

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROMECÂNICO DE MÚSCULOS
ARTIFICIAIS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E
METAL POR MEIO DA ANÁLISE DE VÍDEO

Matheus Colovati Saccardo

São Carlos-SP
2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROMECHANICO DE MÚSCULOS
ARTIFICIAIS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E
METAL POR MEIO DA ANÁLISE DE VÍDEO**

Matheus Colovati Saccardo

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Coorientador: Dr. Laos Alexandre Hirano

Agência Financiadora: FAPESP Processo: 2018/10843-9

São Carlos-SP

2020

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Edécio Antonio Saccardo e Suzana Colovati Saccardo, que sempre estiveram ao meu lado e foram os pilares para alcançar este objetivo. A minha querida irmã, Beatriz Colovati Saccardo, que amo imensamente.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2017).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Matheus Colovati Saccardo, realizada em 13/04/2020:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar

Prof. Dr. Juliano Marini
UFSCar

Prof. Dr. Danilo Justino Carastan
UFABC

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Carlos Henrique Scuracchio Juliano Marini, Danilo Justino Carastan e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Carlos Henrique Scuracchio pela dedicação, disponibilidade e orientação. Sempre incentivando a pesquisa e colaborando com o trabalho desenvolvido.

Ao meu coorientador Laos Alexandre Hirano pelos ensinamentos em eletrônica, elétrica e automação, conhecimentos fundamentais para o acionamento e caracterização de músculos artificiais.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa em materiais inteligentes (Smart Materials Research Team - SMaRT), Ariel Gustavo Zuquello, Roger Gonçalves, Rafael Barbosa, Kaique Afonso Tozzi, Thaís Almeda Silveira, Thiago Maffei e Lia Kim Rodrigues pelas contribuições científicas, ensinamentos e bons momentos que passamos juntos durante o trabalho e confraternizações.

A Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a todos os profissionais, professores, secretários, técnicos e outros colaboradores fundamentais para o desenvolvimento de um programa de excelência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento e apoio à pesquisa por meio dos processos: 2018/07001-6 e 2018/10843-9.

A Ingrid Seme Amed de Moraes pelo carinho, dedicação, conselhos, atenção, apoio incondicional, por acreditar em mim mais do que qualquer outra pessoa e, principalmente, por me fazer sonhar, sentir melhor, crescer, acreditar e buscar o meu melhor sempre.

RESUMO

Compósitos de polímero ionomérico e metal (IPMCs) são materiais inteligentes, que possuem uma estrutura do tipo sanduiche metal/polímero/metal e são capazes de se deformarem em resposta a estímulos elétricos e vice-versa. Além disso, possuem baixa densidade, flexibilidade, biocompatibilidade e baixa tensão de acionamento. Logo, são materiais promissores para uma ampla gama de aplicações, como atuadores, sensores e como músculos artificiais. O mecanismo de operação destes dispositivos consiste na migração de íons hidratados no interior dos canais ionoméricos do polímero em resposta a um campo elétrico gerado após a aplicação de uma diferença de potencial nos eletrodos metálicos. Por este motivo, seu desempenho eletromecânico depende de vários fatores, como intensidade do estímulo elétrico, grau de hidratação da membrana polimérica e contra-íons utilizados. Dessa forma, neste trabalho, foram utilizadas técnicas tradicionais (elétricas, morfológicas e deformacionais) e complementares (MEV, TGA e EIS) de caracterizações de músculos artificiais sob diferentes condições de estímulo elétrico (1 a 5 V), de umidade relativa (30% a 90%) e contendo contra-íons de tamanhos variados (H^+ , Li^+ , Na^+ e K^+) e características químicas distintas (1-butil-3-metilimidazol - $BMIM^+$), visando elucidar o seu comportamento eletromecânico. Também foi utilizado um método de análise de vídeo em conjunto com uma ferramenta de análise e modelagem de vídeo construída na estrutura Java Open Source Physics (OSP), permitindo uma análise mais precisa do comportamento eletromecânico. Os resultados mostraram que a resposta mecânica, o armazenamento de cargas elétricas e a eficiência Coulômbica dos dispositivos aumentaram com a redução do raio iônico do contra-íon e o aumento do nível de hidratação da matriz polimérica. O desempenho mecânico diminuiu com o número de ciclos, mostrando um ciclo de vida limitado para o dispositivo. A técnica de análise de imagens se mostrou eficiente, eficaz e de baixo custo para caracterização de IPMCs.

Palavras-chave: IPMC; Materiais Inteligentes; Comportamento Eletromecânico; Músculos Artificiais; Análise de Vídeo.

ABSTRACT

STUDY OF THE ELECTROMECHANICAL BEHAVIOR OF ARTIFICIAL MUSCLES BASED ON IONOMERIC POLYMER-METAL COMPOSITES USING VIDEO ANALYSIS

Ionomeric polymer-metal composites (IPMCs) are smart materials, which have a metal/polymer/metal sandwich-like structure and are capable to deform in response to electrical stimuli and vice versa. In addition, they have low density, flexibility, biocompatibility and low drive voltage. Therefore, they are promising materials for a wide range of applications, such as actuators, sensors, and as artificial muscles. The operating mechanism of these devices consists of the migration of hydrated ions within the polymer's ionomeric channels in response to an electric field generated after the application of a bias between metal electrodes. For this reason, its electromechanical performance depends on several factors, such as electrical stimulus, hydration level of the polymeric membrane and counterions. Therefore, in this work, traditional (electrical, morphological and deformational) and complementary techniques (SEM, TGA and EIS) were used to characterize artificial muscles under different conditions of electrical stimulus (1 to 5 V), relative humidity (30% at 90%) and containing counter ions of varying sizes (H^+ , Li^+ , Na^+ and K^+) and distinct chemical characteristics (1-butyl-3-methylimidazole - $BMIM^+$), in order to elucidate and understand their electromechanical behavior. Also, a method of video analysis was also used in conjunction with a video analysis and modeling tool built on the Java Open Source Physics (OSP) framework, allowing for a more accurate electromechanical behavior analysis. Results showed that the electromechanical behaviour, electric charge storage, and the Coulombic Efficiency of the devices increased with the reduction of counterion ionic radius and increase of the hydration level of the polymeric matrix. The mechanical performance decreased with the number of cycles, showing a limited life cycle for the device. The image analysis proved to be efficient, effective and low-cost technique.

Keywords: IPMC; Smart Materials; Electromechanical Behavior; Artificial Muscles; Video Analysis.

PUBLICAÇÕES

- SACCARDO, M.C.; ZUQUELLO, A.G.; TOZZI, K.A.; GONÇALVES, R.; HIRANO, L.A.; SCURACCHIO, C.H. Counter-ion and humidity effects on electromechanical properties of Nafion®/Pt composites. *Mater. Chem. Phys.*, p. 122674, Jan. 2020. Doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122674.
- GONÇALVES, R.; TOZZI, K.A.; SACCARDO, M.C.; ZUQUELLO, A.G.; SCURACCHIO, C.H. "Nafion-based ionomeric polymer/metal composites operating in the air: theoretical and electrochemical analysis," *J. Solid State Electrochem.*, Feb. 2020. Doi.org/10.1007/s10008-020-04520-6.
- SACCARDO, M.C.; ZUQUELLO, A.; GONCALVES, R.; MAFFEI, T.; HIRANO, L.A.; SCURACCHIO, C.H. Influência do contra-íon e umidade relativa na cinética de absorção de água pelo Nafion e compósito de polímero ionomérico e metal. In: XV Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. 15 Congresso Brasileiro de Polímeros - Proceedings, 2019. p. 1841-1845.
- ZUQUELLO, A.; SACCARDO, M.C.; GONCALVES, R.; HIRANO, L.A.; SCURACCHIO, C.H. Avaliação de desempenho eletromecânico de filmes de IPMC à base de Nafion® utilizando correlação de imagens. In: XV Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves - RS. 15 Congresso Brasileiro de Polímeros - Proceedings, 2019. p. 1831-1836.
- GONCALVES, R.; ZUQUELLO, A.; SACCARDO, M.C.; HIRANO, L. A.; SCURACCHIO, C.H. Estudo por dinâmica molecular da camada de solvatação de contra-íons em membranas de Nafion®. In: XV Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves - RS. 15 Congresso Brasileiro de Polímeros - Proceedings, 2019. p. 180-184.
- GONCALVES, R.; SACCARDO, M.C.; ZUQUELLO, A.; HIRANO, L.A.; SCURACCHIO, C.H. Study of the counter ion effect on the performance of Nafion-based ionomeric/metal polymer composite. 2019. In: XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Proceedings, 2019. P.257.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Desenvolvimento dos Polímeros Eletroativos.....	5
2.2 Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal	6
2.3 Estrutura Morfológica do Nafion®.....	9
2.3.1 Influência do contra-íon na morfologia e desempenho do IPMC	17
2.4 Resposta eletromecânica de atuadores IPMCs.....	19
2.5 Modelagem Eletromecânica de IPMCs.....	21
2.5.1 Modelos de caixa preta.....	22
2.5.2 Modelos de caixa branca	24
2.5.3 Modelos de caixa cinza.....	27
2.5.3.1 Circuitos elétricos equivalentes.....	28
2.6 Proposta do presente trabalho e suas inovações	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Materiais	33
3.2 Preparação de amostras de IPMCs.....	35
3.2.1 Limpeza da superfície da membrana.....	35
3.2.2 Difusão iônica	35
3.2.3 Deposição primária	36
3.3 Preparação de Líquido Iônico.....	37
3.4 Incorporação do contra-íon.....	38

3.5	Aparato Experimental.....	39
3.5.1	Sistema para envio e aquisição de dados.....	39
3.5.2	Sistema para controle de umidade.....	41
3.5.3	Sistema para medição de força.....	43
3.5.4	Sistema para aquisição e análise de imagens.....	44
3.6	Métodos tradicionais de caracterização de IPMCs.....	46
3.6.1	Análise de absorção de água.....	46
3.6.2	Caracterização eletromecânica.....	47
3.6.3	Caracterização elétrica.....	48
3.7	Caracterizações complementares.....	48
3.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
3.7.2	Análise Termogravimétrica.....	49
3.7.3	Espectroscopia de Impedância.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	Análise de absorção de água.....	51
4.2	Comportamento eletromecânico.....	54
4.2.1	Análise de força.....	54
4.2.2	Análise de deslocamento.....	59
4.3	Comportamento elétrico.....	63
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	68
4.5	Análise termogravimétrica.....	73
4.6	Espectroscopia de Impedância.....	75
4.7	Modelamento semi-empírico (caixa cinza).....	78
5	CONCLUSÕES.....	85
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	89
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Reações envolvidas na deposição primária pelo método de Oguro.	37
Tabela 3.2 - Amostras de IPMC condicionadas com diferentes contra-íon.....	39
Tabela 4.1 - Relação entre o tamanho do contra-íon, aumento percentual de massa e tempo de equilíbrio osmótico para amostras de IPMCs condicionadas em atmosferas de 30, 60 e 90% de umidade.....	52
Tabela 4.2 - Características eletromecânicas de amostras de IPMCs condicionadas com H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ e BMIM ⁺	57
Tabela 4.3 - Amplitude de deslocamento em função da diferença de potencial.	60
Tabela 4.4 - Parâmetros eletromecânicos das amostras de IPMC.	68
Tabela 4.5 - Parâmetros de impedância obtidos a partir do ajuste de dados. .	76
Tabela 4.6 - Parâmetros obtidos pela função LSQCURVEFIT no MATLAB para a resposta original do IPMC.	83

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – a) Atuação do IPMC, b) Estrutura de Nafion 117 ($y = 7$), c) representação esquemática da morfologia da membrana hidratada (C^+ = cátion) e d) representação esquemática dos eletrodos dendríticos.....	8
Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura química do Nafion, mostrando o H^+ como contra-íon.....	10
Figura 2.3 - Modelo de rede de aglomerado iônico para o Nafion hidratado. ..	11
Figura 2.4 - Representação esquemática da evolução estrutural do Nafion dependendo do teor de água absorvida pela membrana polimérica.....	14
Figura 2.5 - Modelo representativo de canais ionoméricos cilíndricos e paralelos.	15
Figura 2.6 - Representação esquemática da morfologia proposta para o Nafion hidratado.	16
Figura 2.7 - a) Configuração em <i>Cantilever</i> para uma amostra de IPMC e deformação provocada por um estímulo externo. b) e c) Configuração para medir força de bloqueio ou deslocamento da ponta.	20
Figura 2.8 - Resposta de um atuador IPMC a uma DDP aplicada.....	21
Figura 2.9 - Evolução de circuitos equivalentes. Nas representações de B a G, a região cinza claro representa o polímero eletroativo e a região cinza escura representa o eletrodo metálico.....	29
Figura 3.1 - Fluxograma de atividades.....	33
Figura 3.2 - Preparação de amostras de IPMCs, mostrando as etapas de limpeza, deposição e impregnação com contra-íon.....	38
Figura 3.3 - Amostras de Nafion durante a preparação de IPMC, a) antes limpeza, b) após a limpeza e adsorção, c) IPMC pronto.....	39
Figura 3.4 - Configuração do sistema para controle elétrico do IPMC.....	40
Figura 3.5 - Circuito da fonte de alimentação simétrica em conjunto com o amplificador (OPA 551) e os módulos NI-9263 e NI-9218.....	41
Figura 3.6 - Configuração do sistema para controle de umidade.....	42
Figura 3.7 - Sistema para medição de força.	43

Figura 3.8 - Sistemas de acionamento elétrico, controle de temperatura e umidade e absorção de água em conjunto.....	44
Figura 3.9 - Sistema para aquisição e análise de imagens.	46
Figura 4.1 - a) Absorção de H ₂ O de amostras de Nafion para diferentes UR e condicionadas com diferentes contra-íons. b) Absorção de H ₂ O para amostras de IPMC's para diferentes UR e condicionadas com diferentes contra-íons....	51
Figura 4.2 - a) Força de bloqueio do IPMC para UR = 30%; b) Força de bloqueio do IPMC para UR = 90%; c) Força de bloqueio máxima em função da UR; d) Taxa de movimento do IPMC em função da UR.	55
Figura 4.3 - Resposta eletromecânica de IPMCs sob diferentes condições de UR (H ₂ O absorvida). No detalhe é mostrado a região de baixa absorção de moléculas de H ₂ O.....	58
Figura 4.4 - Deslocamento em função do tempo para as amostras de IPMC. a) Deslocamento para 1 V, b) resposta de deslocamento para 4 V.....	60
Figura 4.5 - Taxa de deslocamento em função do tempo para as amostras de IPMC. a) Taxa de deslocamento para 1 V e b) taxa de deslocamento para 4 V.	62
Figura 4.6 - Resposta elétrica para IPMC com contra-íon H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ e BMIM ⁺ em diferentes UR (30, 45, 60, 75 e 90%). Em detalhes, a resposta da corrente que passa pela amostra de IPMC-H. A tensão aplicada possui a amplitude de 2,75 V e 62,5 mHz de frequência.	63
Figura 4.7 - a) Carga elétrica em função da UR, b) eficiência eletromecânica e c) Eficiência Coulômbica em função da UR.	66
Figura 4.8 - Imagens do IPMC visto frontalmente e lateralmente com as respectivas micrografias SEM da superfície do eletrodo de platina e a criofratura lateral mostrando a espessura da camada de platina.	69
Figura 4.9 - Imagens de MEV de IPMCs. a) amostra do IPMC antes da atuação; b) IPMC-H; c) IPMC-Li; d) IPMC-Na; e) IPMC-K; f) IPMC-BMIM após 18 horas de atuação. UR = 50%.	71
Figura 4.10 - Desempenho do IPMC por 18 horas de operação. a) Variação da força de bloqueio com o tempo; b) desempenho do IPMC após 18 horas. RH = 50%.	72

Figura 4.11 - Análise termogravimétrica das amostras de IPMC contendo diferentes contra-íons. a) TGA e b) DTGA.....	74
Figura 4.12 - Gráficos de Nyquist a) região de alta e média frequência, b) região de difusão (baixa frequência), c) circuitos equivalentes usados para o ajuste dos dados d) detalhes da resposta indutiva do IPMC-H e e) gráficos de Bode.	75
Figura 4.13 – a) Deslocamento em função do tempo quando uma diferença de potencial constante de 2 V é aplicada por um tempo superior a 60 segundos, b) amostra sem acionamento elétrico, c) deslocamento máximo após 16 segundos e d) posição final após relaxação reversa.....	81
Figura 4.14 – Deslocamento em função do tempo, mostrando a resposta original do IPMC em azul e, em vermelho, a resposta modelada obtida a partir da Equação 10.....	83

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C	Capacitor
C_{mch}	Capacitância do microcanal
CPE	Elemento de fase constante
D	Impedância da difusão iônica
DDP	Diferença de potencial
DFT	Teoria da densidade funcional
DPD	Dinâmica de partículas dissipativas
DTGA	Análise Térmica Diferencial
EAC	Cerâmicas Eletroativas
EAP	Polímeros Eletroativos
EC	Eficiência Coulômbica
eEAP	Polímeros Eletroativos eletrônicos
EI	Espectroscopia de Impedância
H	Altura
I_o	Corrente que passa pelo resistor
iEAP	Polímeros Eletroativos iônicos
IHP	Plano Helmholtz interno
IPMC	Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal
JPL	Laboratório de Propulsão a Jato
K	Deslocamento resultante
K₁	Deslocamento inicial
K₂	Deslocamento de relaxação
L	Largura
LI	Líquido Iônico
L_{pt}	Indutância da Platina
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NARX	Modelo exógeno auto regressivo não linear
n_{ch}	Coeficiente de idealidade do canal
n_{dev}	Coeficiente de idealidade do dispositivo
OHP	Plano Helmholtz externo
OSP	<i>Open Source Physics</i>

PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
Q	Carga elétrica acumulada
Q_{ch}	Pseudocapacitância
Q_{dev}	Pseudocapacitância da acumulação de carga
R	Resistor
R_{char}	Resistência de carga do dispositivo
R_{dev}	Resistência do dispositivo
R_{mch}	Resistência do microcanal
RC	Circuito resistivo-capacitivo
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
SMA	Ligas de memória de forma
TBA	Tetrabutylamônio
TGA	Análise Termogravimétrica
TMA	Tetrametilamônio
TFE	Tetrafluoroetileno
UR	Umidade Relativa
V_R	Tensão elétrica que passa pelo capacitor
V_C	Tensão elétrica que passa pelo resistor
Z	Impedância
W	Elemento de Warburg
ε₁	Deslocamento da ponta
ε₂	Força de Bloqueio
ε₃	Momento Fletor
τ	Tempo de migração iônica
χ²	Erro acumulado

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos possuem elevada flexibilidade, são leves e facilmente processáveis. Uma classe especial destes materiais, são os Polímeros Eletroativos (do inglês *ElectroActive Polymers* - EAP) [1]. Estes materiais possuem, além destas propriedades, outras características interessantes, tais como a capacidade de mudanças em suas formas e/ou dimensões em resposta a estímulos elétricos externos [1–4]. Os EAPs podem ser divididos em duas categorias principais com base no mecanismo de ativação da fase polimérica, podendo ser iônico ou eletrônico. Os EAPs iônicos (ou iEAP do inglês *ionic EAP*) são materiais que têm seu desempenho ligado à mobilidade ou difusão de íons [5] como ocorre, por exemplo, nos Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal (do inglês *Ionomeric Polymer-Metal Composites* – IPMCs) [5, 6].

IPMCs são materiais formados por uma membrana polimérica condutora de íons entre eletrodos metálicos. Devido à sua disponibilidade comercial, elevada condutividade iônica e estabilidade química, térmica e estrutural, o Nafion é o polímero eletroativo mais comumente utilizado para a preparação de IPMCs [8]. Eletrodos, usualmente de metais nobres como ouro e platina são depositados sobre ambas as faces da membrana, devido a sua boa condutividade elétrica e resistência à oxidação [9]. O grande diferencial destes materiais é a capacidade de modificar a sua forma e/ou sua dimensão em resposta a um estímulo elétrico e vice-versa [7–10]. Ainda, possuem baixa densidade, flexibilidade, leveza, biocompatibilidade e baixa tensão elétrica de acionamento (<5V) [13]. Logo, são materiais promissores para uma ampla gama de aplicações, tais como atuadores [12, 13], sensores [14, 15], músculos artificiais [16-19] e em robótica [20].

O mecanismo de operação destes dispositivos consiste na migração de íons hidratados no interior dos canais ionoméricos em resposta a um campo elétrico gerado após a aplicação de uma diferença de potencial nos eletrodos metálicos [21]. Esse movimento iônico causa um gradiente de pressão interno, levando a um acúmulo anisotrópico de massa, que causa flexão do dispositivo [21, 22]. Essa resposta eletromecânica depende da intensidade do estímulo

elétrico [23], do tipo de íon [24] e do nível de hidratação da membrana, que depende das condições ambientais, como umidade relativa (UR) e temperatura [25]. Esse comportamento, mais especificamente, interações entre fenômenos químicos, elétricos e mecânicos resulta em modelos não lineares de atuação [26]. Além disso, em algumas condições específicas, é observado um fenômeno de relaxação reversa, que ocorre quando moléculas de H₂O migram na direção oposta dos cátions solvatados, causando relaxamento do dispositivo [27]. Assim, modelar, descrever e controlar músculos artificiais tem sido um desafio.

Alguns pesquisadores estudaram o desempenho de IPMCs, alterando os contra-íons e UR externa. Onishi *et al.* [28] observaram que a resposta mecânica destes dispositivos está intimamente relacionada ao raio iônico do contra-íon. Vunder *et al.* [29] estudaram a influência da UR e da temperatura no comportamento mecânico, realizando testes em uma faixa de UR e temperatura de 30-58% e 23-29° C, respectivamente. Eles concluíram que o fator de condição mais significativo para o bom desempenho foi UR. Uma maneira comumente descrita na literatura para evitar a variação de desempenho em função da UR é incorporar líquidos iônicos nas membranas [30]. Nesse sentido, Hong *et al.* [31] investigaram a resposta eletromecânica de IPMCs dopados com diferentes concentrações de líquidos iônicos. Eles descobriram que a deformação eletromecânica máxima, cerca de 1,4%, foi alcançada com 22% em peso de líquido iônico.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um procedimento para investigação do comportamento em deformação de músculos artificiais por meio de caracterizações elétricas, morfológicas e deformacionais para se investigar a influência do estímulo elétrico, umidade relativa e contra-íons de tamanhos variados e características químicas distintas nas propriedades eletromecânicas destes dispositivos. Além disso, foi utilizado um método de análise de vídeo em conjunto com uma ferramenta de análise e modelagem de vídeo construída na estrutura Java Open Source Physics (OSP), permitindo uma análise mais precisa do comportamento eletromecânico. Por fim, baseado nas caracterizações realizadas, um modelo

semi-empirico que descreve o comportamento eletromecânico de músculos artificiais foi desenvolvido.

Os objetivos específicos deste trabalho estão listados a seguir:

- I. Preparação de amostras de IPMCs capazes de responderem mecanicamente a estímulos elétricos;
- II. Construir sistemas para controle eletromecânico, controle de umidade relativa e de coleta e análise de imagens para a caracterização da deformação de músculos artificiais;
- III. Estabelecer uma metodologia de interpretação do dobramento do IPMC sob estímulo elétrico que permita o estudo quantitativo do padrão de deformação do atuador;
- IV. Estudar a relação entre a variação de tensão elétrica e o dobramento de IPMCs, possibilitando prever o comportamento do dispositivo nas diversas situações de uso e, conseqüentemente, sua utilização em aplicações complexas sem a necessidade de sensores adicionais.
- V. Estudar a influência do grau de hidratação (pela variação da umidade relativa do meio) na resposta de deformação de IPMCs em conjunção com os objetivos iii) e iv).
- VI. Estudar a reprodutibilidade da resposta de IPMCs utilizados como atuadores mecânicos variando-se os contra-íons;
- VII. Desenvolvimento de um modelo semi-empirico baseado nas caracterizações realizadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Desenvolvimento dos Polímeros Eletroativos

O campo dos EAPs surgiu em 1880, quando Wilhelm Roentgen projetou um experimento no qual testou o efeito de uma corrente elétrica nas propriedades mecânicas de um elástico [32]. Mais tarde, em 1899, Sacerdote seguiu o experimento de Roentgen, formulando uma teoria sobre a resposta de deformação a um campo elétrico aplicado [33]. Este marco histórico foi seguido por Eguchi, que descobriu o primeiro polímero piezoelétrico em 1925. Em 1969, Kawai demonstrou que o fluoreto de polivinilideno (PVDF) exibe um grande efeito piezoelétrico. Isso despertou interesses de pesquisa no desenvolvimento de outros sistemas de polímeros condutores que mostrariam um efeito similar [23].

Seguindo as observações realizadas por Kawai em 1969, Bar-Cohen e colaboradores iniciaram pesquisas para examinar outros sistemas poliméricos e, com isso, surgiu uma série de materiais com comportamento semelhante [34]. Desde o início da década de 1990, muitos EAPs têm sido desenvolvidos com capacidade para grandes deformações, o que mudou o potencial destes materiais para aplicações de alta tecnologia [35]. Geralmente, EAPs podem gerar deformações que podem ser até duas ordens de magnitude maiores do que cerâmicas eletroativas (do inglês *Electroactive Ceramics* - EAC). Além disso, apresentam vantagens em relação às ligas metálicas de memória de forma (do inglês *Shape Memory Alloys* - SMA) em relação à velocidade de resposta, baixa densidade e resiliência [34]. Algumas limitações destes materiais, no entanto, são a baixa força de atuação e pouca flexibilidade [36].

Os EAPs podem ser divididos em duas categorias principais com base no mecanismo de ativação da fase polimérica, podendo ser, portanto, iônico ou eletrônico. Os EAPs eletrônicos (eEAP) são regidos por forças de campo elétrico ou de Coulomb, e são constituídos por uma fase polimérica com baixo módulo de Young e elevada constante dielétrica entre eletrodos condutores. Quando uma diferença de potencial é aplicada sob um eEAP, a atração elétrica entre os eletrodos comprime a fase polimérica, causando variações dimensionais no material [34]. Este tipo de EAP pode ser projetado para manter o deslocamento induzido enquanto ativado sob uma tensão elétrica de corrente contínua,

permitindo que eles sejam considerados para aplicações robóticas. Esses materiais têm uma maior densidade de energia mecânica em relação a outros materiais da mesma classe e podem operar em diversas condições ambiente sem grandes restrições. No entanto, o EAP eletrônico requer tensões de ativação elevadas (da ordem de alguns kV) para gerar deformações significativas e perdem desempenho em temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea (T_g) [37].

Em contraste com o EAP eletrônico, os EAP iônicos (iEAP) são materiais que envolvem mobilidade ou difusão de íons. A fase polimérica é baseada em polímeros ionoméricos ou géis iônicos [38]. O mecanismo de deformação dos iEAP é baseado na migração de íons ou moléculas no interior de canais presentes na matriz polimérica. Estes íons se movimentam em resposta a um campo elétrico gerado por uma diferença de potencial aplicada sobre os eletrodos metálicos do iEAP. Com a movimentação das cargas na matriz, ocorre um gradiente de pressão, que gera tensões internas, resultando em um movimento de dobramento da amostra [34].

A ativação do EAP iônico pode ser feita em tensões de 1 a 5 volts, induzindo um deslocamento de flexão [13]. Exemplos de iEAP incluem géis [39], compósitos de polímeros ionoméricos e metal (IPMC) [38], polímeros condutores [43, 44] e nanotubos de carbono [42]. Suas desvantagens são a necessidade de manter a umidade elevada, apresentam dificuldades para sustentar o deslocamento constante sob a ativação de uma tensão elétrica de corrente contínua e sua deformação é relativamente lenta, devido ao tempo necessário para migração de cargas e moléculas na fase polimérica [37].

2.2 Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal

IPMCs são materiais eletroativos compostos por uma membrana polimérica com elevada condutividade iônica entre eletrodos metálicos depositados sobre a sua superfície, e são capazes de modificar a sua forma e/ou sua dimensão em resposta a um estímulo elétrico [10]. Por este motivo, apresentam grande potencial para serem utilizados como atuadores mecânicos com movimentos e características semelhantes a músculos biológicos

(“músculos artificiais”) e sensores dinâmicos em tamanhos variando entre as escalas micro e macro [43]. Os atuadores IPMCs possuem inúmeras vantagens com relação aos atuadores mecânicos convencionais, tais como elevada flexibilidade, leveza, baixo módulo de Young, capacidade para miniaturização e biocompatibilidade [44].

O primeiro registro de estudo sobre Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal ocorreu em 1939, quando foram preparados via precipitação de platina coloidal em substratos poliméricos [45]. Porém, a camada metálica sofria delaminação, inviabilizando seu uso. Com o surgimento das técnicas de deposição via *sputtering*, novas rotas para o desenvolvimento destes compósitos surgiram. No entanto, as amostras desenvolvidas ainda apresentavam delaminação da superfície metálica [46]. Foi somente em 1960, que pesquisadores da Dow Chemical mostraram que a característica de permeabilidade de resinas ionoméricas poderia ser utilizada para facilitar o processo de redução seletiva de sais metálicos na superfície da membrana polimérica, usando redutores químicos, como o borohidreto de sódio (NaBH_4) ou hidrazina (N_2H_4) [47]. Anos mais tarde, nos anos 1980, este método foi utilizado por muitos grupos japoneses, que otimizaram a técnica e abriram caminho para o desenvolvimento de compósitos mais sofisticados [45].

Os IPMCs como materiais inteligentes multifuncionais com capacidade de atuação, captação de energia e sensoriamento foram introduzidos pela primeira vez em 1997-1998 por Shahinpoor, Bar-Cohen e colaboradores como membros da família de polímeros eletroativos baseados no trabalho de pesquisa apoiado pelo NASA – Jet Propulsion Laboratory (JPL). No entanto, a ideia original de polímeros iônicos e atuadores de polímeros de gel remonta ao início da década de 1990 [13]. Em 1993, as duas primeiras patentes sobre IPMC foram concedidas para pesquisadores japoneses: Adolf et. al., [48] e Oguro, Takenaka e Kawami [49]. Estas patentes foram seguidas por outras patentes relacionadas tanto a atuação quanto detecção e por inúmeras pesquisas sobre desenvolvimento e aplicações [13].

O mecanismo de atuação mais aceito é o da migração de íons, que podem ou não estar solvatados em água, pela aplicação de um campo elétrico entre as

faces de um filme do polímero [47, 53]. Esta migração promove um gradiente de pressão que provoca o dobramento do filme, conforme esquematizado na Figura 2.1a.

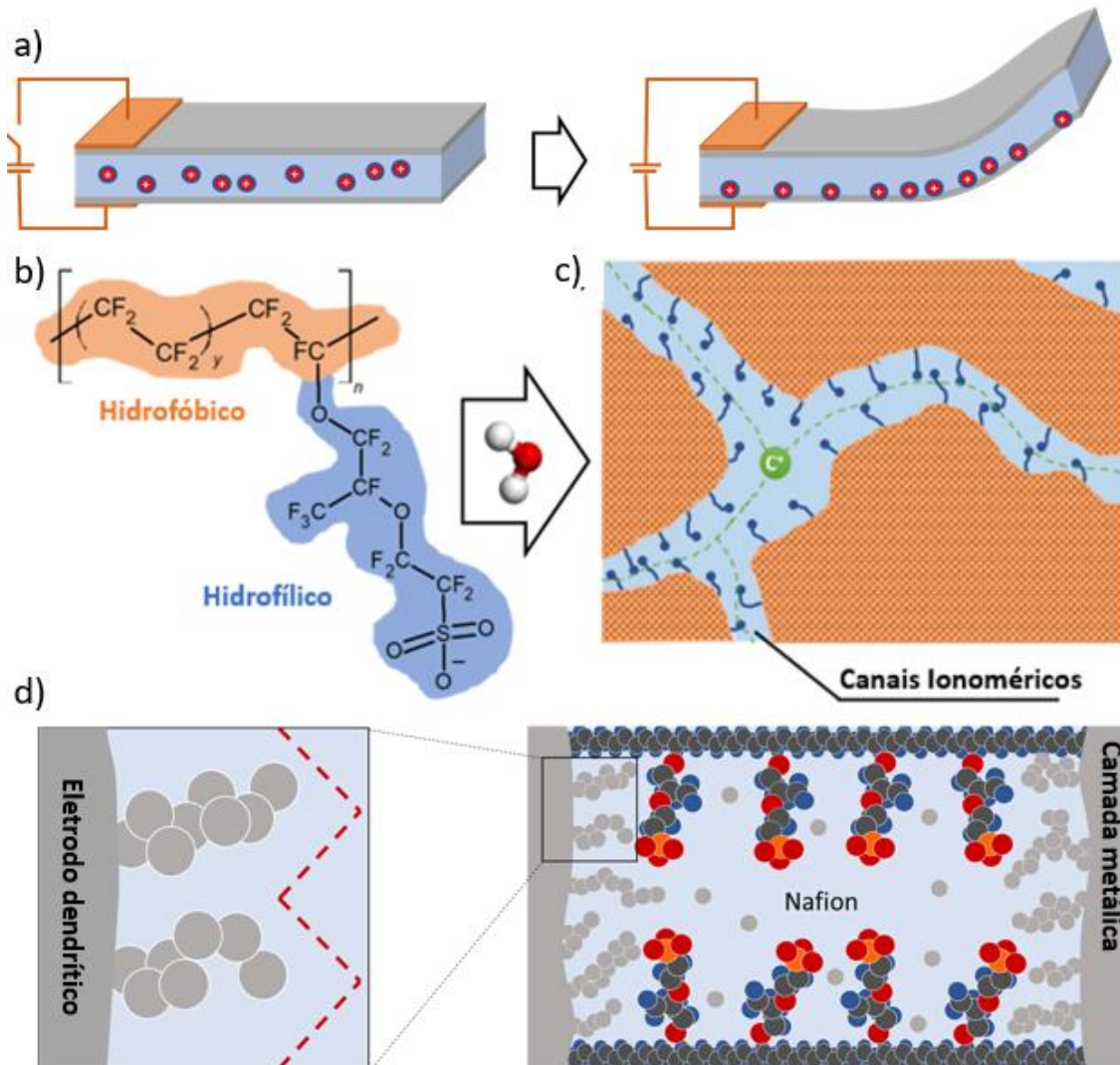


Figura 2.1 – a) Atuação do IPMC, b) Estrutura de Nafion 117 ($y = 7$), c) representação esquemática da morfologia da membrana hidratada (C^+ = cátion) e d) representação esquemática dos eletrodos dendríticos.

Fonte - Autoria própria.

Devido à sua disponibilidade comercial, elevada condutividade iônica e estabilidade química, térmica e estrutural, o Nafion é o polímero eletroativo mais comumente utilizado para a preparação de IPMCs [8]. Este polímero possui estrutura química altamente hidrofílica (Figura 2.1b), formando canais que

conferem uma elevada condutividade iônica ao material [51]. No entanto, a migração/difusão de íons no interior da membrana (Figura 2.1c), não depende somente do grau de hidratação da mesma, mas também da interação entre a fase hidrofílica e os íons móveis [52]. Ou seja, o raio iônico e as características químicas do contra-íon irão influenciar a condutividade iônica da membrana e, conseqüentemente, o desempenho de músculos artificiais de IPMCs [21].

Além disso, a condutividade elétrica e capacidade de resistência à oxidação e a capacidade de fixação dos eletrodos metálicos à superfície da membrana, são parâmetros importantes que devem ser levados em consideração. Devido às características de deposição, ocorre a formação de eletrodos dendríticos (Figura 2.1d) e, em geral, para que um metal seja usado como eletrodo no IPMC, ele deve ser quimicamente e eletroquimicamente estável nos mais diversos ambientes operacionais [53].

Sendo assim, com o objetivo de compreender a relação entre estrutura morfológica do Nafion, absorção de água, migração de íons e aplicação de uma diferença de potencial sobre o comportamento de dispositivos baseados em IPMCs, estes materiais vêm sendo estudados extensivamente por pesquisadores que tentam conciliar e entender a relação entre estas variáveis. Nas próximas seções, serão apresentados os estudos mais relevantes quanto à morfologia da membrana, influência da umidade, contra-íon e DDP no comportamento eletromecânico destes materiais. Por fim, serão apresentados modelos que buscam descrever este comportamento.

2.3 Estrutura Morfológica do Nafion®

Os ionômeros de Nafion foram desenvolvidos e são produzidos pela empresa norte americana DuPont. Outros ionômeros perfluorados similares foram desenvolvidos posteriormente por outras empresas, como por exemplo o Flemion®, desenvolvido pela empresa Japonesa Asahi Glass Company (AGC) e o Aciplex®, desenvolvido pela empresa Asahi Kasei, também japonesa [54]. Estas membranas poliméricas são geradas pela copolimerização de um comonômero de éter vinílico perfluorado com tetrafluoroetileno (TFE), resultando na estrutura química mostrada na Figura 2.2. Como pode ser observado, o

Nafion é formado por uma cadeia principal semelhante ao poli(tetrafluoretileno), PTFE, com grupos sulfonados enxertados lateralmente à cadeia. Trata-se de um ionômero, onde o contra-íon pode ser H⁺, Na⁺ ou outro cátion [44].

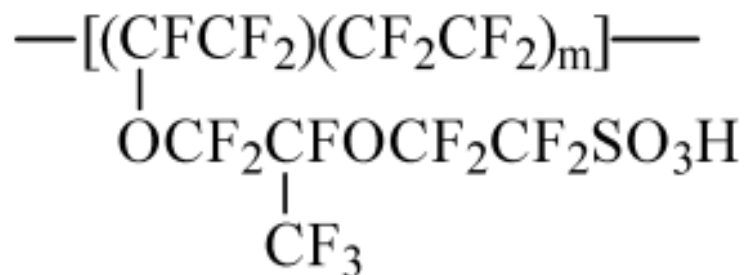


Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura química do Nafion, mostrando o H⁺ como contra-íon.

Fonte - Retirado de [54].

A cadeia principal de PTFE é responsável pela fase hidrofóbica do Nafion à qual se organiza na forma de uma matriz amorfa com pequenos domínios cristalinos. O grau de cristalinidade e a morfologia destes cristalitos estão fortemente relacionados com a estabilidade mecânica, térmica e química do polímero [55]. Devido à incompatibilidade química com a fase contínua de PTFE, os grupos sulfonados acabam por aglomerar-se em uma estrutura de micelas invertidas, onde a parte iônica do polímero fica confinada [51]. Dentro destas micelas, cátions móveis garantem a neutralidade do sistema. Uma quantidade suficiente de grupos sulfonados garante uma coalescência destas micelas em canais que se estendem tridimensionalmente [55–58].

Desde os primeiros estudos da morfologia do Nafion, numerosos pesquisadores tentaram conciliar uma grande quantidade de informações estruturais com propriedades observadas, a fim de desenvolver um modelo morfológico bem definido para esta membrana polimérica [54]. No entanto, existem muitos fatores complicadores associados com este esforço devido à complexidade da estrutura do material, que inclui a estrutura química aleatória do copolímero, a complexidade dos domínios cristalinos e iônicos co-organizados, as variações morfológicas com inchamento em solvente, o grau

relativamente baixo de cristalinidade e a natureza difusa e heterogênea da morfologia que leva a uma ampla gama de dimensões de domínios [57].

No entanto, devido à necessidade de se entender o comportamento deste material, muitos modelos foram desenvolvidos ao longo dos anos para descrever sua morfologia. Dentre eles, o modelo de rede de aglomerado iônico (do inglês - *ionic cluster network model*) de Gierke *et al.* [51], desenvolvido nos anos 1980, merece menção especial pois, a partir de uma perspectiva histórica, foi o modelo que deu início aos estudos morfológicos e permaneceu durante muitos anos como a base conceitual para racionalizar as propriedades destas membranas poliméricas, especialmente o transporte de íons e água e a permeabilidade iônica [54].

O modelo assume que ao longo da matriz de PTFE existem aglomerados cilíndricos de aproximadamente 40 Å de diâmetro com terminações sulfonadas (SO_3^-) organizados como micelas invertidas e dispostos em uma rede. O tamanho dos aglomerados pode variar de acordo com o grau de hidratação da membrana. Essas micelas são conectadas por poros ou canais cilíndricos com tamanho de aproximadamente 10 Å [51]. Estes canais revestidos com SO_3^- foram utilizados para explicar a passagem de espécies carregadas positivamente entre os aglomerados, ao mesmo tempo que espécies carregadas negativamente eram rejeitadas. A Figura 2.3 representa o modelo de rede de aglomerado iônico.

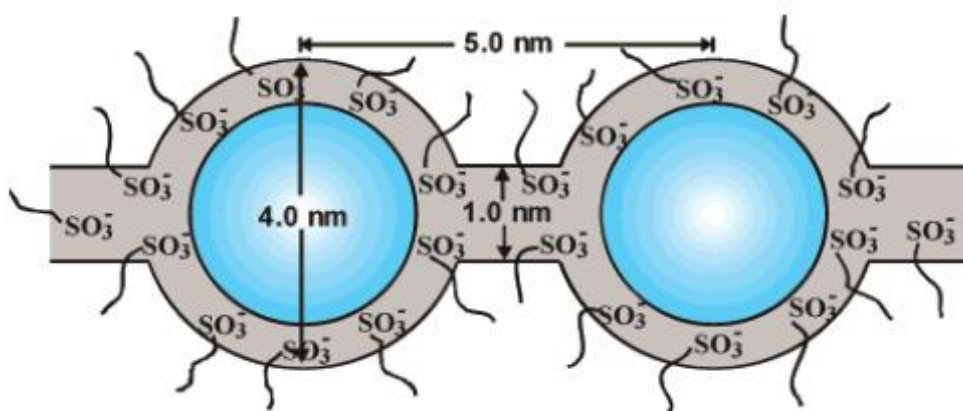


Figura 2.3 - Modelo de rede de aglomerado iônico para o Nafion hidratado.

Fonte - Retirado de [51].

Nos anos que se seguiram à introdução do modelo de Gierke, foram realizados estudos de propriedade de estrutura mais extensos e, em muitos trabalhos, foram propostas morfologias alternativas. Por meio do uso de métodos de espalhamento de Raios-X cada vez mais sofisticadas, a compreensão da morfologia do Nafion evoluiu para incluir um quadro mais definitivo da natureza da agregação iônica neste polímero [54]. Dentre os primeiros conceitos que foram estabelecidos em relação à microestrutura estão os de Yeager e Steck, [58] que propuseram um modelo trifásico sobre a difusão de vários íons na membrana polimérica e difere significativamente do modelo de Gierke. Em comparação com o primeiro modelo, os aglomerados não têm uma definição geométrica rigorosa (micelas invertidas esféricas ligadas por poros cilíndricos) e a sua distribuição geométrica não é bem definida.

Outros modelos importantes que também utilizaram espalhamento de raios X para estudos morfológicos devem ser citados. Dentre eles, o modelo de núcleo-casca (do inglês – *Core-Shell Model*) modificado proposto por Fujimura *et al.*, [59] um modelo de ordem local (do inglês – *Local-Order Model*) proposto por Dreyfus *et al.*, [60] um modelo lamelar (do inglês – *Lamellar Model*) proposto por Litt [61], um modelo tipo sanduíche (do inglês – *Sandwich Model*) proposto por Haubold *et al.*, [62] e um modelo de haste (do inglês – *RodLike Model*) proposto por Rubatat *et al.* [63]. Todos estes modelos possuem em comum o reconhecimento de que os grupos iônicos se agregam na matriz polimérica para formar uma rede de aglomerados que permitem um inchamento significativo por solventes polares e um eficiente transporte iônico através desses domínios em escala nanométrica. Porém, diferem significativamente quanto à geometria e distribuição espacial dos aglomerados iônicos.

Esta diferença na geometria deve-se à hidratação da membrana. Este fenômeno foi demonstrado por Litt [61], que usou os dados de SAXS de Gierke em uma faixa limitada de conteúdo de água. Litt demonstrou que os espaçamentos entre os domínios iônicos são proporcionais ao volume de água absorvida. Com base nessa observação, foi sugerido um modelo no qual os domínios iônicos são definidos como camadas na forma de micelas hidrofílicas separadas por cristais finos semelhantes a PTFE lamelares [54]. Como a água

é absorvida entre a lamela e a separa, espera-se que o aumento no espaçamento entre os domínios iônicos seja proporcional à fração volumétrica de água no polímero e que o comportamento de inchamento seja completamente reversível, eliminando a necessidade de reorganização morfológica [61].

Usando um método denominado de entropia máxima (do inglês - *maximum-entropy method*) para interpretar os dados do SAXS, Elliott *et al.* [64] apresentaram um padrão morfológico consistente, que foi capaz de conciliar o comportamento de inchamento microscópico e macroscópico desses materiais. A interpretação dos dados mostrou que com o aumento da absorção de água houve um aumento da separação média entre os aglomerados com uma redução simultânea no número de aglomerados. Este efeito levou à conclusão de que o modelo de espalhamento estatisticamente mais provável para Nafion é o de uma morfologia de agrupamentos de íons com uma escala hierárquica de estruturas [64].

Com base nestes resultados, Gebel [65] propôs uma descrição conceitual para o processo de inchamento e dissolução desta membrana polimérica. Neste modelo qualitativo, uma membrana contendo grupos sulfonados em maior quantidade do que uma membrana comercial é considerada. Quando seca, contém aglomerados iônicos esféricos isolados. Com a absorção de água, os aglomerados incham, percolam, invertem estruturalmente (formando as micelas invertidas), até que, finalmente, a membrana “se dissolve” em solução, formando estruturas em forma de haste que se separam para produzir uma dispersão coloidal de hastes isoladas [65]. Este modelo é mostrado esquematicamente na Figura 2.4.

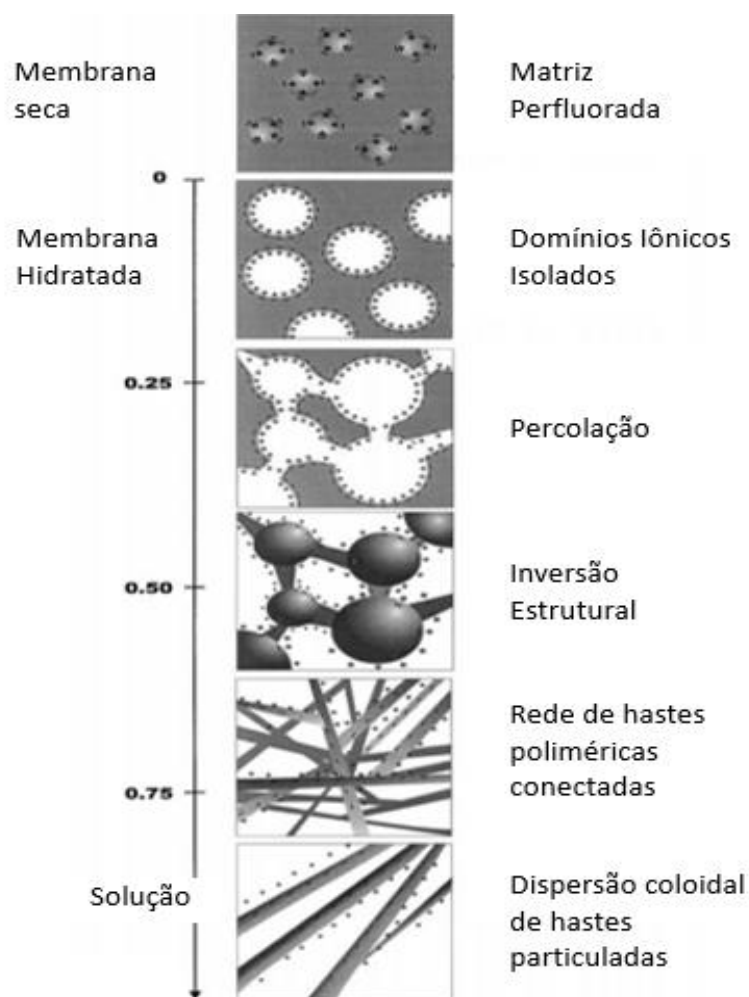


Figura 2.4 - Representação esquemática da evolução estrutural do Nafion dependendo do teor de água absorvida pela membrana polimérica.

Fonte - Adaptado de [54].

Anos mais tarde, Schmidt-Rohr e Chen [66] usando um novo método de cálculo da curva SAXS por transformação numérica de Fourier a partir de uma dada distribuição de densidade de espalhamento, apresentaram um novo modelo, no qual canais hidrofílicos longos e paralelos contendo água formam micelas invertidas cilíndricas (canais ionoméricos) que reproduzem todas as características SAXS no Nafion 20% hidratado. Além disso, o modelo explica as excelentes propriedades de transporte no interior do material [66]. A Figura 2.5 apresenta o modelo de canais ionoméricos.

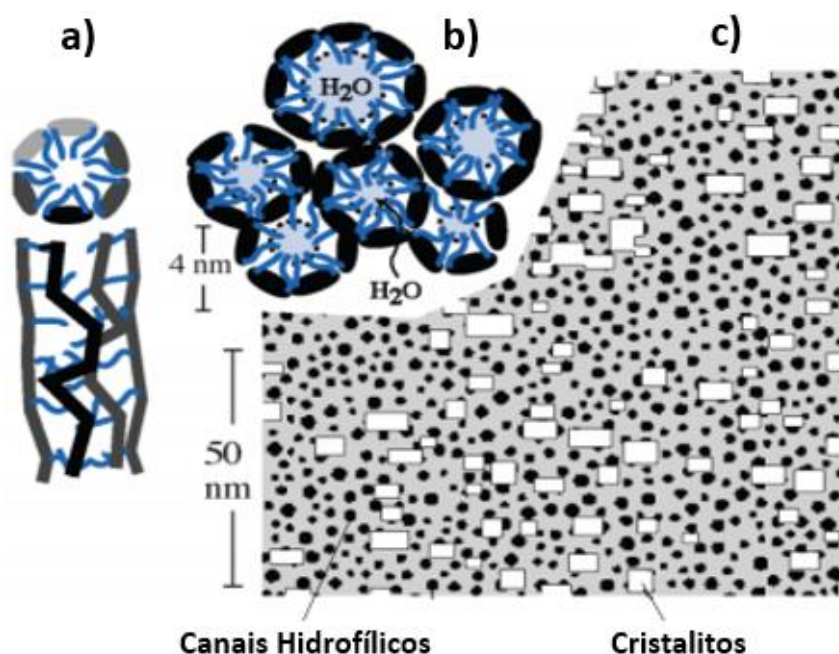


Figura 2.5 - Modelo representativo de canais ionoméricos cilíndricos e paralelos. Fonte - Adaptado de [54].

A estrutura é composta de canais cilíndricos com tamanho médio de aproximadamente 2,4 nm de diâmetro revestidos com grupos laterais hidrofílicos (Figura 2.5a e 2.5b). Os canais são localmente paralelos aos seus vizinhos e podem ser considerados como micelas invertidas cilíndricas. Esta formatação é estabilizada por segmentos helicoidais relativamente rígidos (regiões pretas na Figura 2.5c). Além disso, espera-se que haja formação de cilindros densamente compactados em estruturas relativamente rígidas (Figura 2.5a). Esta rigidez da cadeia principal é um parâmetro importante a considerar nas simulações de dinâmica molecular do Nafion hidratado [66].

Em 2011, o último e mais recente modelo foi proposto por Elliot *et al.* [67], que apresentaram um modelo fundamentado em informações estruturais de padrões SAXS baseados em uma abordagem de máxima entropia aliada a simulações em mesoescala da morfologia usando Dinâmica de Partículas com Dissipação (do inglês *Dissipative Particle Dynamics* - DPD) parametrizada com cálculos atômicos e teoria da densidade funcional (do inglês *Density Functional Theory* - DFT). Esses dois métodos mostram que o agrupamento iônico em nano escala no Nafion está intimamente ligado, mas espacialmente

separado, da organização em maior escala da cadeia principal de CF_2 [67]. A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática da morfologia proposta, mostrando uma rede 3D contínua (canais azuis claros) de aglomerados iônicos (pontos pretos) cercados por regiões amorfas e cristalinas de cadeias de CF_2 (azul escuro).

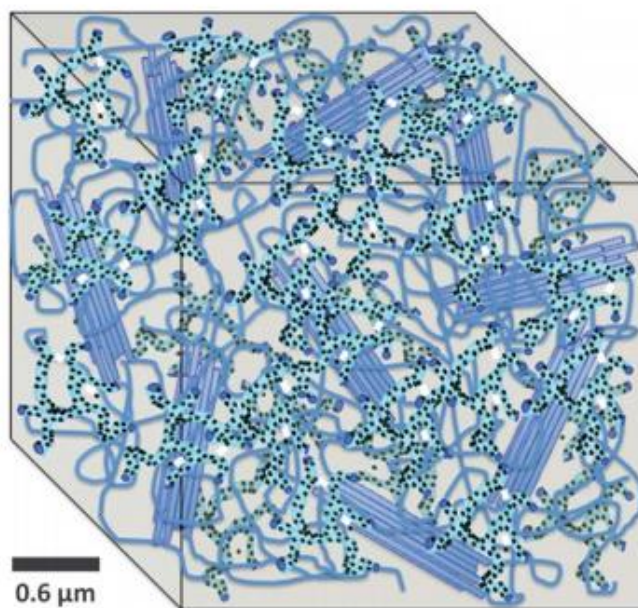


Figura 2.6 - Representação esquemática da morfologia proposta para o Nafion hidratado.

Fonte - Retirado de [67].

Com base nos dados obtidos e comparações com simulações computacionais, os autores concluíram que a morfologia consistindo em redes contínuas e independentes de aglomerados iônicos e cadeias de CF_2 (Figura 2.6) é a mais plausível do ponto de vista da estabilidade termodinâmica e isotropia. Com respeito à relação entre morfologia e propriedades de transporte, a existência de uma rede contínua de canais cheios de água explica o alto coeficiente de difusão da água em Nafion sem a necessidade de canais paralelos [67]. Este foi o último modelo proposto para descrever a morfologia do Nafion e, atualmente, é o mais aceito.

2.3.1 Influência do contra-íon na morfologia e desempenho do IPMC

De uma forma geral, é consenso que a membrana apresenta uma morfologia bastante complexa e que se modifica de acordo a umidade relativa do meio na qual ela está inserida, ou mais especificamente, de acordo com o grau de hidratação. No caso de atuadores de IPMCs, com o aumento do grau de hidratação, há uma expansão dos canais ionoméricos da membrana. Da mesma forma, com a redução do grau de hidratação, há uma contração destes canais. Logo, conforme o grau de hidratação varia, haverá variações na distância entre as espécies carregadas (grupos SO_3^- e contra-íons) [52]. Ou seja, as interações coulômbicas entre estes grupos poderá ser forte ou fraca, determinando a mobilidade iônica. Além disso, o tamanho do íon e a interação com moléculas de H_2O também devem ser levadas em consideração [68].

Os cátions mais tradicionalmente utilizados e estudados são H^+ , Na^+ e Li^+ . No entanto, outros íons também podem ser utilizados, tais como K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} e Ba^{++} . Músculos artificiais que utilizam Li^+ como contra-íon apresentam, experimentalmente, uma força deformacional maior e uma eficiência de pelo menos 40% superior as amostras contendo outros contra-íons [69]. Além disso, é importante observar que o Li^+ é o cátion que apresenta o menor raio iônico $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Embora os fenômenos detalhados sobre o processo de hidratação de cátions móveis dentro da membrana parecem bastante complexos, estes resultados experimentais indicam fortemente a importância do processo de hidratação [69].

Okada *et al.*, [70] demonstraram que a condutividade iônica de membranas de Nafion aumentou de acordo com a capacidade de formação de uma camada de solvatação do cátion e com o aumento do conteúdo de água da membrana, em outras palavras, com a quantidade de moléculas de água que o cátion é capaz de complexar. Motupally [71] demonstrou que para metais alcalinos, com a redução do raio iônico do cátion, a migração iônica torna-se maior. Além disso, foi mostrado que a condutividade diminui drasticamente quando o raio iônico do contra-íon se aproxima de 1 nm. Ou seja, contra-íons com raios iônicos inferiores ao tamanho dos canais ionoméricos propostos pelos

modelos citados acima, promovem uma maior condutividade iônica. Com isso, espera-se uma melhor performance sob estas condições.

Por outro lado, a elevada dependência dos processos de hidratação é um grande desafio a ser solucionado, pois para voltagens acima de 1,23 V ocorre uma alta taxa de perda de água através da evaporação natural e eletrólise, causando uma redução na mobilidade dos cátions metálicos e danos ao eletrodo metálico [72]. Por este motivo, muitos estudos têm sido realizados para substituir a água, o solvente interno convencional no IPMC, por compostos orgânicos mais estáveis e menos voláteis. No entanto, o uso de solventes orgânicos sozinhos resulta em um desempenho de atuação limitado e lento. A mistura de solventes orgânicos e água poderiam melhorar a estabilidade eletrolítica [73].

Por este motivo, os líquidos iônicos (LIs) são alternativas a alguns solventes orgânicos convencionais, pois exibem baixa pressão de vapor, uma ampla variedade eletroquímica, alta condutividade elétrica e baixa viscosidade [74]. De fato, muitos avanços foram obtidos e algumas propriedades dos atuadores foram otimizadas após a utilização dos líquidos iônicos, inclusive sua utilização em ambientes secos com estabilidade por longos períodos. O desempenho de músculos artificiais com líquidos iônicos depende principalmente do tamanho e da mobilidade iônica do ânion no líquido iônico [72]. No entanto, muito pouco foi estudado sobre esta relação entre a estrutura dos líquidos iônicos e a performance destes dispositivos.

O líquido iônico, é um sal no estado líquido em temperatura ambiente. Este fenômeno ocorre, pois, as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, mas mais fracas do que as que conduzem ao estado sólido. Para ser considerado um líquido iônico, o material deve apresentar estrutura iônica-covalente com ponto de fusão abaixo de 100 °C. Estes materiais ocupam posição de destaque no uso em células de combustível devido à baixa toxicidade, alta estabilidade térmica, alta capacidade de hidratação, baixa volatilidade e caráter não inflamável [75]. Além disso, são capazes de solubilizar vários compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros, mas também podem ser criados para desempenhar uma função específica dentro de uma aplicação [76].

A viscosidade dos líquidos iônicos é relativamente alta se comparada com a de solventes orgânicos, tornando os processos para sua utilização mais complexos [76]. A viscosidade é uma propriedade intimamente ligada à estrutura do material e é dependente da pressão e temperatura na qual o material é inserido. Por ter viscosidade maior do que a H_2O , quando inserido no Nafion, influenciará de forma diferente a absorção de H_2O , diminuindo a dependência do grau de hidratação. Com isso, o comportamento eletromecânico destes atuadores torna-se mais previsível [77].

Além da influência da morfologia, contra-íon utilizado e grau de hidratação do polímero, quando o Nafion é utilizado para a preparação de músculos artificiais, outros fatores também devem ser analisados para descrever o comportamento do material compósito, como por exemplo, a resposta eletromecânica do atuador para diferentes tensões utilizadas.

2.4 Resposta eletromecânica de atuadores IPMCs

Geralmente, os atuadores e sensores IPMCs são estudados em uma configuração de uma viga engastada (*cantilever*), na qual um elemento estrutural na forma de uma barra está ancorado em uma das extremidades, enquanto que a outra extremidade fica livre [78]. A teoria mecânica estática para este tipo de configuração foi desenvolvida nos séculos XVII-XVIII por Galilei, Bernoulli e Euler e assume que a dimensão horizontal de comprimento (C) do elemento é consideravelmente maior do que as outras duas dimensões de altura (H) e largura (L). A principal função do *cantilever* é apoiar um carregamento transversal e leva-lo até os suportes em uma das extremidades [79]. Dessa forma, a mecânica de viga clássica é ideal para estudar a deformação dos atuadores IPMC.

Como regra geral, o comprimento do atuador é da ordem de alguns centímetros, a largura é da ordem de alguns milímetros e a espessura, geralmente, inferior a um milímetro. Ou seja, o comprimento é algumas dezenas de vezes maior que a espessura e é várias vezes maior que a largura. Os contatos elétricos de entrada ou saída são conectados à tira IPMC como o suporte mecânico do *cantilever*. Quando a tensão elétrica é aplicada aos

contatos metálicos, devido à condutividade eletrônica dos eletrodos, um campo elétrico é aplicado entre as faces opostas do atuador ao longo de todo o seu comprimento. Como resultado, ocorre migração iônica e variação de pressão interna na membrana, causando flexão do IPMC [10-21].

Embora o movimento do atuador IPMC seja efetivo e facilmente observável, a caracterização deste comportamento mecânico não é direta [73]. A maneira mais simples de caracterizar um atuador IPMC sob flexão é medir seu deslocamento na direção transversal à posição inicial, no comprimento predefinido C dos contatos de entrada. A Figura 2.7 apresenta a configuração em *cantilever* para uma amostra de IPMC com suas dimensões. Medir este parâmetro não impõe nenhuma restrição na forma do atuador [76, 77].

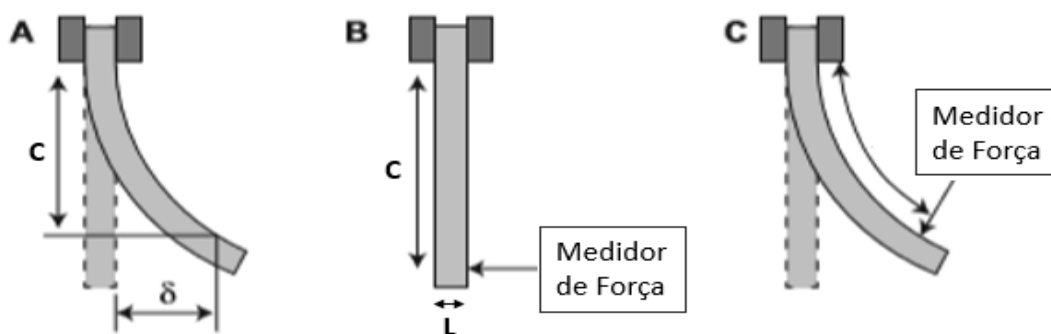


Figura 2.7 - a) Configuração em *Cantilever* para uma amostra de IPMC e deformação provocada por um estímulo externo. b) e c) Configuração para medir força de bloqueio ou deslocamento da ponta.

Fonte - Adaptado de [28].

Para se calcular o momento fletor é necessário determinar a força de bloqueio do IPMC. Para tanto, utiliza-se uma configuração isométrica no comprimento predefinido C dos contatos de entrada ao longo do atuador, como pode ser observado na Figura 2.7b e 2.7c. Como é praticamente impossível medir diretamente o alongamento ou a contração dos eletrodos usando sistemas de medição macroscópicos, a deformação de flexão é derivada dos parâmetros mensuráveis da forma da viga de flexão [82]. Sendo assim, deve-se adaptar este comportamento de flexão à mecânica clássica.

A resposta de flexão em função do tempo característica de um atuador IPMC a uma tensão elétrica constante aplicada é mostrada na Figura 2.8. Como podemos observar, inicialmente o material dobra rapidamente em uma direção correspondente a polaridade do potencial (U) aplicado, seguido por uma flexão reversa mais lenta (relaxação reversa), mesmo com a manutenção do potencial aplicado. Além disso, todas as medidas mecânicas (deslocamento da ponta (ϵ_1), força de bloqueio (ϵ_2), momento fletor (ϵ_3), etc.) apresentam comportamento semelhante, mas com intensidades diferentes [79].

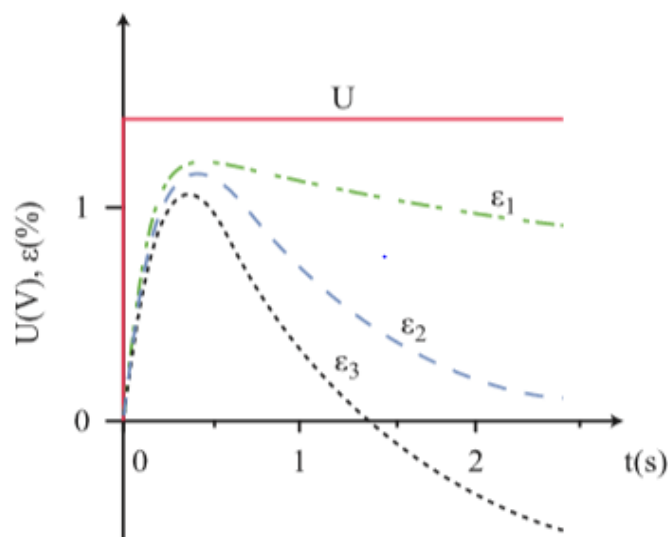


Figura 2.8 - Resposta de um atuador IPMC a uma DDP aplicada.

Fonte - Retirado de [4].

2.5 Modelagem Eletromecânica de IPMCs

De acordo com os modelos propostos, a resposta de flexão eletromecânica de um IPMC é causada pela migração de íons entre diferentes camadas do filme [79, 80]. Por este motivo, existem vários modelos que tentam explicar os processos fundamentais de atuação. No entanto, podemos classificá-los em três grandes grupos: modelos de caixa preta (*black box*) [85], modelos de caixa branca (*white box*) [86] e modelos de caixa cinza (*grey box*) [87]. Os modelos de caixa preta são os mais simples, rápidos de resolver e adequados para tarefas de controle. Os modelos de caixa branca são muito utilizados, no

entanto, são extremamente complexos e, do ponto de vista da engenharia, esses modelos costumam ser complicados e inadequados para resolver até mesmo problemas simples de controle, sendo mais utilizados no entendimento e validação dos mecanismos microscópicos de acionamento do IPMC. Os modelos de caixa cinza são modelos intermediários, que inter-relacionam o comportamento mecânico e elétrico sem levar muito em consideração o movimento de íons [88].

Além disso, os modelos de caixa cinza permitem a simulação do comportamento dos IPMCs em aplicações do mundo real. Embora muitos modelos de caixa cinza tenham sido propostos nos últimos anos de pesquisa do IPMC, devido à natureza complexa, nenhum deles é completo e amplamente aceito [89]. Cada modelo é fundamentado na observação detalhada do comportamento mecânico e elétrico de uma determinada amostra IPMC e funciona bem em algumas situações ou configurações específicas [79].

2.5.1 Modelos de caixa preta

Em ciência, computação e engenharia, uma caixa preta é um dispositivo, sistema ou objeto que pode ser visto em termos de suas entradas e saídas, sem qualquer conhecimento de seu funcionamento interno. Sua implementação é opaca ou preta, pois não é possível observar o que está dentro do sistema. Quase tudo pode ser chamado de caixa preta: um transistor, um algoritmo ou até mesmo o cérebro humano [87]. Por serem mais simples, os primeiros modelos propostos para descrever as capacidades de transdução do IPMC foram modelos de caixa preta. Além disso, como o fenômeno mais observável para os transdutores de IPMCs é sua grande deformação induzida eletricamente, este o primeiro comportamento a ser modelado [90].

A proposta inicial da modelagem da caixa preta visa descrever o comportamento do IPMC através de um conjunto de relações entre as variáveis macroscópicas do IPMC [84, 85]. De fato, o modelo de caixa preta é um sistema abstrato que possui apenas uma entrada e uma saída. O conteúdo do sistema é apresentado apenas sob a forma de relações matemáticas, determinadas por alguns parâmetros que não necessariamente representam fenômenos reais do

sistema [90]. Os parâmetros são obtidos a partir dos dados de entrada e saída através de um elaborado processo de estimativa chamado treinamento, no qual aplica-se um estímulo e observam-se os fenômenos resultantes. Os modelos de caixa preta são geralmente rápidos de resolver e adequados para tarefas de controle [93].

Quando um atuador eletromecânico é de interesse, atenção deve ser dada ao seu comportamento elétrico, incluindo o consumo de energia correspondente. Ou seja, é de grande importância estudar a relação entre tensões aplicadas, correntes absorvidas e reações mecânicas produzidas [93]. Este aspecto pode, de fato, influenciar aplicações práticas de atuadores e é particularmente relevante quando os sistemas autônomos são de interesse, como é o caso de um número de aplicações robóticas previstas para os IPMCs. A abordagem de caixa preta pode ser utilizada para investigar este aspecto com o objetivo de modelar a não linearidade da tensão elétrica dos atuadores na conversão de corrente [94]. Esta contribuição é um bom exemplo do quão bons os modelos de caixa preta podem ser para resolver o problema da modelagem de fenômenos complexos, desde que estejam disponíveis dados de boa qualidade.

A modelagem da caixa preta da atuação mecânica dos IPMCs foi proposta pela primeira vez em 1966 por Kanno *et al.*, [91] no qual descrevia o comportamento do IPMC através de um conjunto de relações funcionais entre as variáveis macroscópicas representativas do IPMC. Anos mais tarde, em 1994, Kanno *et al.*, [95] propuseram um modelo pioneiro para tentar modelar a transdução eletromecânica do IPMC. Em 2002, Newbury e Leo [96], descreveram a transdução eletromecânica em IPMCs, incluindo detecção e atuação, usando um modelo linear de duas portas. Em 2003, Newbury e Leo [97] propuseram, baseado no modelo anterior, um modelo melhorado para explicar o comportamento viscoelástico do polímero, a permissividade elétrica dependente da frequência e o acoplamento eletromecânico dependente da frequência. Modelos de caixa preta não-lineares foram recentemente propostos por Bonomo *et al.*, [94] e são capazes de modelar a tensão complexa para a dependência de corrente observada experimentalmente para atuadores IPMC.

Tais realizações estão estritamente ligadas aos dados utilizados para a sua identificação e não é possível a generalização dos valores dos parâmetros do circuito, ou seja, relacionar o comportamento macroscópico às características internas do material. Este aspecto é uma das principais fraquezas dos modelos de caixa preta. Por essa razão, a atividade de pesquisa nos modelos IPMC teve como objetivo encontrar modelos mais gerais [79]. Em 2011, Truong e Ahn [98] usaram um conjunto de redes neurais artificiais em multicamadas em conjunto com dados experimentais adquiridos em um atuador IPMC para identificar o modelo neural que melhor estima a deflexão da ponta do dispositivo como uma função da tensão elétrica de entrada aplicada.

Em 2014, seguindo esta mesma linha de Truong e Ahn, Annabestani e Naghavi [92] propuseram um sistema que utiliza um algoritmo cuja estrutura foi implementada de forma a poder ser ajustada a dados experimentais usando a otimização por mínimos quadrados e algoritmos de propagação reversa para identificar um modelo dinâmico auto regressivo não linear (do inglês *nonlinear autoregressive exogenous model* - NARX) para um IPMC. Os autores mostram os resultados obtidos com um modelo NARX de primeira ordem do movimento da ponta do IPMC na direção transversal. Os resultados comprovaram a capacidade do modelo proposto em capturar o real deslocamento mecânico característico dos atuadores IPMC [92].

2.5.2 Modelos de caixa branca

O oposto de um modelo de caixa preta é o modelo de caixa branca, que é um sistema no qual todas as informações necessárias estão disponíveis e que descreve de forma detalhada os processos físicos, eletroquímicos e mecânicos como por exemplo, eletro osmose, transporte de íons, difusão, tensão elétrica, deformação e mudanças de temperatura [99]. Normalmente, é preferível usar o máximo possível de informações de forma que o modelo represente corretamente o comportamento do IPMC. Geralmente, as leis de conservação são representadas matematicamente usando acoplamento com múltiplas escalas, que tem como objetivo produzir soluções para problemas que não

podem ser contidos em uma única escala [99]. Outra forma muito comum é a utilização de cálculos numéricos para a solução destes modelos [100].

Os modelos de caixa branca são benéficos para esclarecer os fundamentos dos mecanismos de atuação e detecção. No entanto, do ponto de vista da engenharia e de controle, esses modelos envolvem muitos parâmetros a serem determinados experimentalmente. Devido às características complexas dos IPMCs e inúmeras variáveis que afetam o sistema e o comportamento do mesmo, esses modelos são quase sempre difíceis de resolver analiticamente e requerem ferramentas numéricas, como métodos de elementos finitos, com uma quantidade excessiva de tempo de análise computacional [101]. O custo e o tempo computacional de adicionar uma quantidade tão grande de detalhes inibiria efetivamente o uso de tal modelo. Além disso, a incerteza aumentaria devido a um sistema excessivamente complexo, porque cada parte separada induz alguma quantidade de variação no modelo [102].

Modelos de caixa branca, são propostos há muito tempo na literatura em relação a EAPs [80, 83]. Como exemplo de atividades semelhantes às dos IPMCs, nos anos 1990, Shahinpoor propôs um modelo microscópico para grandes deformações induzidas eletricamente em vários géis poliméricos iônicos (isto é, no caso de redes de polímeros reticulados inchados em um meio líquido, mas na ausência de qualquer eletrodo) [103]. A partir do ano 2000, vários modelos de caixa branca foram propostos para mecanismos de atuação. Alguns modelos teóricos foram propostos por Zhu *et al.* [104], que classificaram os modelos como modelos da termodinâmica de processos irreversíveis, modelos friccionais e modelo de equações de Nernst-Planck.

Modelos da termodinâmica foram abordado pela primeira vez por de Gennes *et al.* [105] em 2000. O transporte de massa, que é um processo termodinâmico de não-equilíbrio, foi modelado com base na hipótese de equilíbrio local. Este modelo é adequado para descrever o efeito eletroativo direto e inverso sob campos estáticos. O modelo, mesmo em formas modificadas, foi utilizado e desenvolvido por outros autores. Asaka e Oguro [106] usaram o termo de transdução eletromecânica para modelar o movimento de

dobramento de um IPMC. Os autores descobriram que a curvatura de um dobrador de IPMC tem dinâmica de primeira ordem.

Na categoria de modelos friccionais, o processo de transporte é descrito com base na hipótese de que, em regime permanente, as forças motrizes são equilibradas por forças de atrito. O primeiro modelo friccional para descrever os IPMCs foi introduzido em 2000 por Tadokoro *et al.*, [107] que propuseram o chamado modelo de Yamagami-Tadokoro. No modelo proposto, os cátions, impulsionados pela força eletrostática, movem-se do cátodo para o ânodo e carregam consigo algumas moléculas de água. Toi e Kang [108] adaptaram o modelo Yamagami-Tadokoro para o caso de vigas bidimensionais de IPMC e simularam o modelo usando uma abordagem de elementos finitos. Em 2006, Costa Branco e Dente [109] propuseram um novo modelo de fricção, mas em seu modelo, a ação mecânica foi produzida por forças eletrostáticas atuando sobre cargas negativas fixas, enquanto a contribuição da água foi considerada insignificante.

Os modelos Nernst-Planck são baseados nas equações que descrevem o transporte de íons em um sistema eletroquímico. Pesquisas sobre IPMC baseados nestas equações surgiram em 2000, quando Nemat-Nasser [110] propôs um modelo físico descrevendo o aumento do estresse em Nafion devido ao desequilíbrio de carga fixa, enquanto uma contribuição secundária foi dada ao efeito da distribuição de água. Em 2004, Farinholt e Leo [111] usaram o modelo de Nemat-Nasser para desenvolver um modelo baseado em física de IPMCs funcionando como sensores. Em seu modelo, a deformação imposta produz acúmulo de carga na superfície do eletrodo e, em seguida, uma corrente de detecção.

Porfiri em 2009, [90] propôs um modelo de caixa branca responsável por fenômenos microscópicos fundamentais, como a formação de dipolo elétrico e geração de tensão eletrostática estudada do ponto de vista micro mecânico. Nardinocchi *et al.* [112] modelaram o atuador IPMC como um corpo fino e tridimensional que se assemelha às características do Nafion hidratado. Questões termodinâmicas foram finalmente usadas para derivar a tensão elétrica, o campo elétrico e o fluxo. Recentemente, pesquisadores vem utilizando

modelos multifísicos com o objetivo de integrar os fenômenos elétricos, mecânicos, químicos e térmicos envolvidos na dinâmica do IPMC [109, 110].

2.5.3 Modelos de caixa cinza

Praticamente todos os sistemas estão em algum lugar entre os modelos caixa-preta e caixa branca, ou seja, algumas informações fenomenológicas são conhecidas *enquanto* outras não. Tais modelos são denominados de caixa cinza [115]. A abordagem da caixa cinza representa uma escolha útil e é baseada em um conjunto de equações simples que descrevem bem os fenômenos compreendidos. Essas equações são regidas por parâmetros determinados pelo processamento dos dados experimentais. Desde que tais parâmetros se refiram às propriedades macroscópicas dos materiais, a abordagem da caixa cinza representa uma ferramenta suficientemente geral para ser usada no projeto [116].

Portanto, quantidades menores de dados experimentais são necessárias para estimar os parâmetros de forma confiável. Como resultado, a física complexa de um IPMC é representada com elementos equivalentes bastante simplificados, como resistores, capacitores, elementos Warburg, elementos de fase constante, molas, amortecedores, entre outros [79]. A combinação desses elementos em circuitos elétricos e modelos viscoelásticos mecânicos permite uma modelagem eletromecânica direta dos atuadores e sensores IPMC. Por outro lado, estes elementos podem estar associados a fenômenos e mecanismos físicos específicos que influenciam a atuação do IPMC.

Em geral, os modelos de caixa cinza incorporam os melhores recursos e desempenho, auxiliando no projeto mecânico de sistemas com IPMCs. Um design de caixa cinza é implementado para incorporar informações físicas suficientes sobre os mecanismos operacionais do polímero para garantir a precisão sobre um número de diferentes condições operacionais e entradas, ainda que concisas e suficientemente simples para permanecerem práticas para o projeto de engenharia [117]. Sendo assim, o propósito da modelagem eletromecânica de caixa-cinza é inter-relacionar o comportamento mecânico e elétrico dos IPMCs sem pensar muito sobre o movimento dos íons. Além disso,

os modelos de caixa cinza permitem a simulação do comportamento destes materiais em aplicativos do mundo real [79].

No geral, os modelos eletromecânicos de caixa cinza dos atuadores IPMC consistem em uma parte elétrica e uma parte mecânica, ligadas por um acoplamento eletromecânico. A entrada do modelo é uma excitação elétrica e a saída é um conjunto de parâmetros mecânicos preferencialmente dependentes do tempo. A parte mais complicada de qualquer modelo é o acoplamento. Comumente, essa relação é obtida por uma análise intuitiva dos experimentos sobre as amostras reais do IPMC [79].

2.5.3.1 Circuitos elétricos equivalentes

De uma forma simplificada, o IPMC tem um caráter capacitivo. Quando uma fonte de tensão elétrica muito baixa e corrente elétrica limitada é conectada a um IPMC, a DDP entre os eletrodos aumenta gradualmente, comportamento semelhante ao de um capacitor. Logo, o primeiro modelo elétrico aproximado de um IPMC consiste em um único capacitor (Figura 2.9A). Do ponto de vista eletroquímico, no entanto, a seção transversal de um IPMC consiste em dois capacitores de dupla camada nas fronteiras entre os eletrodos e uma membrana condutora de íons [79].

Quando nenhum processo que é governado pelas leis de Faraday (processos Faradaicos) está presente, este sistema eletroquímico consiste em duas capacitâncias das duplas camadas conectadas em série e um resistor, representando a condutividade iônica da membrana (Figura 2.9B). Para ser mais preciso, é possível adicionar duas resistências dos eletrodos na direção da espessura (Figura 2.9C). Para determinar os valores de cada um destes cinco componentes deve-se utilizar alguns cálculos eletroquímicos sofisticados. No entanto, do ponto de vista da engenharia, de acordo com as regras da teoria de circuitos elétricos, este circuito pode ser ainda mais simplificado pelo agrupamento dos resistores e capacitores, como mostrado na Figura 2.9D [79].

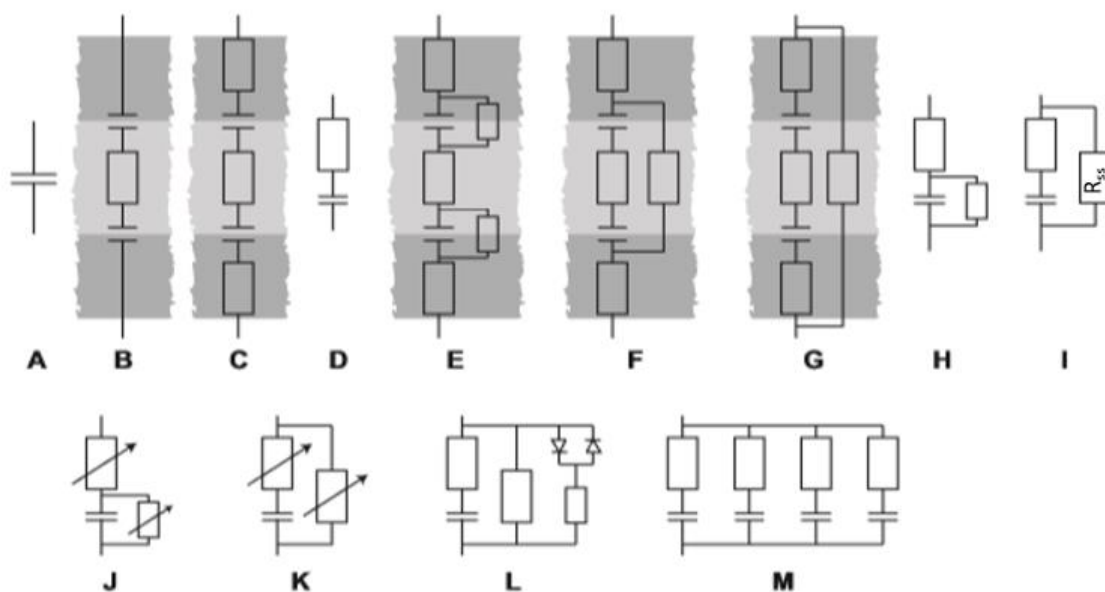


Figura 2.9 - Evolução de circuitos equivalentes. Nas representações de B a G, a região cinza claro representa o polímero eletroativo e a região cinza escura representa o eletrodo metálico.

Fonte - Adaptado de [28].

Quando os processos Faradaicos estão presentes, ocorrem na dupla camada [55]. Tais processos são responsáveis por adicionar alguma corrente de fuga através dos capacitores, como mostrado na Figura 2.9C. Do ponto de vista da engenharia, é impossível dizer se a corrente de fuga é aplicada através das capacitâncias da dupla camada (Figura 2.9E), entre as camadas internas dos eletrodos (Figura 2.9F), ou entre as camadas externas dos eletrodos (Figura 2.9G). Porém, todos os três são equivalentes à Figura 2.9H ou à Figura 2.9I. A vantagem dos circuitos equivalentes mostrados na Figura 2.9H e 2.9I é a simplicidade de determinar os valores numéricos dos componentes [79].

Para avaliar os parâmetros do circuito equivalente representado na Figura 2.9I, pode-se aplicar uma técnica com pulsos de tensão elétrica (do inglês *Voltage Step Pulses*). Quando a técnica é aplicada repetidas vezes variando-se a amplitude da DDP aplicada, percebe-se que os valores dos dois resistores têm correlações com a tensão elétrica aplicada [118]. Tão logo a tensão aplicada exceda um certo nível, conforme definido pelo sistema eletroquímico (os materiais do eletrodo, a membrana iônica condutora, os cátions usados e o

solvente), os processos Faradaicos começam. Assim que a DDP aplicada aumenta para cerca de 1,7 V, a resistência R_{ss} diminui abruptamente, aproximando-se de zero para tensões acima de 2,5 V. Essa alteração é reconhecida como um aumento da corrente elétrica consumida pelo atuador. O resistor R limita a corrente de carga da capacitância e começa a diminuir apenas em tensões mais altas. Sendo assim, são necessários novos elementos para representar este fenômeno [79].

Para incluir esse comportamento em circuitos equivalentes elétricos, a abordagem mais fácil é definir a dependência de tensão elétrica dos componentes correspondentes, conforme mostrado nas Figuras 2.9J e 2.9K. A resolução dos circuitos ainda é simples, usando equações diferenciais parciais. Bonomo *et al.* [94] desenvolveram uma abordagem inteligente para modelar as resistências dependentes de tensão. Eles aprimoraram o circuito com dois diodos adicionais de polaridade oposta (Figura 2.9L). Depois que a tensão excede algum valor, um dos diodos "abre" e desvia o circuito com um resistor adicional [94].

Todos os circuitos equivalentes apresentados na Figura 2.9 são apenas simplificações aproximadas baseadas na abordagem de engenharia para medições elétricas da natureza capacitiva dos IPMCs. Por exemplo, na presença de vários tipos de cátions, a resposta de frequência do IPMC pode ser aproximada para várias cadeias resistivas-capacitivas (RC) diferentes, conectadas em paralelo, como mostrado na Figura 2.9M [79]. Atualmente, muitos outros elementos de circuitos elétricos vêm sendo utilizados para ajustar circuito equivalente às medições da espectroscopia de impedância eletroquímica, dentre eles podemos destacar os elementos de dispersão de Warburg, elementos de fase constante, circuitos Randles, entre outros [119].

Em 2006, Kim e Kim [120], apresentaram uma análise eletroquímica de IPMCs. Eles mostraram que a degradação do desempenho de IPMCs ao longo do tempo é causada pela formação de óxido de platina e sugeriram que o circuito equivalente de um IPMC também deve incluir um componente indutivo. Em 2008, Porfiri [121] aplicou as equações de Poisson-Nernst-Planck para investigar a dinâmica de carga em IPMCs. Ele usou expansões assintóticas combinadas

para resolver equações diferenciais parciais não lineares e obteve um modelo de circuito não linear para IPMCs, que inclui uma capacitância não-linear e uma resistência à difusão linear. Em 2009, Chen *et al.*, [122] propuseram um modelo de circuito não-linear, contendo uma capacitância não linear, uma pseudocapacitância e elementos resistivos e capacitivos para representar o comportamento do IPMC.

Em 2012, Liu *et al.*, [123] utilizaram o modelo de Polarização de Eletrodos, baseado na análise dos espectros de impedância elétrica da membrana contendo íons, para descrever a dupla camada elétrica na membrana iônica. Para quantificar as respostas iônicas de baixa frequência (processo de difusão), eles usaram um elemento de impedância de Warburg e um elemento de fase constante (CPE) associados aos elementos do circuito. Newbury *et al.*, [97] e Bonomo *et al.*, [124] apresentam modelos dinâmicos contínuos que ligam a tensão elétrica aplicada à reação do atuador (seja a força bloqueada ou a deflexão livre). Os modelos são, respectivamente, equações diferenciais dinâmicas e uma combinação adequada de funções de transferência e equações diferenciais não-lineares.

2.6 Proposta do presente trabalho e suas inovações

Como pode ser observado, existe uma grande diversidade de modelos propostos, tanto para a morfologia da membrana polimérica como para dispositivos IPMCs, que tentam descrever os mecanismos de atuação e comportamento sob deformação destes materiais. Estes modelos podem ser utilizados para descrever a resposta eletromecânica a estímulos elétricos externos. Além disso, servem como base teórica para projetar dispositivos com precisão necessária para aplicações pretendidas. Sendo assim, quanto maior a confiabilidade do modelo em descrever as relações entre estímulo elétrico, umidade relativa e contra-íon com a resposta deformacional de músculos artificiais baseados em IPMCs, maior será a capacidade de aplicação e desenvolvimento destes materiais.

Por este motivo, neste trabalho, foram realizadas caracterizações elétricas, morfológicas e deformacionais de dispositivos de IPMCs sob diferentes

condições ambientes e contendo contra-íons de tamanhos variados e características químicas distintas. Com base nestas caracterizações, foi desenvolvido um modelo semi-empírico (caixa cinza) que englobe estas variáveis. Além disso, será utilizada análise de vídeo durante a atuação do IPMC. O diferencial é o reconhecimento de padrões de vários pontos na amostra, permitindo um modelamento mais preciso do comportamento eletromecânico ao longo de todo o material. Além disso, esta técnica irá auxiliar no entendimento dos mecanismos eletromecânicos que atuam no IPMC, permitindo, inclusive, uma análise crítica dos modelos fenomenológicos mais aceitos que tentam explicar seu comportamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O Fluxograma apresentado na Figura 3.1 apresenta uma sequência das etapas adotadas nesta dissertação para a investigação das propriedades eletromecânicas de músculos artificiais baseados em IPMC e alcançar os objetivos deste trabalho.

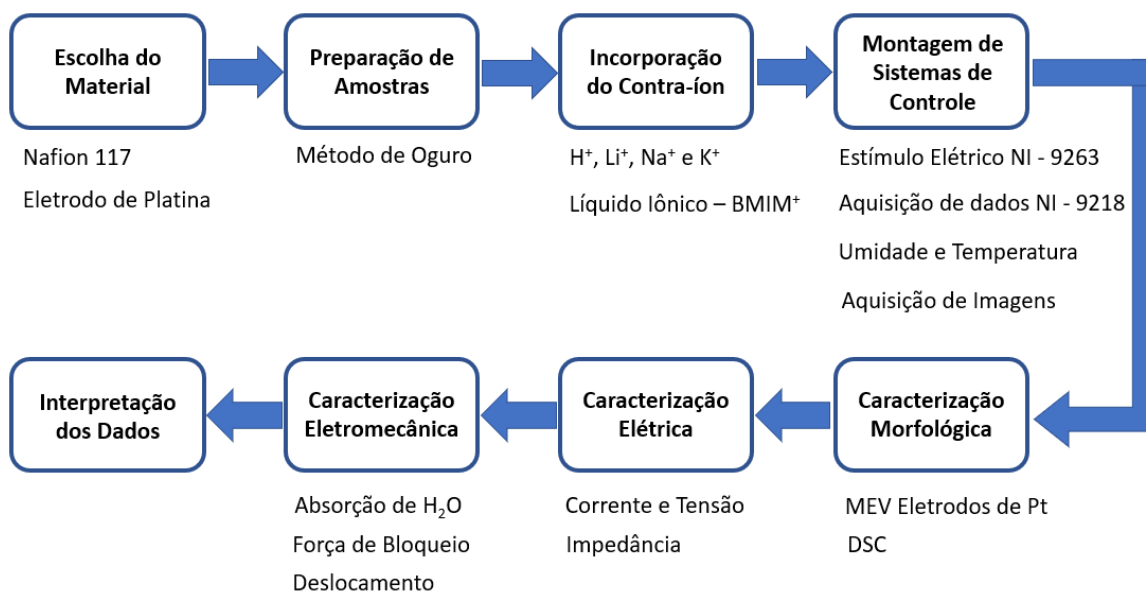


Figura 3.1 - Fluxograma de atividades.

Fonte - Autoria Própria.

3.1 Materiais

A seguir são apresentados, em ordem alfabética, os materiais utilizados para a preparação de IPMCs, LI e incorporação do contra-íon:

- Acetato de etila (CH₃COOC₂H₅)
- Acetonitrila (CH₃CN)
- Ácido clorídrico (HCl)
- Água deionizada (H₂O)
- Borohidreto de sódio (NaBH₄)
- Cloreto de butil metil imidazol ([BMIM]Cl)
- Cloreto de lítio (LiCl)
- Cloreto de potássio (KCl)

- Cloreto de sódio (NaCl)
- Clorobutano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$)
- Complexo de amino platina ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$)
- Hidróxido de amônio (NH_4OH)
- Metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)
- Nafion 117
- Pentóxido de fósforo (P_2O_5)
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A seguir são apresentados, em ordem alfabética, os materiais utilizados para o desenvolvimento do sistema de envio, aquisição e controle de UR:

- 1 regulador de tensão elétrica negativa (LM7912)
- 1 regulador de tensão elétrica positiva (LM7812)
- 2 capacitores de 100 nF
- 2 capacitores eletrolíticos de 1000 μF / 25 V
- 2 minicompressores
- 2 resistores de 10 k Ω
- 4 diodos (1N4001)
- Água destilada
- Amplificador operacional de corrente e tensão OPA551
- Câmara de acrílico
- Câmera Sony RX100 IV
- Célula de carga (250 gF)
- Computador
- Fonte simétrica de +12 V / -12 V
- Módulo de aquisição de dados NI-9218
- Módulo de envio de dados NI-9263
- Placa de controle Arduino
- Sensor DHT22
- Sílica gel

- Transformador de 12 V / 1 A

3.2 Preparação de amostras de IPMCs

Este procedimento visa a obtenção de amostras de IPMC com excelente qualidade e capazes de reagir mecanicamente a estímulos elétricos. Para isto, o método utilizado para a preparação das amostras de músculo artificial foi baseado no procedimento desenvolvido por Oguro [125] e otimizado por Hirano [126]. Este método é baseado na redução de íons adsorvidos pela membrana polimérica e o procedimento pode ser dividido em 3 etapas, dentre elas, preparação da superfície da membrana (limpeza), difusão iônica (adsorção) e deposição primária (redução). Cada uma destas etapas está descrita de forma detalhada nas subseções a seguir.

3.2.1 Limpeza da superfície da membrana

Neste trabalho, utilizou-se o Nafion 117 na forma de filmes com espessura de 177 μm , como polímero eletroativo. Para a limpeza da superfície, a membrana foi imersa em uma solução 5% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), aquecida entre 70 e 80 $^\circ\text{C}$ durante 1 hora para remoção de óxidos. Em seguida, a membrana foi lavada com água deionizada (H_2O) no banho ultrassônico durante 10 minutos para a remoção de resíduos. Após a limpeza inicial, a membrana foi fervida com ácido clorídrico (HCl) 2 mol L^{-1} durante 30 minutos para remover impurezas e permitir trocas iônicas. Após ferver a membrana com o ácido, deve-se enxaguar com H_2O deionizada. Por fim, ferveu-se a membrana com H_2O deionizada durante 30 minutos para remover o ácido em excesso e para inchar a membrana.

3.2.2 Difusão iônica

Nesta etapa, uma solução de complexo de amino platina ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) foi preparada. A solução deve conter 3mg de Pt.cm^{-2} de membrana e aproximadamente 2 mg de Pt.ml^{-1} de H_2O utilizada. Ou seja, inicialmente, deve-se calcular a área em cm^2 de amostra, levando-se em consideração ambos os lados, calcular a quantidade de ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) que deve ser adicionada e, em

seguida, calcular o volume de água. Como cada miligrama de complexo contém apenas 0,584 mg de Pt, para cada cm^2 de amostra, deve-se adicionar 5,24 mg de $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2)$. Por exemplo, para uma amostra de 30 cm^2 deve-se adicionar 157,2 mg de $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2)$ em um béquer e, em seguida, adicionar 78 ml de H_2O deionizada, de forma que a solução contenha $3 \text{ mg de Pt.cm}^{-2}$ de membrana e aproximadamente $2 \text{ mg de Pt.ml}^{-1}$ de H_2O utilizada.

Após preparar a solução, a amostra deve ser encaixada em pé em um suporte de vidro desenvolvido especialmente para este processo, para evitar o máximo de contato possível com as paredes do béquer, garantindo que a membrana receberá os reagentes uniformemente em toda sua superfície. Após imergir a membrana na solução do complexo, 1ml de hidróxido de amônio (NH_4OH) - 5% é adicionado para a neutralização. A membrana foi mantida em repouso na solução sob temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas. O objetivo é fazer com que os íons de Pt^{+2} sejam adsorvidos pela membrana. Ao final desta etapa, deve-se lavar a membrana com água deionizada.

3.2.3 Deposição primária

Antes de iniciar a deposição, deve-se imergir a membrana (posicionada no suporte) em água deionizada à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. São necessários 6 ml de água por cm^2 de membrana. É importante que a membrana seja imersa na água somente após atingir a temperatura, de forma a evitar que os íons adsorvidos saiam da amostra. Além disso, deve-se manter a temperatura durante toda esta etapa em $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução deve ser mantida sob agitação controlada, utilizando-se um peixinho pequeno, de modo que não seja alta ao ponto de arrastar as membranas, mas suficiente para circular e misturar os reagentes.

Em seguida, para a deposição primária (redução), preparou-se 50 ml de uma solução aquosa de borohidreto de sódio (NaBH_4) à 5% (p/p) e, ainda sob agitação, adicionou-se 3 ml da solução de NaBH_4 a cada 30 minutos por 4 vezes, e na quinta vez, de 10 a 15 ml. Nesta etapa, os íons adsorvidos pela membrana migram para a superfície onde são reduzidos a Pt metálica. As reações envolvidas no processo estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Reações envolvidas na deposição primária pelo método de Oguro.

Reação	Descrição
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2] + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+_{(\text{in Nafion})} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{+2}_{(\text{in Nafion})} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	Hidrólise
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{+2}_{(\text{in Nafion})} \rightarrow \text{Pt}^{2+}_{(\text{in Nafion})} + 6\text{NH}_3$	Ativação do complexo
$\text{Pt}^{2+}_{(\text{in Nafion})} + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{Na}^+_{(\text{in Nafion})}$	Reação redox
$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2$	Desproporcionamento
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2] + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+_{(\text{in Nafion})} + 2\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}^0 + 7\text{H}_2 + 2\text{Na}^+_{(\text{in Nafion})} + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + 6\text{NH}_3$	Reação Global

Após as amostras estarem prontas, cortou-se as laterais, dimensionando-as em 50mm x 5mm.

3.3 Preparação de Líquido Iônico

O líquido iônico (LI) sintetizado foi o cloreto de butil metil imidazol ([BMIM]Cl) seguindo o método apresentado por Dupont et. al [127]. Para tanto, foram utilizados os seguintes reagentes: Acetonitrila (CH_3CN), acetato de etila ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$), clorobutano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$) e pentóxido de fósforo (P_2O_5). Inicialmente, adicionou-se P_2O_5 ao metilimidazol e destilou-se o conjunto à pressão reduzida. Após secar o ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$), em um refluxo foi adicionado 1 mol de ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$), 1,2 mol de ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$) e 75 mL de (CH_3CN). O refluxo foi realizado durante 48 horas à 70 °C. Paralelamente, em um balão, adicionou-se ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) e [BMIM]Cl sólido. Este último é utilizado como “semente” para precipitação de [BMIM]Cl que é obtido na etapa de refluxo. O balão foi mantido sob agitação e a solução adicionada na forma de gotas ao [BMIM]Cl líquido, formando [BMIM]Cl sólido. Por fim, em uma atmosfera inerte (N_2), secou-se o LI sob vácuo.

3.4 Incorporação do contra-íon

Para a troca iônica, as amostras foram imersas em ácido clorídrico 0.5 mol L⁻¹ durante 24 horas para que íons H⁺ penetrem nos canais ionoméricos. Processo conhecido como condicionamento ou incorporação. O mesmo foi feito com cloreto de lítio (LiCl), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) na mesma concentração, para condicionar as amostras com íons Li⁺, Na⁺ e K⁺, respectivamente. Para a incorporação de LI nas amostras de IPMCs foi utilizado o método proposto por Kikuchi [77], no qual as amostras são mergulhadas em uma mistura de água deionizada e líquido iônico por 48 horas a temperatura ambiente, permitindo troca de contra-íons. Após o condicionamento, as amostras foram secas em uma estufa a vácuo à 100 °C durante 24 horas.

A Figura 3.2 apresenta o processo de preparação de amostras de IPMC e incorporação com o contra-íon desejado.

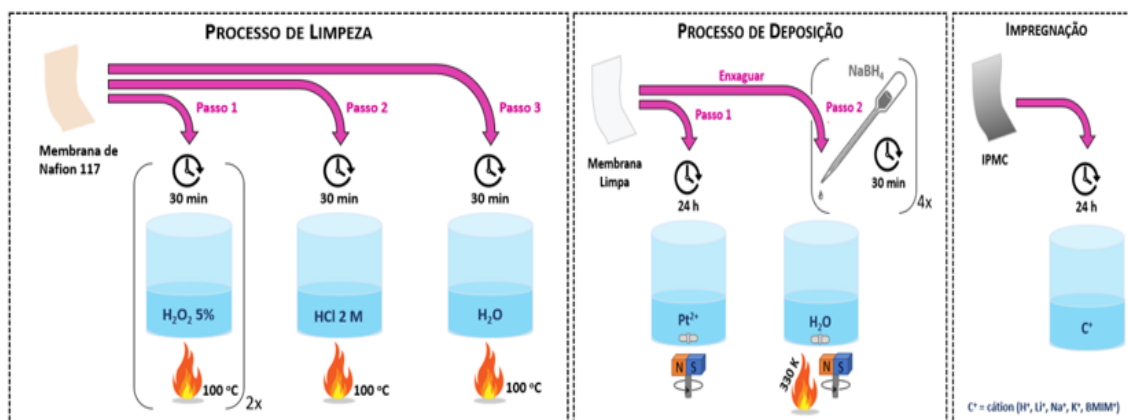


Figura 3.2 - Preparação de amostras de IPMCs, mostrando as etapas de limpeza, deposição e impregnação com contra-íon.

Fonte - Autoria Própria.

A Figura 3.3 apresenta amostras durante as etapas do processo de preparação de IPMCs, mostrando o Nafion antes e depois da limpeza e após a deposição de platina.

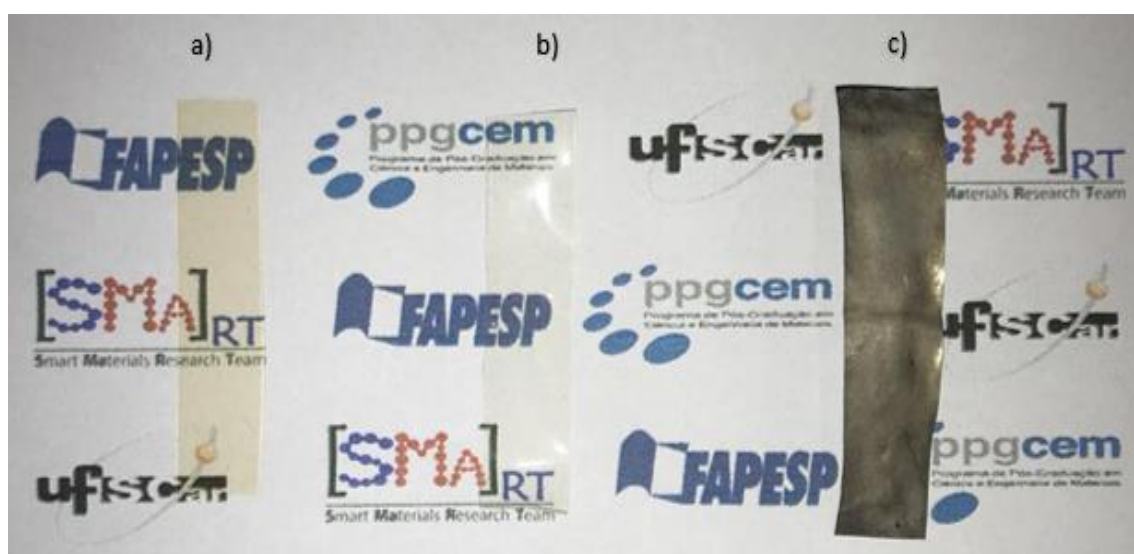


Figura 3.3 - Amostras de Nafion durante a preparação de IPMC, a) antes limpeza, b) após a limpeza e adsorção, c) IPMC pronto.

Fonte - Autoria Própria.

A Tabela 3.2 apresenta as amostras preparadas e que serão utilizadas e estudadas neste trabalho.

Tabela 3.2 - Amostras de IPMC condicionadas com diferentes contra-íon.

Nome	Contra-íon	Tamanho (Å)*
IPMC-H	H ⁺	0,038
IPMC-Li	Li ⁺	0,069
IPMC-Na	Na ⁺	0,102
IPMC-K	K ⁺	0,138
IPMC-BMIM	BMIM ⁺	1,07

*Retirado de [128].

3.5 Aparato Experimental

3.5.1 Sistema para envio e aquisição de dados

Para realizar as análises nas amostras de músculos artificiais foi utilizado um sistema de envio e aquisição de dados da National Instruments (NI). Para tanto, foram utilizados 2 módulos. Um gerador de sinal de 16 bits NI-9263, que

possui quatro canais independentes com capacidade de ativar tensões elétricas de até $\pm 10\text{V}$ e correntes de $\pm 1\text{mA}$. É um módulo NI-9218, que é uma plataforma de aquisição de dados de 24 bits com dois canais independentes que operam com uma taxa de amostragem de 100 S/s^{11} . Ambos permitem uma interface com o *software Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench* (Labview), o qual possui uma linguagem de programação gráfica de acordo com o modelo de fluxo de dados, oferecendo a esta linguagem vantagens para a aquisição e manipulação dos dados.

Como as amostras têm a necessidade de que a corrente atinja valores superiores à 200 mA [126] que é algo muito superior ao valor nominal do equipamento da NI utilizado para controle, foi necessário a utilização de um amplificador de corrente. Para esse fim foi desenvolvido um Buffer contendo um amplificador operacional de corrente e tensão da Texas Instruments (TI) modelo OPA551 em uma configuração de tensão. Para o funcionamento do amplificador foi desenvolvida uma fonte simétrica de $+12\text{ V} / -12\text{ V}$. A Figura 3.4 apresenta um esquema de como o sistema de controle elétrico do IPMC foi montado.

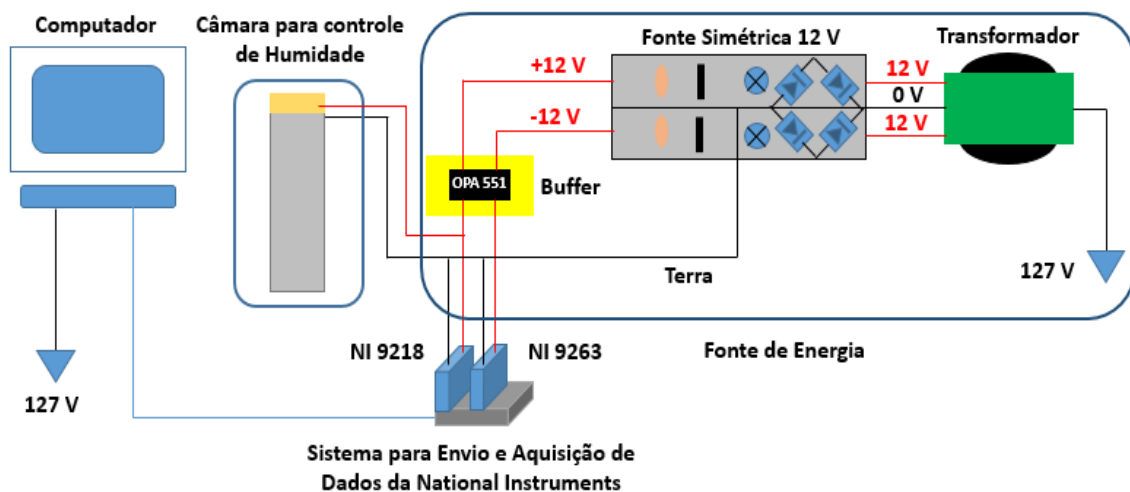


Figura 3.4 - Configuração do sistema para controle elétrico do IPMC.

Fonte - Autoria Própria.

Como pode ser observado, a fonte de energia compreende um transformador de $12\text{ V} / 1\text{ A}$, uma fonte simétrica de 12 V e um amplificador de corrente e tensão (Buffer). Para a montagem da fonte simétrica foram utilizados

4 diodos (1N4001), 2 capacitores eletrolíticos de 1000 μF / 25 V, 2 resistores de 10 k Ω , um regulador de tensão elétrica positiva (LM7812), um regulador de tensão elétrica negativa (LM7912) e 2 capacitores de 100 nF. Com o sistema mostrado acima, tensões entre 1 e 5 V podem ser aplicadas ao IPMC ao mesmo tempo que dados de corrente e tensão elétrica podem ser adquiridos e armazenados. A Figura 3.5 apresenta o circuito da fonte de alimentação simétrica em conjunto com o Buffer e os módulos da NI.

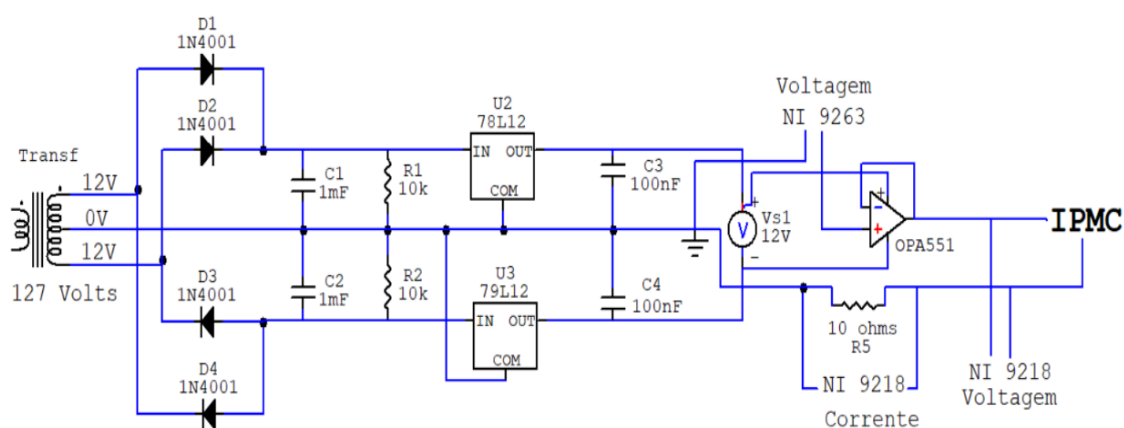


Figura 3.5 - Circuito da fonte de alimentação simétrica em conjunto com o amplificador (OPA 551) e os módulos NI-9263 e NI-9218.

Fonte - Autoria Própria.

3.5.2 Sistema para controle de umidade

Como mostrado anteriormente, as propriedades eletromecânicas do IPMC variam de acordo com a variação de umidade devido a variações nos tamanhos dos domínios hidrofílicos e hidrofóbicos da membrana polimérica. Logo, o estudo do comportamento em deformação sob diferentes condições de UR se faz necessário para compreensão do comportamento eletromecânico. Sendo assim, desenvolveu-se um sistema de controle capaz de garantir a reprodutibilidade das condições de análise para várias amostras sob as mesmas condições.

O sistema é monitorado por uma placa de controle Arduino, que é uma plataforma de prototipagem eletrônica de hardware livre e de placa única, projetada com um microcontrolador Atmel AVR com suporte de entrada/saída

embutido e uma linguagem de programação padrão do tipo C/C++ [129]. Um sensor do tipo DHT22 é utilizado para realizar leituras periódicas e simultâneas de umidade dentro de uma câmara de acrílico isolada. Este sensor possui uma faixa de medição de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de 0% a 100% de umidade, com uma faixa de alimentação de 3 a 5V, ideal para ser controlado por Arduino [130].

Após desenvolver o programa e descarrega-lo, o Arduino é responsável por controlar o sensor e, com base nas leituras realizadas, acionar minicompressores que sopram ar através de água destilada ou sílica gel, formando uma atmosfera úmida ou seca, respectivamente, de forma a manter a umidade relativa em um valor pré-determinado no interior da câmara. Este sistema apresenta precisão de controle de umidade de aproximadamente 1% entre umidades relativas entre 20% e 90%. Não há necessidade de conectar o sistema a um computador, mas isto pode ser realizado por meio de uma interface USB, onde o tratamento de dados e a rotina de controle poderá ser monitorada através do software Labview. A Figura 3.6 apresenta a configuração do sistema.

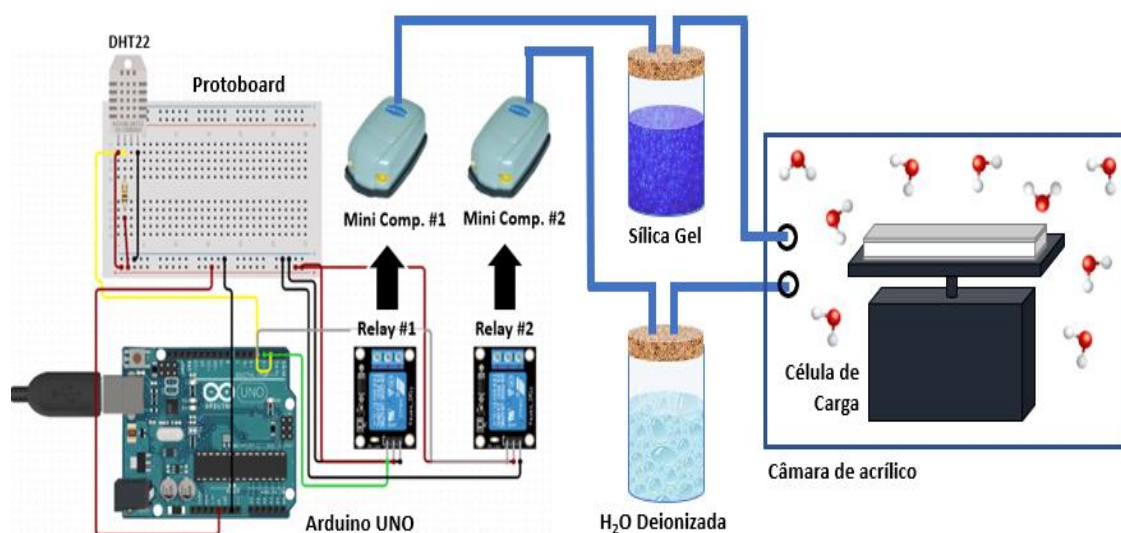


Figura 3.6 - Configuração do sistema para controle de umidade.

Fonte - Autoria Própria

3.5.3 Sistema para medição de força

Este sistema é formado pelo sistema de envio e aquisição de dados, pelo sistema de controle de umidade e por uma câmara de acrílico contendo um suporte para o IPMC e uma célula de carga. No interior da câmara, uma extremidade do IPMC é fixada com eletrodos de cobre como um *cantilever*, enquanto a outra extremidade é posicionada sobre uma célula de carga (250 gF). A Figura 3.7 apresenta uma representação esquemática do sistema.

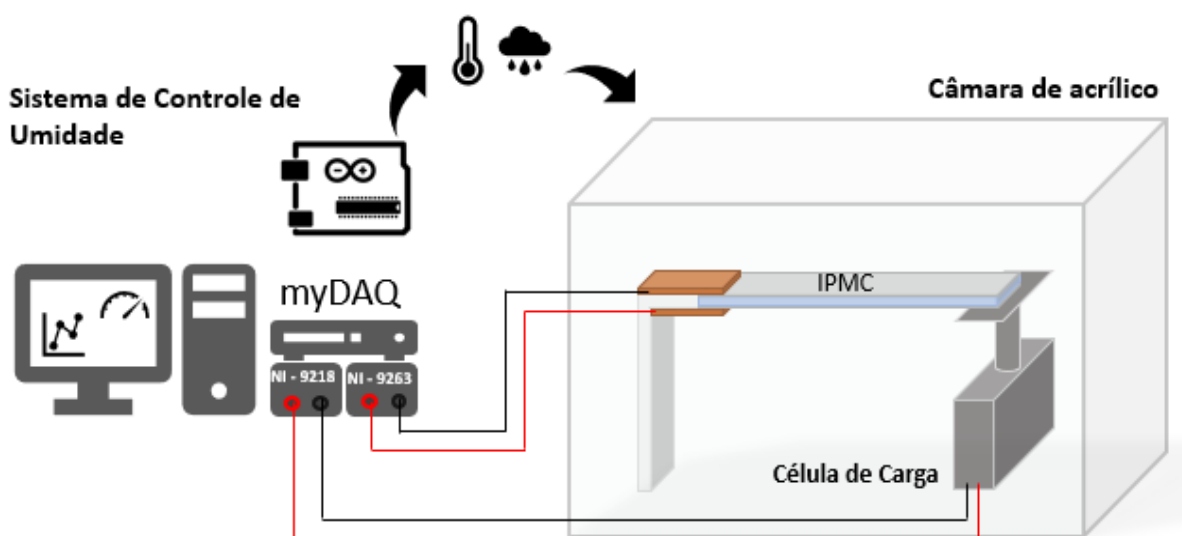


Figura 3.7 - Sistema para medição de força.

Fonte - Autoria Própria.

Dessa forma, é possível controlar a UR no interior da câmara e, após a aplicação de uma diferença de potencial, a força de deflexão exercida pelo dispositivo sobre a célula de carga pode ser mensurada para amostra com diferentes graus de hidratação. A Figura 3.8 apresenta os sistemas de acionamento elétrico, controle de temperatura e umidade e absorção de água em conjunto.

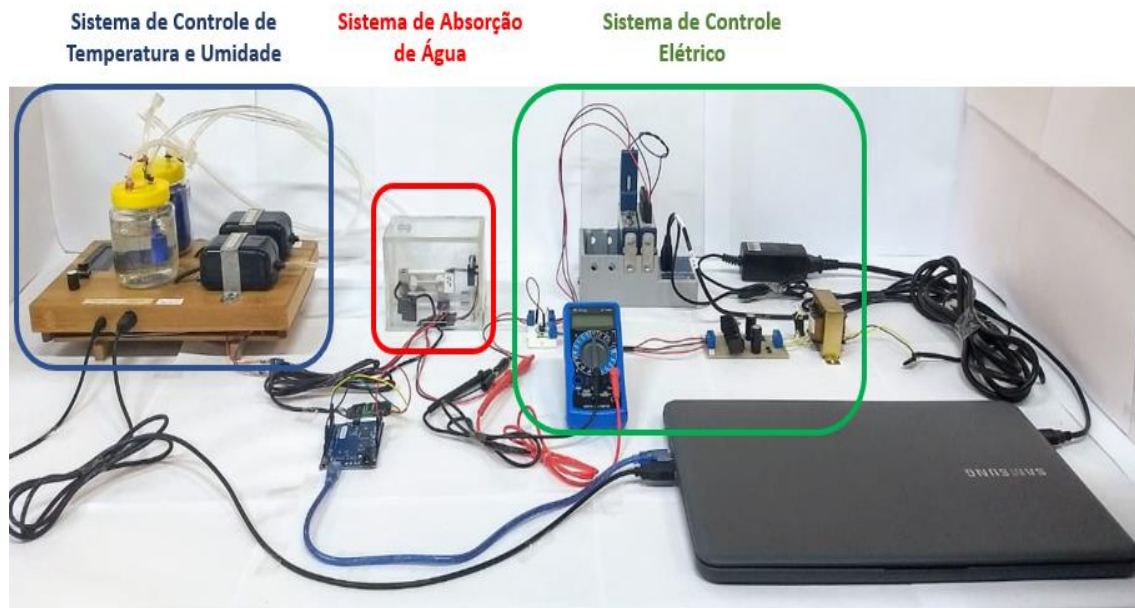


Figura 3.8 - Sistemas de acionamento elétrico, controle de temperatura e umidade e absorção de água em conjunto.

Fonte - Autoria Própria.

3.5.4 Sistema para aquisição e análise de imagens

Medidas de deslocamento baseadas nas câmeras de alta velocidade estão se tornando uma ferramenta padrão para análises dinâmico-mecânicas. Tais medições resultam em séries de deslocamento em centenas de pontos, simultaneamente [131]. Alguns estudos foram realizados ao longo dos anos para interpretar o comportamento em deformação de IPMCs. De uma forma geral, a técnica apresentou excelente desempenho e competência para caracterização destes materiais [132]. Bar-Cohen [35] estudou o desempenho eletromecânico do IPMC digitalizando a deformação observada usando uma câmera CCD e um algoritmo de processamento de imagem. Nemat-Nasser e Wu [133] usaram uma câmera de alta velocidade para examinar o movimento IPMC sem usar um algoritmo de processamento. Mais recentemente, alguns trabalhos [33, 34] usaram uma câmera digital para registrar o deslocamento dos IPMCs e um software de processamento de imagem e vídeo para analisá-lo.

As vantagens de usar uma câmera digital são o baixo custo, competência notável de monitoramento e abordagem não destrutiva para deformação

quantitativa e medição de deslocamento [136]. Também, é útil em grandes condições de deformação e permite uma medição de deslocamento 2D. Além disso, usando um software de processamento de vídeo, o processo é rápido, preciso e não é necessário um algoritmo de processamento [137]. Tal técnica será utilizada para o estudo detalhado da deflexão e movimento de amostras de músculos artificiais.

O sistema para a captação de imagens é formado pelos sistemas de envio e aquisição de dados, pelo sistema de controle de umidade e por um sistema contendo uma câmera de alta resolução e capacidade para captura de mais de 100 frames/s, podendo chegar a 1000 frames/s. A câmera, Sony RX100 IV, foi posicionada a 8 cm de distância da amostra e acoplada a um computador, o qual é responsável pelo processamento dos dados obtidos. No interior da câmara, a amostra foi posicionada na forma de um *cantilever* rotacionado 90°, de modo que, após a aplicação de uma diferença de potencial, o movimento ocorra para a direita ou esquerda, evitando efeitos da gravidade sobre o comportamento de deformação. A câmara de acrílico foi posicionada no interior de um estúdio portátil contendo uma iluminação adequada para que o movimento de pontos posicionados na lateral da amostra, possam ser capturados e analisados por softwares através de diferentes padrões de imagens.

Este sistema é capaz de registrar e descrever a forma variável de atuadores e outros materiais em toda a sua extensão, uma vez que se utiliza um sistema de visão computacional, que consiste em uma câmera e um computador com software com capacidade para processamento de imagem e captura de frames. Uma ferramenta de análise e modelagem de vídeo gratuita construída na estrutura Java Open Source Physics (OSP) foi usada para determinar o deslocamento e a taxa de deslocamento, ou seja, a velocidade com a amostra se movimenta [138]. Para tanto, uma medida de referência deve ser utilizada, como por exemplo, uma régua. A Figura 3.9 apresenta a configuração do sistema de captação de imagens.

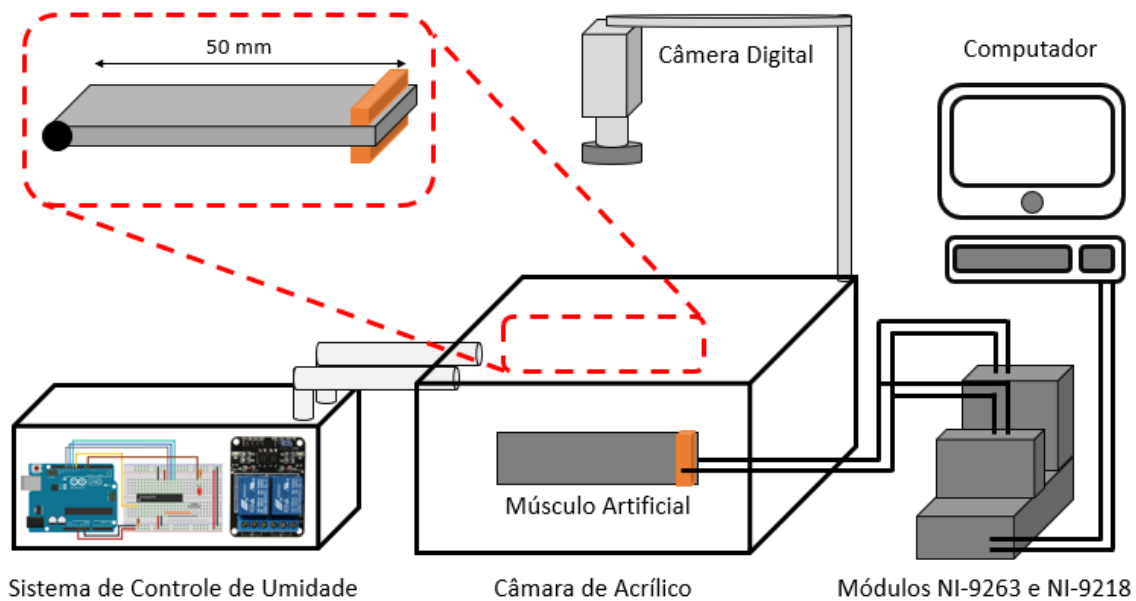


Figura 3.9 - Sistema para aquisição e análise de imagens.

Fonte - Autoria Própria

3.6 Métodos tradicionais de caracterização de IPMCs

Estes métodos consistem em caracterizações higroscópicas (absorção de água), eletromecânicas e elétricas, os quais estão descritos na subseção abaixo.

3.6.1 Análise de absorção de água

Como já mencionado, o Nafion é um polímero com elevada capacidade de absorver ou perder água para o ambiente externo, influenciando fortemente seu comportamento em deformação. Medidas de absorção de H_2O são geralmente realizadas medindo-se a variação de massa de amostras completamente secas ($100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas em estufa à vácuo) e completamente úmidas (imersas em H_2O deionizada por 24 horas) [139]. No entanto, este valor não representa reais condições de uso. Sendo assim, neste trabalho, as medidas de absorção de H_2O visam monitorar o aumento de massa de amostras em diferentes condições de teste. O objetivo é determinar o tempo de equilíbrio osmótico entre amostra e ambiente externo e, em conjunto com as análises subsequentes, determinar a influência do grau de hidratação no comportamento do IPMC.

Para tanto, foi utilizado o sistema apresentado na Figura 3.6, no qual uma célula de carga é conectada ao módulo NI-9218. Uma amostra de IPMC completamente seca (100 °C durante 24 horas em estufa à vácuo) foi posicionada sobre a célula de carga, a câmara foi fechada e o sistema de controle de umidade acionado. À medida que a amostra fica condicionada na umidade desejada, inicia-se o processo de equilíbrio osmótico entre o polímero e o ambiente de teste, de forma que a membrana absorve moléculas de H₂O, aumentando sua massa. As análises foram realizadas com as amostras apresentadas na Tabela 3.2. Cada amostra foi submetida a UR de 30, 45, 60, 75 e 90% durante 6 horas. O aumento de massa e o tempo de equilíbrio osmótico foram registrados pelo LabView.

3.6.2 Caracterização eletromecânica

A caracterização eletromecânica de amostras de IPMC é um procedimento experimental que monitora a deformação e/ou a força gerada pelo material em resposta a um estímulo elétrico em função do tempo. Para tanto, uma das extremidades do IPMC é fixada entre terminais elétricos, conectados a um dispositivo de geração de sinais [91]. A outra extremidade pode ser posicionada sobre uma célula de carga, para efetuar medidas de força [140], ou permanecer livre. Neste caso, um laser ou uma câmera captura o deslocamento da extremidade livre da amostra [141]. Neste trabalho, ambas as caracterizações foram realizadas controlando-se a UR, uma vez que estudar diretamente a influência do grau de hidratação sobre o desempenho eletromecânico é fundamental para controle destes dispositivos em situação real de uso.

Para a caracterização eletromecânica de força de bloqueio utilizou-se o sistema mostrado na Figura 3.7. Neste caso, as amostras foram posicionadas no interior da câmara de acrílico e condicionadas durante 6 horas na UR desejada. Após este período, o sistema de envio e aquisição de dados (módulo NI-9263) foi acionado, aplicando uma diferença de potencial constante de 2,75 V durante 120 segundos. Dessa forma, foi possível mensurar a influência do grau de hidratação e do contra-íon no comportamento eletromecânico e o fenômeno de relaxação reversa.

Para a caracterização eletromecânica de deslocamento utilizou-se o sistema de aquisição de imagens mostrado na Figura 3.9. Da mesma forma, as amostras foram posicionadas no interior da câmara de acrílico e condicionadas durante 6 horas na UR desejada. Após este período, o sistema de envio e aquisição de dados (módulo NI-9263) foi acionado, aplicando uma diferença de potencial de onda quadrada (1 a 4 V) de amplitude e 62,5 mHz de frequência, o que corresponde a um ciclo de 32 segundos. Sendo assim, este experimento visou mensurar a influência do estímulo elétrico no comportamento eletromecânico.

3.6.3 Caracterização elétrica

Esta caracterização consiste em aplicar um estímulo elétrico conhecido no IPMC e medir a resposta elétrica (corrente e tensão) em função do tempo. A quantidade de cargas transportadas pela amostra pode ser calculada integrando a corrente elétrica em função do tempo. Numericamente, essa quantidade de carga transportada corresponde à área abaixo da curva de corrente elétrica em função do tempo [142]. A corrente elétrica monitorada consiste na soma de três contribuições: corrente iônica, eletrônica e capacitiva. A primeira está associada ao movimento de íons, a segunda refere-se ao movimento de elétrons, enquanto que a terceira está relacionada com a característica construtiva do IPMC que se assemelha a um capacitor [142].

A caracterização elétrica foi realizada aplicando-se uma diferença de potencial de onda quadrada de 2,75 V de amplitude e 62,5 mHz de frequência. Ao mesmo tempo em que a amostra recebe o estímulo elétrico (módulo NI-9263) e se deforma, as respostas de corrente e tensão (módulo NI-9218) do IPMC são adquiridas em função do tempo.

3.7 Caracterizações complementares

Caracterizações complementares foram realizadas para verificar a morfologia dos eletrodos de platina, performance após vários ciclos de atuação, comportamento térmico e mecanismos de migração iônica, permitindo complementar as análises tradicionais.

3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos, permitindo entender as correlações entre microestrutura, defeitos e propriedades [143]. Nos IPMCs, o MEV é utilizado para investigação da morfologia dos eletrodos, tanto sua superfície, permitindo identificar sinais de fadiga e/ou danos estruturais nesta região, quanto a região de interface com o Nafion, possibilitando averiguar a adesão do eletrodo e sua espessura. Além disso, a morfologia dos eletrodos foi estudada antes e após 4000 interruptos ciclos de atuação, o equivalente a 18 horas de teste para cada uma das amostras apresentadas na Tabela 3.2. Neste caso, controlou-se a UR em 50%. Foi utilizado o microscópio Philip XL – 30 FEG disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar, executando a preparação de amostra específica para cada caso.

3.7.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (do inglês *ThermoGravimetric Analysis* - TGA) é o estudo da variação da massa do material em função da temperatura e/ou do tempo. Esta análise teve como objetivo estudar os eventos térmicos e variações de massa das amostras de IPMC contendo diferentes contra-íons. As análises de TGA foram realizadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q100, em atmosfera de nitrogênio (50 ml/min), variando a temperatura entre 25° e 200°C, a uma taxa de 10°C/min. Os testes foram realizados com amostras contendo massas de aproximadamente 10 mg e condicionadas com H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ e BMIM⁺. Também foram utilizadas amostras completamente hidratadas e completamente secas de IPMC sem contra-íons.

3.7.3 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica de grande utilidade para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos

(iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos. Basicamente, a técnica consiste em aplicar um estímulo elétrico em uma amostra posicionada entre dois eletrodos e observar a resposta resultante. O procedimento padrão consiste em aplicar um estímulo elétrico, geralmente, uma tensão elétrica alternada do tipo senoidal e, em seguida, medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência [144].

Este estudo é crucial para dimensionar as características do sinal elétrico necessário para ativar e controlar a deformação das amostras de IPMC [2]. Além disso, uma vez que as características de impedância do IPMC mudam com o grau de hidratação, a análise de impedância pode ser usada como uma verificação de qualidade para a operabilidade destes materiais como atuadores e compreensão de seu comportamento elétrico, permitindo um controle mais efetivo. Ainda, os dados de impedância fornecem informações sobre a difusão e os processos químicos que ocorrem no material, ou seja, permite determinar os tempos característicos da migração iônica [141, 142]. Após a caracterização elétrica, é possível correlacionar a flexão mecânica com características elétricas. Os dados de impedância elétrica foram obtidos utilizando um analisador de resposta em frequência (Solartron, modelo 1260A) com amplitude da corrente alternada de 200 mV e faixa de frequência de 40 MHz a 40 mHz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de absorção de água

As Figuras 4.1a e 4.1b apresentam os resultados de absorção de H₂O para amostras de Nafion e IPMCs, respectivamente. Claramente, as amostras de Nafion e IPMCs são altamente higroscópicas e a quantidade de H₂O absorvida aumenta em função da UR. Mesmo com a presença dos eletrodos de platina recobrendo grande parte da área superficial do IPMC, o forte caráter ácido dos grupos SO₃⁻ presentes na membrana atribui essa propriedade higroscópica ao atuador. Esta tendência observada de mudança de massa com a absorção de água do meio externo está de acordo com resultados experimentais similares obtidos em outros trabalhos [64].

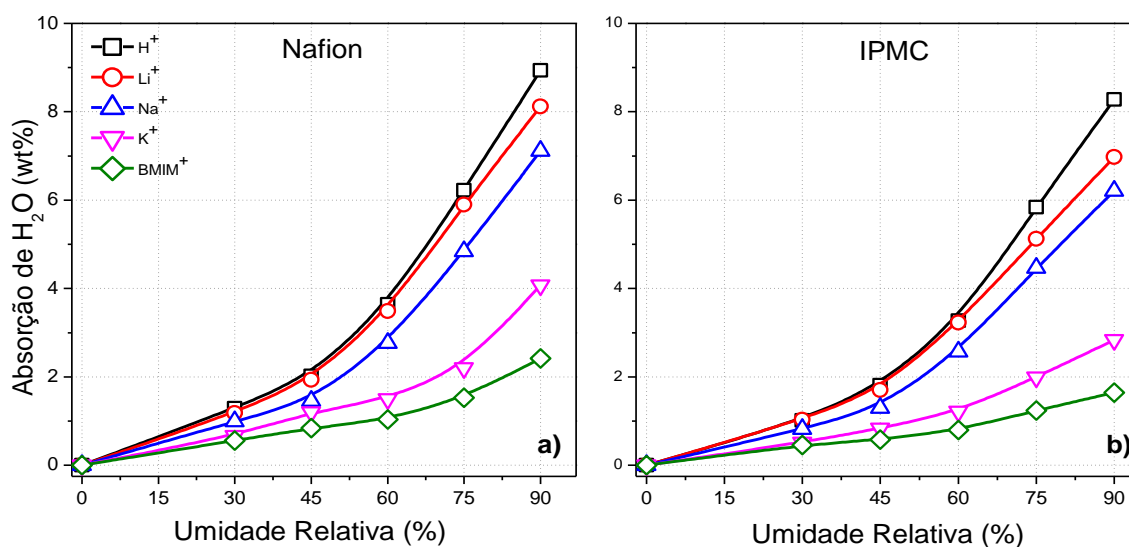


Figura 4.1 - a) Absorção de H₂O de amostras de Nafion para diferentes UR e condicionadas com diferentes contra-íons. b) Absorção de H₂O para amostras de IPMC's para diferentes UR e condicionadas com diferentes contra-íons.

Com descrito anteriormente, muitos modelos tentaram explicar este comportamento do Nafion baseados em sua morfologia. Os modelos possuem em comum o reconhecimento de que os grupos SO₃⁻ se agregam na matriz polimérica para formar uma rede de aglomerados que permitem um inchamento significativo por solventes polares e um eficiente transporte iônico através desses domínios em escala nanométrica. Porém, não explicam a cinética de

absorção e difusividade iônica no interior do material. Como mostrado, existe um alto coeficiente de difusão de H₂O no polímero, o que faz com que o material aumente consideravelmente sua massa e volume, mudando, provavelmente, a morfologia interna. Este resultado vai de encontro ao trabalho realizado por Elliott *et al.*, [67] que apresentaram um modelo capaz de conciliar o comportamento de inchamento microscópico e macroscópico desses materiais, mostrando que com o aumento da absorção de H₂O há um aumento da separação média entre os aglomerados iônicos com uma redução simultânea no número de aglomerados, justificando uma alta difusividade entre os canais.

Ainda assim, os modelos não explicam a influência do contra-íon na cinética de absorção. A Tabela 4.1, que apresenta a relação existente entre o tamanho do contra-íon, aumento percentual de massa e tempo de equilíbrio osmótico com o meio externo para amostras de IPMCs condicionadas em atmosferas com umidades relativas variando de 30 a 90%.

Tabela 4.1 - Relação entre o tamanho do contra-íon, aumento percentual de massa e tempo de equilíbrio osmótico para amostras de IPMCs condicionadas em atmosferas de 30, 60 e 90% de umidade.

Contra-íon	Tamanho (Å)	Aumento Percentual de Massa até o Equilíbrio Osmótico (%)			Tempo para Equilíbrio Osmótico (min)		
		30%	60%	90%	30%	60%	90%
H ⁺	0,038	1,7	3,4	8,2	60	50	30
Li ⁺	0,069	1,5	3,2	7,0	120	100	80
Na ⁺	0,102	1,2	2,8	6,0	150	120	110
K ⁺	0,138	0,5	1,2	3,0	210	190	150
BMIM ⁺	1,07	0,4	1,0	1,8	270	240	190

Como pode ser visto, com o aumento do raio iônico do contra-íon, o aumento percentual de massa foi menor e o tempo para equilíbrio osmótico foi maior, indicando uma menor difusividade de moléculas de H₂O no material. No Nafion hidratado, os aglomerados iônicos possuem diâmetro variando entre 20 e 40 Å, enquanto que os canais que conectam esses aglomerados possuem cerca de 10 Å [51]. No entanto, para amostras completamente secas, os canais

podem reduzir seu tamanho para 8 Å, uma vez que a variação de massa pode chegar a 20%. Ou seja, é muito provável que a difusividade dos íons complexados com moléculas de H₂O no interior do polímero, dependa fortemente da passagem destas substâncias através dos canais e pouco do preenchimento dos aglomerados iônicos. Dessa forma, quanto maior o tamanho do contra-íon utilizado, mais difícil é a difusividade de contra-íons complexados com água para o interior do polímero, pois os canais possuem um tamanho consideravelmente menor com relação aos aglomerados.

O tempo de equilíbrio osmótico das amostras segue a ordem IPMC-H < IPMC-Li < IPMC-Na < IPMC-K < IPMC-BMIM. Ou seja, amostras condicionadas com íons H⁺ entram em equilíbrio osmótico mais rapidamente, pois moléculas de H₂O e o íon migram mais rapidamente para o interior do material e permite absorver H₂O mais rapidamente e em maior quantidade. Este tempo também varia de acordo com a UR, de forma que a amostra atinge o equilíbrio mais rapidamente quando a UR é maior. Este fato corrobora com a hipótese de expansão e contração dos canais ionoméricos conforme o aumento ou redução da UR do meio. Percebe-se também, que por ser o menor íon, o H⁺ possui uma difusividade maior, atingindo o equilíbrio rapidamente, mesmo para baixa UR.

Por outro lado, o IPMC-BMIM possui um longo tempo de equilíbrio osmótico e uma absorção de H₂O extremamente baixa para todas as umidades relativas analisadas. Por ser uma molécula com tamanho muito maior do que os contra-íons utilizados é possível que estas moléculas se aloquem nos aglomerados e bloqueiem os canais nanométricos por onde ocorre difusão de moléculas H₂O complexadas, reduzindo a difusividade para o interior do material e fazendo com que o IPMC absorva menos H₂O.

Da mesma forma como a absorção e difusividade de H₂O diminuem com o aumento do tamanho do contra-íon utilizado, a perda de H₂O também é menor. Neste caso, a utilização do líquido iônico é vantajosa em atuadores de IPMCs, uma vez que durante a atuação é fundamental que o comportamento eletromecânico seja o mesmo durante todo o tempo. Sendo assim, a utilização do BMIM⁺ garante a manutenção do equilíbrio osmótico mais facilmente e,

consequentemente, ocorrem menos variações no comportamento eletromecânico.

Para as análises que se seguem, as amostras foram condicionadas respeitando o tempo para equilíbrio osmótico obtidos na etapa de absorção de H₂O, ou seja, 6 horas, de forma a garantir que as amostras estejam em equilíbrio com o meio externo.

4.2 Comportamento eletromecânico

4.2.1 Análise de força

As Figuras 4.2a e 4.2b apresentam a força de bloqueio do IPMC em função do tempo quando uma diferença de potencial constante de 2,75 V foi aplicada em um ambiente com UR = 30% e UR = 90%, respectivamente. A Figura 4.2c apresenta o valor máximo de força de bloqueio em função da UR. Ou seja, para cada UR o ponto máximo da curva de força de bloqueio em função do tempo foi plotado em função da UR. A Figura 4.2d apresenta a taxa de força de bloqueio em função da UR, obtida através da regressão da parte linear do gráfico de força de bloqueio em função do tempo. Ou seja, o quão rápido o IPMC atinge a força máxima após a aplicação de uma diferença de potencial.

Como pode ser observado, a força de bloqueio aumenta em função do tempo, independente da umidade relativa, porém, uma pequena diferença no comportamento é perceptível. Para UR = 30%, após atingir a força máxima, não foi observado relaxação reversa em nenhuma das amostras durante o tempo do experimento. Por outro lado, para UR = 90%, após atingir a força máxima de bloqueio, ocorre a relaxação reversa, ou seja, redução na intensidade da força exercida, mesmo com a manutenção do potencial aplicado. Também é possível observar que as amostras IPMC-H e IPMC-Li atingiram os picos de força mais rapidamente que as outras amostras (20 e 22 segundos, respectivamente). As amostras de IPMC-Na e IPMC-K atingiram a força máxima de bloqueio mais lentamente (60 e 80 segundos, respectivamente). Além disso, foi observado uma relaxação reversa menos pronunciada. Por outro lado, a amostra do IPMC-BMIM não mostrou relaxamento perceptível durante o tempo do experimento. Ainda, observou-se que a força máxima de bloqueio segue a sequência: IPMC-H >

IPMC-Li > IPMC-Na > IPMC-K > IPMC-BMIM, independentemente do nível de hidratação.

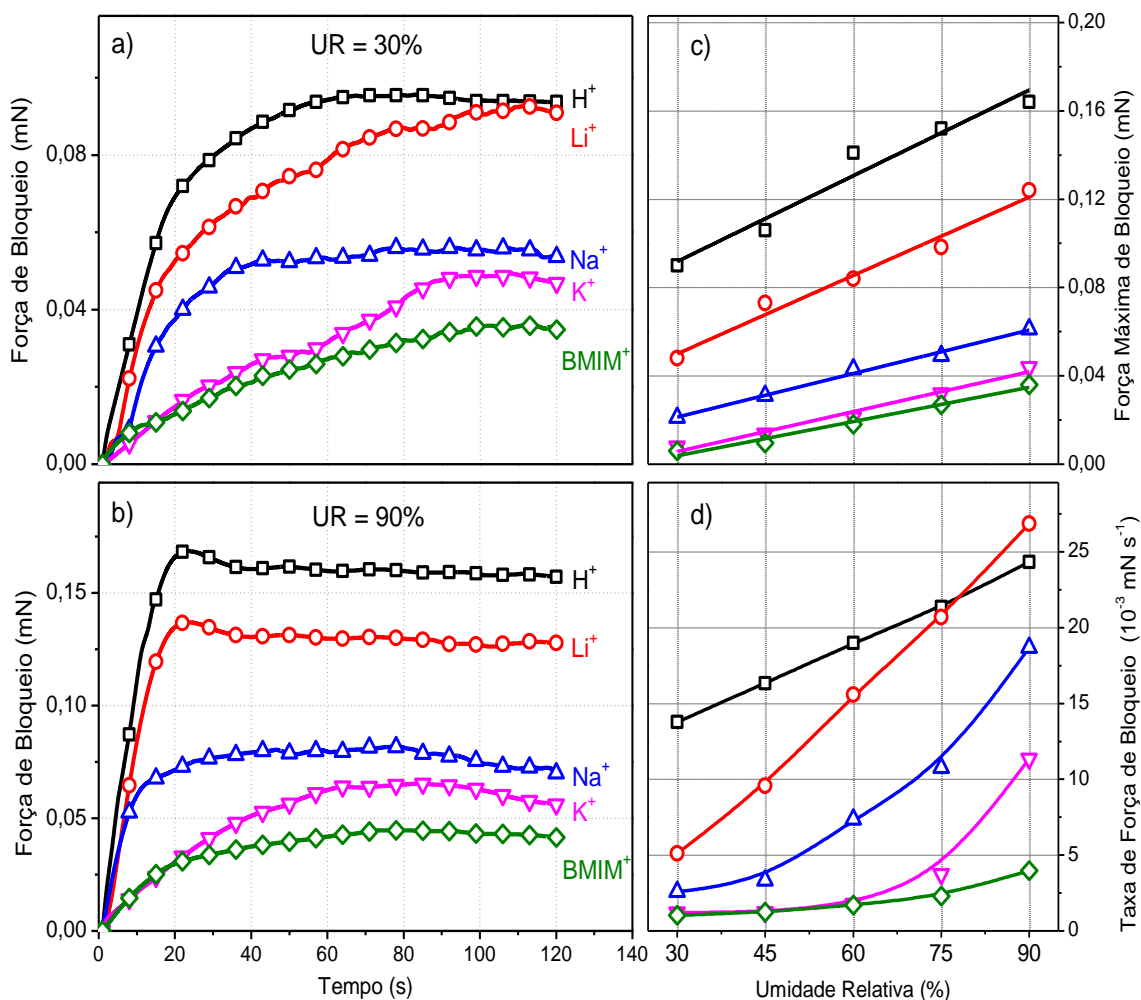


Figura 4.2 - a) Força de bloqueio do IPMC para UR = 30%; b) Força de bloqueio do IPMC para UR = 90%; c) Força de bloqueio máxima em função da UR; d) Taxa de movimento do IPMC em função da UR.

Com relação à relaxação reversa, os resultados corroboram com o que é proposto por Shahinpoor [147]. O autor afirma que, após a aplicação de uma DDP, os íons solvatados migram em direção ao ânodo, juntamente com moléculas de água. A relaxação reversa ocorre quando essas moléculas de H₂O migram na direção oposta, causando o relaxamento do dispositivo. Seguindo essa premissa, este fenômeno pode ser atenuado pela redução do conteúdo de moléculas de H₂O, como observado nos resultados obtidos. Provavelmente,

para UR = 30%, todas as moléculas de H₂O permanecem solvatadas com os cátions, e não migram na direção oposta, evitando o relaxamento. No caso do IPMC-BMIM, que não apresentou este fenômeno para UR = 90%, outros trabalhos também apresentaram resultados similares. Bennett e Leo [148] mostraram que o IPMC à base de Nafion contendo líquido iônico como solvente não apresentou relaxação reversa. Segundo o autor, esse efeito pode ser explicado pela maior viscosidade dos líquidos iônicos em comparação à água.

Além disso, solventes com pressão de vapor próxima de zero permitem tempos de operação mais longos (não evaporam facilmente como a água), menor dependência do ambiente externo, maior tensão de operação e não apresentam relaxação reversa [145, 146]. Isso significa que, embora mais água absorvida leve a respostas rápidas e de maior intensidade, maiores serão as desvantagens, como redução da força aplicada ao longo do tempo e maior dependência das condições externas.

A Figura 4.2c apresenta a força máxima de bloqueio versus UR. A Figura 4.2d ilustra a taxa de força do IPMC versus UR, obtida através da regressão da parte linear do gráfico de força de bloqueio versus tempo. Na Figura 4.2c, é evidente que a força de bloqueio aumenta com o aumento da UR. De acordo com várias referências, a UR está diretamente relacionada à quantidade de moléculas de H₂O dentro da membrana e, conseqüentemente, ao tamanho dos canais ionoméricos [56-71]. Por esse motivo, os íons solvatados podem migrar/difundir facilmente e em grandes quantidades dentro dos canais, o que explica os efeitos observados, o aumento da força e o aumento da taxa de atuação. Como observado, na Figura 4.2d, a taxa de atuação também depende da UR. Devido ao mecanismo de atuação, espera-se que a taxa de difusão catiônica afete fortemente a taxa de atuação.

Hirano *et al.* [2] prepararam amostras de IPMC com Na⁺ como contra-íon e realizaram um estudo de força de bloqueio em diferentes condições de UR. Eles mostraram que a força de bloqueio e a relaxação reversa aumentaram com o aumento da UR. Foi inferido que, em condições mais úmidas, mais moléculas de água permitem maior difusividade de íons. Outros trabalhos [24, 150] mostraram que quanto menor o contra-íon, maior é a resposta mecânica, porém

com relaxação reversa. Assim, pode-se inferir que a combinação de alta UR e cátions pequenos é o cenário ideal para altas velocidades de deslocamento e altas exigências de força de bloqueio, mas com elevada relaxação reversa. Por outro lado, cátions grandes combinados com baixa UR resultam em baixa força de bloqueio e baixa velocidade de deslocamento, mas nenhum relaxamento perceptível. Essas combinações são informações essenciais para projetar e produzir um atuador para a função desejada.

Adicionalmente, alguns outros valores podem ser obtidos com esses dados de força de bloqueio. A Tabela 4.2 apresenta outra característica eletromecânica: a variação da força de bloqueio (ΔF) e o aumento da força de bloqueio (dF/dRH), ambos obtidos a partir dos dados da Figura 4.2c.

Tabela 4.2 - Características eletromecânicas de amostras de IPMCs condicionadas com H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ e BMIM⁺.

Cátion	Varição da Força de Bloqueio / mN	Aumento da Força de Bloqueio* / $\mu\text{N}/\text{RH}\%$
H⁺	0,727	12,70
Li⁺	0,749	11,60
Na⁺	0,394	6,43
K⁺	0,353	5,90
BMIM⁺	0,294	5,06

* Curva de força de bloqueio em função da curva de absorção de umidade.

A variação da força de bloqueio foi obtida a partir da diferença entre a força mínima de bloqueio (UR = 30%) e a força máxima de bloqueio (UR = 90%). O aumento na força de bloqueio foi obtido a partir da inclinação do gráfico da Figura 4.2c. Esses dois valores são formas diferentes de expressar os mesmos dados, a variação da força em função da UR do ambiente. Observa-se que os íons pequenos sofrem variação acentuada com a umidade, apontando que eles são mais dependentes da umidade. Em vez disso, como esperado, a variação sofrida pelo BMIM⁺ é menor, ou seja, é menos sensível à umidade, bem como

ao cátion K^+ . A relação entre a força de bloqueio e o nível de hidratação (absorção de água) é mostrada na Figura 4.3.

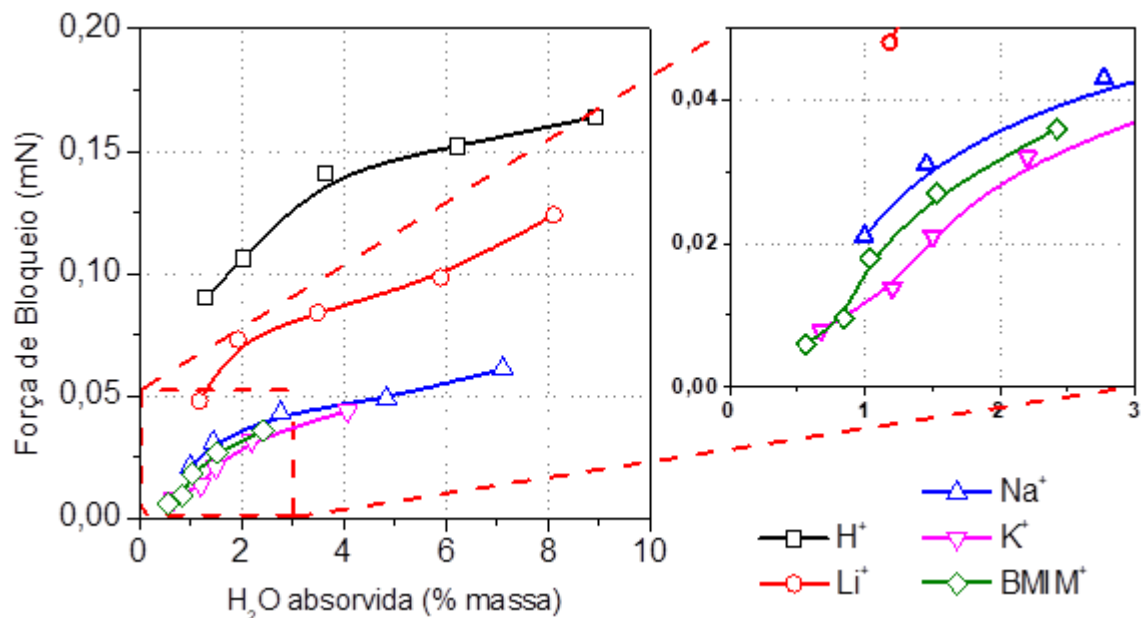


Figura 4.3 - Resposta eletromecânica de IPMCs sob diferentes condições de UR (H_2O absorvida). No detalhe é mostrado a região de baixa absorção de moléculas de H_2O .

O teor máximo de água absorvido foi registrado após 6 horas de equilíbrio em cada unidade, portanto, cada ponto no gráfico para a mesma amostra corresponde à umidade de 30% a 90%. Na UR mais alta, a amostra com H^+ absorveu mais água (9,0% em peso), enquanto a amostra com $BMIM^+$ absorveu menos (2,3% em peso). Como observado para a força máxima de bloqueio, a relação $IPMC-H > IPMC-Li > IPMC-Na > IPMC-K > IPMC-BMIM$ também é válida para a absorção máxima de água. Komoroski e Mauritz [56], afirmaram que a absorção de água depende do tipo de cátion. Yoshida e Miura [151] estudaram a natureza da água em Nafion contendo diferentes cátions. Eles mostraram que o "raio de hidratação" da água diminui na ordem $K^+ < Na^+ < Li^+$.

Em outras palavras, o estado de uma molécula de água é uma função do tipo de cátion. Gavach *et al.* [52] observaram que a condutividade iônica em função do número de moléculas de água nestes atuadores segue a ordem $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+$. Chen e colaboradores [152] mostraram que a absorção de água

depende da temperatura e o desempenho do IPMC pode variar com a hidratação. Como observado, os dados da Figura 4.3 confirmam os estudos realizados por estes autores, mostrando que quanto menor o raio do cátion, mais água é absorvida pelo dispositivo, maior é a mobilidade iônica e maior é o desempenho eletromecânico, neste caso, a força exercida sobre uma célula de carga.

4.2.2 Análise de deslocamento

Para as análises de deslocamento, as amostras foram condicionadas em UR = 90% durante 6 horas. Em seguida, uma diferença de potencial (1 a 4 V) de onda quadrada e frequência de 62,5 mHz, foi aplicada. As amostras foram posicionadas conforme mostrado na Figura 3.8, de modo que o deslocamento se deu para a direita e para a esquerda após a aplicação de uma tensão elétrica positiva e negativa, respectivamente. Os vídeos de deformação foram gravados com uma câmera Sony RX100 IV e analisados por uma ferramenta de análise e modelagem de vídeo. As Figuras 4.4a e 4.4b apresentam o primeiro ciclo de deslocamento em função do tempo da ponta as amostras de IPMC.

A Tabela 4.3 apresenta a amplitude de deslocamento em função da diferença de potencial aplicada para UR = 90%. Assim que uma diferença de potencial é aplicada o IPMC se move, causando um deslocamento da extremidade livre. Conforme observado, as amostras contendo diferentes contra-íons se comportaram de maneira diferente quando a DDP foi aplicada, variando a amplitude e o perfil do deslocamento. De uma forma geral, o deslocamento em ambas as direções foi similar, apresentando pequenas variações e quanto maior tensão elétrica aplicada, maior o deslocamento resultante. Como pode ser observado, a única amostra que apresentou relaxação reversa foi a amostra IPMC-H para uma tensão de 4 V. Este efeito pode estar associado com a taxa de deslocamento do IPMC (Figura 4.4).

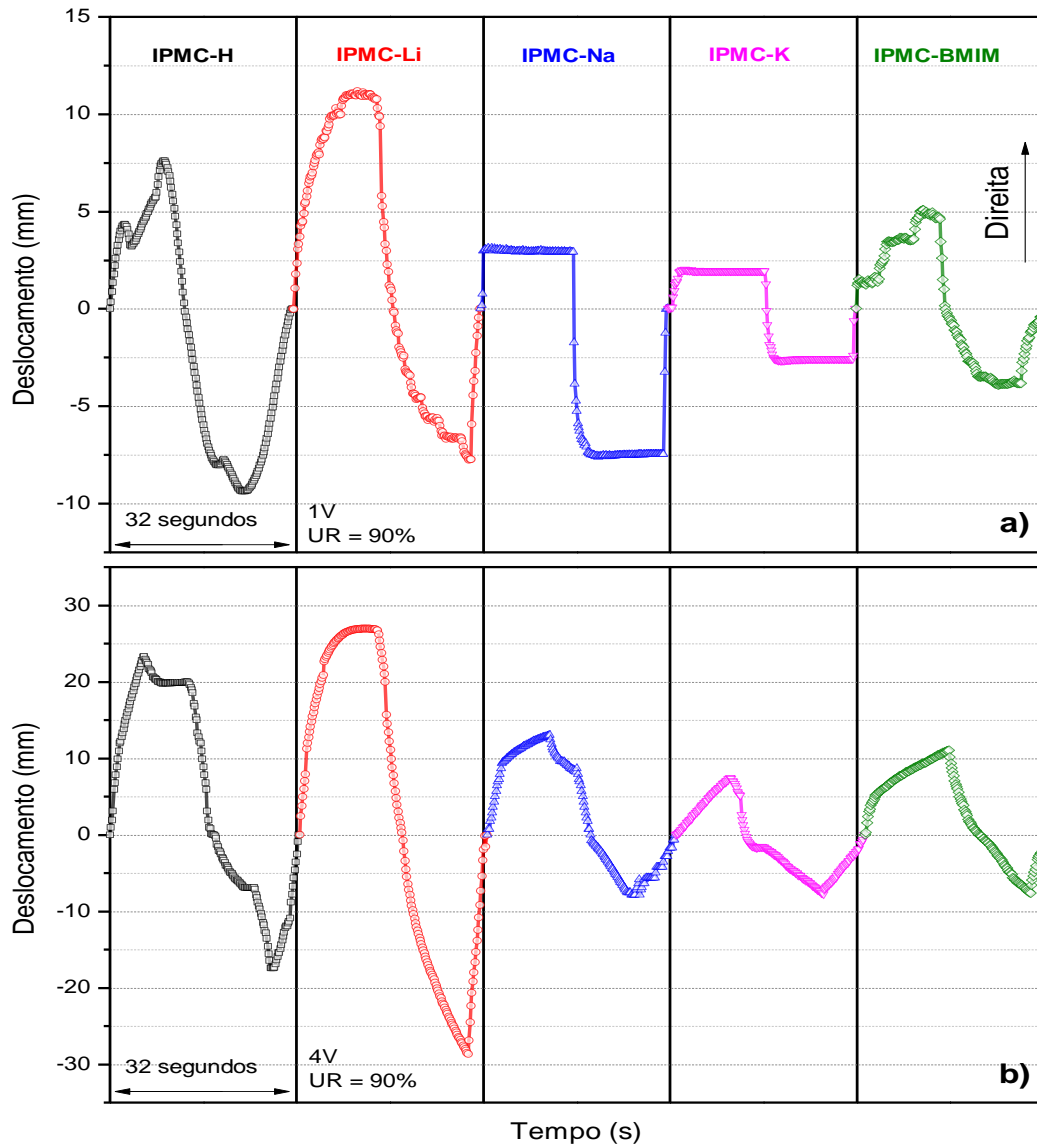


Figura 4.4 - Deslocamento em função do tempo para as amostras de IPMC. a) Deslocamento para 1 V, b) resposta de deslocamento para 4 V.

Tabela 4.3 - Amplitude de deslocamento em função da diferença de potencial.

Amostra	Amplitude de Deslocamento (mm)			
	1V	2V	3V	4V
IPMC-H	16,5	26,8	35,5	40,0
IPMC-Li	19,0	35,9	42,8	55,0
IPMC-Na	10,1	15,5	22,0	28,0
IPMC-K	4,9	6,8	13,0	18,0
IPMC-BMIM	8,5	11,2	17,0	21,0

Nos dados obtidos para a força de bloqueio ficou claro que a amostra contendo BMIM⁺ como contra-íon sofreu menor variação de força com relação à variação de UR do meio externo. Neste experimento, observou-se que a amostra IPMC-BMIM, apresentou a menor variação de deslocamento com relação à variação de diferença de potencial, mostrando que amostras contendo Li como contra-íon também sofrem menor variação de desempenho com relação ao potencial aplicado.

Shoji e Hirayama [153] testaram o desempenho de atuadores contendo Li⁺ em diferentes condições de umidade relativa. Foi observado que o deslocamento para UR = 90% foi 5 vezes maior que o deslocamento a UR = 30%. Nemat-Nasser e Yongxian Wu [24], prepararam amostras de IPMC com vários cátions de metais alcalinos Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ e Cs⁺ e cátions quaternários de amônio, tetrametilamônio (TMA⁺) e tetrabutílamônio (TBA⁺) e estudaram o deslocamento do IPMC. Foi demonstrado que a resposta de deslocamento foi maior e mais rápida para a amostra com Li⁺ com um relaxamento considerável. Neste experimento, por outro lado, apenas a amostra IPMC-H apresentou este fenômeno. A Figura 4.5 apresenta a taxa de deslocamento em função do tempo e pode auxiliar na discussão sobre a relaxação.

Como esperado, uma vez aplicada a DDP, a taxa de deslocamento das amostras aumentou com o tempo até atingir a velocidade máxima após alguns segundos. Posteriormente, a taxa diminuiu com o tempo até atingir um valor mínimo. Nas Figuras 4.5a e 4.5b, percebe-se que há um pico, indicando que a taxa de deslocamento ocorre quase que instantaneamente após a aplicação da DDP. Em seguida, há uma região na qual a taxa é zero, ou seja, a amostra já atingiu o deslocamento máximo e parou de se deformar. Quando a polaridade da tensão elétrica aplicada foi revertida, a amostra se moveu mais rapidamente na direção oposta e, então, a velocidade diminuiu com o tempo. Como já mostrado, com o aumento da tensão, a taxa de deslocamento foi maior.

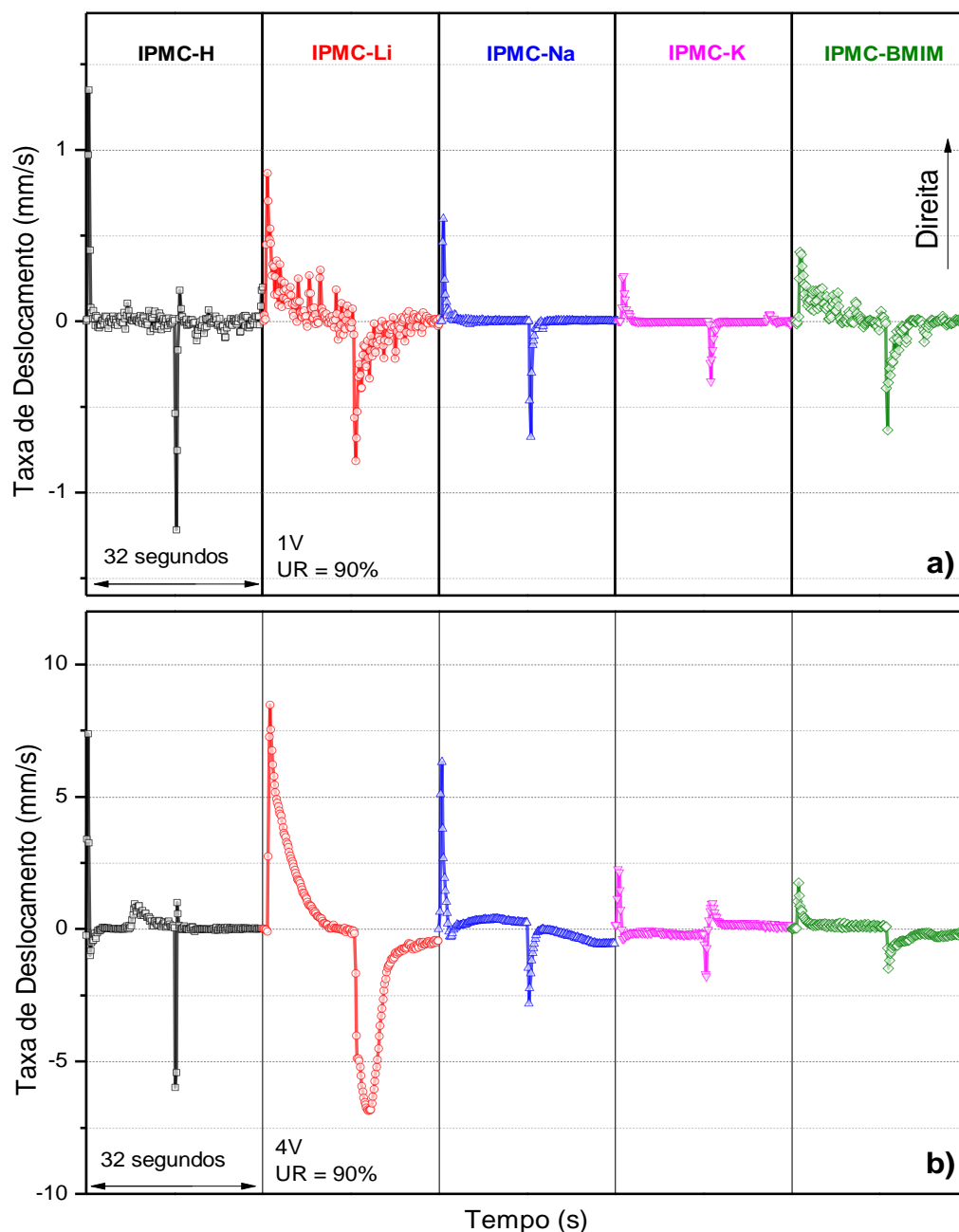


Figura 4.5 - Taxa de deslocamento em função do tempo para as amostras de IPMC. a) Taxa de deslocamento para 1 V e b) taxa de deslocamento para 4 V.

Como dito anteriormente, somente a amostra de IPMC-H acionada com 4 V apresentou relaxação reversa. Esta amostra apresentou a maior taxa de deslocamento atingindo o deslocamento máximo rapidamente. Após atingir o deslocamento máximo, a amostra relaxou, e o deslocamento máximo diminuiu, como observado na Figura 4.4b. As outras amostras apresentaram uma taxa de deslocamento menor e, ao atingirem o deslocamento máximo, a polaridade da

tensão mudou, deformando a amostra na direção oposta. Ou seja, não houve tempo hábil para a relaxação reversa. Além disso, a taxa de deslocamento seguiu a ordem IPMC-H > IPMC-Li > IPMC-Na > IPMC-K > IPMC-BMIM. Este efeito, deve-se ao tipo de migração iônica (Grotthuss ou Veicular) e acúmulo de carga. Estes tópicos serão discutidos em detalhes nas próximas seções.

4.3 Comportamento elétrico

O desempenho elétrico das amostras de IPMC foi medido aplicando uma onda quadrada de 2,75 V de amplitude com frequência de 62,5 mHz por vários ciclos. A resposta elétrica, mais especificamente a corrente que passa através do IPMC, foi coletada em função do tempo. A Figura 4.6 mostra a resposta do primeiro ciclo para cada amostra.

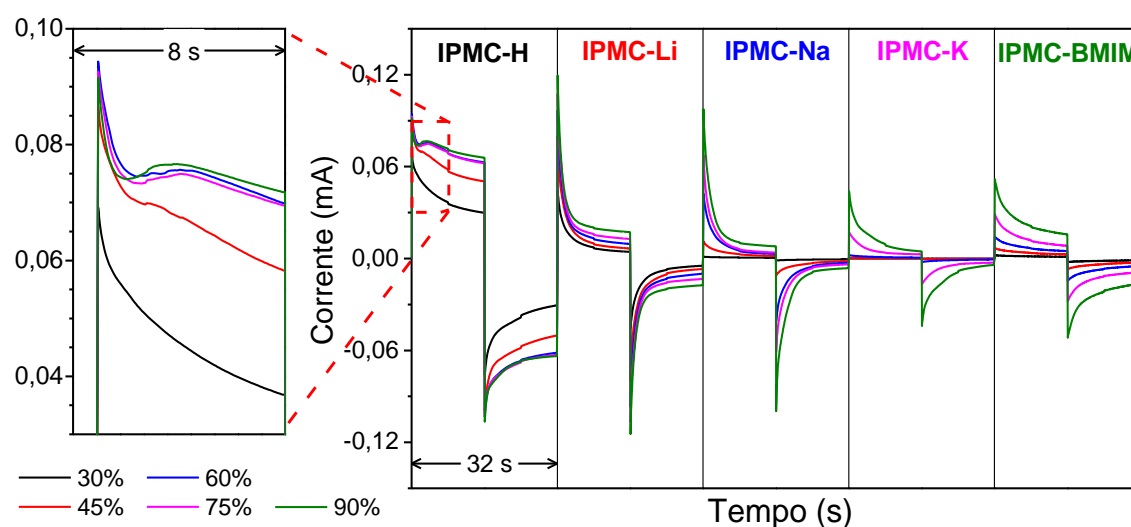


Figura 4.6 - Resposta elétrica para IPMC com contra-íon H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ e $BMIM^+$ em diferentes UR (30, 45, 60, 75 e 90%). Em detalhes, a resposta da corrente que passa pela amostra de IPMC-H. A tensão aplicada possui a amplitude de 2,75 V e 62,5 mHz de frequência.

Como mostrado, assim que houve a aplicação de uma diferença de potencial, um pico de corrente foi gerado. Mantendo a tensão elétrica constante, a corrente diminuiu exponencialmente ao longo do tempo até atingir um valor quase estável. Quando a polaridade da tensão aplicada foi invertida, o mesmo

fenômeno foi observado, porém, no sentido oposto, que é um comportamento característico de descarga de um capacitor. Este comportamento observado, é similar a um circuito RC típico, no qual, à medida que a carga no capacitor diminui, a corrente que passa através do resistor aumenta exponencialmente.

Quando o IPMC é acionado, íons hidratados migram do cátodo para o ânodo em resposta a um campo elétrico gerado entre os eletrodos metálicos [151, 152], formando uma dupla camada próxima ao eletrodo [156]. Mesmo com a tensão mantida constante, a taxa de migração de íons diminui ao longo do tempo devido à saturação de íons nesta região, ou seja, o carregamento é seguido pela reorganização da capacitância de dupla camada. Como consequência, a corrente também diminui exponencialmente com o tempo [157]. Esse comportamento foi semelhante para todas as amostras, independentemente da UR e do contra-íon utilizado.

Segundo Grahame [156], quando um condutor eletrônico eletricamente carregado (eletrodo de platina) é colocado em contato com um condutor iônico (polímero sulfonado impregnado com contra-íons solvatados com moléculas de água), ocorre a formação de uma região cheia de espécies carregadas, com carga oposta à da superfície carregada eletricamente. Em seguida, uma segunda camada é formada próxima à primeira, a qual possui espécies com cargas iguais às da superfície eletrificada; esse par de camadas é conhecido como dupla camada elétrica [158]. Neste modelo, a distribuição de cargas dos íons diminui exponencialmente conforme aumenta a distância do eletrodo. Alguns íons podem penetrar na primeira camada e perder a camada de solvatação. Assim, é possível distinguir três regiões. O plano Helmholtz interno (IHP), que corresponde à primeira camada formada por moléculas de H₂O e íons não solvatados, o plano Helmholtz externo (OHP), que corresponde à região dos íons solvatados e, finalmente, a camada difusa [159]. A dupla camada se forma entre o IHP e o OHP.

É importante notar que, de acordo com Gierke *et al.* [51], os mecanismos de transporte de íons no Nafion podem ser descritos por leis de difusão aquosa. O modelo de Gierke também inclui efeitos de polaridade, constante dielétrica e orientações espaciais não homogêneas. Essas considerações são necessárias

porque as moléculas de água que interagem com os grupos sulfônicos assumem um nível mais alto de orientação e ordem espacial do que as moléculas localizadas longe desses grupos, ou seja, no centro dos canais [157, 158]. Esta interação de íons dentro dos canais ionoméricos tem uma grande influência no comportamento do dispositivo.

No entanto, a amostra do IPMC-H mostrou um perfil de corrente distinto quando uma tensão positiva é aplicada, como mostra o detalhe da Figura 4.6. Isso não é observado para baixa UR (30% e 45%) e ocorre acentuadamente com o aumento da UR. Sabe-se que, quando uma tensão acima de 1,23 V é aplicada, pode ocorrer eletrólise da água, especialmente em um meio de pH baixo [158, 159], portanto, essa resposta atípica da corrente pode ser associada ao processo de eletrólise [163]. A eletrólise da água é um fenômeno físico caracterizado pela decomposição da água em produtos gasosos: hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2). As moléculas de H_2 são formadas no cátodo e as moléculas de O_2 no ânodo. Este processo causa a secagem intensiva do IPMC e resulta em um consumo de corrente maior do que o necessário para a atuação do mesmo [164].

Este efeito pode ser associado as análises de deslocamento. Nas caracterizações de deslocamento houve uma redução da amplitude de deslocamento para uma tensão de 4 V, efeito que não foi observado para uma tensão de 1 V. Com isso, fica evidente que a eletrólise da água está presente em tensões elevadas, levando a uma redução no desempenho. Este efeito foi mais pronunciado nas amostras contendo íons pequenos. Além disso, o efeito do acúmulo e migração de íons está diretamente associado a taxa de deslocamento do dispositivo.

A partir das curvas da Figura 4.6, é possível obter a carga elétrica total utilizada para acionar o dispositivo (Q), a qual pode ser estimada integrando a curva de corrente em função do tempo. É possível observar que a carga elétrica acumulada durante o tempo de teste é diferente para cada amostra, influenciada pela variação de umidade e contra-íons utilizados. Outro parâmetro importante que pode ser calculado é a Eficiência Coulômbica (EC), que é a razão entre (Q^+) e (Q^-), ou seja, a razão entre a carga utilizada quando uma diferença de potencial positiva é aplicada e quando uma negativa é aplicada. Ambos os parâmetros, Q

e EC em função da UR estão presentes, respectivamente, nas Figura 4.7a e 4.7c.

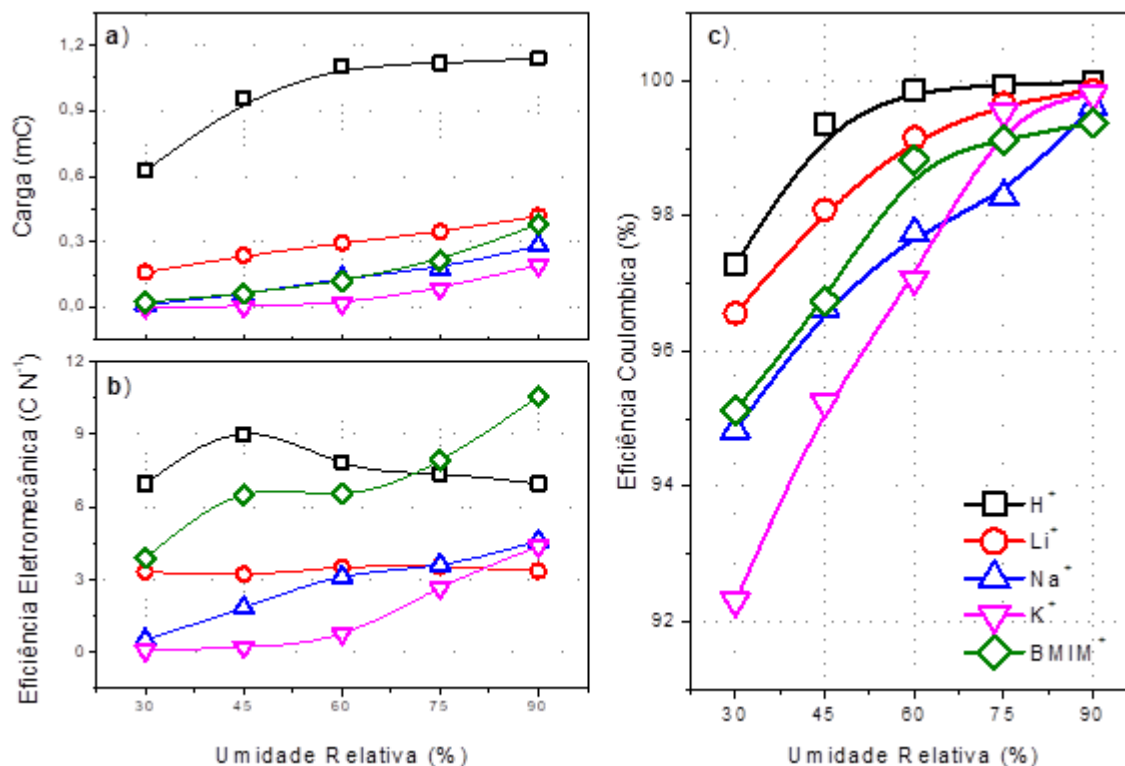


Figura 4.7 - a) Carga elétrica em função da UR, b) eficiência eletromecânica e c) Eficiência Coulômbica em função da UR.

Em geral, a carga consumida aumenta com o nível de hidratação. Além disso, pode-se observar que a carga elétrica consumida é fortemente influenciada pelo contra-íon utilizado. Para cátions de metais alcalinos, o decaimento do consumo de carga é proporcional ao aumento do raio iônico. Isso pode estar associado a uma redução em sua camada de solvatação. Por outro lado, o IPMC-H apresentou um consumo de carga excepcionalmente grande, que não aumentou com a umidade; mais uma vez, como explicado anteriormente, esse fato está associado à reação de eletrólise. Finalmente, IPMC-BMIM apresentou um consumo de carga acima do IPMC-K. Nesse caso, espera-se que os efeitos dipolo possam levar a esse comportamento [165].

Por outro lado, a Eficiência Coulômbica descreve a eficácia do consumo de carga em dispositivos que possuem ciclos de carregamento e

descarregamento, no caso de um dispositivo IPMC, deslocamento para uma direção e, em seguida, para outra direção. EC igual a 100% significa que o dispositivo usa a mesma quantidade de carga para operar ou se deslocar em ambos os lados. Da mesma forma, eficiência superior a 100% significa que há um maior consumo positivo de carga, enquanto que eficiência inferior a 100% significa maior consumo negativo de carga [166].

Em geral, as amostras mostraram boa EC. O pior resultado (92%) foi obtido para IPMC-K na UR = 30%. Como pode ser visto, a EC também depende da UR e do tamanho do contra-íon. A EC aumenta quando a UR aumenta, atingindo valores acima de 99% quando o nível de hidratação é de 90% para todas as amostras de IPMC. No entanto, à medida que a UR diminui, uma maior variação na eficiência é observada entre as amostras. Para UR = 90% EC varia cerca de 1%, enquanto para RH = 30% EC varia aproximadamente 5%. Este resultado mostra que há preferência de migração de íons durante a descarga, em vez do ciclo de carregamento, e é mais pronunciado em baixa UR.

Levitsky *et al.* [167] demonstraram que o processo de atuação leva à assimetria nas propriedades eletroquímicas das interfaces catódica e anódica. Isso resulta em diferentes propriedades eletroquímicas ao longo do atuador. Zhu *et al.* [168] relacionou a resposta de corrente do IPMC com as quantidades dos cátions acumulados na interface eletrodo/ionômero. Observou-se que quanto maior a resposta de corrente elétrica maior foi a carga elétrica acumulada na interface. Assim, migração de íons com maior raio iônico é mais difícil, provavelmente devido à razão entre estes e os canais ionoméricos. Além disso, quando se compara a Eficiência Coulômbica e as respostas eletromecânicas (Figura 4.7b), é evidente que tanto o grau de hidratação quanto o tipo de contra-íon causam uma grande influência nessas propriedades. Por outro lado, pode-se observar para a EC, que a influência do contra-íon é atenuada com o aumento do grau de hidratação da membrana. Ou seja, quando a membrana está em um ambiente úmido, as diferenças das propriedades são menos evidentes. Isto significa que o grau de hidratação da membrana influencia mais sensivelmente as propriedades do IPMC. A Tabela 4.4 apresenta um resumo dos parâmetros eletromecânicos.

Tabela 4.4 - Parâmetros eletromecânicos das amostras de IPMC.

Amostra	Umidade Relativa (%)	Força de Bloqueio (gF)	Carga Elétrica - Q⁺ (C)	Carga Elétrica - Q⁻ (C)	Eficiência Coulômbica (%)
IPMC-H	30	0,050	0,626	-0,643	97,279
	45	0,106	0,956	-0,963	99,345
	60	0,141	1,105	-1,106	99,855
	75	0,152	1,118	-1,118	99,937
	90	0,164	1,141	-1,141	99,974
IPMC-Li	30	0,048	0,160	-0,166	96,560
	45	0,073	0,236	-0,240	98,084
	60	0,084	0,294	-0,297	99,157
	75	0,122	0,346	-0,347	99,655
	90	0,124	0,417	-0,418	99,856
IPMC-Na	30	0,021	0,011	-0,012	94,828
	45	0,031	0,057	-0,059	96,633
	60	0,043	0,134	-0,137	97,741
	75	0,049	0,177	-0,181	98,283
	90	0,051	0,282	-0,283	99,611
IPMC-K	30	0,008	0,001	-0,001	77,778
	45	0,010	0,003	-0,003	96,774
	60	0,019	0,017	-0,017	95,930
	75	0,028	0,086	-0,086	99,534
	90	0,044	0,193	-0,193	99,793
IPMC-BMIM	30	0,006	0,023	-0,025	95,122
	45	0,013	0,062	-0,065	96,744
	60	0,018	0,118	-0,119	98,826
	75	0,027	0,214	-0,216	99,121
	90	0,036	0,380	-0,383	99,373

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a preparação de amostras de IPMCs, investigou-se as características morfológicas dos eletrodos de platina. As análises foram

realizadas na superfície e na região de interface com o Nafion. Além disso, para avaliar desempenho, as amostras foram submetidas a ciclos de atuação extenuantes durante 18 horas. Cada ciclo completo durou cerca de 32 segundos. O teste foi realizado em ambiente controlado (UR = 50%). As Figuras 4.8a e 4.8b apresentam imagens de MEV da superfície e da região lateral, respectivamente, de amostras preparadas em laboratório. As amostras foram analisadas após a sua preparação e sem ciclos de atuação.

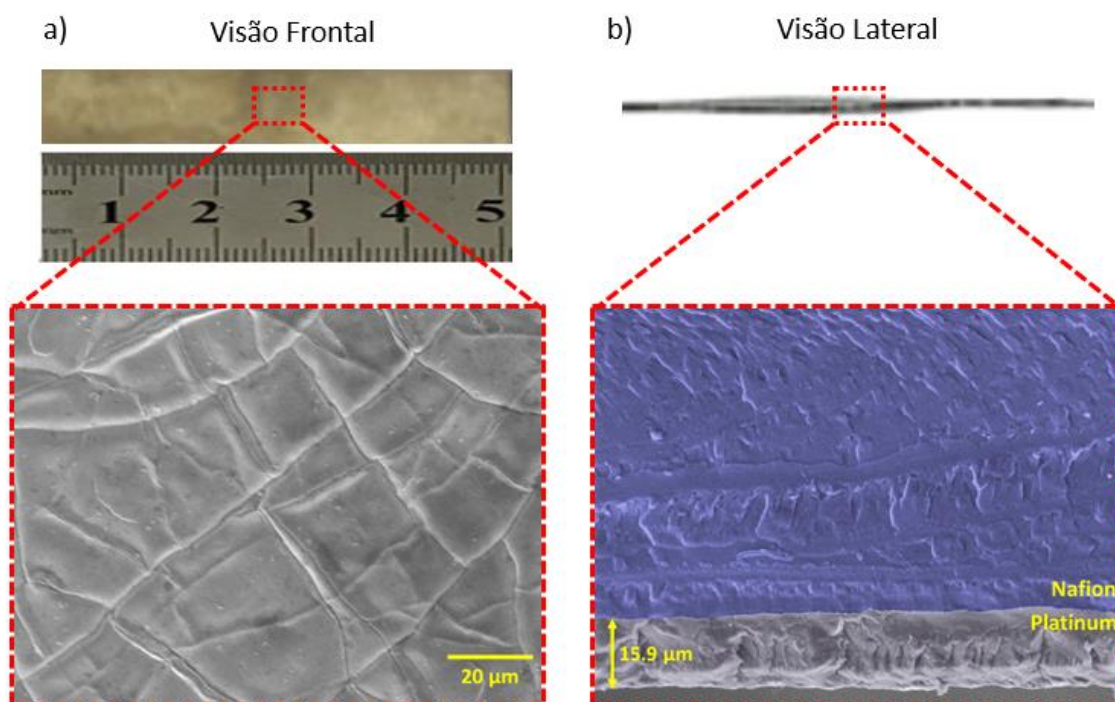


Figura 4.8 - Imagens do IPMC visto frontalmente e lateralmente com as respectivas micrografias SEM da superfície do eletrodo de platina e a criofratura lateral mostrando a espessura da camada de platina.

Como descrito anteriormente, o IPMC é um dispositivo tipo sanduíche, no qual os eletrodos de Pt são formados pela redução de cátions Pt^{2+} absorvidos pela membrana de Nafion durante a etapa de adsorção. É possível perceber aglomerados de tamanho variando de 10 a 20 μm , espalhados de forma uniforme ao longo de toda a superfície, formando “ilhas” de platina. Este fenômeno já era esperado, uma vez que o método de deposição envolve a redução de um sal metálico sobre a superfície irregular e composta por diversos canais de dimensões nanométricas. Íons platina penetram nos canais ionoméricos que

possuem posições e tamanhos diferentes ao longo do Nafion. Durante a etapa de redução, o crescimento de platina metálica (Pt^0) ocorre em diferentes regiões simultaneamente, ou seja, de forma irregular, resultando em uma estrutura segmentada, semelhante a ilhas de platina.

Além disso, na Figura 4.8b, é possível verificar a morfologia do polímero e a espessura da camada de Pt de uma amostra fraturada criogenicamente. A espessura total do IPMC-H a 50% de umidade relativa é de cerca de 210 μm , dos quais 31.8 μm correspondem aos eletrodos de Pt, ou seja, 15,9% da espessura total. No entanto, é importante notar que, dependendo do contra-íon, a espessura da membrana pode variar ligeiramente [169]. Além disso, a camada de Nafion apresenta uma morfologia estratificada, típica de filmes de polímeros multifásicos extrudados com alta taxa de cisalhamento.

Para analisar a alteração morfológica dos eletrodos de platina após muitos ciclos de atuação, foram obtidas micrografias do IPMC recém preparado e nas diferentes amostras após 18 horas de operação (Figura 4.9). A região de maior deflexão na amostra foi escolhida para aquisição da imagem. Como observado, a superfície do IPMC antes do teste não apresenta rachaduras na superfície. No entanto, após 4000 ciclos, foi observada uma elevada densidade de trincas. Como as amostras foram testadas em um ambiente controlado ($UR = 50\%$), ciclos de expansão e contração devido à absorção e perda de H_2O da matriz polimérica do IPMC foram evitados.

Alguns trabalhos semelhantes mostraram que rachaduras na superfície dos eletrodos reduzem a condutividade da superfície, prejudicando o desempenho do material [170]. Este problema se intensifica com o aumento da amplitude de deflexão e com o aumento do número de ciclos [171]. Ainda, sob ciclos contínuos de dobramento, trincas são geradas ao longo dos contornos de grãos, aumentando ainda mais a resistividade [172]. Como a resistência dos eletrodos aumenta, o campo elétrico gerado entre eles diminui. Portanto, a migração de cátions e moléculas de água é prejudicada, diminuindo o desempenho do IPMC.

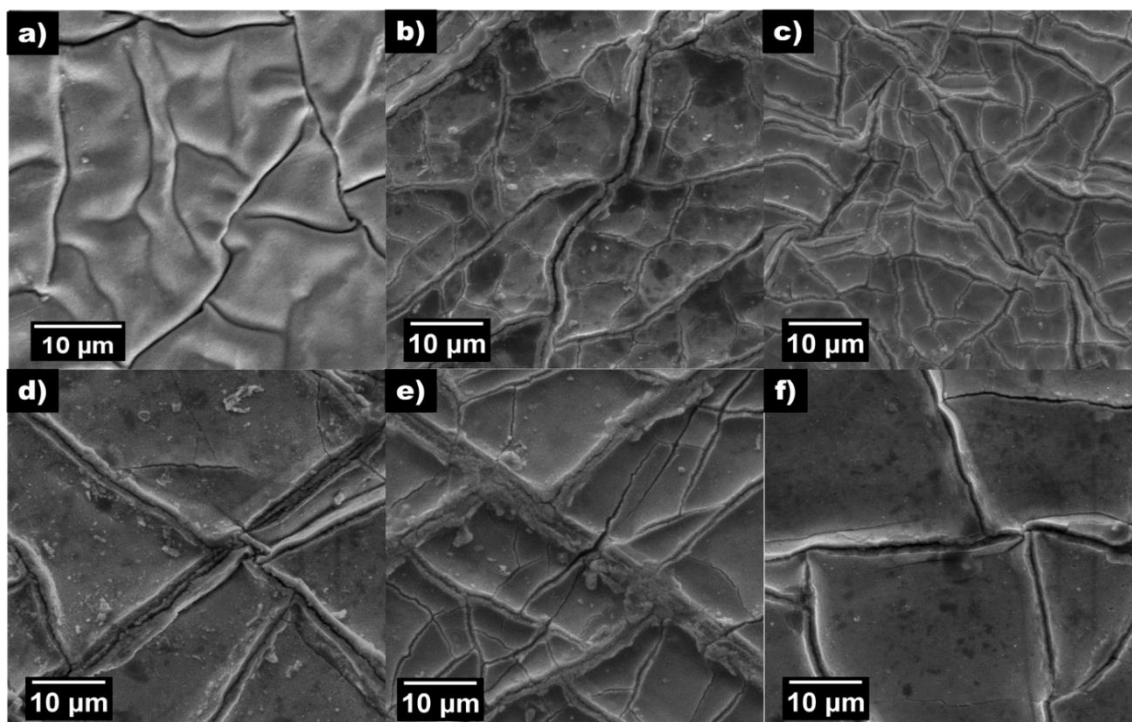


Figura 4.9 - Imagens de MEV de IPMCs. a) amostra do IPMC antes da atuação; b) IPMC-H; c) IPMC-Li; d) IPMC-Na; e) IPMC-K; f) IPMC-BMIM após 18 horas de atuação. UR = 50%.

Na Figura 4.10a, a variação da força de bloqueio em função do tempo de atuação é apresentada, enquanto a Figura 4.10b mostra a perda de desempenho em função do tempo. Como observado, a força de bloqueio diminuiu ao longo do tempo em todas as amostras. Portanto, o desempenho do IPMC também diminuiu. As amostras de IPMC-Li, IPMC-K e IPMC-BMIM apresentaram o pior desempenho após 18 horas de atuação. Por outro lado, o IPMC-H e o IPMC-Na apresentaram melhores resultados.

Trabalhar com esse tipo de compósito no ar sempre foi um desafio a ser superado, embora alguns trabalhos já tenham testado alternativas para melhorar o desempenho do IPMC, especialmente sobre evaporação de solventes e excesso de fraturas de eletrodos [173]. Park et. al [172] realizaram um estudo que investigou o efeito da evaporação do solvente e da degradação dos eletrodos do IPMC após vários movimentos cíclicos de flexão. Os testes foram realizados em solução aquosa e ao ar. Eles concluíram que a força de bloqueio resultante das flexões diminuiu rapidamente quando atuava no ar.

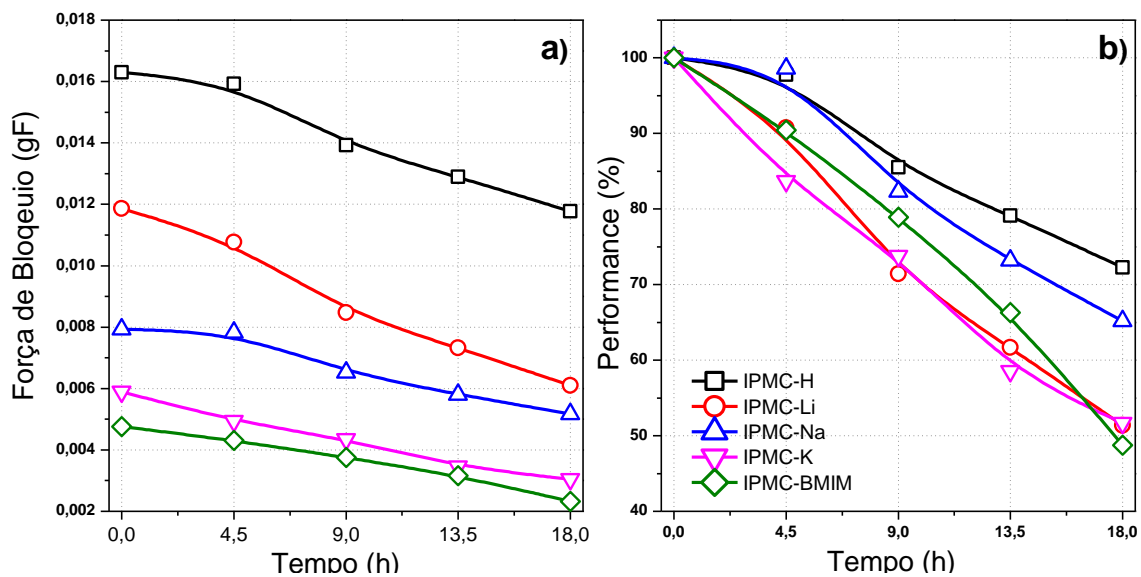


Figura 4.10 - Desempenho do IPMC por 18 horas de operação. a) Variação da força de bloqueio com o tempo; b) desempenho do IPMC após 18 horas. RH = 50%.

A rápida perda de água para o meio ambiente está geralmente associada à eletrólise do solvente e ao aparecimento de trincas e fissuras no eletrodo metálico. Kin et. al [174] desenvolveram um novo atuador eletroativo composto por copolímeros de blocos iônicos sulfonados. Os autores apresentam uma melhora significativa no desempenho de trabalho (13.500 ciclos) no ar quando uma tensão abaixo de 1V é aplicada, o que garante que não ocorra reação de decomposição do solvente.

Como os testes foram realizados em ambiente controlado, pode-se supor que essas trincas não se originaram da expansão e contração do IPMC. De fato, a evaporação do solvente afeta a resistência dos eletrodos [172], no entanto, este é um problema quando os dispositivos operam em condições ambientes variáveis ao longo do tempo. Além disso, é interessante notar que cada amostra apresentou diferentes densidades de trinca. A amostra do IPMC-Li apresentou maior densidade de trinca e perda de alto desempenho (Figura 4.9b). Por outro lado, algumas rachaduras foram observadas na superfície da amostra do IPMC-BMIM.

Considerando que a eletrólise da água está presente durante esse experimento e a densidade das trincas é diferente para cada amostra, parece

que as trincas são mais resultado do deslocamento das amostras do que a evaporação da água. Além disso, a evaporação do solvente não é o efeito mais pronunciado que causa rachaduras e perda de desempenho, porque o IPMC-BMIM tem uma capacidade melhor contra a perda de água do que outros contra-íons utilizados neste trabalho, mas apresentou maior perda de desempenho. A importância de realizar novos experimentos com maior tempo de teste é enfatizada. Em trabalhos futuros, mais testes serão realizados durante longas horas de trabalho com variações na umidade relativa para avaliar com mais precisão o desempenho do IPMC como atuador.

4.5 Análise termogravimétrica

O gráfico da Figura 4.11a apresenta o resultado de TGA em termos de variação percentual de massa de amostras de IPMC. O gráfico da Figura 4.11b apresenta as curvas de DTGA das amostras, para facilitar a identificação dos eventos térmicos. Como o objetivo do trabalho é verificar os eventos térmicos que podem afetar estes materiais em condições ambiente, as análises térmicas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 ml/min), variando a temperatura entre 25° e 200°C, a uma taxa de 10°C/min. Nesta análise, utilizou-se uma amostra completamente seca (80 °C em uma estufa à vácuo por 24 horas), uma amostra completamente hidratada (água deionizada por 24 horas) e amostras removidas diretamente de soluções contendo o contra-íon desejado.

Verificou-se que a massa das amostras diminuiu gradativamente entre 30 °C e 100 °C, indicando o início do processo de decomposição térmica e liberação de componentes voláteis em temperatura ambiente. As curvas DTGA não evidenciaram inflexões na curva TGA e, portanto, pequenas variações de massa não foram enfatizadas. Em outras palavras, houve somente decomposição térmica de um componente. Sendo assim, esta perda de massa é atribuída a eliminação do excesso de moléculas de água absorvidas pela membrana de Nafion.

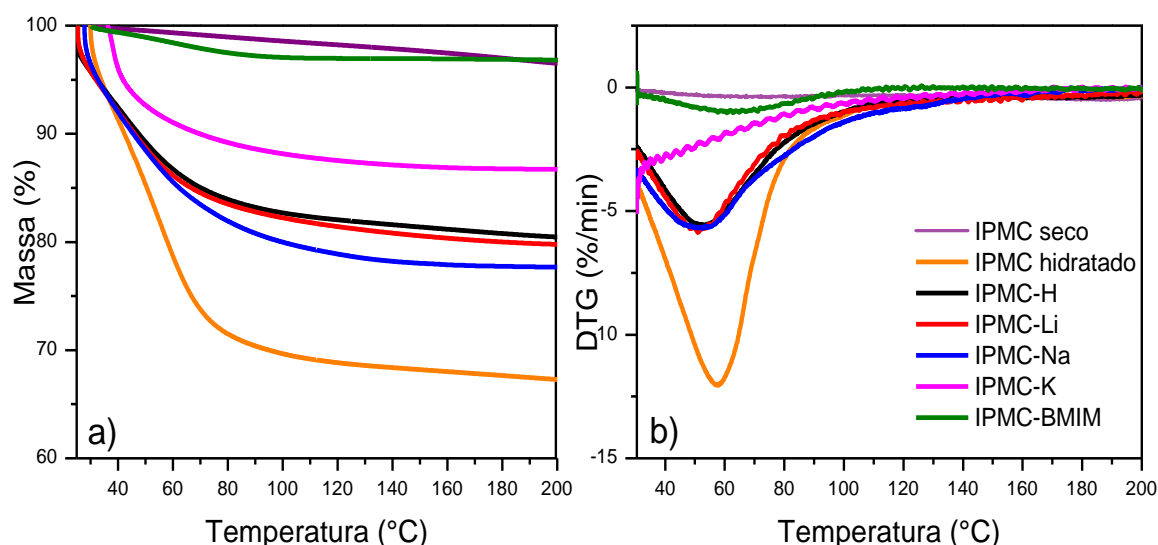


Figura 4.11 - Análise termogravimétrica das amostras de IPMC contendo diferentes contra-íons. a) TGA e b) DTGA.

Como esperado, a amostra de IPMC completamente hidratado, perdeu por volta de 30% de massa, proveniente da evaporação de moléculas de água. Por outro lado, a amostra completamente seca (100 °C durante 24 horas em estufa à vácuo), apresentou uma redução mínima em sua massa. As amostras contendo contra-íons apresentaram valores variáveis de perda de massa, destacando a amostra IPMC-BMIM, a qual apresentou redução de aproximadamente 5% em massa. Da mesma forma, a amostra IPMC-K apresentou por volta de 12% de redução, enquanto as outras apresentaram redução superior a 15%. Este resultado vai de encontro a análise de absorção de H₂O discutidos anteriormente, na qual a amostra contendo BMIM⁺ apresentou um ganho máximo de massa muito pequeno (2,3%), enquanto as amostras contendo contra-íons de menor raio iônico absorveram mais moléculas, aumentando mais a sua massa.

Além disso, como pode ser observado, nenhum outro evento térmico foi observado até 200 °C. Por este motivo, este resultado sugere que o procedimento de desidratação de amostras realizado em uma estufa à 100 °C não causou nenhuma degradação ou modificação das amostras de IPMC e garante que toda a água absorvida possa ser eliminada.

4.6 Espectroscopia de Impedância

Os dados do EIS foram obtidos para entender os processos eletroquímicos de migração iônica que ocorrem no dispositivo e como os diferentes contra-íons o afetam. No gráfico de Nyquist (Figura 4.12a), é possível verificar a resposta semicircular, típica de sistemas resistivos-capacitivos.

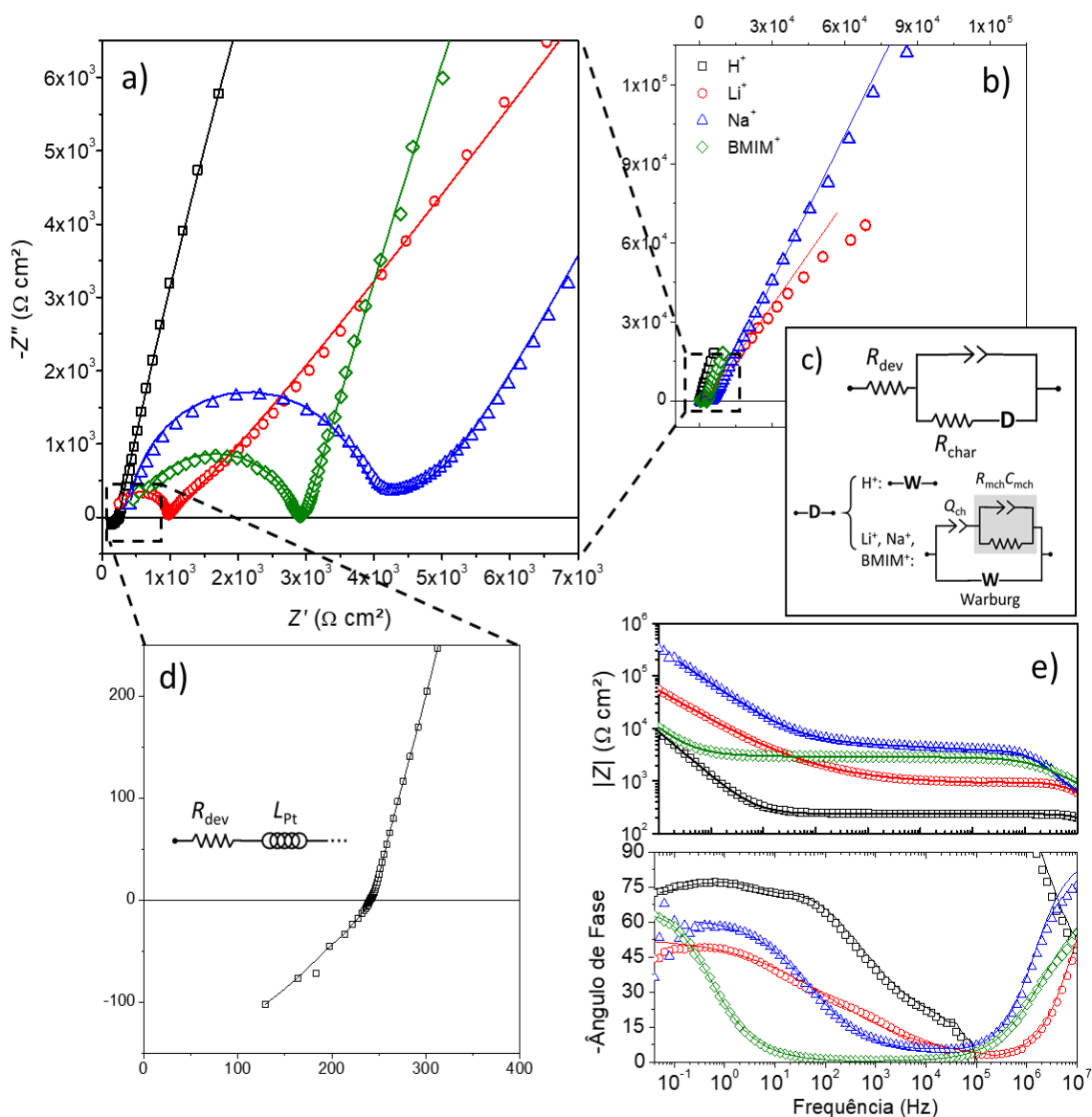


Figura 4.12 - Gráficos de Nyquist a) região de alta e média frequência, b) região de difusão (baixa frequência), c) circuitos equivalentes usados para o ajuste dos dados d) detalhes da resposta indutiva do IPMC-H e e) gráficos de Bode.

Por outro lado, a Figura 4.12b apresenta o Nyquist em uma escala maior, mostrando a região difusional. Para ajustar os dados, foi utilizado um circuito de Randles modificado [175]. Para todas as amostras, um $R(D(RQ))$, onde D é a impedância da parte de difusão iônica (Figura 4.12c), ajusta os dados de maneira satisfatória, especialmente em altas frequências, também com χ^2 abaixo de 10^{-5} . O R_{dev} é a resistência do dispositivo, que é sensível ao grau de hidratação da membrana e ao contra-íon. Q_{dev} descreve o comportamento de pseudocapacitância da acumulação de carga devido ao movimento iônico dentro da cadeia ionomérica, que inclui a pseudocapacitância de dupla camada. R_{char} está relacionado à resistência de carga do dispositivo [176], como pode ser visto na Tabela 4.5. A formação de dupla camada é difícil, uma vez que o transporte iônico ocorre em uma interface de bloqueio, adicionado ao fato de o eletrodo possuir morfologia dendrítica (Figura 2.1d).

Tabela 4.5 - Parâmetros de impedância obtidos a partir do ajuste de dados.

Parâmetros	IPMC-H	IPMC-Li	IPMC-Na	IPMC-BMIM
$R_{dev} / \Omega \text{ cm}^2$	237,9	341,6	488,5	652,7
$L_{Pt} / \mu\text{H cm}^2$	77,41	-	-	-
$Q_{dev} / \mu\text{F s}^{1-n} \text{ cm}^{-2}$	167,2	19,22	38,29	13,56
n_{dev}	0,8584	0,7623	0,8104	0,9519
$R_{char} / \Omega \text{ cm}^2$	2055	942,5	1759	709,9
$W / \text{k}\Omega \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	6,103	9,599	7,411	19,93
$Q_{ch} / \mu\text{F s}^{1-n} \text{ cm}^{-2}$	-	0,2484	0,4017	0,3678
n_{ch}	-	0,6976	0,6883	0,6550
$R_{mch} / \Omega \text{ cm}^2$	-	7,740	6,787	2,425
$C_{mch} / \text{nF cm}^{-2}$	-	2,675	1,704	1,231
χ^2	$1,254 \times 10^{-6}$	$8,764 \times 10^{-6}$	$6,231 \times 10^{-6}$	$2,420 \times 10^{-6}$

Dois mecanismos diferentes de difusão iônica podem ocorrer em atuadores IPMCs: difusão estrutural e veicular. Grotthuss ou difusão estrutural ocorre quando um próton ou cátion salta através da rede de ligações envolvendo

H, movendo-se livremente, enquanto a difusão veicular ocorre quando um próton ou cátion solvatado é transportado pela rede. Embora o H^+ possa se difundir nos dois mecanismos, a maioria dos cátions solvatados tenderá a seguir o mecanismo de difusão veicular devido ao movimento conjunto de sua carga e centro de massa [158], [168, 169]. Por este motivo, a difusão veicular ocorre mais lentamente.

Sendo assim, para IPMC-H, D assume uma configuração mais simples de um elemento de Warburg (W) puro, devido ao transporte rápido de prótons pelo mecanismo de Grotthuss. Por outro lado, por ser o mecanismo de transporte clássico (veicular), os outros cátions estudados têm limitações em seu transporte, não sendo explicados por um simples Warburg. Esse fato se torna mais pronunciado com o aumento do tamanho do cátion, uma vez que, a razão raio iônico/largura do canal ionomérico, exerce maior influência na difusividade das espécies [9]. Assim, o W é afetado por um atraso causado pelo tamanho do canal ionomérico, então relacionado à pseudocapacitância Q_{ch} . Concomitantemente, é esperado um comportamento resistivo-capacitivo ($R_{mch}C_{mch}$) quando as espécies iônicas migram dos canais internos para os externos através de micro canais que se unem aos canais ionoméricos [168, 169].

A Figura 4.12d mostra o comportamento indutivo da amostra do IPMC-H em alta frequência, provavelmente consequência da presença de remanescentes de Pt^{2+} , que provavelmente não foram totalmente reduzidos na etapa de redução primária [181]. Por fim, a Figura 4.12e mostra os gráficos de Bode para todas as amostras. No módulo Bode, é possível verificar a variação da impedância total do dispositivo em função da frequência. Entretanto, as informações mais interessantes podem ser obtidas na fase Bode, que foi normalizada para $R_{dev} = 0$ para obter a resposta real das constantes de tempo características dos dispositivos. É possível observar a ordem na parte eletrônica, ou seja, alta frequência, da resposta mais rápida à mais lenta: $H^+ > Li^+ > BMIM^+ > Na^+$. O efeito estérico causado pelas longas cadeias do $BMIM^+$, promove um maior número de interações desfavoráveis, enquanto a resposta rápida do H^+ pode ser facilmente explicada pelo mecanismo de transporte rápido ao qual está

sujeito. Além disso, na parte difusional da impedância (baixas frequências), a ordem é a seguinte: $H^+ > Na^+ > Li^+ > BMIM^+$, que corrobora os dados da densidade de carga.

4.7 Modelamento semi-empírico (caixa cinza)

Como observado, quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos de uma amostra hidratada de IPMC, um campo elétrico é ativado sobre a membrana polimérica, gerando a migração dos íons nos canais ionoméricos e acionando alguns mecanismos eletromecânicos que causam os movimentos rápidos de dobramento do atuador. Foi observado que este comportamento é altamente dependente da intensidade do potencial aplicado (quantidade de cargas geradas e transportadas), da espécie catiônica presente e umidade relativa na qual o dispositivo está inserido. Muitos modelos complexos são apresentados na literatura. Porém, alguns modelos simples também podem ser encontrados [37].

Neste trabalho, foi observado que após a aplicação de uma diferença de potencial a corrente diminuiu exponencialmente ao longo do tempo (Figura 4.6), independentemente do contra-íon utilizado. Ou seja, as amostras apresentaram comportamento semelhante ao de um circuito resistivo-capacitivo (RC) simples. Um circuito (RC) simples possui uma fonte geradora de tensão elétrica (V), um resistor (R) e um capacitor (C). Com a aplicação de uma diferença de potencial o capacitor acumula cargas elétricas. A Equação 1, derivada da lei de Kirchhoff, pode ser utilizada para descrever o acúmulo de cargas em função do tempo no capacitor.

$$V - V_R - V_C = 0 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde $V_R = IR$ (Lei de Ohm) e representa a queda de potencial através do resistor. A capacitância é definida como $C = q/V$, logo, $V_C = q/C$ e representa a tensão que passa através do capacitor. Além disso, a corrente pode ser determinada derivando a carga em função do tempo, $I = dq/dt$. Sendo assim,

substituindo estes termos na Equação 1, se obtém uma equação diferencial de carregamento do capacitor, conforme mostrado abaixo.

$$V - R \frac{dq}{dt} - \frac{q}{C} = 0 \quad \text{Eq. 2}$$

Esta equação pode ser integrada para se obter o carregamento do capacitor em função do tempo.

$$\int_0^q \frac{dq}{\varepsilon C - q} = \frac{1}{RC} \int_0^t dt \quad \text{Eq. 3}$$

A Equação 4 apresenta a equação simplificada para carga durante o carregamento de um capacitor em função do tempo.

$$q_t = CV \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

A unidade de RC é igual a segundos, ou seja, uma unidade de tempo, também conhecida como τ . Como já mencionado, a corrente que passa pelo resistor pode ser determinada pela derivando-se a carga no tempo (Equação 5).

$$I(t) = \frac{dq}{dt} \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo assim, substituindo a Equação 4 em 5, se obtém a corrente que passa pelo resistor em função do tempo (Equação 6).

$$I(t) = \frac{d}{dt} [CV (1 - e^{-\frac{t}{RC}})] \quad \text{Eq. 6}$$

A equação simplificada para carga durante o carregamento de um capacitor em função do tempo é mostrada abaixo.

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Eq. 7}$$

Ou seja, quando o tempo $t = 0$, a corrente que passa pelo resistor $I_0 = V/R$ (máxima). Quando o tempo se aproxima do infinito, a corrente se aproxima de zero. Quando o $t = \tau$, a corrente $I(t) = I_0 e^{-1} = 0,368 I_0$. O comportamento das amostras de IPMC mostradas na Figura 4.6 apresentam exatamente este comportamento. O importante, neste caso, é a capacidade de correlacionar a constante de tempo τ à migração de íons na membrana polimérica durante o movimento de atuação do IPMC. A Figura 4.13 apresenta o comportamento de uma amostra de IPMC quando uma diferença de potencial constante é aplicada por um tempo superior a 60 segundos.

Como observado, a amostra se desloca rapidamente, atingindo um deslocamento máximo (K_1) após um tempo (t_1) e, em seguida, o deslocamento (K_2) ocorre no sentido oposto durante alguns segundos (t_2) devido à relaxação reversa. A posição final (K) refere-se ao deslocamento máximo (K_1) menos o deslocamento da relaxação reversa (K_2). Além disso, fica evidente que após atingir o deslocamento máximo, K diminui exponencialmente, comportamento similar ao da corrente em função do tempo.

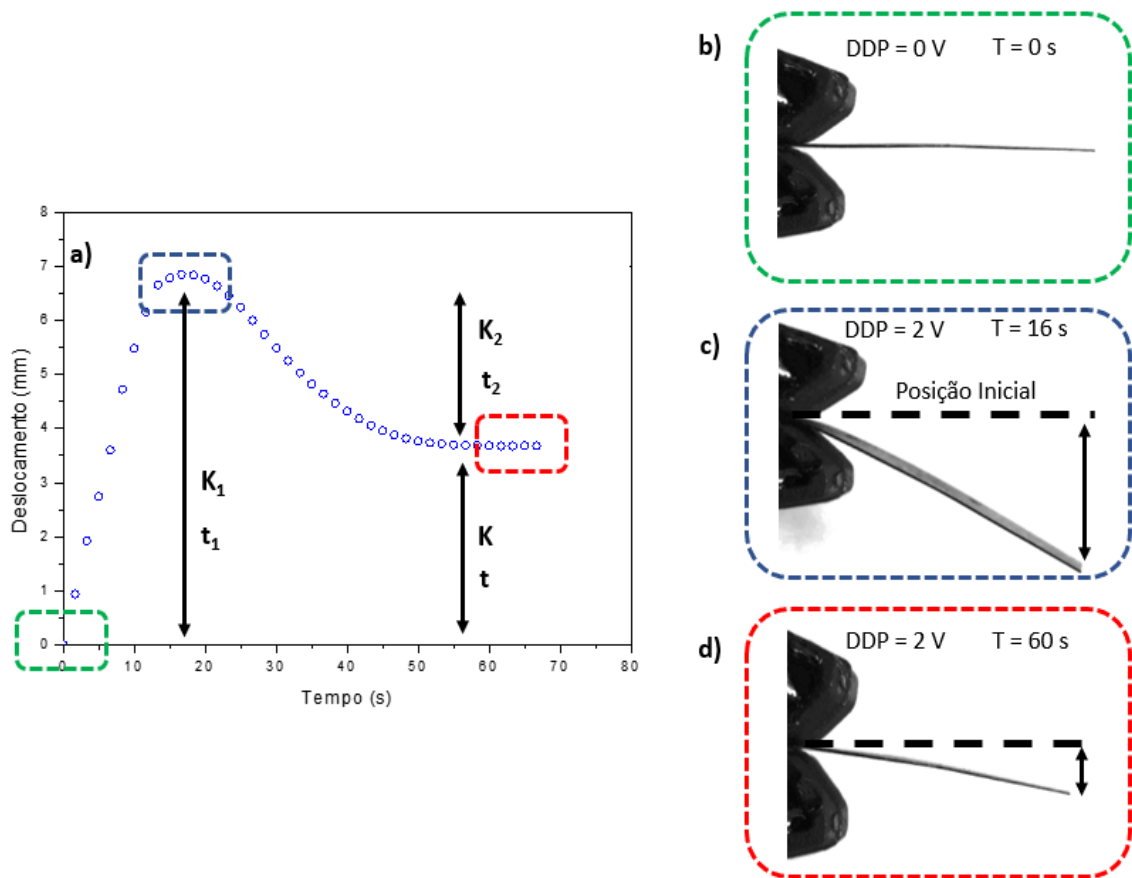


Figura 4.13 – a) Deslocamento em função do tempo quando uma diferença de potencial constante de 2 V é aplicada por um tempo superior a 60 segundos, b) amostra sem acionamento elétrico, c) deslocamento máximo após 16 segundos e d) posição final após relaxação reversa.

Sendo assim, utilizando os parâmetros obtidos a partir de dados experimentais de deslocamento e a constante de tempo para a migração de íons (τ) obtida pela Equação 7, é possível desenvolver um modelo semi-empírico, no qual um infinitesimal da variação de deslocamento K pode ser calculado pela equação diferencial ordinária mostrada abaixo.

$$\frac{dk}{dt} = K_1 \frac{dq_1}{dt} - K_2 \frac{dq_2}{dt} + C_1 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde q_1 é a quantidade de carga transportada no sentido do movimento, K_1 é o coeficiente de dobramento causado pela transferência de cargas inicial, K_2 e q_2 representam, respectivamente, o coeficiente de dobramento e a quantidade de cargas resultante da relaxação reversa e C_1 representa o valor de deslocamento no estado estacionário. Nesta equação fica evidente que a componente positiva corresponde a migração de cargas e deslocamento no sentido natural de movimento, enquanto a componente negativa corresponde ao movimento na direção oposta de K . Como dito anteriormente, a quantidade de carga transportada em função do tempo, pode ser calculada aproximando o IPMC a um circuito RC. Sendo assim, substituindo a Equação 4 em 8, temos:

$$\frac{dk}{dt} = [K_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) - K_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)] + C_1 \quad \text{Eq. 9}$$

Esta equação pode ser simplificada, substituindo $(1/\tau)$ por a . Sendo assim, obtém-se uma equação com dois termos de decaimento exponencial. Um para o primeiro deslocamento e o segundo para a relaxação reversa, como observado na Figura 4.13. Logo, temos:

$$K(t) = K_1 (e^{-a_1 t}) - K_2 (e^{-a_2 t}) + C_1 \quad \text{Eq. 10}$$

Usando a função LSQCURVEFIT no MATLAB, os parâmetros K_1 , K_2 , a_1 e a_2 foram estimados e são mostrados na Tabela 4.6. O erro obtido foi de $5,23 \times 10^{-2}$. A Figura 4.14 apresenta a resposta modelada versus a resposta real da amostra testada.

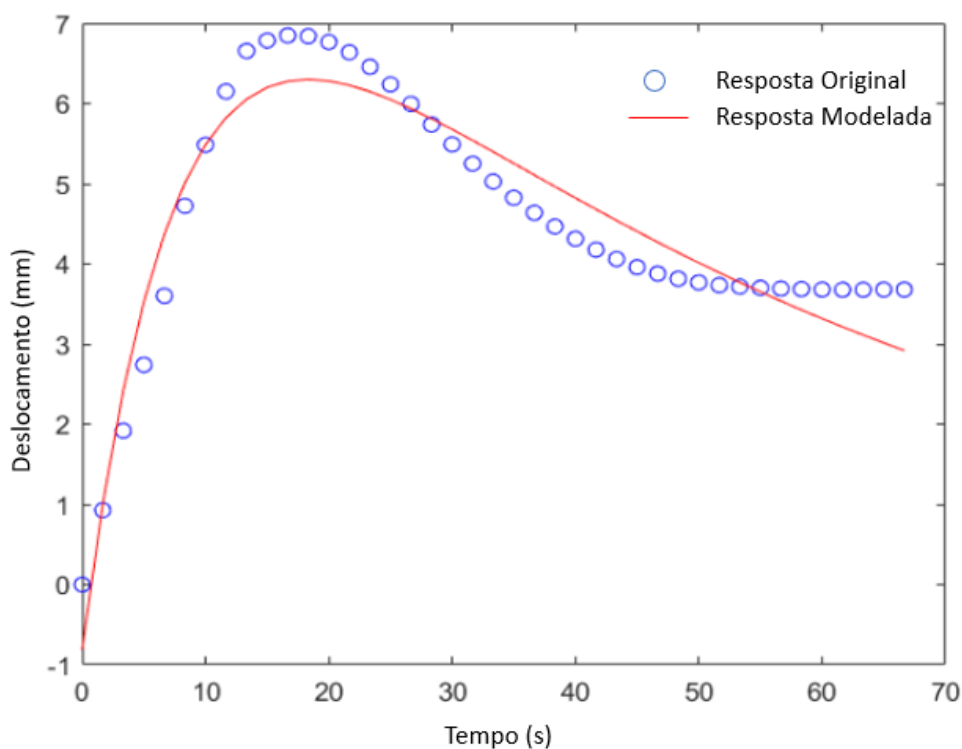


Figura 4.14 – Deslocamento em função do tempo, mostrando a resposta original do IPMC em azul e, em vermelho, a resposta modelada obtida a partir da Equação 10.

Como pode ser observado, a resposta eletromecânica modelada se ajusta razoavelmente bem à resposta original, de forma que 4 parâmetros relacionados ao deslocamento e tempo de deslocamento foram estimados com boa precisão.

Tabela 4.6 - Parâmetros obtidos pela função LSQCURVEFIT no MATLAB para a resposta original do IPMC.

Resposta	Parâmetros					
	K_1 (mm)	K_2 (mm)	a_1	a_2	τ_1 (s)	τ_2 (s)
Original	7,0	3,2	-	-	16,0	40,0
Modelada	6,84	3,87	0,068	0,035	14,7	29,5

A otimização desta resposta pode ser realizada pela introdução de um terceiro termo de decaimento exponencial. De forma que, para cada região da

curva observada na Figura 4.14 possa ser ajustada por um termo diferente. Com isso, pode-se obter um ajuste mais apurado para representar este comportamento. Porém, outros dois parâmetros devem ser adicionados à equação, os quais, em um primeiro momento, não possuem um significado físico para ser relacionado ao comportamento eletromecânico.

Sendo assim, esta metodologia de ajuste de curva com base nos dados reais de deslocamento pode ser utilizada para desenvolver um modelo semi-empírico que representa razoavelmente bem o comportamento destes materiais. Para tanto, utilizou-se 1 parâmetro de entrada (diferença de potencial) e 1 parâmetro de saída (resposta mecânica de deslocamento) e os conceitos de corrente e tensão relacionados ao carregamento e descarregamentos de circuitos RC.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparadas amostras de IPMCs capazes de responderem mecanicamente a estímulos elétricos, as quais foram acionadas eletricamente e caracterizadas utilizando os sistemas de envio e aquisição de dados e controle de UR. Com base nestas caracterizações, foi desenvolvida uma metodologia de interpretação do dobramento do IPMC sob estímulo elétrico, o que permitiu um estudo quantitativo do padrão de deformação do atuador. Além disso, também se investigou a relação entre a variação de tensão, grau de hidratação e tipo de contra-íon no desempenho eletromecânico destes dispositivos. Por fim, foi desenvolvido um modelo semi-empírico baseado nas caracterizações realizadas. Alcançando, assim, todos os objetivos específicos deste trabalho. Além disso, outras contribuições foram alcançadas.

É notável que, devido às propriedades da membrana de Nafion, o IPMC possui uma grande capacidade de absorção de água, que é muito dependente do contra-íon usado. Quanto maior o cátion, menor a absorção de água do polímero. Além disso, à medida que o nível de hidratação aumenta, a separação média entre os grupos iônicos aumenta com uma redução simultânea no número de grupos, justificando uma alta difusividade entre os canais. Assim, a força de bloqueio dos dispositivos IPMC e a taxa de atuação seguiram a mesma ordem, indicando que quanto menor o contra-íon, maior é a difusão/migração de íons.

Além disso, não foi observada relaxação reversa para baixo nível de hidratação da membrana polimérica e quando se utilizou LI como contra-íon. Essa observação corrobora a interpretação de que relaxação reversa ocorre quando moléculas de H₂O migram na direção oposta após a saturação do ânodo. Dessa forma, o IPMC contendo LI demonstrou ser uma excelente opção para evitar variações no nível de hidratação da membrana e, conseqüentemente, variações no comportamento eletromecânico. Portanto, a combinação de alta UR e cátions pequenos promove maior velocidade de deslocamento e alta força de bloqueio, mas com maior relaxação. Por outro lado, cátions maiores combinados com baixa UR resultam em menor força de bloqueio e baixa velocidade de deslocamento, mas nenhum relaxamento reverso perceptível.

O comportamento complexo dos íons no interior dos canais ionoméricos faz com que o IPMC se comporte como um circuito RC. Assim, a resposta elétrica mostrou semelhanças com ciclos de carregamento/descarregamento de um capacitor. O consumo de energia (carga elétrica) para a operação do dispositivo foi coerente para cátions de metais alcalinos. Por outro lado, o H^+ , devido à intensa reação paralela de hidrólise, e o $BMIM^+$, por ser um cátion orgânico, apresentaram comportamentos peculiares. Embora a EC também seja dependente da UR e do tamanho do contra-íon, em geral, as amostras do IPMC apresentaram um bom resultado, com $EC = 92\%$ mesmo para $UR = 30\%$.

Assim como normalmente ocorre com qualquer outro dispositivo eletroquímico, o desempenho do IPMC diminuiu com o tempo. Além disso, o IPMC-Li mostrou uma perda excessiva de desempenho devido à alta densidade de trincas após a atuação. Por outro lado, o IPMC-H foi a melhor amostra testada, com perda de baixo desempenho, mesmo com alta perda de solvente devido à eletrólise. Portanto, após os resultados deste trabalho, é possível evidenciar que $UR > 75\%$ e contra-íons pequenos (H^+ e Li^+) são as melhores combinações para atuação do IPMC.

A partir dos dados do EIS foi possível entender o complexo processo de transporte de massa dentro das cadeias ionoméricas. Embora cátions maiores diminuam a dependência do dispositivo da umidade, seu desempenho diminuiu porque, neste caso, a razão raio do cátion/largura do canal ionomérico começa a exercer uma grande influência no transporte iônico. Por este motivo dois mecanismos diferentes de difusão iônica foram observados, sendo eles difusão estrutural e veicular. Este fenômeno explica a variação no comportamento mecânico das amostras.

A caracterização eletromecânica por meio do uso de imagens se mostrou uma forma viável, rápida e de baixo custo para a caracterização eletromecânica destes dispositivos. Além disso, o método de análise de vídeo realizado por meio uma ferramenta de análise e modelagem de vídeo construída na estrutura Java Open Source Physics (OSP), permitiu uma análise mais precisa do comportamento eletromecânico dos músculos artificiais.

Por fim, foi mostrado que a partir de conceitos fundamentais de um circuito RC, é possível modelar com simplicidade e boa precisão o comportamento deformacional de músculos artificiais em resposta a um campo elétrico. Além disso, equações complexas podem ser resolvidas utilizando a função LSQCURVEFIT no *software* MATLAB.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como citado, existem diversas membranas perfluoradas que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de IPMCs. Logo, sugere-se a utilização de outras membranas comerciais, tais como o Flemion e o Aciplex, bem como a utilização de outras membranas não convencionais, como poliestireno sulfonado (sPS) e poli(éter éter cetona) sulfonado (sPEEK). A utilização de membranas não convencionais é vantajosa devido a um menor custo, mantendo-se as propriedades desejáveis de transporte iônico.

Também foi verificado que os eletrodos exercem a influência sobre o comportamento eletromecânico e, por serem metálicos, sofrem fadiga com o aumento do número de atuações. Logo, substituir estes eletrodos por materiais condutores flexíveis e não metálicos é uma alternativa para evitar este problema. A utilização de borrachas condutoras poderia tornar estes materiais ainda mais flexíveis e sem o problema de redução em seu desempenho após muitos ciclos de atuação.

Além disso, a migração iônica depende fortemente do tipo de contra-íon e umidade relativa. Neste trabalho, os efeitos dos contra-íons na cinética de absorção de água e comportamento eletromecânico foram estudados individualmente. Cada amostra contendo um determinado contra-íon apresentou um comportamento distinto com vantagens e desvantagens, dependendo da possível aplicação. Logo, uma mistura de contra-íons pode ser uma forma interessante de se buscar pouca variação com relação a UR e boa performance de atuação.

Conforme discutido anteriormente, uma tensão elétrica é gerada entre os eletrodos de uma amostra de IPMC, quando deformada. Uma investigação de propriedades vinculadas à capacidade de sensoriamento do IPMC em função do grau de hidratação e espécie catiônica pode contribuir nos estudos dos mecanismos eletromecânicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. J. Kim and S. Tadokoro, *Electroactive polymers for robotic applications: Artificial muscles and sensors*. Springer London, 2007.
- [2] L. A. Hirano, L. W. Acerbi, K. Kikuchi, S. Tsuchitani, and C. H. Scuracchio, "Study of the Influence of the Hydration Level on the Electromechanical Behavior of Nafion Based Ionomeric Polymer-metal Composites Actuators," *Mater. Res. J. Mater.*, vol. 18, no. 2, pp. 154–158, 2015.
- [3] Z. Chen, D. R. Hedgepeth, X. Tan, A. Hunt, Z. Chen, and X. Tan, "composite Sensorless position estimator applied to nonlinear IPMC model," *Smart Mater. Struct.*, vol. 25, no. 11, pp. 1–11, 2016.
- [4] Y. Bar-Cohen, "Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, Second Edition," *Electroact. Polym. Actuators as Artif. Muscles Reality, Potential, Challenges, Second Ed.*, vol. Second edi, 2004.
- [5] T. Wang *et al.*, "Electroactive polymers for sensing," *Interface Focus*, vol. 6, no. 4, p. 20160026, 2016.
- [6] K. Kruusamäe, A. Punning, A. Aabloo, and K. Asaka, "Self-Sensing Ionic Polymer Actuators: A Review," *Actuators*, vol. 4, no. 1, pp. 17–38, 2015.
- [7] F. Kaasik *et al.*, "Scalable fabrication of ionic and capacitive laminate actuators for soft robotics," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 246, pp. 154–163, 2017.
- [8] Y. Bar-Cohen *et al.*, "Challenges to the application of IPMC as actuators of planetary mechanisms," in *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2000, vol. 3987, p. 140.
- [9] Y. Cha and M. Porfiri, "Mechanics and electrochemistry of ionic polymer metal composites," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 71, no. 1, pp. 156–178, 2014.
- [10] P. Bakhtiarpour, A. Parvizi, M. Müller, M. Shahinpoor, O. Marti, and M. Amirkhani, "An external disturbance sensor for ionic polymer metal composite actuators," *Smart Mater. Struct.*, vol. 25, no. 1, p. 015008, 2016.
- [11] Y. Wang *et al.*, "Effects of preparation steps on the physical parameters and electromechanical properties of IPMC actuators," *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 12, 2014.
- [12] S. Bhattacharya, B. Bepari, and S. Bhaumik, "Design and Fabrication of Deformable Soft Gripper Using IPMC as Actuator," 2019, pp. 195–207.
- [13] M. Shahinpoor, *Ionic Polymer Metal Composites (IMPCs): Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles Volume 2*, vol. 2. 2015.
- [14] J. Mu *et al.*, "Molecular-channel driven actuator with considerations for multiple configurations and color switching," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, p. 590, 2018.
- [15] T. P. Stalbaum, "Ionic Electroactive Polymer Devices: Physics- Based Modeling with Experimental Investigation and Verification," 2016.
- [16] B. J. Akle, C. Tawk, and E. Challita, "Design and manufacturing of an array of micro IPMC hair-like sensors," vol. 979816, no. April 2016, p. 979816, 2016.
- [17] M. Gudarzi, P. Smolinski, and Q. M. Wang, "Bending mode ionic polymer-

- metal composite (IPMC) pressure sensors," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 103, pp. 250–257, 2017.
- [18] K. J. Kim, V. Palmre, T. Stalbaum, T. Hwang, Q. Shen, and S. Trabia, "Promising Developments in Marine Applications With Artificial Muscles: Electrodeless Artificial Cilia Microfibers," *Marine Technology Society Journal*, vol. 50, no. 5, pp. 24–34, 2016.
- [19] V. Palmre, D. Pugal, K. J. Kim, K. K. Leang, K. Asaka, and A. Aabloo, "Nanoothorn electrodes for ionic polymer-metal composite artificial muscles," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–10, 2014.
- [20] A. Fallahi, Y. Bahramzadeh, S. E. Tabatabaie, and M. Shahinpoor, "A novel multifunctional soft robotic transducer made with poly (ethylene-co-methacrylic acid) ionomer metal nanocomposite," *Int. J. Intell. Robot. Appl.*, vol. 1, no. 2, pp. 143–156, 2017.
- [21] W. Hong, "Ion transport in ionomeric polymers for ionic electroactive polymer devices," 2016.
- [22] A. D. Drozdov, "Modeling the response of polymer–ionic liquid electromechanical actuators," *Acta Mech.*, vol. 227, no. 2, pp. 437–465, 2016.
- [23] Y. Bar-Cohen, Ed., *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, Second Edition*. 1000 20th Street, Bellingham, WA 98227-0010 USA: SPIE, 2004.
- [24] S. Nemat-Nasser and Y. Wu, "Comparative experimental study of ionic polymer-metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 9, pp. 5255–5267, May 2003.
- [25] W. Yanjie, C. Hualing, W. Yongquan, Z. Zicai, and L. Dichen, "Effect of Dehydration on the Mechanical and Physicochemical Properties of Gold-and Palladium -Ionomeric Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuators," *Electrochim. Acta*, vol. 129, pp. 450–458, 2014.
- [26] M. Abachizadeh, A. Yousefi-Koma, and M. Shariatpanahi, "Optimization of a beam-type ipmc actuator using insects swarm intelligence methods," in *ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis, ESDA2010*, 2010, vol. 1, pp. 559–566.
- [27] M. Porfiri, H. Sharghi, and P. Zhang, "Modeling back-relaxation in ionic polymer metal composites: The role of steric effects and composite layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 1, Jan. 2018.
- [28] K. Onishi, S. Sewa, K. Asaka, N. Fujiwara, and K. Oguro, "The effects of counter ions on characterization and performance of a solid polymer electrolyte actuator," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 8, pp. 1233–1241, 2001.
- [29] V. Vunder, A. Punning, and A. Aabloo, "Long-term behavior of ionic electroactive polymer actuators in variable humidity conditions," *Electroact. Polym. Actuators Devices*, vol. 9430, no. April 2015, p. 94300R, 2015.
- [30] A. Eftekhari and T. Saito, "Synthesis and properties of polymerized ionic liquids," *Eur. Polym. J.*, vol. 90, no. February, pp. 245–272, 2017.
- [31] J. W. Lee, S. M. Hong, and C. M. Koo, "High-performance polymer ionomer-ionic liquid membrane IPMC actuator," in *Research on Chemical Intermediates*, 2014, vol. 40, no. 1, pp. 41–48.
- [32] W. C. Roentgen, "About the changes in shape and volume of dielectris

- caused by electricity,” *Annu. Phys. Chem. Ser.*, vol. 11, pp. 771–786, 1880.
- [33] M. P. Sacerdote, “On the electrical deformation of isotropic dielectric solids,” *J. Phys.*, vol. 11, no. t, pp. 282–285, 1899.
- [34] B. Scrosati, *Applications of Electroactive Polymers*. Springer Netherlands, 1993.
- [35] Y. Bar-Cohen, S. Sherrit, and S.-S. Lih, “Characterization of the electromechanical properties of EAP materials,” in *Smart Structures and Materials 2001: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 2001, vol. 4329, p. 319.
- [36] L. A. Hirano, M. T. Escote, L. S. Martins-Filho, G. L. Mantovani, and C. H. Scuracchio, “Development of artificial muscles based on electroactive ionomeric polymer-metal composites,” *Artif. Organs*, vol. 35, no. 5, pp. 478–483, May 2011.
- [37] Y. Bar-Cohen, “<title>Electroactive polymers: current capabilities and challenges</title>,” in *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2002, vol. 4695, pp. 1–7.
- [38] A. Punning *et al.*, “Ionic electroactive polymer artificial muscles in space applications,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–6, 2014.
- [39] F. Carpi and E. Smela, *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*. 2009.
- [40] R. M. Vedovatte, M. C. Saccardo, E. L. Costa, and C. E. Cava, “PEDOT:PSS post-treated by DMSO using spin coating, roll-to-roll and immersion: a comparative study,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Nov. 2019.
- [41] R. Temmer, A. Maziz, C. Plesse, A. Aabloo, F. Vidal, and T. Tamm, “In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT-PPy composites,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 10, Oct. 2013.
- [42] R. H. Baughman *et al.*, “Carbon nanotube actuators,” *Science (80-.)*, vol. 284, no. 5418, pp. 1340–1344, May 1999.
- [43] Y. Mengüç, “Smart and Squishy Robots,” *Am. Sci. ; Res. Triangle Park*, vol. 1053, pp. 143–147, 2017.
- [44] L. A. Hirano, M. T. Escote, L. S. Martins-Filho, G. L. Mantovani, and C. H. Scuracchio, “Development of Artificial Muscles Based on Electroactive Ionomeric Polymer-Metal Composites,” *Artif. Organs*, vol. 35, no. 5, pp. 478–483, May 2011.
- [45] Y. Bar-Cohen, T. Xue, M. Shahinpoor, J. S. Harrison, and J. G. Smith, “Low-mass muscle actuators using electroactive polymers (EAP),” 1998, p. 218.
- [46] I. Bergman, “Improvements in or relating to membrane electrodes and cells,” 1,200,595, 1970, 1970.
- [47] C. A. Levine and A. L. Prevost, “Process for plating permeable membrane,” 1,143,883, 1967.
- [48] D. B. Adolf, M. Shahinpoor, D. J. Segalman, and W. R. Witkowski, “Electrically controlled polymeric gel actuators,” *US Pat.*, 1993.
- [49] K. Oguro, H. Takenaka, and Y. Kawami, “Actuator element,” 1993.
- [50] X. Bao, Y. Bar-Cohen, and S.-S. Lih, “Measurements and macro models of ionomeric polymer-metal composites (IPMC),” in *Proc. SPIE 4695*, 2002,

- pp. 220–227.
- [51] W. Y. Hsu and T. D. Gierke, "Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 307–326, Feb. 1983.
- [52] C. Gavach, G. Pamboutzoglou, M. Nedyalkov, and G. Pourcelly, "AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion® perfluorosulfonic membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 37–53, 1989.
- [53] E. Hamburg, Z. Zondaka, A. Punning, U. Johanson, and A. Aabloo, "Some electrochemical aspects of aqueous ionic polymer-composite actuators," *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 9798, no. April 2016, 2016.
- [54] K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of Understanding of Nafion," *Chem. Rev.*, 2004.
- [55] J. W. Lee, Y. T. Yoo, and J. Y. Lee, "Characterization of Nafion nanocomposites with spheric silica, layered silicate, and amphiphilic organic molecule and their actuator application," *Macromol. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 167–176, 2015.
- [56] R. A. Komoroski and K. A. Mauritz, "Nuclear Magnetic Resonance Studies and the Theory of Ion Pairing in Perfluorosulfonate Ionomers," in *Nuclear Magnetic Resonance Studies and the Theory of Ion Pairing in Perfluorosulfonate Ionomers*, 1982, pp. 113–138.
- [57] K. Schmidt-Rohr, "Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. 1, pp. 16–25, Jan. 2007.
- [58] H. L. Yeager and A. Steck, "Cation and water diffusion in nafion ion exchange membranes: Influence of polymer structure," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 9, pp. 1880–1884, 1981.
- [59] M. Fujimura, T. Hashimoto, and H. Kawai, "Small-Angle X-ray Scattering Study of Perfluorinated Ionomer Membranes. 2. Models for Ionic Scattering Maximum," *Macromolecules*, vol. 15, no. 1, pp. 136–144, 1982.
- [60] B. Dreyfus, G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, M. Escoubes, and M. Thomas, "Distribution of the « micelles » in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments," *J. Phys.*, vol. 51, no. 12, pp. 1341–1354, 1990.
- [61] M. H. Litt, "Reevaluation of Nafion morphology," *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, vol. 38, no. 1, pp. 80–81, 1997.
- [62] H. G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, "Nano structure of NAFION: A SAXS study," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 10–11, pp. 1559–1563, 2001.
- [63] L. Rubatat, A. L. Rollet, and O. Diat, "Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion thin nafion film is also studied .," *Society*, pp. 4050–4055, 2002.
- [64] J. A. E. and, S. Hanna*, A. M. S. Elliott, and G. E. Cooley, "Interpretation of the Small-Angle X-ray Scattering from Swollen and Oriented Perfluorinated Ionomer Membranes," 2000.
- [65] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, 2000.

- [66] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, "Parallel cylindrical water nanochannels in nafion fuel-cell membranes," *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.*, pp. 238–246, 2010.
- [67] J. A. Elliott, D. Wu, S. J. Paddison, and R. B. Moore, "A unified morphological description of Nafion membranes from SAXS and mesoscale simulations," *Soft Matter*, vol. 7, no. 15, pp. 6820–6827, Aug. 2011.
- [68] K. Asaka, N. Fujiwara, K. Oguro, K. Onishi, and S. Sewa, "State of water and ionic conductivity of solid polymer electrolyte membranes in relation to polymer actuators," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 505, no. 1–2, pp. 24–32, Jun. 2001.
- [69] M. Shahinpoor and K. J. Kim, "Effects of counter-ions on the performance of IPMCs," in *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2000, vol. 3987, p. 110.
- [70] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, and T. Arimura, "Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3741–3747, Aug. 1998.
- [71] S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, "Diffusion of water in Nafion 115 membranes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 9, pp. 3171–3177, Sep. 2000.
- [72] S. Hwan Lee, E. Cho, and J. Ryoung Youn, "Rheological behavior of polypropylene/layered silicate nanocomposites prepared by melt compounding in shear and elongational flows," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 6, pp. 3506–3515, Mar. 2007.
- [73] C. S. Kothera *et al.*, "Characterization, Modeling, and Control of the Nonlinear Actuation Response of Ionic Polymer Transducers Mechanical Engineering," Virginia Tech, 2005.
- [74] H. T. Lim, J. W. Lee, and Y. T. Yoo, "Actuation behavior of a carbon nanotube/Nafion™ IPMC actuator containing an ionic liquid," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 49, no. 3, pp. 1101–1106, 2006.
- [75] L. M. C. De Oliveira, M. Iglesias, S. Mattedi, and J. S. Boaventura, "Síntese e Caracterização de novos Líquidos Iônicos," 2010.
- [76] P. Bonhôte, A.-P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 1, pp. 166–166, Jan. 1998.
- [77] K. Kikuchi and S. Tsuchitani, "Nafion®-based polymer actuators with ionic liquids as solvent incorporated at room temperature," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 5, p. 53519, 2009.
- [78] D. Vokoun, Q. He, L. Heller, M. Yu, and Z. Dai, "Modeling of IPMC Cantilever's Displacements and Blocking Forces," *J. Bionic Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 142–151, 2015.
- [79] V. Vunder, A. Punning, and A. Aabloo, "Electromechanical distributed modeling of ionic polymer metal composites," in *RSC Smart Materials*, vol. 2016-January, no. 17, Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 228–247.
- [80] Y. Bar-Cohen, "Electroactive polymers as artificial muscles - Reality and challenges," in *19th AIAA Applied Aerodynamics Conference*, 2001.
- [81] X. Bao, Y. Bar-Cohen, Z. Chang, and S. Sherit, "Characterization of

- bending EAP beam actuators,” in *Smart Structures and Materials 2004: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2004, vol. 5385, p. 388.
- [82] T. Hwang, V. Palmre, J. Nam, D.-C. Lee, and K. J. Kim, “A new ionic polymer–metal composite based on Nafion/poly(vinyl alcohol- co -ethylene) blends,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 24, no. 10, p. 105011, 2015.
- [83] S. Graziani, “Modelling and characterisation of ionic polymer metal composite (IPMC) transducers: From IPMC infancy to multiphysics modelling,” in *RSC Smart Materials*, vol. 2016-Janua, no. 18, Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 46–157.
- [84] M. Shahinpoor and K. J. Kim, “Ionic polymer-metal composites: III. Modeling and simulation as biomimetic sensors, actuators, transducers, and artificial muscles,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 13, no. 6, pp. 1362–1388, Dec. 2004.
- [85] Y. Toi and S. Yoo, “Computational Modeling of Mechanical Sensors Using Ionic Electroactive Polymers,” in *Soft Actuators*, Springer Singapore, 2019, pp. 389–401.
- [86] W. Mohdlsa, A. Hunt, and S. H. Hosseinnia, “Active sensing methods of ionic polymer metal composite (IPMC): Comparative study in frequency domain,” in *RoboSoft 2019 - 2019 IEEE International Conference on Soft Robotics*, 2019, pp. 546–551.
- [87] W. and S.-S. A. M. for I. P. C. (IPMC): A. R. Mohdlsa, A. Hunt, and S. H. HosseinNia, “Sensing and Self-Sensing Actuation Methods for Ionic Polymer–Metal Composite (IPMC): A Review,” *Sensors*, vol. 19, no. 18, p. 3967, Sep. 2019.
- [88] S. Nakshatharan, A. Punning, and A. Aabloo, “Neural network modeling and model predictive control of ionic electroactive polymer actuators,” *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 9798, no. April 2016, 2016.
- [89] S. S. Nakshatharan, V. Vunder, I. Pöldsalu, U. Johanson, A. Punning, and A. Aabloo, “Modelling and control of ionic electroactive polymer actuators under varying humidity conditions,” *Actuators*, vol. 7, no. 1, p. 7, Feb. 2018.
- [90] M. Porfiri, “An electromechanical model for sensing and actuation of ionic polymer metal composites,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 18, no. 1, p. 015016, Jan. 2009.
- [91] R. Kanno, S. Tadokoro, T. Takamori, and M. Hattori, “Linear approximate dynamic model of ICPF (ionic conducting polymer gel film) actuator,” in *Proceedings - IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 1996, vol. 1, pp. 219–225.
- [92] M. Annabestani and N. Naghavi, “Nonlinear identification of IPMC actuators based on ANFIS-NARX paradigm,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 209, pp. 140–148, Mar. 2014.
- [93] D. Q. Truong and K. K. Ahn, “Modeling of an ionic polymer metal composite actuator based on an extended Kalman filter trained neural network,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 7, 2014.
- [94] C. Bonomo, L. Fortuna, S. Graziani, and D. Mazza, “A circuit to model an ionic polymer-metal composite as actuator,” in *Proceedings - IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, 2004, vol. 4.
- [95] R. Kanno, S. Tadokoro, T. Takamori, M. Hattori, and K. Oguro, “Modeling

- of ICPF (Ionic Conducting Polymer Film) actuator - modeling of electrical characteristics -," in *IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference)*, 1995, vol. 2, pp. 913–918.
- [96] K. M. Newbury and D. J. Leo, "Electromechanical Modeling and Characterization of Ionic Polymer Benders," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 13, no. 1, pp. 51–60, Jan. 2002.
- [97] K. M. Newbury and D. J. Leo, "Linear Electromechanical Model of Ionic Polymer Transducers -Part I: Model Development," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 14, no. 6, pp. 333–342, Jun. 2003.
- [98] D. Quang Truong and K. Kwan Ahn, "Design and verification of a non-linear black-box model for ionic polymer metal composite actuators," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 22, no. 3, pp. 253–269, Feb. 2011.
- [99] U. Zangrilli, F. Gao, and L. M. Weiland, "Implications of multiscale modeling on sensing predictions in Nafion," *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, no. 9, Sep. 2010.
- [100] Q. Shen, K. J. Kim, and T. Wang, "Electrode of ionic polymer-metal composite sensors: Modeling and experimental investigation," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 19, May 2014.
- [101] Z. Chen and X. Tan, "A control-oriented and physics-based model for ionic polymer-metal composite actuators," *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, vol. 13, no. 5, pp. 519–529, 2008.
- [102] A. Leronni and L. Bardella, "Influence of shear on sensing of ionic polymer metal composites," *Eur. J. Mech. A/Solids*, vol. 77, Sep. 2019.
- [103] M. Shahinpoor, "Micro-Electro-Mechanics of Ionic Polymeric Gels As Electrically Controllable Artificial Muscles," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 6, no. 3, pp. 307–314, May 1995.
- [104] Z. Zhu, H. Chen, L. Chang, and B. Li, "Dynamic model of ion and water transport in ionic polymer-metal composites," *AIP Adv.*, vol. 1, no. 4, 2011.
- [105] P. G. De Gennes, K. Okumura, M. Shahinpoor, and K. J. Kim, "Mechanoelectric effects in ionic gels," *Europhys. Lett.*, vol. 50, no. 4, pp. 513–518, May 2000.
- [106] K. Asaka, K. Oguro, Y. Nishimura, M. Mizuhata, and H. Takenaka, "Bending of Polyelectrolyte Membrane-Platinum Composites by Electric Stimuli I. Response Characteristics to Various Waveforms," *Polym. J.*, vol. 27, no. 4, pp. 436–440, 1995.
- [107] S. Tadokoro, S. Yamagami, T. Takamori, and K. Oguro, "Modeling of Nafion-Pt composite actuators (ICPF) by ionic motion," in *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2000, vol. 3987, p. 92.
- [108] Y. Toi and S. S. Kang, "Finite element analysis of two-dimensional electrochemical-mechanical response of ionic conducting polymer-metal composite beams," *Comput. Struct.*, vol. 83, no. 31–32, pp. 2573–2583, Dec. 2005.
- [109] P. J. C. Branco and J. A. Dente, "Derivation of a continuum model and its electric equivalent-circuit representation for ionic polymer-metal composite (IPMC) electromechanics," *Smart Mater. Struct.*, vol. 15, no. 2, pp. 378–392, Apr. 2006.
- [110] S. Nemat-Nasser and J. Y. Li, "Electromechanical response of ionic

- polymer-metal composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 7, pp. 3321–3331, Apr. 2000.
- [111] K. Farinholt and D. J. Leo, "Modeling of electromechanical charge sensing in ionic polymer transducers," *Mech. Mater.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 421–433, May 2004.
- [112] P. Nardinocchi, M. Pezzulla, and L. Placidi, "Thermodynamically based multiphysic modeling of ionic polymer metal composites," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 22, no. 16, pp. 1887–1897, Nov. 2011.
- [113] Z. Zhu, L. Chang, T. Horiuchi, K. Takagi, A. Aabloo, and K. Asaka, "Multi-physical model of cation and water transport in ionic polymer-metal composite sensors," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 12, Mar. 2016.
- [114] E. Esmaeli, M. Ganjian, H. Rastegar, M. Kolahtouz, Z. Kolahtouz, and G. Q. Zhang, "Humidity sensor based on the ionic polymer metal composite," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 247, pp. 498–504, 2017.
- [115] T. Ganley, D. L. S. Hung, G. Zhu, and X. Tan, "Modeling and inverse compensation of temperature-dependent ionic polymer-metal composite sensor dynamics," *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, vol. 16, no. 1, pp. 80–89, Feb. 2011.
- [116] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, "A model for ionic polymer metal composites as sensors," *Smart Mater. Struct.*, vol. 15, no. 3, pp. 749–758, Jun. 2006.
- [117] A. J. McDaid, K. C. Aw, E. Haemmerle, and S. Q. Xie, "A conclusive scalable model for the complete actuation response for IPMC transducers," *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, no. 7, 2010.
- [118] V. Palmre *et al.*, "Ionic polymer metal composites with nanoporous carbon electrodes," in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2010*, 2010, vol. 7642, p. 76421D.
- [119] A. Punning, U. Johanson, M. Anton, A. Aabloo, and M. Kruusmaa, "A Distributed Model of Ionomeric Polymer Metal Composite," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 20, no. 14, pp. 1711–1724, Sep. 2009.
- [120] D. Kim and K. J. Kim, "Experimental Investigation on Electrochemical Properties of Ionic Polymer–Metal Composite," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 17, no. 5, pp. 449–454, May 2006.
- [121] M. Porfiri, "Charge dynamics in ionic polymer metal composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, 2008.
- [122] Z. Chen, D. R. Hedgepeth, and X. Tan, "A nonlinear, control-oriented model for ionic polymer-metal composite actuators," *Smart Mater. Struct.*, vol. 18, no. 5, 2009.
- [123] Y. Liu *et al.*, "Equivalent circuit modeling of ionomer and ionic polymer conductive network composite actuators containing ionic liquids," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 181, pp. 70–76, Jul. 2012.
- [124] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, "A nonlinear model for ionic polymer metal composites as actuators," *Smart Mater. Struct.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2007.
- [125] K. Oguro, "Ion-Exchange Polymer Metal Composites (IPMC) Membranes," pp. 4–6, 2014.
- [126] L. A. Hirano, "Caracterização eletromecânica e eletro-morfológica de compósitos de polímero ionomérico e metal aplicados ao desenvolvimento

- de atuadores robóticos,” Universidade Federal do ABC, 2013.
- [127] and R. F. D. S. J. Dupont, C. S. Consorti, P. a. Z. Suarez, “Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids,” *Org. Synth.*, vol. 79, p. 236, 2002.
- [128] Y. Marcus, “Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. - Gibbs free energy of hydration at 298.15 K,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991.
- [129] M. A. Rosly, Z. Samad, and M. F. Shaari, “Feasibility studies of Arduino microcontroller usage for IPMC actuator control,” in *Proceedings - 4th IEEE International Conference on Control System, Computing and Engineering, ICCSCE 2014*, 2014, pp. 101–106.
- [130] T. Liu, “Digital-output relative humidity & temperature sensor/module DHT22 (DHT22 also named as AM2302) Capacitive-type humidity and temperature module/sensor.”
- [131] N. Kamamichi, K. Takagi, and S. Sano, “Modeling and Feedback Control of Electro-Active Polymer Actuators,” *Soft Actuators*. pp. 327–341, 2014.
- [132] K. Tsiakmakis and T. Laopoulos, “Image analysis for measuring motion parameters with a CCD camera,” in *Proceedings of the 2007 IEEE International Workshop on Imaging Systems and Techniques, IST’07*, 2007.
- [133] S. Nemat-Nasser and Y. Wu, “Comparative experimental study of ionic polymer-metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 9, pp. 5255–5267, May 2003.
- [134] S. Li and J. Yip, “Characterization and actuation of ionic polymer metal composites with various thicknesses and lengths,” *Polymers (Basel)*., vol. 11, no. 1, Jan. 2019.
- [135] Z. Zhang *et al.*, “Magnetic actuation bionic robotic gripper with bistable morphing structure,” *Compos. Struct.*, vol. 229, p. 111422, Dec. 2019.
- [136] M. Annabestani, M. Maymandi-Nejad, and N. Naghavi, “Restraining IPMC Back Relaxation in Large Bending Displacements: Applying Non-Feedback Local Gaussian Disturbance by Patterned Electrodes,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 63, no. 4, pp. 1689–1695, Apr. 2016.
- [137] K. Tsiakmakis, J. Brufau, M. Puig-Vidal, and T. Laopoulos, “Measuring motion parameters of ionic polymer-metal composites (IPMC) actuators with a CCD camera,” in *Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 2007.
- [138] “Tracker Video Analysis and Modeling Tool for Physics Education.” [Online]. Available: <https://physlets.org/tracker/>. [Accessed: 10-Jan-2020].
- [139] Y. Tang, Z. Xue, X. Zhou, X. Xie, and C. Y. Tang, “Novel sulfonated polysulfone ion exchange membranes for ionic polymer-metal composite actuators,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 202, pp. 1164–1174, Oct. 2014.
- [140] S. Taghavi, F. Mohammadi, and J. Barzin, “Ionic Polymer-Metal Composites (IPMC) from recycled Flemion(r) membrane used in chlor-alkali industry,” *Sci. Iran.*, vol. 23, no. 3, pp. 1117–1128, 2016.
- [141] M. Farajollahi *et al.*, “Self-contained tubular bending actuator driven by conducting polymers,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 249, pp. 45–56, 2016.
- [142] C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani, and S. Strazzeri, “A

- resonant force sensor based on ionic polymer metal composites,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 17, no. 1, Feb. 2008.
- [143] L. Reimer, “Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 12, pp. 1826–1826, Dec. 2000.
- [144] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro, and R. Hessel, “Espectroscopia de impedancia no laboratorio de ensino,” vol. 4, p. 4504, 2008.
- [145] Y. Cha, H. Kim, and M. Porfiri, “Matching the impedance of ionic polymer metal composites for energy harvesting,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 12, 2014.
- [146] W. Aoyagi and M. Omiya, “Anion effects on the ion exchange process and the deformation property of ionic polymer metal composite actuators,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 6, 2016.
- [147] M. Shahinpoor, “Fundamentals of ionic polymer metal composites (IPMCs),” in *RSC Smart Materials*, vol. 2016-January, no. 17, Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 1–60.
- [148] M. Bennett and D. Leo, “Morphological and electromechanical characterization of ionic liquid/Nafion polymer composites,” 2005, p. 506.
- [149] H. Acar, S. Çinar, M. Thunga, M. R. Kessler, N. Hashemi, and R. Montazami, “Study of physically transient insulating materials as a potential platform for transient electronics and bioelectronics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 26, pp. 4135–4143, 2014.
- [150] J. Li, K. G. Wilmsmeyer, J. Hou, and L. A. Madsen, “The role of water in transport of ionic liquids in polymeric artificial muscle actuators,” *Soft Matter*, 2009.
- [151] H. Yoshida and Y. Miura, “Behavior of water in perfluorinated ionomer membranes containing various monovalent cations,” *J. Memb. Sci.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 1–10, 1992.
- [152] Z. Chen and X. Tan, “Monolithic fabrication of ionic polymer-metal composite actuators capable of complex deformation,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 157, no. 2, pp. 246–257, 2010.
- [153] E. Shoji and D. Hirayama, “Effects of humidity on the performance of ionic polymer-metal composite actuators: Experimental study of the back-relaxation of actuators,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 41, pp. 11915–11920, Oct. 2007.
- [154] J. Park, V. Palmre, T. Hwang, K. Kim, W. Yim, and C. Bae, “Electromechanical performance and other characteristics of IPMCs fabricated with various commercially available ion exchange membranes,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 7, 2014.
- [155] I. Must *et al.*, “Pulse-width-modulated charging of ionic and capacitive actuators,” *IEEE/ASME Int. Conf. Adv. Intell. Mechatronics, AIM*, pp. 1446–1451, 2014.
- [156] D. C. Grahame, “The electrical double layer and the theory of electrocapillarity,” *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.
- [157] S. I. Rich, R. J. Wood, and C. Majidi, “Untethered soft robotics,” *Nat. Electron.*, vol. 1, no. 2, pp. 102–112, 2018.
- [158] N.-S. Choi *et al.*, “Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 40, pp.

- 9994–10024, Oct. 2012.
- [159] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, and O. Sakata, "Outer Helmholtz Plane of the Electrical Double Layer Formed at the Solid Electrode-Liquid Interface," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 8, pp. 1430–1434, Jun. 2011.
- [160] C. E. Perles, "Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC," *Polímeros*, vol. 18, no. 4, pp. 281–288, 2008.
- [161] T. Nagpure and Z. Chen, "Control-oriented modeling of ionic polymer-metal composite enabled hydrogen gas production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 16, pp. 6619–6629, 2016.
- [162] A. P. Skinner, "Ion Conducting Polyelectrolytes in Conductive Network Composites and Humidity Sensing Applications for Ionic Polymer-Metal Composite Actuators," 2016.
- [163] S. Nemat-Nasser and S. Zamani, "Experimental study of Nafion- and Flemion-based ionic polymer metal composites (IPMCs) with ethylene glycol as solvent," *Smart Structures and Materials 2003: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. 2003.
- [164] M. Uchida and M. Taya, "Solid polymer electrolyte actuator using electrode reaction," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 22, pp. 9281–9285, 2001.
- [165] F. Endres, "Physical chemistry of ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 8, pp. 1648–1648, 2010.
- [166] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, and F. Béguin, "Electrochemistry Communications Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 21–25, 2015.
- [167] I. A. Levitsky, P. T. Kanelos, and W. B. Euler, "Novel actuating system based on a composite of single-walled carbon nanotubes and an ionomeric polymer," in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 2003, vol. 785, pp. 293–298.
- [168] Z. Zhu, H. Chen, L. Chang, B. Li, and Y. Wang, "Influence of fabrication process steps on Pd-IPMC electrode morphologies and mechano-electrical properties," in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2011*, 2011, vol. 7976, p. 79762T.
- [169] J. C. Bendert, D. D. Papadimas, and D. J. Myers, "The effect of Na⁺ impurities on the conductivity and water uptake of nafion 115 polymer electrolyte fuel cell membranes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 10, 2010.
- [170] B. L. Stoimenov, J. M. Rossiter, and T. Mukai, "Anisotropic surface roughness enhances the bending response of ionic polymer-metal composite (IPMC) artificial muscles," in *Smart Materials IV*, 2006, vol. 6413, p. 641302.
- [171] S. D. Pandita, S.-G. Lee, H.-C. Park, and Y. Yoo, "Performance Improvement of IPMC (Ionic Polymer Metal Composites) for a Flapping Actuator," 2006.
- [172] K. Park, M. K. Yoon, S. Lee, J. Choi, and M. Thubrikar, "Effects of electrode degradation and solvent evaporation on the performance of ionic-polymer-metal composite sensors," *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, no. 7, 2010.
- [173] U. Johanson, A. Punning, and A. Aabloo, "Ionic polymer metal composites

- with electrochemically active electrodes," *RSC Smart Mater.*, vol. 2016-Janua, no. 17, 2016.
- [174] O. Kim, T. J. Shin, and M. J. Park, "Fast low-voltage electroactive actuators using nanostructured polymer electrolytes," *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013.
- [175] J. Mostany and B. R. Scharifker, "Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films," *Synth. Met.*, vol. 87, no. 3, pp. 179–185, Apr. 1997.
- [176] Z. Zhu, T. Horiuchi, K. Kruusamäe, L. Chang, and K. Asaka, "Influence of Ambient Humidity on the Voltage Response of Ionic Polymer-Metal Composite Sensor," *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 12, pp. 3215–3225, 2016.
- [177] K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, "Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4637–4678, Oct. 2004.
- [178] G. J. Elfring, "Thermodynamics of Sorption and Distribution of Water in Nafion," 2005.
- [179] M. Safari, L. Naji, R. T. Baker, and F. Afshar Taromi, "Influence of electrolytes of Li salts, EMIMBF₄, and mixed phases on electrochemical and physical properties of Nafion membrane," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 35, p. 45239, Sep. 2017.
- [180] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, Feb. 2017.
- [181] W. Zhang, T. Maruta, S. Shironita, and M. Umeda, "Anode and cathode degradation in a PEFC single cell investigated by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 131, pp. 245–249, Jun. 2014.



São Carlos-SP, 27 de Abril de 2020

Ref: Carta comprovante da versão final de dissertação

Eu, Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio, Orientador do pós-graduando MATHEUS COLOVATI SACCARDO do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, venho por meio desta, AUTORIZAR os trâmites para a homologação do supracitado aluno, ATESTO que a dissertação intitulada:

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROMECAÂNICO DE MÚSCULOS ARTIFICIAIS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E METAL POR MEIO DA ANÁLISE DE VÍDEO

é a VERSÃO FINAL com as alterações sugeridas pela Banca Examinadora, estando o arquivo tecnicamente correto em sua forma e estrutura e com os devidos agradecimentos aos órgãos de fomento à pesquisa, no caso de recebimento de bolsa e/ou financiamento.

Solicito as devidas providências para o encaminhamento em questão, subscrevo-me.

Atenciosamente


Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio – Orientador