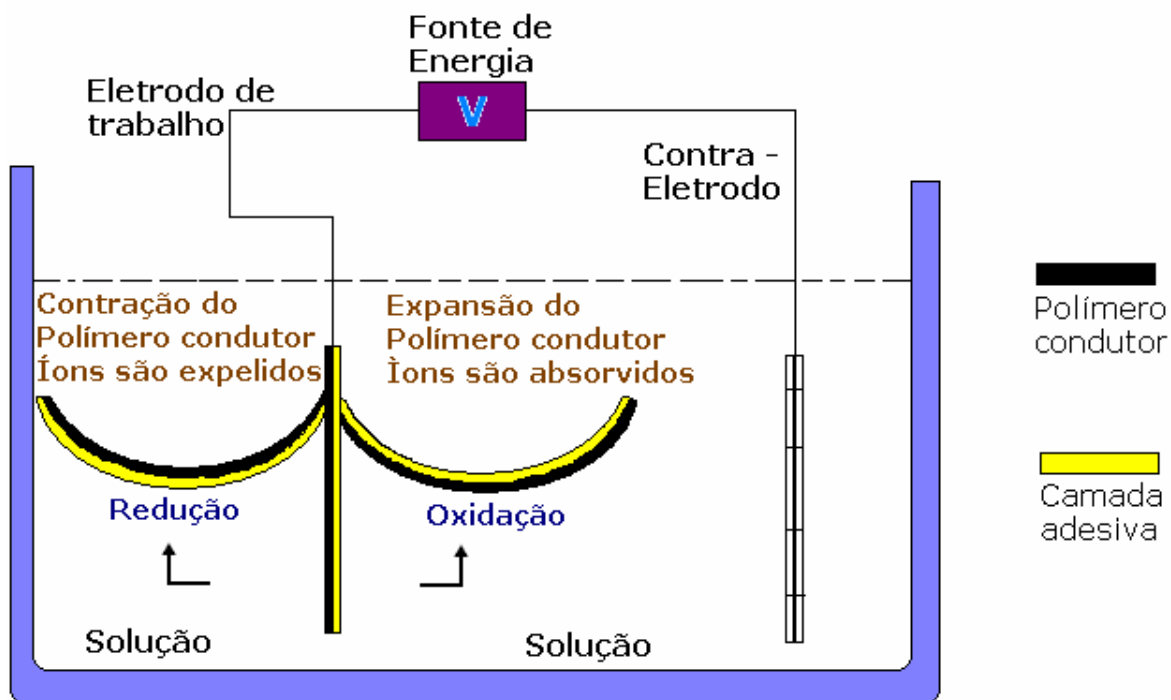


Figura 3. 16 – Ilustração da dinâmica que a dupla camada formada pelo polímero condutor e a camada adesiva fazem ao acontecer à redução do polímero (sentido horário) e a sua oxidação (sentido anti-horário). O contra eletrodo é de prata.

Os movimentos relacionados com a redução são mais rápidos do que os movimentos movidos pela oxidação. A razão é que é mais difícil um íon que está no exterior abrir caminho para penetrar nas estruturas do polímero, que um íon que já está no interior ser expelido. Alguns parâmetros devem ser levados em consideração para se avaliar um material que terá bom desempenho como um músculo artificial:

- Capacidade de inchamento – como foi visto, o polímero pode variar seu volume. Essa nova conformação exige uma certa capacidade de encolher e se expandir sem danificar o material;
- Flexibilidade – Também é consequência de sua variação de volume. Para produzir o trabalho necessário ele precisa ser flexível acompanhando o movimento pré-estipulado;
- Resistência à fadiga – O músculo artificial repetirá esse movimento pré-programado varias vezes. Esse ‘vai e vem’ ocasionará desgaste por fadiga em áreas do material que são mais exigidas.

- Reprodutibilidade – A repetição dos movimentos do músculo artificial não só provoca fadiga, mas exige que outros parâmetros não variem, como, por exemplo, volume de inchamento, força mecânica, tempo de curso e de resposta;
- Condutividade – Um material polimérico que vai servir como músculo artificial precisa ser sensível a variações de potenciais eletrônicos e responder a estes. Por isso ele deve ter uma condutividade compatível com o trabalho que desempenhará;
- Resistência Mecânica – Além de se mover, esse material deve resistir à força contrária quando for acionado para realizar um trabalho, por isso ele deve não apenas ter capacidade de realizar o trabalho, como também de resistir ao desgaste interno devido à sua dinâmica sem se romper. Outra característica que envolve resistência mecânica é o desgaste produzido na interface polímero condutor com o polímero da camada adesiva;
- Nanoestrutura e microestrutura favorável – Como os íons devem perpassar por esse material diversas vezes é necessária uma estrutura que facilite essa passagem. Isto é, porosidade controlável, canais internos abertos para tal movimentação a nível micrométrico e nanométrico;
- Controle de força e velocidade – Cada movimento específico exige essas duas características principais para que ele seja feito a contento. O material deve apresentar uma larga faixa de sensibilidade elétrica e uma grande capacidade de controlar os íons que ele absorve ou expele. O resultado final é um movimento bem controlado, coordenado, e responsivo a qualquer tipo de variação. Essa é uma das grandes dificuldades nessa área, pois depende do perfeito funcionamento de todo o conjunto;
- Eficiência – Esse parâmetro enfoca a proporção de energia gasta para se realizar um movimento, e o quanto desta energia é realmente utilizada para operar o trabalho mecânico.

Existem algumas tentativas de se alcançar essas características mencionadas. Uma delas é a produção de músculos artificiais que possuam três camadas. O intuito é eliminar o contra eletrodo que antes ficava separado. Estas duas camadas de polímero condutor são separadas por uma camada adesiva de dupla face que, além de produzir a tensão na interface, se comporta como isolante do outro polímero condutor acoplado ao sistema.

Essa técnica aperfeiçoa o processo evitando perdas pela distância dos eletrodos [70]. Outra tentativa recente foi fazer um compósito formado por Pani e partículas micrométricas de grafite, formando assim um único bloco ao invés de uma dupla ou tripla camada. Esse tipo de composição única é chamado de atuador monolítico. A idéia é fazer uma distribuição assimétrica de grafite para que este faça o papel da camada adesiva, permitindo o movimento de dobramento. A diferença é que o grafite também é condutor permitindo um consumo menor de energia operando em potenciais mais baixos de oxidação e redução além de apresentar um ciclo de vida maior [71].

A Pani é um dos polímeros que tem obtido a preferência nesse tipo de experimento, pois apresenta várias características importantes para o uso em músculos artificiais. Ela é leve, possui alta capacidade de deformação e necessita de potenciais baixos para operar, além de apresentar condutividades altas. Neste trabalho vamos utilizar o potencial da Pani para formar com um hidrogel uma mistura polimérica, que também precisa ser examinada como será feito no próximo tópico.

3.3 Blendas de polímeros

Neste trabalho se propõe utilizar a blenda polimérica composta pela polianilina (Pani) e pelo hidrogel poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico). Estes polímeros, através de suas interações, apresentam características interessantes para desempenhar as funções requeridas no objetivo anteriormente descrito.

Esse material formado por um hidrogel e um polímero condutor apresenta propriedades interessantes e representa hoje uma área separada de estudo que é a dos hidrogéis condutores. Apesar de ser um ramo muito recente em termos de pesquisa, grandes possibilidades de aplicação têm sido vislumbradas para esse material. Ele potencialmente supre as exigências de boa compatibilidade com moléculas biológicas, bom desempenho como material de recobrimento e absorção de ondas eletromagnéticas, como atuador rápido e reversível, baixo consumo de energia em suas operações, boas propriedades mecânicas e longo tempo de vida útil nas suas aplicações [72, 73].

Serão atentamente observadas as suas variações dimensionais, estando este composto submetido a diversas situações. Além disso, será testada por um mesmo sistema, a sua aplicação em músculos artificiais. A razão principal para que se misture um polímero

com outro é justamente formar um material que atenda a necessidades que um polímero individualmente não atenderia.

Hidrogéis condutores

Segundo Sperling, existem seis maneiras básicas de interagir dois ou mais polímeros. Esses modos estão ilustrados na Figura 3.17 [74].

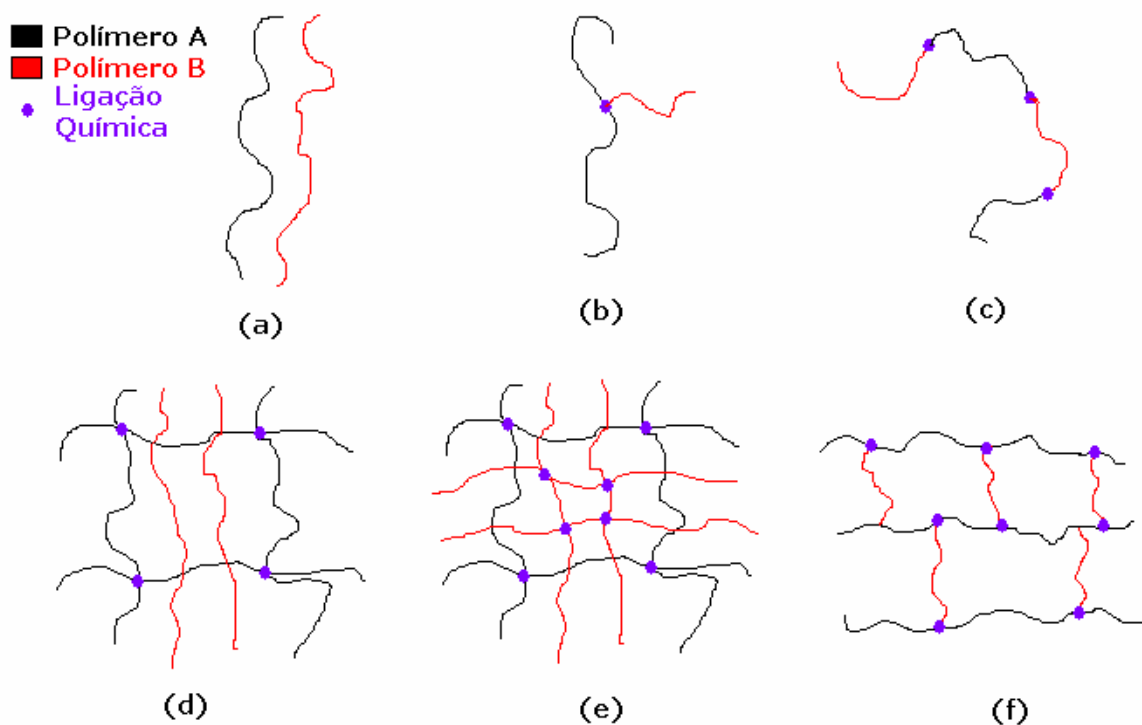


Figura 3. 17 – Ilustração dos seis modos básicos de se ligar dois ou mais polímeros.

(a) Blenda – Constitui-se de um mistura mecânica, mas sem ligação química. **(b)**

Grafitização ou Enxertia – É constituída por uma cadeia polimérica ligada covalentemente à cadeia principal. **(c) Copolímero em bloco –** É constituído por

vários blocos de polímeros ligados seqüencialmente com ligações covalentes. **(d)**

Rede polimérica semi-interpenetrante – é constituída por um emaranhado de cadeias sendo que uma delas possui ligações cruzadas. **(e) Redes poliméricas**

interpenetrantes – são duas ou mais cadeias poliméricas que possuem ligações cruzadas, mas não possuem ligações químicas entre si. **(f) Copolímero tipo AB**

com ligações cruzadas – constituem-se em blocos de polímero ligados de uma maneira que um deles serve de ligação cruzada para o outro, formando uma rede.

Segundo a definição da IUPAC, blenda polimérica é uma mistura homogênea a nível macroscópico entre dois ou mais tipos de polímeros¹⁵.

Em muitos casos, as blendas são homogêneas em uma escala em que não se pode distinguir a olho nu, porém, é muito freqüente que a mistura de dois polímeros resulte em uma separação de fase. O comportamento ou desempenho de uma blenda não pode ser explicado apenas pelas propriedades específicas de seus componentes. É necessário fazer uma avaliação da interface entre os referidos componentes.

Neste trabalho optou-se por sintetizar uma blenda em forma de rede semi – interpenetrante (semi-IPN). Esta forma favorece a constituição original dos polímeros a serem usados (pani-poli(NIPA-co-AAc)). O poli(NIPA-co-AAc), por ser um hidrogel, formará uma rede através de um agente de ligações cruzadas e a Pani será o outro polímero que fará parte do emaranhado. O agente de ligações cruzadas a ser usado é o polietilenoglicol diacrilato (PEGDA). Este agente reticulante será polimerizado junto com o poli(NIPA-co-AAc) fazendo parte de cadeias paralelas ligando-as com sua própria cadeia e construindo uma rede entre elas. A Figura 3.18 mostra a estrutura da rede.

¹⁵ IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada. Definição acessada pela Internet www.iupac.org/goldbook . Acesso em 30 de julho de 2004.

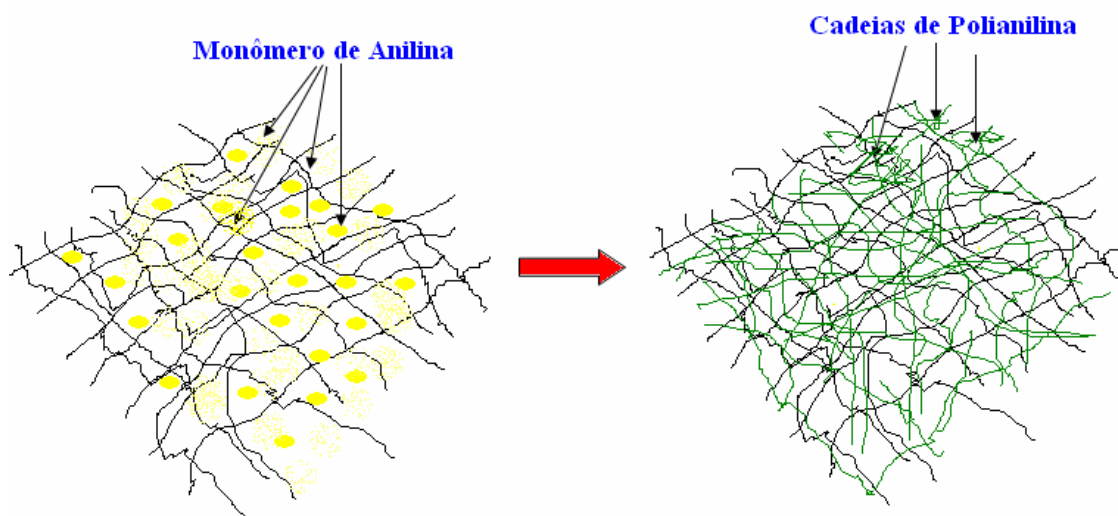


Figura 3. 19 – Ilustração da polimerização da anilina em meio à rede do hidrogel poli(NIPA-co-AAc).

Em termos de miscibilidade, pode-se afirmar que dois polímeros não se misturam quando ocorre uma entalpia de mistura positiva e uma pequena entropia de mistura. Uma das maneiras de se avaliar a miscibilidade de polímeros é a temperatura de transição vítrea. Quando dois polímeros são totalmente imiscíveis, a temperatura de transição vítrea original de cada polímero individualmente é conservada. Entretanto, quando existe uma tendência à miscibilidade, as temperaturas de transição vítrea se aproximam.

Outro parâmetro que se pode considerar é a energia livre de mistura. Dois polímeros são miscíveis quando a energia livre do sistema é negativa. Esse tipo de abordagem leva em conta a termodinâmica da mistura, avaliando a interação polímero-solvente e a interação polímero-polímero. Segundo Lipatov, blends miscíveis de polímeros podem ser consideradas como uma solução de um polímero em outro [75]. A energia livre para uma dada mistura é dada pela equação geral 3.6, e a relação termodinâmica específica para misturas de polímeros são dadas pela equação 3.7, que é derivada dessa equação geral.

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T\Delta S_{mist} \quad (3.6)$$

Equação 3. 6 – Energia livre da mistura

Na Equação 3.6, representa-se energia livre por (ΔG) para misturas. Os outros componentes da equação são a variação de entalpia (ΔH), temperatura absoluta da mistura (T) e variação de entropia da mistura (ΔS).

$$\frac{\Delta Gm}{kT} = \frac{V}{Vr} v_1 v_2 \chi_{1,2} \left(1 - \frac{2}{z}\right) + Nc [v_1 \ln v_1 + v_2 \ln v_2] \quad (3.7)$$

Equação 3. 7 Energia livre na mistura de polímeros

Na Equação 3.7, a Energia Livre é representada como (ΔGm) para blendas de polímeros. Onde (V) é o volume da amostra, (Vr) é o volume de uma célula, (z) é o número de coordenação do reticulado, (Nc) é o número de moléculas, (v_1 e v_2) são as frações volumétricas dos polímeros, ($\chi_{1,2}$) é o fator que representa a interação levando em conta o calor da mistura (Parâmetro de Flory). (T) é a temperatura absoluta e (k) é a constante de Boltzmann.

Em tentativas anteriores em formar uma blenda usando a Semi-IPN composta de Pani e o hidrogel Poli(metacrilato de hidróxi etila) (PHEMA) conseguiu-se uma boa homogeneidade [76]. A Figura 3.20 mostra a mistura através da foto tirada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, com um aumento de 2000 vezes.

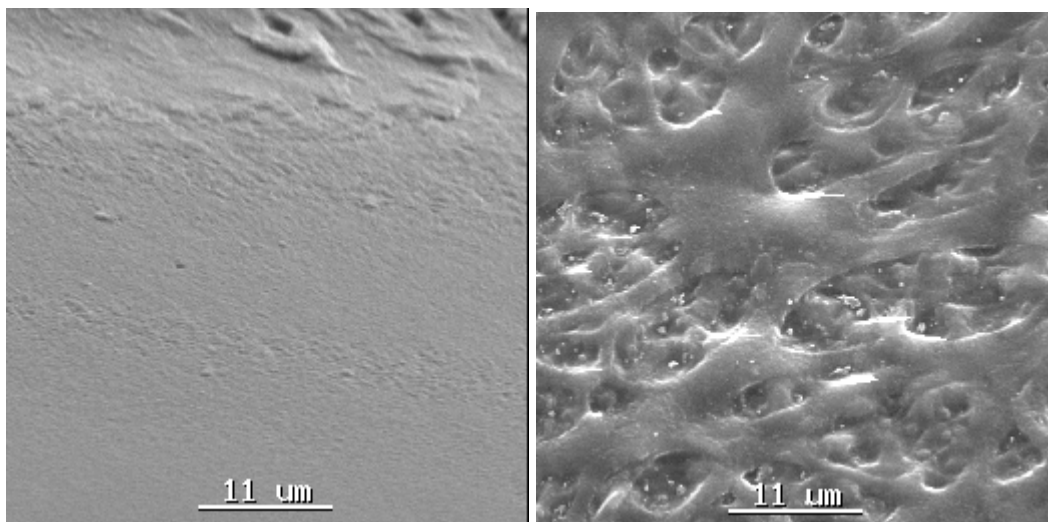


Figura 3. 20 – Eletromicrografia obtida através da mistura Pani-PHEMA com aumento de 2000 vezes. À direita: mistura com a proporção de 80% de PHEMA e 20% de Pani. À esquerda: a proporção é de 50-50%.

Apesar de se ter tido relativo sucesso na mistura de PHEMA–Pani, já se sabe de antemão que a mistura Pani e poli(NIPA-co-AAc), não se terá tão boa homogeneidade mesmo em baixas concentrações. O problema se encontra mesmo antes de se adicionar a Pani. A dificuldade aparece na síntese do copolímero formado por PNIPA com PAAc. Já se sabe através de literatura que mesmo tomando os cuidados na polimerização para que não haja precipitação de uma nova fase, através da síntese em presença de nitrogênio, é reportado que esse material apresenta micro-separações de fase, ainda que mostre uma aparência íntegra quando se observa a olho nu [77]. Além disso, se precisa saber como será o comportamento da Pani nesse material, pois não se tem referência dessa mistura na literatura. O que se pode fazer é construir uma metodologia de síntese bem organizada e coerente para que haja um resultado satisfatório.

Capítulo 4 – Metodologia

Os procedimentos experimentais nesse trabalho foram desenvolvidos como se segue:

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na fase experimental estão relacionados a seguir.

Anilina (Merck) – Foi bidestilada em rotavapor 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).

N – isopropilacrilamida (Aldrich) – Foi purificado através de dissolução e precipitação em solvente seguindo o seguinte procedimento: Para cada 100g de monômero de NIPA, preparou-se uma solução de 200ml de n-Hexano (Synth) (90% v/v) e Tolueno (Synth) (10% v/v). O monômero foi dissolvido em nos solventes a 50°C em agitação moderada por 15 minutos. Em seguida a solução com o monômero foi filtrada em funil de Büchner para a retirada das impurezas. O filtrado foi deixado em béquer semi-tampado por 24 horas. Essa operação foi repetida até o monômero apresentar coloração totalmente branca (em contraste com a cor amarelada antes da purificação) e com os cristais em forma de agulha. No caso deste trabalho, foi necessário repetir o procedimento de duas a três vezes dependendo da situação do reagente. Por fim, o material foi colocado em dessecador antes de ser estocado em temperatura baixa (4°C).

Os outros reagentes foram usados como recebidos: ácido acrílico (Aldrich), polietilenoglicol diacrilato Mw 575 (Aldrich), hidróxido de amônia (Synth), ácido Clorídrico (Synth), persulfato de amônia (Aldrich), fotoiniciador 2-hidroxi-2metilpropiofenona, perclorato de lítio (Aldrich).

4.2 Síntese dos polímeros

4.2.1 Síntese do copolímero poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico).

Várias composições das amostras (concentrações em massa), com quantidades diferentes dos componentes do copolímero, bem como do agente reticulante e da Pani estão descritas na Tabela 4.1. O procedimento básico para síntese é o que se segue.

Solução 1 – Pesar a quantidade estabelecida na Tabela 4.1 de NIPA e dissolver em água deionizada colocada em um béquer com agitação magnética moderada. Acrescenta-se a essa solução, as quantidades do PEGDA segundo a Tabela 4.1. A concentração NIPA + PEGDA é de 0,5g/mL; mesmo com as variações do NIPA e PEGDA a soma das partes sempre resulta nessa concentração. A seguir acrescenta-se o foto iniciador 2-hidroxi-2metil-propiofenona na proporção de 2% em massa em relação ao (NIPA + PEGDA). A amostra é deixada sob fluxo de nitrogênio por 10 minutos¹⁶. O nitrogênio tem a função de expelir o oxigênio dissolvido na solução que pode reagir preferencialmente com iniciador diminuindo a taxa de conversão do monômero em polímero.

Solução 2 – Pesar o ácido acrílico segundo a proporção especificada na Tabela 4.1 colocando-o num béquer com água deionizada a concentração é de 1,33g/mL. Acrescenta-se a solução contendo Hidróxido de Amônia na proporção de 5% em massa de AAc, com o fim de neutralizar parcialmente o ácido acrílico.

Essa neutralização tem o objetivo de evitar a separação de fase que ocorre quando se tenta polimerizar juntos o NIPA e o AAc. A velocidade de polimerização dos dois monômeros é diferente, por isso quando não há uma neutralização do AAc para fazê-lo reagir mais devagar, pois a copolimerização não se processa uniformemente. A Figura 4.1 mostra o resultado dessa polimerização com velocidades diferentes .



Figura 4. 1 – Foto da separação de fase ocorrida devido a falta de neutralização do AAc. O ácido acrílico é o polímero mais transparente na parte de cima do conjunto

¹⁶ Quantidades e concentrações segundo a Tabela 1.

Tabela 4.1 – proporção dos reagentes utilizados nas sínteses dos materiais.

Amostr	NiPa (g)	AAc (g)	PEGDA (g)	H ₂ O usado na sol. De NIPA (mL)	H ₂ O usado na sol. De AAC (mL)	Fotoiniciador (g) 2% massa de NIPA + AAC + PEG	NH ₄ OH (g) 5% massa AAC	Anilina (g)
1	4 (100%)	0	0	8	0	0,08	0	-
2	3,6 (90%)	0,4 (10%)	0	8	6	0,08	0,02	-
3	3,2 (80%)	0,8 (20%)	0	8	6	0,08	0,04	-
4	2,8 (70%)	1,2 (30%)	0	8	6	0,08	0,06	-
5	2,4 (60%)	1,6 (40%)	0	8	6	0,08	0,08	-
6	2 (50%)	2 (50%)	0	8	6	0,08	0,1	-
7	2,8 (70%)	1 (25%)	0,2 (5%)	8	6	0,08	0,05	-
8	2,8 (70%)	0,8 (20%)	0,4 (10%)	8	6	0,08	0,04	-
9	2,8 (70%)	0,6 (15%)	0,6 (15%)	8	6	0,08	0,03	-
10	2,8 (70%)	0,5 (12,5%)	0,7 (17,5%)	8	6	0,08	0,03	-
11	2,8 (70%)	0,4 (10%)	0,8 (20%)	8	6	0,08	0,02	-
12	2,8 (65,1%)	0,8 (18,6%)	0,4 (9,3%)	8	6	0,08	0,04	0,3g (7%)
13	2,8	0,8	0,4	8	6	0,08	0,04	0,5g

	(62,2 %)	(17,8 %)	(8,9%)					(11,1%)
14	2,8 (58,3 %)	0,8 (16,7 %)	0,4 (8,3%)	8	6	0,08	0,04	0,8g (16,7%)
15	2,8 (56%)	0,8 (16%)	0,4 (8%)	8	6	0,08	0,04	1,0g (20%)
16	2,8 (53,8 %)	0,8 (15,4 %)	0,4 (7,7%)	8	6	0,08	0,04	1,2g (23,1%)
17	2,8 (45,2 %)	0,8 (12,9 %)	0,4 (6,5%)	8	6	0,08	0,04	2,2g (35,4%)

4.1 – proporção dos reagentes utilizados nas sínteses dos materiais.

Depois da neutralização, a solução 2 é adicionada à solução 1. O conjunto ficará mais 10 minutos sob fluxo constante de nitrogênio. Depois a solução será derramada em moldes de silicone que ficarão tampados, sob luz ultravioleta (400 W) por 30 minutos para que a reação de polimerização ocorra.

Depois de terminada a reação de polimerização as amostras são retiradas do molde e colocadas em água deionizada para a lavagem. A água é trocada a cada 12 horas durante 72 horas. Depois, uma parte das amostras é seca em estufa a 60°C, outra parte é conservada em água deionizada e outra é conservada nas soluções específicas que serão utilizadas em outros testes que necessitam que a amostra já esteja expandida.

4.2.2 Síntese da polianilina

A Pani, como foi citado anteriormente, será polimerizada dentro da rede já pronta do copolímero poli(NIPA-co-AAc). Neste trabalho, optou-se por introduzir o monômero (anilina) ainda durante a síntese do hidrogel. Assim sendo repete-se a mesma síntese do hidrogel (como foi descrita anteriormente), com a diferença que a anilina é introduzida na última etapa antes do último fluxo de nitrogênio na solução. Isto é, quando a solução

2 é vertida no béquer contendo a solução 1, a anilina é acrescentada nas quantidades previstas na tabela 4.1.

Entretanto, surge uma dificuldade. Devido à irradiação de raios ultravioleta para a polimerização da amostra, a anilina contida na solução absorve a luz tornando-se mais reativa e interage com o oxigênio residual acima da solução. Isso faz com que a amostra que é branca, quando polimerizada, se torne amarela e depois marrom, como se vê na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

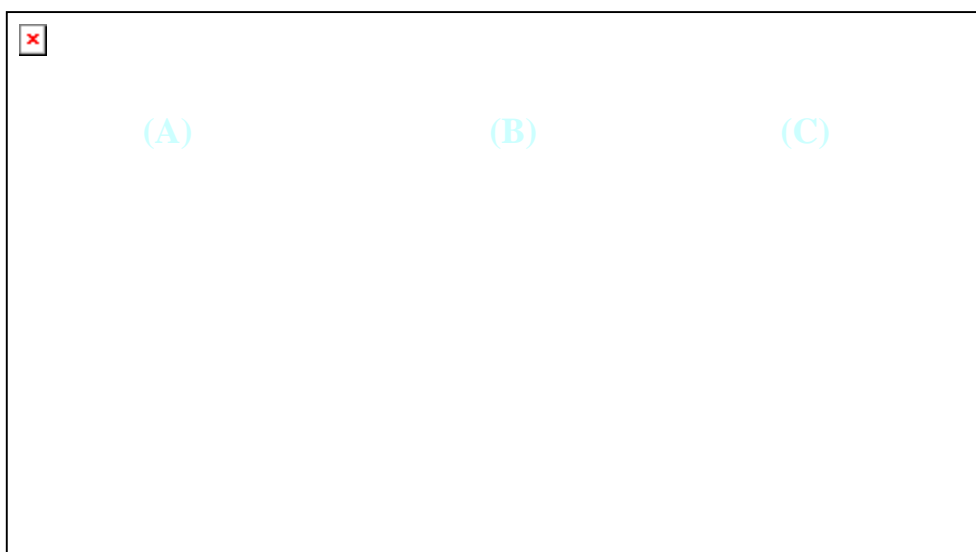


Figura 4. 2 – Amostras de poli(NIPA-co-AAc) contendo em massa (A) 0%, (B) 11,11% e (C) 20% de anilina. Pode-se perceber a oxidação da anilina (a tendência para a cor marrom) devido à irradiação com radiação ultravioleta.

A solução encontrada foi fazer a reação dentro de uma câmara de nitrogênio sob a radiação ultravioleta como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

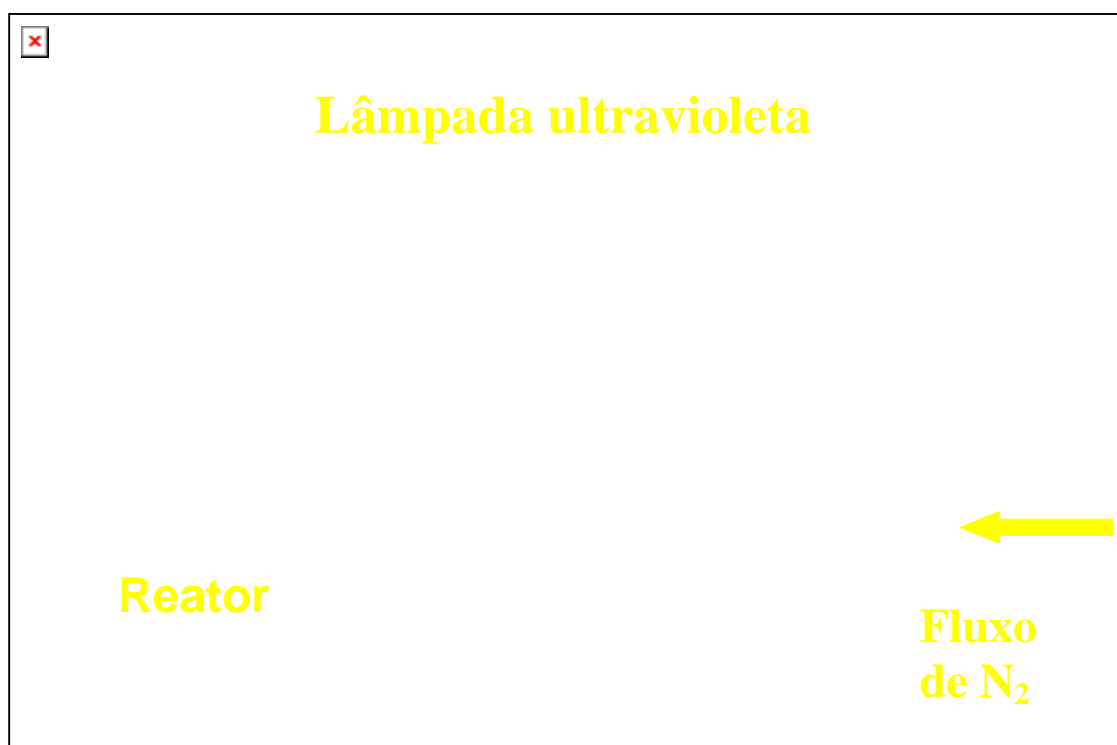


Figura 4. 3 – Sistema de reação sob fluxo constante de nitrogênio.

Depois da reação na câmara de nitrogênio, as amostras que continham anilina foram colocadas numa solução de HCl 1,2 molar contendo o iniciador persulfato de amônia (APS) com a razão molar de 2,3 Molar em relação ao monômero de anilina, em temperatura ambiente por 24 horas. A reação se dá pela oxidação do monômero em meio ácido. Depois as amostras foram lavadas por 72 horas em água deionizada com troca da água a cada 12 horas. Em seguida, as amostras foram conservadas em soluções correspondentes ao meio que seriam usadas posteriormente a) água deionizada b) HCl 1 molar c) HCl 0,5 molar d) HCl 0,25 molar e) perclorato de lítio 1 molar. Outras foram colocadas em estufa a 60°C por 5 horas. Depois de secas elas foram armazenadas em recipiente apropriado (pote de polietileno tampado com atmosfera de nitrogênio).

4.3 Caracterizações

4.3.1 Determinação da expansão mássica

A determinação da expansão foi feita levando-se em conta o peso do polímero seco (P_s) e de seu peso expandido (P_c) quando mergulhado em solvente, em intervalos de tempo

regulares. Os solventes foram: a) água deionizada, b) solução pH 2,0 c) solução pH 10. A relação para se obter a expansão é a mesma da Equação 3.1. Foi considerada uma média de três amostras para se traçar as curvas.

$$Expansão(massa)\% = \frac{P_c - P_s}{P_s} \times 100(3.1)$$

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho.

Utilizou-se o aparelho Perkin-Elmer 1000 para a identificação dos principais grupos funcionais bem como observar as reações ocorridas com aparecimento de novos grupos e eliminação de outros. Em todas as amostras usou-se o modo de refletância total atenuada (ATR) e a resolução foi de 4 cm^{-1} .

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizou-se o equipamento Jeol JSM6360 e as amostras foram recobertas de ouro p/ observação. As amostras foram observadas em aumentos de 200X a 10000X, tanto na superfície natural quanto na superfície de fratura, com intuito de estudar a microestrutura do material sintetizado.

4.3.4 Medidas de Condutividade

As amostras foram submetidas à análise de sua condutividade através do sistema de quatro pontas, utilizando-se o eletrômetro Keithley 2400 conjugado com o sistema de quatro pontas da Signatone GMX45. As medidas de condutividade foram feitas da seguinte forma: a) Espera-se 5 minutos para a estabilização elétrica do conjunto, usando-se o sistema de correção de temperatura do aparelho. b) foram feitas medidas em três amostras do mesmo lote sendo que em cada amostra posicionava-se as agulhas em quatro pontos diferentes das amostras; c) usou-se no cálculo de condutividade a relação dada por Blythe e Bloor [78] para sistemas de quatro pontas como na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a seguir.

$$\sigma = \frac{0,221}{e.R} (4.1)$$

Equação 4.1 – Equação para cálculo de condutividade superficial usando-se o método de quatro pontas.

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).

4.4 Análise dinâmica do material em sua expansão e contração sob tensão de corrente contínua

Para esses ensaios foi construído um outro aparato para monitorar, em função do tempo, as amostras através da força que estas desenvolvem ao expandir e contrair. Além disso, ao mesmo tempo, foram feitas medidas da variação de temperatura na amostra devido à ação da corrente elétrica que passa através dela, e à tensão elétrica correspondente fixada durante o processo.

A ilustração da montagem pode ser vista na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

ESQUEMA MONITORADOR DE EXPANSÃO E CONTRAÇÃO

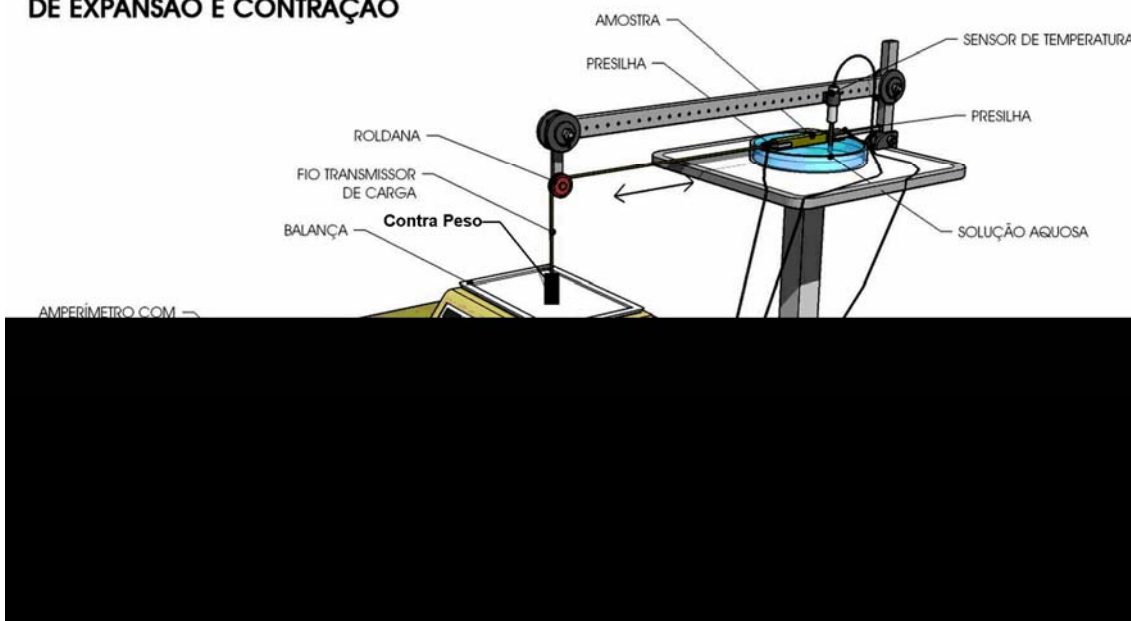


Figura 4. 4 – Ilustração do sistema para monitoração da contração e expansão. As variáveis de corrente elétrica, temperatura, tempo, tensão elétrica também são monitoradas.

O procedimento para o ensaio com cada tipo de amostra depois da montagem estar pronta é como se segue:

1. A amostra a ser ensaiada deve estar a pelo menos 24 horas no meio no qual ela será ensaiada para alcançar o ponto de equilíbrio. Depois ela deve ser colocada nas presilhas com a superfície de cima fora da água em contato com a superfície do termopar. Todo resto deve estar imerso na solução.
2. O meio em cada ensaio deve ser substituído, mesmo sem trocar a amostra. A cada repetição do ensaio com a mesma amostra a nova solução deve ser resfriada com gelo plástico até a temperatura de 18°C. A amostra é colocada para esfriar deixando-a atingir naturalmente a temperatura ambiente, eliminado eventuais tensões adquiridas no ensaio anterior.
3. O cabo transmissor de força é ligado em uma das extremidades da amostra e preso a balança analítica. É colocada uma pequena tensão no fio (contra peso) correspondente a um valor fixo de -0,5g (-5mN), medido pela própria balança. Essa tensão é suficiente para registrar uma eventual expansão da amostra como também uma retração, sem prejudicar o desempenho do material.

4. Os cabos que são ligados nas presilhas são leves e colocados soltos não interferindo na movimentação do polímero. A distância entre as presilhas é padronizada em 18mm.
5. As amostras devem ter massa padronizada de 1,125g (massa média das amostras polimerizadas), para o ajuste final recortaram-se as rebarbas para alcançar o peso estipulado.
6. Quando todas as exigências anteriores forem satisfeitas, o material deve ficar uma hora em repouso antes de cada ensaio para encontrar o seu ponto de equilíbrio. Só assim a balança é tarada e o ensaio pode começar de novo.
7. Todos os ensaios foram filmados para aquisição de dados das várias variáveis de uma vez. A variável ‘tempo’ foi obtida justamente do cronômetro automático na filmagem (Sony – Cyber-Shot 6.0).

Como essa montagem inclui um circuito eletrônico ele é mostrado a seguir na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

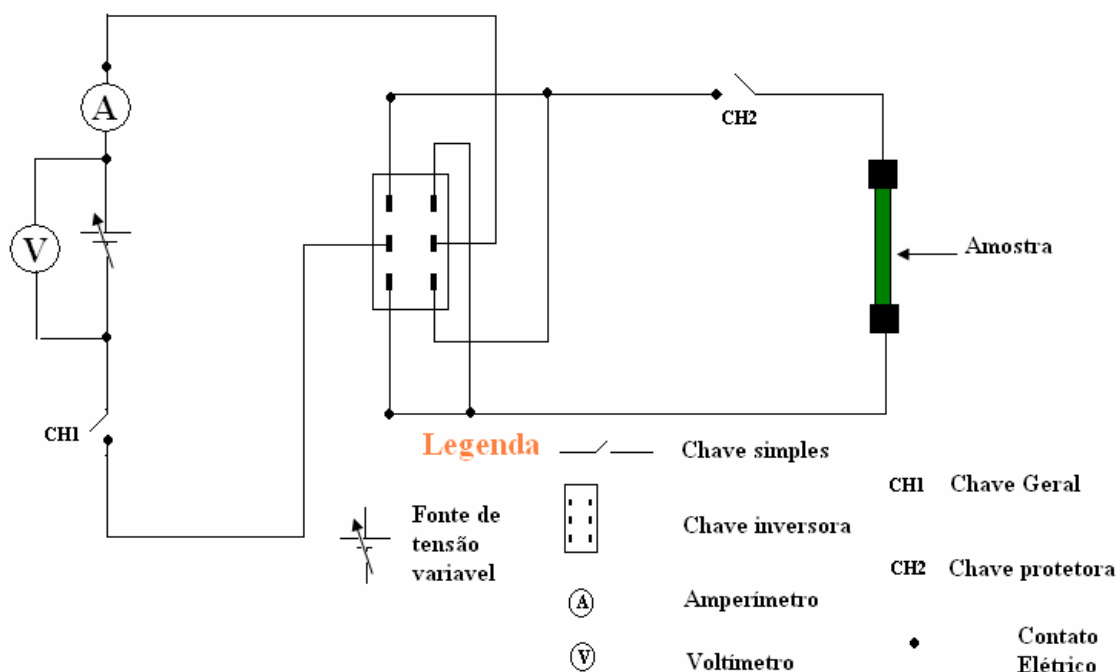


Figura 4. 5 – Ilustração do circuito eletrônico do sistema de testes.

Em termos do circuito eletrônico, o procedimento consiste em: (a) Depois de superada a etapa 5 do procedimento anterior, deve-se certificar que a chave de proteção CH2 está desligada, pois ela que protege o polímero a ser testado. (b) Com

a chave CH1 aberta, regula-se a tensão elétrica em volts (no controle da fonte) que vai acionar o circuito, para isso lê-se o valor no voltímetro. Depois é escolhida, na chave inversora, que tipo de polaridade o teste vai ocorrer, ou planejar em que momento, durante o ensaio a polaridade será invertida, então a chave CH1 é ligada. (c) por último a chave CH2 é ligada quando o ensaio começa. Dependendo do valor da tensão escolhida para o teste ocorre uma queda de tensão no voltímetro que deve ser corrigida, pois essa é a tensão de trabalho. Por último, todo primeiro teste deve ser desprezado, com o objetivo de permitir um arranjo mais estável da estrutura dos polímeros.

Para os ensaios que medem a diferença de dimensão do material foi acrescentado a montagem um paquímetro paralelo a amostra que registra a sua varia de comprimento segundo a variação dos parâmetro já especificados. Isto está na Figura 4.6.

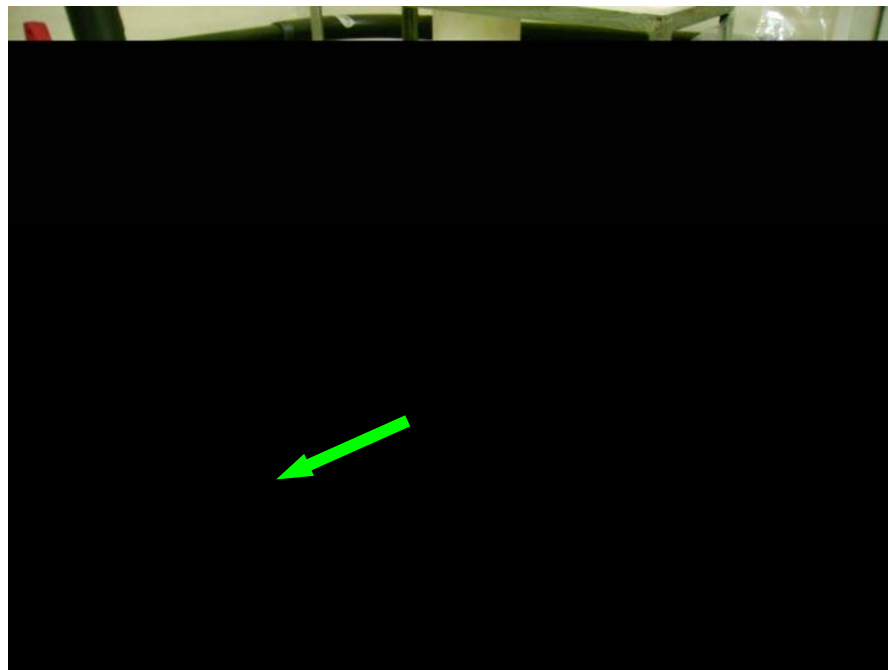


Figura 4. 6 - Montagem para a medição da distância entre garras. O paquímetro digital está alinhado com a distância entre as garras (seta verde).

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Os resultados obtidos nesse trabalho bem como as discussões correspondentes seguirão a ordem da metodologia descrita no capítulo anterior.

5.1 – Síntese dos polímeros

Na síntese dos polímeros, duas dificuldades tiveram que ser vencidas. A primeira foi a separação de fase na síntese do copolímero de NIPA e AAc. A segunda foi a oxidação da anilina quando exposta ao ultravioleta na fotopolimerização. Como foi dito na metodologia, a neutralização do AAc foi usada para minimizar a primeira dificuldade e, para a segunda, foi construída de uma câmara de nitrogênio, que impede que o oxigênio do ambiente oxide a anilina.

A rota de síntese mais comum em literatura para a polimerização do NIPA e seus comonômeros faz uso do persulfato de amônia (APS) como iniciador e o tetra-metil-etileno-diamina (TEMED) como catalisador da reação [79]. Com relação à introdução da anilina no material alguns trabalhos sugerem a impregnação do hidrogel sintetizado imergindo-o numa solução com o monômero para posterior polimerização com nova imersão em solução com sal oxidante [80]. Nesse trabalho a anilina foi introduzida na solução antes da polimerização do NIPA e AAc. A justificativa que pode ser apresentada pela escolha dessa rota polimerização (apesar das dificuldades) foram:

1. A fotopolimerização através do fotoiniciador 2-hidroxi 2-metilpropiofenona, leva a metade do tempo (entre 20 e trinta minutos). Neste caso houve um aumento da produtividade da síntese, gerando um maior número de amostras em menos tempo.
2. Promove uma distribuição mais homogênea das cadeias de Pani no hidrogel. Uma boa distribuição da anilina ainda na solução inicial e também depois da polimerização, sem a formação de ‘clusters’, torna o material mais isotrópico estruturalmente e eletricamente.
3. A dificuldade da molécula do monômero de anilina penetrar entre as cadeias do hidrogel quando este passa pela impregnação. Isto impede de se ter a mesma

concentração de anilina na superfície e nas às áreas mais interiores da amostra. A mistura ainda líquida alcança uma homogeneidade maior.

4. É um processo com menor número de etapas comparando com a impregnação, pois o único passo após formação do gel é mergulhar as amostra na solução de APS, enquanto que na impregnação são necessárias duas etapas. A primeira é a da impregnação propriamente dita, e depois a imersão das amostras impregnadas na solução de APS ou percloroeto de ferro para iniciar a polimerização.

Essa polimerização se mostrou rápida e eficaz. As **Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostram pela coloração a seqüência da polimerização da anilina em função do tempo, desde a amostra carregada de anilina (não oxidada, devido ao nitrogênio), até o estabelecimento da Pani em todo sistema.



Figura 5. 1 – Amostras de hidrogel carregadas de anilina em solução de persulfato de amônio. A anilina começa a ser polimerizada tornando verde a superfície do hidrogel.

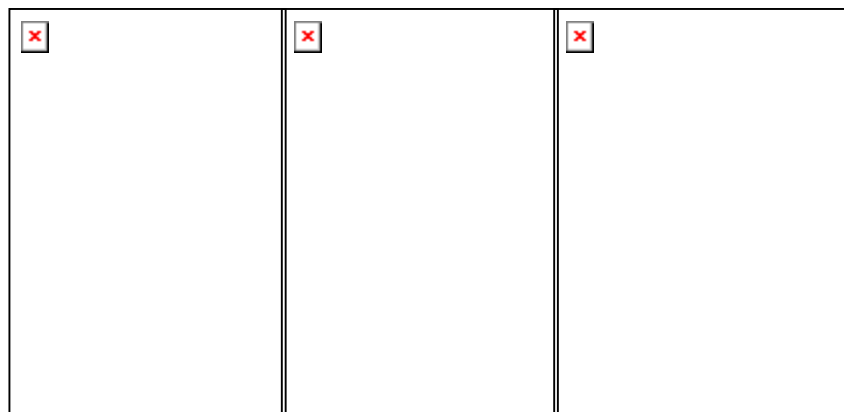


Figura 5. 2 – As fotos mostram a reação de polimerização da anilina no material. Pode-se perceber que a polianilina (verde) vai avançando sobre o material até envolvê-lo completamente.

5.2 Caracterizações

5.2.1 Variação de expansão mássica e volumétrica

Neste ensaio foi feita uma avaliação das amostras sintetizadas para escolher qual a mais resistente aos repetitivos esforços de expansão e contração que o músculo artificial está sujeito.

Dentro da Tabela 4.1, as amostras de 2 a 6, que possuem poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) em diferentes proporções, mas sem agente reticulante PEGDA se dissolveram na água, não podendo conservar sua integridade e, portanto não produzindo resultado para esse tipo de ensaio. As amostras puras de PNIPA, AAc também se dissolveram. A amostra de PNIPA com ligações cruzadas (PEGDA) rompeu suas cadeias pelo próprio inchamento, fragmentando-se totalmente. Os ensaios de expansão que puderam ser considerados foram a partir de 5% em massa de PEGDA. Portanto foi concretizado o ensaio de expansão nas amostras que apresentaram integridade no ambiente aquoso. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o desempenho das amostras em pH 7.

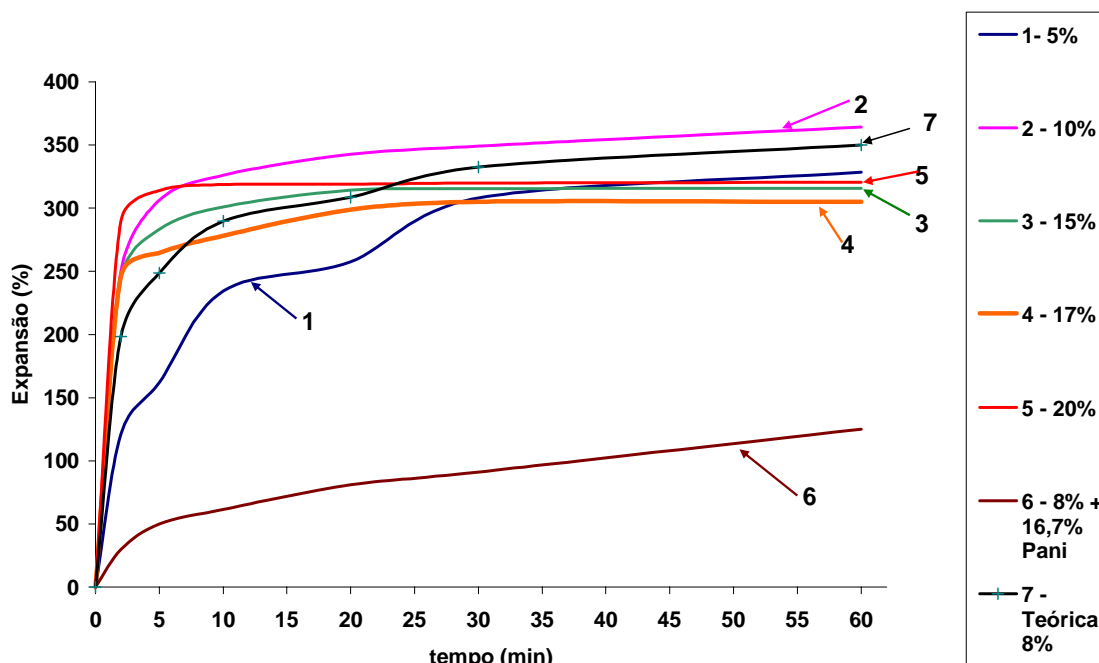


Figura 5. 3 – Curvas de expansão do copolímero com várias quantidades de PEGDA em pH 7.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra as várias expansões para quantidades diferentes de PEGDA em temperatura ambiente (23°C). Os valores da expansão final são muito parecidos, isto é a quantidade de ligações cruzadas afetou pouco a expansão após 60 minutos. Considerando que amostras desse copolímero se desfazem com menos de 5% de reticulante, a introdução de ligações cruzadas tem um efeito de produzir valores discretos de expansão nesse material. A curva teórica para 8% de PEGDA mostra que a amostra com Pani expandiu-se muito pouco. Isso indica que a presença da Pani não apenas diminui o inchamento por que não apresenta expansão, mas também por que suas moléculas impedem o inchamento das moléculas de hidrogel, indicando que os sítios de polímeros condutores estão bem integrados aos sítios com o hidrogel. Pode-se observar também que a amostra que apresentou melhor expansão sem se romper foi a de 10% de PEGDA¹⁷ (364%), as outras apresentaram uma expansão (após uma hora) muito semelhante, em torno dos 300%. É interessante observar que

¹⁷ **IMPORTANTE:** A partir desse ponto quando a quantidade de PEGDA não for mencionada é porque a quantidade é de 10% de PEGDA para amostras sem Pani (amostra 8 na Tabela 4.1). Para os polímeros condutores, a quantidade de PEGDA nas amostras será a mesma em peso que as composições sem Pani. Isto é, a quantidade de PEGDA nas amostras sem Pani, acrescentadas a composição requerida de polímero condutor.

após os cinco primeiros minutos, as amostras já apresentam 90% do seu inchamento depois de uma hora, isto se deve ao grande número de grupos hidrofílicos no material. Além dos polímeros o agente de ligação cruzadas (PEGDA) possui em sua cadeia vários grupos hidrofílicos que colaboram para este desempenho.

Além desses foram feitos ensaios de expansão mássica com em pHs 2 e 10 em temperatura ambiente (23°C). As **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostram os resultados.

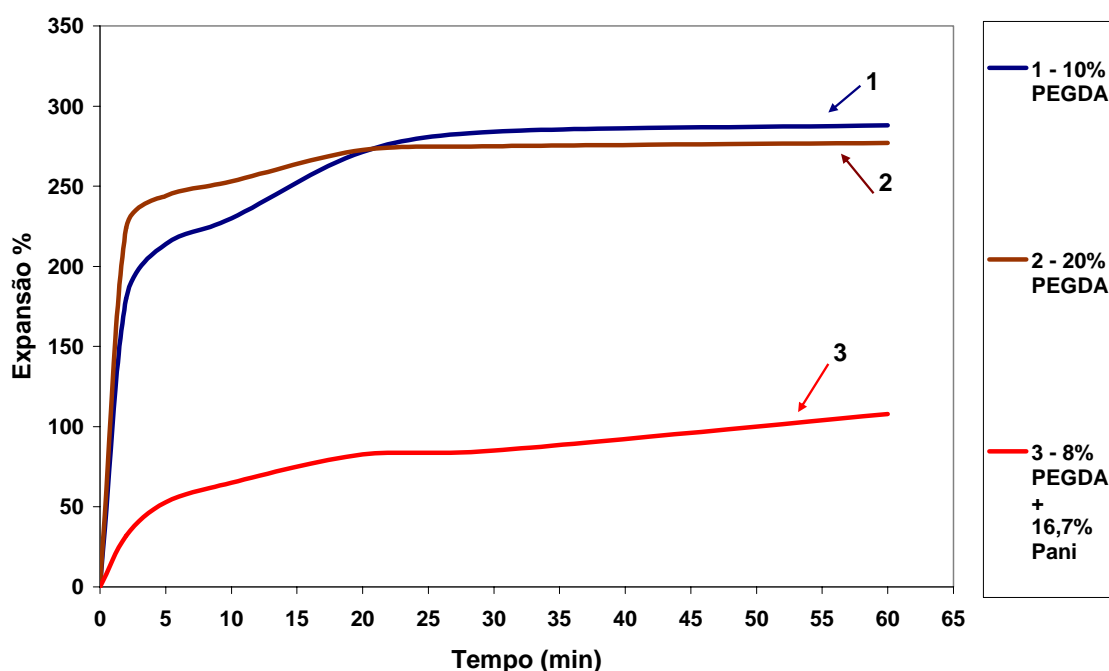


Figura 5. 4 – Curvas da cinética de expansão em pH 2 das amostras contendo 8%, 10%, e 20% de PEGDA, sendo que a amostra de 8% possui também 16,7% de Pani.

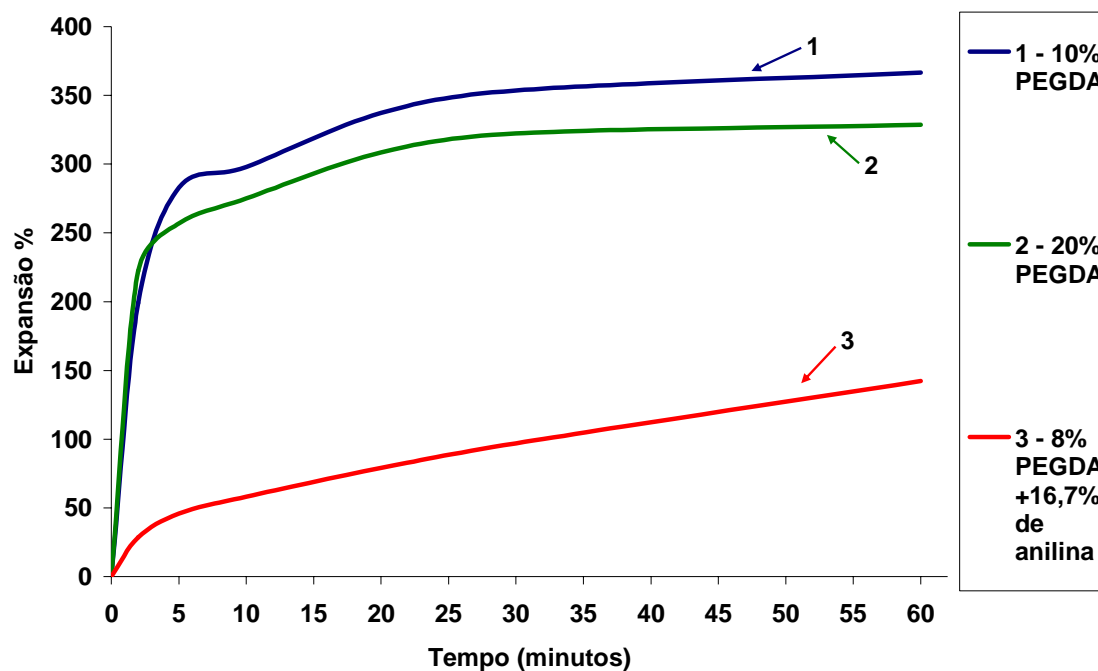


Figura 5. 5 – Curvas da cinética de expansão em pH 10 das amostras contendo 8%, 10%, e 20% de PEGDA, sendo que a amostra de 8% possui 16,7% de Pani.

As curvas em pH ácido apresentam um inchamento menor e as de pH básico apresentaram uma expansão maior, concordando com a literatura [81]. Nestes ensaios também as amostras contendo Pani incharam menos, pois a Pani não apresenta esse comportamento que é próprio do hidrogel e não contribui para a expansão do material como um todo.

Considerando a amostra com 10% de PEGDA podemos ver a relação do inchamento com vários pHs diferentes em uma mesma amostra, isso é mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

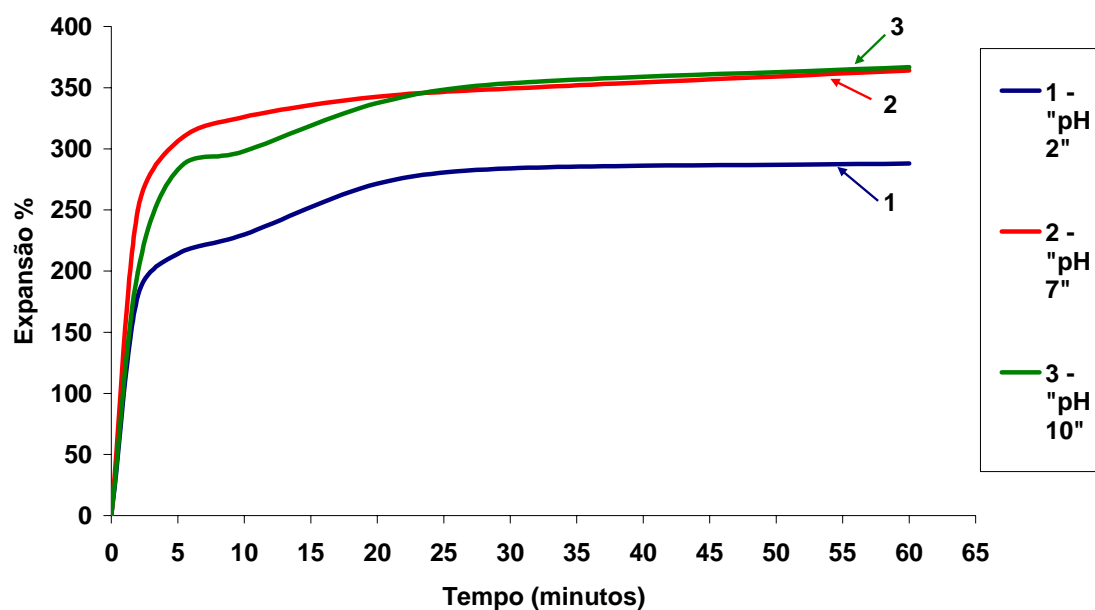


Figura 5. 6 – Curva da cinética de expansão na amostra de 10% de PEGDA com pHs 2, 7, e 10.

Podemos observar que para a mesma composição, a expansão em pH 2 é bem diferente do pH 7 e pH 10. Isto mostra que esse material é pH sensível. Esse efeito é devido a presença do ácido acrílico. Possuindo o grupamento ácido carboxílico em sua estrutura a mudança de pH do meio ioniza mais ou menos esses grupos. Quando pH da solução aumenta acima do pK_a^{18} do PAAc no caso 4,75, o gel absorve a solução para diluir os cátions que estão associados à rede que é negativamente carregada então acontece a expansão. Quando o pH volta para um valor abaixo do pK_a o processo inverso ocorre, isto é, os grupos ionizados tornam-se não iônicos e o gel volta a contrair.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** há pouca diferença entre os pHs 7 e 10 após 20 minutos de ensaio, isto por que os valores do pH estão bem acima do pK_a do material.

Todas as amostras alcançam seu ponto de equilíbrio de expansão após 24 horas.

Devido à morfologia muito irregular das amostras houve dificuldade em medir o volume destas. Entretanto, podemos inferir um volume médio, tomando por base

¹⁸ O pK_a é o pH em que o ácido está 50% dissociado.

algumas amostras que, depois da síntese, se apresentaram com forma regular. Este valor do volume do disco de polímero seco seria $0,42\text{cm}^3$. Recorrendo ao mesmo procedimento para as amostras com 10% de PEGDA 20% de PEGDA e 8% PEGDA + 16,7% de Pani temos um valor final depois de 60 minutos de teste em água mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Quantitativamente esses dados também confirmam os resultados dados na literatura [⁸²].

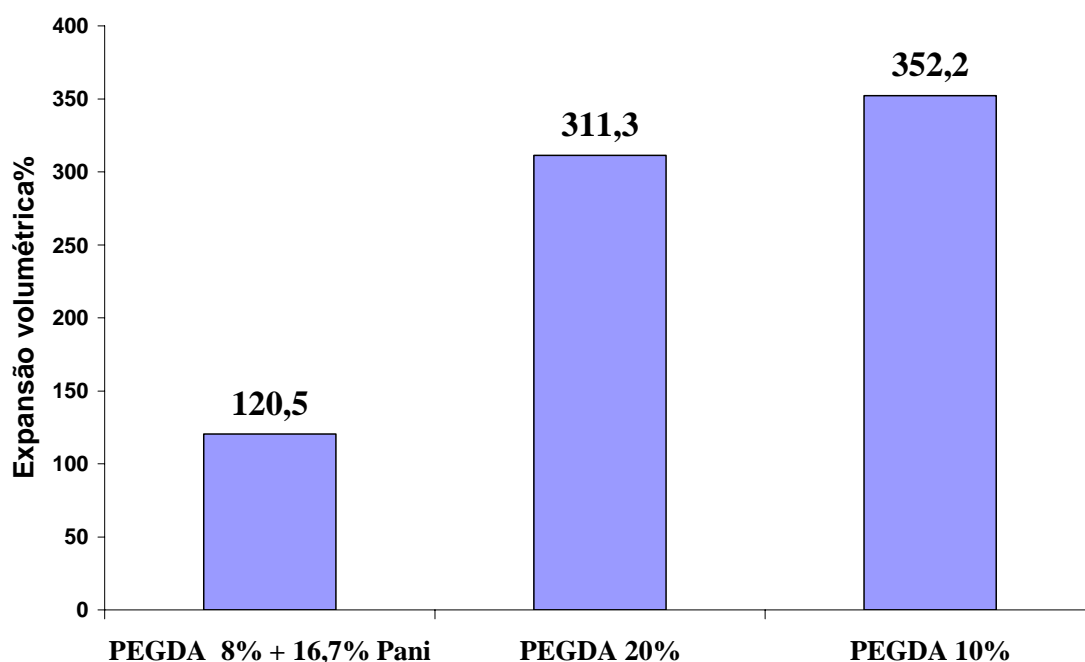


Figura 5.7 Variação de volume das amostras contendo PEGDA 20%, 10% e 8% com 16,7% de Pani.

Os dados da variação de massa na expansão e contração segundo a temperatura também foram obtidos. Duas composições de amostras foram escolhidas para esse ensaio uma sem a presença da Pani e outra com Pani incorporada segundo a metodologia. As amostras foram mergulhadas em água deionizada (pH 7) e aquecidas partindo de 2°C até 45°C. A amostra sem Pani teve a seguinte composição em peso: NIPA (70%), AAc (20%) e PEGDA (10%)¹⁹. A amostra com Pani apresenta em peso NIPA (58,3%), AAc (16,7%), PEGDA (8,3%) e Pani (16,7%)²⁰. Em módulo a quantidade em peso de PEGDA no gel sem condutor é a mesma do gel com condutor. O comportamento

¹⁹ Amostra n° 8 Tabela 4.1

²⁰ Amostra n°14 Tabela 4.1

segundo a variação de temperatura é demonstrado segundo as curvas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

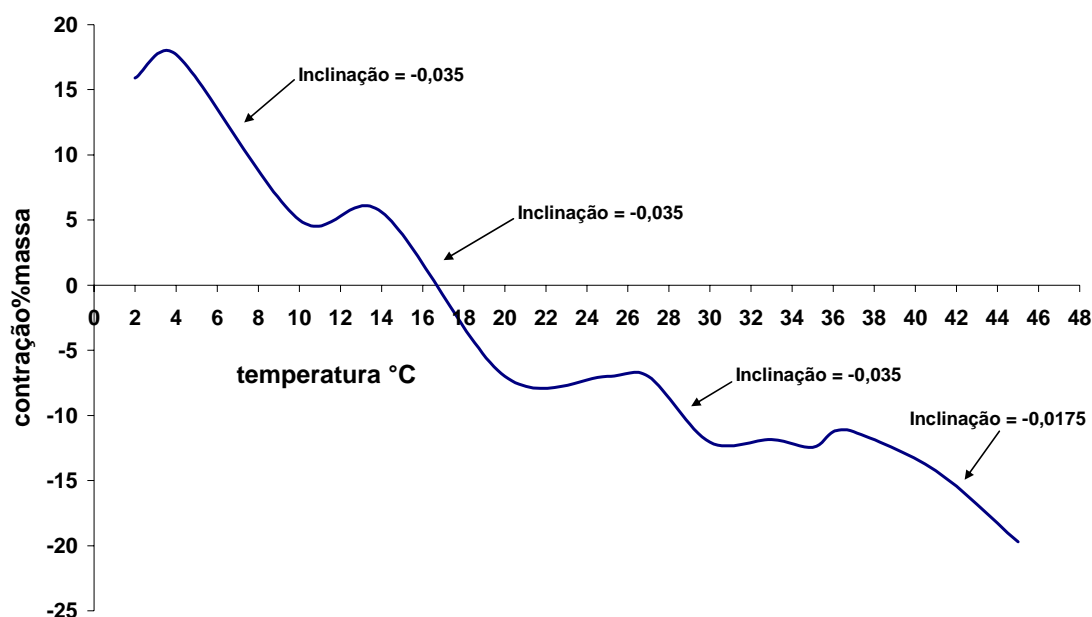


Figura 5. 8 – Curva mostrando a contração do material segundo a temperatura (pH 7). NIPA (70%), AAc (20%) e PEGDA (10%).

A variação de temperatura (2°C – 45°C) mostra que o material não teve uma contração linear à medida que a temperatura vai aumentando. Existem algumas temperaturas que o movimento de contração diminui (às vezes ocorrendo até uma pequena expansão), para depois continuar o movimento de contração de maneira mais brusca. É interessante observar que, no momento da contração, as inclinações obedecem a um padrão, indicando um fluxo, obedecendo a certo parâmetro (nessas faixas de temperaturas) onde a massa do solvente deixa o polímero à medida que ele vai contraindo segundo a temperatura. A exceção fica por conta da última inclinação no final do ensaio que é a metade das outras, talvez por que a tomada de dados cessou antes de se completar o ultimo degrau. As partes mais planas da curva vão aumentando seu comprimento à medida que a temperatura vai subindo. A 1ª série mostrou um $\Delta T = 2^\circ\text{C}$, a 2ª $\Delta T = 4^\circ\text{C}$, a 3ª $\Delta T = 7^\circ\text{C}$ e 4ª $\Delta T = 9^\circ\text{C}$, isto é, à medida que a temperatura cresce os momentos de pouca variação no inchamento tornam-se mais longos. Na faixa de 32°C a 36°C localiza-se a LCST do material, segundo a literatura, para a mistura de diversas sínteses entre o NIPA e AAc. [83]. Esse comportamento observado na **Erro! Fonte de**

referência não encontrada. parece concordar com trabalho de Yoo *et al.* que faz o ensaio de 10°C a 65°C com o copolímero poli(NIPA-co-AAc) com porcentagens de AAc variando de 10 a 50% molar, e tendo como agente reticulante o etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) com concentração de 1% molar [84]. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o ensaio de Yoo.

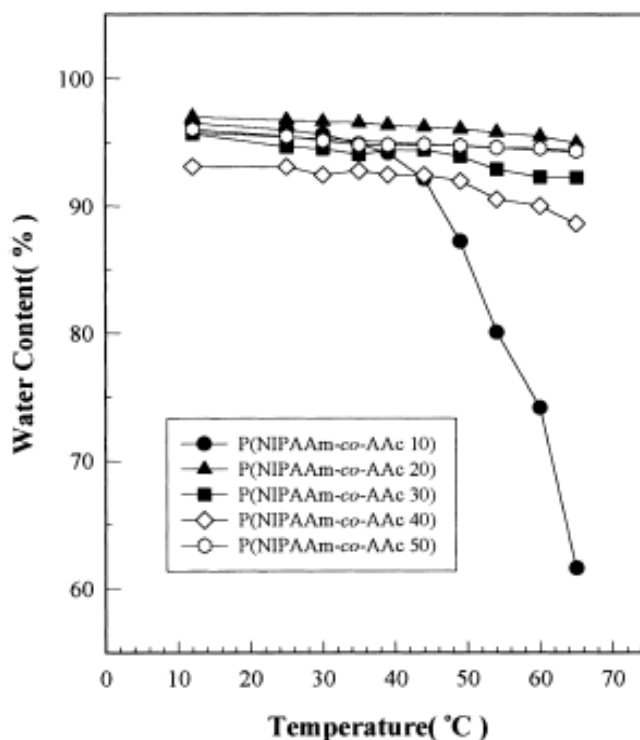


Figura 5. 9 – Ensaio de Yoo et al. em copolímero poli(NIPA-co-AAc) em várias temperaturas com várias quantidades de AAc e com etileno glicol dimetacrilato como reticulante.

Este ensaio (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) foi feito seguindo a mesma metodologia de expansão e contração adotada nesse trabalho e expressa pela Equação 3.1. Observando o ensaio de Yoo, pode-se notar que há uma semelhança com o comportamento observado no material que está sendo desenvolvido nesse trabalho. A curva com a proporção de 10% molar de AAc que possui uma queda de 35 pontos percentuais que se assemelha mais com o resultado obtido. Entretanto neste trabalho quem apresenta esse comportamento é o polímero que contém 44% de AAc. A maneira diferente de polimerização e outras condições de contorno podem ser a causa dessa

diferença. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a curva do material sintetizado nesse trabalho no mesmo formato da curva de Yoo.

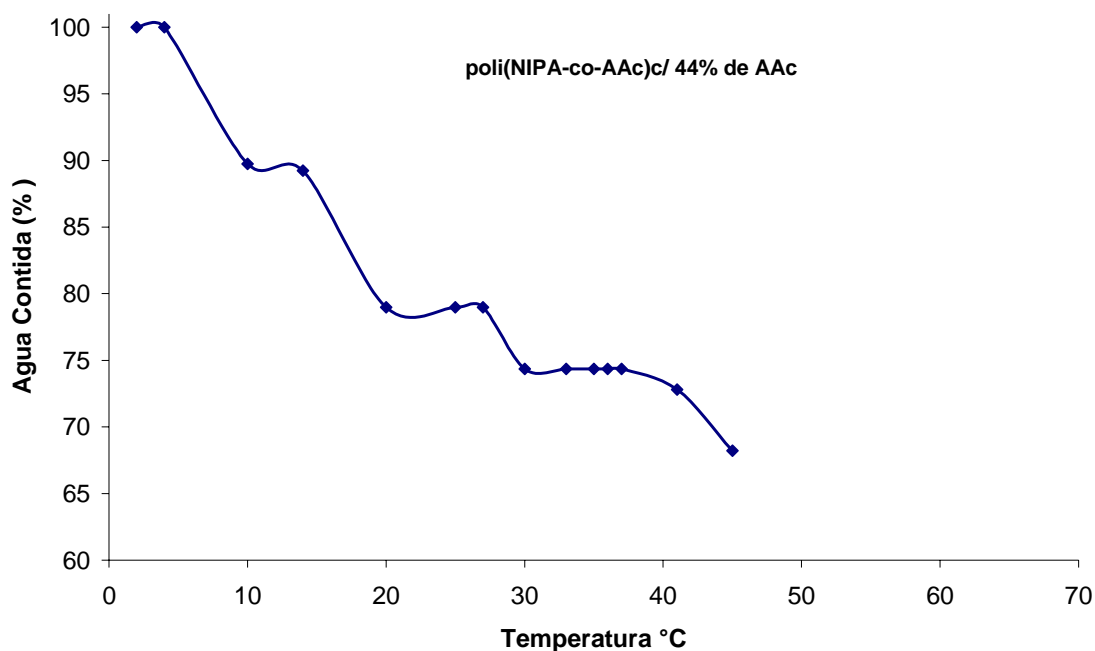


Figura 5. 10 – Ensaio mostrando o conteúdo de água retida no polímero na faixa de temperatura de 2°C a 45°C

Nas amostras usadas nos testes desse trabalho a proporção de AAc é de 44% molar de AAc e 2% molar de PEGDA enquanto Yoo usa 1 % molar de EGDMA. Duas outras diferenças são notadas na comparação das **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, o material de Yoo não apresenta os platôs na curva, mas é uma descendente sem interrupções. A outra diferença é que no ensaio de Yoo seu material teve uma variação de cerca de 35 pontos percentuais numa faixa de temperatura de 10°C a 65°C. Isto seria uma variação média de 0,55 pontos percentuais em cada 1°C de temperatura. No caso do material avaliado nesse trabalho temos um variação de 32 pontos percentuais de 2°C a 45°C. A razão seria de 0,74 pontos percentuais em cada 1°C de temperatura. Infelizmente não existem muitos estudos em que uma faixa tão ampla de temperatura é examinada como fez Yoo. A maioria prefere focar sua atenção nas temperaturas na vizinhança da temperatura de transição (LCST). A própria LCST, além de possuir vários valores segundo autores diferentes parece justificar esse interesse. Segundo vários autores, a LCST tem seus valores explicados de maneiras diferentes também, como o tipo de síntese [85], modo de

secagem [⁸⁶], ligações de hidrogênio e hidrofóbicas [⁸⁷], densidades de carga dentro do material [⁸⁸] entre outros. O estudo deste material em várias temperaturas é muito importante para aplicação em músculos artificiais. Nesse tipo de aplicação precisa-se de um material que seja sensível a uma maior faixa possível de temperatura, pois desta maneira pode-se ter um controle maior da força e das dimensões do polímero. Isto é, um material que tenha uma contração ou expansão somente em uma faixa estreita de temperatura pode ter utilidade para sistemas on /off ou aberto e fechado de faixa muito restrita, mas não pode servir para aplicações onde são necessários muitas posições intermediárias previsíveis e controláveis entre a expansão e o encolhimento. O que podemos dizer com esses resultados observados é que além da LCST há outros pontos onde existe variação de inchamento, e esta, pode ser originada devido a heterogeneidade do material na copolimerização formando partes ricas em AAc e outras pobres, e ainda outras parte ricas em ligações cruzadas e outras pobres. Além disso, pode ter acontecido uma pequena mudança de fase devido a uma nova composição ou mesmo conformações e movimentações de cadeias do material para alcançar um estado de menor energia à medida que a temperatura sobe. É interessante observar que no decorrer de toda a faixa de temperatura o material sempre apresentou mudanças em sua massa devido à mudança de temperatura. Mesmo nas partes mais planas da curva há ainda alguma mudança no inchamento do polímero. Esse efeito é extremamente positivo se o objetivo é obter respostas de mudança de volume e massa em uma faixa grande de temperatura como é muitas vezes requerido para um músculo artificial. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o mesmo ensaio com o material com a adição de Pani.

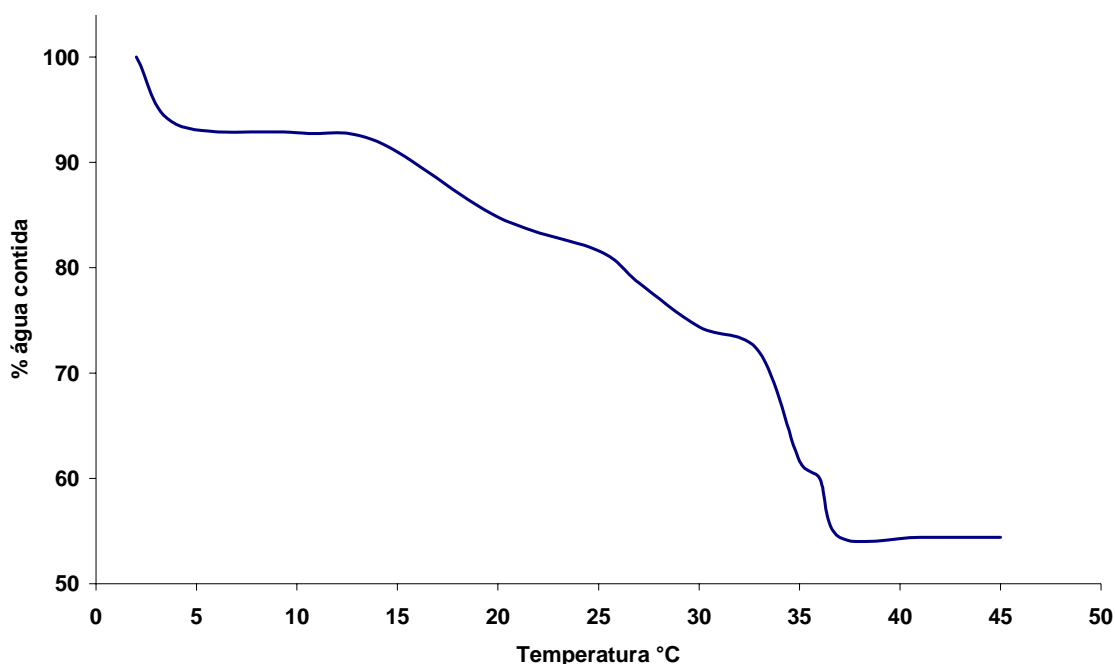


Figura 5.11 – Curva mostrando a quantidade água dentro da amostra com 16,7% (amostra 14 Tabela 4.1) de polianilina a medida que a temperatura aumenta.

A curva da amostra contendo Pani (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) caracteriza uma contração com menores oscilações de inchamento com a temperatura. Embora não se pode concluir até o momento, se as oscilações são produtos de mudanças de fase ou acomodação de cadeias, é consistente afirmar que a presença da Pani, que não é termosensível, de certa forma, atenua essas movimentações das cadeias devido a sua integração com o resto do material levando a maior uniformidade à medida que a temperatura aumenta.

5.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

As amostras secas foram submetidas à espectroscopia na região do infravermelho para identificação das possíveis reações ocorridas nas diversas etapas da síntese do material. O primeiro espectro mostrado na Figura 5.12 mostra a presença do ácido acrílico copolimerizado com NIPA numa variação em peso de 0%, 10%, 20% e 40% em peso, sem o agente reticulante.

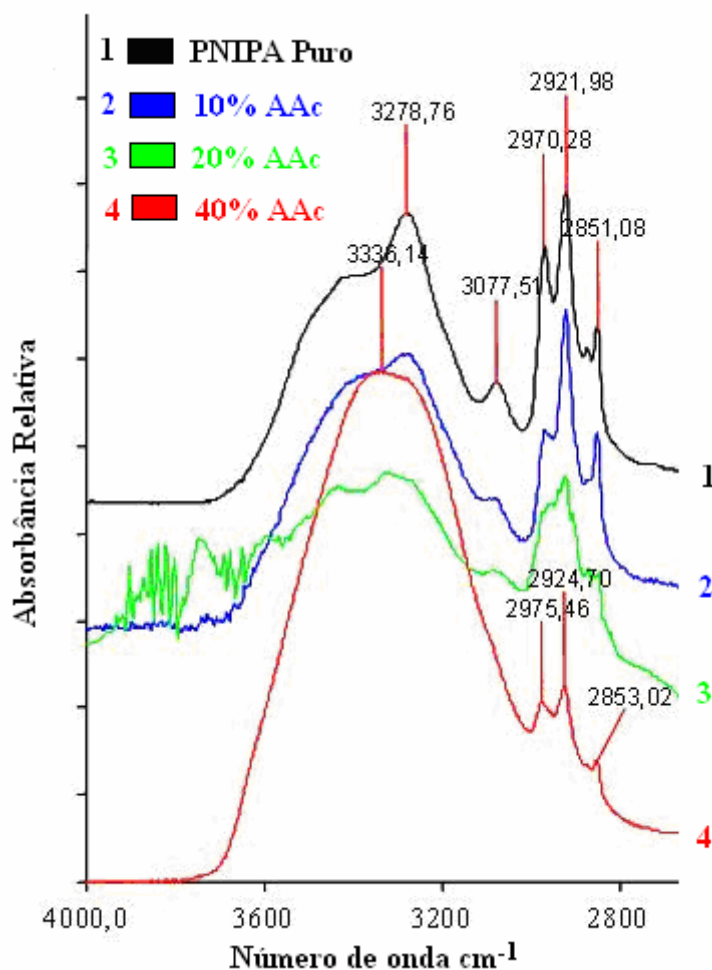


Figura 5. 13 – Espectros de FTIR mostrados na Figura 5.12 na região entre 4000 a 2800 cm^{-1} .

As bandas 2970 cm^{-1} a 2851 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos da ligação C – H do isopropil. Elas estão presentes também no ácido acrílico. A banda em 3336 cm^{-1} corresponde ao estiramento dos grupos O – H do ácido acrílico que se torna bem proeminente na amostra com 40% desse polímero. Nota-se também o desaparecimento progressivo da banda em 3077 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo N – H que é oculto dentro da banda do O – H do AAc que vai crescendo.

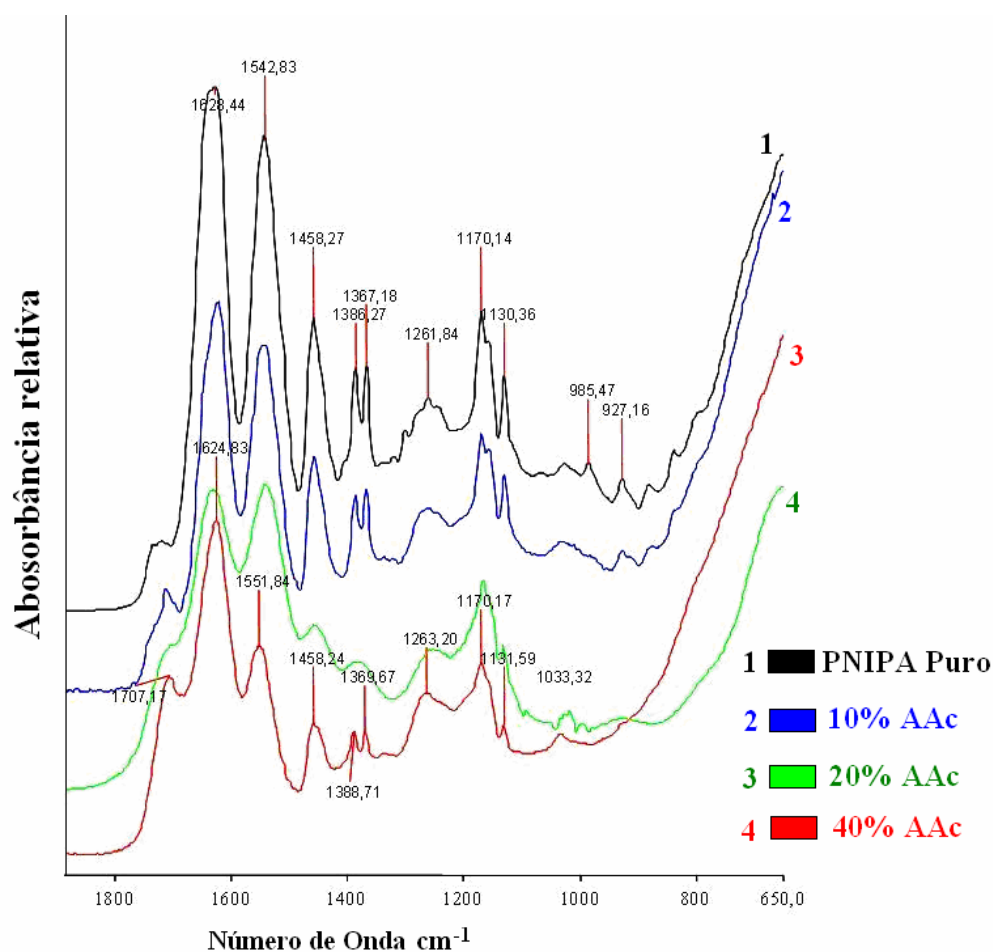


Figura 5. 14 – Espectros de FTIR mostrados na Figura 5.12 na região entre 1800 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

As bandas proeminentes em 1628 cm^{-1} e em 1542 cm^{-1} correspondem ao grupamento amida. Essa última tem origem na interação entre a deformação angular de N – H e a deformação axial da ligação C – N do grupo C – N – H. As bandas em 1386 cm^{-1} e em 1367 cm^{-1} são características do grupo isopropil do PNIPAA. Além disso, a presença de água não afeta essa faixa de absorção, por isso é usada em alguns trabalhos para monitorar a LCST do polímero^[89].

A banda com o valor de 1707 cm^{-1} , segundo Chin *et al.* corresponde às ligações de hidrogênio da amida com as carbonilas do ácido carboxílico do ácido acrílico ^[90].

Os espectros nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** tratam da influência do agente reticulante PEGDA no copolímero poli(NIPAA-co-AAc).

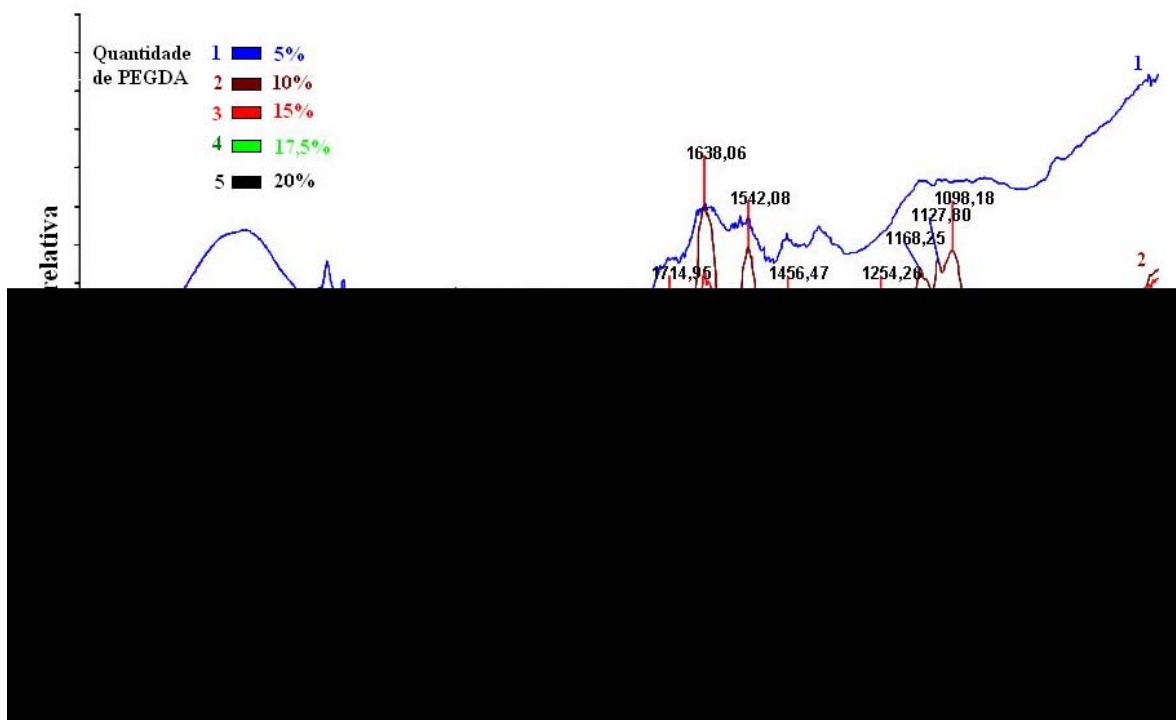


Figura 5. 15 – Espectros de FTIR contendo a variação do reticulante PEGDA nas cadeias do poli(NIPA-co-AAc).

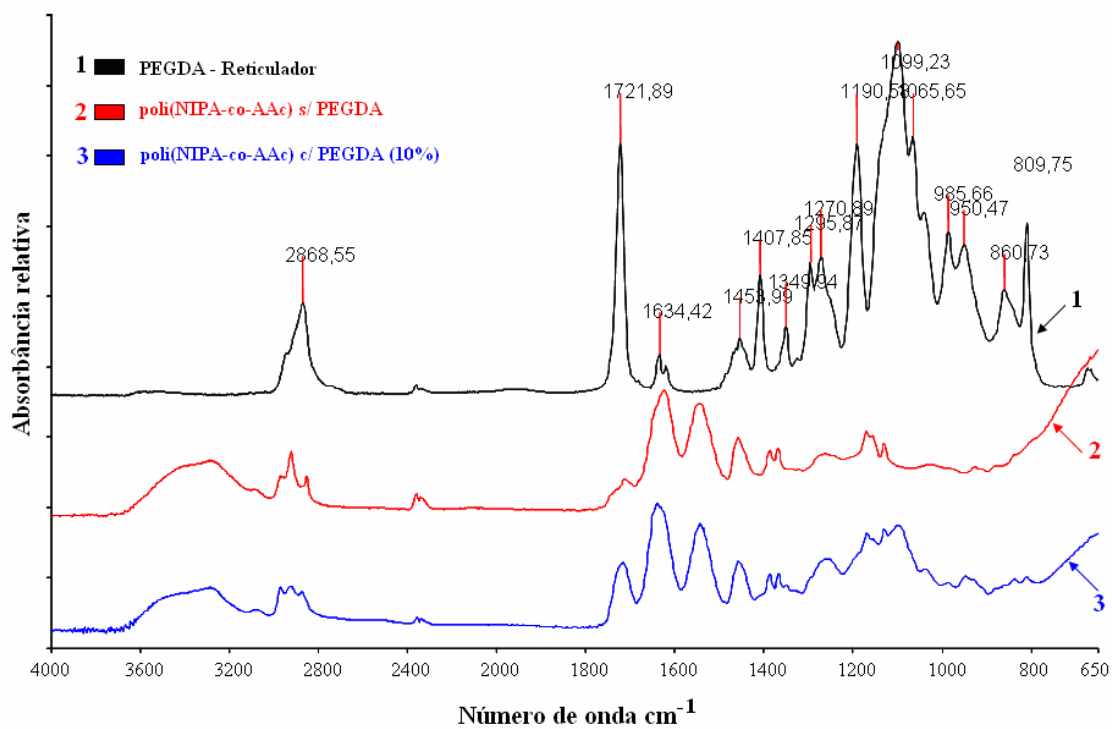


Figura 5. 16 – Espectro do agente reticulante PEGDA, do copolímero sem reticulante e com reticulante incorporado.

Pelos espectros podemos ver algumas bandas referentes à incorporação do reticulante PEGDA. A banda de absorção no valor de 1714 cm^{-1} reforça a presença de mais carbonilas (C = O) que são abundantes na estrutura do PEGDA. Outra banda de absorção bem evidente é a de 1098 cm^{-1} correspondente ao grupo éter (C – O – C) no PEGDA.

A incorporação da Pani no hidrogel pode ser acompanhada no FTIR da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

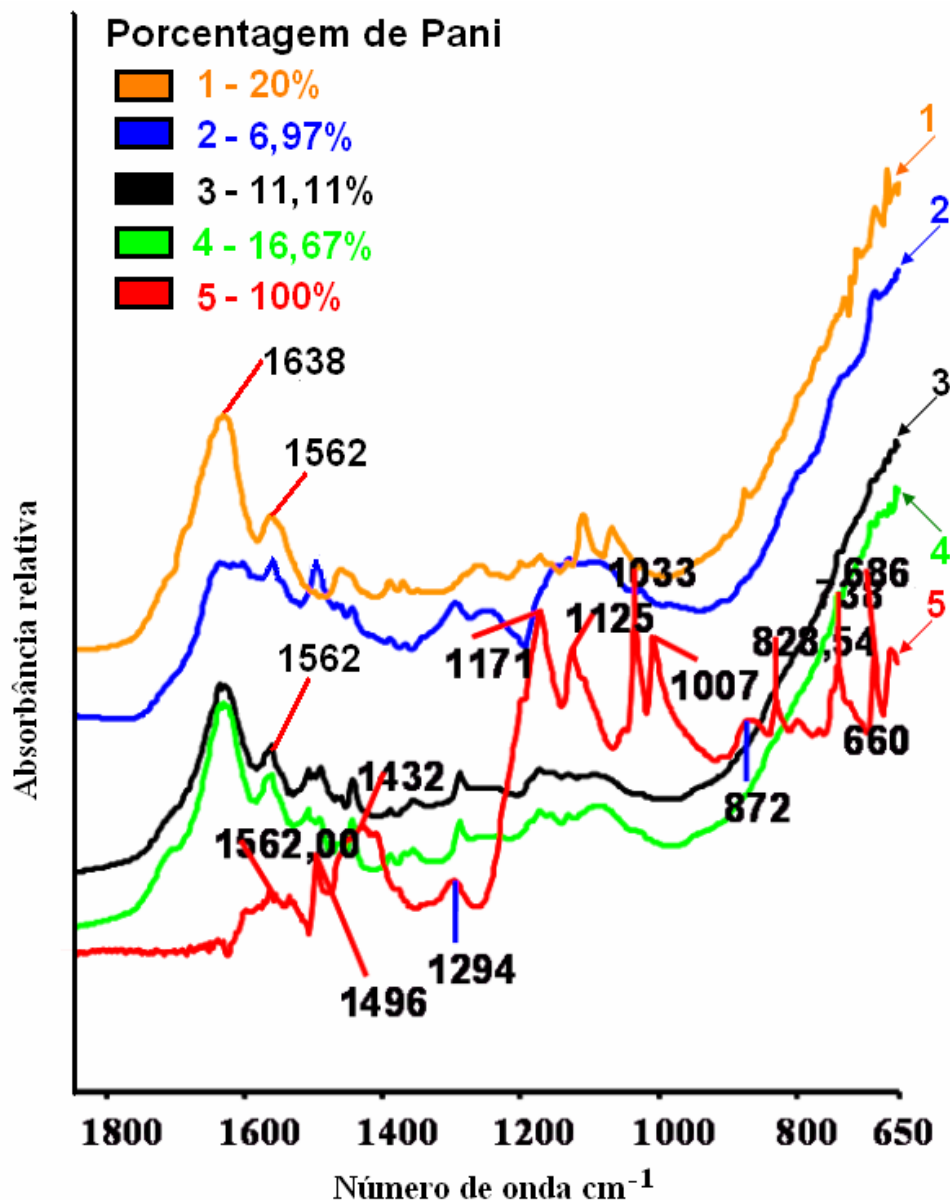


Figura 5. 17 FTIR do copolímero poli(NIPA-co-AAc) mostrando a incorporação da Pani em suas cadeias.

No FTIR da Pani, na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, a banda de 1496cm^{-1} corresponde ao anel benzóide e a de 1562cm^{-1} corresponde ao anel quinóide. Quando a banda do benzóide é mais intensa que a do quinóide tem-se um polímero na faixa dos semicondutores, quando a banda do benzóide é atenuada e a do quinóide é intensa o polímero está na faixa dos condutores. No espectro da base de esmeraldina (5) pode-se ver a banda de 1496cm^{-1} mais intensa mostrando o estado semiconductor desta base de esmeraldina. Entretanto quando a Pani é incorporada no hidrogel, pela polimerização da anilina, em meio ácido a banda de 1562cm^{-1} vai se tornando mais intensa, mostrando

que a Pani formada é condutora. Com a quantidade cada vez maior de Pani nas amostras a banda do anel benzóide praticamente desaparece.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Essa técnica foi usada na superfície natural e na superfície de fratura do material para elucidar sua microestrutura e obter um panorama da interação dos componentes da blenda. As **Erro! Fonte de referência não encontrada.** à 23 nos fornecem essas informações.

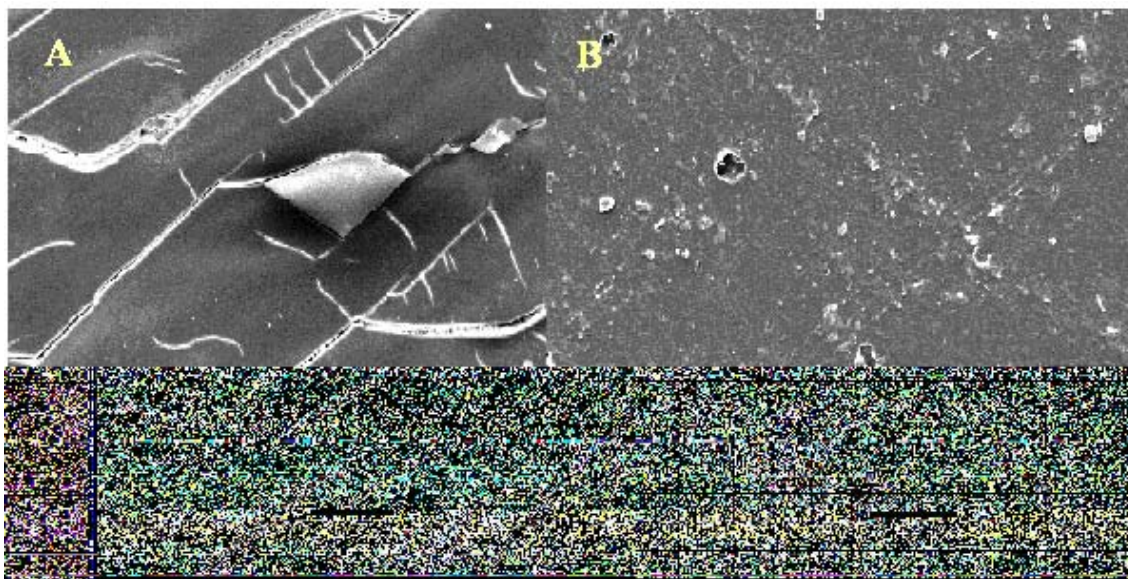


Figura 5. 18 – Fotomicrografia da superfície natural (200X) do PNIPA (A) (puro sem ligações cruzadas) e da superfície natural do PAAc (B) (puro sem ligações cruzadas). O comportamento muito frágil do PNIPA é um dos motivos de sua combinação de com PAAc.

A fotomicrografia da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** indica através das várias fissuras observadas o comportamento muito frágil do PNIPA, o que torna difícil, sem nenhum tipo de aditivo, fazê-lo trabalhar com esforços cíclicos e repetitivos como é o caso de um músculo artificial. A adição do poli(ácido acrílico) melhora as propriedades mecânicas do PNIPA para resistir às expansões e contrações que este material estará sujeito.

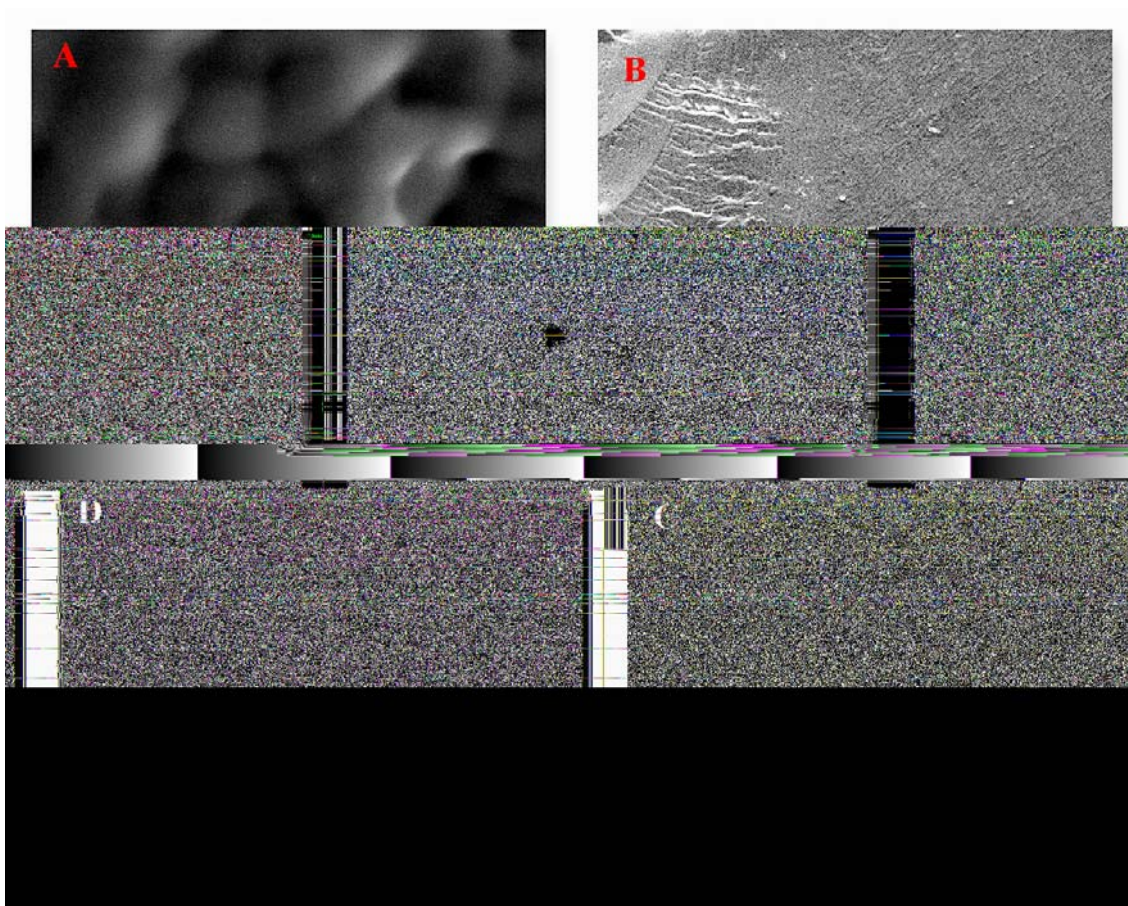


Figura 5. 19 – Fotomicrografia do copolímero poli(NIPA-co-AAc) com 20% de AAc. As fotos A e C (3000 X) são da superfície natural e as fotos B (200X) e D (1000) são da superfície de fratura.

Nessa série de fotos da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** pode-se ver a estrutura bem homogênea do copolímero, as superfícies apresentam-se bem diferentes dos seus componentes individuais como observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** As fotos de fratura mostram uma parte bem homogênea indicando que houve boa integração. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a seguir mostra a integração do agente reticulante PEGDA no material.

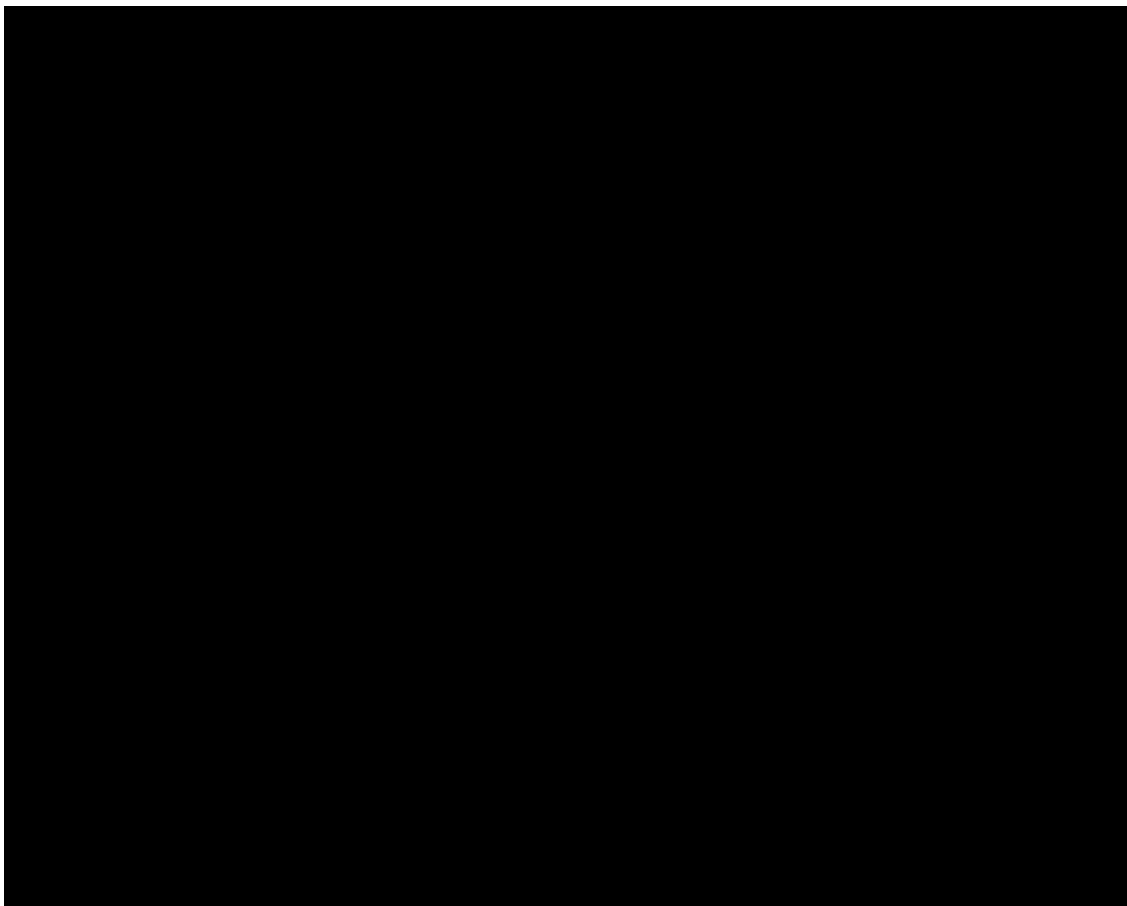


Figura 5. 20 - Fotomicrografia da superfície natural do copolímero poli(NIPA-co-AAc) com o agente reticulante PEGDA em sua estrutura, (A) 200X, (B) 1000X, (C) 3000X. A composição da mistura é NIPA (70%), AAc (25%) e PEGDA (5%).

Com a inclusão do reticulante PEGDA o material apresenta-se também com uma textura bem uniforme sem regiões destoantes. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** indica a morfologia das amostras contendo Pani.

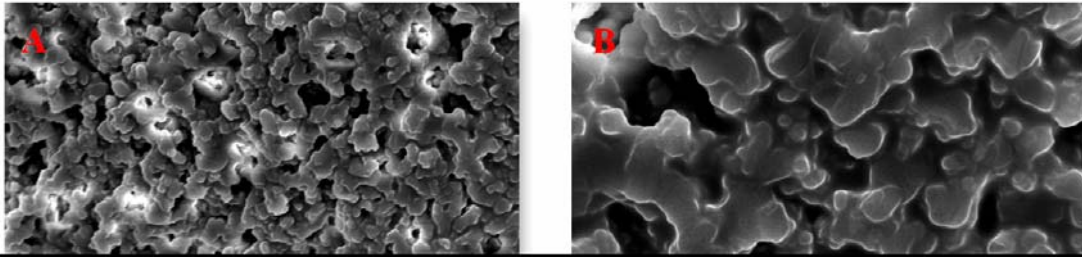


Figura 5. 21 – Fotomicrografia mostrando a incorporação da polianilina (20% em peso) no sistema formado pelo copolímero poli(NIPA-co-AAc) reticulado pelo PEGDA. Todas as imagens são da superfície de fratura. As fotos A, B, C, D, tem o aumento de 1000X, 3000X, 8000X e 10000X respectivamente. A proporção dos componentes da mistura é: NIPA 56%, AAc 16%, PEGDA 8% e Pani 20%.

A presença da Pani na amostra distribuída homogeneamente deu a esta uma aparência granulada por toda a superfície de fratura como observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Esta homogeneidade contribuirá para uma maior condutividade do material. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** compara as fotos de amostras com quantidades diferentes de Pani.

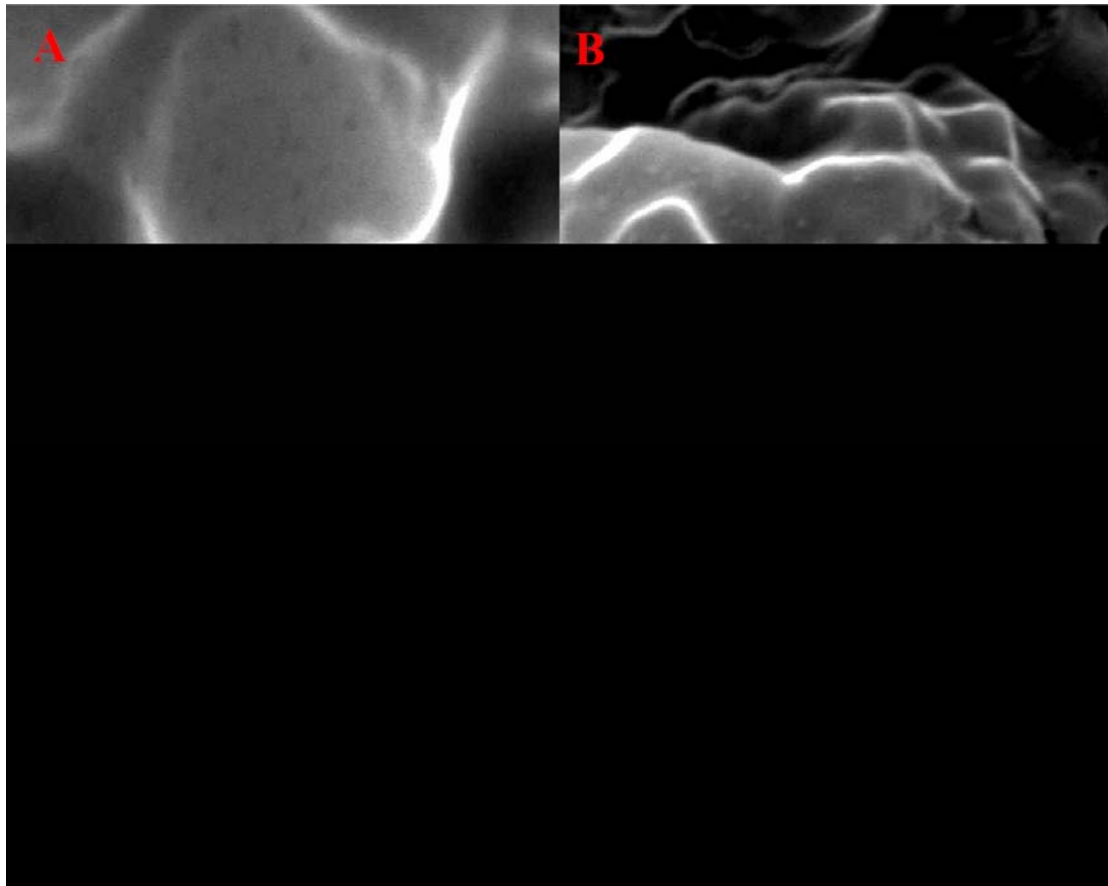


Figura 5. 22 – Fotos da superfície de fratura da amostra com Pani 20% (a mesma da figura anterior) e com 11,1% de Pani, ambas com aumento de 10.000X.

Através das fotos da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** podemos observar os grânulos, provavelmente de Pani distribuída no material, envoltos por uma capa de polímeros não condutores. Estes poderiam ser tomadas como ilhas de maior condutividade que quando interconectadas produziriam a condutividade do material. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostram três amostras com quantidades diferentes de Pani com um aumento de 3000X.

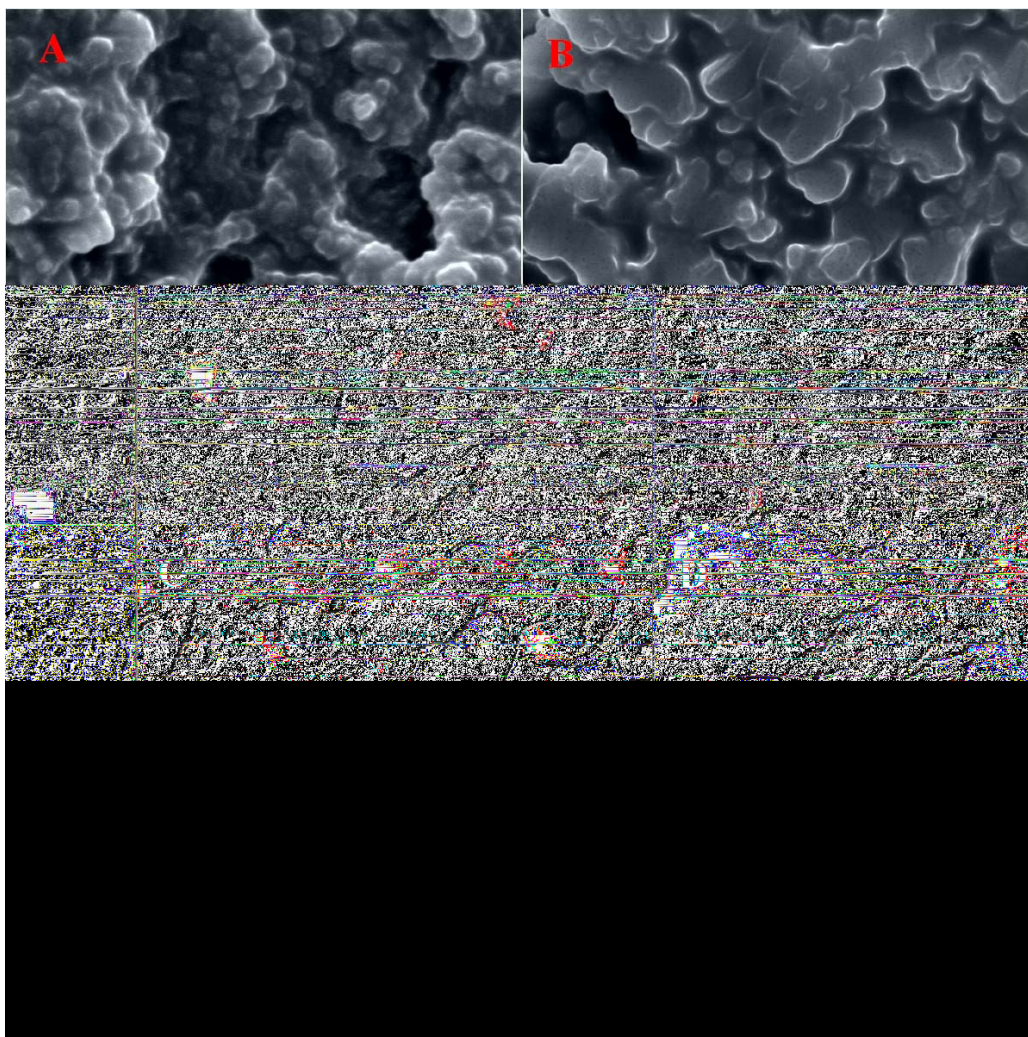


Figura 5. 23 – Fotomicrografia da superfície de fratura de amostras do material contendo Pani nas quantidades de 23,1% (A), 20% (B), e 11,1% (C). A foto D é a imagem de superfície natural da amostra (C). Todas as fotos mostram um aumento de 3000X.

Nas fotos da superfície de fratura da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** pode-se notar uma mudança nos grânulos à medida em que a quantidade de Pani varia nas

amostras. Na foto (D) da superfície natural da amostra de 11,1% de Pani, não se consegue distinguir esses grânulos, mesmo com o mesmo aumento (3000X).

5.2.4 Medidas de condutividade pelo método de quatro pontas.

As amostras secas em forma de filme foram submetidas ao teste de condutividade pelo método de quatro pontas. Os valores das condutividades alcançadas em relação à proporção em peso de Pani nas amostras estão no gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A tabela com os valores está no Anexo 1.

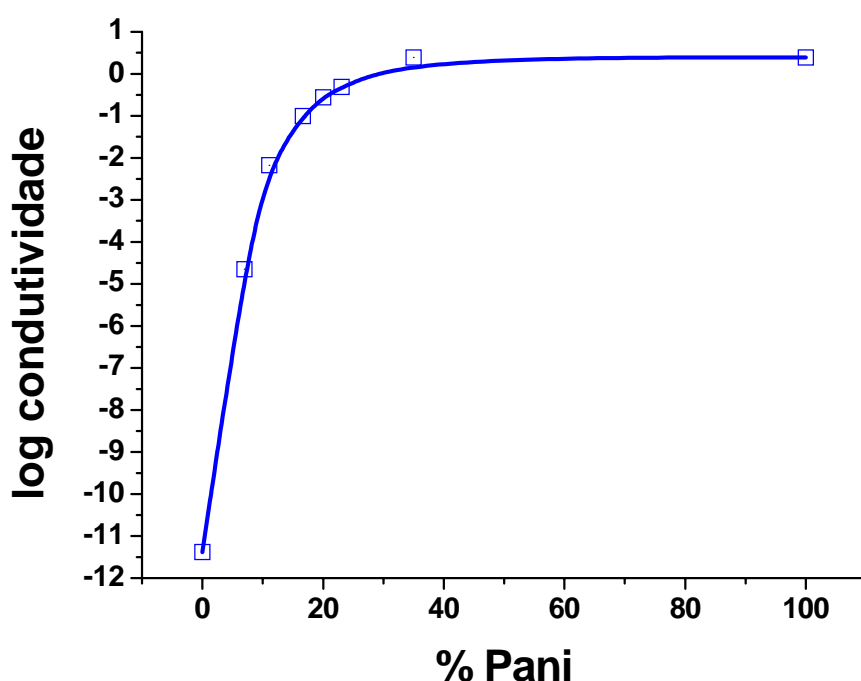


Figura 5. 24 – Curva mostrando a variação de condutividade das amostras em relação à quantidade de Pani no material.

As amostras do material apresentaram uma boa condutividade (cerca de 10^{-1} S/cm para 20% de polímero na mistura), o que é compatível com a literatura ^[91]. O limiar de percolação mostra em que quantidade de polímero condutor ocorre uma mudança brusca da condutividade devido à interconexão das partes condutoras espalhadas pela blenda. O limiar de percolação da blenda foi calculado segundo Equação 5.1 de Banerjee e Mandal ^[92]:

$$\sigma(f) = c.(f - f_p)^t \quad (5.1)$$

Na Equação 5.1 podemos notar a condutividade (σ) em função de (f) que é a quantidade de polímero condutor na blenda. O termo 'c' é uma constante o termo 't' é o expoente crítico (varia de 2 a 5,5) e 'fp' é o limiar de percolação. Essa equação pode ser colocada como o logaritmo das partes para melhor definição dos termos. Essa é a Equação 5.2

$$\log \sigma = \log c + t.\log(f - fp) \quad (5.2)$$

Essa é a equação de uma reta que pode ser definida nos seguintes termos:

$\log \sigma(f)$ = Logaritmo da condutividade do polímero em função de f

$\log c$ = coeficiente linear

t = coeficiente angular (varia de 2 a 5,5)

f = fração de polímero condutor na amostra.

fp = limiar de percolação que deve ser arbitrado.

R = coeficiente de correlação.

Vários valores de 'fp' são arbitrados dentro dos limites de 't' plotando-se uma reta com os valores $\log(\sigma)$ x $\log(f-fp)$ verificando em cada uma o valor do coeficiente de correlação. O valor de fp que produzir a reta com coeficiente de correlação mais próximo de 1 é o limiar de percolação da blenda. A tabela com os resultados, bem como a reta traçada segundo a Equação 5.2 estão no Anexo 1. Para 5,2% de Pani em peso com coeficiente de correlação R= 0,979.

5.3 Efeito da tensão de corrente contínua na expansão e contração dos hidrogéis condutores.²¹

²¹ **IMPORTANTE:** Como nos ensaios a contração do material é o movimento dominante, o valor positivo será considerado contração e o valor negativo a expansão (**SALVO MENÇÃO CONTRÁRIA**).

Foram realizados testes para avaliação da expansão e contração do material, em soluções contendo íons e sob corrente contínua. Como foi citado na metodologia, nesses ensaios foram monitorados as variações de força, corrente, tensão elétrica e temperatura com o intuito de observar, nos cruzamentos das variáveis, o comportamento deste material para a sua utilização como músculo artificial. Todos os ensaios foram feitos pela montagem ilustrada na Figura 4.4 da metodologia.

5.3.1 Análise da composição dos materiais.

A composição do material será examinada à luz dos ensaios de corrente contínua levando a entender a função do material bem como a mudança que ocorre com a mudança de quantidade deste.

5.3.1.1 Amostra do copolímero poli(NIPA-co-AAc) sem a presença de Pani.

Este experimento foi feito sob uma tensão elétrica de 7,5V e em solução de HCl 1 molar²². Através da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** vemos o comportamento usual do PNIPA + AAc neste trabalho. Uma temperatura de transição faz com que sua estrutura se contraia o que é representado na figura pela variação da Força.

²²Esse ensaio foi feito na polaridade direta e inversa. O intuito foi gerar um ponto de referência (branco), para a posterior introdução da Pani. O resultado foi que em ambas as polaridades o material teve o mesmo comportamento de contração sem qualquer diferença devido ao sentido da passagem de corrente.

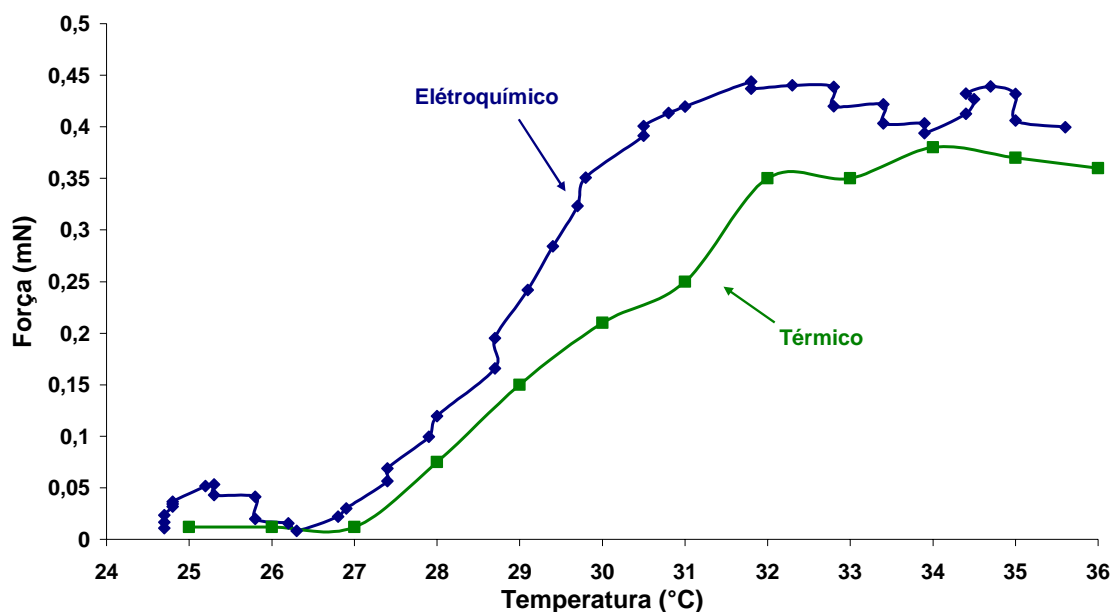


Figura 5. 25 – Relação da variação de força pela temperatura do copolímero (70% NIPA + 20%AAc + 10% PEGDA) sem Pani. As curvas representam um ensaio com a tensão eléctrica gerando calor sobre a amostra, e a outra com a água aquecida externamente sendo derramada sobre o polímero.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** podemos comparar a influência da temperatura na força de contração do material. O ensaio electroquímico usa o calor liberado pela célula formada pelas garras metálicas ligadas ao hidrogel que está imerso na solução de íons. Esse hidrogel funciona como uma ponte na transferência de cargas que ocorre no sistema levando a sua própria contração que diferentemente do PNIPA puro passa por uma transição mais suave. O PNIPA puro sofre contração numa faixa mais estreita de temperatura. Já a contração, neste material, começa em torno de 26,5 °C, isto é, mais baixo que a temperatura de transição no PNIPA puro ($\pm 34,5$ °C) devido á maior presença de grupos hidrofílicos trazidos pelo AAC e pelo PEGDA e vai até os 32°C. Esse comportamento mais suave possibilita um controle melhor da sua contração desse material através da variação de temperatura. Além da contração, provocada pelos processos electroquímicos, podemos ver uma curva semelhante, entretanto com o calor proveniente de uma solução pré-aquecida que é derramada sobre o material. Na comparação das duas curvas pode-se notar alguma semelhança no comportamento,

indicando que, não importando a fonte de energia, é o calor que inicia o processo de contração do material.

5.3.1.2 Amostra do copolímero poli(NIPA-co-AAc) com a presença de Pani.

A) Variação da tensão elétrica da fonte de alimentação.

Ao incluirmos a Pani como elemento condutor é necessário considerar o comportamento do polímero sob tensão contínua. Numa solução onde há presença de íons, a polaridade da tensão a ser colocada no polímero deve ser relevante. Levando em conta essa informação será feita uma convenção em que se denominará polaridade direta àquela que levará o polímero condutor a contrair-se (reforçando o efeito do gel sob calor que tende a se contrair com a temperatura) e polaridade inversa que leva polímero condutor a expandir (atenuando o efeito de contração do hidrogel).

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a influência da tensão na temperatura em que o ensaio está sendo feito. Estes testes foram feitos nas tensões 3V, 4,5V, 7,5V e 15V.

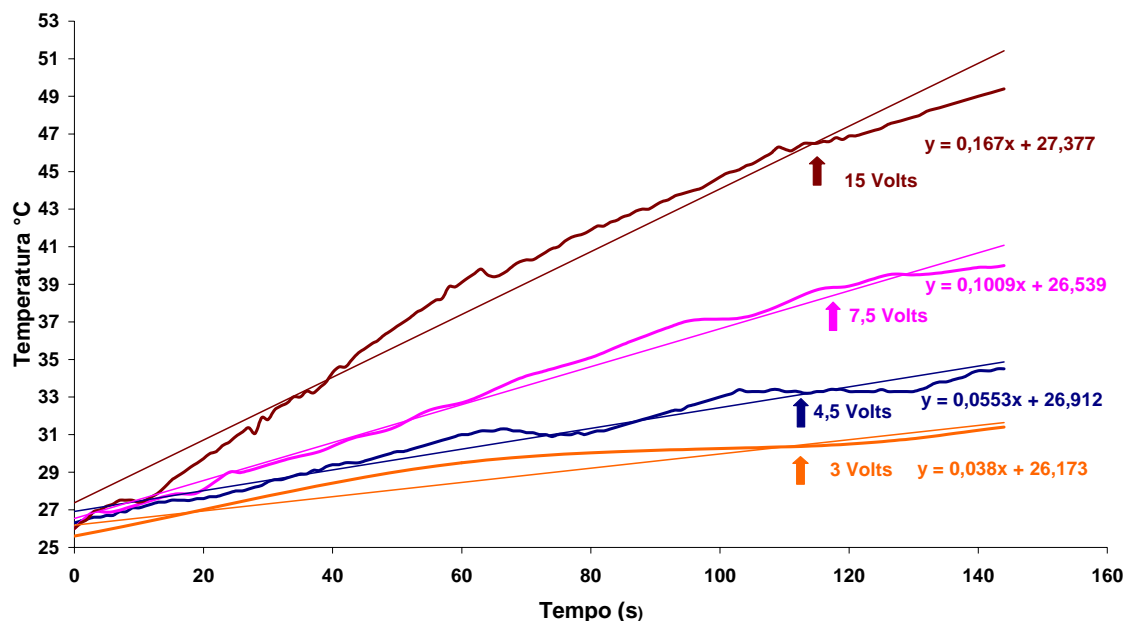


Figura 5. 26 – A influência da tensão elétrica em Volts sobre a temperatura na superfície da amostra no decorrer do tempo. O ensaio foi feito em polaridade direta com amostra de 20% de Pani em peso em solução de HCl 1 molar.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** nos indica a velocidade com que a temperatura sobe na superfície da amostra quando o circuito é ligado. As inclinações da linha de tendência mostram a ordem de grandeza da velocidade que a amostra se aquece. Em tensões elétricas maiores a temperatura sobe mais rápido indicando uma maior corrente dissipada por efeito Joule. A lei de Joule prevê as seguintes relações:

$$Q = i^2 \cdot R \cdot t \quad (5.3)$$

Equação 5. 3 – Lei de Joule que expressa a relação entre o calor gerado e a corrente elétrica que percorre um condutor em determinado tempo. Onde ‘Q’ é o calor que é gerado, ‘i’ é a corrente elétrica, ‘R’ é a resistência do condutor e ‘t’ é a unidade de tempo que a corrente elétrica percorre o condutor.

Para o caso da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, onde a temperatura obedece a uma progressão linear segundo o tempo teremos:

$Q = i^2 \cdot R \cdot t \Rightarrow$ Se a corrente não for constante em relação ao tempo temos,

$Q = r \int_{t_1}^{t_2} i^2 dt$. No material o calor dissipado devido a mudança de temperatura é

$Q = m.c.(t_2 - t_1)$ onde 'm' é a massa do material e 'c' é a constante de calor

específico do material. Assumindo os Δt 's constantes, a potência dissipada 'P' pelo

calor será $P = Q/t = i^2.R \Rightarrow$ pela lei de Ohm

$i = V/R \Rightarrow i^2 = V^2/R^2 \Rightarrow P = V^2/R$ onde V é a diferença de potencial aplicada

(tensão elétrica). Assim a cada volt que é acrescentado a potencia dissipada pelo

polímero subirá ao quadrado, desde que 'R' seja constante.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra as várias temperaturas que a amostra atinge com os vários tipos de tensão em um mesmo intervalo de tempo.

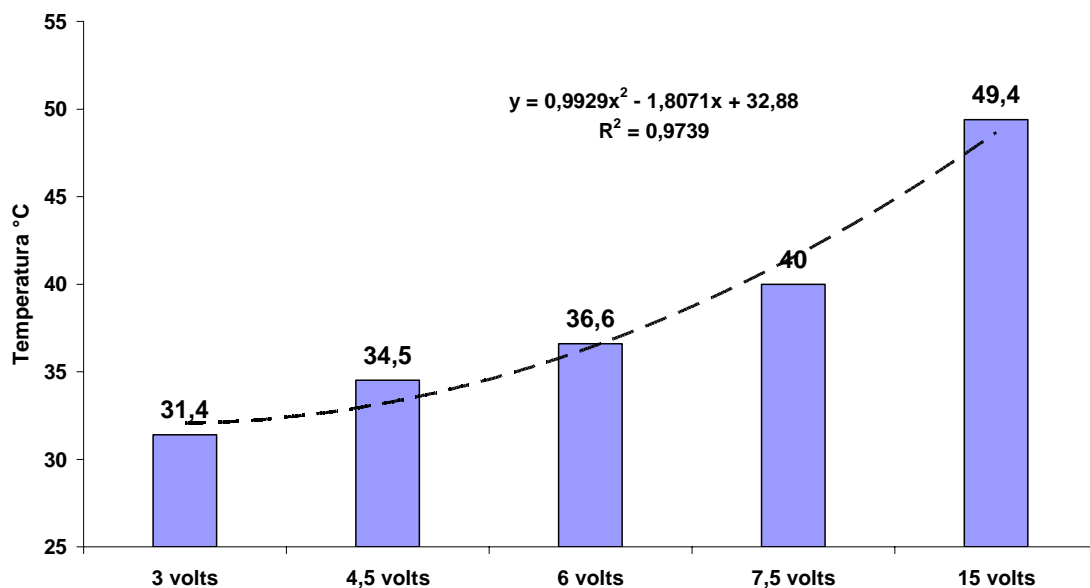


Figura 5. 27 – Valores das temperaturas alcançadas pela mesma amostra em tensões diferentes em um intervalo de 2 min e 20 segundos.

Pode-se perceber que a elevação da temperatura é uma curva de 2º grau. A temperatura na amostra é muito importante na questão dos arranjos das cadeias quando esta está se encolhendo ou expandindo. Se a tensão é muito alta haverá maior dissipação de calor devido a maior corrente, com isso, a temperatura subindo muito rápido pode não

permitir que as cadeias se arranjam. Além disso, uma temperatura muito alta pode degradar os polímeros. Por outro lado uma tensão muito baixa pode não produzir calor suficiente para atender a termosensibilidade do material provocando pouca deformação ou uma deformação muito lenta não atendendo os objetivos previstos. Assim, uma faixa mais razoável da tensão para esse sistema duplo de calor-eletricidade seria entre 3,0V–7,5V, valores abaixo dessa faixa não produzem muita variação de temperatura, e valores muito acima sofrem com certo atraso de tempo de atuação observado na força de origem elétrica procedente do polímero condutor. Entretanto dependendo do objetivo a ser alcançado, esses valores sempre devem ser manipulados de maneira a aperfeiçoar os resultados finais de movimento e força do músculo artificial.

Também é importante observar a influência do polímero condutor na temperatura da blenda durante os ensaios do músculo artificial. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a participação da Pani na temperatura final do teste..

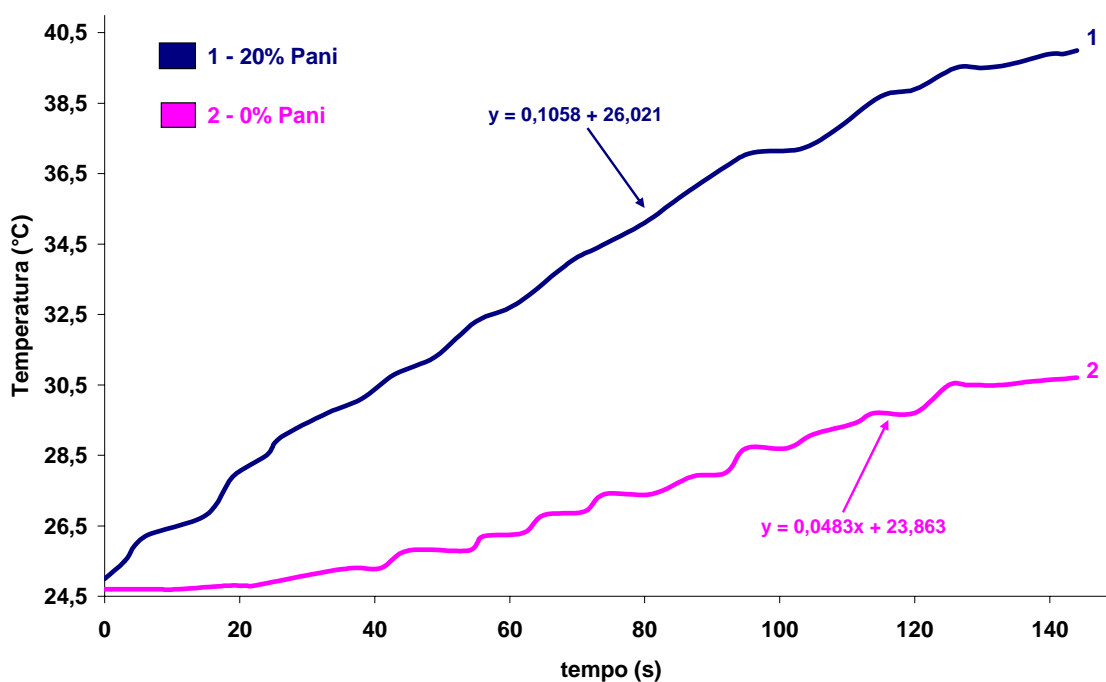


Figura 5. 28 – Ensaio em polarização direta com 7,5 V de amostra contendo 20% de Pani e outra com 0% de Pani.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** indica que com a Pani ocorre maior dissipação de calor devido a maior condutividade do material que permite que a blenda

possua um maior fluxo de portadores de carga (íons e elétrons), gerando assim, uma corrente que produzirá maior calor alcançando temperaturas mais altas.

B) Mudança da polaridade da fonte de tensão.

Pela própria natureza do músculo artificial, feito à base de polímeros condutores, o aparato que os utiliza tem a opção de reverter o movimento com a inversão dos pólos da fonte de tensão contínua. Como no material que se estuda no momento possui duas fontes de mudança de volume, uma térmica e outra elétrica, quando a polaridade é mudada na fonte de tensão uma força pode trabalhar contra a outra, fazendo assim uma espécie de ajuste fino na mudança do volume, ou da força que o músculo aplica. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, pode-se constatar isso observando uma amostra com 20% de Pani na tensão de 7,5V.

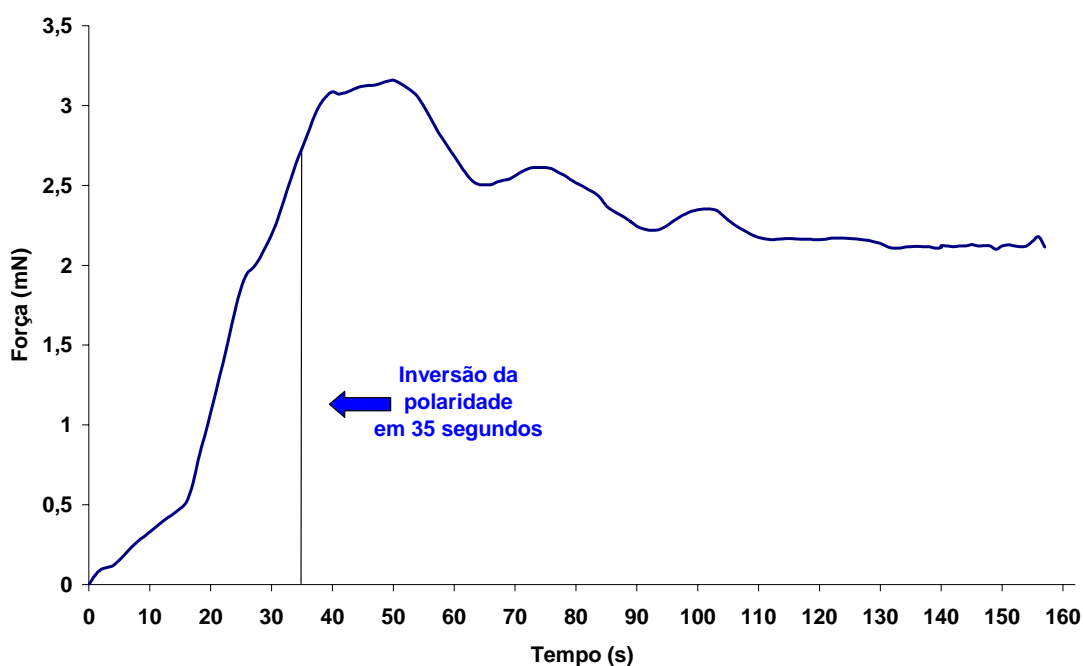


Figura 5.29 – Teste da variação da Força (mN) com o Tempo (s) de amostra com 20% de Pani em solução HCl 1 molar. Nos primeiros 35 segundos a tensão era de 7,5V polaridade direta, depois a polaridade foi invertida até o final do ensaio.

Com os resultados descritos na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, pode-se observar um equilíbrio das forças de contração (termosensível) com a de expansão (elétrica). Depois de cerca de um minuto e vinte segundos, o sistema apresenta-se mais

estável. A razão por que a força continue crescendo sem perturbação, ainda dez segundos depois da inversão, é que a resposta do polímero condutor não é tão imediata nesse material devido a menor quantidade deste em peso. Além disso, há a cinética das moléculas que estão em movimento e precisam inverter seu sentido. Isto é, os sítios condutores de eletricidade (Pani) que estavam se contraindo expulsando íons começam (reação de redução), com a inversão da polaridade começam a receber os íons (oxidando-se).

Pode-se neste momento examinar a variação da temperatura durante o ensaio como é mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.;**

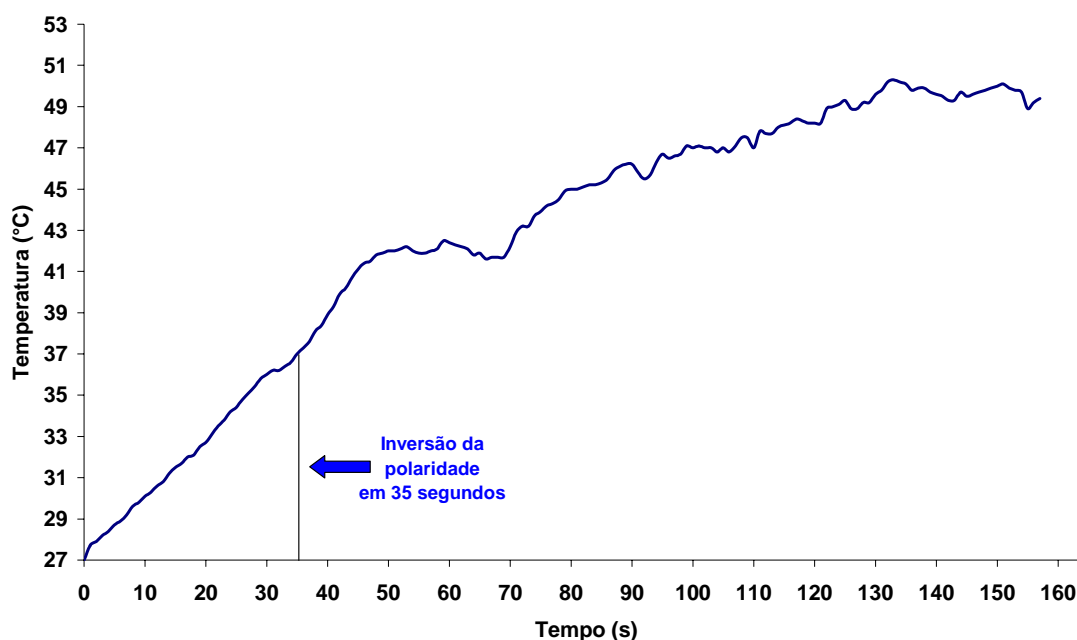


Figura 5. 30 – Curva Temperatura x Tempo de amostra com 20% de Pani em solução HCl 1 molar. Nos primeiros 35 segundos a tensão era de 7,5V polaridade direta, depois a polaridade foi invertida até o final do ensaio.

Pode-se notar ao observar a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que há uma parte da curva que a temperatura não oscila e outra que a oscilação é bem patente. Isso se deve que ao fato que primeira parte as duas forças cooperavam numa mesma direção enquanto que na segunda parte elas se opõem criando conflitos internos no material. Outra observação a ser citada é que a temperatura na segunda parte não sobe no mesmo ritmo que a na primeira parte. Possivelmente, a causa esteja no fato de que ao se

expandir (após os 50 segundos), o material começa a perder um pouco do contato elétrico de suas partes condutoras devido a essa expansão. Isto faz com que a resistência à corrente aumente, e a corrente elétrica diminua. Fazendo uma abordagem em termos da resistividade ρ , observou-se também que a resistência 'R' é proporcional ao tamanho do material através da relação:

$$R = \frac{l}{A} \cdot \rho (5.4)$$

Equação 5.4 - Relação da resistência de um material com suas dimensões e com sua resistividade.

Onde 'R' é a resistência da amostra 'l' é o comprimento, 'A' é a área da seção e 'ρ' é a resistividade do material. Com o aumento do comprimento 'l', a resistência 'R' cresce também. Isso faz a corrente diminuir²³.

Com a corrente diminuindo, o efeito Joule diminui que por sua vez produz menos calor que é responsável pelo aumento da temperatura. Em termos quantitativos o valor médio da corrente elétrica na polaridade direta é de 1,2 ampéres, enquanto na polaridade inversa a corrente média é de 0,85 ampéres.

Em outras palavras a expansão da Pani, contribui para a redução da condutividade do conjunto. O afastamento das partes condutoras no conjunto do material dificulta a passagem da eletricidade. Nesse ponto, podemos afirmar que existe nessa blenda de polímeros uma anisotropia elétrica, isto é, ainda que ela não apresente nenhuma polaridade específica através de dopantes negativos e positivos como no caso dos semicondutores, a corrente em uma determinada polaridade tem mais dificuldade de passar do que em outra polaridade. Na convenção adotada nesse trabalho, quer dizer que a corrente polarizada diretamente tem mais facilidade de passar que a polarizada inversamente. Isto é, devido as diferentes mudanças da microestrutura do material durante esses dois tipos de polarização. **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra esse tipo de comportamento.

²³ Sabe-se que essa relação da resistência com a resistividade, o comprimento e a área da seção, são para uso de materiais isotrópicos eletricamente, que não é o caso do material estudado. Entretanto o material deve tender à uma orientação molecular durante este processo, (algo comum em polímeros). Assim adotou-se a relação de $R = \rho \cdot l/A$ apenas como aproximação

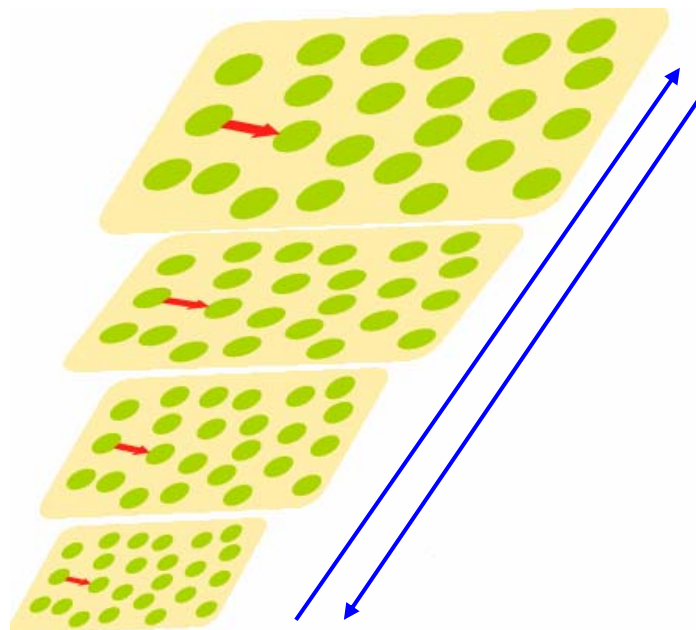


Figura 5. 31 – Ilustração do comportamento do material tendo sítios de Pani (verde) ao se expandir. O caminho médio entre uma região condutora e outra (seta vermelha) se torna maior assim a condutividade cai. As setas azuis mostram que esse processo é reversível.

Através da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, vemos o aspecto da expansão e contração do material que é reversível ao se manipular certos parâmetros como temperatura, tensão elétrica, inversão de polaridade etc. Controlando esses e outros parâmetros, temos um material que, quando polarizado diretamente, tende a aglomerar os sítios condutores com o auxílio da contração promovida pela termosensibilidade, tornando-se assim mais condutor, facilitando passagem de corrente. Por outro lado quando polarizado inversamente teremos um afastamento dos sítios mais condutores, e uma dificuldade maior a passagem de corrente elétrica, devido a uma barreira de potencial maior criada pela mudança da microestrutura aos portadores de carga. Na realidade, teremos um comportamento elétrico parecido com um diodo de junção semicondutora que desempenha eletricamente o mesmo processo, deixando a corrente passar apenas por um lado e impedindo do outro. No caso deste material polimérico, provavelmente não se consiga impedir a corrente totalmente, mas haverá uma diferença entre a corrente entre uma polarização e outra, isto é não haverá uma isotropia elétrica.

Uma maneira de mudar as condições de contorno do sistema visando um outro objetivo para o músculo artificial é aumentar ou diminuir a tensão durante o ensaio para se controlar a dissipação de calor no caso da termosensibilidade e uma maior atuação no caso da Pani, e com isso, a mudança do desempenho do músculo artificial. Assim, a combinação das propriedades anteriormente discutidas, como a mudança do valor da tensão elétrica (antes e durante o ensaio) e a inversão de polarização, podem ser observadas no ensaio descrito pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Esse ensaio foi feito com uma amostra com 23,1% em peso de Pani, com uma solução de HCl 1,0 Molar de concentração.

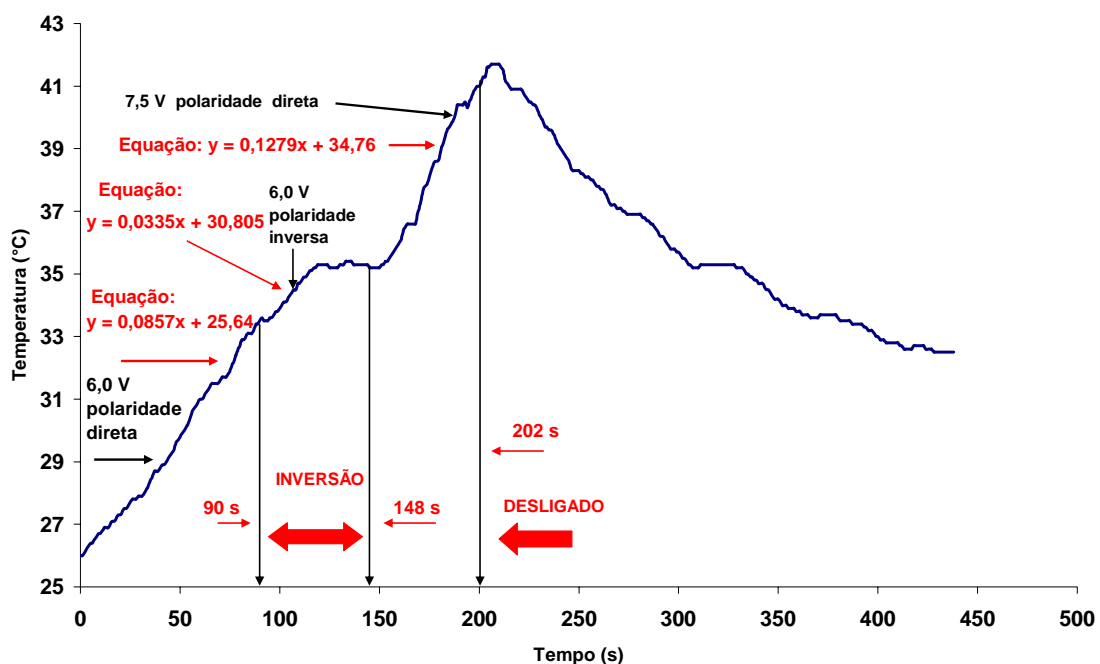


Figura 5. 32 – Ensaio de avaliação da temperatura x tempo conduzido com polarização direta de 6V com uma inversão de polaridade em 90 segundos e novamente polarizado diretamente com 7,5V e depois desligado.

A curva exposta na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** descreve todo o procedimento desempenhado no ensaio. A 1ª parte, onde há a polaridade positiva, a curva tem um comportamento linear com a temperatura subindo no decorrer do tempo. Na 2ª parte, quando ocorre a inversão de polaridade, a tendência de crescimento linear da temperatura desaparece, com a curva tendo uma inclinação menor no decorrer do tempo. Na 3ª parte a polaridade é invertida novamente e a tensão volta a ser de 7,5V para 7,5V o comportamento linear volta a dominar na evolução da temperatura,

mas a inclinação da reta se torna mais acentuada. Em termos de valores a inclinação da curva na 1ª parte com a tensão de 6V ela é de 0,0857 (coeficiente de 'x' na equação). Na 2ª parte, onde há inversão da polaridade a inclinação é de 0,00335. Na 3ª parte, com a tensão de 7,5V e polaridade direta, a inclinação aumenta para 0,1279, um aumento de quase 50%, que corresponde a um aumento de 25% na tensão na fonte de alimentação. Isto é, relacionando as inclinações das 2ª e 3ª partes com a inclinação da 1ª parte temos: a 2ª parte é 24 vezes menor isto é a temperatura cresce 24 vezes mais devagar nesse período. A 3ª parte é 1,49 vezes maior indicando que a temperatura cresce numa velocidade 1,49 vezes maior devido o aumento da tensão. **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra o comportamento da força nesse ensaio.

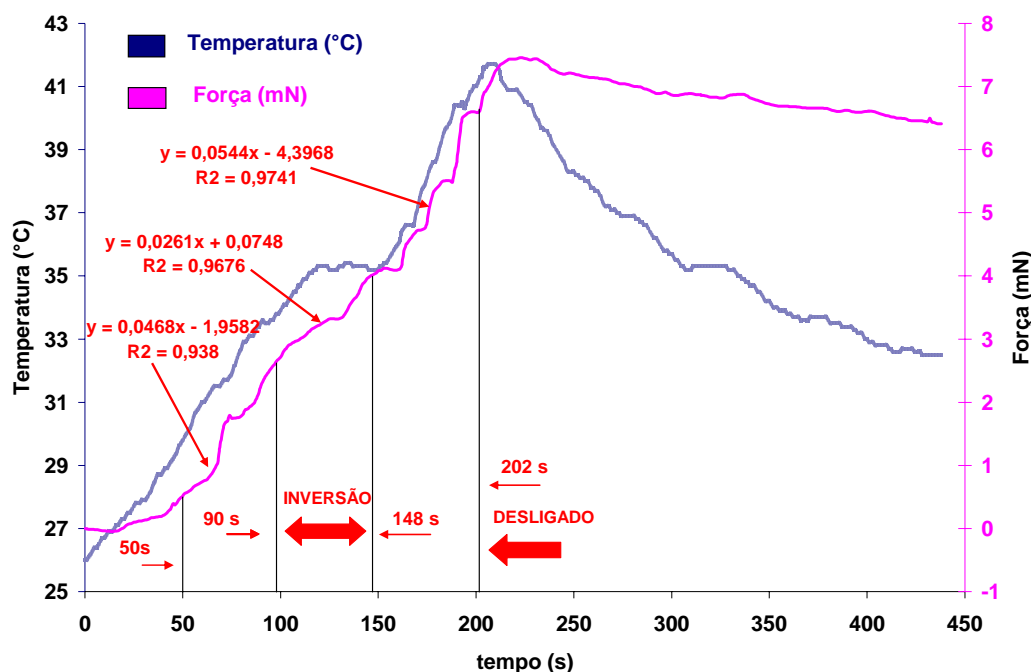


Figura 5. 33 – Variação da força através do tempo no mesmo ensaio da Erro! Fonte de referência não encontrada. (curva azul). Aproximadamente 4 minutos depois da energia desligada a força de contração permanece a 85,94% da força máxima.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, podemos ver como a força do músculo artificial se comporta com no ensaio descrito na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** No começo do ensaio, vemos que a força não tem a mesma resposta que a temperatura. Enquanto a temperatura responde de forma direta e imediata, vemos que a força tem um espaço de tempo (neste ensaio, cerca de 50segundos) para vencer a inércia. Provavelmente, isso se deva ao tempo que as cadeias precisam para se arranjar

para desempenhar a mudança de conformação para operar a contração. É interessante observar que depois de aproximadamente 4 minutos (energia desligada) o material conservava sua contração na ordem de 85,94% da força máxima alcançada. Nesse ponto, a temperatura estava em 32,5°C representando 77,94% da temperatura máxima. Neste ensaio, também é mostrado como a força varia durante o tempo. O mesmo procedimento de se obter as inclinações²⁴ na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é utilizado aqui para curva da força x temperatura. Foi considerado para o cálculo da inclinação o período de 50s a 90s, quando o material entra em ritmo de operação saindo do estado de repouso. Isto é, quando ele desenvolve a cadência que manterá na sua operação regular contraindo-se desprezando o tempo de se vencer a inércia (0s a 49s). Comparando as inclinações, sabendo que no intervalo de 50 a 90 (1ª parte) a inclinação é de 0,0468, pode-se avaliar a força do músculo artificial. Na 2ª parte (91s a 148s), o músculo contrai com 55% da velocidade da 1ª parte devido à inversão da polaridade. Na 3ª parte (7,5V direto), a inclinação se torna 1,16 vezes (16%) mais acentuada que na 1ª parte, mostrando que a maior tensão leva o músculo a contrair-se mais rápido.

A última parte a ser analisada é após o desligamento da tensão, quando as curvas (de força e temperatura) estão na descendente. Segundo as inclinações apresentadas pelas curvas, vemos que a temperatura diminui 8,2 vezes mais rápido que a força de contração na amostra. Esse atraso de uma em relação ao outro pode ser explicado pela natureza diferente das grandezas (temperatura e força) avaliadas nesse processo. A diferença de temperatura que induz a transferência de calor é um fenômeno de agitação molecular. Quando a corrente elétrica (que produz os efeitos de transferência de carga) cessa a geração de calor também cessa e as moléculas vibram menos (efeito Joule). O processo que produz a força tem a ver com mudanças na natureza das ligações (no caso do hidrogel), quando um tipo de ligação substitui a outra, e no caso da Pani, quando sofre oxidação ou redução ela assimila ou expulsa íons. Esses processos de mudança nas naturezas das ligações somados com expulsão e assimilação de soluções eletrolíticas são bem mais lentos e requerem mais energia do que a diminuição da vibração das moléculas de um determinado material, além de ser também influenciado pela

²⁴ As inclinações são apenas para se obter uma noção da ordem de grandeza na variação da temperatura e força entre um trecho outro da curva em relação ao tempo, não servindo para se prever comportamento físico delas, pois estas variações não são lineares.

porosidade do material. Por isso, a temperatura responde muito facilmente às mudanças das condições citadas anteriormente.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, podemos ver um outro ensaio em que a polaridade, desde o começo, foi inversa e a força de expansão superou as de contração nos primeiros segundos. Esse ensaio mostra esse conflito entre as forças originadas da Pani que querem expandir o material e as forças do PNIPA que querem fazê-lo contrair. Nesse gráfico da Figura 3.35, o valor negativo é para a contração e o positivo para a expansão.

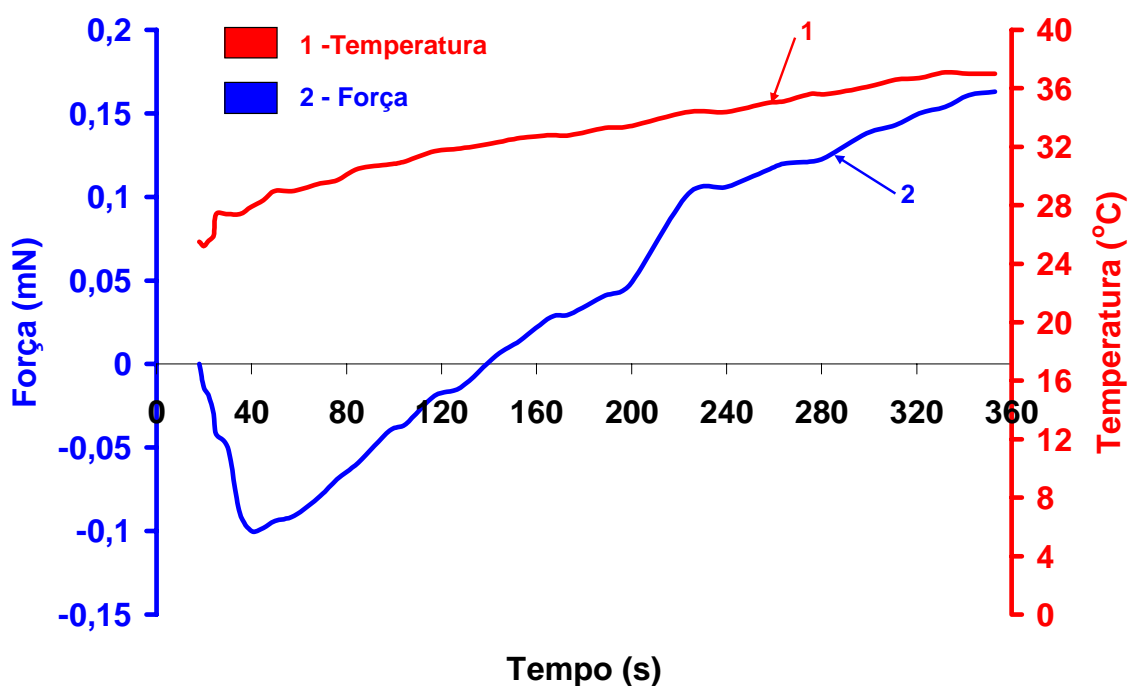


Figura 5. 34 – Relação da Força e da Temperatura em relação ao tempo de amostra de anilina de 16,7% de Pani em HCl 0,25 molar, em polaridade inversa (7,5V).

Com base no gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, pode-se notar que o material no primeiro minuto do ensaio começou a sua contração, mas a partir de 43 segundos sua tendência inverte e começa a se expandir numa taxa mais devagar que a contração, mas permanece assim até o fim dos quase seis minutos de teste. Ainda que na curva da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** possa parecer óbvia a supremacia do polímero condutor se expandindo sobre a força de contração do termopolímero, esse

tipo de resultado não é fácil de ser obtido. A maioria das vezes quando o teste se inicia com polaridade invertida como o foi esse último, o movimento de contração se estabelece e fica difícil de ser invertido, como é mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

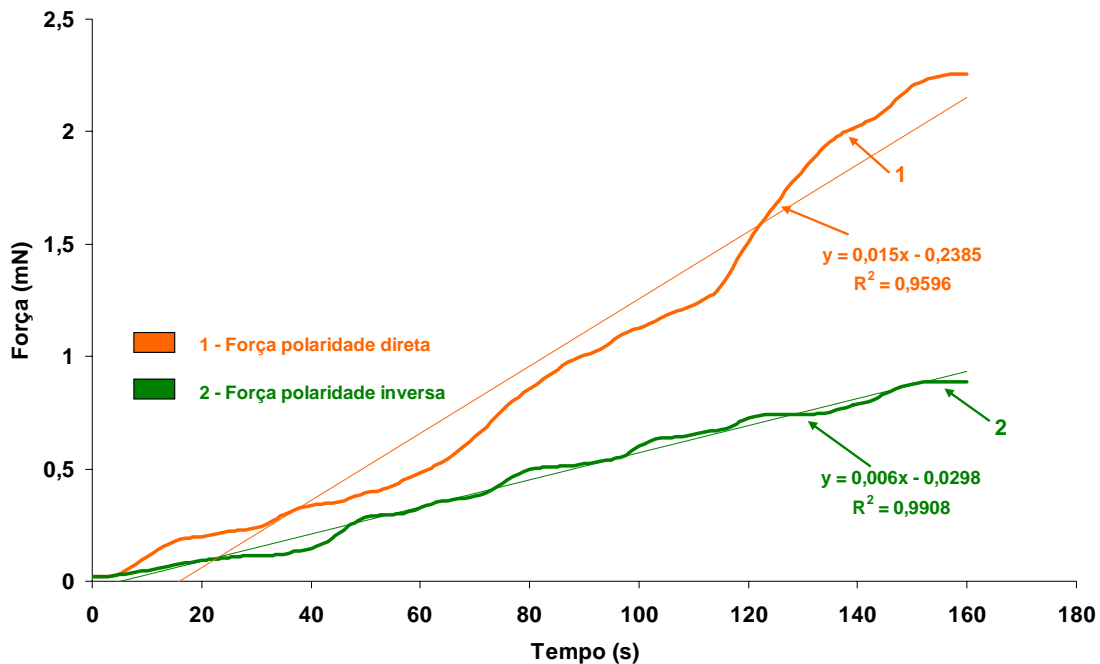


Figura 5. 35 – Curvas da força em função do tempo em amostra com 23,1% de Pani sob tensão de 6Volts, polaridade direta (1) e inversa (2) em 2 minutos e 40 segundos de ensaio.

O caso **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o comportamento da maioria dos testes quando são polarizadas inversamente desde o início. A curva com a polaridade direta alcança maiores valores de força de contração, como é esperado e, a da polaridade inversa apresenta uma inclinação menor da reta mostrando um crescimento na força de contração 60% menor, devido a força contrária da Pani, entretanto na altura dos 42 segundos a força é quase o dobro do ensaio da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Isto é, ainda que a polaridade invertida seja imposta desde o começo, a inversão de contração para expansão não ocorre. Na verdade, o calor gerado pela corrente negativa aquece a amostra desde o início despertando o comportamento termosensível do material fazendo-o encolher. Como força proveniente da Pani, no sentido de expandir a amostra, atua um pouco mais tarde, ela não consegue inverter o movimento. O que ela pode fazer é impedir uma contração maior do material fazendo

oposição a esta. Há uma injeção de cargas no caso H^+ . A inversão da polaridade mostra que um tipo de portador mais facilmente injetado no polímero e mais difícil de sair. Há uma espécie de irreversibilidade nesse caso.

A resposta do polímero condutor, quando solicitado a reagir contra a força despertada pela variação de temperatura, é muito mais lenta que a resposta da parte termosensível. Além disso, quanto mais os hidrogéis se encolhem uma força maior é necessária para inverter sua tendência de contração. Esse comportamento, de certa forma, coloca a força da Pani em desvantagem inicial impedindo-a de realizar a inversão ainda que consiga atenuar bastante a força de contração ao longo do ensaio. Observou-se, entretanto, que quando a inversão acontece, como foi o caso no teste da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, por algum motivo a força de contração inicial do polímero é pequena. Os motivos que levam a uma pequena contração inicial de origem termosensível, isto é, pouco calor nos primeiros segundos de teste, é uma corrente pequena circulando no circuito. Ela é provocada por uma tensão elétrica inicial pequena, ou como será visto adiante, uma solução com pouca concentração de íons. Tudo isso leva a uma pequena diferença na temperatura inicial, que, por sua vez, produzirá pouco calor e pouca contração. Assim, quando a força de expansão proveniente da Pani atua, ela tem que superar uma pequena força de contração. A curva da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a temperatura no ensaio da Figura 5. 34 quando ocorre a inversão. *Neste gráfico, também os valores negativos correspondem à contração e os valores positivos à expansão.*

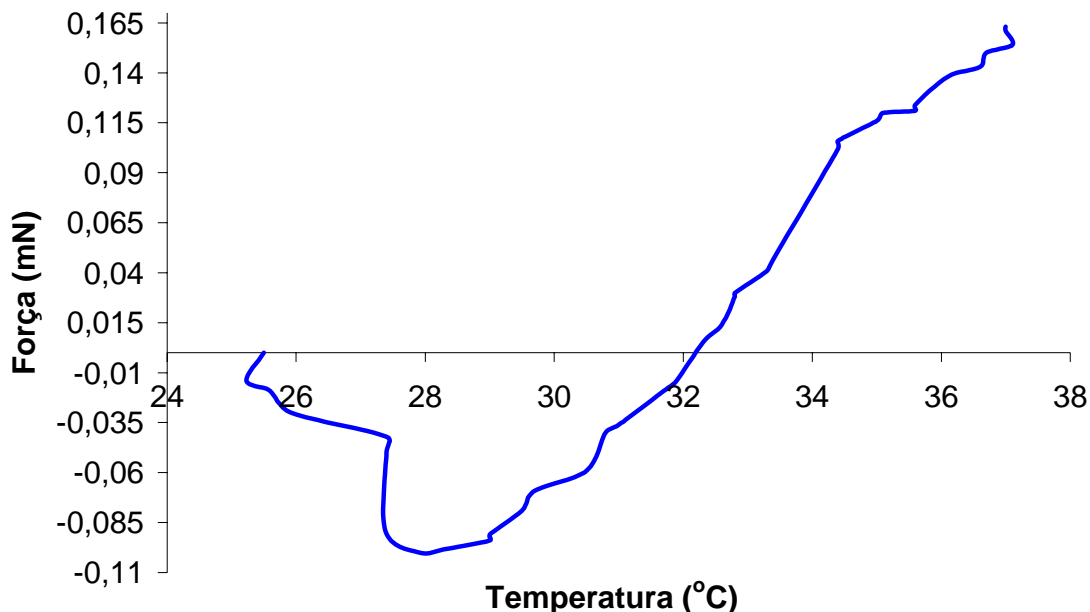


Figura 5. 36 – Curva Força x Temperatura mostrando o ponto de mínimo em que o material deixou de se contrair e começou a se expandir.

Através da curva (Força x Temperatura) na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** podemos observar que no momento que o material começa a se expandir ele está em uma temperatura baixa ($\pm 28^{\circ}\text{C}$). É possível que nessa temperatura a força de contração que ainda é bem pequena não pode competir com a força de expansão da Pani. Sabemos que a força que provém da Pani demora mais a atuar, no entanto, quarenta segundos depois de começar o teste (o tempo que ocorre a inversão) já há tempo suficiente para que ela possa exercer influência e assim fazer a inversão ocorrer. Assim, à medida que o material vai expandindo, pela própria constituição dos géis, mais fácil se torna expandi-los. Quando a temperatura cresce certamente a força termosensível também aumenta, mas já não consegue superar a força da Pani, pois esta tem módulo maior.

C) Variação da concentração de Pani na amostra.

Nos hidrogéis desenvolvidos, tanto a capacidade de expansão como a de contração tem contribuição da polianilina como atuador. Por isso, a sua quantidade na amostra é importante para se ter um controle do desempenho desse músculo artificial.

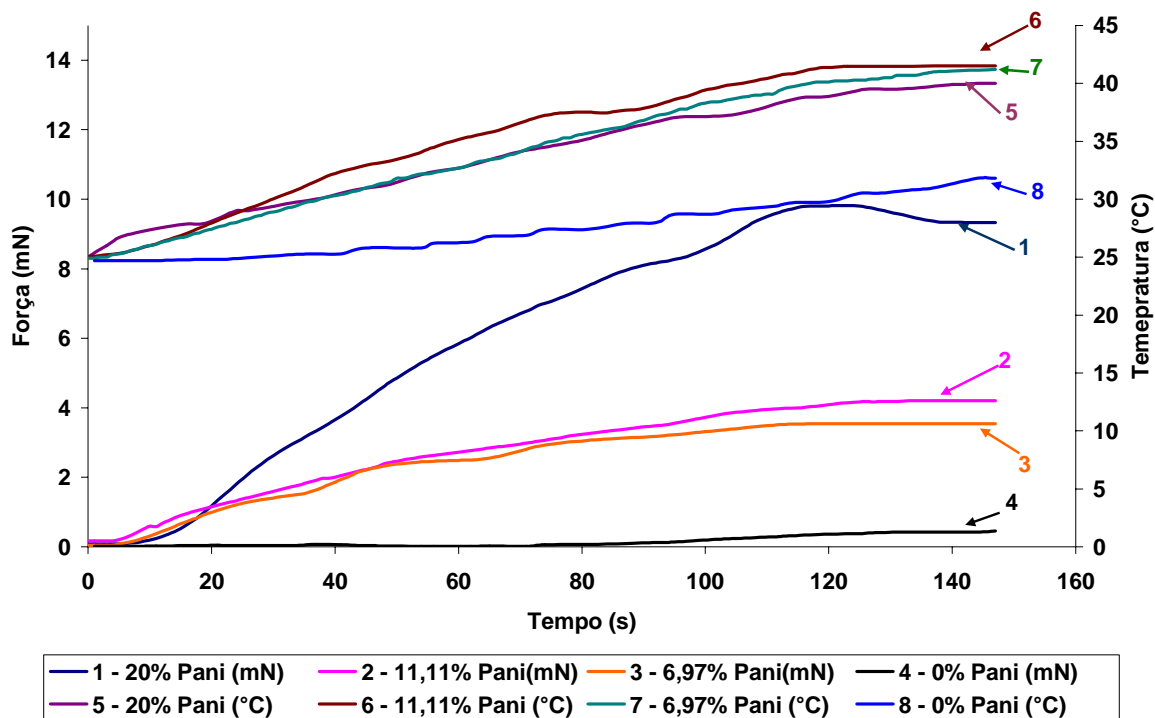


Figura 5. 37 Curva de variação da força e da temperatura em relação ao tempo das amostras do hidrogel com quantidades diferentes de Pani, sob 7,5V HCl 1 molar.

O gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a influência da Pani na quantidade de carga do músculo artificial. Ainda que esse ensaio tenha sido em polaridade direta onde existem as duas forças combinadas para a contração, há uma diferença sensível na carga expressa pela massa quando a Pani é introduzida no material. Com a introdução de 7% de Pani a força no final de 147 segundos subiu de 0,45mN para 3,54mN, isto é um acréscimo de 686%.

Subtraindo o valor da força final da amostra com 0% e Pani do valor da amostra com 20% de Pani temos $\Rightarrow 9,33\text{mN} - 0,45\text{mN} = 8,88\text{mN}$ (95,18%) sendo esta a força referente a presença da Pani na força total exercida na amostra de 20%. Em termos da temperatura a variação é pequena para as amostras que contém Pani. Com relação as amostras de Pani e as que são constituídas só de hidrogel, a diferença fica em torno dos 20%. As amostras com Pani depois de dois minutos e vinte segundos atingiram a temperatura de acima 40°C enquanto as amostras com hidrogel as amostras chegaram a 32°C.

Ainda, sobre a concentração de Pani na amostra podemos examinar a sua influência sobre o comportamento da corrente em operação no sistema. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** demonstra esse comportamento.

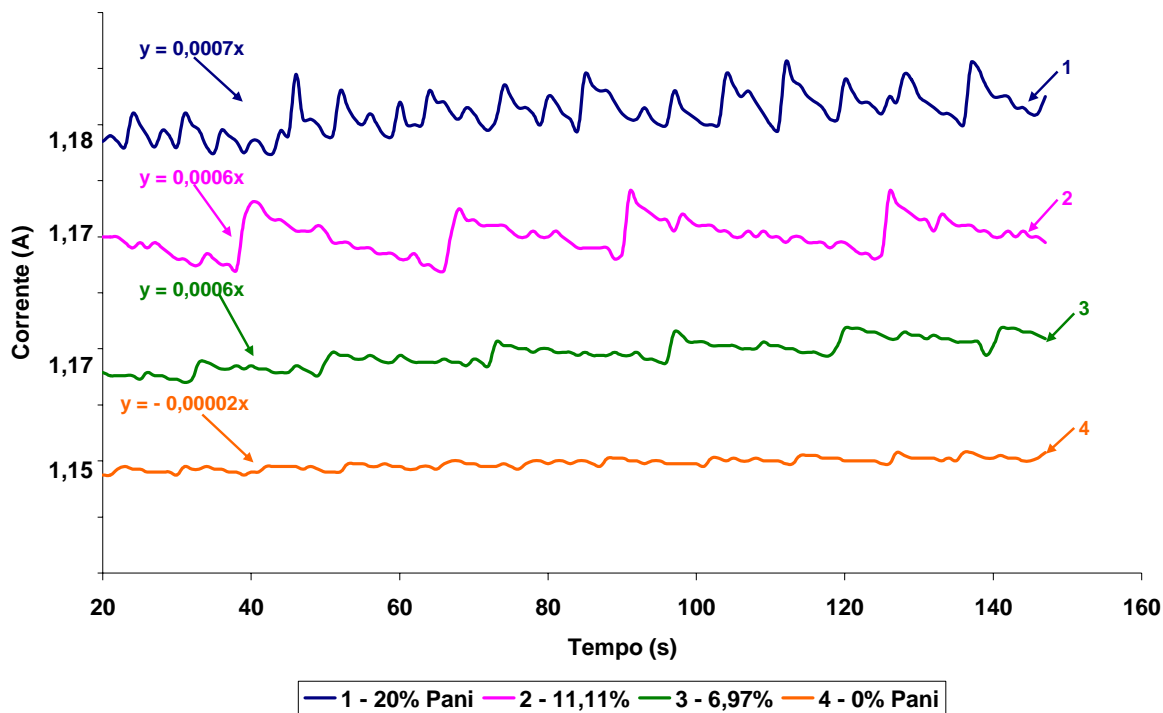


Figura 5. 38 – Curvas da variação da corrente em relação ao tempo das amostras com 20%, 11,1%, 7% e 0% de Pani sob a tensão de 7,5 Volts polaridade direta em solução de HCl 1 molar²⁵.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, pode-se notar que o valor da corrente com a introdução da Pani muda muito pouco (acrescentou-se cerca de 2,6% no valor médio entre a amostra de 0% de Pani, para a amostra com 20% de Pani). Entretanto a perturbação no perfil das curvas cresce a medida que cresce a quantidade de Pani nas amostras, aumentando a temperatura média final das amostras nesse tipo de ensaio. Assim, a corrente passa por máximos e mínimos regulares à medida que o músculo artificial funciona, sendo essas variações originadas da presença da Pani. Durante o ensaio essas variações alcançam valores expressivos em termos de corrente, por exemplo, na amostra com 20% de Pani pode-se ter 150 mA à mais ou à menos na

²⁵ Os valores no eixo Y são médios para cada corrente, os valores proporcionais estão mantidos entre as curvas, mas a localização no eixo é arbitrária.

variação de corrente o que seria 8,3% do total. Mesmo assim, pelas curvas pode-se observar que a maior parte do valor da corrente elétrica total no circuito corresponde à corrente iônica, ficando a corrente eletrônica com uma parte menor. Entretanto, é esse pequeno valor de corrente que é responsável pela maioria da força do músculo artificial e por boa parte da elevação de temperatura. Em outras palavras, a Pani é muito mais eficiente que o hidrogel em termos de força, mas o hidrogel é muito necessário para maior variação de volume. Essas duas características são necessárias no músculo artificial. Não adianta um músculo muito forte, mas que deforma pouco ou uma grande capacidade de variar o volume sem força para fazer o trabalho requerido.

D) Variação da massa total da amostra.

Considerando a amostra de Poli(NIPA-co-AAc) e Pani também como um elemento integrante do circuito elétrico descrito na metodologia, podemos variar suas dimensões com o intuito de avaliar seu desempenho elétrico. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é apresentada uma amostra dupla, isto é, duas amostras de pesos padronizados na metodologia, com 20% de Pani são unidas e ligadas as garras (eletrodos) para ser avaliada como se fosse uma amostra integrada.

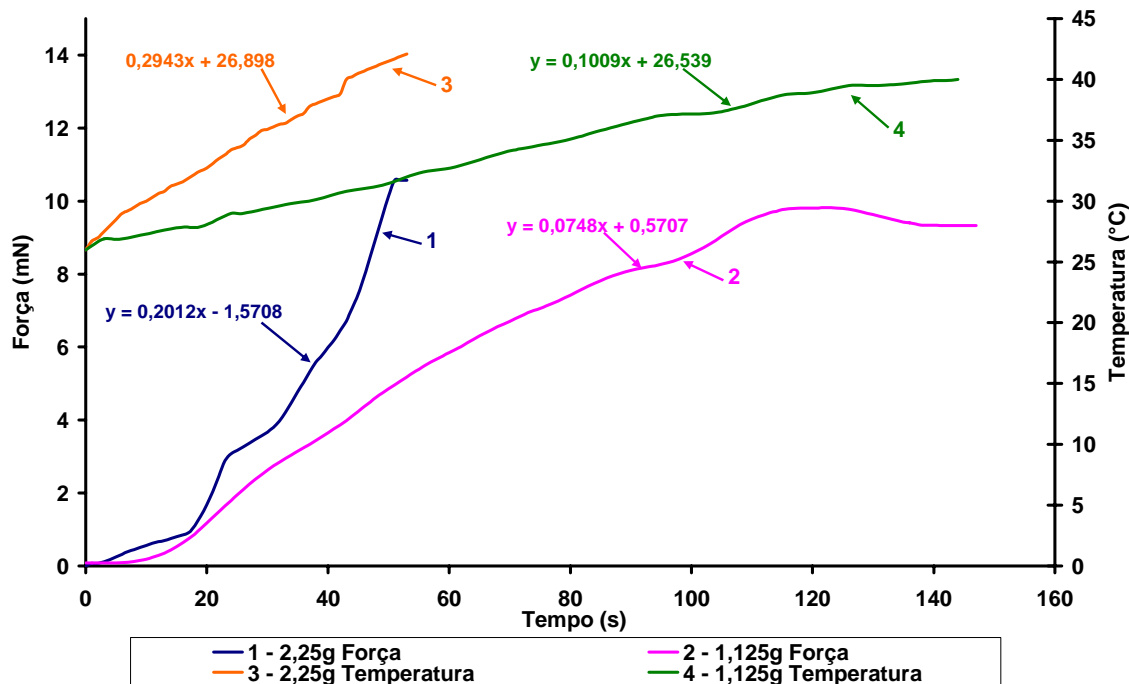


Figura 5. 39 – Relação entre temperatura, força e tempo com amostras que possuem a mesma concentração de Pani (20%), mas possuem pesos diferentes. O ensaio foi em tensão de 7,5 Volts em solução de HCl 1 molar polaridade direta.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, temos dois tipos de amostras que possuem a mesma concentração de Pani embora de massas diferentes que foram submetidas a ensaios. A amostra de maior massa é constituída de duas amostras simples contendo o dobro do peso. O intuito é produzir uma maior dissipação de calor (Q) e dobrar a área da seção que é ligada com resistência do material pela relação apresentada na Equação 5.4 $\Rightarrow R = \rho \times l/A$. Neste caso o ' ρ ' é o mesmo, pois se trata de um mesmo material. O ' l ' que é o diâmetro da amostra é o mesmo, pois é uma amostra colocada em cima da outra. Quanto à área da seção ' A ' que é formada pela espessura da amostra multiplicada pelo diâmetro do disco, tem seu valor multiplicado por dois. Como a área é inversamente proporcional a resistência ' R ' (Equação 5.4), um maior valor de corrente tem condições de passar pela amostra dupla. Essa corrente vai dissipar mais calor e realizará um trabalho maior através de uma força de maior módulo. É semelhante a uma troca de fios de eletricidade mais finos por outros de bitolas maiores para atender a uma exigência maior do sistema, se este sistema possui capacidade para isso.

Constatou-se que a taxa média de variação da temperatura com o tempo na amostra com o dobro de massa da primeira é quase três vezes maior (2,9 vezes). A amostra dupla atinge aos 40°C em torno de 40 segundos de ensaio enquanto a amostra simples atinge o mesmo valor em dois minutos e vinte segundos de ensaio. Em termos da força do músculo artificial a diferença também é notável. A amostra dupla (2,25g) levou 53 segundos para adquirir uma força de compressão de 10,6 mN, enquanto a amostra simples (1,125) atinge o valor de 9,33 mN em 2 minutos e 27 segundos. A velocidade em que essas forças no tempo agem também pode ser vista através da inclinação do gráfico. A amostra dupla tem uma inclinação de 0,201 enquanto a amostra única é de 0,0748. Isto é a força na amostra dupla cresce 2,68 vezes mais rápida em relação ao tempo que a amostra única. Em termos de potência, considerando a potência elétrica como $P = R \times i^2$, podemos avaliar a mudança ocorrida com a amostra dupla. Para uma mesma tensão, como foi citado, a resistência 'R' diminui, mas a corrente 'i' cresceu exponencialmente produzindo mais trabalho e dissipando mais calor.

5.3.1.3 Amostra do copolímero poli(NIPA-co-AAc) com a presença de Pani depois dos testes em corrente contínua.

A microscopia eletrônica de varredura não foi útil apenas para esclarecer a microestrutura do material, mas também a situação do material após ser usado nos testes de corrente contínua. O teste onde o material é submetido a uma corrente contínua pode também afetar o material. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra esse contraste.

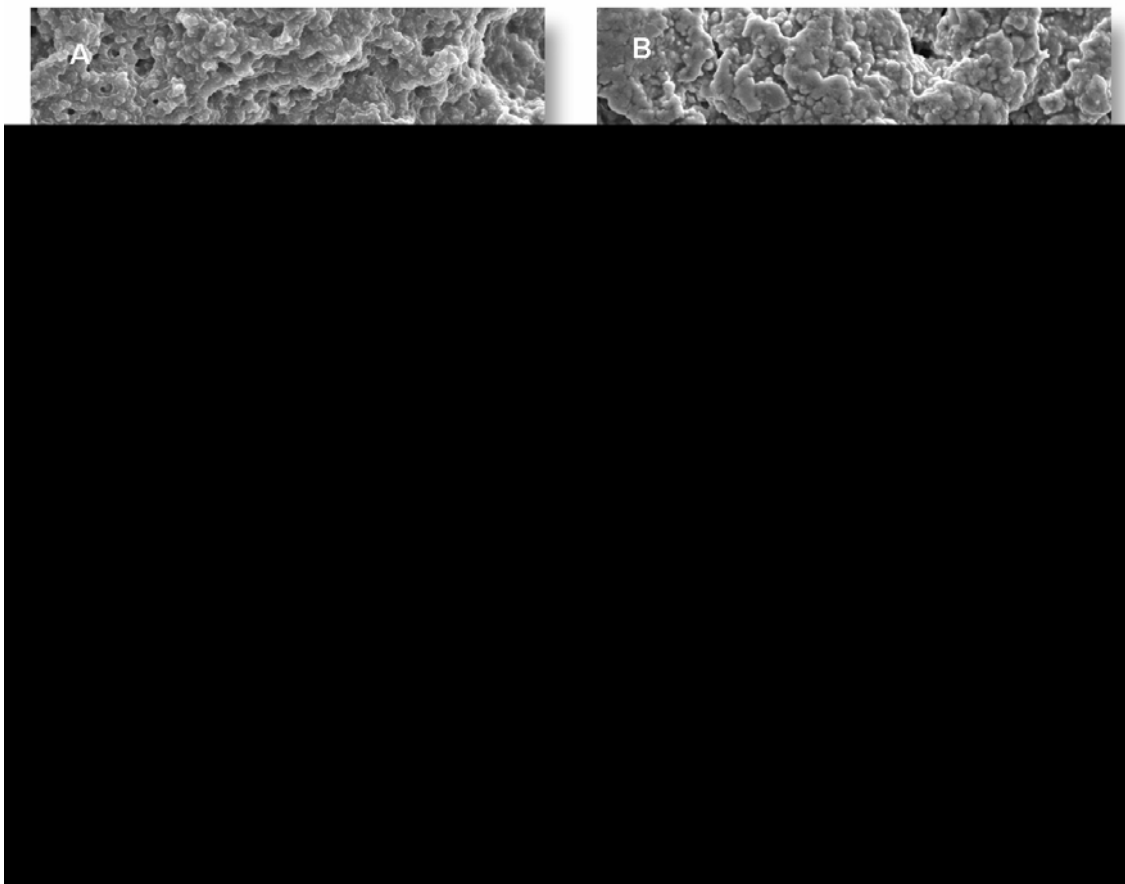


Figura 5. 40 – Foto micrografia de uma amostra com NIPA 56%, AAc 16%, PEGDA 8% e Pani 20%, antes (A - 1000X e C - 3000X) e depois (B - 1000X e D - 3000X) de ser usada nos testes de expansão e retração sob corrente contínua.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** indica que algumas pequenas alterações aconteceram no material. A passagem de corrente através das cadeias pelos vários caminhos de condutividade (hopping, tunelamento, íons) de certa maneira pode ter alterado a morfologia. Em A e C podemos observar uma microestrutura menos aglomerada e mais homogênea, enquanto que nas fotos B e D pode-se notar uma estrutura mais nodular. Assim podemos dizer que depois dos ensaios sob corrente contínua existe uma nova definição das interfaces e uma menor conectividade entre as fases, talvez devido o aumento de das ligações C=O e C-C vistas no FTIR.

5.3.2 Análise do material segundo a composição do meio.

5.3.2.1 Comportamento do material segundo a concentração do solvente

Nesse circuito, onde o material está em contato com solução aquosa que contém íons, quando uma diferença de potencial é gerada se estabelecerá uma corrente iônica dentro e nas proximidades do material. Por isso, o solvente contendo esses outros portadores de carga (além dos polarons no polímero condutor) precisa ser quantificado em termos de sua concentração. Isso porque a corrente no circuito é a medida total dos portadores de carga no circuito. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a relação da Temperatura e da Força com o tempo em várias concentrações em mol de HCl na solução.

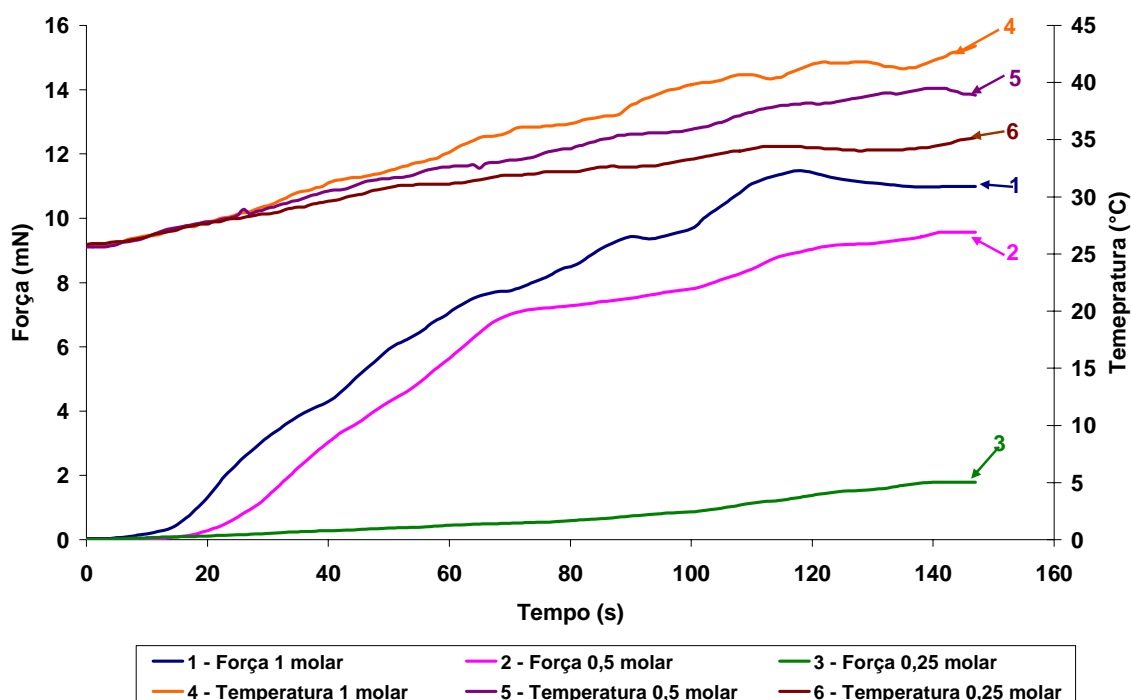
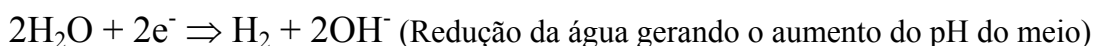
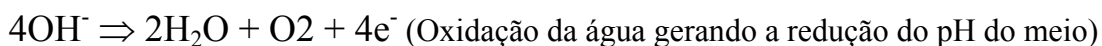


Figura 5. 41 – Curva da relação Temperatura e Força x tempo indicando valores para várias concentrações da solução. O ensaio foi feito em 7,5V polaridade direta em uma amostra com 20% de Pani em peso.

Este ensaio foi feito numa tensão de 7,5V, polaridade direta, com amostra de 20% em peso de Pani. Podemos notar que a concentração maior de HCl proporciona um maior movimento e força para o músculo artificial, no momento final do ensaio (147 segundos). A retração medida era de aproximadamente 11mN para a amostra em solução de 1 molar enquanto que na de 0,25 molar era de 1,8mN. Para uma relação de quatro vezes maior em mol da solução, alcança-se cerca de 6 vezes mais força no material. Uma solução diluída contribuirá para uma força baixa. A molaridade da

solução é importante para a corrente final consumida nos testes. Essa corrente é que propicia o calor por efeito Joule e também propicia a entrada e saída de íons nos sítios condutores de Pani dispersos na massa polimérica. Isto é, a Pani precisa também dos íons para fazer seus movimentos de expansão e contração.

Nesse momento, podemos também considerar um outro aspecto ainda não considerado e que tem como variável o pH da reação. Há também a reação da Pani com a água como eletrólito líquido. Essa água está dentro da amostra expandida no meio e também fora dela. Essas reações são a ‘redução’ da Pani que causa a sua contração, e a ‘oxidação’ que causa a sua expansão. Esse processo faz com que o pH perto dos eletrodos metálicos (que no caso são as garras que prendem o polímero) varie. Essa variação do pH da água devido à oxidação e redução da água é dada nas reações a seguir. Esse efeito também é discutido por Kim e colaboradores [93].



Essas duas reações estão ocorrendo ao mesmo tempo em cada eletrodo diferente, que está em contato do material. Como existe um gradiente de pH em cada ponta do material podemos também prever um pequeno efeito se o material for pH sensível como é o caso. Como foi visto na avaliação do pH, esse material possui essa característica e seu valor se torna expressivo para grandes diferenças de pH, entretanto a diferença de pH entre os dois eletrodos não teve como ser medido pela pouca distância entre os eletrodos e pela limitação do aparelho. Julga-se, entretanto, que não seja tão grande a ponto de influenciar significativamente no comportamento do material. Provavelmente, esse efeito esteja ocorrendo, mas é de um certo modo eclipsado pelos outros efeitos como a variação da Pani e o efeito termosensível do NIPA que tem um maior valor quantitativo. Mas, de qualquer modo, pode estar contribuindo para o valor da força final. Em termos do pH da solução como um todo (não apenas perto dos eletrodos), não se constatou variação do pH durante nenhum ensaio, nem mesmo para concentrações menores como 0,25 molar.

De um modo geral, a análise da corrente elétrica se torna importante quando vamos avaliar a potência do músculo artificial. Como qualquer aparato eletrônico a potência

para realizar uma tarefa está diretamente ligada à corrente que tem capacidade de consumir. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** será examinado o comportamento da corrente segundo a concentração molar da solução nos ensaios subseqüentes.

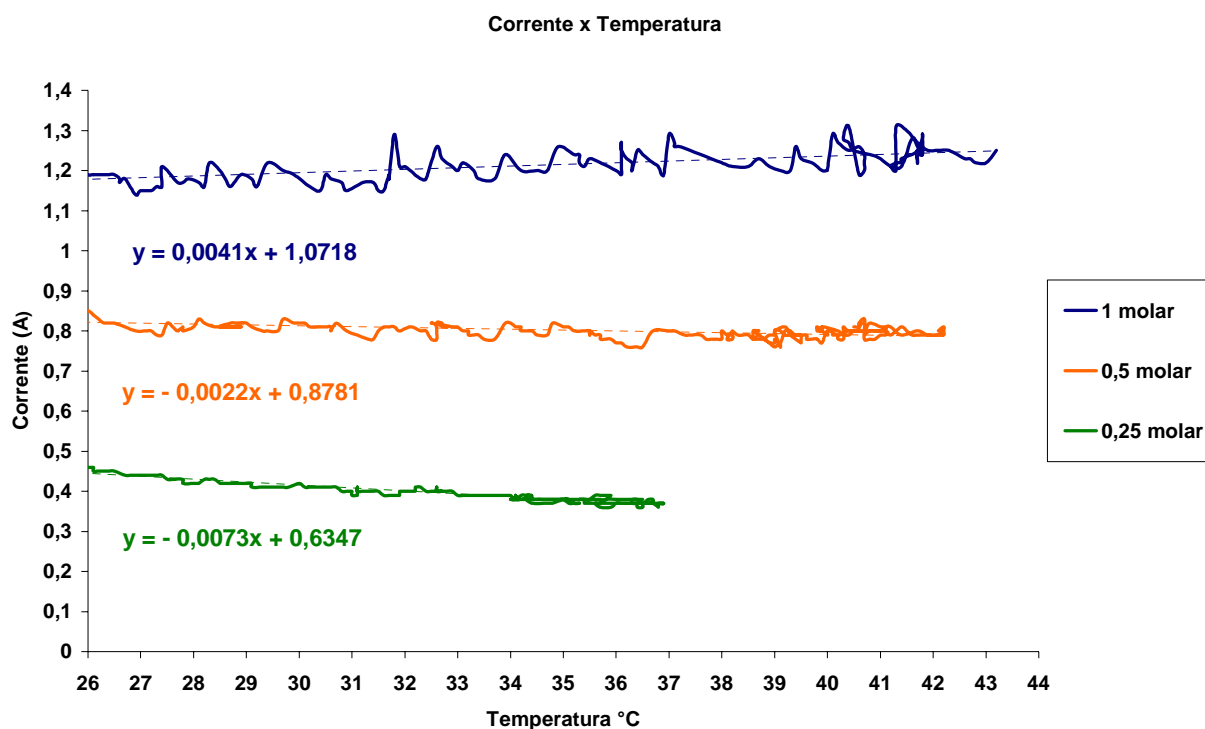


Figura 5. 42 – Níveis de corrente nos testes de amostras de 23% de Pani a 7,5V, em soluções de 1, 0,5 e 0,25 molar.

Nas curvas da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** pode-se perceber a relação do nível de corrente no circuito e a molaridade da solução. As soluções mais concentradas possuem um nível de corrente médio maior e por isso tem capacidade de desempenhar um trabalho maior em tempo menor. Entretanto, uma corrente menor pode produzir um movimento mais controlado em tempo maior, sendo útil quando se quer pequenos movimentos, mas de grande precisão como, por exemplo, a abertura ou fechamento dos poros de um liberador de fármacos.

Outro efeito interessante que se pode obter com essas curvas é a ligação do comportamento da corrente com a microestrutura do material. Sabe-se que quando um

material condutor aumenta a sua temperatura (em temperaturas próximas ao ambiente), o nível da corrente que é transportada por ele diminui. O aumento da temperatura pode ser traduzido a nível molecular como uma maior vibração das moléculas. Quando um material transporta corrente elétrica na verdade ele está transportando portadores de carga que passam por um maior espalhamento quando interagem com elementos de rede que apresentam maior vibração na estrutura do material devido ao calor. O resultado desse maior espalhamento é que menos portadores de carga chegarão ao destino para realizar seu trabalho, com isso a corrente cai devido ao aumento da temperatura no material. No caso em que os portadores são íons, a situação é diferente, quanto maior a temperatura maior condutividade, no entanto esse efeito é válido para diferenças de temperaturas maiores que as que são experimentadas aqui e também para temperaturas mais elevadas.

Quando analisamos as curvas da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** podemos perceber que as amostras que estão em soluções menos concentradas (0,5M e 0,25M) e por isso transportam menos corrente, apresentam um decréscimo do seu valor quando a temperatura aumenta. O valor negativo é obtido pela inclinação da linha de tendência do gráfico. A amostra em solução de 0,25 molar produz menos corrente e, portanto menos possibilidade de espalhamentos e mesmo assim tem uma maior tendência de diminuir a corrente com a temperatura do que a amostra que está em solução de 0,5 molar. A amostra em solução de 1 molar que deveria ter a maior queda no valor da corrente, devido ao volume de portadores e as maiores temperaturas alcançadas possui na verdade um aumento (sinal positivo na equação de tendência) da corrente a medida que a temperatura sobe.

A característica deste material proporciona esse fenômeno que pode ser explicado pelas deformações e movimentações das cadeias da blenda. Como foi dito na revisão bibliográfica a condução em polímeros e blendas condutoras podem ser explicadas pelos mecanismos de fazer os portadores de carga se transferirem de um sítio condutor ao outro. Quando a temperatura sobe, realmente existe uma maior dificuldade dos portadores de carga fazerem esse movimento, mas devido à propriedade do material de se contrair á medida que a temperatura aumenta, na verdade a dificuldade devido à temperatura é compensada pela aproximação dos sítios condutores que, estando mais perto, podem transferir com mais facilidade os portadores de carga, apesar da

temperatura. Na verdade, os dois mecanismos coexistem da mesma maneira que expansão da Pani coexiste com a contração do PNIPA. No caso da corrente, o elemento compensador se tornou mais forte na amostra em solução de 1 molar a ponto de originar o comportamento estranho de ter a corrente aumentada com a elevação da temperatura.

5.3.2.2 Comportamento do material segundo o meio.

Outra tentativa feita foi com a mudança do tipo de íons na solução eletrolítica. No mesmo sistema foi colocado em uma solução de LiClO_4 na concentração de 1 molar em uma diferença de potencial 7,5Volts na fonte de alimentação. O ensaio foi feito com uma amostra de 23% de Pani, com polaridade direta nos primeiros 99 segundos, depois inverteu-se a polaridade nos 228 segundos seguintes quando então se desligou a fonte. Deste ponto esperou-se até 430 segundos para ligar novamente com polarização direta até 519 segundos quando foi definitivamente desligado. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra o processo de variação da força em relação ao tempo (*nesse gráfico os valores negativos de força correspondem à contração e os positivos expansão*). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** faz uma comparação entre a curva massa x tempo de LiClO_4 1 molar com a de 0,25 molar de HCl. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra o mesmo processo da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** em termos da temperatura com relação ao tempo.

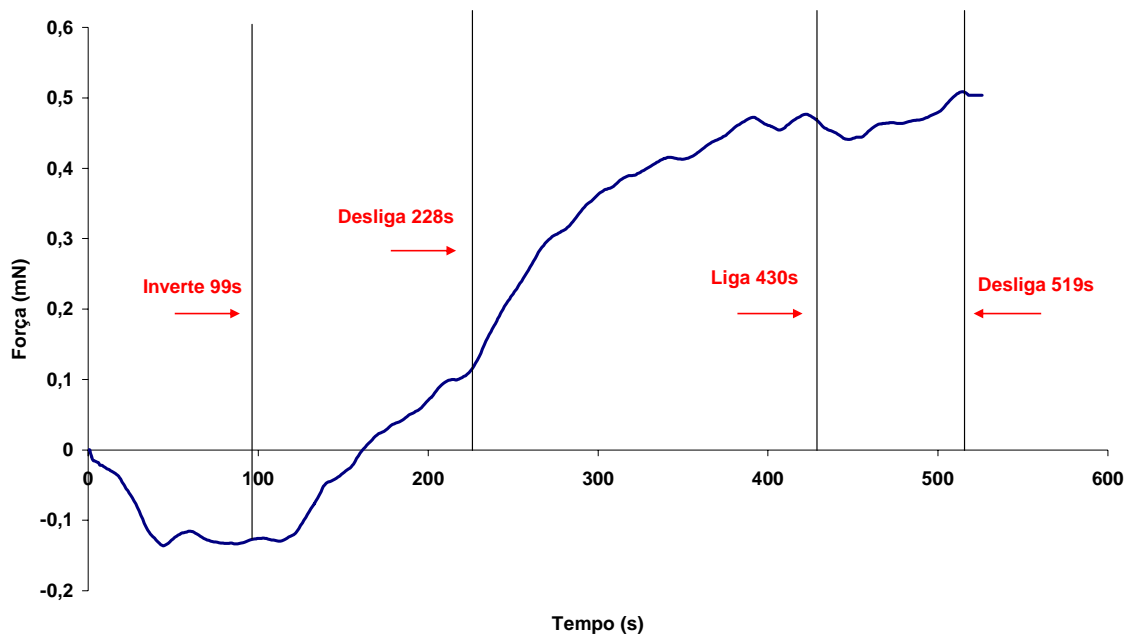


Figura 5. 43 – Curva mostrando o comportamento da massa da amostra de 23% de Pani em solução LiClO_4 1 Molar em relação ao tempo com pontos de mudança em 99 segundos (inversão), 228(desliga), 430(religa – polaridade direta) e 519 (desliga).

Nesta curva da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que retrata o ensaio com LiClO_4 , como meio vemos três características básicas. A primeira, o fenômeno da inversão da força quando se aplicou a polaridade inversa na fonte de alimentação, a segunda é uma menor variação de força em relação aos ensaios utilizando HCl, e a terceira é crescimento da expansão que continua até cerca de dois minutos e quinze segundos após a chave ser desligada.

Na primeira característica, a ordem de grandeza na variação de força da amostra em LiClO_4 1 molar ficou compatível com a solução de HCl 0,25 molar (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). A baixa variação de força provavelmente seja devido à concentração de LiClO_4 que precisa ser maior para poder alcançar níveis de corrente que possam provocar um efeito mais expressivo.

Na segunda, pode-se explicar o comportamento de inversão como foi discutido para a amostra contendo 16,7% Pani em HCl 0,25 molar (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), quando foi abordado o

comportamento das duas forças (contração e expansão) competindo quando a variação de força ainda é pequena. *Na Erro! Fonte de referência não encontrada., os valores negativos representam contração.*

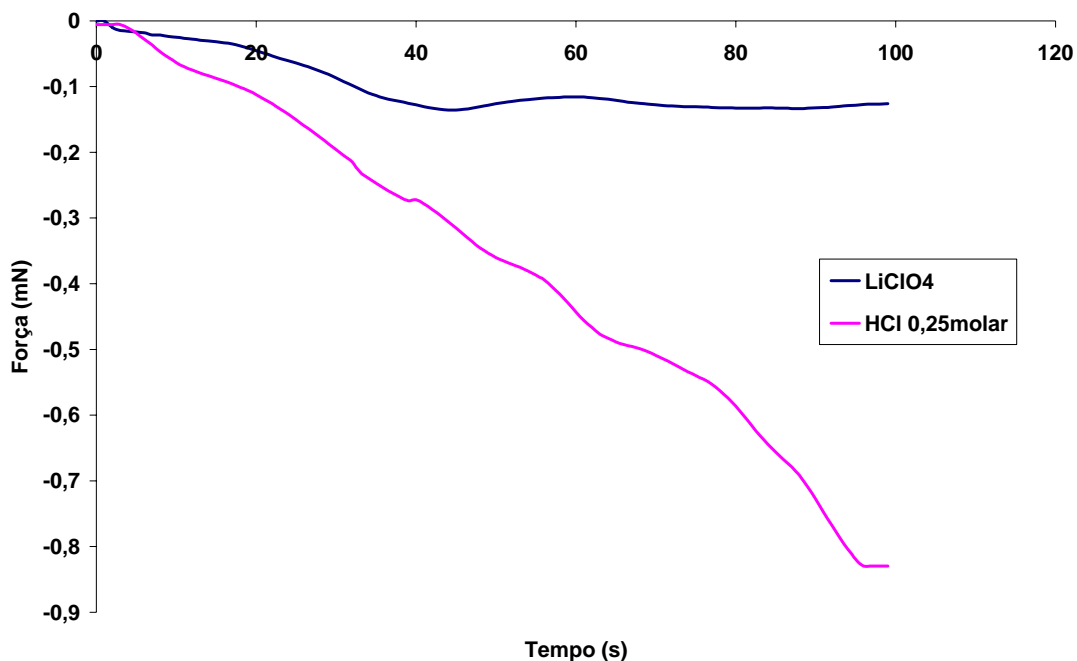


Figura 5. 44 – Comparação entre as curvas da amostra em HCl 0,25Molar 20%Pani 7,5Volts polarização direta e LiClO₄ 1Molar amostra 23,1% Pani 7,5volts polarização direta (0 a 99segundos)

Na *Erro! Fonte de referência não encontrada.*, notamos que o comportamento das duas curvas é bem diferente. A curva que descreve a amostra com HCl 0,25M tende a crescer mais enquanto a que corresponde a solução com LiClO₄ tende a uma estabilização em baixo valor de força, por isso houve uma melhor condição para que houvesse uma inversão da força, fazendo material se expandir.

Na terceira característica observada na *Erro! Fonte de referência não encontrada.*, podemos notar que a resposta do sistema para as mudanças externas é bem lenta. O material começa a responder a inversão cerca de trinta e cinco segundos após a chave ter sido invertida e cerca de dois minutos e quarenta e cinco segundos depois de ser desligada quando então, a força começa a dar sinal de estabilidade.

A resposta pode estar na natureza do meio, e nos íons que estão nesse meio. O íon H^+ é cerca de seis vezes mais leve que o íon Li^+ . Provavelmente, nessa troca de íons, que resultará na expansão do material o transporte será bem mais lento quando esses íons são maiores e mais pesados. Podemos descrever o ensaio da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** da seguinte maneira:

- De 0 a 99 segundos – Pelo aumento de temperatura o material começa a contrair-se e chega a um ponto em que precisa expulsar a solução com íons mais pesados que estão no interior da blenda. Nesse ponto, a contração sofre um atraso e dá tendências de estabilização. Se a força continua nessa direção provavelmente ele continuaria encolhendo com velocidade pequena.
- De 100 a 228 segundos – durante os 35 primeiros segundos a força de contração da Pani tenta vencer com sua expansão a contração do material. O valor da força gerada continua constante nesse período. Depois do instante (135s), a força de expansão originada na Pani começa a superar a contração e o material começa a se expandir.
- De 229 a 430 segundos – nesse período a energia é desligada. Ainda durante esse período (de 229 a 393), o material continua a se expandir como se a eletricidade continuasse ligada. No entanto, o que pode estar acontecendo é que o valor da força registrada nesse intervalo de tempo é uma resultante da força de contração e de expansão. Quando a eletricidade é desligada, os íons atraídos para dentro do polímero devido ao estado de oxidação param de entrar. No entanto, a rede polimérica está tensionada pois há uma resistência elástica a esta expansão. No exato instante em que a energia é desligada essa tensão ainda permanece, pois os íons que estão dentro do polímero ainda pressionam a rede, mesmo que nenhum íon a mais penetre, essa tendência a expansão continua, pois há uma acomodação da rede a tensão gerada pela impregnação do material com os íons. Com a passagem do tempo, o calor que move a contração (e que ainda fica por um tempo) começa a diminuir e assim a fazer cada vez menos pressão de contração sobre a rede. Aí o material tensionado começa a achar um novo ponto de equilíbrio da rede expandindo-se à medida que o calor vai diminuindo. Então, temos essa expansão que continua mesmo depois de desligada a fonte de tensão. Do segundo 394 a 431 pode-se observar que o material vai se estabilizando

deixando de se expandir à medida que a rede se acomoda e o material volta ao equilíbrio.

- De 432 a 519 segundos – Nesse novo período de tempo, a fonte de eletricidade é ligada com polarização direta novamente. Mais uma vez, pode-se constatar a resposta lenta do sistema para retomar a expansão constante sem variações (cerca de 50 segundos). Depois dos 519 segundos, a fonte é desligada definitivamente.

O resultado que pode ajudar nessa linha de raciocínio é a relação entre temperatura e tempo exposta na curva traçada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

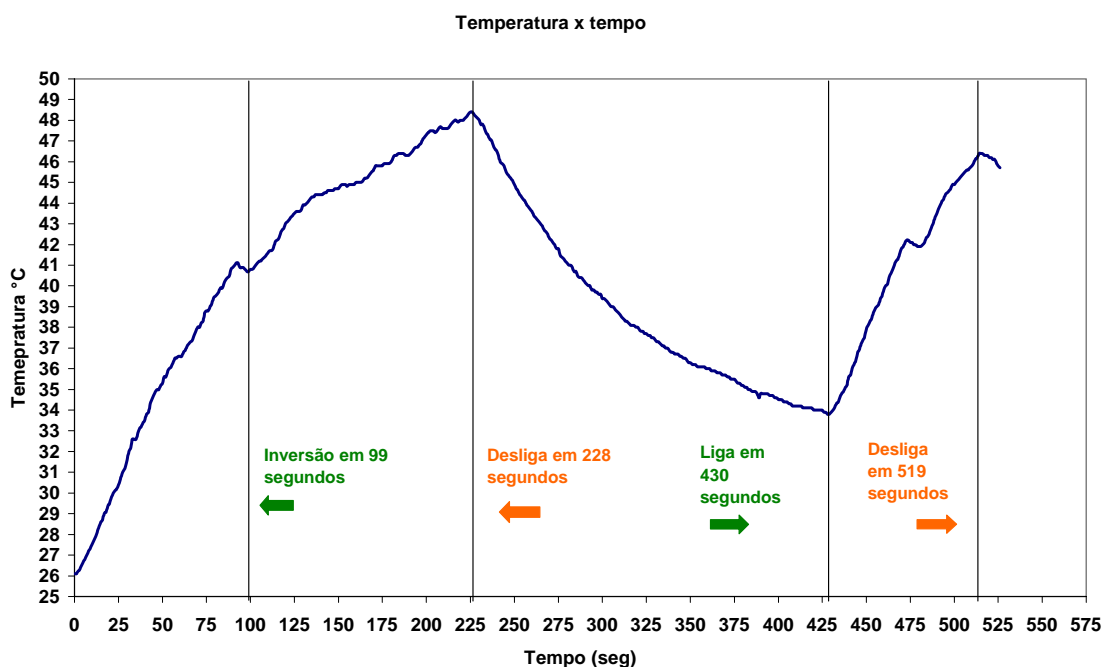


Figura 5. 45 – Gráfico da relação Temperatura x tempo no teste com amostra de 23% de Pani em solução 1 molar de LiClO₄, 7,5 Volts.

Esta curva fornece várias informações interessantes. A primeira relacionada com o comportamento observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é a informação da temperatura nos momentos em que ocorrem as mudanças impostas sobre o material. Ou em que temperatura ocorreu a inversão, o desligamento e o religamento da tensão elétrica.

Sabemos que quando a tensão é baixa, a temperatura que o material atinge é menor e por isso a contração é menor. No momento onde houve a inversão, isto é aos 99 segundos, se consultássemos apenas o gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (força x tempo) poderíamos enganosamente achar que a pouca mudança na força ocorrida no material fosse devido à baixa temperatura na amostra. No entanto, olhando para o gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** percebemos que a temperatura na hora da mudança de polaridade era em torno dos 40°C. Isto é, uma temperatura que nos outros testes com HCl já teria promovido uma grande variação de força. O polímero poli(NIPA-co-AAc) a essa temperatura já teria tido uma força de contração muito grande. Sendo direta a polaridade aplicada dentro desses primeiros 99 segundos, (cooperação entre hidrogel e polímero condutor), o que estaria impedindo uma maior contração do material? A resposta pode estar justamente na dificuldade de se transportar uma maior carga de íons (devido a sua maior massa) pelos poros do material. Assim, essa informação corrobora a maior lentidão do material para responder as mudanças elétricas sobre ele imputadas. Além disso, este resultado mostra a importância de outra variável na síntese do material que são os tamanhos de poros.

Outro ponto interessante que se pode observar é a forma da curva delineada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Este tipo de curva está em concordância com a informação de Yoshida quando discute a diferença da cinética de um sistema que contém um hidrogel responsivo sendo estimulado pela mudança exterior e um hidrogel que apenas oscila em sua temperatura devido a própria variação desta, sem conter nenhum tipo de agente interativo entre ele e a mudança do ambiente. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a diferença entre os dois, dada por Yoshida [⁹⁴].

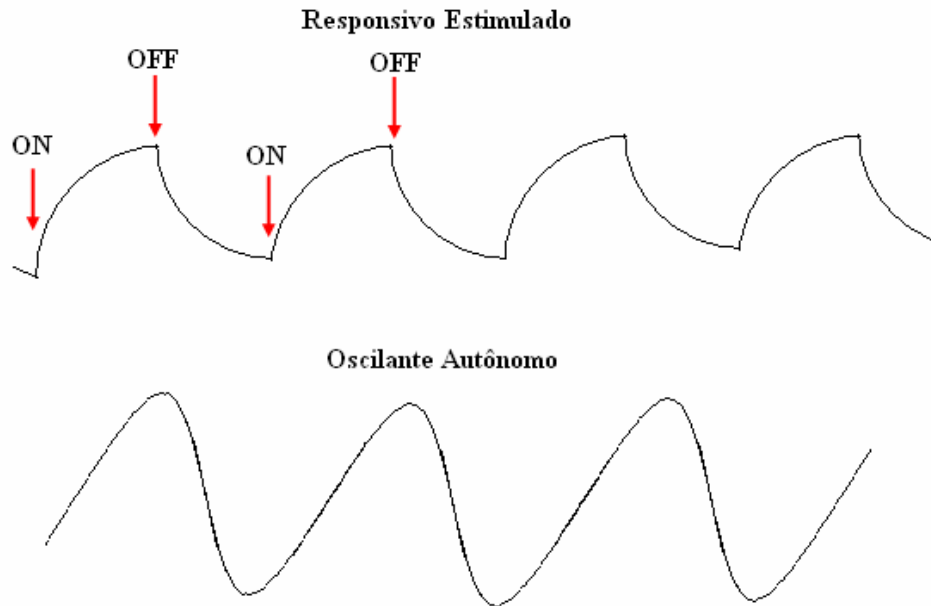


Figura 5. 46 – Sistema responsivo estimulado e autônomo oscilante segundo Yoshida.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, a definição de Yoshida para um sistema estimulado é reproduzida. Esse padrão de curva mostra que material que está sendo usado neste trabalho pode ser estimulado de maneira a responder regularmente.

5.3.3 Análise da contração através da distância entre os eletrodos

Na metodologia, ficou estipulado uma distância padrão de 18 mm em que as garras que fixam as amostras na solução e que também servem de eletrodos se localizassem no sistema. Com a contração e expansão dos polímeros, podemos analisar por esse parâmetro a mudança dimensional das amostras durante os ensaios.

Os resultados da expansão e contração através do tempo se encontram nos gráfico da Figura 5.47.

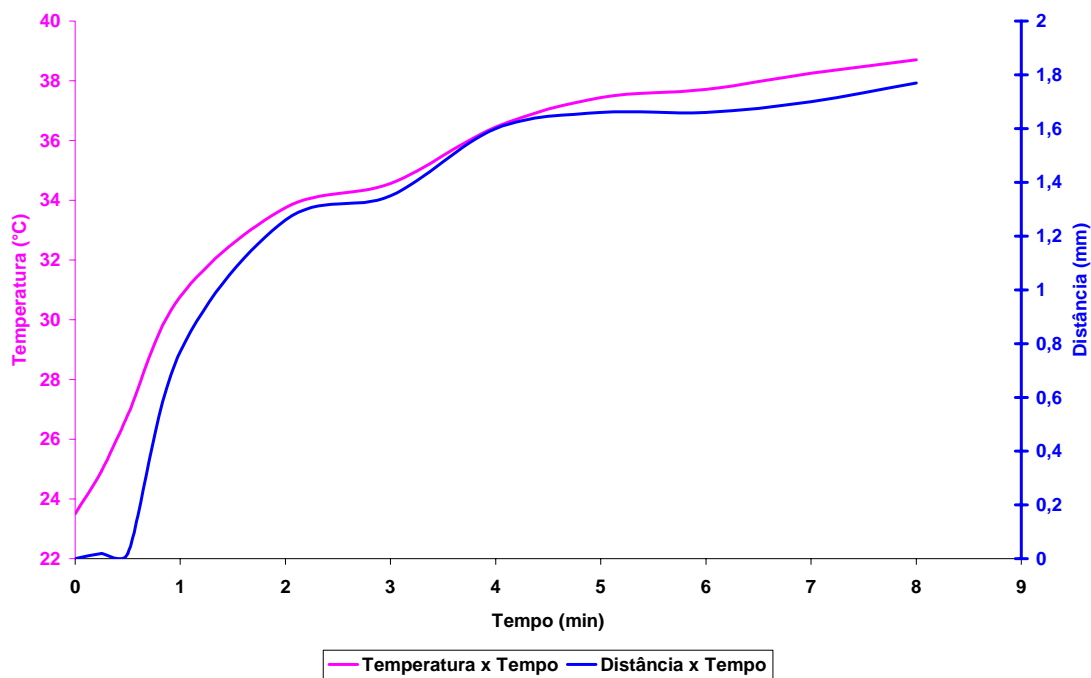


Figura 5. 47 – Ensaio da variação de distância entre garras e temperatura em relação ao tempo da amostra com 20% de Pani sob tensão de 4,5 Volts em solução de HCl 1 molar.

Pode-se perceber pela a movimentação do material no sentido de se contrair chegando a diminuir cerca de 10% da distância entre as garras. Escolheu-se a tensão de 4,5 Volts para se ter tempo de observar melhor a contração de material. Como a polaridade é direta há uma contribuição das forças e a deformação é maior do que se fosse em polaridade inversa. A contração só foi detectada depois de cerca de 30 segundos da ligação da eletricidade. A resposta em termos de variação de dimensão também é mais devagar do que a resposta pela mudança de temperatura, talvez pelos mesmos motivos que foram levantados na comparação da força com a temperatura. A polaridade inversa foi examinada na Figura 5.48 a seguir.

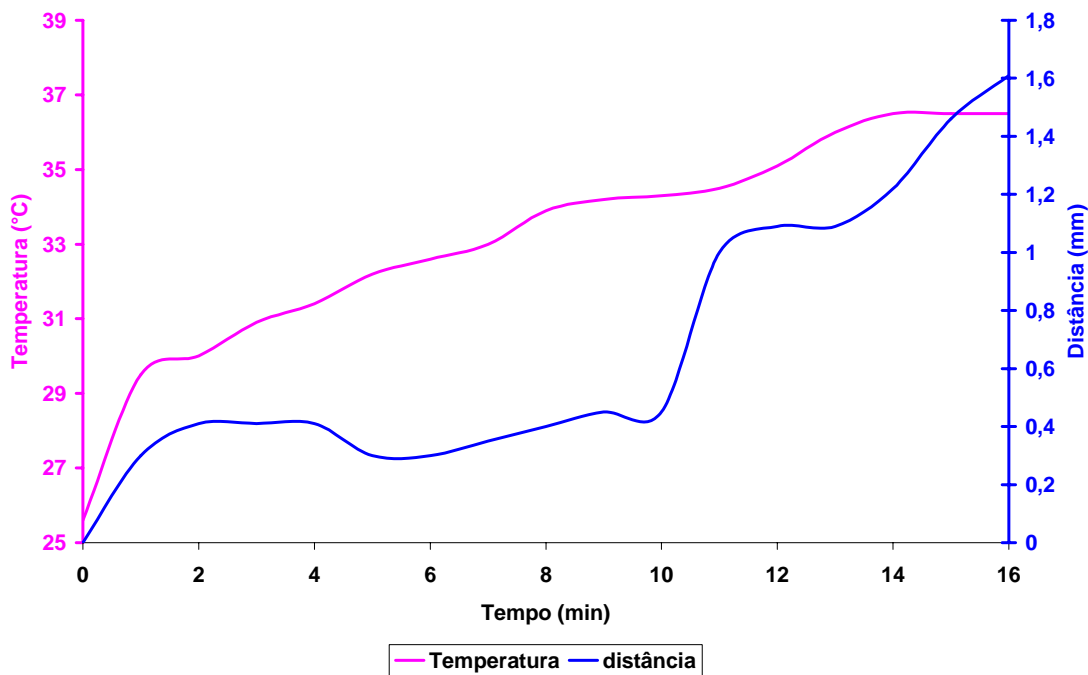


Figura 5. 48 – Avaliação da temperatura e da distância entre garras no decorrer do tempo da amostra com 20% de Pani, sob tensão de 3Volts polaridade inversa nos primeiros 10 minutos e direta até os 16 minutos. O meio foi uma solução de HCl 1 molar.

O ensaio da Figura 5.48 combinou a tensão de 3 Volts com polaridade inversa por 10 minutos e direta até os 16 minutos. É bem visível essa mudança aos 10 minutos com a rápida contração do material numa inclinação bem íngreme da curva entre os 10 e 11 minutos. Ao observarmos o valor final da contração (1,16 mm), pode notar que esse valor é inferior aos (1,8mm) do ensaio com tensão de 4,5 Volts. Uma tensão maior produzirá uma maior deformação no material. É interessante observar a temperatura que não atingiu aos 37°C durante todos os 16 minutos de ensaio. Isso se deve a baixa tensão aplicada que por sua vez não gerou tanto calor como nos ensaios de tensão elétrica mais elevada.

Com todos esses dados interessantes em mãos, é necessário reuni-los num só conjunto de avaliações que podem ser ministrados como um contorno geral das características que tornam esse material viável em algumas aplicações. Estas são as conclusões deste trabalho que será feita a seguir.

Capítulo 6 – Conclusões

As conclusões desse trabalho devem passar pelo crivo do que foi proposto nos objetivos (capítulo 2), fazendo assim uma avaliação do que se conquistou na sombra do que foi idealizado. Portanto, a mesma divisão é feita nesta ponderação.

1 – Síntese da blenda

A síntese da blenda foi realizada com sucesso com a fotopolimerização e, devido à neutralização do ácido acrílico, a blenda apresentou-se uniforme sem uma visível separação de fase. O ácido acrílico se mostrou importante para aumentar a resistência mecânica do composto. O material apresentou boa resistência para vários testes de expansão bem como no uso do teste do músculo artificial propriamente dito. Outro fator que ajudou a integridade da blenda foi o agente de ligação cruzada, o polietilenoglicol diacrilato, que favoreceu a estabilização mecânica e dimensional do material, mas mantendo-o com flexibilidade suficiente para a expansão e contração.

A polianilina foi também, com sucesso, polimerizada de maneira bem uniforme entre as cadeias do hidrogel. Através da câmara de nitrogênio evitou-se a oxidação da anilina para a posterior polimerização. A reação de polimerização da anilina se realizou a contento, formando uma rede semi-interpenetrante tal reação foi constatada pela mudança de cor do polímero para o verde e depois para verde escuro que é a cor da polianilina protonada.

2 – Ensaio de caracterização

O ensaio de expansão foi realizado nos hidrogéis tanto com polianilina quanto sem ela. Os testes de inchamento foram satisfatórios com o material chegando a 90% do ponto de equilíbrio em 60 minutos, mostrando assim uma expansão rápida. O valor de equilíbrio foi constatado depois de 24 horas. Vários ensaios foram feitos em uma mesma amostra sem que ela perdesse sua integridade.

Com a espectroscopia na região do infravermelho pode-se constatar a incorporação dos diversos componentes à medida que eles iam sendo acrescentados à mistura. Os grupos funcionais pertencentes aos elementos que constituem o material puderam ser

identificados provando-se que havia uma integridade química e que a estratégia química da síntese foi bem sucedida.

Nas imagens fornecidas pelo microscópio eletrônico de varredura, observou-se a microestrutura do material nos vários estágios de formação da blenda. Além disso, pode-se notar a degradação que o material sofre depois de suportar vários testes onde foi solicitado mecânica e eletroquimicamente, mostrando uma estrutura mais desorganizada que antes dos ensaios.

Os testes de condutividade com o sistema de quatro pontas também apresentaram um resultado satisfatório em termos de um hidrogel condutor. A ordem de grandeza em torno de 10^{-1} S/cm para amostras de 20% em peso de polianilina é satisfatória não só em termos do que a literatura esboça, quanto para os ensaios em que o material é solicitado a conduzir corrente na ordem de mais 1 ampére.

3 – Desempenho como músculo artificial

O material também se mostrou uma opção atraente para desempenhar a função de músculo artificial. Quando solicitado nessa função tanto mecanicamente quanto eletroquimicamente, ele responde a contento e de maneira controlada e equilibrada. Através dos testes dinâmicos pôde-se constatar várias relações ente as variáveis envolvidas no desempenho de um músculo artificial.

A quantidade de polianilina no material influencia a força final do músculo como foi observado. Quanto mais polianilina, mais condutor se torna o material e um músculo com maior potência revertida em calor e trabalho através das forças envolvidas.

Além disso, notou-se que as variáveis eletroquímicas (como a tensão elétrica aplicada e a corrente circulante no circuito) também podem regular tanto o desempenho quanto a estabilidade do material. Um material sob uma tensão maior aquecerá mais rápido como também deformará mais rápido.

Uma corrente maior circulando no circuito é capaz de realizar mais trabalho.

A monitoração da temperatura também tem o papel importante como componente importante que influencia principalmente a contração do músculo. O

componente do hidrogel PNIPA é termosensível e com um gradiente de temperatura maior ele desempenhará um trabalho mais rápido e com maior força.

Pôde-se notar também que a quantidade de íons como o tipo de solvente tem influência direta no desempenho das funções do músculo. Com maior quantidade de íons, maior será a corrente final no material que promoverá tanto a redução/oxidação da polianilina quanto à contração do hidrogel pelo calor.

O material também foi capaz de realizar a inversão do movimento, entretanto sob certas circunstâncias. Isto é quando tem para o lado oposto uma variação de massa pequena.

Concluiu-se, que através da manipulação destas variáveis observadas acima, pode-se controlar a velocidade, a inversão de sentido e força, a potência a estabilidade e a suavidade do músculo artificial, dependendo do objetivo que se quer aplicá-lo.

Diante dessas informações podemos dizer que o hidrogel poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) e polianilina têm características que permitem a proposição de sua utilização como músculo artificial e como atuador.

A partir dos resultados obtidos, pode-se listar as características observadas do hidrogel poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico) que permitem propor seu uso como atuador e, em especial, como em aplicações ligadas a músculos artificiais.

- Exibe inchamento controlado em ambiente aquoso, passível de ser alterado através da composição do sistema.
- Responde a estímulos térmicos que induzem processos de contração e expansão do material
- Responde através de alterações dimensionais a mudanças nas características do meio aquoso como pH e concentração iônica.
- Responde a estímulos elétricos que proporcionam deformações dependentes das características do sistema elétrico, como: tipo de polarização, tensão elétrica, corrente, resistência e etc.
- O material apresentou as propriedades finais correspondentes a cada polímero presente na mistura PNIPA (termosensibilidade), AAC (pH sensível) e Pani (condutividade elétrica e sensibilidade a inversão de polaridade).

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

- ¹ PREETHICHANDRA, D. M. G. *et al.* A combined bi-ionic polymer actuator with unidirectional extension against bipolar excitations. *Sensors and Actuators*, vol. 122, p. 587 – 590, 2007.
- ² GUENTHER M. *et al.* Chemical sensors base don multiresponsive block copolymer hydrogel. *Sensor and Actuators B*, Article in press, 2007.
- ³ BRAHIM, S. *et al.* Bio-smart hydrogels: co-joined molecular recognition and signal transduction in biosensor fabrication and drug delivery. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, p. 973 – 981, 2002.
- ⁴ GU, J. *et al.* Programmable delivery of hydrophilic drug using dually responsive hydrogel cages. *Journal of controlled release*, vol.117, p. 396 – 402, 2007.
- ⁵ XIE, R.; LI, Y; CHU, L. Preparation of thermo-responsive gating membranes with controllable response temperature. *Journal of Membrane Science*, vol. 289, p. 76 -85, 2007.
- ⁶ GALAEV, I. Y. *et. al.* Effect of Matrix Elasticity on Affinity Binding and Release of Bioparticles. Elution of Bound Cells by Temperature-Induced Shrinkage of the Smart Macroporous Hydrogel. *Langmüir*, vol. 23, p. 35 – 40, 2007.
- ⁷ SOLANO, B.; WOOD, D. Design and testing of a polymeric microgripper for cell manipulation. *Microelectronig Engineering*, Article in press, 2007.
- ⁸ GARCÍA, S. R. DIAMOND, D. Biomimetic, low power pumps based on soft actuators. *Sensors and actuator A*, vol. 135, p. 229 -235, 2007.
- ⁹ KIM, D.; BEEB, D. J. A bi-polymer micro one-way valve. *Sensors and actuator A*, Article in press, 2007.

-
- ¹⁰ LI, Y. *et al.* A flexible strain sensor from polypyrrole-coated fabrics. *Synthetic Metals*, vol.155, p. 89 – 94, 2005.
- ¹¹ HOFFMAN, A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Advances Drug Delivery Reviews*, vol. 43, p. 3 – 12, 2002.
- ¹² SPERLING, L.H. Introduction to Physical Polymers Science. 3 ed. s.l.: John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2001. 671p.
- ¹³ PEPPAS, N.A. Hydrogels. In: RATNER, B.D. Biomaterials Science. 1ed. New York: Academic Press, 1996. 484p.
- ¹⁴ YUI, N.; MRSNY, J. R.; PARK, K. Reflexive Polymers and Hydrogels. 1 ed. CRC Press, 2004. 452p.
- ¹⁵ HOFFMAN, A. S. 2002, citado supra [11].
- ¹⁶ SPERLING, L.H. 2001, citado supra [12].
- ¹⁷ HOFFMAN, A. S. 2002, citado supra [11].
- ¹⁸ PEPPAS, N.A. 1996, citado supra [13]
- ¹⁹ HOFFMAN, A. S. 2002, citado supra [11].
- ²⁰ KIM *et al.* Preparation and characterization of processable conducting polymer-hydrogel composites. *Reactive & Functional Polymers*, vol. 44, p. 31 – 40, 2000.
- ²¹ HOFFMAN, A. S. 2002, citado supra [11].
- ²² FERREIRA L. *et al.* Evaluation of poly(2-Hydroxyethyl metacrilate) gels as drug delivery systems at different pH values. *International Journal of Pharmaceutics.*, vol. 194, p. 169 – 180, 2000.
- ²³ FERREIRA L. *et al.* 2000, citado supra [22].
- ²⁴ LOU, X. *et al.* Drug Release characteristics of phase separation PHEMA sponge materials. *Biomaterials*. Article in Press 2004.

-
- ²⁵ TANAKA, T. Collapse of Gels and the Critical Endpoint. *Physics Review Letters*, vol. 40, p.820 – 823, 1978.
- ²⁶ ANNAKA, M.; TANAKA, T. Multiple phases of polymer gels. *Nature*, vol. 355, p.430 – 432,1992.
- ²⁷ YUI, N.; MRSNY, J. R.; PARK, K. 2004, citado supra [14].
- ²⁸ THOMAS, N. L.; WINDLE, A. H. Diffusion Mechanics of the system PMMA-methanol. *Polymer*, vol. 22, p. 627 – 639, 1981.
- ²⁹ SHIBAYAMA, M.; TANAKA, T., Phase transition and related phenomenain polymer gel. p. 1 – 62 IN: DUŠEK, K. (Editor). *Advances in Polymer Science 109, Responsive Gels: Volume Transitions I*. 1 ed. Springer – Verlag, 1993, 275 p.
- ³⁰ SHIBAYAMA, M.; TANAKA, T.; HAN, C. C. Small angle neutron scattering study on poly(N-isopropyl acrylamide) gels near their volume-phase transition temperature. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, p. 6829-6841, 1992.
- ³¹ RABIN, Y.; PANYUKOV, S. Scattering profiles of charged Gels: Frozen Inhomogeneities, Thermal Fluctuations, and Microphase separation. *Macromolecules*, vol. 30, p. 301 – 312, 1997.
- ³² COUGHLAN, D. C.; CORRIGAN, O. I. Drug–polymer interactions and their effect on thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 313, p. 163 -174, 2006.
- ³³ ZHANG, L. *et al.* Controlled release of ionic drug through the positively charged temperature-reponsive membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 281, p. 491-499, 2006.
- ³⁴ GUENTHER, M. *et al.* Chemical sensors based on multiresponsive block copolymer hydrogels. *Sensors and Actuators B*. article in press 2006.
- ³⁵ KOWN, L. C.; BAE, Y. H.; KIM, S.W. Electrically credible polymer gel for controlled release of drugs. *Nature*, vol. 354, p. 291 – 293, 1991.

-
- ³⁶ KAREN, L. C.; RANDALL, J. L. Biomaterials for the Treatment of Myocardial Infarction. *Journal of American College of Cardiology*, vol. 48, p. 907 – 913, 2006.
- ³⁷ HUANG, M.; JIN, X.; FANG, Y. Synthesis and Characterization of novel pH sensitive graft copolymers of maleoychitosan and poly(acrylic acid). *Reactive and Functional Polymers*, vol. 66, p. 1041 – 1046, 2006.
- ³⁸ ZHANG J. *et al.* Dual Thermo – and pH – sensitive Poly(N- isopropyl acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels with rapid response behaviors. *Polymer*, 2007 (article in press).
- ³⁹ TOKITA, M.; TANAKA, T. Reversible decrease of gel-solvent friction. *Science*, vol. 253, p. 1121 – 1123, 1991.
- ⁴⁰ SUZUKI, A.; YOSHIKAWA, M. Water flow in poly(N – isopropylacrylamide) gels. *The journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 174901 – 1 to 174901 – 6, 2006.
- ⁴¹ MOSCHOU E. A. *et al.* Artificial Muscle Material with fast electroactuation under neutral pH conditions. *Chemical Materials*, vol. 16, p. 2499 – 2502, 2004.
- ⁴² IKKAI, F. *et al.* Microstructure of N – isopropylacrylamide – acrylic acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly Charged Groups. *Macromolecules*, vol. 40, 1140 – 1146, 2007.
- ⁴³ SMITH, J. D.; Intrinsically electrical conducting polymers. Synthesis, characterization, and their application. *Progress in Polymer Science*. Vol. 23, p. 57-79, 1998.
- ⁴⁴ SHIRAKAWA, H. The discovery of polyacetylene film. The dawning of an era of conducting polymers. *Synthetic Metals*, vol. 125, p. 3 – 10, 2002.
- ⁴⁵ MACDIARMID, A.G. Synthetic Metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, vol. 125, p. 11 – 22, 2002.
- ⁴⁶ CHANDRASEKHAR, P. *Conducting Polymers, Fundamentals and application*. 1 ed. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1999, 718 p.

-
- ⁴⁷ TAYLOR, P.; HEINONEN, O. A Quantum Approach to Condensed Matter Physics. 1 ed. Cambridge University Press, 2002, 414p.
- ⁴⁸ BYTHE, T.; BLOOR, D. Electrical Properties of Polymers. 2 ed. Cambridge University Press, 2005, 480p.
- ⁴⁹ FARCHIONI, R.; GROSSO, G. Organic Electronic Materials; 1 ed. Springer Verlag, 2001. 448p.
- ⁵⁰ SMITH J.D. 1998, citado supra [46].
- ⁵¹ MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metal*, vol. 18, p. 285 – 290, 1985.
- ⁵² CHANDRASEKHAR, P. 1999, citado supra [46].
- ⁵³ BARRA, G. M. O. Preparação e caracterização de Polianilina e sua mistura com copolímeros etileno-acetato de vinila, Rio de Janeiro: Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano / UFRJ, 2001, 141 p. (Tese de doutorado em Engenharia de Materiais).
- ⁵⁴ CHANDRASEKHAR, P. 1999, citado supra [46].
- ⁵⁵ ANAND, J.; PALANIAPPAN, S; SATHYANARAYANA, D.N. Conducting polyaniline blends and composites. *Progress of Polymer. Science*, vol. 23, p. 993-1018, 1998.
- ⁵⁶ HUMMEL, R.E. Electronic Properties of Materials. 2 ed. Springer-Verlag, 1993, 404 p.
- ⁵⁷ ANAND, J.; PALANIAPPAN, S; SATHYANARAYANA. 1998, citado supra [51].
- ⁵⁸ FARCHIONI, R.; GROSSO, G. 2001, citado supra [49].
- ⁵⁹ FARCHIONI, R.; GROSSO, G. 2001, citado supra [49].

-
- ⁶⁰ MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. 1985, citado supra [45].
- ⁶¹ JACQUES, L. B. Análise por Difração de Raios-X da modificação da nanoestrutura da Polianilina e sua relação com propriedades eletrônicas. Trabalho apresentado para aprovação na disciplina ‘Difração de Raios – X’. UFMG, 2004.
- ⁶² JACQUES, L. B. Novo Hidrogel Condutor Formado por Redes Interpenetrantes para aplicação em Músculos Artificiais. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia – SP, 2005.
- ⁶³ CAO, Y. *et al.* Counter-ion induced processability of conducting Polyaniline and conducting polyblends of polyaniline in bulk. *Synthetic Metals*, vol. 48, p. 91 – 97, 1992.
- ⁶⁴ LONG, Y. Electronic transport in Pani – CSA / Pani – DBSA polyblends. *Physica B*, vol. 344, p. 82 – 87, 2004.
- ⁶⁵ LASKA, J. *et al.* X – Ray study of plasticized Polyaniline. *European Polymer Journal*, vol. 38, p. 947 – 951, 2002.
- ⁶⁶ MALINAUSKAS, A. Self – doped polyanilines a review. *Journal of Power Sources*, vol.126, p. 214 – 220, 2004.
- ⁶⁷ MARRA, S. P. *et al.* Mechanical characterization of active poly(vinyl alcohol) – poly(acrylic acid) gel. *Materials Science & Engineering C*, vol. 14, p. 25 – 34, 2001.
- ⁶⁸ BAUGHMAN, R. H. Conducting polymer artificial muscles. *Synthetic Metals*, vol. 78, p. 339 – 353, 1996.
- ⁶⁹ OTERO, F.O.; GRANDE, H.J. Electrochemical Devices: Artificial Muscles based on Conducting Polymers. In: SKOTHEIM, T. A.; ELSEMBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd Edition, New York: Marcel Dekker, 1998. vol. 1, p.1015 – 1028
- ⁷⁰ OTERO, F.O.; GRANDE, H.J. 1998, citado supra [69].

⁷¹ LI, W. *et al.* Preparation and characterization of monolithic Polyaniline – graphite composite actuators. *Polymer*, vol. 45, p. 4769 – 4775, 2004.

⁷² MOSCHOU E. A. *et al.* 2004, citado supra [41].

⁷³ TANG, T. *et al.* Two-steps synthesis of a poly(acrylate-aniline) conducting hydrogel with a interpenetrated networks structure. *Carbohydrate polymers*, vol.67, p. 332 – 336, 2007.

⁷⁴ SPERLING, L.H. 2001, citado supra [12].

⁷⁵ LIPATOV, Y.S. Polymer Blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. *Progress in Polymer Science*, vol. 27, p. 1721 – 1801, 2002.

⁷⁶ JACQUES, L. B. Preparação e Caracterização da Blenda condutora de PHEMA/PANI e sua interação com biomacromoléculas. Belo Horizonte: Escola de engenharia da UFMG, 2002. 85p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

⁷⁷ IKKAI, F. *et al.* 2007, citado supra [42].

⁷⁸ BLYTHE, T.; BLOOR, D.;2005, citado supra

⁷⁹ IKKAI, F. *et.al.* 2007, citado supra [42]

⁸⁰ SAHOO, G. N. *et al.* Conducting Shape Memory Polyurethane- Polypyrrole Composites for a Electroactive Actuator. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 290, p. 1049 – 1055, 2005.

⁸¹ SHIN, B. C. *et al.* pH/Temperature dependent phase transition of an interpenetrating polymer network: Anomalous swelling behavior above critical solution temperature. *European Polymer Journal*, vol. 34, p. 1675 - 1681, 1998.

⁸² ZHANG, J. *et al.* 2007, citado supra [38]

⁸³ IKKAI, F. *et.al.* 2007, citado supra [42]

⁸⁴ YOO, M. K. *et al.* Effect of poly electrolyte on the lower critical solution temperature of poly(N – isopropyl acrylamide) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid) hydrogel. *Polymer*, vol. 41, p. 5713 – 5719, 2000.

⁸⁵ IKKAI, F. 2007, citado supra [42]

⁸⁶ LIN, S.; CHEN, K.; RUN-CHU, L. Drying methods affecting the particle sizes, phase transition, deswelling/reswelling processes and morphology of poly(N-isopropylacrylamide) microgel beads. *Polymer*, vol. 40, p.6307 – 6312, 1999.

⁸⁷ YOO, M. K. *et al.* 2000, citado supra [84]

⁸⁸ YOO, M. K. *et al.* Effect of polymer complex formation on the cloud-point of poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid): polyelectrolyte complex between poly(acrylic acid) and poly(allylamine). *Polymer*, vol.38, p. 2759 – 2765, 1997.

⁸⁹ DING, X.; FRIES, D.; JUN, BOKKYOO. A study of hydrogel thermal-dynamics using Fourier transform infrared spectrometer. *Polymer*, vol. 47, p. 4718 – 4725, 2006.

⁹⁰ SHIN, B. C. *et al.* 1998, citado supra [81].

⁹¹ GANGOPADHYAY, R.; DE, A.; GHOSH, G. Polyaniline – poly(vinyl-alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel potencial. *Synthetic Metals*, vol. 123, p. 21 – 31, 2001.

⁹² BANERJEE, P.; MANDALL, B. M. Conduction Polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds. *Macromolecules*, vol. 28, p. 3940 – 3943, 1995.

⁹³ KIM, H. I.; PARK, S. J.; KIM, S. J. Volume Behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of polyacrylic acid-co-poly9vinyl sulfonic acid)/ polyaniline as an actuator. *Smart Materials and Structures*, vol. 15, p. 1882 – 1886, 2006.

⁹⁴ YOSHIDA, R. Kinetics in Cyclic Hydrogel Systems. IN: YUI, N. et al, Reflexive polymers and hydrogels. CRC Press, 2004, 452p.

Anexo 1:

Tabela 2 – Condutividade em S/cm segundo a proporção de pani e $\log \sigma \times \log (f - f_p)$

% Pani	condutividade S/cm	log condutividade (-1)	f-fp	log (f-fp)
0	4,17E-12	11,37986	-0,058	-
6,97	2,24E-05	4,64975	0,0117	1,93181
11,11	6,61E-03	2,1798	0,0531	1,27491
16,67	9,77E-02	1,01011	0,1087	0,96377
20	2,75E-01	0,56067	0,142	0,84771
23,07	4,90E-01	0,3098	0,1727	0,76271
35,48	2,45E+00	-0,38917	0,292	0,53462
100*	2,45E+00	0,38917	-	-

*A quantidade de 100% não foi usada no calculo do limiar de percolação, pois a proporção de 35,48% já atingiu a condutividade de 100%

Anexo 2:

Tabela 3 – Limiar de percolção encontrado para blenda poli(NIPA-co-AAc) e curva $\log \sigma$ x $\log (f-f_p)$

Blenda	Limiar de percolação	Expoente crítico	Coefficiente de correlação
	fp % em peso	t	R
Poli(NIPA-co-AAc) + Pani	5,8%	2,2	0,979

