

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

ANDRÉ LUCAS NOVAES

**CARACTERIZAÇÃO ELETROMECÂNICA DE COMPÓSITOS DE POLÍMERO E
METAL APLICADOS EM SENSORES DE DEFORMAÇÃO**

Poços de Caldas/MG
2018

ANDRÉ LUCAS NOVAES

CARACTERIZAÇÃO ELETROMECÂNICA DE COMPÓSITOS DE POLÍMERO E METAL APLICADOS EM SENSORES DE DEFORMAÇÃO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Dr. Laos Alexandre Hirano

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

N935c Novaes, André Lucas.

Caracterização eletromecânica de compósitos de polímero e metal aplicados em sensores de deformação / André Lucas Novaes. -- Poços de Caldas/MG, 2018.
71 f. --

Orientador(a): Laos Alexandre Hirano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Polímeros. 2. Sensores de deformação. 3. Grau de hidratação.
4. Caracterização eletromecânica. 5. Mecanismos de condução. I.
Hirano, Laos Alexandre. II. Título.

CDD – 620.192

ANDRÉ LUCAS NOVAES

**CARACTERIZAÇÃO ELETROMECÂNICA DE COMPÓSITOS DE POLÍMERO E
METAL APLICADOS EM SENSORES DE DEFORMAÇÃO**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 02 de março de 2018.



Prof. Dr. Laos Alexandre Hirano

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Instituição: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar



Prof. Dra. Cláudia Patrícia Fernandez Perdoimo

Instituição: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitário, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Laos Hirano que se empenhou e aceitou o desafio de orientar um graduado em engenharia de produção. E com paciência, e alguns puxões de orelha, demonstrou ser amigo e companheiro.

Ao “vô”, Pedro Paulo que emprestou as ferramentas e auxiliou na construção de diversas peças do protótipo.

Ao amigo Gustavo Esporte que também trabalhou arduamente e apoiou o desenvolvimento deste trabalho. E também ao colega Roger que auxiliou na discussão de resultados importantes dessa pesquisa

A minha mulher, Thais, que soube entender a importância dessa trajetória árdua e ainda assim me apoiar.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais que foi a força motriz para esse trabalho começar.

A UNIFAL, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivado pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presentes.

Ao Prof. Dr. Carlos Scuracchio que oportunizou conhecer e utilizar as instalações do DEMa em São Carlos, e também contribuiu de forma efetiva para a conclusão deste trabalho

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

“O mais forte de todos os
guerreiros são estes dois:
Tempo e Paciência”

Liev Tolstói

RESUMO

Esse trabalho concentra-se na caracterização e estudo de um sensor de deformação composto por um material eletroativo formado por um polímero iônico e metal. Estes materiais podem ser aplicados no desenvolvimento de peles artificiais por serem leves e flexíveis e por apresentarem uma resposta eletromecânica expressiva. Neste trabalho foi abordado o estudo e caracterização eletromecânica e elétrica de um compósito formado por Nafion® e eletrodos de platina. Este material, quando dobrado, produz um sinal elétrico que pode ser relacionado com a magnitude e a taxa em que o material foi dobrado. O objetivo geral foi quantificar a influência do grau de hidratação sobre o comportamento elétrico e eletromecânico deste compósito eletroativo. Um sistema para controlar a umidade relativa em torno da amostra foi desenvolvido para condicionar as amostras em diferentes condições de grau de hidratação. Este sistema foi acoplado a um módulo de espectroscopia de impedância para avaliar a influência do grau de hidratação sobre as propriedades elétricas deste material, e em outro experimento, acoplado a um módulo de caracterização eletromecânica. Este módulo consiste de um atuador capaz de dobrar as amostras na forma de uma fita com ângulos e velocidades controladas, e um sistema para coletar e amplificar o sinal elétrico produzido em resposta a esta deformação. Os resultados dos ensaios elétricos demonstraram que, tipicamente, o aumento do grau de hidratação contribui com a diminuição da impedância do material. As respostas eletromecânicas para deformações em degrau apresentaram um comportamento tipicamente de segunda ordem e a intensidade do sinal variou de acordo com o grau de hidratação e deformação imposta. Para testes com deformação oscilatória, as amostras apresentaram um sinal tipicamente senoidal, sem constatação de defasagem em relação ao estímulo mecânico. E, por fim, o aumento do grau de hidratação levou a uma atenuação do sinal eletromecânico.

Palavras-chave: IPMC. Sensores de deformação. Grau de hidratação. Caracterização eletromecânica. Mecanismos de condução.

ABSTRACT

This work focuses on the characterization and study of a flex sensor composed of an electroactive material formed by an ionic polymer and metal. These materials can be applied in the development of artificial skin because they are light and flexible and because they have an expressive electromechanical response. In this work the study and electromechanical and electrical characterization of a composite formed by Nafion® and platinum electrodes were discussed. This material, when bent, produces an electrical signal that may be related to the magnitude and rate at which the material was folded. The general objective was to quantify the influence of the degree of hydration on the electric and electromechanical behavior of this electroactive composite. A system to control the relative humidity around the sample was developed to condition the samples under different conditions of degree of hydration. This system was coupled to an impedance spectroscopy module to evaluate the influence of the degree of hydration on the electrical properties of this material, and in another experiment, coupled to an electromechanical characterization module. This module consists of an actuator capable of folding samples in the form of a tape with angles and controlled velocities, and a system for collecting and amplifying the electrical signal produced in response to this deformation. The results of the electrical tests have shown that, typically, increasing the degree of hydration contributes to decreasing the impedance of the material. The electromechanical responses for step deformations showed a second order behavior and the intensity of the signal varied according to the degree of hydration and imposed deformation. For tests with oscillatory deformation, the samples presented a typical sinusoidal signal, with no finding of lag in relation to the mechanical stimulus. And that the increase in the degree of hydration led to an attenuation of the electromechanical signal.

Key-words: IPMC. Flex sensors. Degree of hydration. Electromechanical characterization. Mechanisms of conduction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Formula estrutural do Nafion®.....	14
Figura 2 -	Modelo da Micela Invertida (a) Estrutura tipo "micela invertida" para o Nafion® hidratado e (b) estrutura tridimensional dos aglomerados.....	15
Figura 3 -	Estrutura tipo "core-shell" do Nafion®.....	16
Figura 4 -	Mecanismos de transporte de catiônico no Nafion®.....	18
Figura 5 -	Esquema de funcionamento de um IPMC como sensor.....	19
Figura 6 -	Módulo de Young do Nafion® 117 em função do grau de hidratação..	20
Figura 7 -	Fluxograma de sequência de etapas.....	21
Figura 8 -	Módulo de Caracterização (a) desenho esquemático da configuração e (b) setup real do módulo.....	23
Figura 9 -	Configuração da amostra e atuador mecânico.....	25
Figura 10 -	Circuito amplificador para condicionar o sinal elétrico gerado pelo IPMC após ser deformado mecanicamente.....	26
Figura 11 -	Interface gráfica do aplicativo que controla a umidade.....	26
Figura 12 -	Representação esquemática de um gráfico Nyquist.....	28
Figura 13 -	Configuração de teste de impedância com controle de umidade.....	30
Figura 14 -	Diagramas de impedância do IPMC, contendo H ⁺ , condicionado em diferentes umidades (a)UR=34%, (b)UR=40%, (c)UR=55%, (d)UR=70%, (e)UR=80%, e (f)UR=90%.....	33
Figura 15 -	Modelo de Impedância.....	35
Figura 16 -	Resposta eletromecânica típica de um IPMC sob o estímulo em forma de (a) degrau e (b) oscilatório.....	40
Figura 17 -	Resposta eletromecânica gerada pelo IPMC depois de deformado mecanicamente nas amplitudes de 30°(a), 40°(b), 50°(c), 60°(d), 70°(e), 80°(f), e 90°(g) em diferentes graus de hidratação.....	41
Figura 18 -	Resposta eletromecânica gerada pelo IPMC depois de condicionado nas umidades relativas de 20%(a), 30%(b), 40%(c), 50%(d), 60%(e), 70%(f), 80%(g), e 90%(h) com diferentes amplitudes de deformação.....	43

Figura 19 - Potenciais elétricos máximos do primeiro pico gerados pela amostra de IPMC em (a)função da deformação e em (b)função da umidade.....	45
Figura 20 - Potenciais elétricos mínimos do segundo pico gerados pela amostra de IPMC em (a)função da deformação e em (b)função da umidade.....	50
Figura 21 - Tempo característico do primeiro pico em função da deformação.....	54
Figura 22 - Tempo característico do segundo pico em função da deformação.....	55
Figura 23 - Resposta eletromecânica de um IPMC sob o estímulo oscilatório com diferentes umidades relativas.....	56
Figura 24 - Modelo empírico de condução iônica do IPMC-Nafion® em baixas umidades(a), em faixas intermediárias de umidade(b) e em condições de altas umidades relativas(c).....	58
Figura 25 - Mão robótica desenvolvida em 3d.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Nomenclatura das amostras e condições de teste.....	32
Tabela 2 -	Parâmetros elétricos do circuito equivalente.....	34
Tabela 3 -	Elementos e Legendas do modelo de impedância.....	35
Tabela 4 -	Matriz de correlações entre várias (a) deformações e (b) umidades dos picos máximos.....	46
Tabela 5 -	Matriz de correlações entre várias (a) deformações e (b) umidades dos picos mínimos.....	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	MORFOLOGIA DO NAFION®	14
2.1.1	Modelo da micela esférica invertida	15
2.1.2	Modelo baseado em estruturas de <i>Core-shell</i>	16
2.2	CONDUTIVIDADE DO NAFION®	17
2.3	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DOS SENSORES ELETROMECÂNICOS DE IPMC	18
2.4	INFLUÊNCIA DO GRAU DE HIDRATAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO DO IPMC-Nafion®	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	(A) PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DO IPMC	21
3.2	(B) CONSTRUÇÃO DE UM MÓDULO DE CARACTERIZAÇÃO ELETROMECÂNICA	22
3.2.1	Sistema de controle de umidade:	24
3.2.2	Atuador mecânico	25
3.2.3	Amplificação de sinal	25
3.2.4	Comunicação com dispositivos	26
3.3	(C.1) CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	27
3.4	(C.2) CARACTERIZAÇÃO ELETROMECÂNICA	31
3.4.1	Estimulo em degrau	31
3.4.2	Estímulo oscilatório	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	32
4.2	RESULTADOS DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	33

4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROMECAÂNICA.....	40
4.3.1	Resposta eletromecânica típica	40
4.3.2	Resposta eletromecânica das amostras de IPMC-Nafion® deformadas em grau.....	41
4.3.3	Influência da amplitude do estímulo mecânico e do grau de hidratação sobre a intensidade do primeiro pico	44
4.3.4	Influência da amplitude do estímulo mecânico e do grau de hidratação sobre a intensidade do segundo pico.....	49
4.3.5	Influência da amplitude do estímulo mecânico e do grau de hidratação sobre os tempos característicos	54
4.3.6	Estudo da influência da deformação oscilatória sob diferentes umidades relativas.	56
4.3.7	Modelo de condução iônica em função da umidade relativa.....	58
5	CONCLUSÕES	60
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – Lista de publicações	70
	APÊNDICE B - Projetos relacionados	71

1 INTRODUÇÃO

Muitas soluções encontradas para a robótica são inspiradas nos seres vivos porque possuem sistemas bem adaptados ao meio que habitam. Na robótica, essa técnica de imitar sistemas biológicos é chamada de biomimetismo [1]. Em especial, no desenvolvimento de manipuladores robóticos um dos grandes desafios é equipar sua superfície com sensores. Algumas características que se assemelham a pele como sensibilidade a intensidade do toque e calor são estratégicas para o desenvolvimento de atuadores inteligentes.

Entre as principais características desejáveis deste tipo de revestimento, destacam-se a capacidade converter um estímulo mecânico em sinal elétrico conhecido, tempo de resposta rápida, flexibilidade, elasticidade e resistência térmica e química ao ambiente de operação. Uma solução que vem sendo estudada para o revestimento destes manipuladores é a utilização de polímeros eletroativos (EAP – *ElectroActive Polymers*) [2–5]. Essa classe de materiais é capaz de produzir uma diferença de potencial quando deformados, permitindo que seja utilizado como elemento eletroativo para peles artificiais. Além disso, dependendo da base polimérica, é possível desenvolver materiais eletroativos flexíveis e resistentes a alguns agentes relacionados a intempéries.

Dentre os EAP's destaca-se o compósito de polímero iônico e metal, ou *IPMC* do inglês *Ionomeric Polymer-Metal Composites*. A composição básica do IPMC consiste de um polímero permeável à espécies iônicas, como o Nafion®, Flemion ou Aciplex entre camadas de metal nobre, como platina ou ouro [6–8]. Embora os IPMC's sejam amplamente estudados como atuadores robóticos [9–11], estes podem ser aplicados como sensor de deformação [6,12–14]. Quando uma amostra de IPMC hidratada é dobrada, ela é capaz de gerar um sinal elétrico com intensidade e tempos de resposta expressivos. Esse material possui elevada sensibilidade à deformação, alta flexibilidade, baixa densidade mássica e biocompatibilidade [7]. Alguns estudos utilizam estes materiais para a integração/manipulação de peles artificiais e sensores para Bioinstrumentação a fim de eliminar a energia das vibrações naturais e dinâmica do ambiente [5,13–15].

No entanto, bases poliméricas para o IPMC como o Nafion® são altamente higroscópicas e suas propriedades mecânicas, elétricas e eletromecânicas variam demasiadamente com o seu grau de hidratação. Alguns estudos destacam esta variação e apontam como principal dificuldade para elaborar modelos eletromecânicos [16–18]. Este trabalho concentrou-se em quantificar a influência do grau de hidratação no comportamento elétrico e eletromecânico de IPMC compostos de Nafion® visando o aprimoramento dos modelos eletromecânicos vigentes e um melhor entendimento sobre os fenômenos de transporte iônico em condutores iônicos poliméricos. Por se tratar de um estudo pouco discutido, uma plataforma para a realização de experimentos eletromecânicos inédita foi desenvolvida. Esta plataforma possui três partes principais. A primeira é um sistema que controla a umidade relativa do ar ao redor da amostra com o intuito de manter constante o grau de hidratação do IPMC durante os testes. A segunda parte é um atuador para provocar o estímulo mecânico dobrando a amostra com amplitude e taxa controladas. Por fim, o terceiro sistema consiste de eletrodos para prender a amostra próximo ao atuador e coletar e amplificar o sinal elétrico gerado em resposta ao estímulo mecânico. Por meio dessa plataforma, aplicaram-se dois tipos de estímulos mecânicos, na forma aproximada de degrau e deformação oscilatória para observar as respostas eletromecânicas sobre amostras condicionadas com diferentes graus de hidratação. Este mesmo sistema de controle de umidade relativa foi acoplado a um espectrômetro de impedância para a realização dos ensaios de propriedades elétricas com amostras condicionadas com diferentes graus de hidratação.

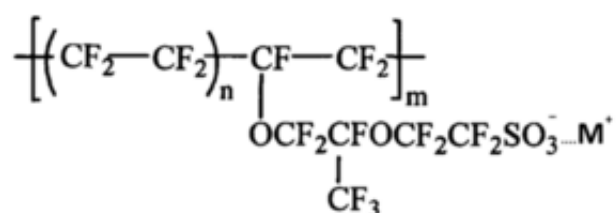
O texto está organizado na seguinte forma: No capítulo 2 foram descritos os modelos mais aceitos em relação a morfologia do Nafion®, o fenômeno de condutividade do Nafion® e qual o princípio de funcionamento de sensores IPMC. No capítulo 3 estão listados os materiais e métodos com destaque ao desenvolvimento da plataforma para a caracterização eletromecânica do IPMC. No capítulo 4 estão apresentados os resultados elétricos e eletromecânicos obtidos e as discussões sobre os mecanismos responsáveis pela geração do sinal eletromecânico do IPMC em função do grau de hidratação e amplitude de deformação. Considerações finais (capítulo 5) e sugestões para trabalhos futuros (capítulo 6) concluem o texto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MORFOLOGIA DO NAFION®

O Nafion® (Figura 1), comercializado pela Dupont, é um material padrão utilizado como eletrólito, e possui excelentes propriedades mecânicas e elétricas além de uma boa resistência química [19]. Este polímero pode ser obtido através da copolimerização do vinil éter perfluorado, contendo como grupo terminal $-\text{SO}_2\text{F}$, com o tetrafluoroetileno. Na estrutura molecular do Nafion® observa-se que à cadeia principal de politetrafluoretileno (PTFE) encontram-se ligados cadeias laterais de perfluoroeter terminadas com um grupo ácido sulfônico, os quais são responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana. A cadeia principal forma pequenos domínios cristalinos que lhe garante boa resistência mecânica e química [6,7].

Figura 1 - Formula estrutural do Nafion®



Fonte: Bahramzadeh; Shahinpoor (2014) [7].

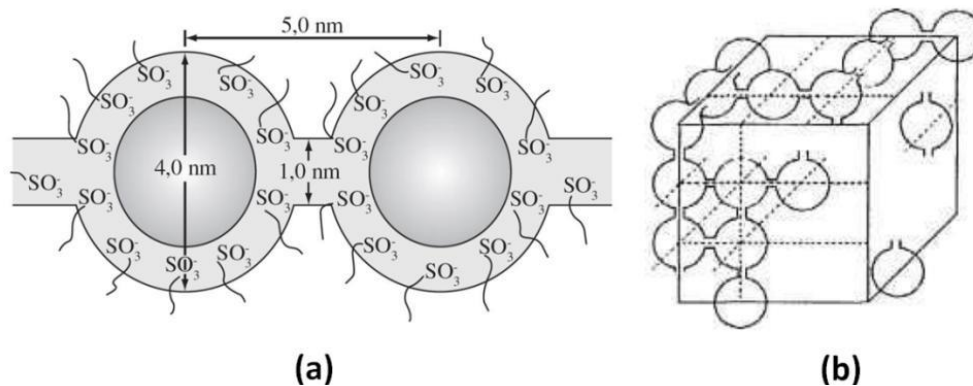
Conforme representado na Figura o Nafion® possui uma região hidrofílica (polar) que está associada aos aglomerados formados pelos grupos sulfônicos, e outra hidrofóbica (apolar) associada a cristalitos típicos de PTFE. Esta característica que confere as propriedades particulares desse material é, portanto, regida pelas forças iônicas atuantes da cadeia do polímero [20].

As principais referências consideram a formação de um domínio iônico (*cluster*) como consequência da incompatibilidade termodinâmica dos grupos iônicos com a matriz em termos de polaridade e afinidade química [20,21].

2.1.1 Modelo da micela esférica invertida

Os domínios iônicos afetam diretamente as propriedades de transporte da membrana. A condutividade elétrica depende da quantidade de água absorvida pelo eletrólito [22]. Um dos primeiros modelos foi proposto por Gierke [23], que descreveu a morfologia do Nafion® a partir de padrões de SAXS, condutividade iônica e capacidade de absorção/dessorção de solventes polares. O modelo demonstra que há aglomerados iônicos, que podem ser nomeados de poros, e que se expandem em resposta a uma maior quantidade de água, que corrobora o modelo das redes de aglomerados iônicos apresentado na Figura 2(b). Estes aglomerados assumem forma esférica em configuração de micelas invertidas, conforme apresentado na Figura 2(a) que variam de diâmetro de acordo com o grau de hidratação. Os aglomerados são interconectados por canais hidrofílicos que explicam a condutividade iônica do Nafion® [23].

Figura 2 – Modelo da Micela Invertida (a) Estrutura tipo "micela invertida" para o Nafion® hidratado e (b) estrutura tridimensional dos aglomerados.



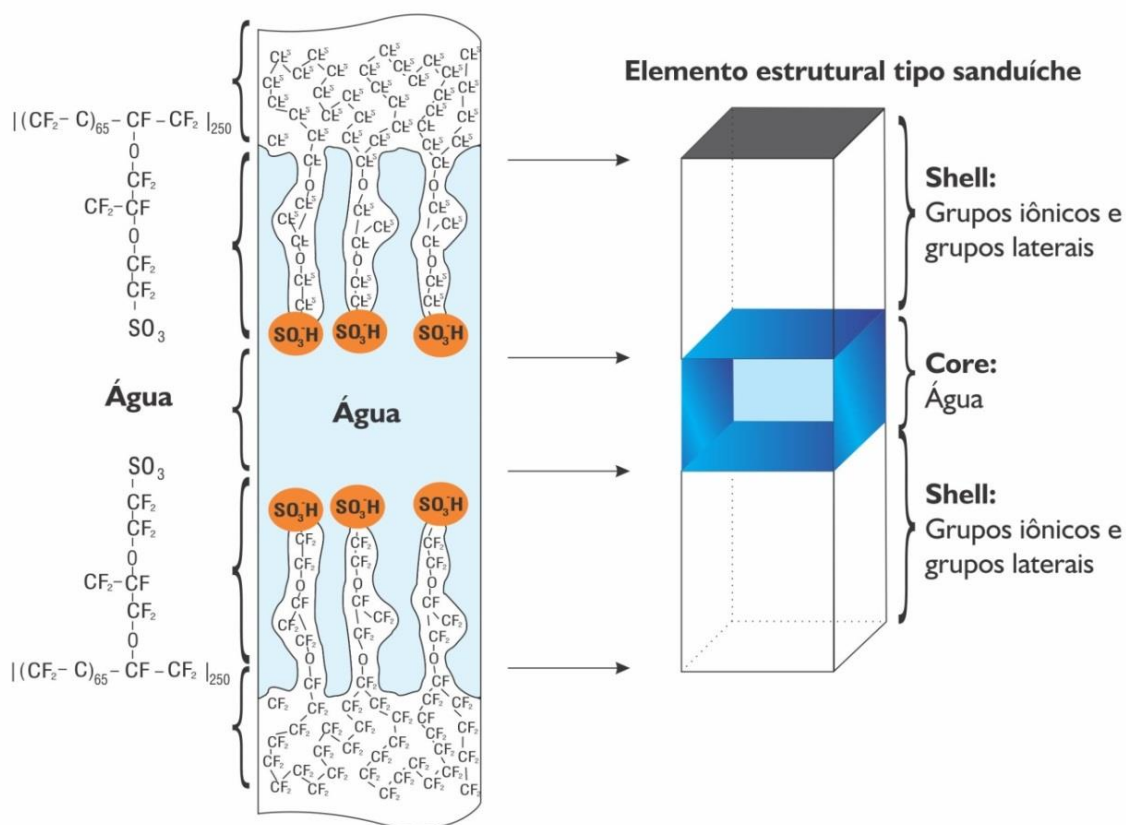
Fonte: Adaptado de Gierke (1983) [23].

A morfologia destes aglomerados tem sido objeto de ampla discussão [24–26] e ainda não há consenso, exceto pela constatação de que sua formação é termodinamicamente estável [27].

2.1.2 Modelo baseado em estruturas de *Core-shell*

Haubold et al. [28], propuseram um modelo que assume que os domínios iônicos são baseados de camadas hidrofílicas separadas por finas lamelas cristalinas de PTFE. A Figura 3 apresenta uma representação de uma estrutura tipo sanduíche onde as cadeias laterais e os grupos sulfônicos formam uma camada tipo *shell* limitando uma camada interna (*core*) preenchida de solvente. Nesse modelo foi estimado que seção transversal da estrutura formada pelo *core* e duas camadas *shell* tem aproximadamente 6 nm.

Figura 3 - Estrutura tipo "core-shell" do Nafion®



Fonte: Adaptado de Haubold et al. (2001) [28].

A disposição dos canais promove regiões hidrofóbicas e hidrofílicas bem definidas, cujos grupos laterais agrupados de forma paralela formam canais ionoméricos responsáveis pela condução protônica. As características determinadas com estes modelos para o Nafion® tem servido de referência para as caracterizações desses materiais compósitos. O entendimento da estrutura do Nafion® serviu de base

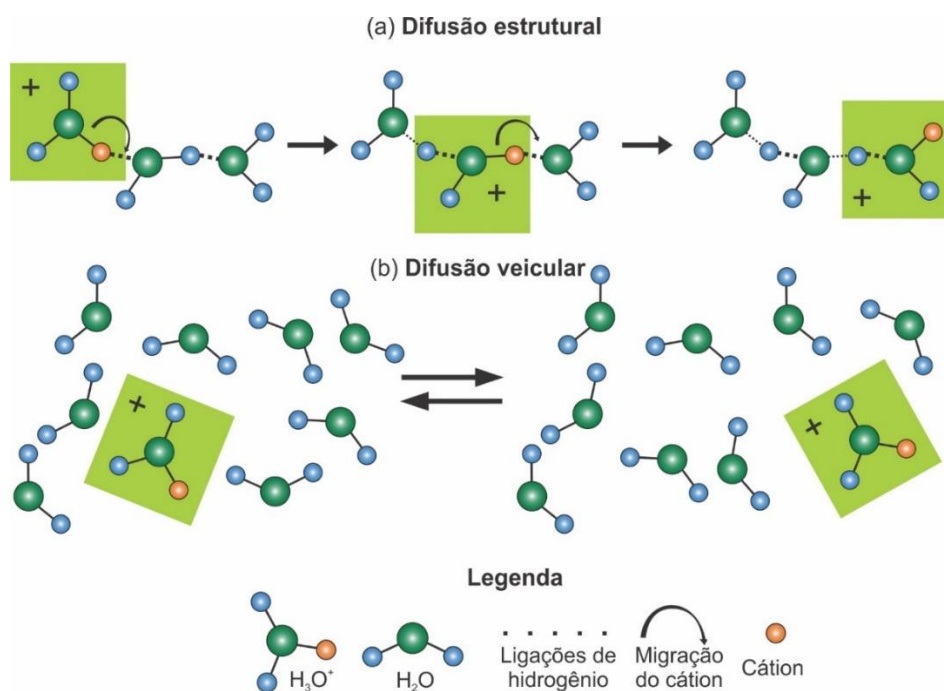
para entender os mecanismos de condução protônica efetivos que ocorrem na membrana hidratada, e esta característica possui grande importância para as aplicações do material.

O viés do modelo *core-shell* foi utilizado como parâmetro básico para a interpretações dos dados dessa pesquisa. Em razão da falta de modelos morfológicos conclusivos, os dados também serão discutidos de acordo com o modelo de micela esférica invertida, pois este modelo tem sido utilizado por ser simples e fundamental para a interpretação de diversos resultados experimentais e elaboração de modelos de fenômenos de transporte.

2.2 CONDUTIVIDADE DO NAFION®

Com a premissa de que os canais ionoméricos descritos anteriormente estão preenchidos com água [23], os mecanismos de transporte iônico dentro destes canais podem ser descritos por leis de difusão em meio aquoso. Uma possível explicação é dada por Ekerling et al. [29] que mencionam que há dois mecanismos concomitantes e responsáveis pelo transporte protônico: difusão estrutural e difusão veicular. O mecanismo veicular é a migração das espécies iônicas através de um movimento translacional. O próton migra por meio de um veículo (H_3O^+), ou seja, algumas moléculas de água são adsorvidas por um cátion. As moléculas com alto coeficiente de difusão carregam os íons solvatados. O mecanismo de difusão estrutural, também chamado de mecanismo de Grotthus, a condução iônica ocorre através de deslocamento do centro de simetria de complexos catiônico impulsionados pela formação e clivagem de ligações. Em outras palavras, o próton migra de um veículo a outro por pontes de hidrogênio de modo a reorganizar as moléculas vizinhas [30–32]. Esses mecanismos estão representados na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismos de transporte de catiônico no Nafion, (a) difusão estrutural e (b) difusão veicular.

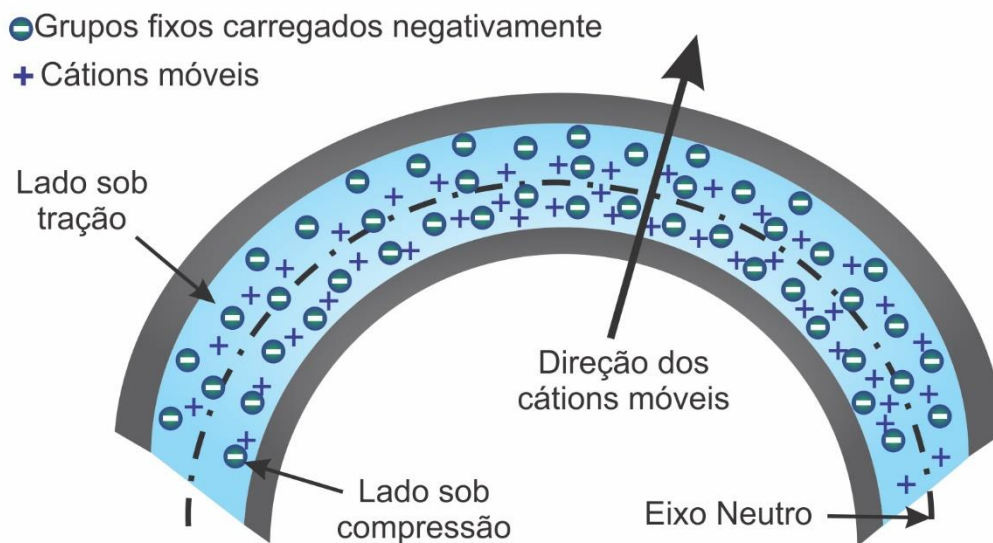


Fonte: Adaptado de Gao e Lian (2014) [33].

2.3 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DOS SENSORES ELETROMECÂNICOS DE IPMC

Quando uma membrana de IPMC hidratado é dobrada, através da geração de um gradiente de tensões na direção transversal da amostra, a distribuição das espécies iônicas é alterada. Mecanicamente, um lado sofre tração e outro compressão. Uma vez que os cátions possuem elevada mobilidade através dos canais hidrofílicos da fase polimérica, estes migram da região contraída para região expandida, gerando uma corrente iônica. Como consequência dessa redistribuição, as faces da amostra são polarizadas gerando um sinal elétrico relacionado à deformação. Na Figura 5, a seta demonstra a direção de movimento dos cátions quando há uma deformação [34].

Figura 5 - Esquema de funcionamento de um IPMC como sensor.



Fonte: Adaptado de Bonomo (2004) [35].

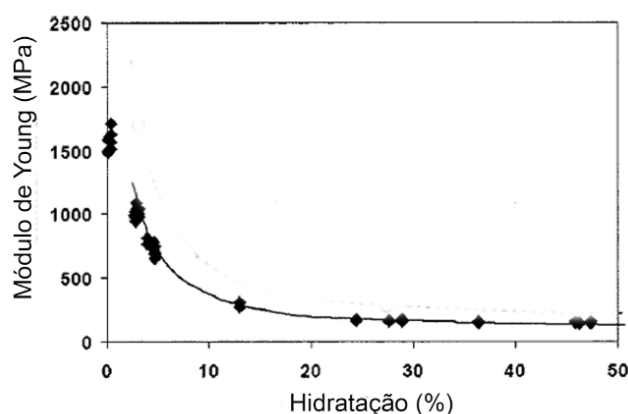
2.4 INFLUÊNCIA DO GRAU DE HIDRATAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO DO IPMC-Nafion®

O modelo de Bernoulli–Euler é amplamente utilizado para determinar o comportamento eletromecânico dos IPMC's onde é adotada uma aproximação semi-empírica para verificar como as constantes do modelo variam com a umidade relativa e com a temperatura [36–38]. A quantidade de água presente na fase polimérica varia com tempo e com a umidade relativa do ambiente, alterando suas propriedades mecânicas e elétricas. Conseqüentemente, o comportamento eletromecânico relacionado ao sensoriamento é modificado em função da variação de seu grau de hidratação [39].

Brunetto et al.[36] mostraram experimentalmente que a magnitude do potencial elétrico sob uma vibração senoidal contínua é dependente principalmente do nível de umidade. No entanto neste trabalho foi apenas medida a influência do grau de hidratação e não foi proposto um modelo. Chen et al.[40] observaram que à medida que uma amostra hidratada se aproxima do equilíbrio com o ambiente, a sensibilidade aumenta inicialmente, mas depois é seguido por um decaimento. Ele propôs um modelo dinâmico que prevê a resposta elétrica do IPMC considerando a resistência do eletrodo.

Nemat-Nasser[41] demonstrou através de uma caracterização mecânica como o módulo de Young decai com o aumento do grau de hidratação. As propriedades mecânicas do IPMC variam significativamente com a variação do grau de hidratação da fase polimérica. A Figura 6 a seguir demonstra como a rigidez uniaxial através do módulo de Young do Nafion® 117 varia em função do grau de hidratação.

Figura 6 - Módulo de Young do Nafion® 117 em função do grau de hidratação.



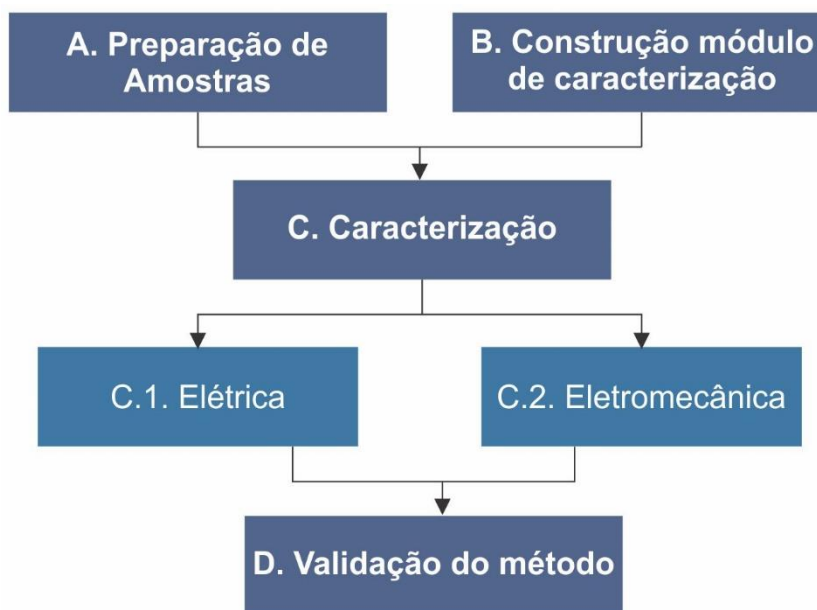
Fonte: Adaptado de Nemat-Nasser (2002) [41]

Pela análise da Figura 6 é possível constatar que o módulo de Young do material cai abruptamente com o aumento de seu grau de hidratação. Em altos de graus de hidratação o material exibe um efeito de plastificação, que neste sentido pode ser entendida como uma lubrificação interna do material. Isso altera diretamente suas propriedades mecânicas. Uma vez que essas propriedades sejam alteradas pela variação do grau de hidratação, o comportamento eletromecânico também será alterado. Em aplicações do IPMC sob condições ambientes, a fase polimérica irá absorver umidade de uma atmosfera úmida, ou perder água caso a atmosfera esteja mais seca. Muitos estudos foram realizado para analisar qual o impacto dessas variações no comportamento eletromecânico do material [18,39,42–44]. Apesar de várias referências realizarem estudos sobre a influência do grau de hidratação do IPMC, ainda não foi proposto um modelo eletromecânico que inclua este parâmetro e ainda que explique quais os fenômenos físico-químicos que ocorrem no material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto compreendeu as etapas representadas na Figura 7. Cada fase está descrita a seguir

Figura 7 - Fluxograma de sequência de etapas



Fonte: Do autor

3.1 (A) PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DO IPMC

O método adotado nessa pesquisa foi por impregnação-redução de íons. Esta técnica é dividida em dois passos: inicialmente a membrana de Nafion®, da marca Dupont, foi mergulhada em uma solução contendo um sal de metal nobre (platina) para a impregnação cátions. Em seguida, a membrana incorporada por estes cátions é mergulhada em outra solução contendo um agente redutor. Os cátions impregnados são reduzidos na superfície formando o eletrodo [45–47]

A primeira etapa consistiu em mergulhar o Nafion® em água oxigenada (H₂O₂) 5% entre 70 - 80°C durante o período de uma hora. A segunda etapa compreendeu a lavagem do excesso de H₂O₂. Então mergulhou-se o Nafion® em água destilada à 70 - 80°C durante uma hora. A etapa seguinte teve como objetivo principal ativar os sítios do polímero, proporcionando maior facilidade de adsorção dos íons de platina

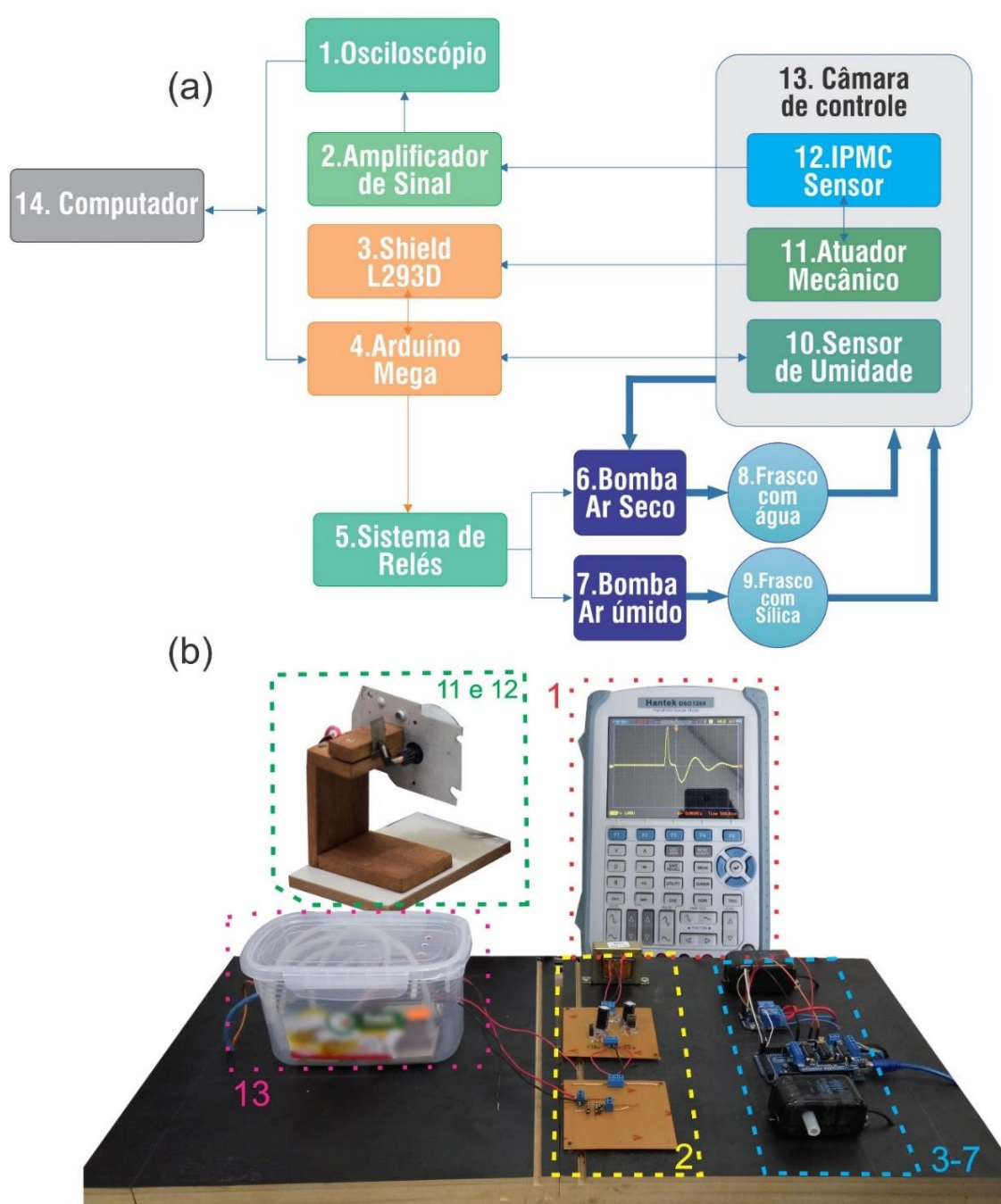
(Pt²⁺). Então tratou-se a amostra com uma solução de HCl 1 M em ebulição durante uma hora. Por fim finalizou-se a etapa de limpeza lavando a amostra com água destilada em ebulição por uma hora. Após a limpeza da amostra, iniciou-se o processo de adsorção de Pt²⁺. As amostras limpas foram mergulhadas em uma solução de cloreto de tetramônio-platina – com concentração de 2 mg de platina por mililitro de solução – juntamente com 2 ml de hidróxido de amônio durante 12 horas. Posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada com o objetivo de retirar o excesso de platina da superfície. Então as amostras foram dispostas dentro de um Becker com água destilada a 60°C em agitação. O processo de redução dos íons Pt²⁺ foi realizada em 4 adições de 5 ml de boro hidreto de sódio (NaBH₄) diluído entre intervalos de 30 minutos. Com os eletrodos de platina depositados, o IPMC foi armazenado em HCl 1M por 24 horas, para posteriormente ser utilizado nos ensaios eletromecânicos. Sempre que retiradas dessa solução, as amostras eram enxaguadas com água destilada e foram secas antes de proceder com os testes.

3.2 (B) CONSTRUÇÃO DE UM MÓDULO DE CARACTERIZAÇÃO ELETROMECAÂNICA

A ideia central foi aplicar sobre a amostra de IPMC um estímulo mecânico controlado e monitorar o sinal elétrico gerado. Nos procedimentos de caracterização eletromecânica as amostras em forma de fitas ou tiras teve uma de suas extremidades fixa e a outra livre. Essa configuração é conhecida como *cantilever* e muito utilizada em outros trabalhos [48–52]. O estímulo mecânico foi aplicado sobre a extremidade livre, de modo que a amostra fosse dobrada através do auxílio de um motor de passo. Na extremidade fixa, foram instalados eletrodos para coletar o sinal elétrico produzido pela amostra deformada. O sinal elétrico produzido no IPMC foi amplificado, filtrado e monitorado em um osciloscópio digital de alta taxa de amostragem. A umidade relativa do ambiente foi condicionada através da injeção controlada de ar seco e ar úmido. Todo sistema foi integrado em uma plataforma única de modo a permitir a sincronização entre o estímulo mecânico e a aquisição de dados referente ao sinal elétrico produzido.

Na Figura 8 é apresentado o esquema do funcionamento geral do módulo de caracterização. Os itens utilizados para construir o módulo também estão enumerados na Figura 8. Essa mesma numeração será utilizada a seguir quando for necessário fazer referência a um componente do sistema. A estratégia de configuração, utilização, e finalidade de cada componente e sistema estão descritos separadamente nos subitens a seguir.

Figura 8 – Módulo de Caracterização (a) desenho esquemático da configuração e (b) *setup* real do módulo



Fonte: Do Autor

3.2.1 Sistema de controle de umidade

O sistema de controle de umidade foi desenvolvido utilizando os componentes: 1 sensor de temperatura e umidade DHT 11; 1 módulo de relé 5v 2 canais; 2 bombas de ar (usadas comumente em aquários); 1 recipiente com água destilada; 1 recipiente com sílica gel; mangueiras de silicone; 1 caixa polimérica vedada.

O controle de umidade relativa no interior da câmara foi automatizado e controlado por plataforma de prototipagem eletrônica de hardware livre e de placa única, conhecido como Arduíno®. Nesse micro controlador, foi inserido um programa que comparava o valor de umidade dentro da câmara medido pelo sensor DHT 11 com dois valores que configuram um intervalo de tolerância, determinados pelo usuário. Esse sensor apresenta uma tolerância de 5%, então os dois valores determinados pelo usuário são referentes ao limite inferior e superior de acordo com a margem de erro do sensor de umidade. As bombas de ar foram ativadas independentemente por um sistema de relés, onde o programa inserido no Arduíno® comparava o valor da umidade relativa ambiente com os valores escolhidos para cada condição de testes. Caso a umidade relativa ambiente fosse menor do que a condição escolhida, por meio do relé a bomba de ar úmido era ativada. Por outro lado, caso a umidade medida pelo sensor fosse maior do que a inserida no programa, o relé aciona a bomba de ar seco.

O ar úmido ou seco foi inserido na câmara através de dois recipientes, um contendo água destilada e o outro, sílica gel. Esses foram ligados às bombas através das mangueiras de silicone. Quando ativadas, o ar era drenado da câmara e levado para um destes frascos onde é desidratado ou hidratado. O ar recondicionado dentro destes frascos foi reinsertado modificando a umidade relativa no interior da câmara.

3.2.2 Atuador mecânico

O sistema de atuador mecânico utilizou um motor de passo unipolar de 48 passos. Também foi construído um porta amostra para fixar a amostra e motor de passo (Item 11 da Fig. 8). Um módulo L293D foi acoplado ao Arduino Mega para enviar os comandos ao motor de passo. O sinal eletromecânico gerado foi coletado por um osciloscópio Tektronics 3014. Uma amostra de IPMC em forma de fita com dimensões de 10mm x 30mm x 200 μ m foi alojada no porta amostra na configuração de *cantilever*. Conforme apresentado na Figura 9, 10mm do IPMC ficou preso entre os eletrodos. Entre a alavanca de 15mm e os eletrodos ficou um espaço de 5mm.

Figura 9 - Configuração da amostra e atuador mecânico



Fonte: Do autor

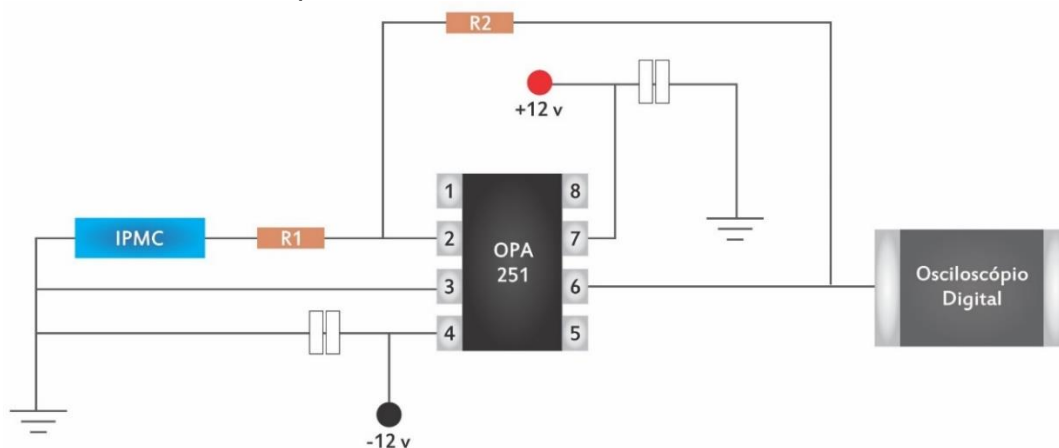
A alavanca levou 37ms para deformar a amostra em 90°. A amostra foi submetida a deformações com amplitudes de 30° a 90° (todas em relação à posição inicial da amostra em intervalos de 10°).

3.2.3 Amplificação de sinal

Esse conjunto está representado pelo item 2 da Fig. 8. Devido aos sinais elétricos gerados pela amostra de IPMC serem de baixa escala (da ordem de micro à milivolts) a estratégia utilizada para condicionar o sinal elétrico, tornando-o passível de ser observado e coletado, foi a utilização de circuitos amplificadores. A amplificação de sinal foi processada um circuito integrado OPA 251. O circuito final utilizado para condicionar as respostas eletromecânicas gerados após a deformação do compósito está apresentado na Figura 10. Utilizou-se as resistências de 5,9 Ω (R1) e 5 M Ω (R2) para proporcionar um fator de amplificação (A) de aproximadamente $8,5 \cdot 10^5$ vezes, e dois capacitores cerâmicos de 100 nF cada (C1 e C2 utilizados para filtrar possíveis

ruídos da fonte de alimentação) sendo possível observar e coletar os sinais elétricos gerados pelo IPMC.

Figura 10 - Circuito amplificador para condicionar o sinal elétrico gerado pelo IPMC após ser deformado mecanicamente.

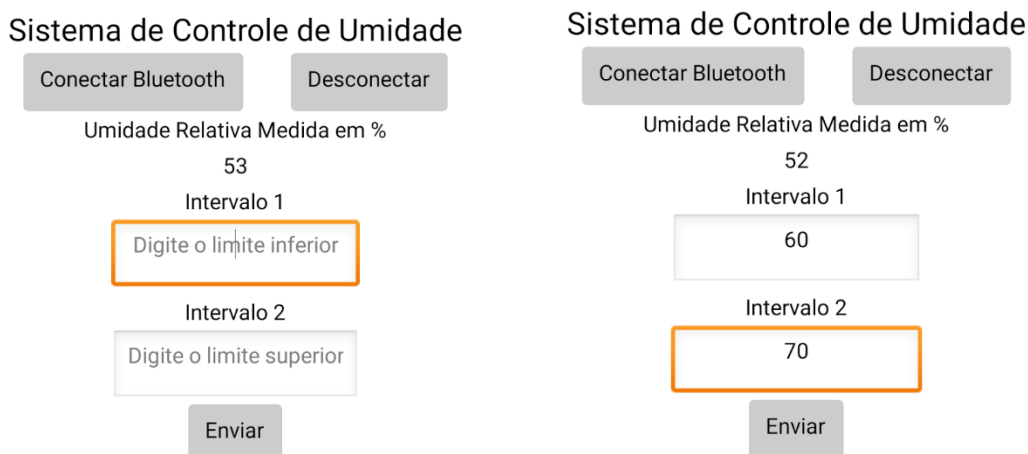


Fonte: Do autor.

3.2.4 Comunicação com dispositivos

Um aplicativo para dispositivos móveis com o sistema operacional Android para obter o controle eficaz dos parâmetros de testes foi desenvolvido. Através deste aplicativo foi possível obter as informações do sensor e enviar ao controlador os níveis inferior e superior de umidade para realização de testes. O aplicativo foi desenvolvido na plataforma de desenvolvimento modular *MIT App Inventor*®. Na Figura 11 é apresentada uma imagem de tela com a interface gráfica do aplicativo.

Figura 11 - Interface gráfica do aplicativo que controla a umidade



Fonte: Do autor

O aplicativo foi programado orientado a eventos, os quais são os toques e decisões do usuário. Conforme a ordem da Figura 11, quando o usuário seleciona o botão “Conectar Bluetooth”, o aplicativo o mostra os dispositivos disponíveis para serem conectados. Ao selecionar o desejado, eles se conectam e um *loop* até a sua desconexão se inicia para recebimento dos dados. Se o botão “Desconectar” é pressionado, o aplicativo encerra sua conexão com o *bluetooth* do projeto. Ao clicar em enviar, os dados de intervalos são enviados ao dispositivo como parâmetros de teste. A fim de estabelecer a comunicação das duas plataformas, android e sistema de controle de umidade, foi utilizado o método de comunicação sem fio *Bluetooth*. Em suma, o sistema, conecta e inicializa seus periféricos, recebe os dados do sensor e os transmite ao sensor e vice-versa.

3.3 (C.1) CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Uma técnica muito comum para estudar os mecanismos de condução é a espectroscopia de impedância. Este método permite estudar o comportamento elétrico e os mecanismos de condução de materiais e vem sendo amplamente utilizada nos estudos de propriedades elétricas de materiais condutores iônicos. [16,53–56]

Essa técnica fornece informações a respeito de fenômenos microscópicos envolvidos nos processos de condução de diferentes portadores de carga. Estes processos determinam parâmetros como: condutividade; constante dielétrica; mobilidade de cargas; capacitância interfacial; etc., do material a ser estudado. Por exemplo, considerando-se as diferentes mobilidades de carga referentes a cada camada do material, pode-se separar os processos que ocorrem nas interfaces eletrodo/material dos processos que ocorrem no volume do material. [57]. Em geral, esta técnica utiliza um potenciostato que aplica uma tensão senoidal sobre a amostra variando a frequência, em geral, entre 10^{-2} e 10^6 Hz. Através da medida da corrente elétrica, a impedância resultante é calculada ao longo da varredura da frequência.

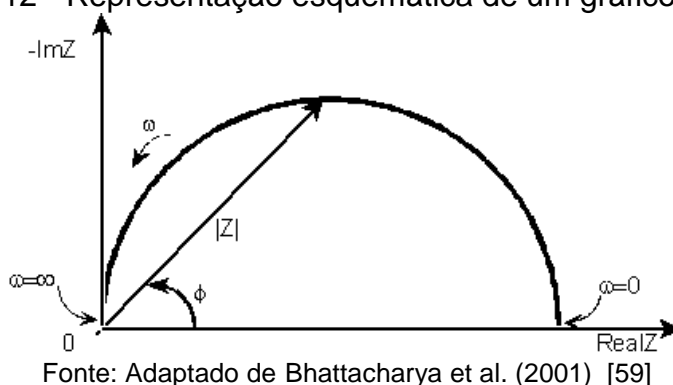
A impedância do material medida em função da frequência f permite investigar como os diferentes portadores de carga presentes no material e que possuem mobilidades distintas reagem ao campo elétrico alternado. Entre as diferentes formas de interpretação dos dados experimentais, uma abordagem mais simples é

determinação de um circuito elétrico equivalente que tenha um comportamento similar ao material estudado.

A representação gráfica dos dados experimentais é um método importante porque, além de fornecer uma representação visual para o comportamento do sistema, permite a obtenção de parâmetros relativos ao fenômeno estudado. Em particular, a representação gráfica é uma forma bastante utilizada na comparação entre um determinado modelo para o sistema e os dados experimentais [58,59].

Na Figura 12 é possível observar que o gráfico no eixo y é negativo e que cada ponto no gráfico Nyquist é a impedância Z em uma frequência. Portanto no diagrama de Nyquist (plano complexo), a parte imaginária Z'' da impedância é representada em função da parte real Z' para diversos valores da frequência ω . Desse modo, cada ponto nesse tipo de gráfico representa a impedância a uma dada frequência.

Figura 12 - Representação esquemática de um gráfico Nyquist



Nota-se que a curva da impedância forma um semicírculo, o que caracteriza circuitos com apenas uma constante de tempo. O módulo de Z pode ser obtido determinando-se o comprimento do segmento de reta que une a origem a um ponto da curva, e a fase ϕ é o ângulo medido entre esse segmento de reta e o eixo de Z' . Uma desvantagem do diagrama de Nyquist é que não fica explícita qual a frequência correspondente a cada ponto da curva [60].

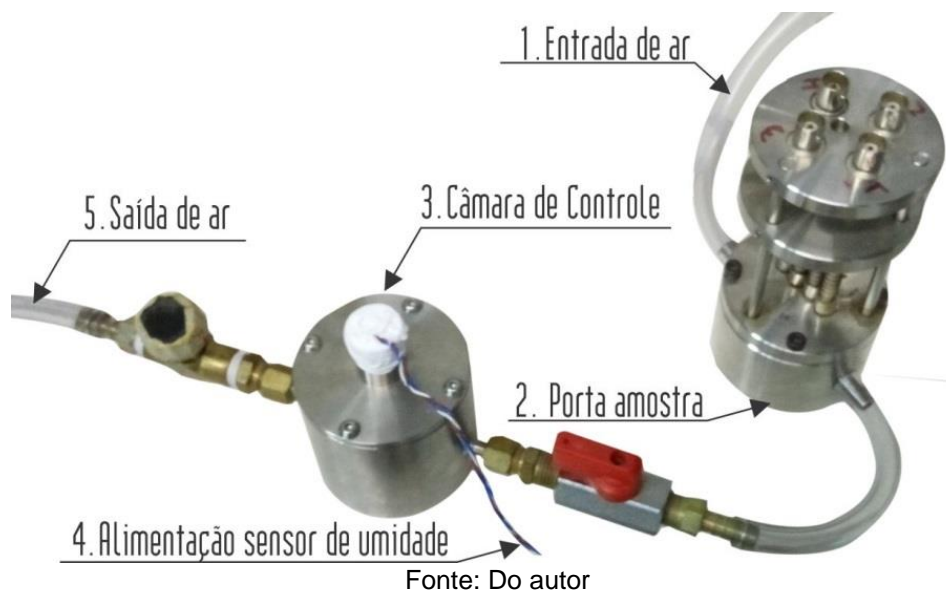
Uma alternativa a esta representação, o diagrama de Bode, o módulo da impedância, $|Z|$, e o ângulo de fase ϕ são representados em função do logaritmo da frequência angular ω . Os diagramas de Nyquist são mais usados na literatura eletroquímica, porque eles possibilitam uma predição dos elementos do circuito, facilitando a construção de um modelo elétrico equivalente para o sistema. Por outro

lado, os diagramas de Bode são utilizados principalmente na análise de circuitos. Assim como podemos ter dois (ou mais) circuitos que apresentam a mesma resistência total em corrente contínua, é possível que dois circuitos diferentes tenham a mesma impedância [61].

Técnicas de regressão não-linear com variáveis complexas, baseadas no uso de circuitos elétricos equivalentes, tornaram-se o método predominante para a interpretação de dados de impedância. Entretanto, mesmo quando esses circuitos reproduzem com fidelidade as propriedades observadas, as informações que eles podem fornecer sobre os processos físicos envolvidos é muito limitada. Por outro lado, com os modelos físicos (microscópicos ou difusivos), é possível reproduzir o fenômeno de interesse (a impedância, nesse caso) e, também, descrever os processos físicos e eletroquímicos que ocorrem no sistema. Os modelos físicos são mais complexos que os modelos com Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE), por utilizarem fenômenos e conceitos de diversas áreas, como a físico-química e a teoria de circuitos, por exemplo. Portanto, pode-se representar uma célula eletroquímica por meio de um circuito elétrico equivalente combinado com uma análise do modelo físico [58].

Os experimentos foram conduzidos no equipamento HP 4192a LF *impedance analyzer* 5Hz – 13MHz. As frequências máximas e mínimas utilizadas como parâmetros de teste foram de 5Hz até 13MHz, utilizando-se da capacidade máxima do equipamento. A metodologia consistiu em colher 10 pontos por década, num nível de Tensão AC de oscilação de 0,5 volts, e o nível de polarização DC de 0 volts. Os testes foram feitos com a temperatura de 25°C nas umidades de 34%, 40%, 55%, 80% e 90%. Embora o sistema tivesse seu próprio de controle de umidade, o funcionamento deste é dado por aquecimento de água, o que poderia causar discrepâncias de condições em relação aos ensaios eletromecânicos. Pela necessidade em manter condições semelhantes em ensaios distintos, o sistema de controle de umidade apresentado anteriormente foi adaptado ao impedanciômetro. Na Figura 13 está representado a configuração realizada no aparelho.

Figura 13 - Configuração de teste de impedância com controle de umidade.



No item 1, na entrada de ar foi bombeado ar seco (argônio) ou ar úmido. Este ar entra em contato diretamente com o interior do item 2, onde as amostras estavam alojadas. No item 3, foi colocado o sensor de umidade que era controlado (item 4) pelo Arduíno conforme descrito anteriormente na seção 3.2.1. Por fim, caso fosse necessário reequilibrar a atmosfera interna a saída de ar (item 5) era aberta, e depois fechada para recondicionar o ambiente.

As amostras foram submetidas a diversas condições de testes. Amostras de IPMC-Nafion® foram condicionadas para conter a espécie catiônica H^+ e também uma amostra de controle. As amostras foram submetidas a um sinal senoidal de tensão elétrica com amplitude e frequências conforme descritas anteriormente. As amostras mais secas e mais hidratadas, especificamente em 34% U.R e 90% U.R., foram condicionadas por um intervalo de 12 horas, e umidades relativas intermediárias de 55%, 70% e 80%, por um intervalo de tempo não menor que 1h:40 para garantir o equilíbrio osmótico. Esse valor de tempo foi baseado em medidas de absorção de água [47,62–64].

3.4 (C2) CARACTERIZAÇÃO ELETROMECAÂNICA

A caracterização eletromecânica foi realizada os estímulos em degrau e oscilatórios. As estratégias de testes contaram com metodologias distintas. A configuração das amostras seguem o esquema apresentado na Figura 9 anteriormente. Estas estão descritas em detalhes a seguir:

3.4.1 Estimulo em degrau:

As amostras de IPMC foram condicionadas em ambientes com umidade relativa controlada por um intervalo não menor que cinco horas para garantir que o grau de hidratação da fase polimérica não fosse alterado durante o procedimento experimental. As amostras foram condicionadas em ambientes com umidade relativa (UR) de 20%, 30%, 40%, 60%, 80% e 90% com a expectativa de comparar o comportamento eletromecânico do IPMC em diferentes graus de hidratação.

Nesse estímulo, o atuador causou um dobramento abrupto e manteve a deformação por 15 segundos. O dobramento foi realizado com as amplitudes de 30° a 90° com intervalos de 10°.

3.4.2 Estímulo oscilatório

As amostras foram condicionadas pelo mesmo período não menor que cinco horas. Estas amostras foram condicionadas nas umidades de 30%, 50%, 70% e 90%. Diferente do estímulo em degrau, o atuador causou um dobramento abrupto em 90° e voltou a posição inicial em seguida. O tempo total para utilizado para este estímulo foi de 74ms.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A nomenclatura a seguir foi utilizada para distinguir a deformação imposta e as condições de hidratação. A primeira letra é referente a fase polimérica, e a segunda referente ao eletrodo do IPMC. Portanto o IPMC de Nafion® e platina fica denominado NP. Embora outras fases poliméricas ou tipos de eletrodos não tenham sido apresentadas nesta dissertação, este padrão deverá ser mantido em trabalhos futuros. Após essa sigla foi colocado o número referente a umidade relativa testada. A título de exemplo, uma amostra de IPMC de Nafion® e platina, condicionado em uma atmosfera com UR de 90%, fica denominado NP90. A Tabela 1 abaixo mostra a relação de siglas utilizadas nas seções subsequentes.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras e condições de teste

IPMC de Nafion® e Platina com diversos graus de Hidratação	Umidade Relativas testadas							
	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
	NP20	NP30	NP40	NP50	NP60	NP70	NP80	NP90

Fonte: Do autor

4.2 RESULTADOS DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Figura 14 a seguir mostra a representação Nyquist de respostas elétricas de uma amostra de IPMC contendo H^+ como espécie catiônica majoritária com amostras NP35, NP55, e NP95 submetidas a condições de teste conforme especificado na metodologia.

Figura 14 – Diagramas de impedância do IPMC, contendo H^+ , condicionado em diferentes umidades (a) UR=34%, (b)UR=40%, (c)UR=55%, (d)UR=70%, (e)UR=80%, e (f)UR=90%

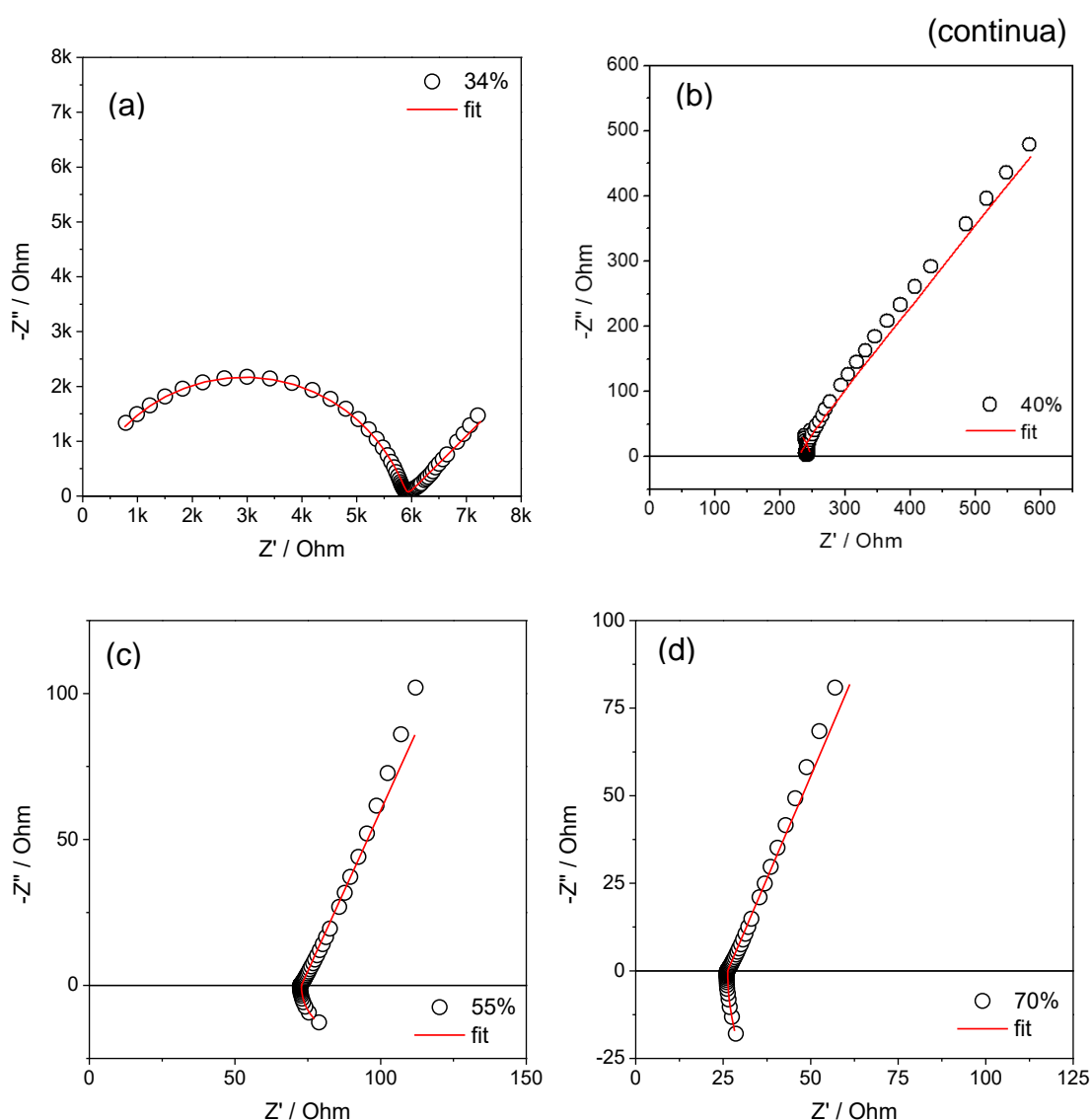
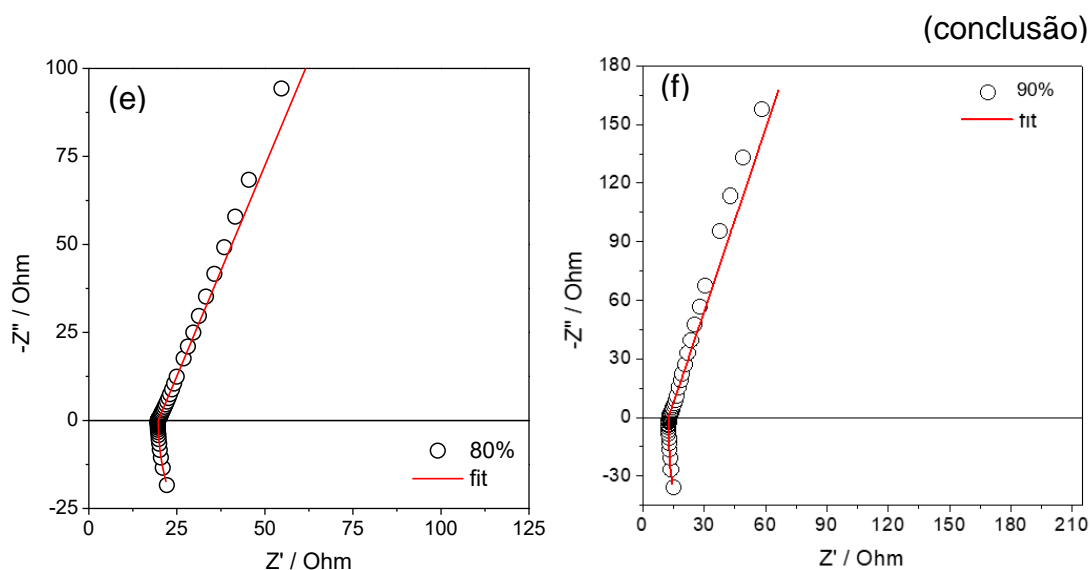


Figura 14 - Diagramas de impedância do IPMC, contendo H^+ , condicionado em diferentes umidades (a) UR=34%, (b)UR=40%, (c)UR=55%, (d)UR=70%, (e)UR=80%, e (f)UR=90%



A resistividade do material ($\Omega \cdot \text{cm}$) e a condutividade (S/cm) estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros elétricos do circuito equivalente

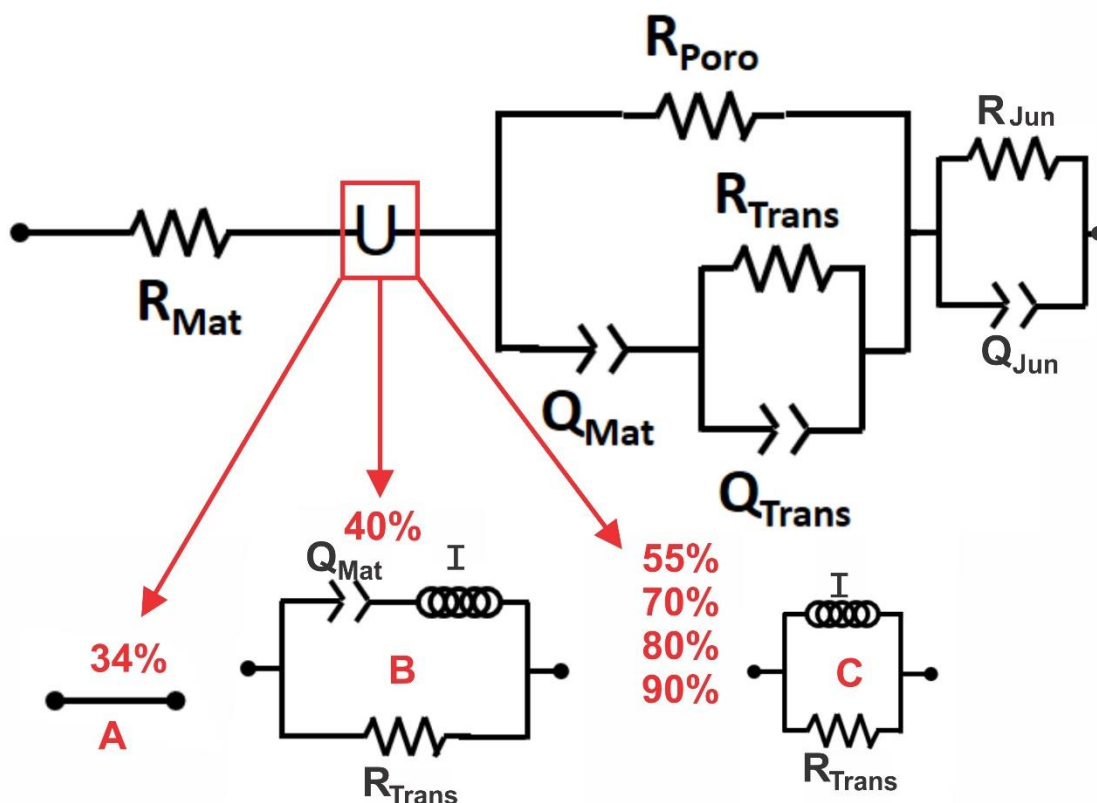
U.R	$\Omega \cdot \text{cm}$	S/cm
34	74175	1,35E-05
40	16737	1,24E-04
55	906,25	1,10E-03
70	237,5	4,21E-03
80	255	3,92E-03
90	117	8,55E-03

Fonte: Do autor

A resistividade diminuiu significativamente com o aumento do grau de hidratação, em especial, para as amostras de IPMC-Nafion® condicionadas em atmosferas com UR superiores à 55%. A condutividade do material aumentou significativamente entre amostras condicionadas em atmosferas de UR34% para amostras de UR55%.

Os dados da resposta elétrica do IPMC representados na Figura 14 foram ajustadas a um circuito equivalente proposto na Figura 15. Cada elemento do modelo é apresentado na Tabela 3 com sua respectiva legenda.

Figura 15 - Modelo de Impedância



Fonte: Do autor

Tabela 3 - Elementos e legendas do modelo de impedância

Nº	Elemento	Descrição
1	U	Elemento constante de fase
2	R_{Mat}	Resistividade do material, Nafion®
3	R_{Poros}	Resistência do poro
4	Q_{Trans}	Capacitância do transporte
5	R_{Trans}	Resistência do transporte de íons
6	Q_{Mat}	Capacitância do material
7	I	Indutância
8	Q_{Jun}	Capacitância da junção
9	R_{Jun}	Queda ôhmica da junção

Fonte: Do autor

O Nafion não é um material totalmente dielétrico, por isso incluiu-se o elemento 2 (R_{Mat}). O poro (de acordo com a morfologia descrita na seção 2.1.1) que contém íons apresenta uma condução eletrônica diferente do Nafion em si, por isso acrescentou-se o elemento 3 (R_{Poro}) para separar a contribuição deste na resposta elétrica. O elemento 4 (Q_{Trans}) trata-se da capacitância do transporte onde os íons se difundem em direções opostas e causam uma pseudo-capacitância. Esses íons também apresentam uma determinada dificuldade para se difundirem e essa dificuldade está representada pelo elemento 5 (R_{Trans}). Além disso, na configuração do IPMC, o Nafion entre os eletrodos de platina atuará como um dielétrico que está representado pelo elemento 6 (Q_{Mat}). A indutância foi considerada no modelo devido à condução das espécies iônicas e, portanto, foi incluído o elemento 7. Por fim, os eletrodos de platina têm uma certa resistência, enquanto o Nafion o possui uma resistência ainda maior. Essa diferença de resistências cria uma terceira resistência e uma terceira capacitância que ocorre na junção entre o Nafion e a platina. Isso causa uma queda de potencial quando se passa de uma interface para outra e por isso foram incluídos os elementos 8 (R_{Jun}) e 9 (Q_{Jun})

A resposta em impedância exibiu um tipo de resposta distribuída, possivelmente porque a amostra é finita em extensão. Elementos distribuídos, ou seja, aqueles que não podem ser considerados como um ponto no espaço, não podem ter sua impedância representada utilizando apenas uma combinação finita de elementos dentro do circuito. Por esta razão, um elemento de fase constante (*constant-phase element, CPE*) foi incluído para representar a impedância desses elementos distribuídos dada a variação do grau de hidratação da amostra [65] representado pelo elemento U destacado no modelo. Este foi substituído pelos elementos A, B e C conforme destacado na Figura 15 de acordo com a condição de hidratação da amostra.

As análises sugerem que o elemento U pode assumir diferentes configurações de acordo com o seu grau de hidratação, conforme apresentado na Figura 15 pelas letras A, B e C. Nas amostras mais secas NP34 foi utilizado o elemento A que está representado por um curto circuito. O modelo B que é composto por uma associação de um resistor em paralelo com uma indutância e uma capacitância foi utilizado para a amostra NP40. Por fim todas as demais condições de testes acima de 55% U.R.

foram ajustas pelo modelo C que se trata de uma associação em paralelo de uma indutância com um resistor. Os resistores, indutores, e capacitores são elementos passivos e estes respondem pela impedância de um circuito conectado a uma corrente alternada. Todavia, muitos sistemas físicos podem apresentar uma impedância característica ainda que não possuam elementos passivos discretos. A hipótese mais provável é que a mobilidade das espécies iônicas aumenta com o grau de hidratação. Com isso esses elementos podem ser influenciados pela variação do grau de hidratação e conseqüentemente na impedância do IPMC. A seguir cada configuração do elemento U é discutida considerando os elementos que sofrem variação com o grau de hidratação.

A configuração A é representada por um curto-circuito e não apresenta caráter capacitivo ou indutivo. Isso implica que, em condições de baixo grau de hidratação, o portador de carga majoritário são os elétrons que podem estar sofrendo influência da resistência do próprio material (R_{mat}), da junção ôhmica (R_{jun}), e capacitâncias inerentes a configuração típica de amostras de IPMC que possuem um material entre dois eletrodos (Q_{mat} , Q_{trans} e R_{trans}).

Na configuração B é observado um elemento capacitivo que pode ser explicado por Kikuchi et al. [66] que destaca que em condições de menores graus de hidratação, a difusão dos íons é um fator limitante devido à baixa condutividade do eletrólito em frequência $> 0,3$ Hz, enquanto que a $\geq 74\%$ de U.R. é $> 1,3$ Hz. Hirano [47] realizou testes semelhantes e constatou que é possível estimar que a diminuição da mobilidade iônica na fase polimérica de uma amostra de IPMC é mais expressiva em amostras condicionadas em atmosferas mais secas. Kikuchi et al. [66] observaram que nos menores graus de hidratação as impedâncias foram maiores. Em seu estudo ele condicionou as amostras nas umidades de 30% e 50% e investigou as características elétricas básicas do IPMC utilizando líquidos iônicos. Must et al. [16] também fez um estudo condicionando o IPMC em diferentes umidades. Ele constatou que em umidades altas há um aumento da velocidade de resposta do IPMC devido ao deslocamento do limite difusional para frequências mais altas.

No item C e B são observados a presença de indutores no modelo. Santoro [58] explica que indutâncias raramente são utilizadas, uma vez que nestes experimentos, as correntes envolvidas são de baixa intensidade, e os campos magnéticos podem ser desprezados. No entanto um caráter tipicamente indutivo foi observado em amostras mais hidratadas que estão representadas pelas configurações B e C. De modo geral, quando o material é submetido a uma tensão elétrica oscilatório com frequências específicas, somente os portadores com maior mobilidade conseguem migrar em fase com o sinal de referência. Em outras palavras, estes portadores de carga conseguem migrar de uma face para outra, em um tempo característico igual ou menor que o período do campo oscilatório. Já os portadores com menor mobilidade, não dispõem deste intervalo de tempo relativamente longo para migrar entre as extremidades. Isso implica que em umidades altas, há o aumento a mobilidade dos íons, o que acarreta o aumento da corrente iônica[16,47,53,56]. Portanto, indutores podem representar bem a mobilidade das espécies iônicas visto que sua impedância, especificamente a sua reatância, é menor em baixas frequências.

Além desses fatores, a resposta elétrica global do IPMC é influenciada por diversos processos microscópicos. Dentre esses fenômenos destaca-se o transporte de íons [67]. Conforme representado pela Figura 4 na seção 2.2 há dois mecanismos de transporte responsáveis pela condutividade do Nafion®. Uma vez que esses mecanismos podem mudar de acordo com o grau de hidratação, é possível que estes influenciaram a resposta elétrica do IPMC. Conforme apresentado anteriormente, constatou-se três comportamentos distintos das amostras. Dessa forma, as configurações que compõe o elemento U da Figura 15 podem ter apresentado mudanças no comportamento devido à alteração dos mecanismos de transporte. Portanto devido à existência de mecanismos distintos relacionados ao transporte iônico ao longo da fase de Nafion®, a parcela de contribuição de cada mecanismo pode variar de acordo com a condição de hidratação membrana. Quando a membrana está desidratada, o mecanismo de transporte muda da difusão estrutural para a difusão veicular [26] e quando o grau de hidratação é alto, mais expressivo será o mecanismo de Grotthus. [35]–[37]. Este é um fator que também pode contribuir para a impedância do IPMC quando se leva em consideração a morfologia descrita na seção 2.1. Em alguns casos, os cátions perdem sua camada mais próxima de

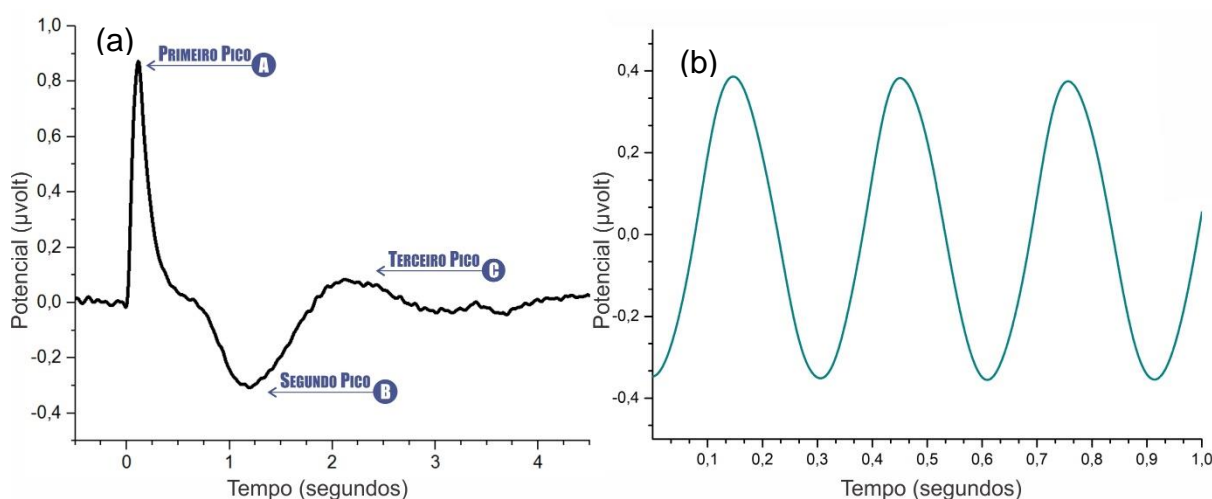
moléculas de hidratação. Então essas espécies móveis podem se aproximar da superfície do eletrodo e interagir com este. Esse fenômeno é denominado de adsorção seletiva de íons na superfície do eletrodo [73]–[75], o qual as forças de Van der Waals e ligações químicas influenciam na adsorção.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROMECCÂNICA

4.3.1 Resposta eletromecânica típica

A influência da amplitude de deformação aplicada, e do grau de hidratação da amostra, sobre a resposta eletromecânica foram investigadas. A Figura 16 apresenta uma típica resposta eletromecânica (de acordo com os resultados deste trabalho) do IPMC-Nafion® ao ser deformada (a) em degrau e (b) em regime oscilatório.

Figura 16 - Típica resposta eletromecânica de um IPMC sob o estímulo em forma de (a) degrau e (b) oscilatório



Fonte: Do autor

Na Figura 16(a), durante o intervalo de -0,5 e 0 segundos, em que o atuador permaneceu imóvel, verificou-se que não houve a produção de sinais elétricos significativos provindos da amostra. Apenas um ruído característico do sistema com amplitude não expressiva para a realização do experimento foi observado neste intervalo. Após o acionamento do atuador para deformações em degrau, foi observado tipicamente em todas as amostras um aumento abrupto da tensão elétrica até atingir o primeiro pico, representado pelo destaque A na Figura 16(a). Em seguida ocorreu um decréscimo também abrupto até aproximadamente o valor inicial e se manteve por um determinado intervalo cuja duração dependeu das condições de teste. Na sequência, foi observado que a amostra produziu um segundo pico, representado pelo destaque B na Figura 16(a). Esse pico apresentou valores negativos de tensão de menor intensidade e mais suave que o primeiro. Por fim, a amostra produziu um terceiro pico, conforme destaque C na Figura 16(a), seguido de sua estabilização em

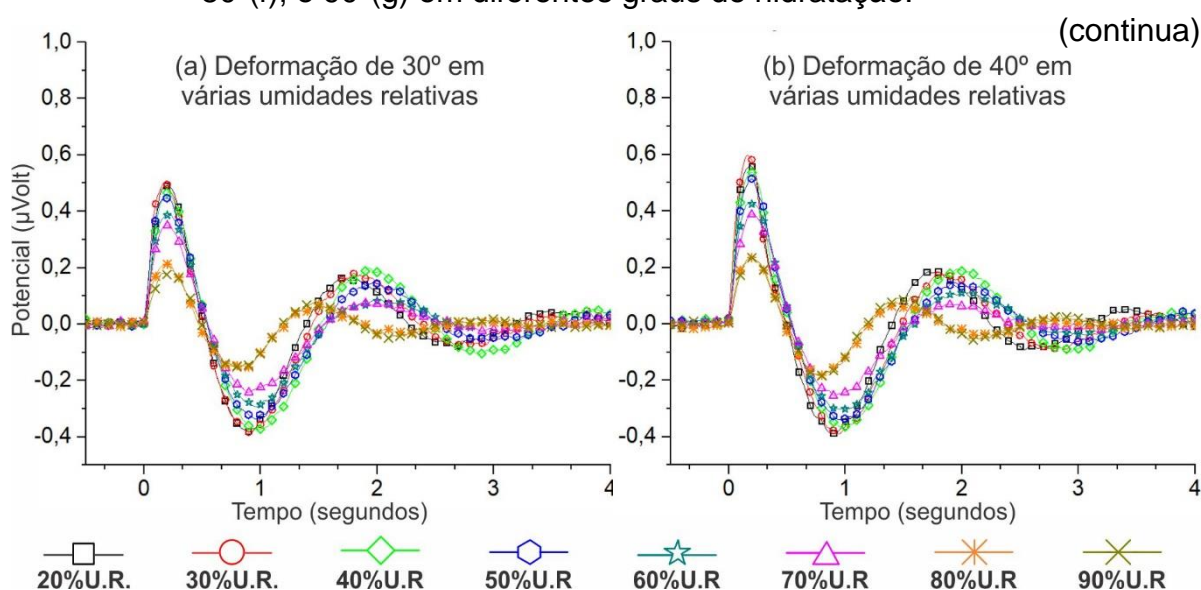
torno do nível inicial. Em resumo, o sinal elétrico produzido apresentou um comportamento tipicamente de segunda ordem sub-amortecido com tempos característicos diferentes para cada condição de hidratação testada.

Na Figura 16 (b) o atuador foi programado para causar uma deformação de 90° graus no IPMC e voltar a sua posição inicial em seguida. O atuador foi acionado no instante de 0 segundos e o sinal elétrico foi medido. Foi observado tipicamente em todas as amostras um sinal senoidal. A amplitude do sinal e o comprimento da onda variaram para cada condição de teste.

4.3.2 Resposta eletromecânica das amostras de IPMC-Nafion® deformadas em degrau

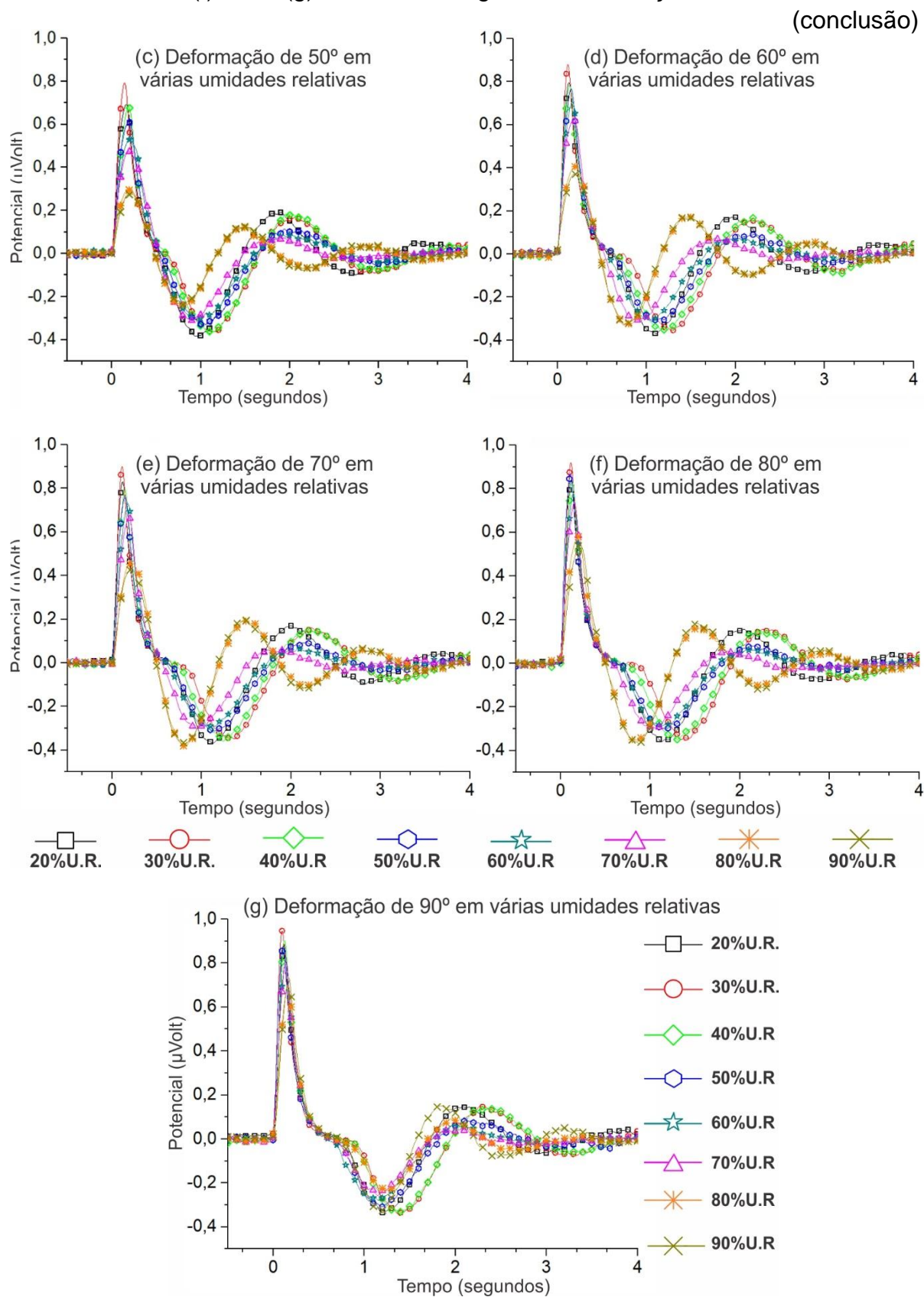
A seguir estão apresentadas as respostas eletromecânicas de um IPMC-Nafion® estimuladas com deformações em degrau com diferentes amplitudes e condicionadas em diferentes graus de hidratação. Cada gráfico da Figura 17 representa a resposta eletromecânica, apresentada na forma do potencial elétrico produzido em função do tempo, de uma amostra que sofreu uma deformação com amplitude específica e condicionada em diferentes graus de hidratação.

Figura 17 - Resposta eletromecânica gerada pelo IPMC depois de deformado mecanicamente nas amplitudes de 30°(a), 40°(b), 50°(c), 60°(d), 70°(e), 80°(f), e 90°(g) em diferentes graus de hidratação.



Fonte: Do autor

Figura 17 - Resposta eletromecânica gerada pelo IPMC depois de deformado mecanicamente nas amplitudes de 30°(a), 40°(b), 50°(c), 60°(d), 70°(e), 80°(f), e 90°(g) em diferentes graus de hidratação.



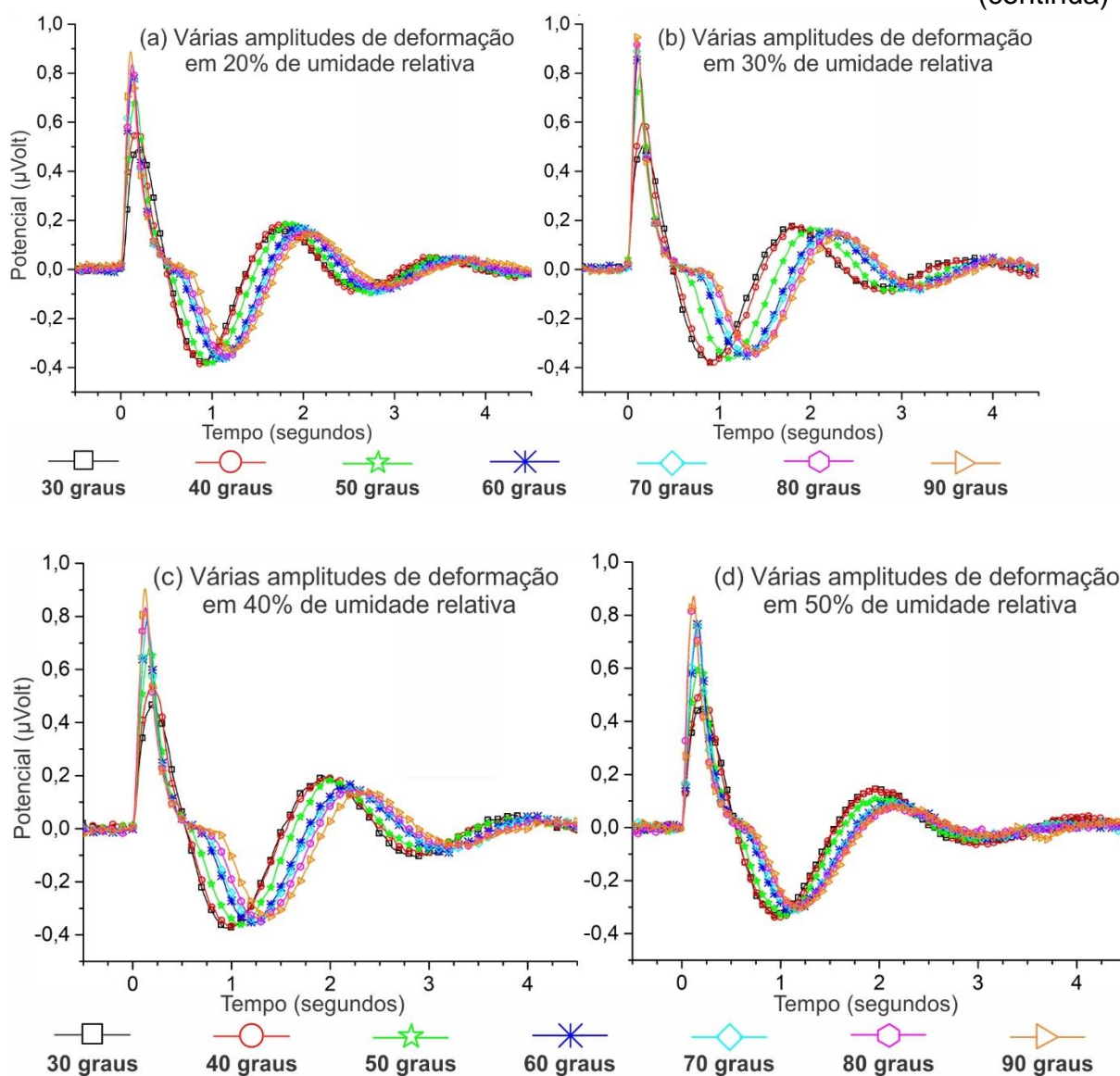
Fonte: Do autor

Vale ressaltar que os símbolos das Figuras 17 e 18 são meramente representativos para a diferenciação das curvas, uma vez que a apresentação de todos os pontos experimentais impossibilitaria a visualização dos gráficos.

Como estratégia para facilitar a discussão a seguir, os mesmos resultados da Figura 17 foram apresentados de forma diferente. Cada gráfico da Figura 18 apresenta a resposta eletromecânica de uma amostra condicionada em um grau de hidratação específico deformadas em diferentes amplitudes.

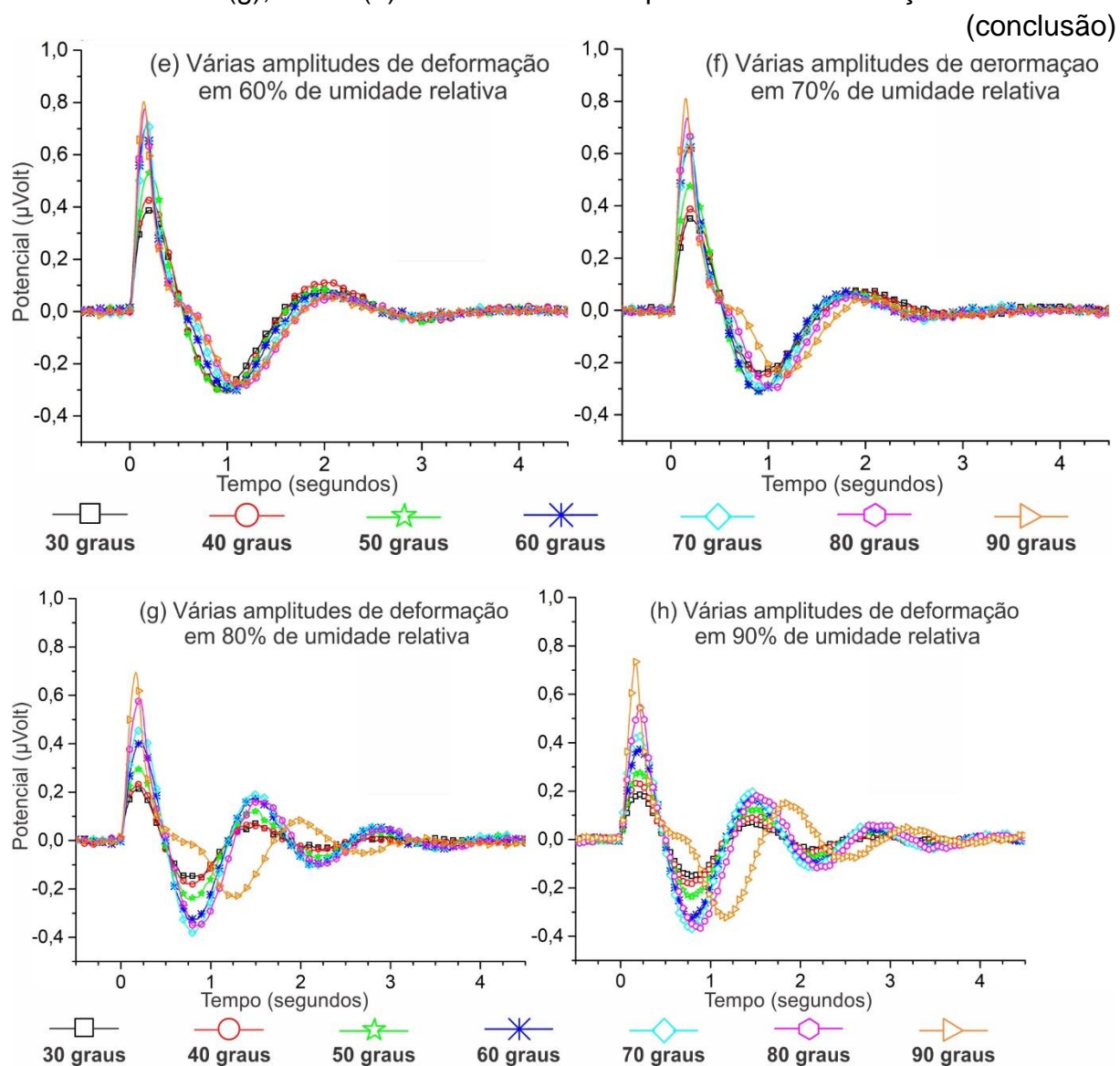
Figura 18 - Resposta eletromecânica gerada pelo IPMC depois de condicionado nas umidades relativas de 20%(a), 30%(b), 40%(c), 50%(d), 60%(e), 70%(f), 80%(g), e 90%(h) com diferentes amplitudes de deformação.

(continua)



Fonte: Do autor

Figura 18 - Resposta eletromecânica gerada pelo IPMC depois de condicionado nas umidades relativas de 20%(a), 30%(b), 40%(c), 50%(d), 60%(e), 70%(f), 80%(g), e 90%(h) com diferentes amplitudes de deformação.

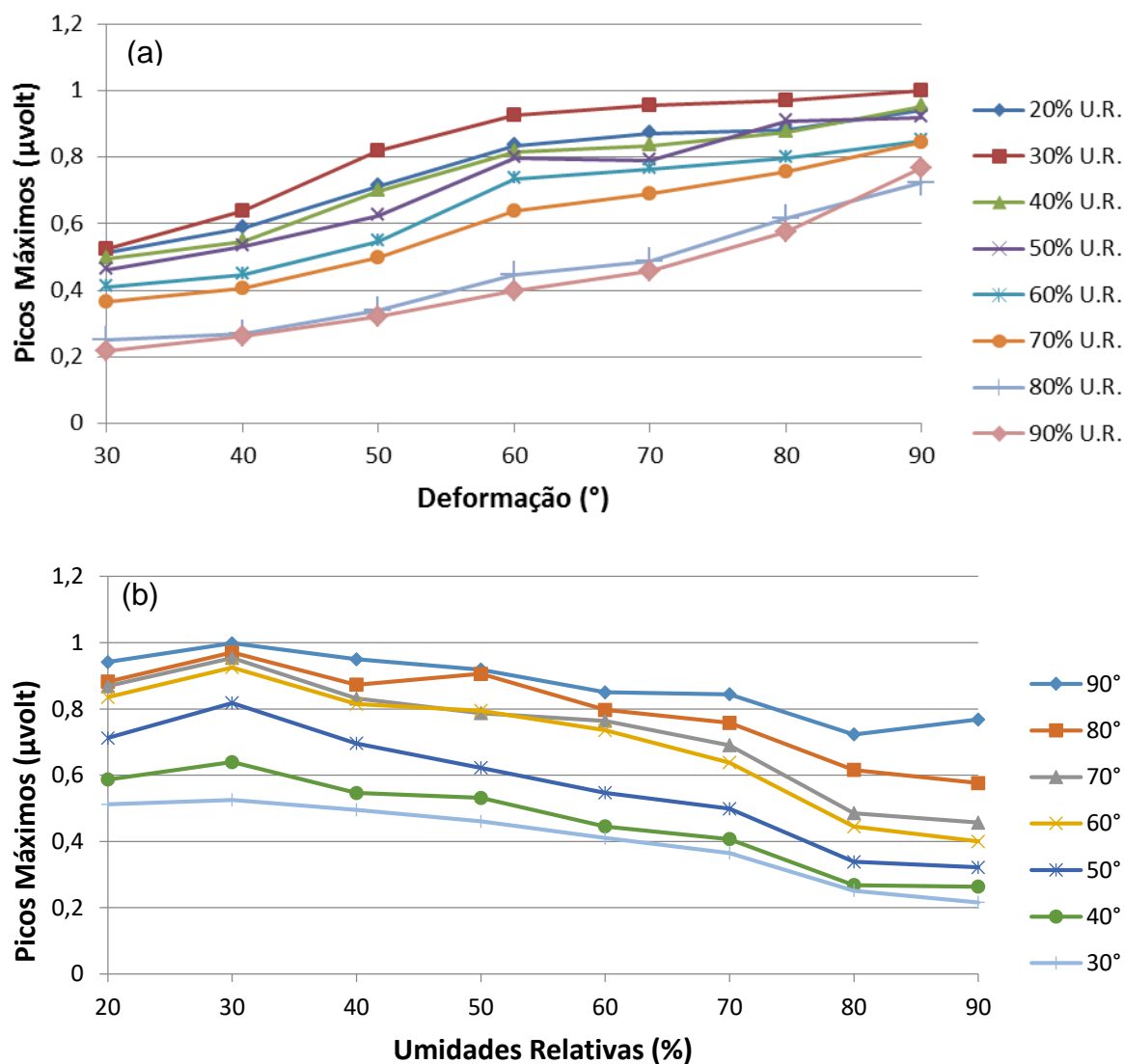


Fonte: Do autor

4.3.3 Influência da amplitude do estímulo mecânico e do grau de hidratação sobre a intensidade do primeiro pico

Os valores máximos dos primeiros picos estão representados em função da deformação para amostras de IPMC-Nafion® condicionadas em diferentes graus de hidratação na Figura 19(a) e em função do grau de hidratação para amostras deformadas com diferentes amplitudes na Figura 19(b)

Figura 19 - Potenciais elétricos máximos do primeiro pico gerados pela amostra de IPMC em função da deformação (a) e em função da umidade (b).



Fonte: Do autor

A relação entre as curvas e seu respectivo comportamento foram analisadas por meio de uma ferramenta estatística denominada matriz de correlação apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Matriz de correlações entre várias (a) deformações e (b) umidades dos picos máximos

(a) Correlação entre várias deformações							
	90°	80°	70°	60°	50°	40°	30°
90°	1	0,96	0,96	0,96	0,98	0,98	0,96
80°	0,96	1	0,98	0,99	0,97	0,98	0,98
70°	0,96	0,98	1	1,00	0,99	0,99	0,99
60°	0,96	0,99	1,00	1	0,98	0,99	0,99
50°	0,98	0,97	0,99	0,98	1	0,99	0,98
40°	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	1	0,99
30°	0,96	0,98	0,99	0,99	0,98	0,99	1

(b) Correlação entre várias umidades								
	20% U.R.	30% U.R.	40% U.R.	50% U.R.	60% U.R.	70% U.R.	80% U.R.	90% U.R.
20% U.R.	1	0,99	1,00	0,98	0,99	0,98	0,92	0,89
30% U.R.	0,99	1	0,98	0,96	0,96	0,94	0,87	0,83
40% U.R.	1,00	0,98	1	0,98	0,99	0,98	0,94	0,91
50% U.R.	0,98	0,96	0,98	1	0,99	0,99	0,96	0,92
60% U.R.	0,99	0,96	0,99	0,99	1	0,99	0,94	0,90
70% U.R.	0,98	0,94	0,98	0,99	0,99	1	0,98	0,96
80% U.R.	0,92	0,87	0,94	0,96	0,94	0,98	1	0,99
90% U.R.	0,89	0,83	0,91	0,92	0,90	0,96	0,99	1

Fonte: Do autor

Uma análise simultânea entre as variáveis, através dos coeficientes de Pearson foi realizada. Especificamente, observou-se que há uma significativa correlação positiva (acima de 0,96) entre todas deformações e umidades. Fato comprovado pelos p-valor que foram todos menores que o nível de significância adotado de 5%. Através dessa ferramenta é possível perceber que as variáveis em estudo possuem associação entre si, sendo esta ainda, positiva.

O p-valor ser menor ou igual ao nível de significância α pré-determinado significa que há correlação significativa entre as variáveis. Caso contrário, não haveria associação entre elas. É possível perceber que as variáveis em estudo possuem associação entre si, sendo esta ainda, positiva. Desta forma, o aumento da tensão do primeiro pico está correlacionado com o aumento da deformação. Também há correlação entre a diminuição dos picos máximos de tensão com o aumento da umidade.

Na Figura 19 (a) de forma geral, observou-se que a intensidade do primeiro pico de tensão aumentou com a amplitude de deformação, independentemente do grau de hidratação da amostra. As amostras NP80 e NP90 apresentaram uma relação aparentemente linear entre estes dois parâmetros. As amostras NP50, NP60 e NP70 apresentaram um aumento mais intenso por volta das deformações entre 50° e 60°. Por fim, as amostras NP20, NP30 e NP40 apresentaram um comportamento crescente até deformações de 60° e não apresentaram um aumento significativo para deformações superiores a este valor.

Na Figura 19(b) ficou evidente que a intensidade do primeiro pico de tensão diminuiu com o aumento da umidade, com exceção do intervalo entre 20% e 30% de UR. O comportamento da amostra NP80 e NP90 não apresentaram diferenças expressivas, assim com as amostras NP20, NP30 e NP40. As curvas das amostras NP40, NP50, NP60 e NP70 apresentaram um aumento de tensão gradativo moderado de intensidade entre 30° e 60° de deformação, seguido de uma mudança de inflexão expressiva a partir deste ponto.

Na Figura 19(a), observou-se que os valores dos primeiros picos de tensão da amostra NP20 foram ligeiramente menores que os da amostra NP30. É possível que a diminuição do grau de hidratação tenha reduzido a mobilidade dos íons sem alterar significativamente a impedância do material. Em seguida, nas amostras NP40, NP50, NP60 e NP70 apresentaram um comportamento muito semelhante. Por fim, as curvas das amostras NP80 e NP90 são semelhantes entre si e consideravelmente diferentes das demais. Nos ensaios elétricos, apresentados na seção 4.2, apresentaram variações de impedância nas mesmas faixas de grau de hidratação apresentados nestes ensaios eletromecânicos. Conforme já discutido na seção 4.2, esta mudança de comportamento pode ser atribuída a mudanças nos mecanismos de mobilidade iônica na fase polimérica em função de seu grau de hidratação. Além disso, de acordo com Gebel et al.[68], em baixos graus de hidratação, o espaçamento dos canais ionoméricos descritos na Fig. 3 diminui, dificultando o transporte de íons por estas vias. As referências [32,32,69,70] afirmam que tanto a condução veicular como a condução estrutural dependem de uma quantidade significativa de água. Ao desidratar a fase polimérica, a ocorrência destes mecanismos pode estar diminuindo acarretando na redução da mobilidade iônica.

O sinal elétrico observado nas amostras NP80 e NP90 apresentados na Fig. 19(a), apresentaram um comportamento diferente das demais amostras. As curvas destas amostras apresentaram menores amplitudes nitidamente. Os comportamentos eletromecânicos dessas duas amostras também estão demonstrados na Fig. 18(g) e Fig. 18(h). Um deslocamento expressivo no tempo característico do segundo pico destas amostras pode ser observado. Uma hipótese para este comportamento, é que matriz polimérica sofreu um fenômeno de plastificação em altas umidades. Isso pode ocorrer de acordo com a morfologia das micelas invertidas descritas na seção 2.1.1 onde os aglomerados iônicos que se expandem em resposta a uma maior quantidade de água. O modelo morfológico *core-shell* descrito na seção 2.1.2, também corrobora com este fenômeno, pois o espaçamento basal do core pode ser alterado em razão do aumento do grau de hidratação. Este aumento de espaço preenchido predominantemente por água pode estar facilitando esta plastificação, em especial, através do escorregamento entre as micelas.

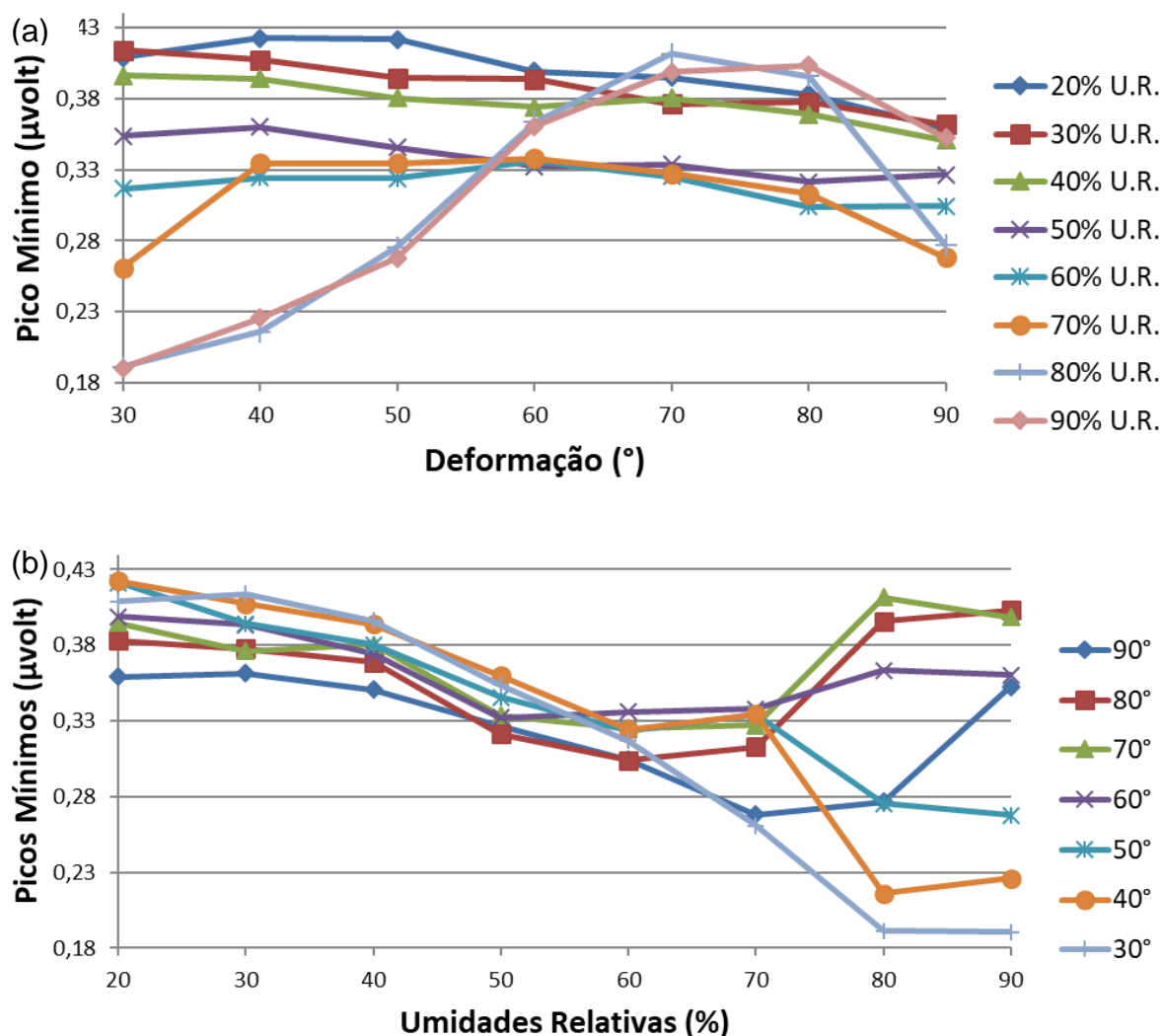
Algo semelhante foi reportado por Yeo e Eisenberg [71] ao observar que, mesmo em pequenas quantidades de água, a velocidade de relaxação no Nafion® aumenta. Satterfield e Benziger [72] realizaram experimentos de estresse em tração-tensão no Nafion® de 23-100°C a 0-100% de umidade relativa. Seu estudo concluiu que o módulo de elasticidade do Nafion® diminui com o aumento da quantidade da água. Observações semelhantes foram feitas por Majsztrik et al. [73], onde desenvolveram um aparelho para medir a recuperação de tensões e de deformação em um aparelho ambientalmente controlado. Seus resultados mostraram que o Nafion® exibe um comportamento plastificado quando hidratado em temperaturas ambiente. O fenômeno relatado por Bauer et al.[42], que a maior umidade aparentemente induz um efeito anti-plastificante no Nafion® N117 não foi observada durante este estudo. Por essa razão, é plausível que as propriedades mecânicas foram alteradas pela plastificação da matriz polimérica em condições altas de umidade.

Ademais na Figura 19(b), observou-se que as intensidades dos primeiros picos das amostras mais hidratadas foram nitidamente menores, enquanto as intensidades destes picos foram maiores para amostras mais secas. Embora o aumento do grau de hidratação tenha provocado um aumento da condutividade iônica, a impedância do material diminuiu expressivamente, conforme apresentado na seção 4.2. Consequentemente, como a parcela de contribuição da diminuição da impedância é possivelmente maior, a amplitude da tensão elétrica relacionada ao primeiro pico da resposta eletromecânica diminui para as amostras mais hidratadas. As principais referências que descrevem os mecanismos responsáveis pelo comportamento eletromecânico de IPMC's [7,34,41,47,74,75] explicam como o aumento da intensidade do estímulo mecânico sobre uma amostra mantida em uma única condição de hidratação provoca o aumento da magnitude da resposta elétrica. O IPMC quando dobrado cria uma região de compressão em uma de suas faces, e uma de tração na superfície oposta [66,74,76–78]. Desta maneira, quanto maior o estímulo mecânico maior será o gradiente de pressão entre as faces, forçando os cátions a se movimentarem com maior intensidade. Também, ao manter o grau de hidratação constante, a impedância da fase polimérica, assim como a mobilidade das espécies iônicas se mantiveram constante conforme constatado na seção 4.2, e também nas referências [16,47,53,66]. Portanto, ao dobrar uma amostra de IPMC com ângulos maiores, entende-se que uma quantidade maior de íons foi deslocada aumentando a magnitude da corrente iônica. Consequentemente, visto que a impedância do material se manteve constante, o valor do primeiro pico de tensão elétrica gerado pela amostra aumenta proporcionalmente ao aumento da corrente iônica causada por este movimento de dobramento das amostras.

4.3.4 Influência da amplitude do estímulo mecânico e do grau de hidratação sobre a intensidade do segundo pico

A Figura 20 apresenta apenas o módulo de intensidade do segundo pico em função da deformação de amostras de IPMC-Nafion® condicionadas com diferentes graus de hidratação.

Figura 20 - Potenciais elétricos mínimos do segundo pico gerados pela amostra de IPMC em função da deformação (a) e em função da umidade (b).



Fonte: Do autor

A Figura 20 (a) demonstra que as curvas das amostras NP80 e NP90 apresentaram um aumento mais suave de 30° a 50° de deformação, um aumento mais intenso até 70° de deformação e por fim um decaimento brusco de 80° a 90°. Esse comportamento pode ser identificado como uma tendência exponencial. A amostra NP70 apresentou um comportamento inicial e final semelhante com as curvas anteriores, a diferença consiste que em após 40° ficou caracterizado um decréscimo linear. As curvas das amostras de NP30, NP40, NP50 e NP60 ficaram caracterizadas como um modelo linear. A curva da amostra NP20 também apresentou um singelo aumento do pico no intervalo das deformações de 30° a 40°, todavia após 50° os picos decaíram linearmente. Na Figura 20 (b) fica caracterizado um padrão entre as curvas das amostras de NP20 a NP70, onde os valores dos picos aumentam gradativamente

aproximando-se de um modelo linear. E as amostras NP80 e NP90 apresentaram um comportamento disparadamente antagônicos.

Como apresentado na seção 4.3.2, também foi feita uma análise estatística para verificar a correlação entre as variáveis estudadas conforme apresentado na Tabela 5. Apesar de graficamente os valores das amostras NP80 e NP90 serem muito diferentes em seu comportamento, observou-se que há uma correlação positiva (acima de 0,83) entre todas deformações e umidades. Fato comprovado pelos p-valor que foram todos menores que o nível de significância adotado de 5%. Através dessa ferramenta é possível perceber que as variáveis em estudo possuem associação entre si, sendo esta ainda, positiva.

Tabela 5 - Matriz de correlações entre várias (a) deformações e (b) umidades dos picos mínimos

Correlação entre várias deformações							
	90°	80°	70°	60°	50°	40°	30°
90°	1	0,47	0,37	0,66	0,53	0,49	0,60
80°	0,47	1	0,98	0,74	-0,08	-0,25	-0,16
70°	0,37	0,98	1	0,72	-0,09	-0,27	-0,18
60°	0,66	0,74	0,72	1	0,57	0,41	0,46
50°	0,53	-0,08	-0,09	0,57	1	0,98	0,95
40°	0,49	-0,25	-0,27	0,41	0,98	1	0,97
30°	0,60	-0,16	-0,18	0,46	0,95	0,97	1

Correlação entre várias umidades								
	20% U.R.	30% U.R.	40% U.R.	50% U.R.	60% U.R.	70% U.R.	80% U.R.	90% U.R.
20% U.R.	1	0,86	0,88	0,83	0,64	0,50	-0,40	-0,67
30% U.R.	0,86	1	0,91	0,86	0,49	0,10	-0,62	-0,83
40% U.R.	0,88	0,91	1	0,85	0,50	0,20	-0,44	-0,70
50% U.R.	0,83	0,86	0,85	1	0,41	0,05	-0,79	-0,92
60% U.R.	0,64	0,49	0,50	0,41	1	0,65	0,05	-0,17
70% U.R.	0,50	0,10	0,20	0,05	0,65	1	0,44	0,25
80% U.R.	-0,40	-0,62	-0,44	-0,79	0,05	0,44	1	0,94
90% U.R.	-0,67	-0,83	-0,70	-0,92	-0,17	0,25	0,94	1

Fonte: Do autor

A inversão de potencial observada após o primeiro pico é estudada como o fenômeno de relaxação reversa, ou do inglês *back relaxation* [79,80]. Os modelos mais aceitos descrevem que os cátions, devido às forças atrativas dos sítios aniônicos, se reorientam em direção a estes sítios após seu deslocamento responsável pelo primeiro pico de tensão elétrica. O movimento de volta dos íons positivos à sua posição inicial gera uma pequena corrente iônica, no sentido inverso, a qual produz um sinal de magnitude negativa, aqui representada pelo segundo pico [37,81]. Além disso, a relaxação reversa também pode ser atribuída ao efeito de recuperação da componente elástica da matriz polimérica que é descrita por um modelo visco-elástico [79,82].

É possível explicar esses picos, após a relaxação reversa se considerar que a difusão reversa tanto das moléculas de água e dos cátions podem ocorrer simultaneamente. Os cátions são atraídos pelo cátodo quando uma deformação é imposta sobre a fase polimérica. Assume-se que a quantidade de moléculas de água que o cátion transporta depende da mobilidade da migração catiônica, que varia com a intensidade da deformação conforme explicado na seção 4.3.2.

Assim, os cátions são capazes de transportar uma quantidade maior de moléculas de água quando a mobilidade de migração catiônica é menor. Então, os cátions se movimentam em direção a um dos eletrodos. E, devido às forças atrativas dos sítios aniônicos, os cátions se reorientam em direção a estes sítios. Portanto, a quantidade de moléculas de água arrastadas pelos cátions durante o processo de relaxação reversa é maior que a quantidade de moléculas de água arrastada pelos cátions que migraram subitamente nos instantes iniciais. Esses fatos podem explicar porque são gerados os picos negativos, e logo em seguida outro pico positivo. Por fim, após alguns instantes, as moléculas de água que foram arrastadas em direção ao ânodo irão se soltar dos cátions e se difundirem para uma posição de equilíbrio sentido ao cátodo. Essa observação pode ser explicada por Zhu et al. [18], que descreve que as espécies iônicas retornam ao seu estado antes da deformação mecânica para equilibrar os sítios iônicos.

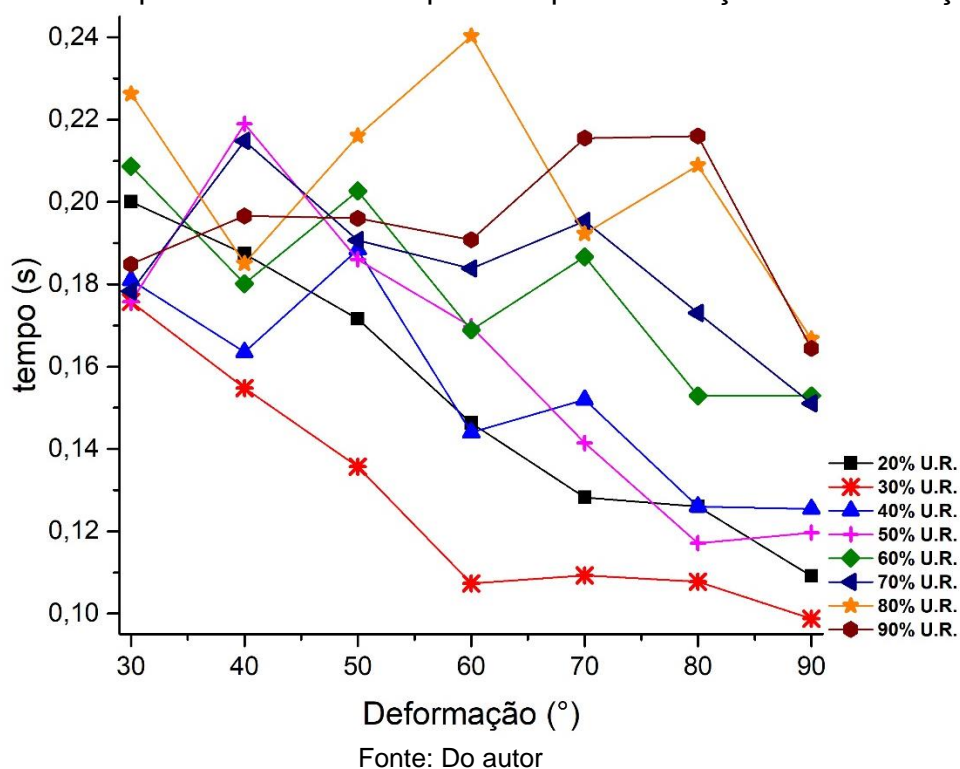
O comportamento das amostras observados na Figura 20(a) indicam que as amostras NP20, NP30 e NP40 formam um agrupamento entre suas curvas; NP50, NP60 e NP70 outro grupo com comportamento semelhante e as amostras NP80 e NP90 destacando-se com um comportamento diferente das demais e muito parecidos entre si. Esse comportamento pode ser devido a variação da mobilidade dos cátions durante a relaxação reversa. A mobilidade catiônica é diferente de acordo com os mecanismos de condução [83]. Anteriormente discutido na seção 4.2 e de acordo representação esquemática da Figura 4, a difusão estrutural é mais lenta do que a difusão veicular [32,64,69,70,84]. Isto pode explicar o comportamento distinto das curvas da amostra NP80 e NP90. Então, o padrão observado nas demais amostras pode indicar que nessas faixas de umidade, o material apresenta um mecanismo de condução misto. Apesar das amostras não terem sofrido nenhuma deformação mecânica durante a formação deste segundo pico, é possível que tenha ocorrido a relaxação reversa da matriz polimérica. Esse fator pode explicar a falta de uma relação direta da amplitude da deformação com a magnitude do sinal eletromecânico.

Na Fig. 20(b) as amostras NP80 e NP90 apresentam um ponto de inflexão expressivo que ocorre nessas amostras independente da amplitude de deformação. Na seção 4.3.3 que estudou os fenômenos relativos ao primeiro pico, as mesmas amostras também apresentaram um comportamento atípico das demais. Neste caso foi discutido que o fenômeno de plastificação influencia diretamente nas propriedades mecânicas do IPMC. Uma vez que o ponto de mudança no padrão de comportamento de todas amostras acontece em condições de maior hidratação, é possível que um mecanismo de relaxamento aconteça no Nafion®. Em consequência disso seu comportamento eletromecânico é alterado tanto no primeiro pico quanto no segundo.

4.3.5 Influência da amplitude do estímulo mecânico e do grau de hidratação sobre os tempos característicos

Por uma questão de ausência de uma padronização de nomenclatura devido a reduzida quantidade de trabalhos voltados a este tipo de caracterização, o tempo para atingir o ápice do primeiro pico ficou denominado como tempo característico do primeiro pico (τ_1), e o para atingir o segundo pico como tempo característico do segundo pico (τ_2). A Figura 21 apresenta os valores dos tempos característico do primeiro pico (τ_1) em função da deformação de amostras de IPMC-Nafion® condicionadas com diferentes graus de hidratação.

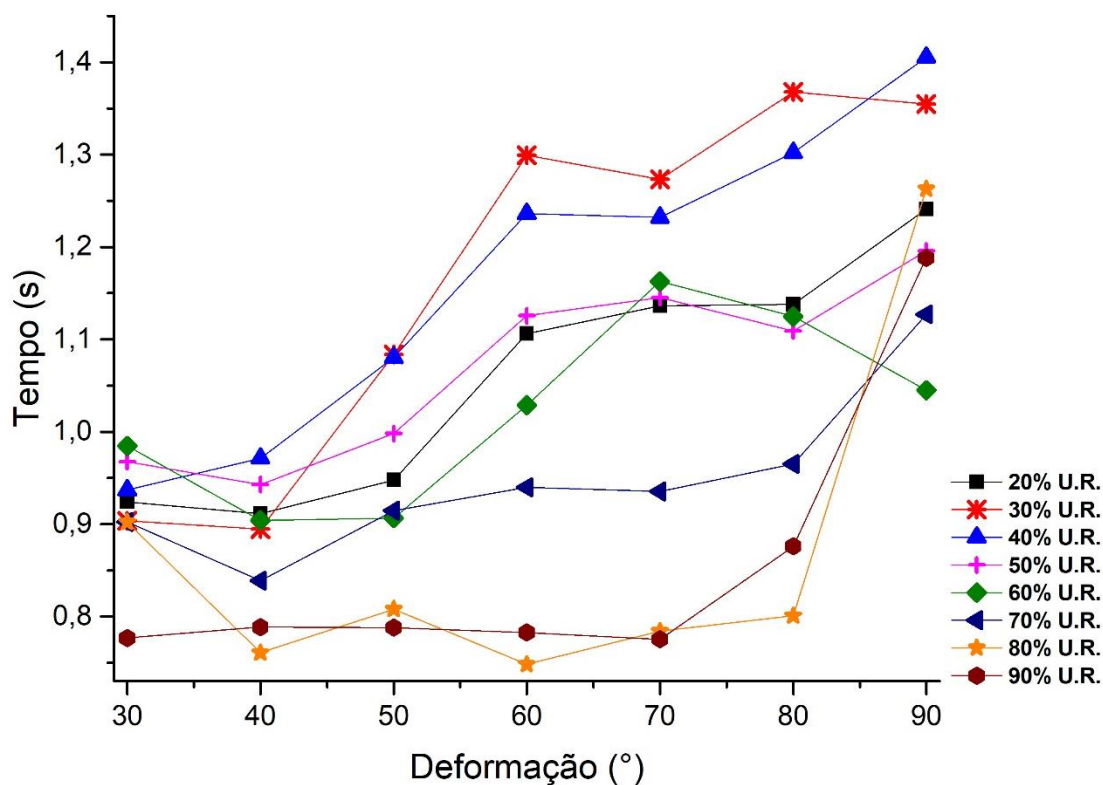
Figura 21 - Tempo característico do primeiro pico em função da deformação



Os valores de τ_1 de forma geral diminuíram com o aumento da amplitude de deformação, isso ficou mais nítido para as amostras NP20, NP30, NP40 e NP50, enquanto as demais amostras não apresentaram um comportamento definido. Além disso, embora não apresente um padrão definido, é possível observar que os tempos característicos das amostras mais hidratadas tendem a serem maiores que as mais secas. No entanto, a diferença entre os tempos característicos do primeiro pico é muito pequena não sendo possível propor algum fenômeno ou mecanismo eletromecânico.

A Figura 22 apresenta apenas o tempo característico do segundo pico τ_2 em função da deformação de amostras de IPMC-Nafion® condicionadas com diferentes graus de hidratação.

Figura 22 - Tempo característico do segundo pico em função da deformação



Fonte: Do autor

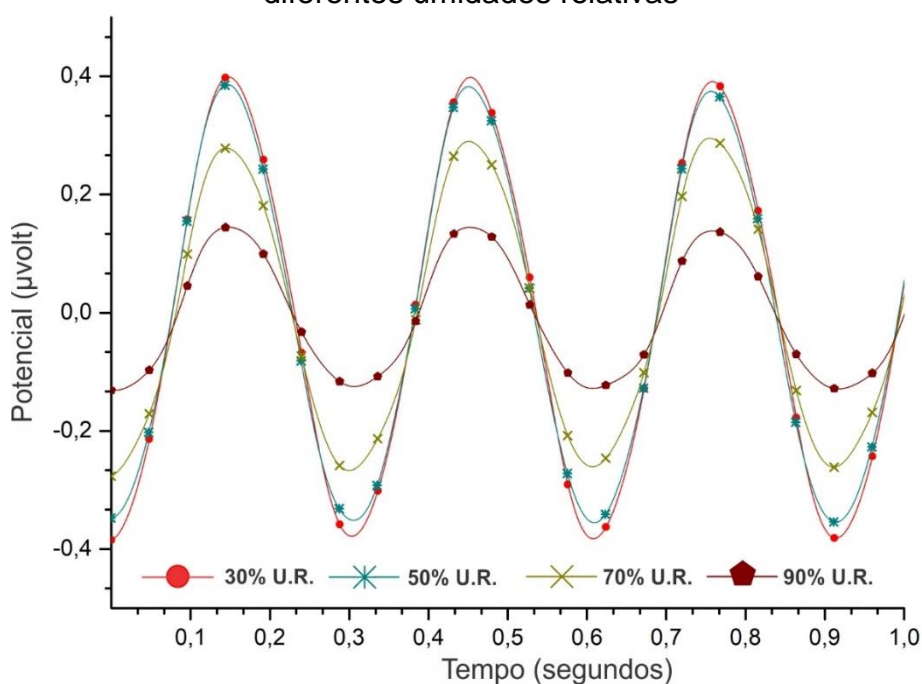
De forma geral, o valor de τ_2 apresentou uma tendência em aumentar em função da amplitude da deformação imposta às amostras. Além disso, τ_2 das amostras mais hidratadas mostraram-se menores, porém sem um padrão definido.

Estas constatações podem estar relacionadas ao fenômeno de que quanto maior a deformação imposta, maior será a quantidade de cargas transportadas. Então, quando maiores amplitudes de deformações foram impostas sobre a membrana, os cátions migraram para a região catódica em maior número. Assim os domínios hidrofílicos localizados nas duas regiões sofrem mudanças opostas na morfologia. Esse comportamento corrobora com o modelo eletromecânico proposto por Nemat-Nasser[41] que conjectura que movimentos de dobramento provêm de variações morfológicas dos domínios hidrofílicos em resposta a redistribuição catiônica ao longo da membrana polimérica.

4.3.6 Estudo da influência da deformação oscilatória sob diferentes umidades relativas.

Os testes eletromecânicos com o estímulo em degrau demonstraram que a resposta do sinal elétrico gerado é fortemente influenciada pela condição físico-química do Nafion® e pela taxa de deformação imposta sobre o material. A resposta eletromecânica do IPMC foi investigada também com o estímulo oscilatório para validar essas hipóteses. Inicialmente os testes foram realizados com os mesmos parâmetros do estímulo em degrau. No entanto, ao utilizar a mesma velocidade do teste anterior de 37ms para dobrar o material em 90°, não foi observado um sinal significativo. Por isso o parâmetro de velocidade foi reduzido pela metade a fim de fornecer um tempo maior para que as espécies catiônicas pudessem migrar pelo material. A Figura 23 apresenta o sinal elétrico gerado pelo estímulo oscilatório do IPMC-Nafion® com diferentes umidades relativas. Os símbolos desta figura são meramente representativos para a diferenciação e comparação das curvas, uma vez que a apresentação de todos os pontos experimentais impossibilitaria a visualização.

Figura 23 - Resposta eletromecânica de um IPMC sob o estímulo oscilatório com diferentes umidades relativas



Fonte: Do autor

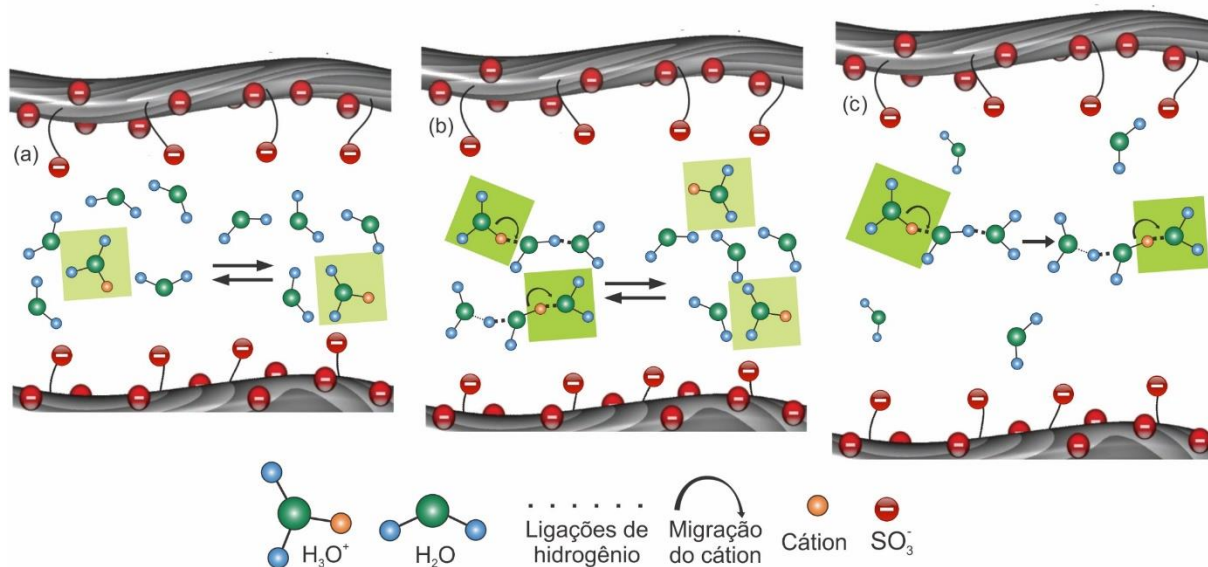
O sinal eletromecânico gerado com este estímulo exibiu um comportamento repetitivo, ou seja, a cada intervalo de tempo de um ciclo, o sinal retorna a condição inicial. Qualquer defasagem de tempo entre o pico positivo e negativo não foi observada. Como também os valores de tensão máxima e mínima observados não apresentaram variação significativa. Uma hipótese discutida na seção 4.3.4 que conjectura que um possível retardo pode ser ocasionado pela relaxação reversa não foi observado em nenhuma das amostras testadas. Isso se deve ao fato do estímulo oscilatório ser contínuo e não dar tempo para que ocorra a recuperação da matriz polimérica. Contudo a hipótese da difusão reversa, também discutida na seção 4.3.4 é válida para o entendimento do vale negativo observado no sinal eletromecânico [86].

As amostras mais secas foram as que apresentaram as maiores amplitudes de sinal. A amostra NP90 foi a que apresentou uma amplitude de sinal nitidamente menor do que as demais. De modo geral, esses resultados seguem a mesma tendência discutida na seção 4.3.3. Ou seja, as amostras com o menor grau de hidratação apresentaram as maiores amplitudes de sinal. Essa constatação valida os resultados obtidos em forma de degrau pois com um método diferente, observou-se o mesmo comportamento.

4.3.7 Modelo de condução iônica em função da umidade relativa.

Neste trabalho não foi proposto um modelo matemático que contemple os parâmetros de taxa de deformação e grau de hidratação. A modelagem matemática do sinal requer uma análise mais apurada dos dados, a qual não está abrangida pelo escopo deste trabalho. Todavia, com a discussão apresentada nas seções anteriores e baseado nos dados obtidos, é possível conjecturar um modelo esquemático para os mecanismos de condução do IPMC de acordo com as faixas de umidades relativas medidas. Na Figura 24 é proposto um modelo esquemático onde os mecanismos de condução variam com determinada faixa de umidade relativa.

Figura 24 - Modelo empírico de condução iônica do IPMC-Nafion® em baixas umidades(a), em faixas intermediárias de umidade(b) e em condições de altas umidades relativas(c).



Fonte: Do autor

A parte cinza inferior e superior da Figura 24 é representada pela cadeia principal a matriz polimérica. Os grupos sulfônicos fixos a cadeia principal estão representados pelo sinal de negativo na esfera vermelha. Esse modelo é baseado na interpretação do modelo morfológico *core-shell*, onde o espaçamento denominado de *core* no modelo representado pelo espaço entre a parte inferior e superior fica aqui denominado de núcleo.

Neste mecanismo/modelo proposto, o espaço do *core* é menor nas amostras mais secas, conforme observada na Fig. 24(a) e com o aumento do grau de hidratação o espaçamento aumenta, conforme observado na Fig. 24(b) e por fim, ainda maior nas amostras mais hidratadas conforme a Fig. 24(c). A discussão sobre esta hipótese está na seção 2.1.2 que trata sobre tamanho deste núcleo pode ser alterado em razão do grau de hidratação e interferir nos principais mecanismos de condução iônica. Baseado no modelo descrito na seção 2.2, discutido na seção 4.3 e esquema apresentado na Figura 4 anteriormente, no *core* do Nafion® pode haver predominância de um ou outro mecanismo. Os dados da seção 4.3.4 apontam para este possível fenômeno. Onde as amostras menos hidratadas apresentaram os menores potenciais elétricos mínimos do segundo pico e as curvas apresentadas na Figura 20(a) demonstram três comportamentos distintos. O primeiro para as amostras NP20, NP30 e NP40 que apresentaram picos mais expressivos do que as demais. As amostras NP50, NP60 e NP70 apresentaram picos menos expressivos do que as amostras mais secas, mas seu comportamento dentre as diferentes amplitudes de deformação segue o mesmo padrão do que as amostras mais secas. Por outro lado, as amostras NP80 e NP90 apresentaram comportamentos distintos de todas as outras, desde a intensidade destes picos e inclusive na tendência das curvas do gráfico. Esse fenômeno já foi discutido na seção 4.3.4

Além disso, de acordo com o modelo morfológico de micelas invertidas e *core-shell* pode não haver nenhuma condução iônica no IPMC em condições de extrema desidratação da fase polimérica. Com o módulo de caracterização utilizado, foi possível realizar testes somente com umidades superiores a 20%, portanto não foi observado este fenômeno de ausência de condutividade. Porém, a impedância elevada em amostras mais secas pode apontar para este comportamento.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a influência do grau de hidratação sobre o comportamento elétrico e eletromecânico de amostras de IPMC-Nafion®. Além de experimentos de caracterização elétrica através de espectroscopia de impedância com amostras condicionadas em diferentes graus de hidratação, um procedimento experimental inédito para caracterização eletromecânica de IPMC's foi desenvolvido e validado. O módulo mostrou-se capaz de dobrar, de forma controlada, amostras de IPMC condicionadas em diferentes atmosferas com UR relativa controlada e amplificar o sinal elétrico gerado. Com este módulo de caracterização foram aplicados estímulos oscilatórios e em degrau. A validação foi dada pela percepção de um comportamento que se repetiu durante os testes e mesmo quando realizado em amostras diferentes. Os resultados experimentais obtidos e investigações efetuadas mostraram que:

1. Os testes elétricos demonstraram que em baixos graus de hidratação a impedância do IPMC é maior, enquanto em altos graus de hidratação a impedância é expressivamente menor. Isso ocorre devido ao aumento da mobilidade iônica e possível alteração nos mecanismos de condução
2. Ao contrário da conclusão 1, o aumento do grau de hidratação levou a uma atenuação do sinal eletromecânico. É possível que a diminuição do grau de hidratação tenha reduzido a mobilidade dos íons sem alterar significativamente a impedância do material. E também que o fenômeno de plastificação tenha alterado as propriedades mecânicas do IPMC e conseqüentemente o sinal gerado.
3. Além disto, ficou evidente que, independente da umidade relativa de testes, o valor do primeiro pico de tensão elétrica gerado pela amostra aumenta proporcionalmente ao aumento da corrente iônica causada pelo movimento de dobramento das amostras.
4. No que tange o segundo pico, uma hipótese baseada em difusão reversa de cátions e moléculas de água foi apresentada para explicar inclusive a inversão do potencial elétrico. Também existem evidências que apontam para uma possível mudança nos mecanismos de condução com a variação do grau de

hidratação. Foi apresentada uma hipótese que em baixos graus de hidratação há a predominância da difusão veicular, enquanto para altos graus de hidratação, a difusão estrutural seja predominante.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme apresentado na seção 4.3.3 e 4.3.4 o fenômeno de plastificação pode influenciar no sinal eletromecânico. Nesse sentido, para validar essa hipótese será necessário caracterizar as propriedades mecânicas através da Análise mecânica diferencial (DMA) em função do grau de hidratação

Modelar matematicamente o comportamento eletromecânico do IPMC aplicado como sensor. Para isto é indispensável estabelecer uma relação entre os testes elétricos, mecânicos e eletromecânicos. Além disso, para validar as hipóteses discutidas sobre os mecanismos de condução, será necessário investigar a relação entre a quantidade de moléculas de água que os cátions conseguem transportar. Uma possível técnica para estabelecer essa relação é a espectroscopia RAMAN, que é sensível à presença de água e possivelmente permite identificar as interações que os cátions realizam com as moléculas de água presentes dentro dos domínios hidrofílicos.

Combinar outros parâmetros ao estudo eletromecânico. Assim como foi constatado que o grau de hidratação e amplitude de deformação afetam o sinal do IPMC, a velocidade em que essa deformação é realizada também pode influenciar no comportamento eletromecânico. Além disso, realizar os mesmos testes eletromecânicos apresentados neste trabalho utilizando outras bases poliméricas.

REFERÊNCIAS

- [1] JO, C. et al. Recent advances in ionic polymer-metal composite actuators and their modeling and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 7, p. 1037–1066, 2013.
- [2] KRUUSMAA, M.; FIORINI, P. Electroactive polymers in space: Design considerations and possible applications. **Workshop on Advanced Space Technologies for Robotics and Automation**, n. 1, p. 1–7, 2006.
- [3] PAQUETTE, J. W.; KIM, K. J. Ionomeric electroactive polymer artificial muscle for naval applications. **IEEE Journal of Oceanic Engineering**, v. 29, n. 3, p. 729–737, 2004.
- [4] CARPI, F.; DE ROSSI, D. Electroactive polymer-based devices for e-textiles in biomedicine. **IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine**, v. 9, n. 3, p. 295–318, 2005.
- [5] KRUUSAMÄE, K. et al. Self-Sensing Ionic Polymer Actuators: a review. **Actuators**, v. 4, n. 1, p. 17–38, 2015.
- [6] SHAHINPOOR, M. et al. Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles: a review. **Smart Materials and Structures**, v. 7, n. 6, p. R15–R30, 1998.
- [7] BAHRAMZADEH, Y.; SHAHINPOOR, M. A Review of Ionic Polymeric Soft Actuators and Sensors. **Soft Robotics**, v. 1, n. 1, p. 38–52, 2014.
- [8] HIRANO, L. **Construção e caracterização de atuadores baseados em polímeros eletroativos para aplicações em robótica e bioengenharia**. 2009. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, 2009.
- [9] KAMAMICHI, N. et al. A snake-like swimming robot using IPMC actuator/sensor. **Proceedings - IEEE International Conference on Robotics and Automation**, v. 2006, n. May, p. 1812–1817, 2006.
- [10] JASON, W.; KIM, K. J.; YIM, W. Aquatic Robotic Propulsor Using Ionic Polymer-Metal Composite Artificial Muscle. **International Conference on Intelligent Robots and Systems**, p. 1269–1274, 2004.
- [11] HIRANO, L. A. et al. Development of artificial muscles based on electroactive ionomeric polymer-metal composites. **Artificial Organs**, v. 35, n. 5, p. 478–483, 2011.
- [12] YAMAKITA, M. et al. Integrated Design of IPMC Actuator / Sensor. **International Conference on Intelligent Robots and Systems**, n. May, p. 1834–1839, 2006.

- [13] BONOMO, C. et al. A tactile sensor for biomedical applications based on IPMCs. **IEEE Sensors Journal**, v. 8, n. 8, p. 1486–1493, 2008.
- [14] PARK, K. et al. IPMC based biosensor for the detection of biceps brachii muscle movements. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 3, p. 4098–4109, 2013.
- [15] FANG, B. K.; LIN, C. C. K.; JU, M. S. Development of sensing/actuating ionic polymer-metal composite (IPMC) for active guide-wire system. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 158, n. 1, p. 1–9, 2010.
- [16] MUST, I. et al. Ionic liquid-based actuators working in air: The effect of ambient humidity. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 202, p. 114–122, 2014.
- [17] LIM, C.; LEI, H.; TAN, X. Characterization and modeling of humidity-dependence of IPMC sensing dynamics. In: SPIE ELECTROACTIVE POLYMERS ACTUATORS AND DEVICES CONFERENCE, 2013, San Diego, CA, United States. **Proceedings...** San Diego: SPIE, 2013. v. 8687, p. 31–33.
- [18] ZHU, Z. et al. Influence of Ambient Humidity on the Voltage Response of Ionic Polymer–Metal Composite Sensor. **The Journal of Physical Chemistry B**, p. acs.jpcc.5b12634, 2016.
- [19] SCHMITTINGER, W.; VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 1–14, 2008.
- [20] EISENBERG, A.; KIM, J. S. **Introduction to Ionomers**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [21] HODGE, I. M.; EISENBERG, A. Dielectric and mechanical relaxations in a Nafion precursor. **Macromolecules**, v. 11, n. 2, p. 289–293, 1978.
- [22] YEAGER, H. L.; KIPLING, B. Ionic diffusion and ion clustering in a perfluorosulfonate ion-exchange membrane. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 14, p. 1836–1839, 1979.
- [23] HSU, W. Y.; GIERKE, T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 13, n. 3, p. 307–326, 1983.
- [24] MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4535–4585, 2004.
- [25] SCHMIDT-ROHR, K.; CHEN, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. **Nature materials**, v. 7, n. 1, p. 75–83, 2008.
- [26] KYU, T.; HASHIYAMA, M.; EISENBERG, A. Dynamic mechanical studies of partially ionized and neutralized Nafion polymers. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 61, p. 680–687, 1983.

- [27] HSU, W. Y.; GIERKE, T. D. Elastic Theory for Ionic Clustering in Perfluorinated Ionomer. **Macromolecules**, v. 15, p. 101–105, 1982.
- [28] HAUBOLD, H. G. et al. Nano structure of NAFION: A SAXS study. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10–11, p. 1559–1563, 2001.
- [29] EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. A.; STIMMING, U. Electrophysical Properties of Polymer Electrolyte Membranes: A Random Network Model. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 97, p. 10807–10820, 1997.
- [30] KREUER, D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state? **Solid State Ionics**, v. 94, p. 55–62, 1997.
- [31] ELFRING, G. J. **Thermodynamics of Sorption and Distribution of Water in Nafion**. 2005. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - University of Victoria, UVIC, Victoria, 2005.
- [32] KREUER, K. et al. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4637–4678, 2004.
- [33] GAO, H.; LIAN, K. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. **RSC Adv.**, v. 4, n. 62, p. 33091–33113, 2014.
- [34] BONOMO, C. et al. Characterization of IPMC strip sensorial properties: preliminary results. **International Symposium on Circuits and Systems**, p. 816–819, 2003.
- [35] BONOMO, C. et al. A sensor-actuator integrated system based on IPMCs [ionic polymer metal composites]. In: IEEE SENSORS, 2004, Piscataway. **Proceedings...** Piscataway:IEEE, 2004. p. 489–492.
- [36] BRUNETTO, P. et al. Static and dynamic characterization of the temperature and humidity influence on IPMC actuators. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 59, n. 4, p. 893–908, 2010.
- [37] BAR-COHEN, Y. et al. Characterization of The Electromechanical Properties of IPMC. **Material Research Society Symposium**, v. 698, p. 1–6, 2002.
- [38] WANG, X.; OH, I.; CHENG, T. Mechanical Model and Analysis of Ionic Polymer Metal Composites Biomimetic Actuators. **World Congress on Intelligent and Automation**, p. 4751–4756, 2008.
- [39] LEI, H.; LIM, C.; TAN, X. Humidity-dependence of IPMC sensing dynamics: characterization and modeling from a physical perspective. **Meccanica**, v. 50, n. 11, p. 2663–2673, 2015.

- [40] CHEN, Z.; HEDGEPEETH, D. R.; TAN, X. A nonlinear, control-oriented model for ionic polymer–metal composite actuators. **Smart Materials and Structures**, v. 18, n. 5, p. 55008, 2009.
- [41] NEMAT-NASSER, S. Micromechanics of actuation of ionic polymer-metal composites. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 5, p. 2899–2915, 2002.
- [42] BAUER, F.; DENNELER, S.; WILLERT-PORADA, M. Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion?? 117 polymer electrolyte membrane. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 7, p. 786–795, 2005.
- [43] MAJSZTRIK, P. W. et al. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1–2, p. 93–106, 2007.
- [44] ANANTARAMAN, A. V; GARDNER, C. L. Studies on ion-exchange membranes .1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion(R). **J Electroanal Chem**, v. 414, n. 2, p. 115–120, 1996.
- [45] FUJIWARA, N. et al. Preparation of gold-solid polymer electrolyte composites as electric stimuli-responsive materials. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 6, p. 1750–1754, 2000.
- [46] LIJUN, D. et al. Preparation of a new ionic polymer-metal composite. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANO/MICRO ENGINEERED AND MOLECULAR SYSTEMS, 2., 2007, Bangkok, **Proceedings...** Bangkok: IEEE NEMS, 2007, p. 50–54, .
- [47] HIRANO, L. A. **Caracterização eletromecânica e eletro-morfológica de compósitos de polímero ionomérico e metal aplicados ao desenvolvimento de atuadores robóticos**. 2013. 117f. Tese (Doutorado em Nanociências e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, UFABC, Santo André, 2013.
- [48] ZHANG, Y. et al. Investigations on actuation critical response voltage for IPMC based on modified EVOH ionomer. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANO/MICRO ENGINEERED AND MOLECULAR SYSTEMS, 2., 2007, Bangkok, **Proceedings...** Bangkok: IEEE NEMS, 2007, p. 41–44, 2007.
- [49] GANLEY, T. et al. Temperature-dependent ionic polymer-metal composite (IPMC) sensing dynamics: Modeling and inverse compensation. **IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics, AIM**, p. 447–452, 2010.
- [50] DAI, C. A. et al. Polymer actuator based on PVA/PAMPS ionic membrane: Optimization of ionic transport properties. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 155, n. 1, p. 152–162, 2009.
- [51] BONOMO, C. et al. Improved frequency investigation of IPMC based sensors. **Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference**, n. April, p. 2338–2341, 2006.

[52] BISWAL, D. K.; BANDOPADHYA, D.; DWIVEDY, S. K. Investigation and evaluation of effect of dehydration on vibration characteristics of silver-electroded ionic polymer-metal composite actuator. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 24, n. 10, p. 1197–1212, 2013.

[53] NAKAMURA, T. et al. Measurement and Modeling of Electro-Chemical Properties of Ion Polymer Metal Composite by Complex Impedance Analysis. **SICE Journal of Control, Measurement and System Integration**, v. 2, n. 6, p. 373–378, 2009.

[54] SUNI, I. I. Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 604–611, 2008.

[55] CHA, Y.; KIM, H.; PORFIRI, M. Influence of temperature on the impedance of ionic polymer metal composites. **Materials Letters**, v. 133, p. 179–182, 2014.

[56] KIKUCHI, K.; TSUCHITANI, S. Nafion-based polymer actuators with ionic liquids as solvent incorporated at room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 5, p. 1–8, 2009.

[57] YUAN, X. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2010.

[58] SANTORO, P. A. **Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala**. 2014. 86f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, UTFPR, Maringá, 2014.

[59] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2^o ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

[60] BHATTACHARYA, K.; LI, J.; XIAO, Y. Chapter 4 . 3: Electro-mechanical models for optimal design and effective behavior of electro-active polymers. **Radiology**, v. 226, n. 3, p. 1–17, 2001.

[61] YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. New York: Springer, 2010.

[62] ZHU, Z. et al. Physical interpretation of deformation evolution with water content of ionic polymer-metal composite actuator. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 18, 2013.

[63] LEE, J. H. et al. Water uptake and migration effects of electroactive ion-exchange polymer metal composite (IPMC) actuator. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 118, n. 1, p. 98–106, 2005.

[64] HWANG, G. S. et al. Role of water states on water uptake and proton transport in

Nafion using molecular simulations and bimodal network. **Polymer**, v. 52, n. 12, p. 2584–2593, 2011.

[65] SANABRIA, H.; MILLER, J. H. J. Relaxation processes due to the electrode/electrolyte interface in ionic solutions. **Physical Review E**, v. 74, n. 5, p. 51505, 2006.

[66] KIKUCHI, K.; MIWA, M.; TSUCHITANI, S. Evaluation of basic operating characteristics of ion conductive polymer actuator using ionic liquid. In: SICE ANNUAL CONFERENCE, 2008, Tokyo. **Proceedings...** Tokyo:IEEE, 2008, p. 1092–1095.

[67] ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

[68] GEBEL, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5829–5838, 2000.

[69] LUDUEÑA, G. A.; KÜHNE, T. D.; SEBASTIANI, D. Mixed Grotthuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from Ab initio molecular dynamics simulations. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 6, p. 1424–1429, 2011.

[70] OCHI, S. et al. Investigation of proton diffusion in Nafion®117 membrane by electrical conductivity and NMR. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 6–8, p. 580–584, 2009.

[71] YEO, S.; EISENBERG, A. Physical Properties and Supermolecular Structure of Perfluorinated Ion-containing (Nafion) Polymers. **of Applied Polymer Science**, v. 21, n. 4, p. 875–898, 1977.

[72] SATTERFIELD, M. B.; BENZIGER, J. B. Viscoelastic Properties of Nafion at Elevated Temperature and Humidity. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 9849–9862, 2008.

[73] MAJ, W. et al. Article Viscoelastic Response of Nafion . Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep Viscoelastic Response of Nafion . Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep. p. 9849–9862, 2008.

[74] BONOMO, C. et al. A circuit to model an Ionic Polymer-Metal Composite as actuator. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CIRCUITS AND SYSTEMS, 2004, Vancouver. **Proceedings...** Vancouver: IEEE, 2004. v. IV, p. 864-867.

[75] NEMAT-NASSER, S.; LI, J. Y. Electromechanical response of ionic polymer-metal composites. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 7, p. 3321, 2000.

[76] KUSOGLU, A. et al. Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hydro-thermal cycle. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 987–996, 2006.

[77] KANNO, R. et al. Linear Approximate Dynamic Model of ICPF (Ionic Conducting Polymer Gel Film) Actuator. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON

ROBOTICS AND AUTOMATION, 1996, Minneapolis. **Proceedings...** Minneapolis: IEEE, 1996. p. 219–225.

[78] KANETO, K. et al. “Artificial muscle”: Electromechanical actuators using polyaniline films. **Synthetic Metals**, v. 71, n. 1–3, p. 2211–2212, 1995.

[79] VUNDER, V.; PUNNING, A.; AABLOO, A. Mechanical interpretation of back-relaxation of ionic electroactive polymer actuators. **Smart Materials and Structures**, v. 21, n. 11, p. 115023, 2012.

[80] NEMAT-NASSER, S.; WU, Y. Comparative experimental study of ionic polymer-metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 9, p. 5255–5267, 2003.

[81] TADOKORO, S.; YAMAGAMI, S.; TAKAMORI, T. An Actuator Model of ICPF for Robotic Applications on the basis of physicochemical hypotheses In: INTERNATIONAL ROBOTICS AND AUTOMATION SYSTEMS, 2000, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: IEEE, 2000. p. 1340–1346.

[82] YAMAUE, T. et al. Electrostress diffusion coupling model for polyelectrolyte gels. **Macromolecules**, v. 38, n. 4, p. 1349–1356, 2005.

[83] PARK, I. S. et al. Visualization of the cation migration in ionic polymer-metal composite under an electric field. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 4, p. 4–6, 2010.

[84] PECKHAM, T. J.; HOLDCROFT, S. Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes. **Advanced Materials**, v. 22, n. 42, p. 4667–4690, 2010.

APÊNDICE A – Lista de publicações

NOVAES, A. L.; SANTOS, G. E.; SCURACCHIO, C. H.; HIRANO, L. A. Caracterização e estudo das propriedades eletromecânicas de compósitos de polímero ionomérico e metal aplicados no desenvolvimento de peles artificiais. In: 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, RN

SANTOS, G. E.; **NOVAES, A. L.;** NOGUEIRA, C. A. J.; MANDAI, I. H. R.; SCURACCHIO, C. H.; HIRANO, L. A. Influência do grau de hidratação nas propriedades sensoriais e eletromecânicas dos compósitos eletroativos de polímero ionomérico e metal (IPMC). In: 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, RN

NOVAES, A. L.; SANTOS, G. E.; SCURACCHIO, C. H.; HIRANO, L. A. Electromechanical characterization of a deformation sensor in function of your hydration degree: preliminary results. In: COBEM

NOVAES, A. L.; SANTOS, G. E.; SCURACCHIO, C. H.; HIRANO, L. A. Caracterização das propriedades eletromecânicas de um sensor de deformação em função do grau de hidratação. In: 14° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindoia, SP

NOVAES, A. L.; FAGUNDES, V. F.; HIRANO, L. A.; SCURACCHIO, C. H. Caracterização das propriedades eletromecânicas de um sensor de deformação em função do grau de hidratação. In: 9ª Jornada Científica e tecnológica e 6° Simpósio da pós-graduação do IFSULDEMINAS

APÊNDICE B - Projetos relacionados

Um projeto de pesquisa denominado caracterização, desenvolvimento e aplicação de peles artificiais de compósito de polímero iônico e metal em robôs está em desenvolvimento. Este projeto foi aprovado pelo Edital 34/2016 do Núcleo Institucional de Pesquisa e Extensão do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas – Campus Poços de Caldas. O projeto iniciou no mês de maio de 2017 e conta com a colaboração de uma aluna bolsista. Até ao momento, uma mão robótica articulada com um grau de liberdade para cada dedo, capaz de imitar os movimentos da mão humana foi desenvolvida (Fig. 25). Para a confecção da estrutura da mão robótica utilizou-se uma impressora 3D e as articulações foram usinadas em borracha.

Figura 25 – Mão robótica desenvolvida em 3d



Fonte: do autor

O controle do movimento da mão robótica será feito de maneira remota, por meio de uma luva. Os sinais do movimento da mão serão coletados por meio do sinal eletromecânico do IPMC inserido numa luva. Após o processamento do sinal, o Arduino enviará um sinal de controle para um conjunto de cinco servo-motores, responsáveis pelo acionamento da mão robótica.