

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

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE NOVOS
ELETRODOS PARA DISPOSITIVOS ELETROMECAÑNICOS BASEADOS EM
NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS CONDUTORES TRATADOS POR
PLASMA

Rafael Barbosa

São Carlos-SP

2022

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

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE NOVOS
ELETRODOS PARA DISPOSITIVOS ELETROME CÂNICOS BASEADOS EM
NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS CONDUTORES TRATADOS POR
PLASMA

Rafael Barbosa

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
Co-orientadora: Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88887.612843/2021-00

São Carlos
2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Maria, meu pai João, minha irmã Jacqueline e a minha esposa Ana Clara pelo apoio durante todas as batalhas de minha vida. Também dedico a minha filha Tainá, que está chegando, a qual me inspira a ser uma pessoa melhor em cada momento.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2017), Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2013)



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

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rafael Barbosa, realizada em 28/06/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Alexander Hiroshi Kasama (Petrobras)

Profa. Dra. Maria Alice Martins (EMBRAPA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao grupo de pesquisa SMART/UFSCar, liderados pelo Prof. Dr. Carlos Scuracchio, por toda construção, motivação e desenvolvimento deste projeto de pesquisa. Nominalmente aos queridos integrantes: Roger, Kaique, Matheus, Ariel, Laos, Guilherme, Iago, Marina e Thiago.

À Profa. Dra. Sandra Cruz e ao Grupo de Pesquisa em Reciclagem e Modificação de Polímeros – GPRMPol, liderados pela mesma, pela orientação durante o projeto.

Ao Prof. Dr. Valmor Matelaro, da USP, pelos ensaios de XPS e pronta ajuda com a interpretação dos resultados e escrita do texto.

Ao CCDM, o qual faz parte de minha jornada profissional e sempre me estende os braços para auxílios com análises, materiais e discussão de resultados. Nominalmente aos colegas: Vitor, Heitor, Luisão, Donato, Lidiane, Joyci, Robson, Rubens e Ricardo.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos, processo nº 88887.612843/2021-00.

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

À minha família amada que sempre me apoia e diz que é possível. A minha mãe, amor onipresente em minha vida, a minha irmã, exemplo de doação e humanidade, ao meu pai, símbolo de conquista e simplicidade.

À minha esposa, sinônimo de admiração, evolução, descobrimento e parceria, e na qual se enseja nossa semente mais bela, Tainá.

*“Tem que recomeçar
Tem que construir
Tem que avaliar
E ter hora pra agir
O tempo todo
O tempo todo agir
Vou me benzer
Vou orar
Vou agradecer
Vou me rezar”
Linha vermelha - O Rappa*

RESUMO

Os compósitos de polímero ionomérico-metal (IPMC) são dispositivos geralmente compostos por eletrodos metálicos e uma membrana de polímero ionomérico no formato “sanduíche” e tem como principal propriedade a atuação ou sensoriamento eletromecânico a partir do movimento de íons. Os eletrodos metálicos são utilizados por sua alta condutividade elétrica e maleabilidade. Entretanto, o alto custo do material, longo tempo de fabricação e falha por fadiga limitam sua aplicação tanto economicamente quanto pela baixa durabilidade. Neste sentido, a substituição dos eletrodos metálicos por nanocompósitos elastoméricos condutores foi avaliada com o intuito de diminuir os custos e a complexidade da fabricação do dispositivo e aumentar a sua vida em operação. Na preparação dos elastômeros de poli-isopreno sintético e natural foram utilizadas duas rotas de processamento, uma com posterior homogeneização por moinho de rolos e outra por *casting*. A dispersão das cargas condutoras (nanotubos de carbono e negro de fumo) foi realizada em látex de borracha, assistida por surfactantes e ultrassom. Os nanocompósitos preparados apresentaram alta condutividade elétrica e também capacidade de sensoriamento a deformação e à solventes. Para melhorar a adesão entre os elastômeros e a membrana (Nafion[®]), o tratamento a plasma com ar atmosférico foi avaliado como modificador de superfície. Este tratamento melhorou a hidrofobicidade e o trabalho de adesão das borrachas com a formação de grupos oxigenados e aumento da nanorugosidade. Entretanto, no Nafion um efeito adverso de quebra das cadeias laterais ocorreu, prejudicando a capacidade de transporte iônico da mesma. Desta forma, foram preparados dispositivos de compósito de polímero ionomérico-polímero (IPPC) utilizando o Nafion sem tratamento e os elastômeros modificados por plasma, sendo este tipo de eletrodo inédito na literatura. Estes dispositivos apresentaram capacidade de sensoriamento de deslocamento e trajetória em níveis próximos ao do IPMC convencional em todas as faixas de frequência e acelerações aplicadas, destacando que em baixas frequências o IPPC obteve melhores resultados que o controle.

Palavras-chave: IPMC; Sensor; Plasma; Nanocompósitos; Elastômeros; Nafion.

ABSTRACT

DEVELOPMENT, CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE OF NEW ELECTRODES FOR IPMC BASED ON PLASMA-TREATED CONDUCTIVE ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES

Ionomeric polymer-metal composites (IPMC) are devices generally composed of metallic electrodes and an ionomeric polymer membrane in a “sandwich-like” format, whose main property is the electromechanical actuation or sensing due to ions movement. Metal electrodes are used for their high electrical conductivity and malleability. However, the high cost of the material, long manufacturing time, and fatigue failure limit its application both economically and in durability. In this sense, the replacement of metallic electrodes with conductive elastomer nanocomposites was evaluated to reduce the costs and complexity of device manufacturing and increase its operating life. Two processing routes were used to prepare the synthetic and natural polyisoprene elastomers, one with subsequent homogenization by a two-roll mill and the other by casting. The dispersion of the conductive fillers (carbon nanotubes and carbon black) was carried out in rubber latex assisted by surfactants and ultrasound. The prepared nanocomposites showed high electrical conductivity as well as strain and solvent sensing capacities. To improve the adhesion between the elastomers and the membrane (Nafion[®]), the plasma treatment with atmospheric air was evaluated as a surface modifier. This treatment improved the hydrophilicity and the adhesion work of the rubbers with the formation of oxygenated groups and an increase in nano-roughness. However, in Nafion an adverse effect of side chains breakage occurred, impairing its ionic transport capacity. In this way, ionomeric polymer-polymer composites (IPPC) were prepared using untreated Nafion and plasma-modified elastomers, this type of electrode being unprecedented in the literature. These devices presented displacement and trajectory sensing capacity at levels close to the conventional IPMC in all frequency ranges and applied accelerations, highlighting that at low frequencies the IPPC obtained better results than the control.

Keywords: IPMC; Sensor; Plasma; Nanocomposites; Elastomers; Nafion.

PUBLICAÇÕES

- BARBOSA, R.; GONÇALVES, R.; TOZZI, K. A.; ZUQUELLO, A. G.; SACCARDO, M. C.; SCURACCHIO, C. H. Improving the swelling, mechanical, and electrical properties in natural rubber latex/carbon nanotubes nanocomposites: Effect of the sonication method. *Journal of Applied Polymer Science*, e52325, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.52325>.
- SACCARDO, M. C.; ZUQUELLO, A. G.; GONÇALVES, R.; TOZZI, K. A.; BARBOSA, R.; HIRANO, L. A.; SCURACCHIO, C. H. Electromechanical Evaluation of Ionomeric Polymer-Metal Composites Using Video Analysis. *Materials Research*. 24 (2021) (Suppl 2): e20210317. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0317>.
- BARBOSA, R.; ZUQUELLO, A. G.; SACCARDO, M. C.; TOZZI, K. A.; SCURACCHIO, C. H. Rubber latex dispersion: Comparing bath or probe sonication on NR/CNT nanocomposites mechanical and electrical properties. In: 16º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2021, Ouro Preto - MG. Anais do 16º CBPOL, 2021.
- GONÇALVES, R.; BARBOSA, R.; TOZZI, K. A.; SCURACCHIO, C. H. Influence of the processing and vulcanization system on the electrical and mechanical properties of isoprene rubbers composites. In: 16º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2021, Ouro Preto - MG. Anais do 16º CBPOL, 2021.
- BARBOSA, R.; MARTINS, L. S.; SILVEIRA, T. A.; GONCALVES, R.; SCURACCHIO, C. H. Nanocompósitos de Borracha natural/Nanotubos de carbono produzidos via método látex assistido por surfactante. In: 15º CBPOL, 2019, Bento Gonçalves - RS. Anais do 15ºCBPol, 2019.
- GONCALVES, R.; BARBOSA, R.; SCURACCHIO, C. H. Study of conductive rubbers as electrode substitutes in soft actuators: electrochemical and surface characterization. In: XXI Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2019, São Carlos -SP. Anais do XXI Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo.....	4
1.2 Objetivos específicos.....	4
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1 Polímero ionomérico - Nafion®.....	5
2.2 Eletrodos em IPMC.....	8
2.2.1 Eletrodos de polímeros condutores	14
2.2.2 Eletrodos de nanopartículas de carbono	17
2.2.3 Eletrodos de borracha condutora	21
2.3 Adesão e interface.....	23
2.3.1 Tratamento com plasma	25
2.4 Desempenho eletromecânico do IPMC	28
3 METODOLOGIA	33
3.1 Materiais	33
3.2 Processo de obtenção de nanocompósitos elastoméricos condutores	34
3.3 Limpeza do Nafion	38
3.4 Tratamento a plasma	38
3.5 Processo de produção dos IPMCs e IPPCs	40
3.6 Caracterizações.....	42
3.6.1 Caracterizações do látex de borracha natural	42
3.6.2 Propriedades mecânicas	43

3.6.3 Resistência elétrica superficial	44
3.6.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	44
3.6.5 Ensaio de polarização	45
3.6.6 Ensaio de piezoresistividade e sensibilidade à solventes	45
3.6.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)....	47
3.6.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	48
3.6.9 Difração de raios-x (DRX).....	48
3.6.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
3.6.11 Microscopia de força atômica (AFM)	49
3.6.12 Ângulo de contato.....	49
3.6.13 Absorção de água (Water Uptake)	51
3.6.14 Análises eletroquímicas.....	51
3.7 Desempenho eletromecânico sensorial	52
3.7.1 Sistema para controle de umidade	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
4.1 Características dos materiais a serem usados como novos eletrodos	57
4.1.1 Caracterização do látex de borracha natural	57
4.1.2 Propriedades mecânicas	57
4.1.3 Propriedades elétricas	60
4.1.4 Sensoriamento dos nanocompósitos elastoméricos condutores	67
4.2 Avaliação do tratamento a plasma.....	81
4.2.1 Efeitos do tratamento de plasma na superfície do Nafion	81
4.2.1.1. Avaliação topográfica das superfícies tratadas.....	81
4.2.1.2. Avaliação da alteração química e estrutural com o plasma	85
4.2.1.3. Ângulo de contato.....	97
4.2.1.4. Absorção de água e ensaios eletroquímicos	101
4.2.2 Efeito do tratamento a plasma nos nanocompósitos elastoméricos	109
4.2.2.1 Análise topográfica	109
4.2.2.2 Avaliação da alteração química e estrutural com o plasma	111
4.2.2.3 Ângulo de contato.....	116
4.3 Morfologia e desempenho dos dispositivos IPMC e IPPC.....	118
4.3.1 Morfologia dos dispositivos.....	118

4.3.2	Desempenho eletroquímico.....	121
4.3.3	Desempenho de sensoriamento.....	127
5	CONCLUSÕES.....	137
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Formulação dos compostos de borracha natural produzidos pelo método de processamento A.	34
Tabela 3.2 - Formulação dos compostos de borracha natural (BN) e borracha de poliisopreno (BI) produzidos pelo método de processamento B.	36
Tabela 3.3 - <i>Design</i> do experimento de tratamento por plasma efetuado nos filmes indicados.....	40
Tabela 3.4 - IPPCs tipo “sanduíche” produzidos e suas respectivas camadas com ou sem tratamento de plasma, segundo Tabela 3.3.	41
Tabela 4.1 - Dados com desvio padrão retirados do ensaio de tração e do ensaio de dureza dos nanocompósitos produzidos pela rota “A”.	58
Tabela 4.2 - Dados com desvio padrão retirados do ensaio de tração dos nanocompósitos produzidos pela rota “B”.....	59
Tabela 4.3 - Resistividade e condutividade elétrica superficial dos candidatos a novos eletrodos preparados.....	60
Tabela 4.4 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os elastômeros preparados pela rota “A”	64
Tabela 4.5 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os elastômeros preparados pela rota “B”	66
Tabela 4.6 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância das amostras com deformação.....	70
Tabela 4.7 - Valores de rugosidade das amostras de Nafion pura e tratadas por plasma retirados das imagens de AFM.....	85
Tabela 4.8 - Composição atômica e razão O/C, F/C e S/C da superfície do Nafion, antes e após tratamento por plasma a ar atmosférico, obtida a partir do espectro completo de XPS.....	92
Tabela 4.9 - Medidas de ângulo de contato em água e em diiodometano dos Nafions em função do tempo (dias) após o tratamento por plasma.	99

Tabela 4.10 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os Nafions com e sem tratamento por plasma.....	106
Tabela 4.11 - Valores de rugosidade das amostras de borrachas com e sem tratamento por plasma calculados a partir das imagens de AFM.....	111
Tabela 4.12 - Grupamentos moleculares e seus respectivos comprimentos de onda (λ) absorvidos no ensaio de FTIR das borrachas B1 e B2.....	113
Tabela 4.13 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os dispositivos IPPCs.	124

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Mecanismo de deformação dos IPMCs [10].	2
Figura 2.1 - Fórmula química do Nafion [10].	5
Figura 2.2 - Modelo de rede de aglomerado iônico para o Nafion hidratado [54].	6
Figura 2.3 - Representação esquemática da morfologia proposta para o Nafion hidratado [23].	7
Figura 2.4 - Procedimento de deposição de platina a partir da redução de um sal precursor [34].	9
Figura 2.5 - Diagrama esquemático da estrutura do IPMC com detalhamento das camadas de eletrodos interno e externo [27].	10
Figura 2.6 - Morfologia da seção transversal de IPMC com (a) eletrodo de ouro e (b) eletrodo de paládio [39].	10
Figura 2.7 - Imagem de MEV da seção transversal de um IPMC de Nafion-paládio mostrando a interface polímero-metal: (a) Interface lisa do Nafion não tratado e (b) interface rugosa referente ao pré-tratamento de Nafion com lixa abrasiva [43].	11
Figura 2.8 - Imagens de MEV retiradas em amostra de IPMC (a) antes da atuação e (b) após 18 horas de atuação. Contra-íon H ⁺ e umidade relativa de 50% [46].	12
Figura 2.9 - Imagens de MEV da seção transversal de um dispositivo IPPC produzido com eletrodo de PEDOT:PSS (2 seções distintas) [59].	15
Figura 2.10 - (a) Diagrama esquemático do IPMC preparado com eletrodo de PANI. (b) Deflexão alcançada pelo IPMC com a aplicação de tensão 4 V em corrente contínua por tempo [61].	16
Figura 2.11 - (a) Diagrama esquemático da atuação do IPPC produzido com eletrodo de <i>bucky-gel</i> de nanotubos de carbono e PVDF-HFP [65].	17
Figura 2.12 - (a) Diagrama esquemático da prensagem para formação do dispositivo “sanduíche” de IPPC com eletrodos de <i>buckypaper</i> . (b) Teste de durabilidade com aplicação de potencial de onda quadrada de ±1 V com frequência de 0,1 Hz em corrente contínua. (c) Teste de durabilidade com	

aplicação de potencial de onda quadrada de ± 8 V com frequência de 10 Hz em corrente contínua [66].	19
Figura 2.13 - Performance do atuador produzido com eletrodo de BP e Nafion dopado com líquido iônico. (a) Força de bloqueio em função da voltagem nas frequências de 50 e 100 mHz. (b) Primeiros 25 ciclos de atuação a uma voltagem de $\pm 2,5$ V com frequência de 0,2 Hz. (c) Durabilidade com voltagem de $\pm 2,5$ V com frequência de 0,2 Hz por 43 horas [67].	20
Figura 2.14 - (a) Rugosidade superficial da membrana inicial com parâmetros para modelamento. (b) Imagem de MEV mostrando as mesmas formas da membrana inicial no eletrodo [85].	24
Figura 2.15 - Imagens de MEV da forma da superfície (esquerda) e da seção transversal (direita) de membranas de Nafion tratadas por plasma. (a) Referência, (b) O ₂ - 2 μ m, (c) O ₂ - 4 μ m, (d) O ₂ - 6 μ m, (e) Ar - 2 μ m e (f) Ar - 4 μ m. As medidas em μ m representam a profundidade de tratamento [89].	26
Figura 2.16 - (a) Comparação entre resistividade e deformação nas amostras: a - produzidas por impregnação-redução e tratadas com plasma, b – produzidas por <i>physical sputtering</i> e tratadas por plasma, c – produzidas por <i>physical sputtering</i> e tratadas por jateamento e plasma. (b) Perda de água da amostra de IPMC convencional com ou sem encapsulamento com PDMS [90].	27
Figura 2.17 - (a-c) Configuração em <i>cantilever</i> para uma amostra de IPMC com deformação provocada por um estímulo externo e medição da variação de potencial [16].	29
Figura 2.18 - Diagrama e foto real da instrumentação utilizada para avaliar o IPCC com eletrodos de grafeno como sensor de deformação [102].	30
Figura 2.19 - (a) Resultados experimentais do sensor de IPCC com deslocamento senoidal de 2 mm de amplitude em diversas frequências. (b) Detalhe da amplitude de potencial pelo tempo em 10 Hz [102].	30
Figura 2.20 - Representação do efeito piezoiônico. Ilustração esquemática do IPCC (a) antes e (c) após estímulo mecânico. Resposta elétrica (potencial de saída) dos sensores (b) antes e (d) após estímulo mecânico com frequência de 0,2 Hz [103].	31

Figura 2.21 - (a) Diagrama de bloco da instrumentação utilizada nos IPPCs como sensores e mineradores de energia. (b) Dependência da amplitude do sinal de saída do IPPC com eletrodos de PEDOT:PSS com a amplitude de deslocamento em uma frequência de 2 Hz [104].	32
Figura 3.1 - Suspensões de nanotubos de carbono em água destilada sem surfactante [s] e contendo surfactante [c] após sonicação e mantidas em repouso durante (a) 0 dias, (b) 7 dias e (c) 30 dias.	35
Figura 3.2 - Método de produção de nanocompósitos elastoméricos condutores com dispersão em látex assistida por ultrassom e surfactantes. Método de processamento A.	36
Figura 3.3 - Método de produção de nanocompósitos elastoméricos condutores com dispersão em látex assistida por ultrassom e surfactantes. Método de processamento B.	37
Figura 3.4 - (a) Suspensão formada por dispersão do sistema de vulcanização e nanotubos de carbono em água deionizada e látex de borracha. (b) Suspensão após <i>casting</i> em placa de Petri. (c) Filme de borracha condutora após secagem e coagulação em estufa.	38
Figura 3.5 - Câmara do equipamento de tratamento por plasma da UNICAMP, utilizado na modificação superficial das amostras.	39
Figura 3.6 - Processo de obtenção de IPMCs com eletrodos de platina. (a) Nafion antes da limpeza. (b) Nafion após a limpeza. (c) Processo de redução do complexo de aminoplatina em platina metálica na superfície do Nafion. (d) IPMC com eletrodo de platina.	41
Figura 3.7 - Ilustração do processo de produção de IPPCs por prensagem a quente.	42
Figura 3.8 - (a) Fotografia da retirada do látex de borracha natural <i>in loco</i> . (b) Ensaio de conteúdo de borracha seca (DRC). (c) Ensaio de conteúdo de sólidos totais (TSC).	43
Figura 3.9 - Resistividade superficial utilizando medição de 2 pontas com multímetro convencional.	44
Figura 3.10 - Fotografias dos ensaios de piezoresistividade e sensibilidade a solvente. (a) Piezoresistividade em deformação estática utilizando máquina de	

ensaio universal. (b) Piezoresistividade em deformação cíclica utilizando máquina de ensaios servo-hidráulica. (c-d) Ensaio de sensibilidade à solvente.	47
Figura 3.11 - (a) Fotografia da mesa de ensaios para realização dos testes de sensoriamento de deformação e deslocamento. (b) Fotografia da câmara de ensaios durante teste da amostra de IPPC N0B2-5, com detalhamento dos movimentos realizados pelo servomotor e pela amostra.	54
Figura 3.12 - Software para controle do servomotor por Arduino utilizando a biblioteca livre ServoEasing 3.	55
Figura 3.13 - Sistema para aquisição de imagens para obtenção do deslocamento.	56
Figura 4.1 - Curvas representativas do ensaio de tensão-deformação dos nanocompósitos produzidos pela rota “A”.....	58
Figura 4.2 - Curvas representativas do ensaio de tensão-deformação dos nanocompósitos produzidos pela rota “B”.....	59
Figura 4.3 - Propriedades elétricas dos nanocompósitos produzidos pela rota “A” utilizando espectroscopia de impedância. (a) Gráfico de Bode da impedância. (B) Gráfico de Bode do ângulo de fase. (c) Gráfico de Nyquist, com os símbolos representando os dados experimentais e as linhas sólidas referentes aos dados ajustados utilizando os circuitos elétricos equivalentes. (d-e) Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os dados das amostras sem e com negro de fumo, respectivamente. (f) Condutividade elétrica dos nanocompósitos.	62
Figura 4.4 - Propriedades elétricas dos nanocompósitos elastoméricos produzidos pela rota “B” utilizando espectroscopia de impedância. (a) Gráfico de Bode da impedância. (B) Gráfico de Bode do ângulo de fase. (c) Gráfico de Nyquist, com os símbolos representando os dados experimentais e as linhas sólidas referentes aos dados ajustados utilizando o circuito elétrico equivalente, também presente no gráfico. (f) Condutividade elétrica dos nanocompósitos elastoméricos preparados por ambas as rotas.	65
Figura 4.5 - Voltametria linear dos nanocompósitos elastoméricos. (a) Gráfico de corrente por potencial. (b) Gráfico logarítmico de corrente por potencial.....	67

- Figura 4.6 - Espectroscopia de impedância aplicada nos nanocompósitos deformados em até 20% de alongamento. (a) Fotografia da montagem do experimento utilizando uma máquina de ensaios universal e um analisador de impedância portátil. (b-d) Gráficos de Nyquist das amostras H0, H8 e H12 alongadas em degraus de 5% de deformação, respectivamente..... 68
- Figura 4.7 - Correlações lineares entre a resistência total (R_t), obtida pelo ajuste no circuito elétrico equivalente, e a deformação até 20% para os nanocompósitos (a) H0, (b) H8 e (c) H12. Correlações lineares entre a resistência total (R_t) e a magnitude de impedância a 1 Hz para os nanocompósitos (a') H0, (b') H8 e (c') H12 deformados em até 20%..... 71
- Figura 4.8 - Correlação linear entre a resistência total (R_t) e a magnitude de impedância a 1 Hz para o nanocompósito H12 deformado em até 300%. 72
- Figura 4.9 - Piezo-sensibilidade dos nanocompósitos em altas deformações. (a) Variação da magnitude de impedância com até 300% de alongamento; Gráfico interno: Ampliação da região de média deformação. (b) Variação da capacitância com até 300% de alongamento; Gráfico interno: Ampliação da região de média deformação. 74
- Figura 4.10 - Diagrama esquemático da morfologia dos nanocompósitos com cargas híbridas em baixas, médias e altas deformações..... 76
- Figura 4.11 - Ensaio de piezo-sensibilidade cíclica. (a) Fotografia da montagem dos equipamentos. (b) Força axial e deslocamento obtidos pela máquina de fadiga nos primeiros cinco ciclos de deformação da amostra H0. (c) Resposta em piezo-impedância dos nanocompósitos H0, H8 e H12 durante 5000 ciclos de deformação; Gráfico interno: Variação da impedância nos ciclos finais. (d) Resposta em piezo-capacitância dos nanocompósitos H0, H8 e H12 durante 5000 ciclos de deformação. 77
- Figura 4.12 - Ensaio de sensibilidade a solventes. (a) Fotografia da montagem dos equipamentos. (b) Fotografia da amostra imersa em tolueno. (c) Variação da impedância com o tempo de imersão; Gráfico interno: Sensibilidade no inchamento e na secagem para a amostra H12. (d) Variação da capacitância com o tempo de imersão para a amostra H12; Gráfico interno: Ampliação da região com $\Delta C/C_0$ próximo a 80. 79

Figura 4.13 - Micrografias de MEV das amostras de (a,b) Nafion sem tratamento e Nafion tratado por plasma de ar atmosférico por (c,d) 2,5 e (e,f) 5,0 minutos.	82
Figura 4.14 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) das amostras de Nafion. Imagens 2D e 3D das amostras de (a,d) Nafion sem tratamento e Nafion tratado por plasma de ar atmosférico por (b,e) 2,5 e (c,f) 5,0 minutos.....	84
Figura 4.15 - Resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de Nafion antes e após tratamentos de plasma. (a) Espectro total e (b) ampliação da região com comprimentos de onda entre 1350 e 600 cm^{-1}	87
Figura 4.16 - Espectro XPS completo das amostras de Nafion com e sem tratamento de plasma.	90
Figura 4.17 - Espectros de XPS de alta-resolução referentes aos níveis atômicos (a) C1s, (b) F1s, (c) O1s e (d) S2p.....	91
Figura 4.18 - Deconvolução dos picos dos espectros de XPS de alta-resolução referentes aos níveis atômicos (a) C1s, (c) O1s e (e) S2p do Nafion antes e (b) C1s, (d) O1s e (f) S2p do Nafion após tratamento por plasma.	94
Figura 4.19 - Espectros do ensaio de difração de raios-x (DRX) realizado nas amostras de Nafion antes e após tratamento por plasma.....	96
Figura 4.20 - Medidas de ângulo de contato de gotas de (a) água e (b) diiodometano realizadas em Nafion antes e após tratamento por plasma por 2,5 e 5,0 minutos.....	97
Figura 4.21 - Trabalho de adesão entre os líquidos e os Nafions sem tratamento e tratados por (a) 2,5 minutos e (b) 5,0 minutos, após certos intervalos de tempo. As setas são uma ilustração representativa da tendência de variação destas amostras. Tensão superficial entre os Nafions sem tratamento e tratados por (c) 2,5 minutos e (d) 5,0 minutos após certos intervalos de tempo.	100
Figura 4.22 - Resultados do ensaio de cinética de absorção de água realizado com o Nafion puro e os Nafions após tratamento de plasma.....	102
Figura 4.23 - (a) Gráfico de Nyquist retirado do ensaio de espectroscopia por impedância nas amostras de Nafion tratadas e não tratadas por plasma. (b) Ampliação da região de alta frequência do gráfico de Nyquist. (c) Gráfico de	

Bode da magnitude de impedância. (c) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância. (d) Condutividade iônica das amostras calculada com a resistividade da membrana obtida com o ajuste dos dados de impedância pelo circuito equivalente.	104
Figura 4.24 - Cronoamperometria realizada nas amostras de Nafion com e sem tratamento de plasma.	107
Figura 4.25 - Voltametria cíclica realizada nas amostras de Nafion com e sem tratamento de plasma.	108
Figura 4.26 - Imagens de microscopia de força atômica realizadas nas amostras de borracha antes e após tratamento por plasma por 5,0 minutos. (a-d) Imagens 2D e (e-h) imagens 3D da superfície das amostras.	110
Figura 4.27 - Resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de borracha condutora antes e após tratamentos de plasma. (a) Borrachas B1 e (b) B2.	112
Figura 4.28 - Espectro XPS completo da amostra de borracha B1 antes e após tratamento de plasma por 5,0 minutos.	114
Figura 4.29 - Espectros XPS de alta-resolução e procedimento de deconvolução: (a-b) O1s e (c-d) S2p da borracha B1 antes e após tratamento de plasma. ...	115
Figura 4.30 - (a) Medidas de ângulo de contato utilizando água e diiodometano nas superfícies das borrachas sem tratamento. (b) Trabalhos de adesão e tensão superficial calculadas a partir das medidas de ângulo de contato.	117
Figura 4.31 - Fotografias do compósito de polímero ionomérico-polímero (IPPC) N0B2-5,0 antes e após prensagem a quente (a) Amostra de Nafion não tratado (N0) e 2 filmes de borracha condutora modificada por plasma (B2-5,0). (b) Dispositivo N0B2-5,0 após prensagem a quente.	119
Figura 4.32 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura retiradas da superfície lateral dos dispositivos ionoméricos preparados. (a) IPMC convencional com eletrodo de platina e IPPCs preparados com eletrodos de borracha condutora: (b) N0B1-5,0 e (c) N0B2-5,0. As setas vermelhas indicam regiões de baixa adesão superficial.	120
Figura 4.33 - (a) Gráfico de Nyquist retirado do ensaio de espectroscopia por impedância nas amostras de Nafion tratadas e não tratadas por plasma. (b)	

Ampliação da região de alta frequência do gráfico de Nyquist. (c) Gráfico de Bode da magnitude de impedância. (c) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância. (d) Condutividade iônica das amostras calculada com a resistividade da membrana obtida com o ajuste dos dados de impedância pelo circuito equivalente.	123
Figura 4.34 - Cronoamperometria realizada nas amostras de IPPCs.	126
Figura 4.35 - Voltametria cíclica realizada nas amostras de IPPC.....	126
Figura 4.36 - Perfis de deslocamento utilizando as funções de trajetórias linear, quadrática e cúbica aplicadas pelo servomotor à amostra, obtidos pelo sistema de aquisição de imagens.	128
Figura 4.37 - Variação de potencial nas amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 quando submetidas a diferentes trajetórias de deslocamento pelo servomotor.	129
Figura 4.38 - Variação de potencial nas amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 quando submetidas a diferentes velocidades de deformação pelo servomotor.	131
Figura 4.39 - Amplitude média da variação de potencial nas amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 quando submetidas a diferentes velocidades de deformação pelo servomotor.....	132
Figura 4.40 - Variação de potencial das amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 com aplicação de deformação pelo servomotor com velocidades angulares de (a) 2 s^{-1} e (b) 5 s^{-1}	133
Figura 4.41 - Amplitude média da variação de potencial nas amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 quando submetidas às velocidades de deformação de 2° s^{-1} e 5° s^{-1} pelo servomotor. Média de amplitude dos cinco ciclos iniciais e cinco ciclos finais dos ensaios realizados por 5 minutos.	134

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área superficial
AC	Corrente alternada
AFM	Microscopia de força atômica
Aq	Aquoso
ATR	Reflectância total atenuada
BP	<i>Buckypapers</i> (filmes de nanotubos de carbono)
CB	<i>Conductive carbon black</i> (negro de fumo condutor)
cm	Centímetro
C₀	Magnitude de capacitância não deformada
C_ε	Magnitude de capacitância em ε
DFT	Teoria da densidade funcional
DPD	Dinâmica de partículas com dissipação
DRC	<i>Dry rubber content</i> (conteúdo de borracha seca)
DRX	Difração de raios-x
EAP	<i>Electroactive polymers</i> (polímeros eletroativos)
EIS	Espectroscopia de impedância
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
g	grama
GF	<i>Gauge factor</i>
GO	Óxido de grafeno
Hz	Hertz
iEAP	<i>Ionic electro active polymers</i> (polímeros eletroativos iônicos)
IPMC	<i>Ionic polymer metal composites</i> (compósitos de polímero ionomérico-metal)
IPPC	<i>Ionic polymer-polymer composites</i> (compósitos de polímero ionomérico-polímero)

IPCC	<i>Ionic polymer-carbon composites</i> (compósitos de polímero ionomérico-carbono)
kgf	Quilograma-força
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolts
kΩ	Quiloohm
L	Espessura da membrana
LBN	Látex de borracha natural
mA	Miliampère
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
meq	Equivalente molar
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mol	Molar
MWNCT	<i>Multiwalled carbono nanotubes</i> (nanotubos de carbono de paredes múltiplas)
mm/s	Milímetro por segundo
N	Newton
NBR	Borracha natural
NF	Negro de fumo
NTC	<i>Carbon nanotubes</i> (nanotubos de carbono)
NI	<i>National Instruments</i>
nm	Nanômetro
OCP	Potenciometria de circuito aberto
OHP	Plano Helmholtz Externo
OSP	<i>Open source physics</i>
PANI	Polianilina

PEDOT	Poli(3,4-etileno dióxido tiofeno)
pH	Potencial hidrogeniônico
phr	<i>Per hundred rubber</i> (partes por cem de borracha)
PTFE	Politetrafluoretileno
PSS	Poliestireno sulfonado
PVDF-HFP	Fluoreto de polivinilideno-co-hexafluoropropileno
R	Resistência
R_t	Resistividade
s	Segundo
S	Siemens
SAXS	Espalhamento de raio-X de baixo ângulo
t	Espessura
UR	Umidade relativa
UV	Ultravioleta
V	Volts
V_{rms}	Voltagem rms
W	Watts
W_u	Trabalho de adesão
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
Z₀	Magnitude de impedância não deformada
Z_ε	Magnitude de impedância em ε
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
φ	Ângulo de fase
θ	Ângulo de contato
γ	Capacitância da dupla camada
ε	Deformação específica
°C	Graus celsius

γ_{Lv}	Interface líquido-gás
γ_{sv}	Interface sólido-gás
μm	Micrômetro
Ω	Ohm

1 INTRODUÇÃO

O biomimetismo é uma das áreas da ciência com maior atenção atualmente. Pesquisas realizadas neste tema tentam mimetizar, isto é, copiar características encontradas em organismos biológicos, e replicá-las em estruturas, dispositivos e materiais fabricados artificialmente. Neste sentido, os compósitos de polímero ionomérico-metal (IPMC – *Ionic Polymer-Metal Composites*) têm recebido grande interesse para aplicação em dispositivos biomimetizados para atuação ou sensoriamento eletromecânico em vários setores [1–3]. Destacam-se como setores viáveis e promissores para utilização destes dispositivos as áreas de bioengenharia e robótica como em músculos artificiais, atuadores mecânicos, propulsores aquáticos, cateteres, entre outras [4–6].

Os polímeros ionoméricos utilizados em IPMC são os chamados polímeros eletroativos (*Electroactive Polymers* - EAP), os quais são materiais que têm a capacidade de modificar a sua forma e/ou dimensão em resposta a estímulos elétricos [7–9]. A fase polimérica de EAPs iônicos (*ionic EAP* - iEAP) é baseada em polímeros ionoméricos ou géis iônicos. O mecanismo de deformação desta classe de EAPs é baseado na migração de espécies iônicas e de moléculas de solvente presentes na matriz polimérica. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos de um iEAP, espécies iônicas migram em resposta ao campo elétrico ativado, carregando consigo moléculas do solvente. A redistribuição de cargas e o gradiente de concentração das moléculas de solvente ao longo do material geram tensões internas resultando em um movimento de dobramento das amostras. De forma análoga, quando os iEAPs funcionam como sensores, uma deformação é imposta ao material e, devido as diferenças de pressões, os íons e moléculas de solvente fluem em direção à superfície estirada, gerando um acúmulo de cátions nessa região. Isso cria uma diferença de potencial entre a superfície alongada (carregada positivamente) e a superfície contraída (carregada negativamente), possibilitando a medição da deformação através da diferença de potencial gerada por esse gradiente iônico na membrana.

Eletrodos, usualmente de metais nobres como ouro, platina e paládio, são depositados sobre ambas as faces da membrana para garantir a formação de

um campo elétrico com boa intensidade e homogeneidade. Metais nobres são preferencialmente adotados devido a sua alta condutividade elétrica, maleabilidade, resistência à oxidação e boas propriedades mecânicas [10,11]. Estes dispositivos de IPMC com eletrodos metálicos convencionais são usualmente encontrados na forma de compósitos tipo sanduíche, eletrodo/polímero/eletrodo, promovendo boa distribuição do campo elétrico pelo comprimento da amostra. O mecanismo de deformação dos IPMCs pode ser visualizado no diagrama da Figura 1.1.

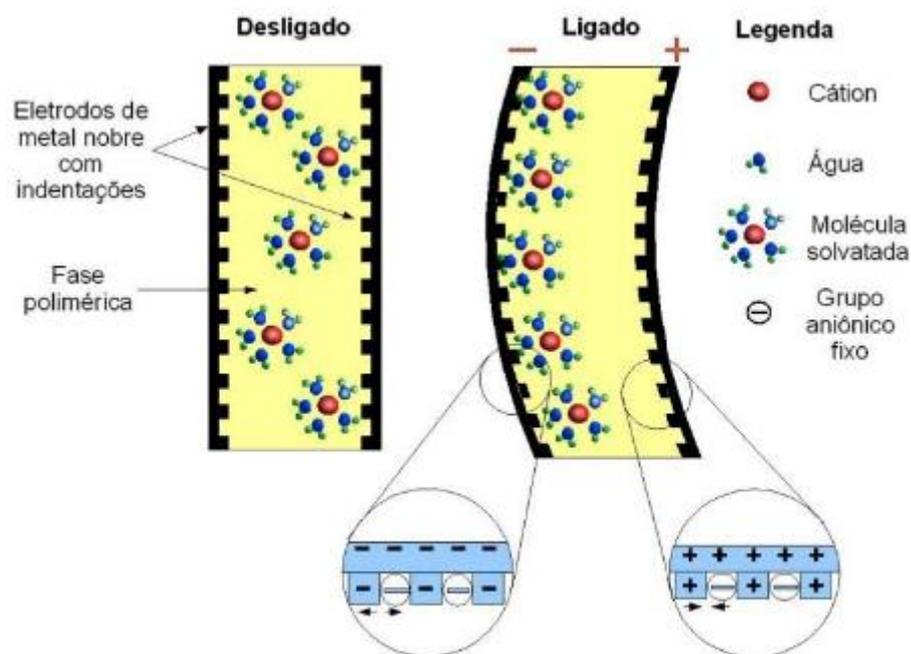


Figura 1.1 - Mecanismo de deformação dos IPMCs [10].

No campo dos sensores utilizando IPMCs, muitos esforços têm sido empregados no sentido de encontrar uma estabilidade no seu desempenho, principalmente para conseguir obter respostas de alta resolução. Devido à sua estrutura complexa, há vários fatores que influenciam o desempenho de sensoriamento como a dependência do ambiente de operação (temperatura e umidade), tipo de cátion, dimensões da membrana polimérica (especialmente a espessura) e propriedades físicas do eletrodo [12,13].

Neste sentido, outros tipos de eletrodos têm sido considerados constantemente para substituição dos metálicos convencionais. Ainda com a utilização de eletrodos metálicos, alguns estudos têm tentado modificar o método

de deposição/acoplamento do metal com o polímero ionomérico. Métodos como deposição física de vapor [14], evaporação à vácuo [15] e implantação supersônica [16], tentam melhorar a atuação do dispositivo e minimizar defeitos como perda de água, falha por fadiga e tempo longo de fabricação. Polímeros condutores descobertos nas últimas décadas também surgem como possíveis substitutos, aliando alta flexibilidade com grande facilidade de deposição e baixo custo dos insumos. Outra linha promissora é a substituição dos eletrodos por compósitos, géis ou estruturas compostas de nanopartículas de carbono, sejam elas o grafeno, os nanotubos de carbono ou o negro-de-fumo condutor. Como vantagem, estes materiais exibem alta condutividade elétrica, relativo baixo custo e alta versatilidade, podendo ser utilizados em nanocompósitos com diversos tipos de materiais ou através de estruturas únicas [17].

Nesta tese, a substituição dos eletrodos metálicos foi avaliada levando-se em conta a fabricação, aplicação e análise de desempenho de novos tipos de eletrodos baseados em nanocompósitos elastoméricos condutores. Estes nanocompósitos, foram preparados a partir de diferentes rotas de processamento para elastômeros e com a incorporação de diferentes nanopartículas de carbono condutoras (nanotubos de carbono e negro de fumo) para o aumento da condutividade elétrica. Este tipo de eletrodo ainda não foi aplicado em IPMCs, sendo um grande diferencial e uma grande inovação frente a literatura existente.

Outros fatores importantes foram avaliados em respeito a esta modificação do tipo de eletrodo em IPMCs, tais como as propriedades de adesão e interface entre o polímero e o eletrodo. Considerando este ponto, foi também analisado neste trabalho os efeitos do tratamento a plasma na superfície do polímero ionomérico e dos nanocompósitos elastoméricos condutores para a melhoria da adesão entre os mesmos, otimizando a preparação de compósitos de polímero ionomérico-polímero (IPPC - *Ionomeric Polymer-Polymer Composites*). O desempenho dos novos dispositivos IPPCs produzidos também foi verificado por ensaios morfológicos, eletroquímicos, e eletromecânicos, com foco na melhoria da falha em fadiga e na redução de custos com relação ao IPMC convencional.

1.1 Objetivo

O objetivo deste projeto foi desenvolver novos tipos de eletrodos baseados em nanocompósitos elastoméricos condutores, para aplicação e avaliação do desempenho de sensores de compósitos de polímero ionomérico-polímero (IPPCs) preparados com os mesmos e com membrana de Nafion, considerando também a utilização de tratamento de plasma para a melhoria da adesão entre os filmes.

1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver eletrodos de nanocompósitos elastoméricos condutores e produzir IPPCs capazes de atuar como sensores de deformação.
- Avaliar a utilização do tratamento de plasma para melhoria da adesão e do desempenho dos IPPCs produzidos a partir dos novos eletrodos.
- Avaliar o desempenho eletromecânico e eletroquímico dos novos IPPCs para melhoria no processo de fabricação dos eletrodos e/ou dos dispositivos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção são detalhados e analisados os materiais que compõem os IPMCs com eletrodos metálicos e não-metálicos, assim como as características e funções destes materiais para o desempenho destes dispositivos. Também são discutidas a atuação dos IPMCs como sensores e os métodos de avaliação de seu desempenho.

2.1 Polímero ionomérico - Nafion®

O Nafion® é um copolímero enxertado com uma cadeia principal semelhante ao politetrafluoretileno (PTFE) que possui grupos laterais de éter perfluorados terminados com um grupo ácido sulfônico ($\text{SO}_3^- \text{X}^+$), onde X^+ é uma espécie catiônica. Predominantemente, a espécie catiônica é o H^+ , mas pode ser facilmente substituída por outras, dependendo apenas do tratamento inicial da membrana. Esta composição atribui ao Nafion uma característica anfifílica, isto é, o material possui domínios hidrofóbicos que são oriundos da natureza apolar da cadeia principal e domínios hidrofílicos devido à composição polar dos grupos laterais [18,19]. Além disso, o grupo SO_3^- atribui uma característica iônica ao Nafion. A Figura 2.1 apresenta a fórmula estrutural do Nafion.

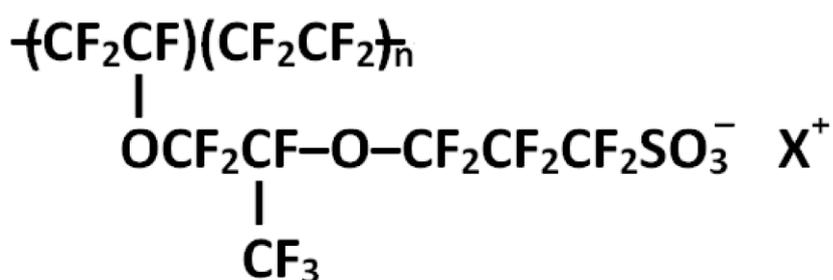


Figura 2.1 - Fórmula química do Nafion [10].

Quando o Nafion é hidratado, uma forte interação entre os grupos SO_3^- e as moléculas de água é estabelecida devido à natureza polar oriunda do grupo SO_3^- . Considerando a flexibilidade da cadeia lateral, os grupos SO_3^- se aglomeram em torno de moléculas de água formando estruturas complexas. Estes aglomerados de natureza aniônica oriunda dos grupos SO_3^- formam sítios iônicos e hidrofílicos propícios para o transporte de cátions e moléculas polares

[20,21]. No entanto, ainda não existe um modelo universalmente aceito para a descrição da morfologia do Nafion, em especial, destes aglomerados iônicos/hidrofílicos.

De modo geral, diversos modelos para descrever a morfologia do Nafion foram propostos considerando o padrão encontrado em experimentos de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS, *Small Angle X-Ray Scattering*), a condutividade iônica e a capacidade de absorção/dessorção de solventes polares. Dentre eles, o modelo de rede de aglomerado iônico (*ionic cluster network model*) de Gierke *et al.* [18], 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. A Figura 2.2 representa este modelo de rede de aglomerado iônico.

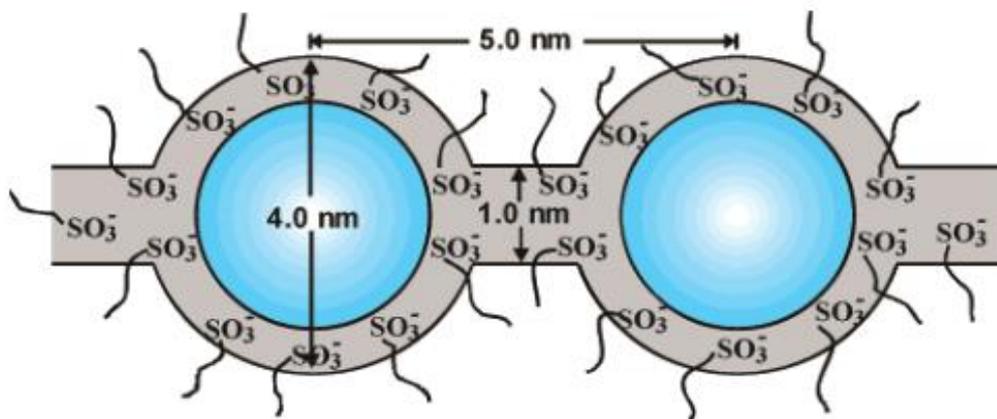


Figura 2.2 - Modelo de rede de aglomerado iônico para o Nafion hidratado [54].

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. Em 2011, o último e mais recente modelo foi proposto por Elliot *et al.* [22], 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 (*Dissipative Particle Dynamics* - DPD) parametrizada com cálculos atomísticos e teoria do funcional

de densidade (*Density Functional Theory* - DFT). A Figura 2.3 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).

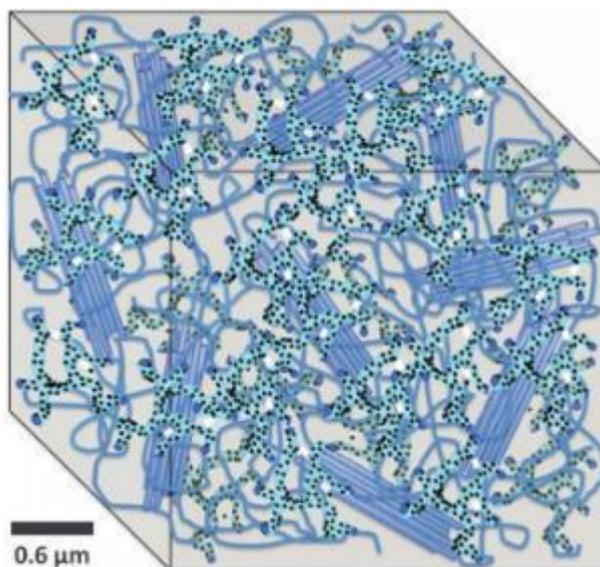


Figura 2.3 - Representação esquemática da morfologia proposta para o Nafion hidratado [23].

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 a mesma está inserida, ou mais especificamente, de acordo com o grau de hidratação. No caso de sensores de IPMC, com o aumento do grau de hidratação, há uma expansão dos canais ionoméricos da membrana, da mesma forma que a perda de água leva ao estreitamento dos canais. Além disso, conforme o grau de hidratação varia, o tamanho e o formato da camada de solvatação das espécies iônicas também sofrem mudanças [24]. Ou seja, as interações coulômbicas entre estes grupos poderão ser fortes ou fracas, influenciando a mobilidade iônica. Além disso, o tamanho do íon e a interação com moléculas de H_2O também devem ser levadas em consideração.

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 e danos ao eletrodo metálico [22]. 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. Outra vertente para mitigação da perda de água é a inserção de eletrodos que sejam impermeáveis, prevenindo trocas indesejáveis de fluidos [25,26].

2.2 Eletrodos em IPMC

Os polímeros eletroativos, como o Nafion, por si só não apresentam sensoriamento com a aplicação de uma deformação, principalmente devido a sua relativamente baixa condutividade ($\sim 0,08 \text{ S cm}^{-1}$) [27]. Para que ocorra uma distribuição homogênea do gradiente elétrico nas dimensões da amostra, eletrodos são utilizados, os quais devem ter elevada condutividade. Geralmente, eletrodos metálicos são depositados na superfície do polímero ionomérico por diversos tipos de processo, sendo o método mais comum a impregnação e redução (*electroless plating*) de complexos de platina delineado por Oguro [28]. Sendo assim, o tipo mais estudado de IPMC é composto por Nafion e platina, o qual apresenta ótimas performances eletromecânicas [29].

De modo geral, o método de Oguro fornece ao IPMC uma camada metálica fina e homogênea. A Figura 2.4 apresenta um diagrama esquemático de como se dá o processo de absorção e redução dos íons de Pt. De forma simples, neste método a membrana de Nafion é depositada em uma solução contendo íons de platina, os quais são absorvidos por meio de trocas iônicas. Após a impregnação, um sal redutor é adicionado e a platina é reduzida com a formação de platina metálica. Um processo de coagulação ocorre entre os átomos de platina metálica, formando um filme na superfície em contato com o agente redutor. Outros metais nobres que apresentam alta condutividade elétrica também são utilizados e depositados em membranas iônicas por impregnação de íons e redução, como o ouro, a prata e o paládio [30–33].

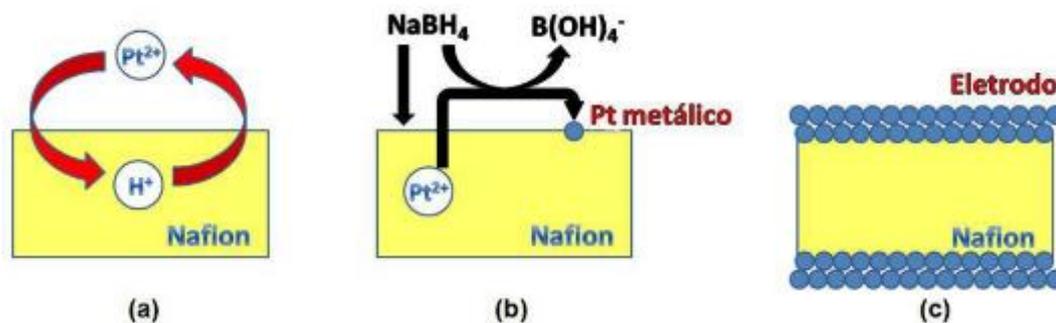


Figura 2.4 - Procedimento de deposição de platina a partir da redução de um sal precursor [34].

Os primeiros autores que tentaram entender melhor e modelar a estrutura formada no filme de eletrodo foram Kim e Shahinpoor [35,36]. Nestes estudos, eles descrevem os eletrodos metálicos como a junção de partículas metálicas coaguladas, as quais se encontram na superfície da membrana e também na camada logo abaixo da superfície, penetrando na membrana. Estas camadas foram chamadas de eletrodo externo (*outer electrode*) ou eletrodo metálico, onde existe apenas o filme metálico, e eletrodo interno (*inner electrode*) ou eletrodo composto ou eletrodo interfacial, onde ocorre uma mistura entre o polímero e o metal reduzido. Na Figura 2.5 a estrutura formada na interface metal-polímero do IPMC pode ser visualizada, com detalhamento das camadas de eletrodo interno e externo e da formação de vazios (*voids*) no eletrodo metálico, conseqüente do método de deposição por impregnação-redução. As características dos eletrodos como a porosidade, a espessura e a rugosidade superficial são alguns dos fatores que influenciam diretamente o desempenho dos IPMC. Segundo Kim *et al.* [37] em seu modelamento da estrutura do eletrodo, estas propriedades podem ser controladas com o monitoramento das condições de processo como concentrações dos reagentes, tempo de processo e quantidade de deposições.

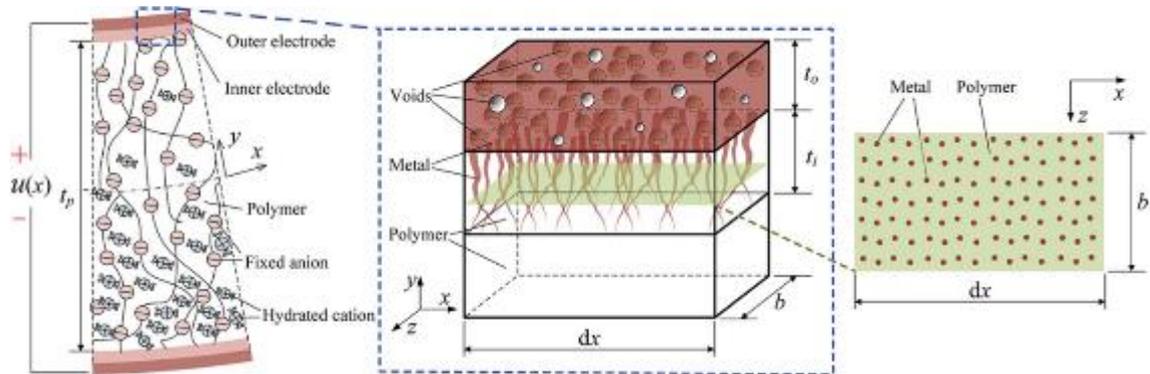


Figura 2.5 - Diagrama esquemático da estrutura do IPMC com detalhamento das camadas de eletrodos interno e externo [27].

O eletrodo interno pode apresentar morfologias distintas, dependendo do método e reagentes utilizados. As três morfologias encontradas podem ser divididas em: dendrítica, granular e em camadas, que representam a forma na qual as partículas metálicas adentram o polímero iônico [38]. Na Figura 2.6, as estruturas granular e dendrítica são apresentadas.

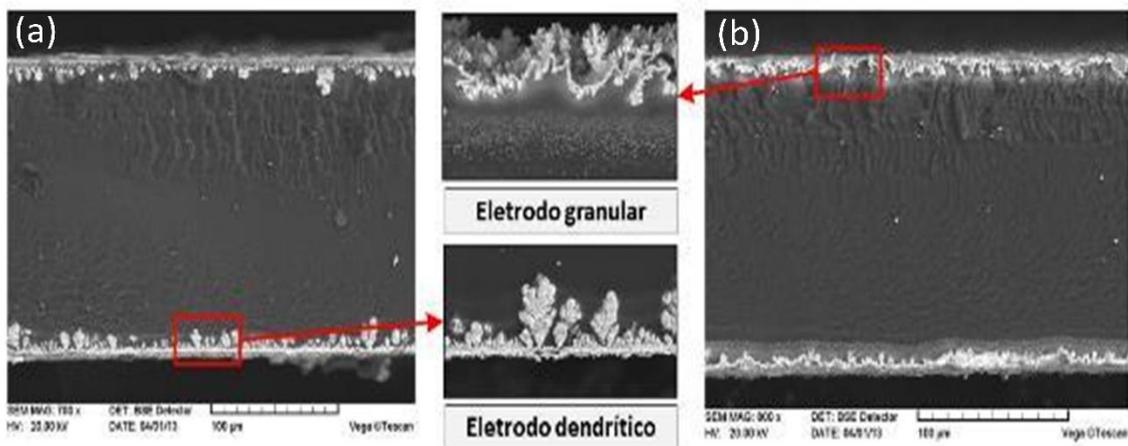


Figura 2.6 - Morfologia da seção transversal de IPMC com (a) eletrodo de ouro e (b) eletrodo de paládio [39].

Outro fator importante para a formação e desempenho do eletrodo é a rugosidade superficial apresentada pela membrana de polímero iônico utilizada. O Nafion, por exemplo, é uma membrana adquirida geralmente na forma de filmes finos produzidos por extrusão ou preparadas por *casting* de Nafion em solução. Estes métodos de obtenção geram superfícies lisas, com

grau de rugosidade baixíssimo, o que dificulta a adesão de eletrodos pelos diversos métodos utilizados [40].

No método de impregnação-redução, o estado superficial da membrana de Nafion não é preponderante para a força de adesão, visto a estrutura interfacial dendrítica formada que promove uma adesão mecânica, além de química, com o eletrodo formando “raízes” penetradas na membrana (Figura 2.5). No entanto, para os outros métodos de fabricação e para outros tipos de eletrodos, a rugosidade é um fator crucial pois, além de aumentar a adesão entre o eletrodo e a membrana prevenindo a delaminação durante a operação, o aumento desta fornece uma maior área superficial de contato com o eletrodo. Esta maior área interfacial entre eletrodo e membrana influencia diretamente na capacitância do IPMC, devido ao aumento da dupla-camada elétrica, e, conseqüentemente, no desempenho do dispositivo sensor [41,42]. Este efeito de aumento de área superficial e capacitância também é benéfico para IPMCs com eletrodos produzidos por impregnação-redução, sendo que métodos para o aumento da rugosidade superficial das membranas também são utilizados nestes dispositivos, como pode ser visto na Figura 2.7 que apresenta superfícies tratadas ou não tratadas por lixamento superficial com lixa abrasiva.

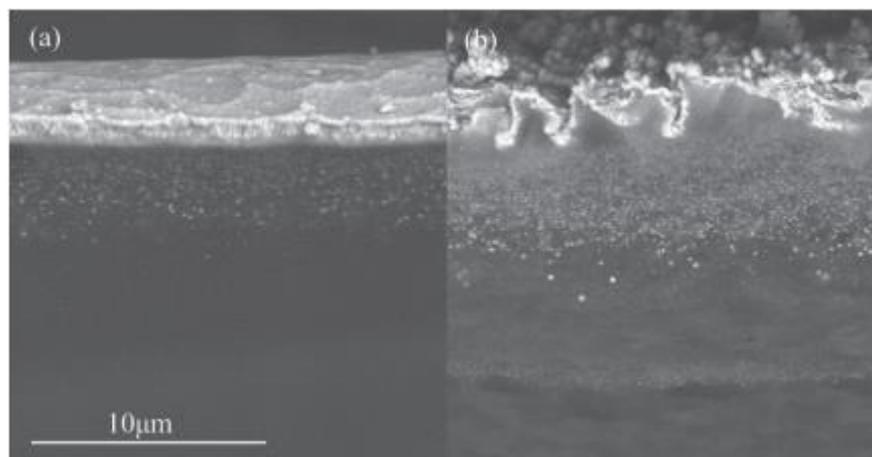


Figura 2.7 - Imagem de MEV da seção transversal de um IPMC de Nafion-paládio mostrando a interface polímero-metal: (a) Interface lisa do Nafion não tratado e (b) interface rugosa referente ao pré-tratamento de Nafion com lixa abrasiva [43].

Embora largamente utilizado, o eletrodo metálico apresenta certas desvantagens que prejudicam seu desempenho. A primeira desvantagem deste

tipo de eletrodo está na intrínseca formação de trincas superficiais, uma vez que a membrana é bem mais flexível que o eletrodo. Estas trincas facilitam a evaporação da água que pode ocorrer naturalmente ou por eletrólise. Outro fator que aumenta a evaporação do solvente em atuadores é a maior geração de calor nesses tipos de eletrodos devido a transformação de energia elétrica em energia térmica por efeito Joule. Com a aplicação de tensão elétrica durante um longo período de tempo, esse aquecimento tende a aumentar a temperatura do dispositivo prejudicando não só concentração de solvente, mas também o desempenho mecânico da membrana polimérica e de outros órgãos, tecidos e dispositivos que possam estar em sua volta [44,45].

Em se tratando de longos períodos de atuação, outra desvantagem referente aos eletrodos metálicos é a propagação das trincas existentes devido ao movimento de dobramento (deformação) contínuo em sensores. A propagação destas trincas leva ao aumento da área para evaporação do solvente e também ao aumento da possibilidade de falha por fadiga do material metálico devido ao comportamento cíclico de atuação [46]. Na Figura 2.8, o aumento das trincas após um tempo de atuação pode ser observado.

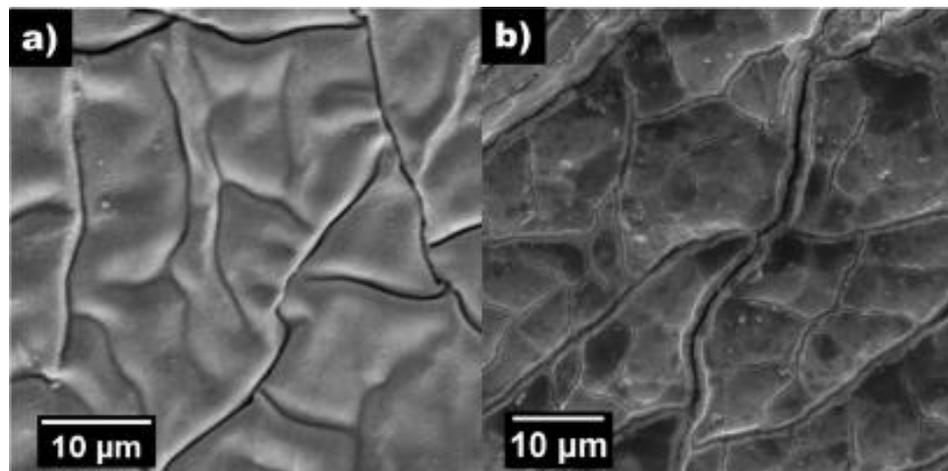


Figura 2.8 - Imagens de MEV retiradas em amostra de IPMC (a) antes da atuação e (b) após 18 horas de atuação. Contra-íon H^+ e umidade relativa de 50% [46].

Por fim, o alto custo da platina e dos outros materiais metálicos utilizados, além do alto tempo de produção, prejudicam a viabilidade da fabricação em alta

escala, limitando a aplicação a situações que envolvem alta tecnologia e grande valor agregado. O sensor de IPMC é preparado pelo método de galvanização convencional envolvendo a troca de cátions e redução de íons. Todo o procedimento geralmente requer um processo repetido de impregnação/redução por muitas vezes (cinco vezes pelo menos), a fim de garantir uma boa adesão na interface entre o eletrodo e a camada de polímero iônico, bem como uma boa condutividade da camada de eletrodo. Além disso, limitado pelas condições de reação, no revestimento por impregnação e redução o crescimento incontrolável e a distribuição não homogênea das partículas de metal na interface e na superfície dos dispositivos degradam muito as propriedades e o desempenho do dispositivo. Portanto, essas desvantagens de consumo de tempo, custo e estabilidade da reação presentes pelo método convencional dificultam muito o uso prático dos sensores de IPMC [47].

Um modo de transpor as desvantagens do eletrodo metálico é a sua inteira substituição por outros tipos de eletrodos, sendo este um campo recentemente muito estudado e o objetivo da presente tese. Dentre as linhas de pesquisa nesse sentido, a primeira e já comentada área é a de eletrodos fabricados com polímeros. Também chamados de IP²C ou IPPC (*ionomeric polymer-polymer composites*), os dispositivos fabricados com eletrodos poliméricos têm como diferencial a estrutura inteiramente orgânica, o que pode ser uma vantagem em certas aplicações como em biomedicina [48]. Outras vantagens são a facilidade de deposição, melhor adesão ao substrato orgânico e baixo custo em relação aos eletrodos metálicos, com desvantagens referentes às menores condutividade elétrica e capacitância dos polímeros em relação aos metais [49–51]. Nesta área, destacam-se os polímeros condutores, os quais apresentam maiores condutividades elétricas e podem ser depositados no Nafion por diversos processos.

Além dos polímeros condutores, outros eletrodos recentemente avaliados são aqueles a base de estruturas de carbono, como os nanotubos de carbono, o grafeno e o negro-de-fumo condutor [52–57]. Também chamados por alguns autores de IPCC (*ionomeric polymer-carbon composites*), os eletrodos destes dispositivos se baseiam na alta condutividade elétrica apresentadas por estas

nanopartículas, com valores entre 10^3 S cm^{-1} e 10^5 S cm^{-1} [58,59]. Soma-se a esta característica a variedade de razões de aspecto destas cargas que contribuem para a formação de redes percoladas em nanocompósitos com baixas concentrações de cargas. Este fator adiciona versatilidade na fabricação dos eletrodos, sendo que estas podem ser utilizadas tanto em matrizes poliméricas quanto puras, com a formação de *buckypapers* (folhas de nanopartículas - BP), por exemplo [59].

A revisão do estado da arte a seguir foi realizada com foco nos diferentes tipos de candidatos a substitutos dos eletrodos metálicos em IPMC, seus métodos de fabricação e resultado eletromecânico decorrente.

2.2.1 Eletrodos de polímeros condutores

Os polímeros condutores são uma nova classe de materiais avaliados para a substituição dos eletrodos metálicos dos IPMCs convencionais. O baixo custo dos monômeros, aliados a alta condutividade elétrica e a facilidade de processamento, são as principais vantagens. Em relação às técnicas de deposição, o fato destes condutores orgânicos serem geralmente solúveis possibilitam a utilização de métodos de grande velocidade e custos reduzidos, como *spin-coating*, *dip-coating*, polimerização *in situ* ou demais técnicas de manufatura aditiva. Neste sentido, alguns estudos serão apresentados, indicando as técnicas e polímeros utilizados.

Em um estudo sobre a influência de etileno glicol e um líquido iônico como solventes, Di Pasquale *et al.* [60] avaliaram diferentes *grades* comerciais de PEDOT:PSS (poli(3,4-etileno dióxido tiofeno) com poliestireno sulfonado como eletrodos para IPPC. A troca da água por estes solventes tem como objetivo a possibilidade de utilização de voltagens maiores, evitando a sua eletrólise e o maior inchamento da membrana por hidratação, o que pode danificar o eletrodo de polímero condutor. O autor cita que utilizou o PEDOT:PSS devido a sua alta condutividade elétrica (200 S cm^{-1}) e também facilidade de processamento. O eletrodo foi incorporado a uma membrana de Nafion por *drop-casting*, uma técnica de baixo custo e complexidade, com o espalhamento de $0,02 \text{ g cm}^{-2}$ de solução em ambos os lados seguida de secagem com ventilação em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por

2 horas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica mostraram uma superfície homogênea e com espessura em torno de 6-7 μm (Figura 2.9). Outro resultado importante foi a relação encontrada entre a condutividade elétrica do eletrodo e o deslocamento da ponta do atuador, com maior atuação encontrada no dispositivo com maior nível desta propriedade.

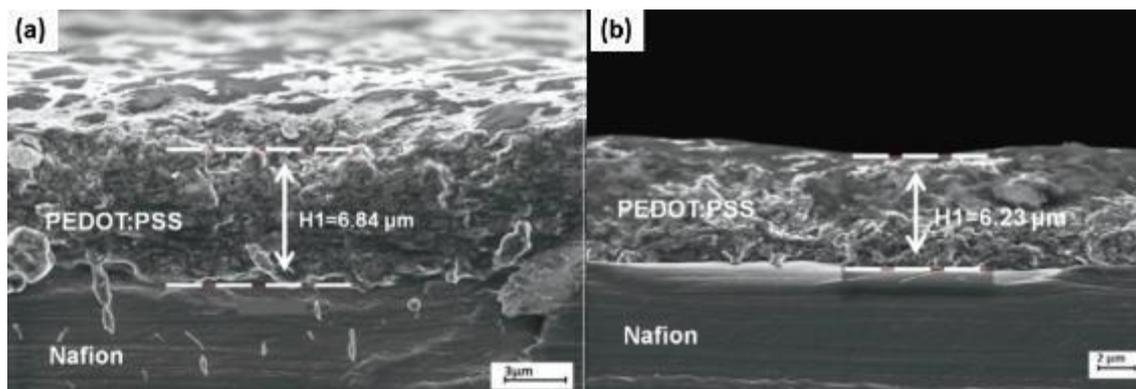


Figura 2.9 - Imagens de MEV da seção transversal de um dispositivo IPPC produzido com eletrodo de PEDOT:PSS (2 seções distintas) [59].

Com relação a polianilina (PANI) como eletrodo, Khan *et al.* [61] produziu um IPPC com membrana ionomérica formada por Kraton[®] (copolímero sulfonado não-fluorado), óxido de grafeno (GO) e nanopartículas de prata (Ag), o qual foi recoberto por PANI por polimerização oxidativa *in situ*. A polimerização da PANI na superfície da membrana seca foi realizada inserindo-a em uma solução de anilina, com a utilização de persulfato de amônio como solução oxidante. Para aumento da eficiência e da espessura do eletrodo, este processo foi aplicado três vezes à membrana. Um diagrama esquemático da amostra de IPPC resultante pode ser visto na Figura 2.10a e o resultado do ensaio eletromecânico de flexão na Figura 2.10b. Diferentemente do estudo anterior, neste trabalho o IPPC com eletrodo de PANI demonstrou grande deflexão, chegando a 17 mm com a aplicação de uma tensão em corrente contínua de 4 V. Este resultado superior pode ser relacionado não só a PANI, mas também as maiores condutividade elétrica e capacitância decorrente das nanopartículas de Ag e GO inseridas na membrana.

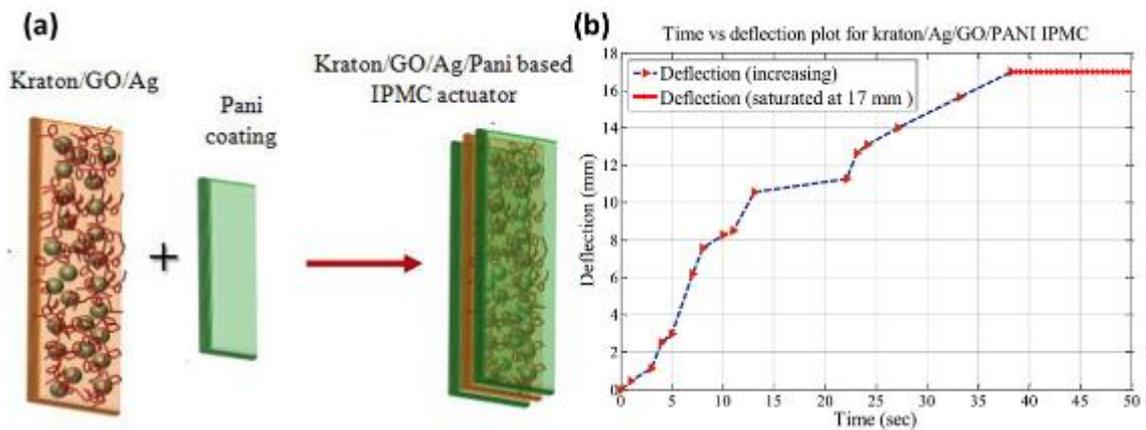


Figura 2.10 - (a) Diagrama esquemático do IPMC preparado com eletrodo de PANI. (b) Deflexão alcançada pelo IPMC com a aplicação de tensão 4 V em corrente contínua por tempo [61].

O polipirrol (PPy) é também uma opção de polímero condutor que pode ser utilizado para a substituição do eletrodo metálico convencional. Cellini *et al.* [62], por exemplo, utilizaram o método de polimerização fotoinduzida *in situ* para polimerizar eletrodos de PPy-Ag em uma membrana iônica. Esta técnica tem como intuito contornar as limitações existentes em outras técnicas de fabricação de eletrodo, possibilitando uma simples e rápida deposição de eletrodos microestruturados com alta área superficial. Os resultados mostraram que a concentração de pirrol, exerce grande influência na capacitância da dupla-camada (γ), obtendo-se aumento de duas ordens de grandeza na amostra produzida com menor concentração. Em adição, os autores atestam a viabilidade desta técnica de polimerização, que dura cerca de 2 horas frente às 48 horas em média do processo de impregnação-redução.

Apesar dos polímeros condutores apresentarem diversas vantagens referentes ao custo, tempo de fabricação, estabilidade química, entre outras, o desempenho eletromecânico destes dispositivos em geral ainda fica aquém dos dispositivos de IPMC convencionais. Este fator é consequência da ausência de uma microestrutura interfacial adequada, como os eletrodos dendríticos do IPMC convencional, o que limita a capacitância da dupla-camada e, conseqüentemente, a sensibilidade e a atuação dos dispositivos de IPPC [63,64].

2.2.2 Eletrodos de nanopartículas de carbono

As cargas à base de carbono são geralmente utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos polímeros. Em particular, os nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* - NTC), os negros de fumo condutores (*conductive carbon black*, CB) e o grafeno e seus derivados são extensivamente incorporados em polímeros.

Uma das formas de se produzir eletrodos a partir de estruturas de carbono é a adição dos mesmos em nanocompósitos com matriz polimérica em forma de gel (*Bucky-gel*). Neste método de fabricação, as partículas de carbono são adicionadas em alta concentração, formando um gel com um polímero ou composto químico solubilizado. Como exemplo, o trabalho de Terasawa *et al.* [64] versa sobre a diferença entre os eletrodos *bucky-gel* produzidos com MWCNT (*Multiwalled carbon nanotubes*), MWCNT funcionalizado com grupos carboxílicos (COOH) e SWCNT (*Single walled carbon nanotubes*). Os eletrodos foram preparados através de uma mistura em solução de nanotubos de carbono (20-30% em massa), líquido iônico, PVDF-HFP (Fluoreto de polivinilideno-co-hexafluoropropileno) e dimetilacetamida, da qual foram fabricados filmes por *casting*. Os filmes de eletrodo foram prensados a quente com uma camada de polímero ionomérico entre eles (PVDF-HFP e líquido iônico) para fabricação do dispositivo IPCC, conforme apresentado na Figura 2.11a.

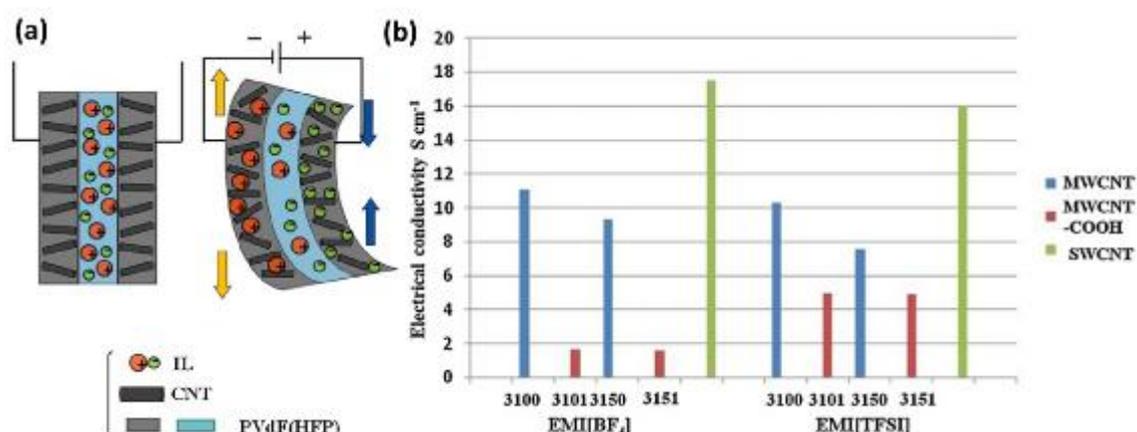


Figura 2.11 - (a) Diagrama esquemático da atuação do IPCC produzido com eletrodo de *bucky-gel* de nanotubos de carbono e PVDF-HFP [65].

Os resultados apresentaram uma maior resposta de condutividade elétrica dos IPCC com eletrodos de SWCNT, como apresentado na Figura 2.11b. Entretanto, dependendo do líquido iônico utilizado, os resultados de deslocamento da ponta do dispositivo foram melhores no atuador com eletrodos de MWCNT-COOH. Isso mostra que apesar da maior razão de aspecto e condutividade elétrica oriunda dos SWCNT, outros tratamentos e processos podem ser utilizados para viabilizar a utilização de MWCNT sem perda de desempenho e com menores custos.

Entre os métodos de produção de eletrodos com nanopartículas de carbono, a fabricação de papéis ou folhas de carbono (*Buckypapers* – BP) têm sido utilizadas devido a sua simplicidade de preparação. Um método simples descrito por Chen *et al.* [66], resulta em uma folha de nanotubos de carbono fina, mecanicamente sustentável e eletricamente condutora, o suficiente para promover a atuação de IPCCs. Neste processo, uma suspensão estável de SWCNT é produzida com o auxílio de surfactantes e ultrassom. Essa suspensão é então filtrada, produzindo um filme fino de BP com 15-20 μm de espessura e densidade superficial de 20-30 g m^{-2} .

O método de fabricação do IPCC também é simples, com a prensagem a quente (120 °C) e 120 psi de dois eletrodos (BP) e um filme de Nafion, neste caso dopado com líquido iônico, conforme apresentado na Figura 2.12a.

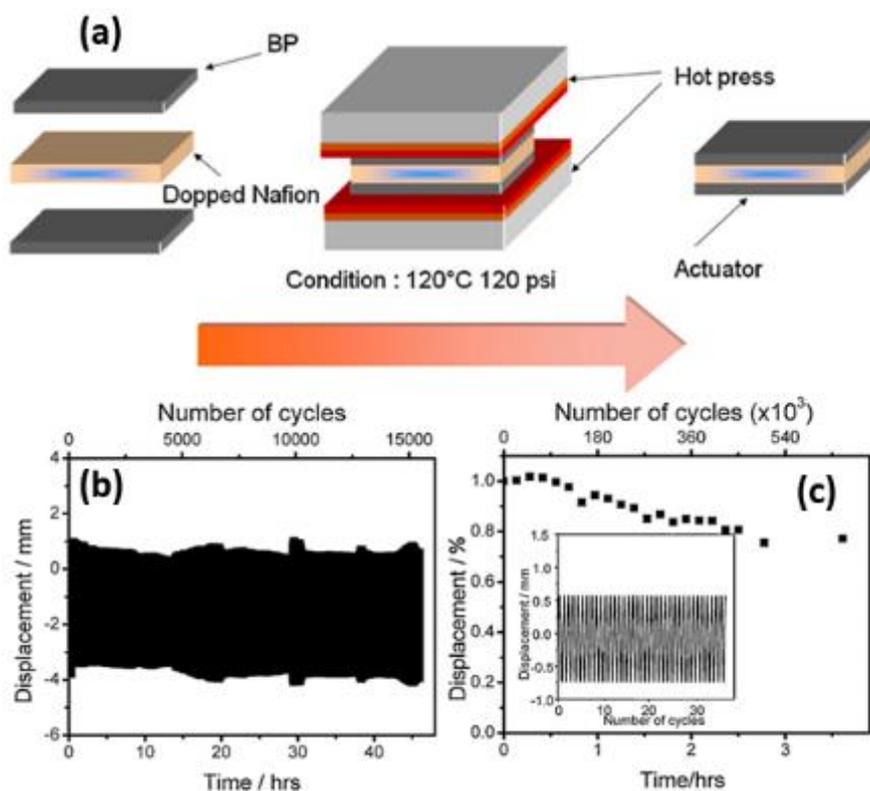


Figura 2.12 - (a) Diagrama esquemático da prensagem para formação do dispositivo “sanduíche” de IPCC com eletrodos de *buckypaper*. (b) Teste de durabilidade com aplicação de potencial de onda quadrada de ± 1 V com frequência de 0,1 Hz em corrente contínua. (c) Teste de durabilidade com aplicação de potencial de onda quadrada de ± 8 V com frequência de 10 Hz em corrente contínua [66].

Este dispositivo com eletrodos de BP apresentou baixa força e deformação em relação aos eletrodos metálicos, entretanto, a durabilidade de atuação foi superior. Na Figura 2.12b, pode ser avaliada a durabilidade da atuação com a aplicação de um potencial elétrico na forma de onda quadrada de ± 1 V com frequência de 0,1 Hz. Nesta situação, o atuador realizou cerca de 15000 ciclos em 45 horas, mantendo o nível de deformação até o término do ensaio, isto é, não apresentando falha por fadiga ou perda de solvente neste nível de ciclagem como em eletrodos metálicos [39]. Já na Figura 2.12c, o atuador foi acionado com onda quadrada de ± 8 V e frequência de 10 Hz, mostrando baixa perda de atuação em tempos curtos mesmo com diferença de potencial alta para IPMCs.

Em artigo mais recente do mesmo grupo do estudo anterior, o mesmo método de fabricação de eletrodos de BP por filtragem foi utilizado, com variação no tipo de líquido iônico, no tipo de Nafion (solução ou filme) nas condições de prensagem (temperatura e pressão) e no tipo de nanotubo de carbono (SWCNT ou MWCNT) [67]. Os resultados mostraram melhores deformações condizentes com a situação de maior pressão e maior temperatura na prensagem e, com maior influência, na utilização de SWCNT ao invés de MWCNT.

Os resultados de desempenho eletromecânico apresentados na Figura 2.13 ilustram o comportamento dos dispositivos fabricados. A força de bloqueio (medida da célula de carga posicionada contra a atuação) foi maior para eletrodos não metálicos, comparável ao desempenho dos metálicos, mesmo em voltagens baixas (Figura 2.13a). A deformação também foi alta para estes tipos de eletrodos, porém ainda abaixo dos eletrodos metálicos (> 10 mm) (Figura 2.13b). Como também encontrado no estudo anterior, a durabilidade do dispositivo foi superior, com pouca deterioração do deslocamento do dispositivo após 43 horas de atuação (Figura 2.13c).

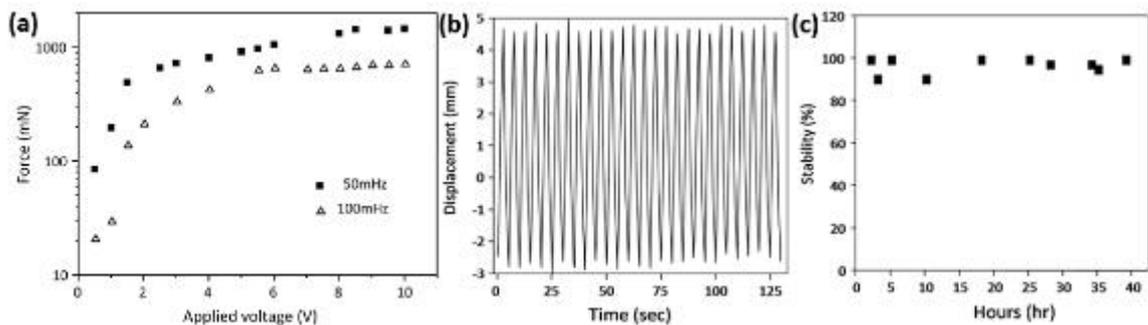


Figura 2.13 - Performance do atuador produzido com eletrodo de BP e Nafion dopado com líquido iônico. (a) Força de bloqueio em função da voltagem nas frequências de 50 e 100 mHz. (b) Primeiros 25 ciclos de atuação a uma voltagem de $\pm 2,5$ V com frequência de 0,2 Hz. (c) Durabilidade com voltagem de $\pm 2,5$ V com frequência de 0,2 Hz por 43 horas [67].

A simples dopagem do Nafion com líquidos iônicos, fabricação fácil do eletrodo e adesão convencional por prensagem torna a fabricação destes dispositivos vantajosos no caso de produção em massa e formas complexas. Considerando ainda o baixo peso, propriedades mecânicas superiores e

desempenho eletromecânico elevado, esses tipos de atuadores apresentam grande potencial para aplicação em tecnologias biomiméticas avançadas.

2.2.3 *Eletrodos de borracha condutora*

O uso de elastômeros como eletrodos em IPMCs ainda não foi reportado na literatura. O principal motivo para isto é a baixa condutividade elétrica apresentada pelas borrachas em geral, sendo amplamente utilizadas em isolamento de cabos e dispositivos elétricos [68,69]. Entretanto, vantagens como alta flexibilidade, baixa histerese mecânica, alta recuperação da deformação e baixo custo são promissoras para a avaliação de fabricação de eletrodos com estes materiais, visando principalmente a área de atuadores flexíveis para dispositivos vestíveis (*wearable devices*) [70,71]. Neste sentido, a seguir serão apresentadas algumas considerações sobre os métodos de preparação de elastômeros condutores, que também podem ser identificados por IPPCs devido à natureza polimérica dos elastômeros.

Para este tipo de material, o método de processamento tem um efeito significativo na condutividade elétrica do material final. Ele desempenha um papel crítico na determinação da dispersão, orientação e razão de aspecto das cargas incorporadas. Os métodos de mistura em solução, no estado fundido e em suspensão de látex são os principais quando se trata de incorporação de cargas em elastômeros, e serão basicamente comentados [72–75].

A mistura em soluções é um método comum para a produção de nanocompósitos poliméricos, porque é adequado para a preparação de pequenas amostras ou filmes. Tipicamente, a mistura em solução envolve três passos principais: (1) dispersão das cargas num solvente adequado que possa dissolver o polímero; (2) mistura das cargas e polímero usando agitação mecânica e/ou sonicação; e (3) recuperação dos compostos por evaporação do solvente ou adição de um não solvente para indução da coagulação, seguido de secagem e cura. A sonicação de alta potência, comumente utilizada, durante um longo período na fase de dispersão das cargas podem encurtar o comprimento dos nanotubos ou partir as folhas de cargas 2D, reduzindo a razão de aspecto e prejudicando as propriedades do nanocompósito. Embora uma boa dispersão de

cargas possa ser obtida por este método, o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos e a poluição ambiental causada pela remoção desses solventes apresentam problemas para sua implementação em larga escala.

Considerando a disponibilidade industrial e a alta escala de produção, a mistura no estado fundido (no caso de elastômeros, plastificado/amolecido) é o método mais atraente porque é uma técnica de processamento econômica e ecologicamente correta, extremamente compatível com as práticas industriais atuais. As cargas são dispersas nos elastômeros pela força de cisalhamento empregada durante a mistura do material em seu estado plastificado, geralmente executada em misturadores internos e/ou misturadores de rolos. No entanto, na maioria dos casos, a dispersão das cargas é insatisfatória devido a altíssima viscosidade das borrachas e sua fraca compatibilidade com as cargas incorporadas, o que dificulta a intercalação ou a desaglomeração dos agregados destas cargas.

Uma abordagem inovadora para incorporação de nanocargas em borrachas é baseada no uso da técnica de mistura em látex [76–80]. Como vários tipos de borrachas podem ser encontradas na forma de látex, na qual as partículas de borracha com tamanho de ~50 nm estão suspensas de forma estável em meio aquoso, esta tecnologia oferece uma ampla plataforma para a preparação de nanocompósitos elastoméricos. O processo de preparação envolve a dispersão de cargas numa solução aquosa e mistura com látex de borracha, seguida de coagulação, liofilização ou secagem. A principal vantagem está na baixíssima viscosidade do látex em relação a borracha no estado plastificado, o que facilita a dispersão das cargas. Outra grande vantagem é a possibilidade de utilização de sonicação com altas potências para a dispersão de cargas sem a quebra das mesmas devido ao efeito de amortecimento das ondas ultrassônicas pelo meio viscoso do látex, conforme evidenciado por pesquisas deste grupo [80]

Em estudo sobre a dispersão de nanopartículas de carbono pelo método látex, Ghislandi *et al.* [81] avaliou o estado de dispersão e a condutividade elétrica dos nanocompósitos preparados com cargas de carbono como grafite, negro-de-fumo, grafeno e nanotubos de carbono. Neste estudo, os limiares de

percolação se encontraram em baixas concentrações, com os nanotubos de carbono, por exemplo, apresentando alta de 6 ordens de grandeza na condutividade com apenas 0,3% em massa. Por outro lado, a condutividade máxima de todos os compósitos atingiu o mesmo patamar, em torno de $1,5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Este valor de condutividade é baixo em relação aos eletrodos comentados anteriormente, os quais estão na ordem de $1,0 \text{ S cm}^{-1}$ ou mais.

Uma forma de se aumentar este nível de condutividade se dá pela utilização de diferentes partículas condutoras no mesmo material, produzindo compósitos híbridos. Ding *et al.* [82,83], por exemplo, utilizaram negro-de-fumo condutor (CB), nanofibras de carbono (CNF) e Ag em compósitos de EPDM/NBR. Com a utilização de 30 phr de CB, 10 phr de CNF e 10 phr de Ag, foi alcançado o maior nível de condutividade elétrica deste sistema, com valores em torno de 100 S cm^{-1} . Entretanto, neste estudo o método utilizado para dispersão e mistura das cargas na blenda foi a mistura em solução, com a utilização de solventes orgânicos de menor viscosidade que o látex.

No presente estudo, a utilização de cargas híbridas também será avaliada em conjunto com a utilização do método de dispersão em látex para obtenção de maiores níveis de condutividade elétrica, condizentes com a necessidade de operação dos IPPCs preparados com os nanocompósitos elastoméricos condutores.

2.3 Adesão e interface

Ponto em comum entre todos os tipos de IPMC, IPPC e IPCC é o fato de a estrutura tipo “sanduíche”, isto é, dois eletrodos inseridos nas superfícies opostas de uma membrana de polímero iônico retangular, ser a utilizada na grande maioria das vezes. Este tipo de estrutura traz à tona uma discussão importante sobre quais os efeitos da interface formada entre os diversos tipos de eletrodos e polímeros na atuação destes dispositivos.

Uma forma que tem sido utilizada e avaliada para a melhoria da adesão e da capacitância é o tratamento na superfície da membrana polimérica para aumento da rugosidade e da área superficial efetiva. O incremento na rugosidade superficial tende a promover ancoramentos mecânicos entre as superfícies do

eletrodo e do filme polimérico, promovendo melhor adesão e menos falhas por delaminação. Diversos tipos de estruturas superficiais podem ser encontrados no eletrodo, dependentes da rugosidade inicial da membrana, conforme mostrado na Figura 2.14. Já a ampliação da área superficial é responsável pelo desenvolvimento de uma grande área interfacial eletrodo-polímero na qual a camada de cargas elétricas se adere no contorno (dupla-camada elétrica) [83]. Este fenômeno resulta em maior armazenamento de cargas na interface, o que é diretamente relacionado com maiores capacitâncias e sensoriamento.

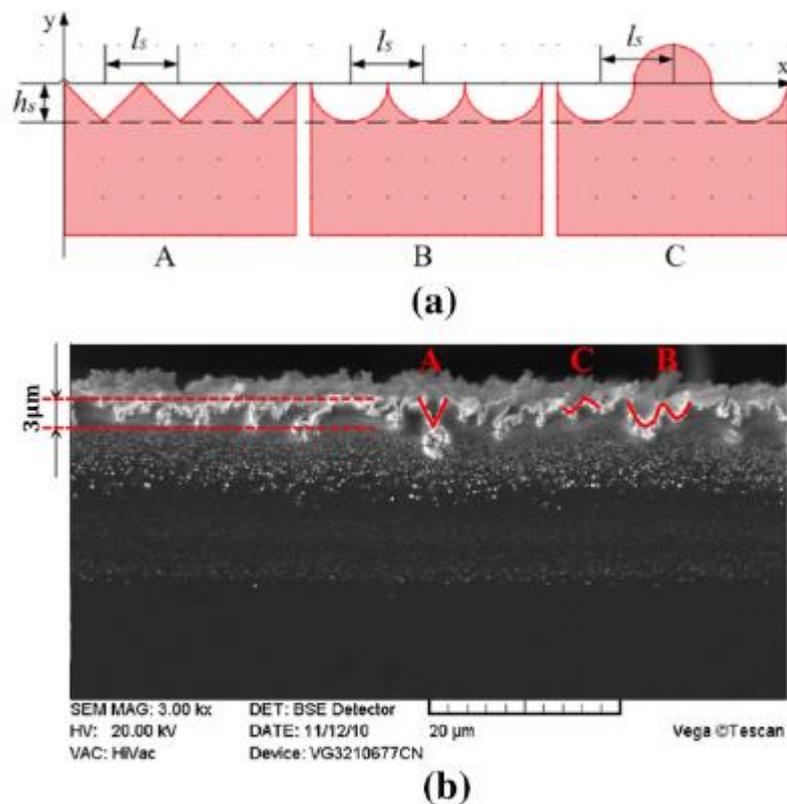


Figura 2.14 - (a) Rugosidade superficial da membrana inicial com parâmetros para modelamento. (b) Imagem de MEV mostrando as mesmas formas da membrana inicial no eletrodo [85].

Os tratamentos possíveis para modificação da superfície da membrana podem ser divididos em mecânicos e químicos. Nos tratamentos mecânicos, métodos de abrasão são extensamente utilizados, com a utilização de lixas abrasivas ou jateamento de areia para remoção de material da superfície [30,43,86,87]. Outros métodos mecânicos também foram avaliados, como a

perfuração superficial por microagulhas e conformação da superfície por polimento e replicação [29,87]. Dentre os métodos químicos utilizados se destacam o recobrimento com substância ativa (polímeros, oligômeros, etc.) e o tratamento por plasma, sendo este último considerado um método físico-químico.

2.3.1 *Tratamento com plasma*

A aplicação de plasma para tratamento superficial é um potencial e atrativo método de modificação superficial de um polímero sem afetar as propriedades da massa polimérica como um todo (*bulk properties*). Este método promove múltiplas possibilidades de modificação da superfície através do ajuste de parâmetros do processo como o fluxo e pressão do gás, potência do equipamento, tipo de gás precursor e duração da aplicação. No caso de tratamento em polímeros, esta técnica tem alta dependência do tipo de gás precursor a ser utilizado para formação do plasma [88].

O tratamento por plasma pode ocorrer por dois mecanismos distintos, porém complementares: modificação química e modificação física [89]. A modificação física se dá pelas reações químicas geradas pelos plasmas com espécies reativas, sejam elas atômicas, moleculares ou radicalares. O bombardeio de íons na superfície polimérica age como um jateamento, efeito referido como modificação física. As reações químicas são dominantes no processo por plasma, principalmente com a utilização de gases reativos como o H_2 e o O_2 . Os efeitos da modificação física são maximizados com a utilização de gases não reativos, como o Argônio, muito embora seja observado também nesses casos a incorporação de grupos funcionais, uma vez que a superfície tratada entra em contato com o ar atmosférico.

Na modificação química, os íons, elétrons, radicais e radiação ultravioleta (UV) são gerados no plasma para iniciar a reação, com seguida absorção destas partículas reativas pela superfície polimérica. Subprodutos voláteis são formados pelas reações químicas que ocorrem entre as partículas reativas e o material polimérico. Esses subprodutos são desorvidos da superfície modificada e difundidos no gás de plasma. Ao final do processo, estes subprodutos são

descarregados da câmara de plasma. A Figura 2.15 apresenta imagens da superfície e da seção transversal de membranas de Nafion modificadas por tratamento com plasma com gases de O₂ (modificação química) ou Ar (modificação física).

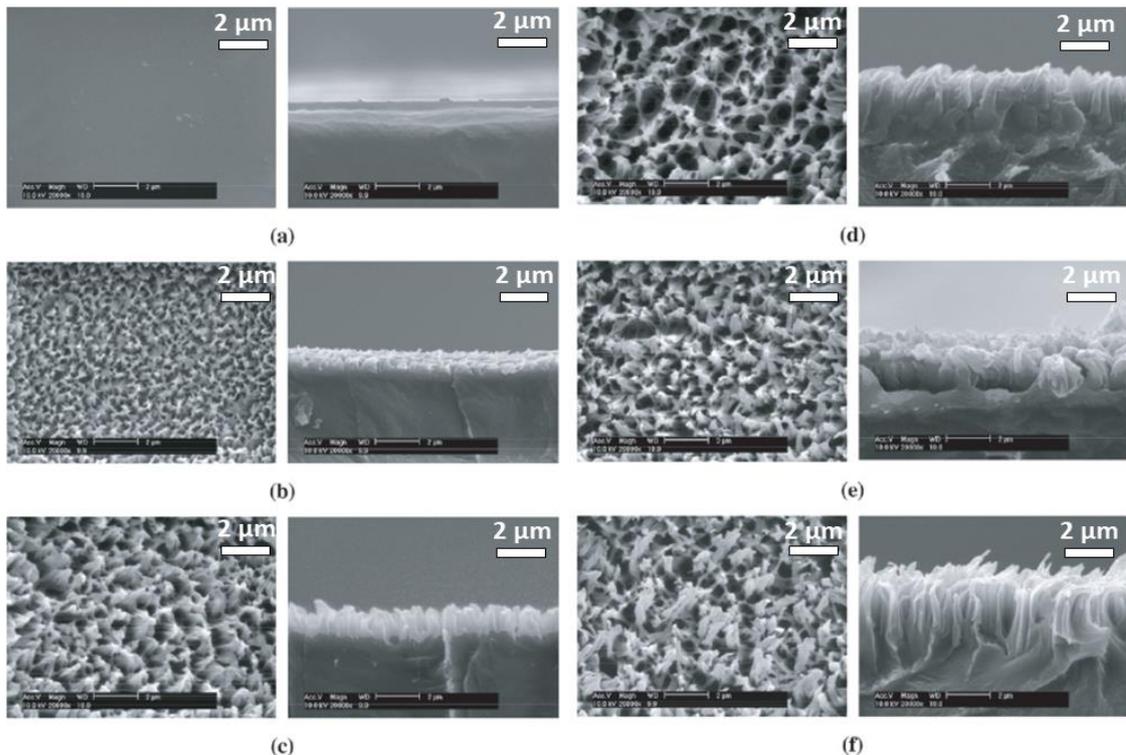


Figura 2.15 - Imagens de MEV da forma da superfície (esquerda) e da seção transversal (direita) de membranas de Nafion tratadas por plasma. (a) Referência, (b) O₂ - 2 μm, (c) O₂ - 4 μm, (d) O₂ - 6 μm, (e) Ar - 2 μm e (f) Ar - 4 μm. As medidas em μm representam a profundidade de tratamento [89].

Como visto pelas microscopias da Figura 2.15, o tratamento de plasma forma estruturas na forma de agulhas de alguns micrometros de altura na superfície do Nafion. A altura das microestruturas produzidas por plasma de O₂ são menores do que no caso do plasma de Ar. Entretanto, a superfície modificada por O₂ se mostrou mais regular do que a superfície modificada por Ar, o que possibilitou uma deposição uniforme e uma camada mais espessa de eletrodo de platina por impregnação-redução. Este estudo mostrou que um tratamento apropriado de O₂ reduziu a resistência do eletrodo em 20%, melhorou o desempenho eletromecânico em 60% e a durabilidade em 90%. Porém, um

tratamento excessivo com este plasma produziu um eletrodo relativamente menos denso, o que prejudicou a *performance* eletromecânica do atuador [26].

Outros estudos tiveram como foco a aplicação do tratamento de plasma em adição a outros pré-tratamentos utilizados em Nafion para o aumento da rugosidade e área superficial [40,90,91]. Em artigo recente, Mousavi *et al.* [90] avaliaram a utilização de plasma de oxigênio após jateamento para melhorar a adesão de eletrodos incorporados por pulverização física (*physical sputtering* - PS). Como se sabe, a incorporação de eletrodos por PS sem pré-tratamento é difícil devido à baixa adesão superficial, causando descascamento e delaminação do eletrodo. Em adição, descobriu-se que a deposição de ouro após o tratamento de plasma sem jateamento também não é o suficiente para alcançar boa adesão interfacial. A união dos dois tratamentos apresentada neste artigo demonstrou boa possibilidade de fabricação de dispositivos de ouro por PS, com manutenção do contato elétrico por maiores deformações (Figura 2.16a).

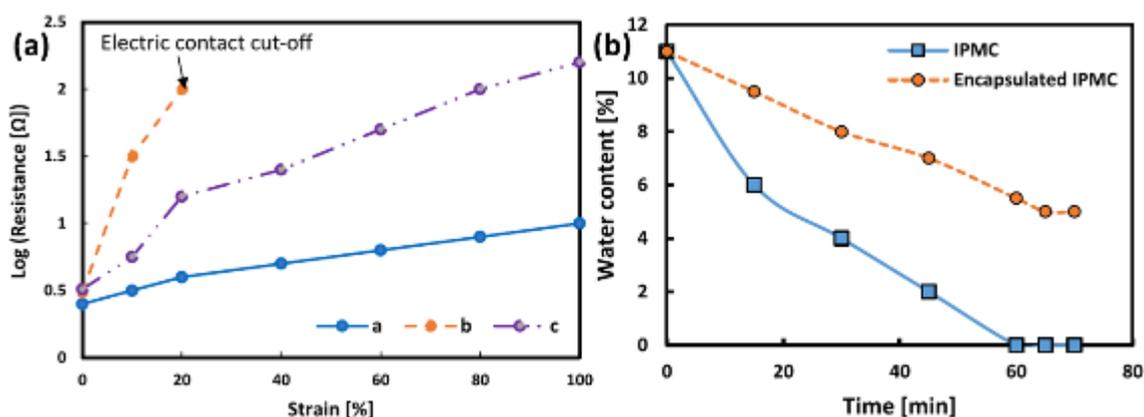


Figura 2.16 - (a) Comparação entre resistividade e deformação nas amostras: a - produzidas por impregnação-redução e tratadas com plasma, b – produzidas por *physical sputtering* e tratadas por plasma, c – produzidas por *physical sputtering* e tratadas por jateamento e plasma. (b) Perda de água da amostra de IPMC convencional com ou sem encapsulamento com PDMS [90].

O tratamento a plasma pode ainda ser utilizado em outras superfícies, que não sejam às do Nafion, para promoção da adesão e melhoria interfacial. Neste mesmo artigo, os autores utilizaram polidimetilsiloxano (PDMS) para encapsular o dispositivo IPMC, tornando-o biocompatível e diminuindo a taxa de perda de

água. Como o PDMS e o ouro não tem boa adesão, a modificação superficial do PDMS foi realizada com plasma de O₂, promovendo bom acoplamento após prensagem. A Figura 2.16b apresenta os dados da concentração de água por tempo no IPMC convencional e no IPMC encapsulado por PDMS, mostrando uma boa diminuição da perda de água neste último.

2.4 Desempenho eletromecânico do IPMC

Todos os parâmetros comentados anteriormente relacionados a estrutura e morfologia do dispositivo de IPMC influenciam no principal resultado avaliado em sensores e atuadores que é o desempenho eletromecânico, isto é, a resposta elétrica do dispositivo em relação a um estímulo mecânico e vice-versa. A modificação do tipo de eletrodo, de polímero iônico, do contra-íon e do solvente, altera a resposta eletromecânica do IPMC, a qual serve como parâmetro essencial para a viabilização da aplicação do dispositivo.

Geralmente, os atuadores e sensores IPMC 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 [92]. Os contatos elétricos são conectados à tira de IPMC com o suporte mecânico do *cantilever*. Desta forma, quando a tensão é aplicada aos contatos elétricos, 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 [93,94]. Da mesma forma, com a aplicação de uma deformação no dispositivo, um gradiente de concentração iônica é formado com o acúmulo de íons na parte alongada, gerando uma diferença de potencial que pode ser lida através destes contatos elétricos [95].

A maneira mais simples de caracterizar um sensor IPMC sob flexão é medir a resposta elétrica de potencial com a aplicação de uma deformação na ponta livre do dispositivo. A Figura 2.17 apresenta a configuração em *cantilever* para uma amostra de IPMC com suas dimensões. Medir estes parâmetros não impõe nenhuma restrição na forma do sensor [96].

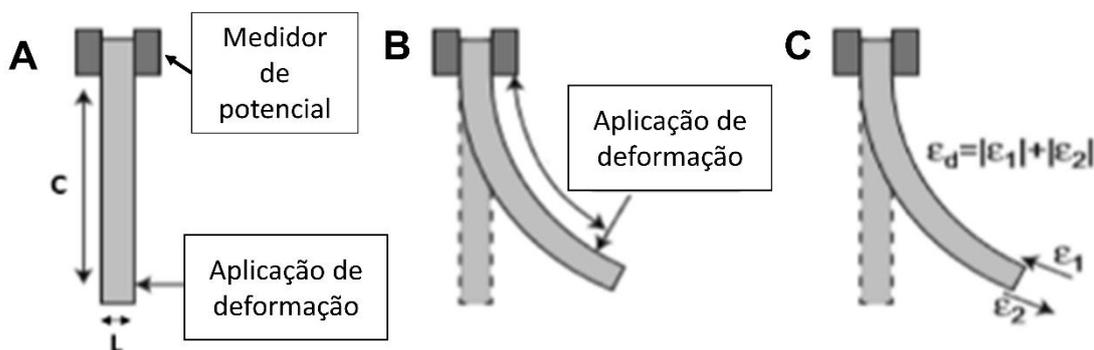


Figura 2.17 - (a-c) Configuração em *cantilever* para uma amostra de IPMC com deformação provocada por um estímulo externo e medição da variação de potencial [16].

Nos últimos anos, o IPMC tem recebido muita atenção dos cientistas devido às suas propriedades notáveis como leveza, flexibilidade, biocompatibilidade, alta flexão, operação de baixa tensão e capacidade de trabalhar em ambientes aquosos. Entre estas pesquisas, o estudo dos atuadores atraiu muito mais atenção do que o estudo como sensores. No modo sensor, três características principais do IPMC estão no centro de interesse: linearidade [97], sensibilidade [98] e incerteza [99]. A fim de melhorar esses recursos, o processo de fabricação/estrutura do IPMC [100] e os protocolos de configuração/gravação foram reconsiderados [101].

Entretanto, as desvantagens ligadas aos eletrodos metálicos citadas anteriormente continuam sendo um impeditivo para a aplicação dos IPMCs como sensores em diversas aplicações. Então, dispositivos IPPC e IPCC são avaliados para substituição dos IPMCs em sensoriamento de deslocamento, deformação, pressão e cisalhamento [102-110]. Em artigo de He *et al.* [102] um dispositivo de polímero ionomérico com eletrodos de grafeno (IPCC, chamado pelo autor de IPGC devido ao grafeno) foi fabricado para avaliar a sua capacidade de transdução mecanoelétrica com a aplicação de ondas vibratórias senoidais de deslocamento. A instrumentação utilizada foi construída pelos autores e esta apresentada na Figura 2.18.

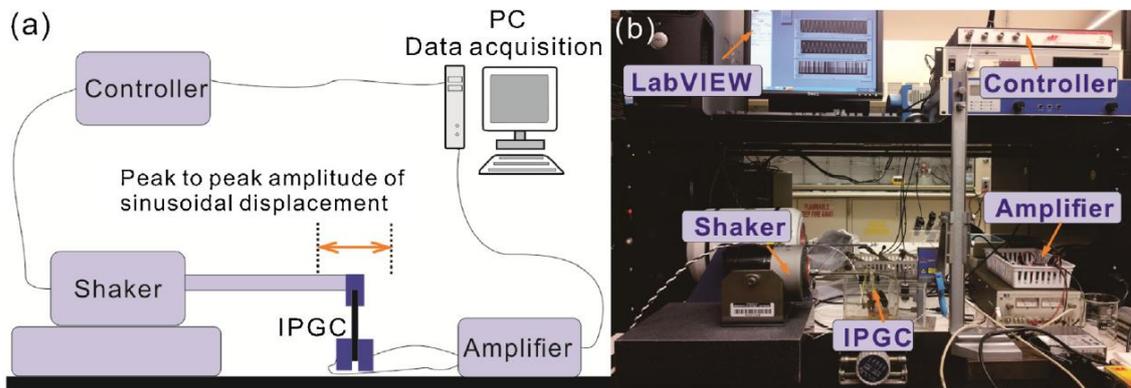


Figura 2.18 - Diagrama e foto real da instrumentação utilizada para avaliar o IPCC com eletrodos de grafeno como sensor de deformação [102].

Os resultados deste experimento mostraram que o IPCC preparado alcançou um valor de aproximadamente 4,5 vezes a amplitude de voltagem do IPMC convencional. O dispositivo foi também capaz de detectar diferentes frequências, de 2 Hz a 10 Hz, apresentou boa durabilidade, como mostrado na Figura 2.19.

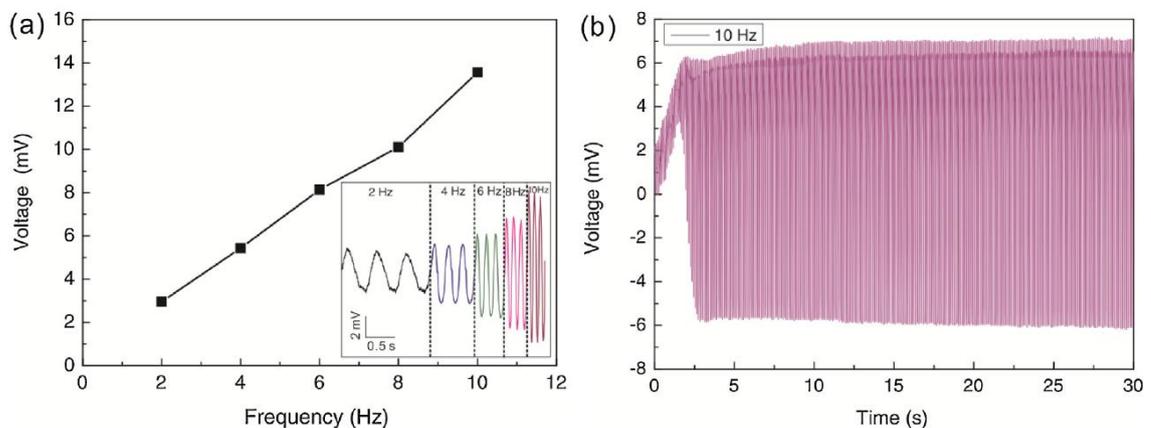


Figura 2.19 - (a) Resultados experimentais do sensor de IPCC com deslocamento senoidal de 2 mm de amplitude em diversas frequências. (b) Detalhe da amplitude de potencial pelo tempo em 10 Hz [102].

Dentre os IPPCs usados como sensores, destaca-se a aplicação de polímeros condutores como eletrodos. Adjaoud *et al.* [103], por exemplo, utilizaram PEDOT:PSS como eletrodo em compósitos de polímero iônico-polímero com Aquivion® (membrana iônica) como membrana iônica perfluorada. Na Figura 2.20 é mostrado um diagrama do comportamento deste

dispositivo com estímulo de dobramento e também resultados da amplitude de potencial gerada pela deformação imposta, fenômeno chamado pelos autores de “piezoônico”. Neste artigo, os autores utilizaram um sistema de aquisição e envio de dados para aplicar o estímulo mecânico através de uma alavanca, com um potenciostato fazendo a leitura simultânea da diferença de potencial gerada entre os eletrodos.

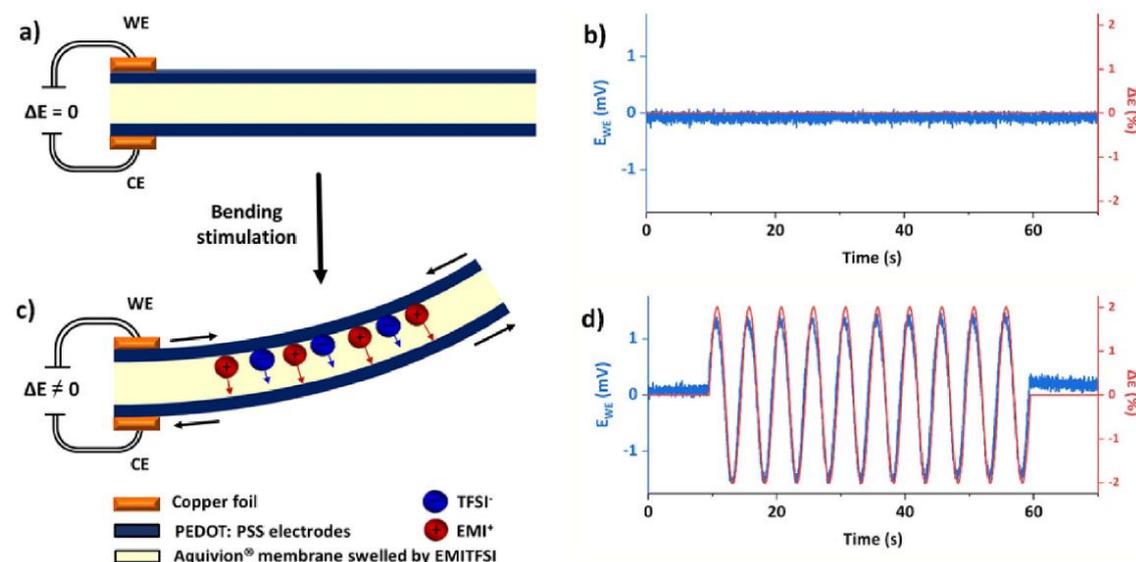


Figura 2.20 - Representação do efeito piezoônico. Ilustração esquemática do IPCC (a) antes e (c) após estímulo mecânico. Resposta elétrica (potencial de saída) dos sensores (b) antes e (d) após estímulo mecânico com frequência de 0,2 Hz [103].

Os ensaios de sensoriamento podem ser realizados também com um motor de passo para a aplicação da deformação, como apresentado no trabalho de Aivazyan *et al.* [104]. Os autores investigaram a aplicação de dispositivos IPCC com eletrodos de PEDOT:PSS ou PANI como sensores de estímulo mecânico e, conseqüentemente, como geradores/mineradores de energia (*energy harvesters*). Como estes dispositivos podem gerar uma diferença de potencial com a deformação, uma corrente elétrica surge e pode ser armazenada em capacitores específicos. Na Figura 2.21a, a instrumentação utilizada pelos autores é apresentada, enquanto na Figura 2.21b o resultado do ensaio de amplitude de voltagem gerada com o deslocamento aplicado pode ser

observado. Pode-se perceber que o dispositivo fabricado demonstrou boa linearidade na resposta em uma frequência de deslocamento de 2 Hz.

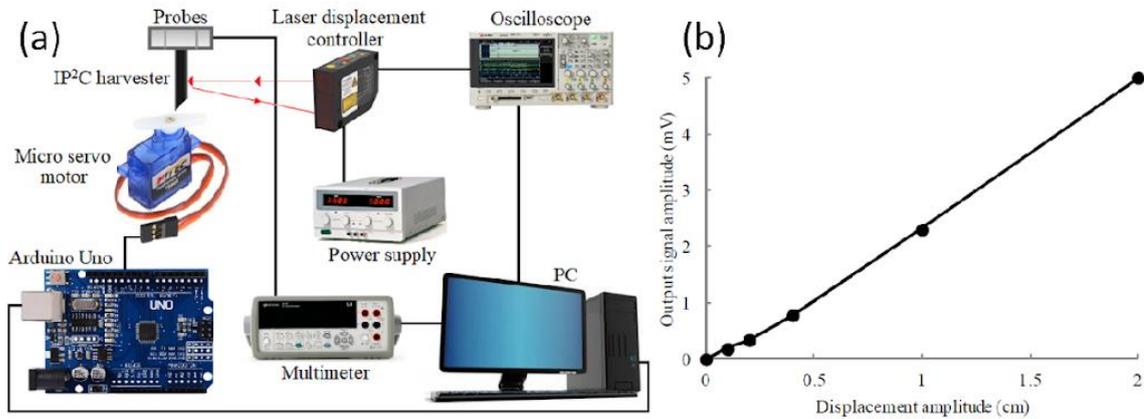


Figura 2.21 - (a) Diagrama de bloco da instrumentação utilizada nos IPPCs como sensores e mineradores de energia. (b) Dependência da amplitude do sinal de saída do IPPC com eletrodos de PEDOT:PSS com a amplitude de deslocamento em uma frequência de 2 Hz [104].

Para finalizar a revisão da literatura, reforça-se que não foram encontradas referências de dispositivos IPPC com eletrodos baseados em elastômeros como atuadores ou como sensores, sendo esta a grande novidade do presente estudo.

3 METODOLOGIA

Nesta seção, são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a fabricação dos novos eletrodos de borracha condutora e sua aplicação em dispositivos de IPPC. Também serão delineados os ensaios de caracterização e desempenho que foram realizados nos novos eletrodos, no Nafion e IPPCs para avaliação de sua viabilidade.

3.1 *Materials*

As amostras de látex de Borracha Natural (LBN) utilizadas para a produção de nanocompósitos elastoméricos condutores foram coletadas de clones de seringueira RRIM 600, cultivadas no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais em Votuporanga - SP. Após a coleta, foi feita a estabilização do látex *in loco* com solução de NH_4OH na proporção de 4,7 % (v/v) de látex, com a finalidade de evitar a coagulação e preservar o material coletado. Em algumas formulações também foi utilizada a borracha de poliisopreno (IR) em látex da Kraton (Cariflex[®]), com 60% de conteúdo total de sólidos. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC) foram adquiridos da empresa belga Nanocyl S.A, com pureza de 90%, diâmetro médio de 9,5 nm e comprimento de 1,5 μm . O negro de fumo (NF) condutor utilizado foi o Vulcan XC-72R da Cabot, com densidade específica de 96 kg m^{-3} e tamanho médio de partícula de 50 nm. O surfactante utilizado durante os experimentos foi o dodecilsulfato de sódio 90% (SDS), produzido pela Synth. O polímero ionomérico utilizado foi o Nafion[®] 117 da empresa DuPont, adquirido através da Ion Power na forma de filmes para troca iônica com espessura de 183 μm . Este polímero tem 1100 g mol^{-1} de massa molar e capacidade de neutralização ácida de 0,89 meq g^{-1} . Os aditivos de vulcanização como óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico, antioxidante 6ppd (N(1,3-dimetil-butil)-N-fenil-p-fenilenodiamina), acelerador CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida), acelerador secundário TMTD (dissulfeto de tetrametil tiuram) e enxofre consumidos são comuns, comerciais e foram aplicados sem modificações. Outros componentes químicos utilizados foram comuns, como o borohidreto de sódio (NaBH_4), tolueno, ácido acético (CH_3COOH), peróxido de

hidrogênio (H_2O_2), ácido clorídrico (HCl), complexo de amino platina ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$), hidróxido de amônio (NH_4OH) e diiodometano (CH_2I_2).

3.2 Processo de obtenção de nanocompósitos elastoméricos condutores

As borrachas condutoras foram preparadas por duas rotas distintas de processamento, chamadas de “A” e “B”. Os componentes da formulação e a identificação das amostras preparadas pela rota A são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Formulação dos compostos de borracha natural produzidos pelo método de processamento A.

ID	Borracha Natural (phr)	ZnO (phr)	Ácido esteárico (phr)	6ppd (phr)	CBS (phr)	Enxofre (phr)	NTC (% em peso)	NF (% em peso)
NR	100	5,0	2,5	1,0	1,0	1,5	0,0	0,0
H0	100	5,0	2,5	1,0	1,0	1,5	2,5	0,0
H8	100	5,0	2,5	1,0	1,0	1,5	2,5	8,0
H12	100	5,0	2,5	1,0	1,0	1,5	2,5	12,0

Em ambas as rotas de processamento, o surfactante SDS foi utilizado para funcionalização não covalente dos nanotubos de carbono, para melhor dispersão e estabilização destes em água [111]. Na Figura 3.1, a estabilidade das suspensões de nanotubos de carbono em água deionizada após 30 minutos de ultrassom de banho (135 W) foi avaliada com o tempo.

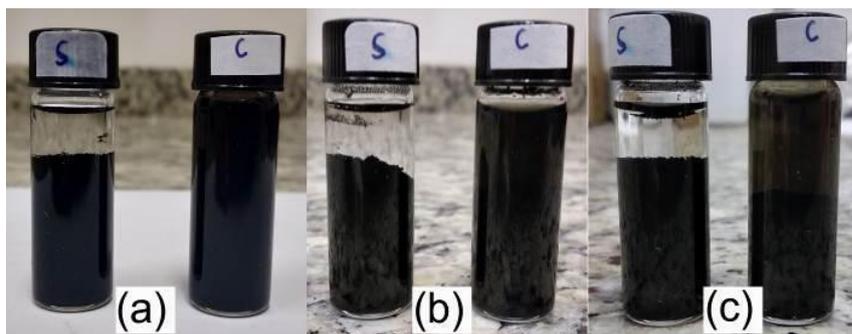


Figura 3.1 - Suspensões de nanotubos de carbono em água destilada sem surfactante [s] e contendo surfactante [c] após sonicação e mantidas em repouso durante (a) 0 dias, (b) 7 dias e (c) 30 dias.

Na rota de processamento A, os nanotubos de carbono (5% m/m de solução) e o surfactante SDS (30 mmol) foram dispersos em suspensão de água deionizada em banho de ultrassom (135 W, 30 minutos), sendo posteriormente adicionadas ao látex de borracha natural sob agitação mecânica. Esta suspensão foi novamente sonicada para melhor dispersão dos nanotubos no látex. Em algumas amostras, negro de fumo foi adicionado neste momento, com agitação mecânica por 30 minutos. Após a dispersão das cargas condutoras, a borracha foi coagulada com ácido acético (3 mol L^{-1}), lavada em água por 24 horas e seca em estufa com ventilação a ar por 24 horas à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para remoção da umidade. Os outros aditivos e o sistema de vulcanização apresentados na Tabela 3.1 foram incorporados em equipamento misturador de rolos à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, com 1,0 mm de folga entre rolos e por 5 minutos após a adição de todos ingredientes. A vulcanização dos nanocompósitos foi realizada através de moldagem sob compressão à quente em uma prensa hidráulica de 15 ton da marca Marconi, modelo MA-098/AR15. As condições de vulcanização de 10 minutos, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e 100 kgf/mm^2 foram realizadas em todas as amostras, seguindo experiência prévia de outros trabalhos do grupo [112,113]. Foram produzidas placas de aproximadamente 1 mm para os ensaios subsequentes. O diagrama esquemático da preparação dos nanocompósitos elastoméricos pela rota “A” está detalhado na Figura 3.2.

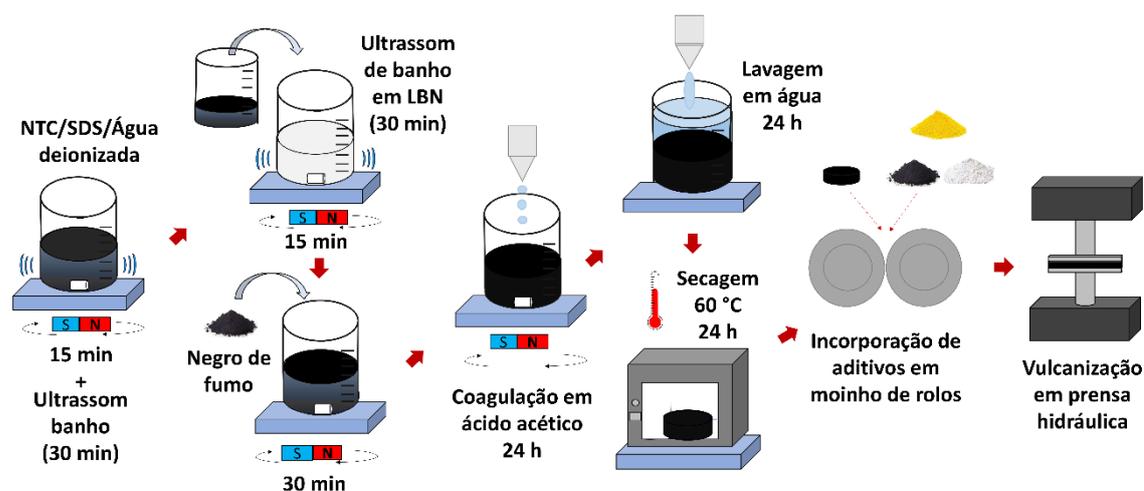


Figura 3.2 - Método de produção de nanocompósitos elastoméricos condutores com dispersão em látex assistida por ultrassom e surfactantes. Método de processamento A.

Na rota de processamento B, o sistema de vulcanização foi adicionado à suspensão, pois neste caminho não ocorre a mistura por moinho de rolos. A formulação e identificação dos compostos produzidos pela rota B estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Formulação dos compostos de borracha natural (BN) e borracha de poliisopreno (BI) produzidos pelo método de processamento B.

ID	BI (phr)	BN (phr)	ZnO (phr)	Ácido esteárico (phr)	6ppd (phr)	CBS (phr)	Enxofre (phr)	TMTD (phr)	NTC (% em peso)
B1	100	-	5,0	2,5	1,0	1,0	1,5	2,5	5,0
B2	-	100	5,0	2,5	1,0	1,0	1,5	2,5	5,0

Nesta rota, primeiramente os aditivos de vulcanização e o SDS (1:1 NTC/SDS) foram misturados sob agitação mecânica por 20 minutos em uma suspensão contendo 500 mL de água deionizada. Logo após, os nanotubos de carbono foram incorporados nesta suspensão por agitação mecânica por 20 minutos seguida de ultrassom de sonda (600 W, 5 minutos), sendo posteriormente adicionadas ao látex de borracha natural sob agitação mecânica. Esta solução formada foi novamente sonificada para melhor dispersão dos

aditivos, com ultrassom de sonda com 600 W de potência. Para evitar a coagulação prematura do látex, este processo de sonicação foi realizado de 5 em 5 minutos, totalizando 25 minutos, e em banho de gelo para diminuir o acúmulo de calor gerado. A suspensão formada foi despejada em placas de Petri em volumes de 50 mL em cada placa, para produção de filmes em processo similar ao de *casting* [114,115]. As placas foram então colocadas em estufa com circulação de ar a 50 °C e deixadas por 48 horas para secagem da água e maturação da borracha. Após este processo, os filmes foram retirados das placas e vulcanizados em prensa hidráulica por 10 minutos, 150 °C e 100 kgf mm⁻², produzindo amostras com aproximadamente 0,350 mm de espessura. O diagrama esquemático da preparação dos nanocompósitos elastoméricos pela rota “B” está detalhado na Figura 3.3 e as fotos da suspensão e do processo de *casting* na Figura 3.4.

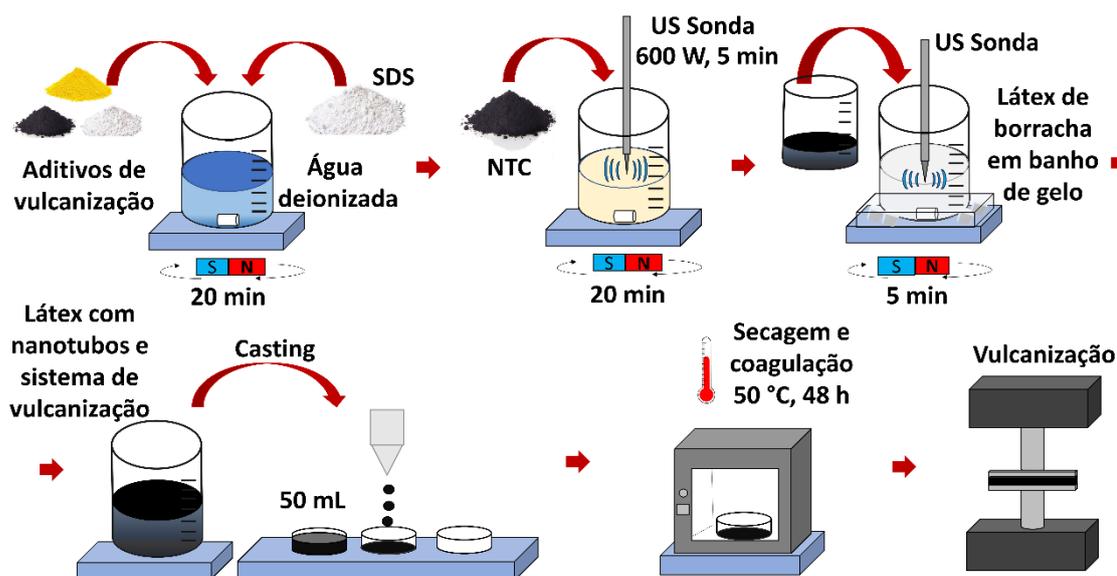


Figura 3.3 - Método de produção de nanocompósitos elastoméricos condutores com dispersão em látex assistida por ultrassom e surfactantes. Método de processamento B.

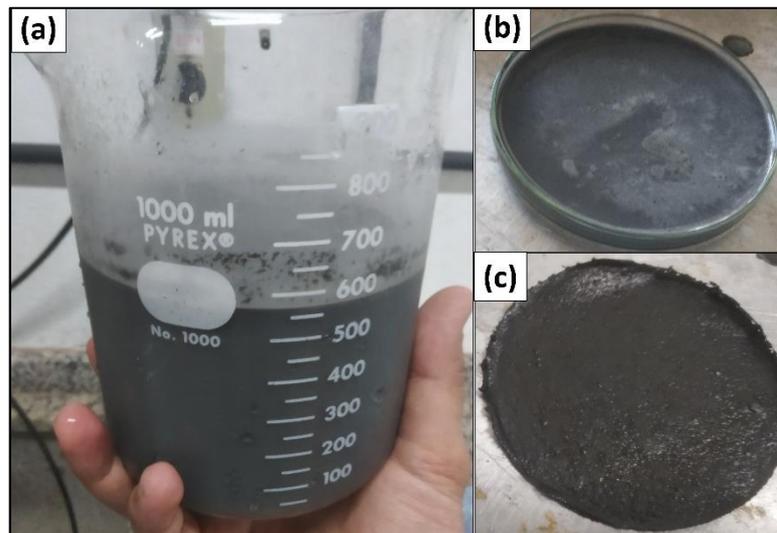


Figura 3.4 - (a) Suspensão formada por dispersão do sistema de vulcanização e nanotubos de carbono em água deionizada e látex de borracha. (b) Suspensão após *casting* em placa de Petri. (c) Filme de borracha condutora após secagem e coagulação em estufa.

3.3 *Limpeza do Nafion*

A limpeza do polímero iônico Nafion, utilizado para fabricação dos dispositivos, é realizada para a remoção de impurezas e adição de contra íons na estrutura da membrana. A limpeza é iniciada com a imersão da membrana em solução de 5% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), aquecida entre 60 e 70 °C durante 30 minutos, por duas vezes. Posteriormente, a membrana é retirada e lavada com água deionizada. Para remoção de mais impurezas e ocorrência de trocas iônicas (inserção de contraíons), a membrana é fervida em $HCl_{(aq)}$ (2 mol L^{-1}) durante 30 minutos. Após ferver a membrana com o ácido, esta é enxaguada com água deionizada. Ao final deste processo, a membrana é fervida em água deionizada durante 30 minutos para remoção do ácido em excesso e para inchamento da membrana. Caso a amostra seja armazenada, a mesma deve permanecer mergulhada em água deionizada.

3.4 *Tratamento a plasma*

De acordo com a revisão da literatura realizada, o método de tratamento de plasma escolhido foi o com utilização de gás reativo, no caso, o ar

atmosférico. Tratamentos a plasma por ar atmosférico podem conduzir a dois processos nas membranas de Nafion: (a) *etching* (erosão) superficial, com aumento na nanorugosidade, e (b) incorporação de grupos funcionais a base de oxigênio [116,117].

O sistema que foi empregado neste trabalho, disponível na UNICAMP, vem acoplado com reguladores e medidores de pressão e potência e fluxômetros para introdução dos gases, cuja unidade de medida é sccm (centímetros cúbicos por minuto padrão), e ainda um gerador de radiofrequência que opera em 13,56 MHz. Para as modificações se empregou potência de 70 W, pressão de $1,9 \times 10^{-1}$ Torr e tempo de exposição ao plasma de ar atmosférico de 0, 2,5 e 5,0 minutos. A câmara do equipamento de tratamento por plasma utilizado pode ser observado na Figura 3.5.

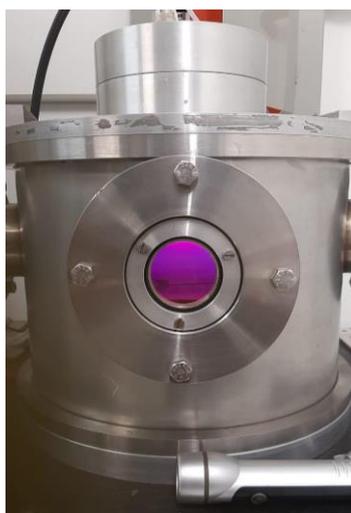


Figura 3.5 - Câmara do equipamento de tratamento por plasma da UNICAMP, utilizado na modificação superficial das amostras.

Além das superfícies do Nafion, foi considerado para melhoria da adesão o tratamento de plasma nos nanocompósitos elastoméricos condutores vulcanizados. Na Tabela 3.3 estão resumidas as informações sobre o material, gás utilizado, tempo de exposição e quantas superfícies do filme foram tratadas por plasma. Todas as amostras tinham dimensões de aproximadamente 7×7 cm².

Tabela 3.3 - *Design* do experimento de tratamento por plasma efetuado nos filmes indicados.

Material	Gás precursor	Tempo (min)	Superfícies	Nomenclatura
Nafion	-	-	-	Nafion ou N0
Nafion	Ar atmosférico	2,5	2	N-2,5
Nafion	Ar atmosférico	5,0	2	N-5,0
B1	-	-	-	B1 ou B1-0
B1	Ar atmosférico	2,5	1	B1-2,5
B1	Ar atmosférico	5,0	1	B1-5,0
B2	-	-	-	B2 ou B2-0
B2	Ar atmosférico	2,5	1	B2-2,5
B2	Ar atmosférico	5,0	1	B2-5,0

3.5 Processo de produção dos IPMCs e IPPCs

Neste trabalho foram produzidos IPMCs através do método de impregnação e redução de platina desenvolvido por Oguro *et al.* [118] e modificado pelo grupo de estudos SMART [119]. Primeiramente, o polímero ionomérico (Nafion) é imerso em uma solução de complexo de amino platina ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) que contém 3 mg de Pt^{2+} por cm^2 de filme. Para cada 100 mg de Pt^{2+} , 1 mL de hidróxido de amônio 5% deve ser adicionado à solução para estabilização do complexo. A amostra foi deixada nesta solução por 24 horas para saturação na absorção do complexo pelo filme. Anteriormente ao processo de redução, a amostra foi lavada e imersa em água deionizada, com temperatura constante de 60 °C e agitação mecânica leve. Então, uma solução aquosa redutora de borohidreto de sódio à 5% (p/p) com 0,5 mL de solução por cm^2 de filme foi adicionada cuidadosamente a cada 30 minutos, dividida em pelo menos 4 inserções. Neste processo, exemplificado em fotografias na Figura 3.6, ocorre a formação de um filme metálico fino de platina na superfície da amostra de polímero ionomérico, atuando como eletrodo. Os IPMCs foram utilizados como fator de comparação para os novos IPPCs produzidos neste trabalho

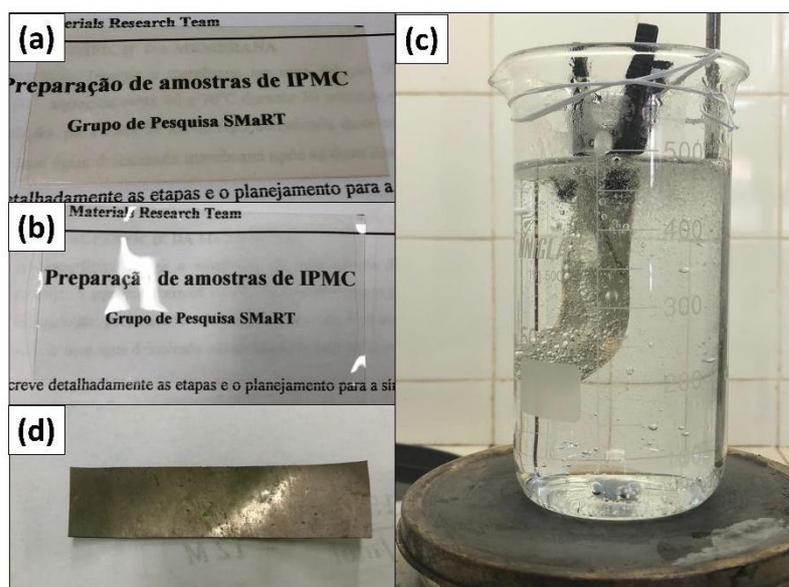


Figura 3.6 - Processo de obtenção de IPMCs com eletrodos de platina. (a) Nafion antes da limpeza. (b) Nafion após a limpeza. (c) Processo de redução do complexo de aminoplatina em platina metálica na superfície do Nafion. (d) IPMC com eletrodo de platina.

Os IPPCs com eletrodos de borracha condutora foram produzidos utilizando membrana de Nafion previamente limpa pelo método descrito anteriormente. A Tabela 3.4 apresenta a identificação dos IPPCs produzidos, bem como o estado de cada material utilizado referente ao tratamento por plasma.

Tabela 3.4 - IPPCs tipo “sanduíche” produzidos e suas respectivas camadas com ou sem tratamento de plasma, segundo Tabela 3.3.

IPPC	Polímero iônico	Eletrodo (2 camadas)
	Nafion 117	Borracha condutora
N0B1-5,0	N0	B1-5,0
N0B2-5,0	N0	B2-5,0
N5B1-5,0	N5	B1-5,0
N5B2-5,0	N5	B2-5,0

Os dispositivos no formato “sanduíche” foram fabricados a partir de prensagem a quente em prensa hidráulica especial para preparação de filmes poliméricos [120,121]. Foram utilizados dois filmes de borracha condutora intercalados por um filme de Nafion. As condições de prensagem foram de

temperatura de 120 °C e pressão de encosto por 10 minutos. A Figura 3.7 apresenta um diagrama esquemático do processo de produção dos IPPCs por prensagem simples.

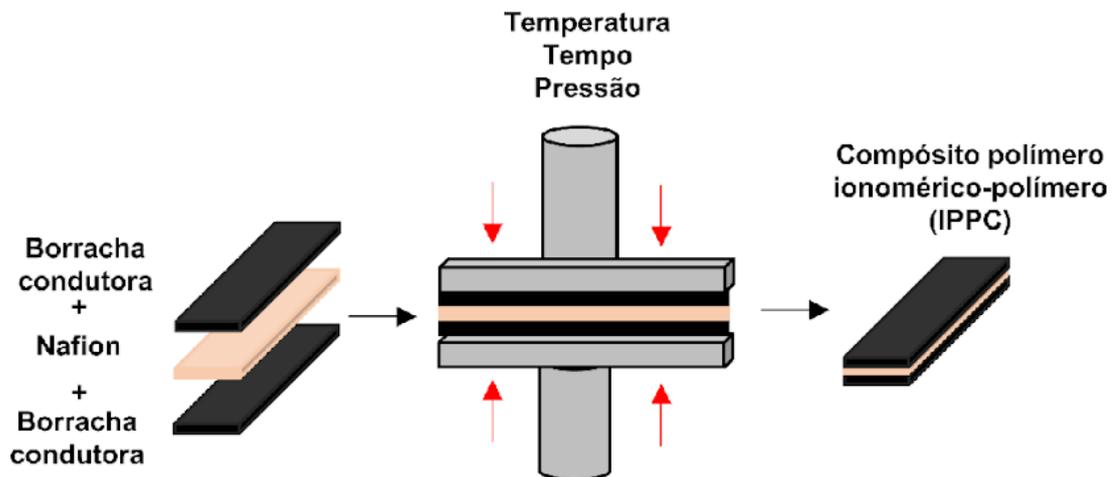


Figura 3.7 - Ilustração do processo de produção de IPPCs por prensagem a quente.

3.6 Caracterizações

3.6.1 Caracterizações do látex de borracha natural

Como a borracha natural foi colhida *in loco*, algumas caracterizações foram necessárias principalmente para obtenção do conteúdo de borracha sólida presente no látex líquido. O ensaio de Conteúdo de Borracha Seca (DRC, *Dry rubber content*) foi realizado de acordo com a norma NBR ISO 126. O DRC é a porcentagem em massa de borracha seca contida em 100 g de látex. Para o ensaio, 100 g de látex foram pesados, coagulados e secos. A massa de borracha seca foi determinada e o DRC calculado dividindo-se a massa da amostra seca pela massa de látex utilizado. O ensaio foi realizado em duplicata. O Conteúdo de sólidos totais (TSC, *Total solids content*) foi realizado de acordo com a norma NBR ISO 124. Para a determinação do TSC, aproximadamente 2,0 g de látex foram adicionados em uma placa de Petri previamente pesada. Em seguida, o recipiente contendo o látex foi colocado na estufa (60 °C) e seco até o completo desaparecimento dos pontos brancos no filme que se formou no fundo da placa.

A placa foi pesada e obteve-se o valor do TSC dividindo-se a massa do filme seco pela massa de látex utilizado. O ensaio foi realizado em duplicata. A Figura 3.8 apresenta fotografias da retirada do látex no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais em Votuporanga - SP e dos ensaios de DRC e TSC em realização.

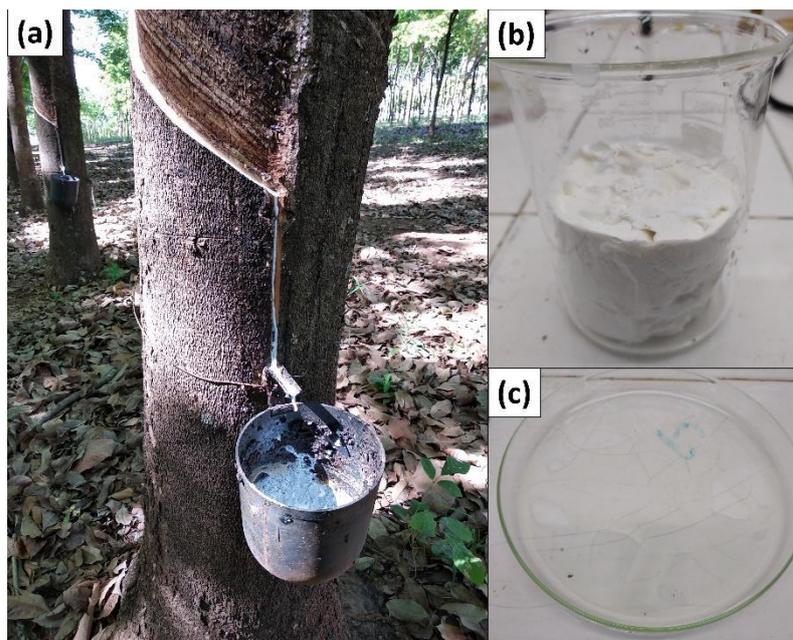


Figura 3.8 - (a) Fotografia da retirada do látex de borracha natural *in loco*. (b) Ensaio de conteúdo de borracha seca (DRC). (c) Ensaio de conteúdo de sólidos totais (TSC).

3.6.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos elastoméricos produzidos foram obtidas por ensaio de tração e de dureza. No ensaio de tração, foi utilizada uma máquina de ensaios universais da marca Instron, modelo 5569, com célula de carga de 500 N e velocidade de deformação de 500 mm min⁻¹. O ensaio foi baseado na norma ASTM D 412 e cinco corpos de prova com espessura de aproximadamente 1 mm foram ensaiados para cada amostra. A dureza das amostras foi avaliada de acordo com a norma ASTM 2240-15, utilizando durômetro tipo Shore A e realizando 6 medidas em cada amostra.

3.6.3 Resistência elétrica superficial

A resistividade elétrica superficial (*sheet resistance*) foi avaliada pelo método de medição por 2 pontas. A leitura foi realizada por um multímetro apropriado com distanciamento de 0,5 a 2 mm entre as pontas e realização de 5 medidas. A Figura 3.9 apresenta uma fotografia como exemplo do método de realização deste ensaio.

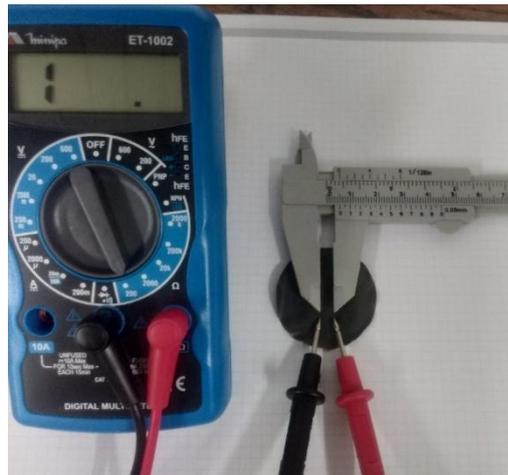


Figura 3.9 - Resistividade superficial utilizando medição de 2 pontas com multímetro convencional.

3.6.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*) foi utilizada para avaliar as propriedades dielétricas dos nanocompósitos produzidos neste trabalho, assim como as propriedades iônicas do Nafion, dos IPMCs e dos IPPCs. Com essa análise se obtém os valores da impedância real (Z'), imaginária (Z''), magnitude de impedância ($|Z|$), ângulo de fase (ϕ) e capacitância. A partir destes dados, pode-se calcular também a condutividade elétrica (σ), em $S\ cm^{-1}$, dentre outros parâmetros. Esses valores podem ser determinados a partir do valor de impedância de cada amostra, em relação a uma determinada voltagem, frequência e espessura de amostra. A faixa de frequências utilizada variou de 10^6 Hz até 1 Hz, com amplitude de perturbação de 0,25 V. O potenciostato/galvanostato/analizador de

impedância PalmSens4 foi utilizado para as medidas de (EIS). A condutividade iônica também foi obtida por este método com o uso da equação (1).

$$\sigma_i = \frac{L}{R \times A} \quad (1)$$

onde σ_i é a condutividade iônica ($S \text{ cm}^{-1}$), L a espessura da membrana (cm), A é a área superficial da membrana (cm^2) e R é a resistência da membrana (ohm), esta última obtida pelo ensaio de EIS através do ajuste de dados realizados por circuitos elétricos equivalentes.

Para o ajuste de todos os dados de EIS aos circuitos elétricos equivalentes foi utilizado o software livre EIS Spectrum Analyzer (*Research Institute for Physical-Chemical Problems Belarusian, State University*), com o algoritmo de Powell e 1000 interações.

3.6.5 Ensaio de polarização

O ensaio de polarização foi realizado por voltametria linear para observação do comportamento elétrico das amostras frente a variação de potencial entre 3,0 V e -3,0 V. As amostras de borracha condutora com espessura de aproximadamente 0,35 mm foram ensaiadas no potenciostato/galvanostato/analizador de impedância PalmSens4, com 0,01 V de passo e velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

3.6.6 Ensaios de piezoresistividade e sensibilidade à solventes

Os nanocompósitos elastoméricos condutores produzidos foram ensaiados para avaliação de suas propriedades piezoresistivas, isto é, analisar como sua resistividade varia com a deformação. Portanto, o ensaio de EIS foi também realizado nestas amostras utilizando uma máquina de ensaios universal (Instron) para aplicar as deformações necessárias. No primeiro ensaio, foram realizadas medições nas amostras deformadas de 0% a 20% a cada 5% de deformação, de 20% a 100% a cada 10% de deformação, e de 100% a 300% a cada 20% de deformação. Em cada ensaio a amostra foi previamente deformada e mantida na deformação específica por 2 minutos para acomodação do polímero

anteriormente ao ensaio de EIS, realizado de 10^6 Hz até 1 Hz, com amplitude de perturbação de 0,25 V.

No segundo experimento, medidas de impedância foram realizadas nas amostras simultaneamente a aplicação de 5000 ciclos de deformação por uma máquina de ensaios servo-hidráulica da marca MTS (Landmark, modelo 370.02) com célula de carga de 1 kN. Ciclos de deformação em tração foram aplicados uniaxialmente em amostras retangulares de $80 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$, com distância entre garras de 30 mm, de 20% a 100% de deformação e frequência de 0,333 Hz. A função de varredura no tempo do analisador de impedância foi utilizada neste ensaio, com frequência fixa de 100 Hz, perturbação AC de 0,25 Vrms e 0,5 segundos de intervalo entre medidas, resultando em duas medições elétricas em cada ciclo de deformação (deformação máxima e mínima).

No terceiro ensaio, a capacidade de sensibilidade à solventes orgânicos dos nanocompósitos elastoméricos condutores foi avaliada com a imersão das amostras, conectadas ao analisador de impedância, em um recipiente contendo 100 mL de tolueno. A resposta elétrica foi medida utilizando EIS com a função de varredura no tempo e frequência fixa de 100 Hz, perturbação AC de 0,25 Vrms e 0,5 segundos de intervalo entre medidas. Para melhoria do sinal, uma diferença de potencial de 3,0 V também foi aplicada durante o teste. Após o inchamento por imersão, a secagem do solvente foi realizada utilizando ar quente. A Figura 3.10 apresenta fotografias da montagem dos ensaios piezoresistivos e de sensibilidade à solvente.

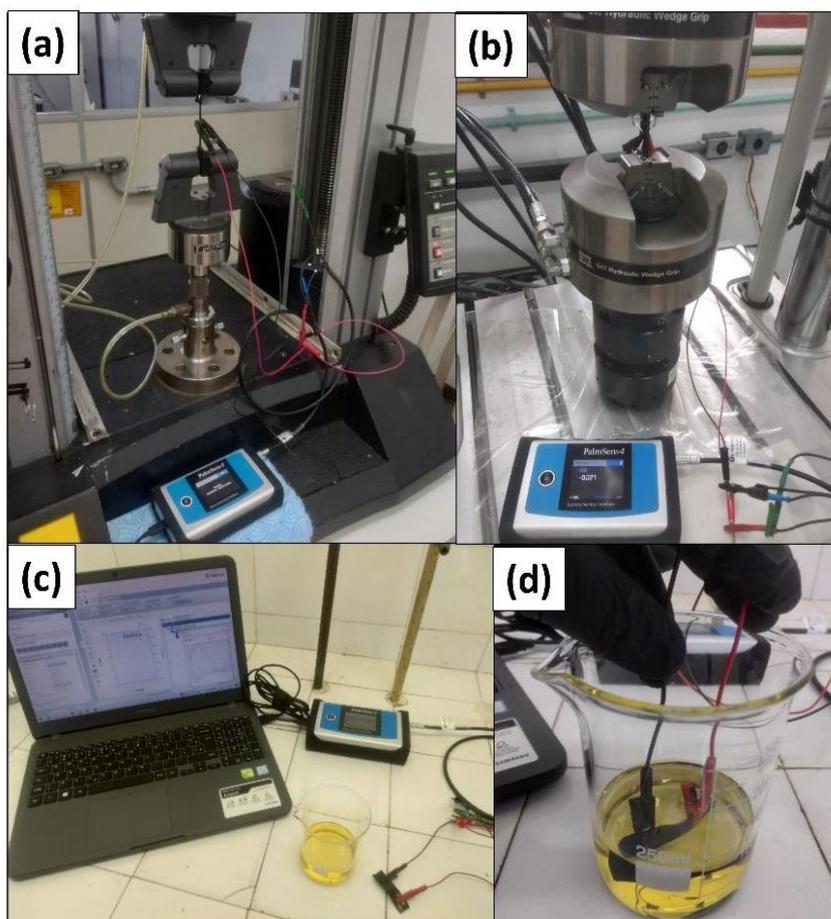


Figura 3.10 - Fotografias dos ensaios de piezoresistividade e sensibilidade a solvente. (a) Piezoresistividade em deformação estática utilizando máquina de ensaio universal. (b) Piezoresistividade em deformação cíclica utilizando máquina de ensaios servo-hidráulica. (c-d) Ensaio de sensibilidade à solvente.

3.6.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para observar os principais radicais e ligações químicas presentes na superfície dos polímeros puros e dos polímeros tratados por plasma, amostras foram submetidas à espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Foi utilizado um equipamento da marca ThermoNicolet modelo Nexus 4700 FTIR. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras, com leitura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução igual a 2 cm^{-1} . Foi utilizado o método ATR (Reflectância Total Atenuada), com módulo Thunderdome e cristal de germânio, para realizar as medidas nos filmes. A técnica consiste em incidir radiação eletromagnética correspondente à faixa do infravermelho na amostra polimérica,

sendo a energia associada a estes comprimentos de onda, uma vez absorvida pela molécula, convertida em energia de rotação ou vibração molecular.

3.6.8 *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)*

Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas nas amostras de Nafion e elastômeros condutores antes e após tratamento por plasma para avaliação da modificação dos grupamentos químicos superficiais nestas amostras. A aquisição do espectro foi realizada em um equipamento da Scienta Omicron modelo ESCA+ equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios-x monocromática Xm 1000A (kA= 1486,7 eV). A fonte de raios-X foi utilizada com uma potência de 280 W e um modo de energia de passagem constante de 50 eV. A medida do espectro completo (*survey*) foi realizada com passo em energia de 0,1 eV enquanto os espectros de alta resolução tiveram passo de 0,05 eV. As análises dos dados foram realizadas pelo software CasaXPS, onde o background em espectros de alta resolução é calculado pela função Shirley. Os efeitos de carga foram corrigidos usando o pico de carbono 1s em 284,8 eV do carbono adventício presente na superfície das amostras.

3.6.9 *Difração de raios-x (DRX)*

Ensaio de difração de raios-x (DRX) foram realizados nas amostras de Nafion antes e após os tratamentos de plasma para visualizar o efeito do tratamento na estrutura cristalina destes polímeros. As análises foram realizadas em difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance Eco, com radiação K α Cu operando à 25 mA e 40 kV. O difratômetro opera em uma geometria Bragg-Brentano θ - θ , com diâmetro do goniômetro de 250 mm. Este equipamento possui um detector de alta velocidade com discriminador de energia que elimina a necessidade de uso de monocromador. A faixa de varredura em 2θ foi de 5 a 90°, com passo de 0,01° e tempo de varredura de 15 minutos.

3.6.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de MEV foi utilizado para investigação da morfologia dos polímeros e eletrodos antes e depois de tratamento de plasma. Nos IPMCs e IPPCs, o ensaio foi realizado na superfície lateral, possibilitando averiguar a adesão do eletrodo ao Nafion e as espessuras das camadas. As análises foram realizadas utilizando o equipamento Philips XL-30 FEG, presente no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – DEMa/UFSCar).

3.6.11 Microscopia de força atômica (AFM)

A morfologia topográfica do Nafion e dos nanocompósitos elastoméricos antes e após o tratamento com plasma foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM). Para os Nafions, foi utilizado o equipamento AFM Multimode 8, usando a técnica de força pulsada (*Peakforce tapping mode*), enquanto que para as borrachas foi utilizado o AFM PARK com a técnica de contato intermitente (*Soft tapping mode*), sendo todos os ensaios realizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANO/CNPEM). O objetivo principal é a avaliação da rugosidade superficial após o tratamento com plasma e sua avaliação no desempenho e na adesão dos dispositivos IPPCs. O valor médio aritmético (R_a) e o valor quadrático médio (RMS) da rugosidade foram utilizados para determinar a rugosidade da superfície das amostras utilizando o software livre Gwyddion. Para estas medidas de nanorugosidade foram avaliadas áreas de $3,0 \times 3,0 \mu\text{m}^2$.

3.6.12 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato servem para obter, entre outros parâmetros, a força de adesão e a tensão superficial atuantes na superfície dos materiais devido aos grupamentos químicos e topografia ali presentes. Neste estudo, o trabalho de adesão foi estimado através de medidas de ângulo de contato realizadas em um equipamento CAM 200, produzido pela KSV NIMA, utilizando o método de gota sésil com gotas de água destilada e de diiodometano de aproximadamente $4 \mu\text{L}$, aplicadas em três pontos diferentes em cada amostra. O valor do ângulo de contato (θ) foi estimado com o auxílio de

software a partir de imagens digitais capturadas pela câmera do equipamento. Este ensaio foi realizado nas amostras de Nafion e nas borrachas condutoras antes e após o tratamento de plasma. Para avaliação da durabilidade do tratamento, as análises foram repetidas em 30, 60 e 90 dias após a realização da primeira medida, a qual foi executada três dias após o tratamento de plasma. Neste período, as amostras foram armazenadas em placas de Petri fechadas dentro de um dessecador.

O trabalho de adesão (Wu) foi calculado segundo o método de Wu [122], considerando a energia livre de superfície na interface líquido-gás (γ_{LV}) em miliNewtons por metro ($mN m^{-1}$) e o ângulo de contato da gota com a superfície do polímero, segundo a equação (2).

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = Wu \quad (2)$$

Com os dados de ângulo de contato, também foi possível calcular a tensão superficial pela teoria de Young-Laplace [122] e empregando as equações e parâmetros estabelecidos por Souheng Wu [123], conforme equação (3). Para o cálculo desse parâmetro, utilizou-se o método harmônico empregado em superfícies poliméricas, também descrito por Wu [124].

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^D * \gamma_{LV}^D}{\gamma_{SV}^D + \gamma_{LV}^D} + \frac{\gamma_{SV}^P * \gamma_{LV}^P}{\gamma_{SV}^P + \gamma_{LV}^P} \right] \quad (3)$$

onde θ é o ângulo de contato em graus, γ_{LV} é a energia de interface entre o líquido e o vapor ($mN m^{-1}$), γ_{LV}^D é a componente dispersiva do líquido ($mN m^{-1}$), γ_{LV}^P é a componente polar do líquido ($mN m^{-1}$), γ_{SV}^D é a componente dispersiva do sólido ($mN m^{-1}$) e γ_{SV}^P é a componente polar do sólido ($mN m^{-1}$).

De acordo com Chibowski [124], os valores de energia livre de superfície e suas componentes polar e dispersiva são $\gamma_{LV} = 72,8 mN m^{-1}$, $\gamma_{LV}^P = 51,0 mN m^{-1}$ e $\gamma_{LV}^D = 21,8 mN m^{-1}$ para água e $\gamma_{LV} = 50,8 mN m^{-1}$, $\gamma_{LV}^P = 50,8 mN m^{-1}$ e $\gamma_{LV}^D = 0,0 mN m^{-1}$ para o diiodometano.

3.6.13 Absorção de água (*Water Uptake*)

O ensaio de absorção de água (*Water uptake*) foi realizado para observação da cinética de incorporação de umidade do Nafion antes e após o tratamento de plasma. O Nafion é um polímero hidrofílico e a concentração de água em sua estrutura influencia diretamente no desempenho dos dispositivos produzidos com esta membrana. Para o ensaio de *water uptake*, a amostra foi inicialmente seca por 100 °C em 24 h e depois colocada em uma câmara com umidade controlada até atingir o equilíbrio de massa em umidade de 90 %. A massa da amostra foi medida de 20 em 20 minutos por 6 horas para obtenção da curva de absorção de água até o equilíbrio.

3.6.14 Análises eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas do Nafion, dos Nafions tratados e dos IPMCs e IPPCs foram avaliadas utilizando uma célula galvânica contendo 2 eletrodos com um potenciostato/galvanostato/analizador de impedância PalmSens4. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e com controle de umidade de 90%.

Ensaio de espectroscopia de impedância (EIS) foram realizados com perturbação de 0,01 V AC, com frequência de 10^6 Hz até 0,01 Hz. A condutividade iônica foi calculada segundo a equação (1) após o ajuste de dados de EIS aos circuitos elétricos equivalentes apropriados.

As características capacitivas foram avaliadas através do ensaio de voltametria cíclica e cronoamperometria. Ensaio de voltametria cíclica (VC) foram realizados em três ciclos por amostra, com amplitude de voltagem de -5,0 V a 5,0 V, degrau de potencial de 0,001 V e velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Ensaio de cronoamperometria (CP) foram realizados no modo *multi-step*, com voltagem de 0 a 5,0 V e com degrau de aplicação de potencial de 0,5 V por 60 segundos, seguidos de 60 segundos com 0 V para descarga.

3.7 Desempenho eletromecânico sensorial

Para a execução e avaliação do desempenho eletromecânico sensorial dos dispositivos de IPMC e IPPC realizados de forma controlada, foi necessária a utilização de equipamentos de instrumentação, os quais medem e controlam os parâmetros de entrada e de saída. Como entrada, foram controladas a umidade ambiente e o movimento do dispositivo, através de dispositivos para envio de dados (Arduino) e servomotor também controlado por Arduino. Como saídas, o deslocamento do dispositivo e a diferença de potencial serão adquiridos por meio de sistemas de aquisição de dados por câmera e por potenciostato. Estes sistemas foram construídos pelo grupo de pesquisa SMaRT, do qual esta tese faz parte, e estão detalhados a seguir.

3.7.1 Sistema para controle de umidade

O sistema de controle de umidade é monitorado por uma placa de controle Arduino. Um sensor do tipo DHT22 é utilizado para realizar leituras periódicas e simultâneas de umidade dentro de uma câmara de acrílico. 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 5 V.

Após desenvolver o programa e descarregá-lo, o Arduino é responsável por receber os dados do sensor e, com base nas leituras realizadas, acionar mini compressores 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.

3.7.2 Sistema para teste de sensor de deformação

A capacidade dos dispositivos de IPMC e IPPC de atuarem como sensores de deformação e deslocamento foi avaliada através de instrumentação específica construída pelo grupo de trabalho. Nesta instrumentação, o sistema de controle de umidade foi utilizado para manutenção deste parâmetro em patamar desejável durante todos os condicionamentos e ensaios. Para aplicação da deformação, foi utilizado um servomotor Tower Pro™ Micro Servo 9g SG90

controlado por Arduino, o qual move o atuador do dispositivo com angulação, velocidade e aceleração controladas. As amostras são fixadas entre dois eletrodos conectados eletricamente ao potenciostato, o qual mede, simultaneamente à deformação fornecida pelo servomotor, a diferença de potencial entre os dois eletrodos da amostra devido a movimentação dos íons no polímero iomérico. No potenciostato, a função de potenciometria de circuito aberto (OCP) foi utilizada, com leitura de dados a cada 0,1 s. A Figura 3.11a apresenta uma fotografia da mesa de ensaios com todos os dispositivos utilizados e a Figura 3.11b mostra uma fotografia ampliada da câmara de ensaio, com detalhamento do servomotor e de sua movimentação.

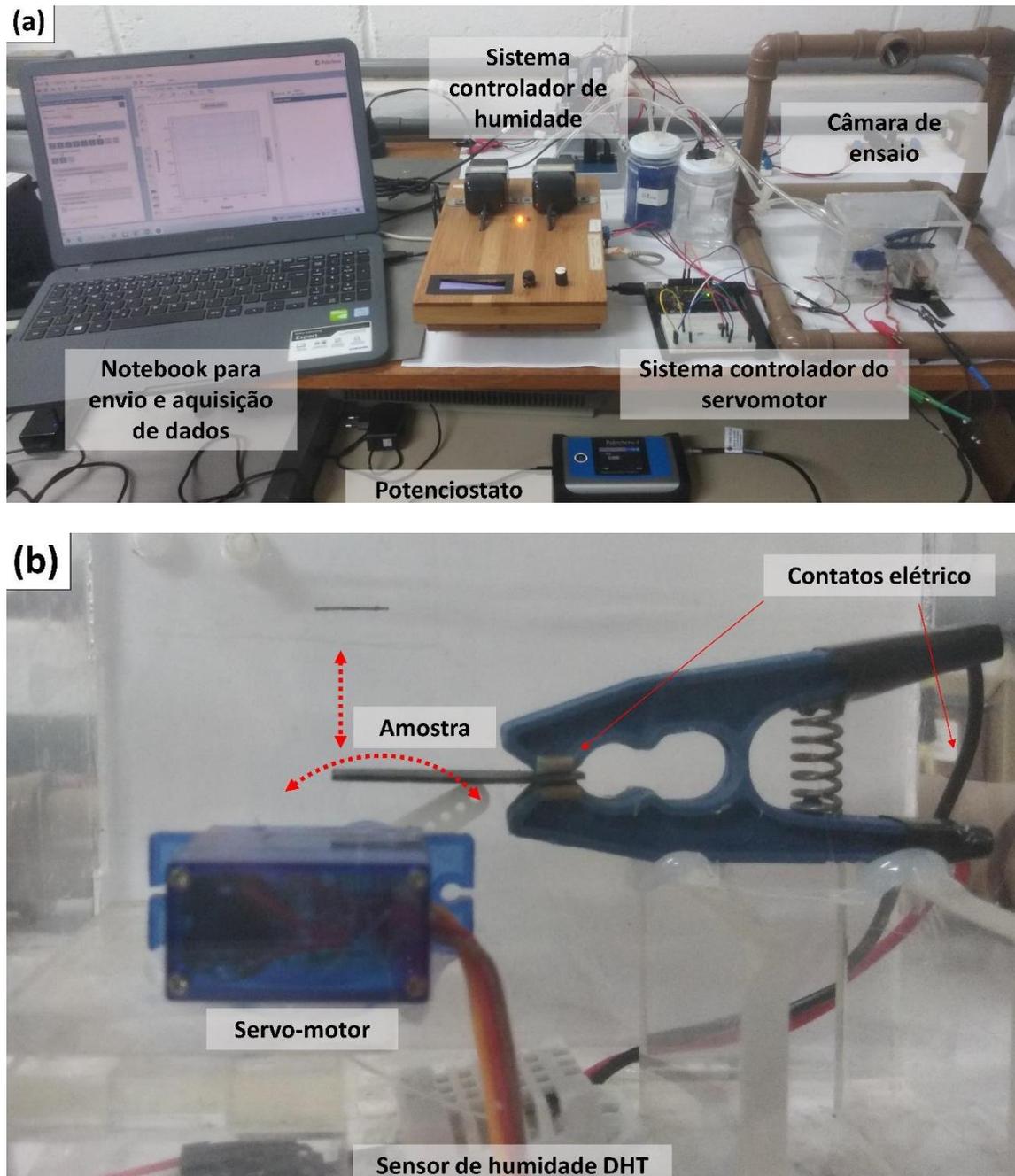


Figura 3.11 - (a) Fotografia da mesa de ensaios para realização dos testes de sensoriamento de deformação e deslocamento. (b) Fotografia da câmara de ensaios durante teste da amostra de IPPC N0B2-5, com detalhamento dos movimentos realizados pelo servomotor e pela amostra.

Foi desenvolvido um programa em Arduino para controlar o servomotor. Esse programa é capaz de controlar o ângulo máximo e o mínimo de rotação do motor, além da velocidade do mesmo. Com isso, o atuador do motor encosta no

dispositivo, deslocando o mesmo e gerando dados, que foram gravados utilizando o potenciostato conectado a um notebook para aquisição destes dados. Também, foi utilizada a biblioteca livre para Arduino ServoEasing 3, que possibilitou controlar a aceleração do motor e testar outros tipos de movimentação além da linear, como o movimento com aceleração quadrática e cúbica. O programa necessita de 5 variáveis para controlar o motor: a posição inicial, ângulo máximo, ângulo mínimo, velocidade da movimentação entre ângulos mínimo e máximo, e tipo de aceleração do motor. A Figura 3.12 mostra uma imagem do software desenvolvido em Arduino para controle do servomotor.

```
#include <Arduino.h>
#include "ServoEasing.h"
#include "PinDefinitionsAndMore.h"
#define INFO // to see serial output of loop
int input;
ServoEasing Servol;

void setup() {
  pinMode(LED_BUILTIN, OUTPUT);
  Serial.begin(115200);
  #if defined(__AVR_ATmega32U4__) || defined(SERIAL_USB) || defined(SERIAL_PORT_USBVIRTUAL)
    delay(2000); // To be able to connect Serial monitor after reset and before first printout
  #endif
  // Just to know which program is running on my Arduino
  Serial.println(F("START " __FILE__ " from " __DATE__ "\r\nUsing library version " VERSION_SERVO_EASING));

  // Attach servo to pin
  Serial.print(F("Attach servo at pin "));
  Serial.println(SERVOL_PIN);
  if (Servol.attach(SERVOL_PIN) == INVALID_SERVO) {
    Serial.println(F("Error attaching servo"));
  }

  Servol.write(105); // Posição inicial
  delay(500);
}

void loop() {
  while (Serial.available() == 0){}

  input = Serial.parseInt();

  Servol.setEasingType(EASE_LINEAR); // Tipo de aceleração e movimentação

  while(input == 1){
    Servol.setSpeed(20); // Velocidade
    Servol.easeTo(105); // Posição máxima
    Servol.easeTo(125); // Posição mínima
    Servol.stop();
  }
}
```

Figura 3.12 - Software para controle do servomotor por Arduino utilizando a biblioteca livre ServoEasing 3.

3.7.3 Sistema para aquisição imagens para obtenção do deslocamento.

O sistema para a captação de imagens é composto pela câmara de ensaios de acrílico e de uma câmara de alta resolução com capacidade para captura de mais de 100 frames s⁻¹, podendo chegar a 1000 frames s⁻¹. Uma ferramenta de análise e modelagem de vídeo gratuita (Tracker) construída na estrutura *Java Open Source Physics* (OSP) foi usada para determinar o deslocamento da amostra aplicado pelo servomotor nos diferentes tipos de movimentação realizadas (Linear, quadrática e cúbica). A Figura 3.13 apresenta a configuração do sistema de captação de imagens.

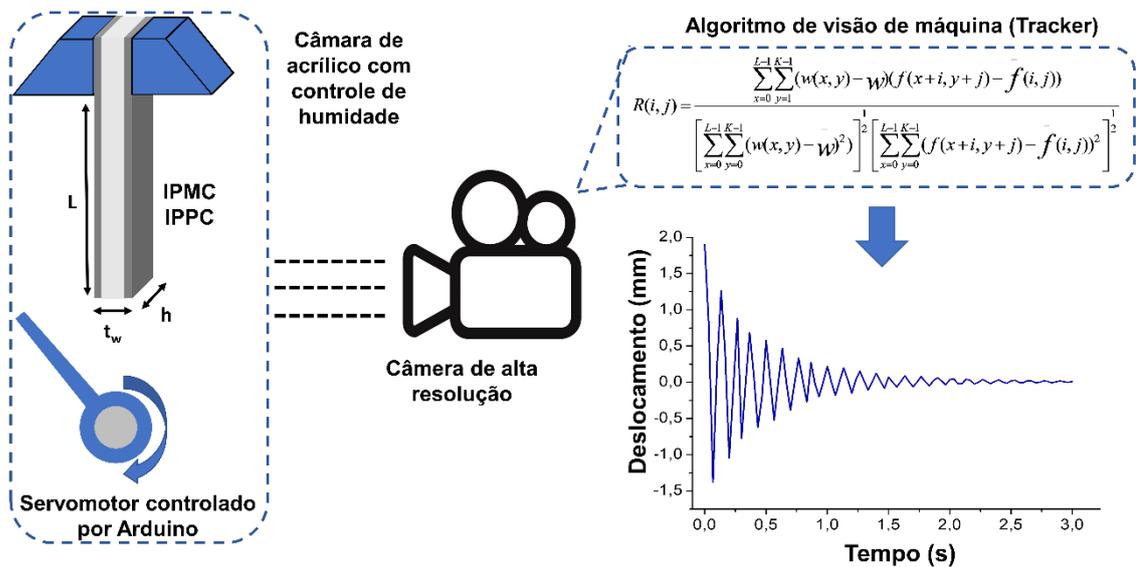


Figura 3.13 - Sistema para aquisição de imagens para obtenção do deslocamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 *Características dos materiais a serem usados como novos eletrodos*

Nesta seção são apresentados os ensaios e caracterizações realizadas nos nanocompósitos elastoméricos condutores produzidos para substituição da platina nos IPMCs.

4.1.1 *Caracterização do látex de borracha natural*

As caracterizações realizadas no látex de borracha natural previamente a sua utilização foram necessárias para a obtenção da quantidade média gerada em gramas de BN por mL de látex, viabilizando a formulação apresentada na Tabela 3.1. Neste sentido, os ensaios de conteúdo de borracha seca (DRC) e teor de sólidos totais (TSC) foram realizados com valores de 44,4% e 47,2%, respectivamente. Os valores encontrados estão dentro da faixa de 20-50% encontrada na literatura [125] para clones de *hevea brasiliensis*. Ainda, a partir da diferença entre estes resultados, pode-se retirar uma porcentagem estimada de constituintes não-borrachosos, algo em torno de 2,8%. Este valor também é satisfatório, visto que a ABNT estabelece que esta porcentagem não ultrapasse 3,5% [126].

4.1.2 *Propriedades mecânicas*

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos elastoméricos condutores foram verificadas por ensaio de tração. Na Figura 4.1 é possível observar as curvas representativas para as borrachas preparadas pela rota "A", descrita na metodologia. Em adição, a Tabela 4.1 apresenta a média dos resultados de tração após ensaio de cinco corpos de prova e também a média dos resultados de dureza.

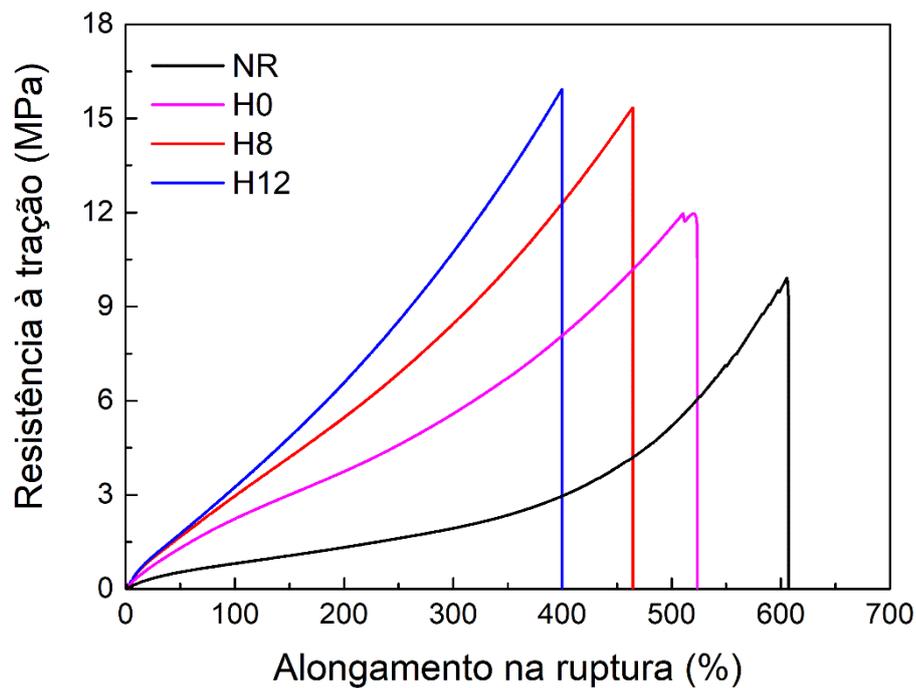


Figura 4.1 - Curvas representativas do ensaio de tensão-deformação dos nanocompósitos produzidos pela rota “A”.

Tabela 4.1 - Dados com desvio padrão retirados do ensaio de tração e do ensaio de dureza dos nanocompósitos produzidos pela rota “A”.

ID	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo a 100% de deformação (MPa)	Módulo a 300% de deformação (MPa)	Dureza (Shore A)
NR	9,49 ± 1,37	603,67 ± 30,78	0,84 ± 0,04	2,26 ± 0,16	32,8 ± 1,9
H0	11,69 ± 1,15	518,9 ± 48,66	2,10 ± 0,21	5,29 ± 0,43	42,5 ± 1,0
H8	15,39 ± 0,58	459,43 ± 11,51	2,97 ± 0,17	8,54 ± 0,40	53,2 ± 0,8
H12	15,61 ± 1,42	397,23 ± 17,78	3,31 ± 0,20	10,69 ± 0,53	55,5 ± 1,3

A partir destes resultados é possível observar um aumento sequencial no módulo, na resistência à tração e na dureza relacionado ao aumento da concentração de cargas nanométricas no composto. Ao mesmo tempo, o alongamento na ruptura diminui com a adição de cargas. Estes efeitos são previstos na literatura, visto que as cargas de reforço agem no sentido de ancorar

a rede polimérica impedindo a movimentação das cadeias [127,128]. Como resultado tem-se uma maior resistência à aplicação da deformação.

Também foram avaliadas as propriedades em tração das amostras produzidas através da rota “B”, com curvas representativas apresentadas na Figura 4.2 e dados na Tabela 4.2.

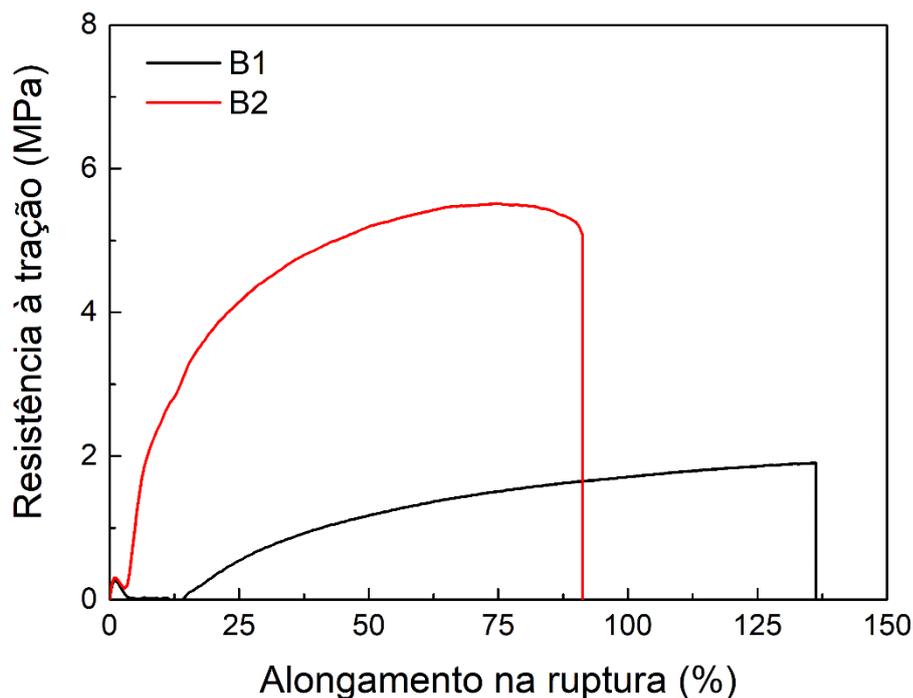


Figura 4.2 - Curvas representativas do ensaio de tensão-deformação dos nanocompósitos produzidos pela rota “B”.

Tabela 4.2 - Dados com desvio padrão retirados do ensaio de tração dos nanocompósitos produzidos pela rota “B”.

ID	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo a 100% de deformação (MPa)
B1	1,91 ± 0,23	162 ± 71,59	1,73 ± 0.06
B2	4,68 ± 0,44	109,44 ± 78,20	4,81

No ensaio de tração das amostras da rota “B” pode ser observada uma grande diferença entre o nanocompósito B1, preparado com borracha de poliisopreno sintético, e o nanocompósito B2, preparado com borracha natural. Como a concentração de cargas é a mesma, o aumento da resistência à tração

e do módulo, com conseqüente diminuição do alongamento da borracha B1 para a B2, ocorre devido a diferença de elastômero utilizado, visto que a borracha natural é geralmente mais rígida e mais resistente que a sintética [129].

Comparando os resultados entre rotas de processamento, percebe-se que ocorre grande diminuição no alongamento e na resistência à tração dos nanocompósitos da rota “B” em relação aos da rota “A”. Esse efeito ocorre devido à diferença de microestrutura dos nanocompósitos da rota “B” que não passaram por moinho de rolos para melhor incorporação dos aditivos e sistema de vulcanização às cadeias elastoméricas e homogeneização da estrutura. A rede formada pelas cargas, no caso da rota “B”, é possivelmente segregada, o que prejudica as propriedades mecânicas [130,131]. Porém, neste tipo de microestrutura a condutividade elétrica é geralmente maior, sendo esta a principal propriedade requisitada neste estudo.

4.1.3 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas dos nanocompósitos elastoméricos condutores foram avaliadas por ensaios de resistividade superficial, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria linear. Estas propriedades são importantíssimas à aplicação em eletrodos para IPMC para substituição da platina, visando a manutenção da intensidade do campo elétrico gerado entre os eletrodos para promover a movimentação iônica. Na Tabela 4.3, são apresentados os resultados de resistividade superficial e condutividade elétrica superficial obtidos com multímetro pelo método de duas pontas.

Tabela 4.3 - Resistividade e condutividade elétrica superficial dos candidatos a novos eletrodos preparados.

Amostra	Resistividade superficial (ohm)	Condutividade elétrica superficial (S cm ⁻¹)
NR, H0, H8, H12	Não foi possível medir	
B1	600	1,67E-03
B2	3000	3,33E-04

Dentre as borrachas preparadas, a medida da resistividade superficial utilizando multímetro convencional só foi possível de ser realizada nas amostras

B1 e B2, com a amostra B1 apresentando menor resistividade e maior condutividade superficial. As borrachas NR, H0, H8 e H12, preparadas pela rota "A", não apresentaram resultado neste multímetro, devido à alta resistividade superficial destes nanocompósitos e baixa resolução do equipamento. A grande diferença entre as medidas das borrachas das duas rotas distintas se dá pelo efeito de recobrimento das cargas condutoras pelo polímero isolante que ocorre na mistura no estado plastificado no processamento por moinho de rolos. Este efeito prejudica a condutividade elétrica, principalmente superficialmente, após a vulcanização e formação de uma camada polimérica homogênea na superfície [132]. Como dito anteriormente, na rota sem moinho de rolos, ou qualquer outra sem mistura no estado fundido, é formada uma rede segregada de cargas condutoras através de todo o nanocompósito, diminuindo o caminho percorrido pelos portadores de carga já que existe um caminho condutivo preferencial em um menor volume [131].

Para melhorar o entendimento das propriedades elétricas dos elastômeros condutores, o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica em gaiola de Faraday foi realizado nas amostras preparadas pelas rotas "A" e "B". Na Figura 4.3, referente as amostras da rota "A", pode ser observado que a incorporação de NTC e NF melhoraram significativamente a condutividade da borracha natural, como esperado. Na Figura 4.3a, o gráfico de Bode mostra uma resposta linear da magnitude de impedância em relação a frequência nas amostras NR e H0, com a última apresentando menores valores de impedância em todas condições devido a incorporação de NTC. Da mesma forma, as amostras H8 e H12 apresentaram impedâncias ainda menores, sendo que o NF adicionado melhorou a condutividade elétrica ocupando espaços e conectando os NTC [133,134].

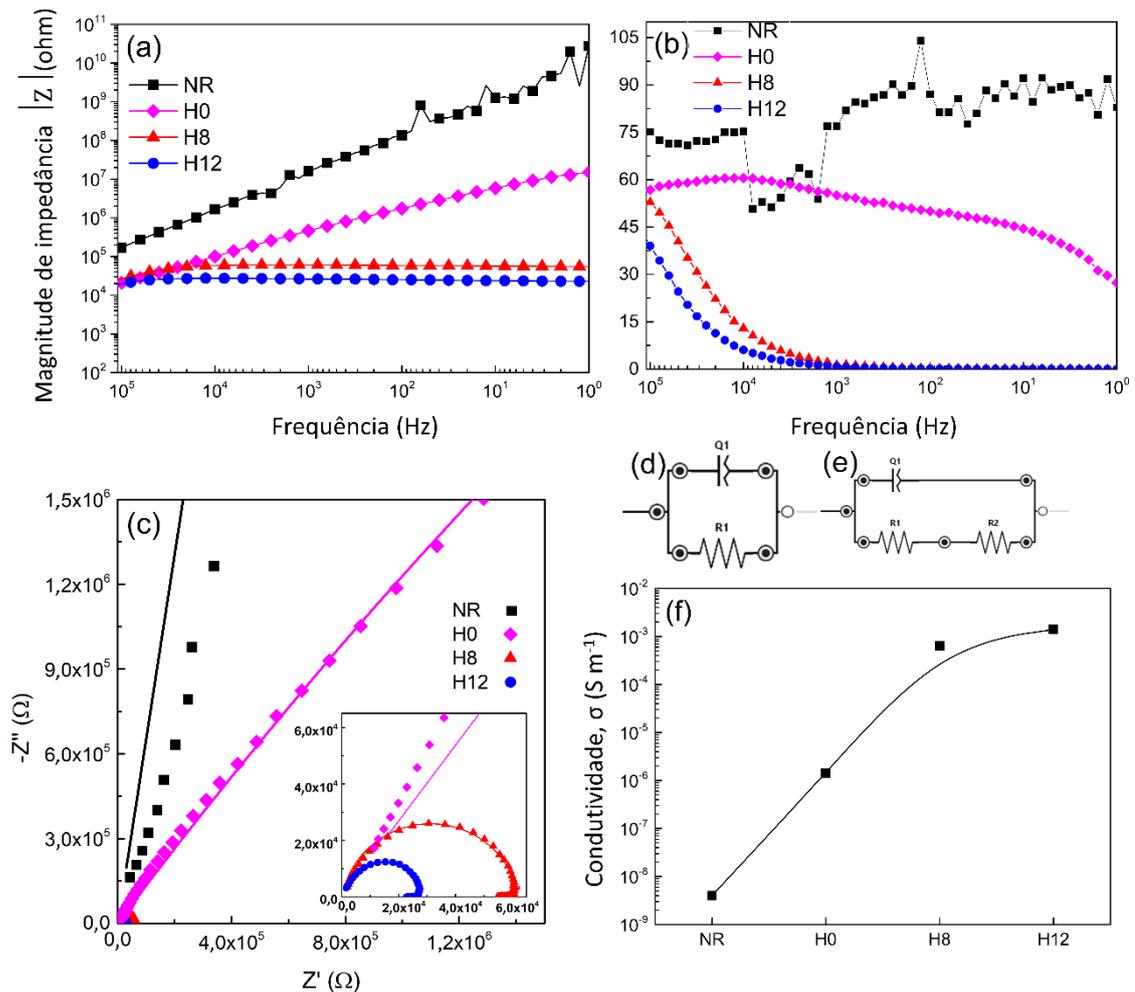


Figura 4.3 - Propriedades elétricas dos nanocompósitos produzidos pela rota “A” utilizando espectroscopia de impedância. (a) Gráfico de Bode da impedância. (B) Gráfico de Bode do ângulo de fase. (c) Gráfico de Nyquist, com os símbolos representando os dados experimentais e as linhas sólidas referentes aos dados ajustados utilizando os circuitos elétricos equivalentes. (d-e) Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os dados das amostras sem e com negro de fumo, respectivamente. (f) Condutividade elétrica dos nanocompósitos.

Nas amostras com NF, é possível visualizar que a linearidade da impedância não é mais crescente como nas amostras sem NF. Ao invés disso, entre 10^5 e 10^4 Hz a impedância destes nanocompósitos atinge um patamar, mostrando que a impedância é independente da frequência em baixas frequências e indicando a ocorrência da percolação elétrica. Este patamar também representa a predominância dos modos de transporte de carga

resistivos em relação ao comportamento capacitivo, como pode ser visto na Figura 4.3b onde o ângulo de fase se aproxima de zero nesta faixa de frequência [135]. Isso significa que a frequência é baixa o suficiente para que o transporte de elétrons tenha tempo para acontecer, resultando em mínima acumulação de carga.

Para melhorar o entendimento, as impedâncias real e imaginária destes nanocompósitos foram inseridas em um gráfico de Nyquist na Figura 4.3c. Nesta representação, semicírculos são formados quando as amostras se tornam condutivas. Também, o diâmetro interno é menor quanto menor é a resistividade das amostras. Dos resultados, tem-se que apenas as amostras H8 e H12 formaram semicírculos, representando menores impedâncias. A partir do gráfico e Nyquist, podem ser obtidas as características do circuito elétrico equivalente (CEE), o qual representa os mecanismos de transporte e acúmulo de carga dos nanocompósitos [136]. As Figura 4.3d-e, apresentam os CEE simplificados utilizados para ajustar os dados das amostras sem NF (NR e H0) e com NF (H8 e H12), respectivamente. Os elementos de circuito utilizados foram diferentes porque os dois tipos de cargas incorporadas têm diferentes métodos de transporte de elétron entre nanopartícula-polímero, nanopartícula-nanopartícula e intra-nanopartícula [136]. Nos circuitos, R_1 e R_2 representam as resistividades dos NTC e NF, respectivamente, e o elemento Q_1 é um elemento de fase constante que corresponde a capacitância não ideal promovida pelo polímero isolante do *bulk* que recobre as nanopartículas. O elemento Q foi utilizado ao invés de um capacitor devido a aparência achatada dos semi-círculos do gráfico de Nyquist, o que representa uma capacitância não ideal [137]. Os dados experimentais se ajustaram bem a estes circuitos, como pode ser observado pelas linhas sólidas no Nyquist e pela Tabela 4.4, a qual apresenta os dados ajustados aos elementos do circuito. A partir destes dados, a resistividade total (R_t) dos nanocompósitos foi calculada, utilizando a soma das resistências R_1 e R_2 em série. Com a resistividade, a condutividade (σ) da amostra pôde ser calculada de acordo com a equação (4), onde t é a espessura da amostra, s a área do eletrodo e R_t a resistividade calculada [138].

$$\sigma = \frac{t}{s \times R_t} \quad (4)$$

A Figura 4.3f apresenta a condutividade de cada nanocompósito e mostra que a incorporação de NTC melhorou a condutividade da borracha natural em três ordens de magnitude, seguida por outro aumento de três ordens com a adição de 8,0% (m/m) de NF na amostra H8. Na amostra H12, a incorporação de 12,0% (m/m) de NF aumentou suavemente a condutividade em relação a amostra H8, evidenciando que o limite de percolação está por volta ou abaixo da concentração da amostra H8.

Tabela 4.4 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os elastômeros preparados pela rota "A"

Elemento do circuito	NR	H0	H8	H12
R ₁ (Ω)	1,00E+10	2,85E+07	21114	10486
R ₂ (Ω)	-	-	41263	18172
R _t * (Ω)	1,00E+10	2,85E+07	62377	28658
Q ₁ (F s ¹⁻ⁿ)	1,58E-11	1,27E-08	2,23E-10	1,89E-10
n ₁	1	0,59	0,88	0,90
Erro* (%)	8,01	0,86	1,23	1,74

*Média dos erros de cada elemento **R_t = R₁+R₂.

Os mesmos ensaios e interpretações de espectroscopia de impedância foram utilizados nos elastômeros preparados pela rota "B", com resultados apresentados na Figura 4.4. Assim como na resistividade superficial, este experimento também demonstrou a melhor condutividade elétrica dos compostos B1 e B2 frente aos Hs, desta vez avaliando o transporte elétrico volumétrico. Na Figura 4.4a o resultado de magnitude de impedância em relação a frequência demonstra valores mais baixos em toda faixa de frequência das amostras B1 e B2 em relação a amostra H12, que obteve melhor resistividade anteriormente e usada aqui como referência. Da mesma forma, a percolação elétrica foi atingida em maiores frequências nas amostras Bs, como pode ser observado pelos maiores patamares de impedância e menores ângulos de fase, esta última propriedade apresentada na Figura 4.4b. Estes comportamentos são

refletidos pelo gráfico de Nyquist presente na Figura 4.4c, onde a amostra B1 apresentou menores impedâncias que a amostra B2 (menor diâmetro do semicírculo e menores valores de impedância real e imaginária). O circuito equivalente presente na figura foi utilizado para ajustar os dados, representados pelas linhas sólidas no Nyquist e mostrados na Tabela 4.5. Neste circuito, foi necessário a inserção de uma resistência de contato (R_1) para o melhor ajuste dos dados, devido a maior rugosidade apresentada por estas amostras preparadas por casting e sem homogeneização por moinho de rolos. A condutividade dos nanocompósitos, representada na Figura 4.4d, reforça a maior condutividade das amostras Bs, principalmente na amostra B1 que obteve valor uma ordem de grandeza maior que a amostra H12.

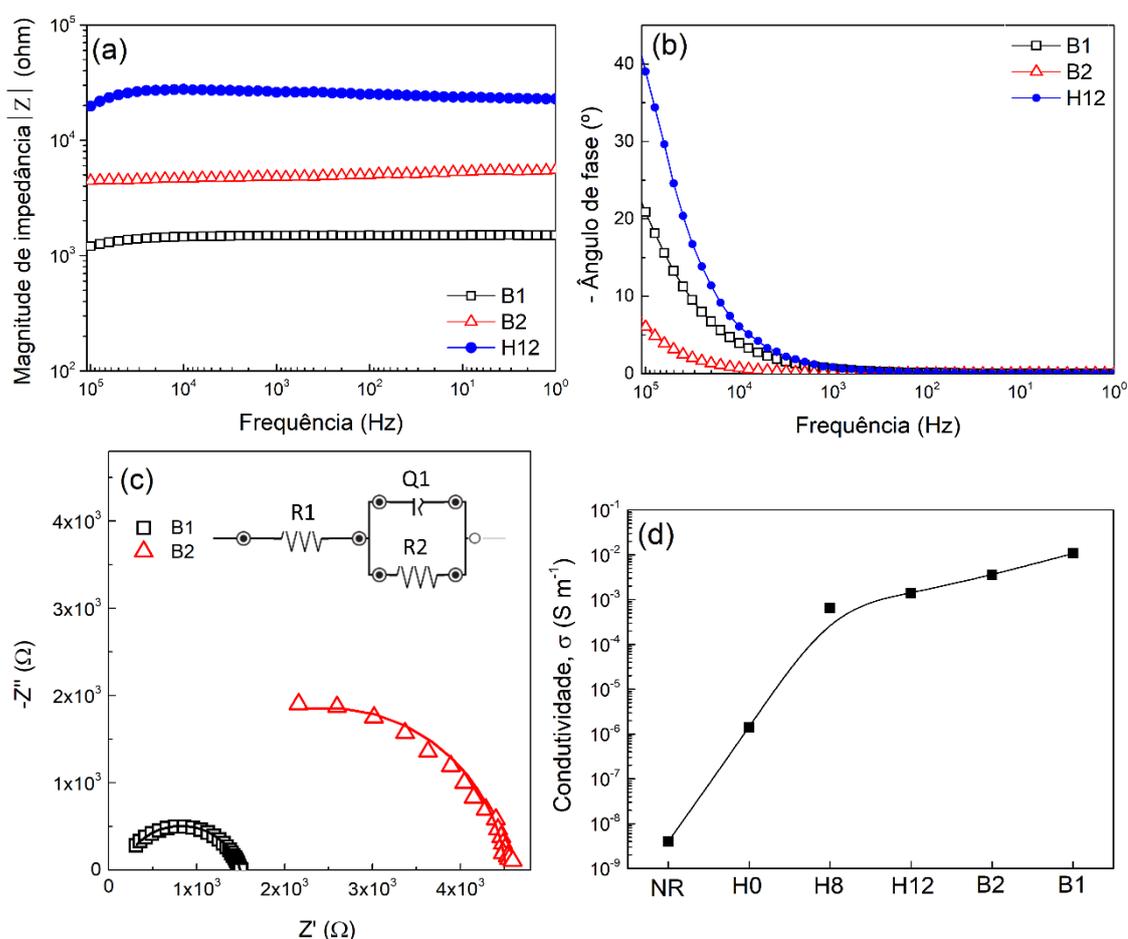


Figura 4.4 - Propriedades elétricas dos nanocompósitos elastoméricos produzidos pela rota “B” utilizando espectroscopia de impedância. (a) Gráfico de Bode da impedância. (B) Gráfico de Bode do ângulo de fase. (c) Gráfico de

Nyquist, com os símbolos representando os dados experimentais e as linhas sólidas referentes aos dados ajustados utilizando o circuito elétrico equivalente, também presente no gráfico. (f) Condutividade elétrica dos nanocompósitos elastoméricos preparados por ambas as rotas.

Tabela 4.5 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os elastômeros preparados pela rota “B”

Elemento do circuito	B1	B2
R ₁ (Ω)	151,78	423,06
R ₂ (Ω)	1342,9	4094,7
R _t ** (kΩ)	1,49	4,52
Q ₁ (nF s ¹⁻ⁿ)	6,81	0,11
n ₁	0,82	0,94
Erro* (%)	0,58	3,55

*Média dos erros de cada elemento **R_t = R₁+R₂.

Reforçando ainda mais o melhor desempenho de condutividade elétrica das amostras da rota “B” sobre as amostras da rota “A”, o resultado da voltametria linear realizada nos nanocompósitos elastoméricos e apresentado na Figura 4.5 mostra apenas os resultados das amostras B1 e B2. As amostras da rota “A” não apresentaram comportamento ôhmico nestas condições de ensaio devido à alta resistividade superficial encontrada anteriormente. Já os nanocompósitos Bs apresentaram resposta de corrente em função da variação do potencial, sendo que a amostra B1 apresentou novamente comportamento menos resistivo que a B2, com maior corrente elétrica e linearidade. Outro ponto importante é a simetria da corrente gerada por potenciais de mesmo valor, porém com sinais diferentes. Neste caso, ambas as amostras apresentaram boas simetrias, a qual é melhor visualizada no gráfico com a corrente em escala logarítmica da Figura 4.5b.

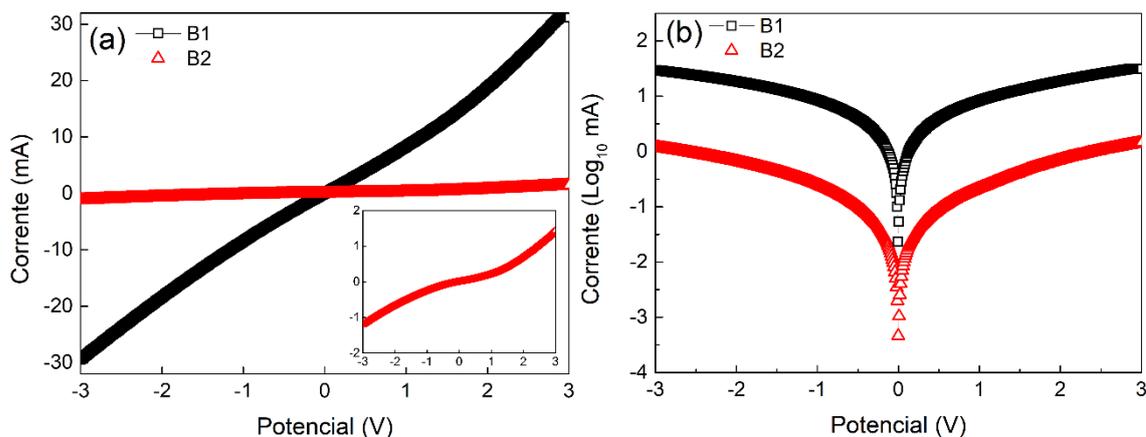


Figura 4.5 - Voltametria linear dos nanocompósitos elastoméricos. (a) Gráfico de corrente por potencial. (b) Gráfico logarítmico de corrente por potencial.

Em resumo, as propriedades elétricas dos nanocompósitos variaram em relação ao tipo de rota de processamento utilizada, à concentração de nanopartículas incorporadas e também ao tipo de borracha da formulação. Com isso, os nanocompósitos mais condutores foram selecionados para as etapas de tratamento à plasma e fabricação dos novos IPPCs, sendo estes os preparados pela rota “B” (B1 e B2).

4.1.4 Sensoriamento dos nanocompósitos elastoméricos condutores

Em razão da formulação de cargas híbridas e também das boas propriedades mecânicas e elétricas encontradas nos nanocompósitos produzidos pela rota “A”, estes foram utilizados para a realização de ensaios de sensoriamento de deformação e de absorção de solventes com instrumentações variadas. Em um primeiro ensaio, as amostras H0, H8 e H12 foram fixadas em uma máquina de ensaios universal para aplicação de deformação em tração. Vários alongamentos foram aplicados nas amostras, com subseqüentes verificações de suas propriedades elétricas por espectroscopia de impedância. A Figura 4.6a apresenta a montagem dos equipamentos utilizados para este experimento. A amostra NR não foi ensaiada por não apresentar condutividade suficiente.

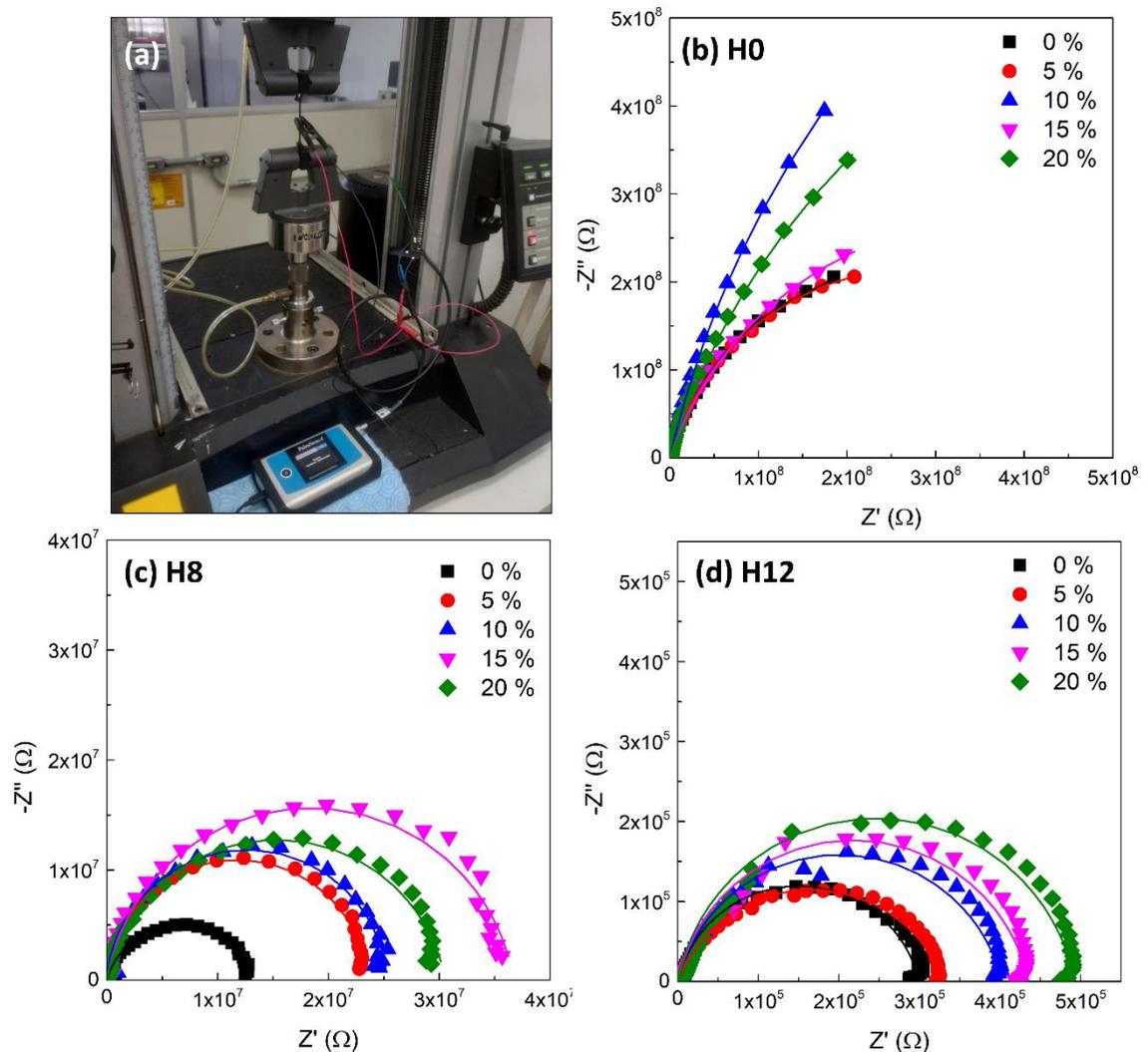


Figura 4.6 - Espectroscopia de impedância aplicada nos nanocompósitos deformados em até 20% de alongamento. (a) Fotografia da montagem do experimento utilizando uma máquina de ensaios universal e um analisador de impedância portátil. (b-d) Gráficos de Nyquist das amostras H0, H8 e H12 alongadas em degraus de 5% de deformação, respectivamente.

Nos testes iniciais, as amostras foram deformadas em até 20% de deformação em degraus de 5%, com realização de EIS em cada degrau e resultados apresentados nos gráficos de Nyquist das Figura 4.6c-Figura 4.6d para as amostras H0, H8 e H12, respectivamente. Na amostra com apenas 2,5% em peso de CNT (H0), os semicírculos não foram totalmente formados na faixa de frequência aplicada. Em adição, espera-se que a resistividade aumente com a deformação, o que não foi encontrado nesta amostra que apresentou a curva

mais resistiva sendo aquela com 10% de deformação. A amostra H8 apresentou comportamento similar, porém com apenas uma curva fora do esperado (15% mais resistiva que 20% de deformação). Por outro lado, com o aumento na concentração de negro de fumo o nanocompósito H12 apresentou uma relação linear entre resistividade e deformação, conforme esperado. Para melhorar o entendimento, os dados experimentais deste ensaio foram ajustados nos circuitos elétricos equivalentes apresentados anteriormente para estes tipos de nanocompósitos, com resultados apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância das amostras com deformação.

Elemento do circuito	H0				
	0%	5%	10%	15%	20%
$R_1 (\Omega)$	6,05E+08	5,59E+08	2,26E+09	7,47E+08	1,60E+09
$Q_1 (F s^{1-n})$	5,99E-10	5,20E-10	4,46E-10	5,77E-10	5,03E-10
n_1	0,82	0,84	0,86	0,80	0,81
Erro* (%)	0,76	0,65	0,80	1,30	1,10
Elemento do circuito	H8				
	0%	5%	10%	15%	20%
$R_1 (\Omega)$	8,81E+06	1,47E+07	1,54E+07	2,79E+07	2,80E+07
$R_2 (\Omega)$	4,25E+06	8,81E+06	9,91E+06	8,77E+06	2,55E+06
$R_t^{**} (\Omega)$	1,31E+07	2,35E+07	2,53E+07	3,67E+07	3,05E+07
$Q_1 (F s^{1-n})$	9,77E-10	3,21E-10	2,97E-10	3,18E-10	3,66E-10
n_1	0,83	0,95	0,96	0,90	0,89
Erro* (%)	2,64	0,94	1,20	2,00	2,97
Elemento do circuito	H12				
	0%	5%	10%	15%	20%
$R_1 (\Omega)$	88063	1,38E+05	2,64E+05	2,00E+05	2,57E+05
$R_2 (\Omega)$	2,11E+05	1,92E+05	1,39E+05	2,35E+05	2,35E+05
$R_t^{**} (\Omega)$	2,99E+05	3,30E+05	4,03E+05	4,35E+05	4,93E+05
$Q_1 (F s^{1-n})$	1,56E-09	4,27E-09	1,68E-09	1,42E-09	1,23E-09
n_1	0,86	0,77	0,85	0,87	0,89
Erro* (%)	1,93	1,31	1,91	2,60	2,79

*Média dos erros de cada elemento ** $R_t = R_1 + R_2$.

Com estes parâmetros elétricos encontrados, puderam ser construídos gráficos que relacionam a resistividade total (R_t) com a deformação aplicada, apresentados na Figura 4.7.

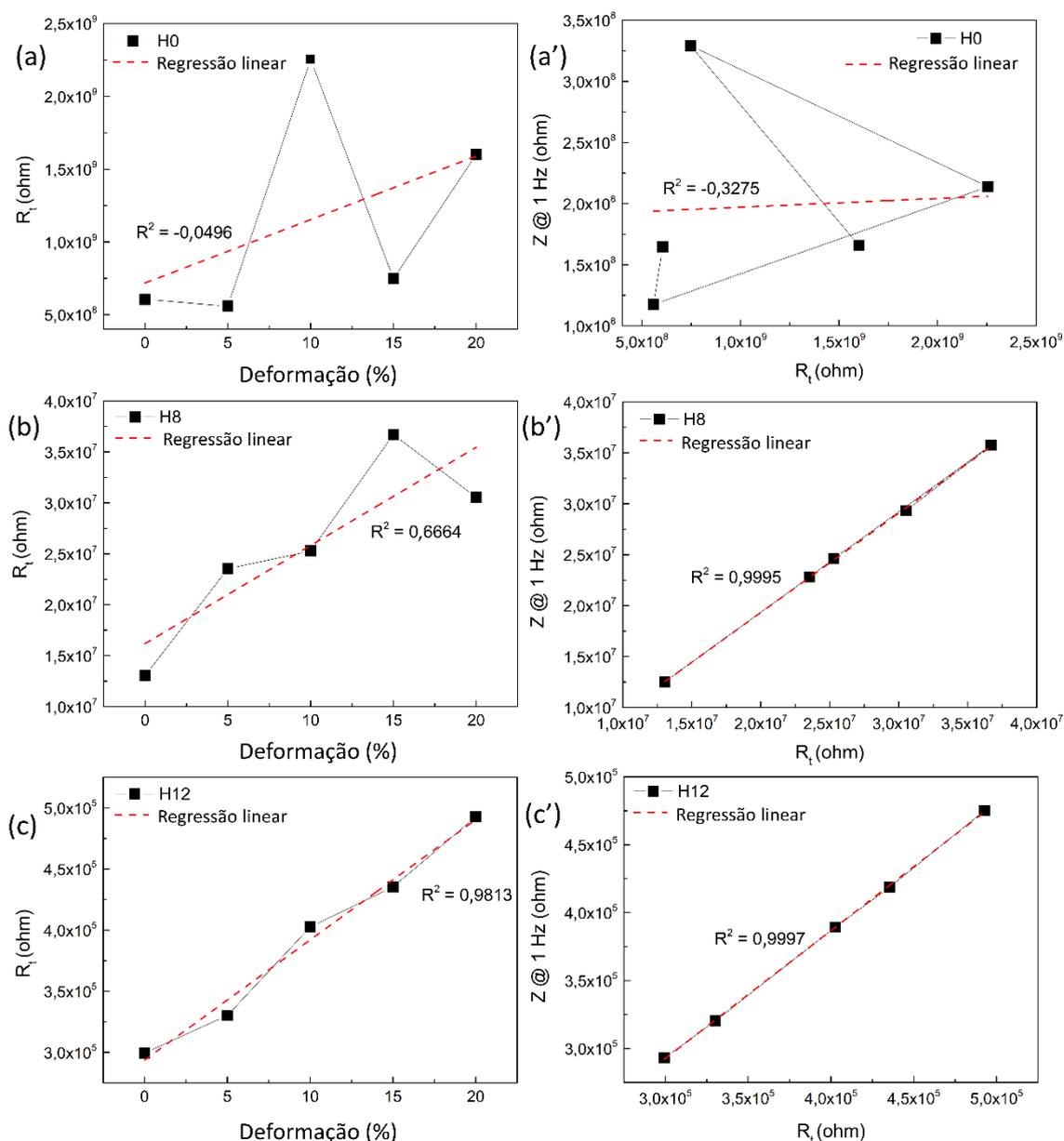


Figura 4.7 - Correlações lineares entre a resistência total (R_t), obtida pelo ajuste no circuito elétrico equivalente, e a deformação até 20% para os nanocompósitos (a) H0, (b) H8 e (c) H12. Correlações lineares entre a resistência total (R_t) e a magnitude de impedância a 1 Hz para os nanocompósitos (a') H0, (b') H8 e (c') H12 deformados em até 20%.

Na Figura 4.7 é possível confirmar o aparecimento de uma correspondência linear entre resistividade e deformação na amostra H12 com valor de coeficiente de determinação em regressão linear satisfatório ($R^2 = 0,9813$). Utilizar a magnitude de impedância também é uma forma de medição viável da

piezoresistividade, sendo uma medida retirada diretamente do equipamento sem necessidade de ajustes. Nas Figura 4.7a'-Figura 4.7c' a magnitude de impedância foi plotada contra a resistividade total (R_t), mostrando boa correlação linear entre estes parâmetros nas amostras H8 e H12. Então, nesta faixa de deformação e frequência, a medida da impedância pode ser utilizada para ensaios de piezoresistividade em amostras condutivas ao invés da resistividade total calculada, melhorando a agilidade e diminuindo o tempo de resposta do sensor. Estes resultados também demonstram a capacidade de sensibilidade à deformação em baixos alongamentos com linearidade utilizando um analisador de impedância e modulando a concentração de cargas condutoras.

A mesma avaliação de linearidade entre resistividade total e magnitude de impedância foi realizada na amostra H12 deformada em degraus até 300% de alongamento, com resultado plotado no gráfico da Figura 4.8.

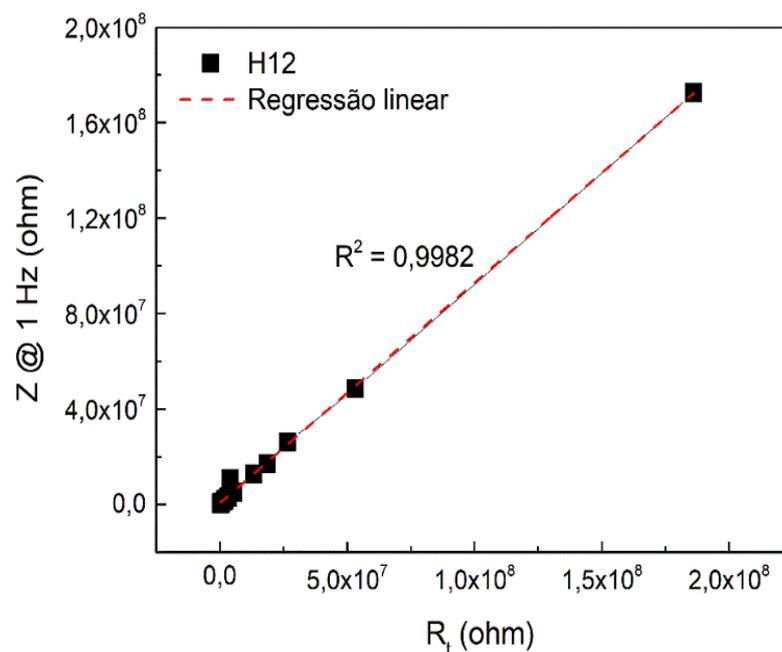


Figura 4.8 - Correlação linear entre a resistência total (R_t) e a magnitude de impedância a 1 Hz para o nanocompósito H12 deformado em até 300%.

Com a confirmação de linearidade entre estes parâmetros, na avaliação das propriedades piezoresistivas até 300% a magnitude de impedância pôde ser utilizada ao invés do cálculo da resistividade total por ajuste nos elementos de um circuito equivalente.

Utilizando os dados elétricos obtidos nos ensaios de EIS realizados nas amostras deformadas até 300%, parâmetros importantes para avaliação do sensoriamento à deformação puderam ser calculados. Na literatura, os fatores mais citados são a variação da resistividade e o *gauge factor* (GF, fator de sensibilidade elétrica à deformação em tradução livre) [139-141]. A variação de resistividade é calculada pela diferença entre as resistividades medidas na deformação específica (R_ε) e na amostra não deformada (R_0), sendo também dividida pela resistividade inicial (R_0) na maioria dos casos. O cálculo do GF segue o mesmo princípio, porém o resultado da variação da resistividade é normalizado pela divisão pelo valor de deformação específica (ε). Neste trabalho, a magnitude de impedância e a capacitância foram utilizadas para o cálculo do GF, sendo a capacitância também medida diretamente pelos ensaios de EIS. As equações 5 e 6 foram então utilizadas para a obtenção da piezo-impedância e da piezo-capacitância, respectivamente.

$$GF = \frac{\frac{\Delta Z}{Z_0}}{\varepsilon} = \frac{(Z_\varepsilon - Z_0)}{Z_0 \varepsilon} \quad (5)$$

$$GF = \frac{\frac{\Delta C}{C_0}}{\varepsilon} = \frac{(C_\varepsilon - C_0)}{C_0 \varepsilon} \quad (6)$$

onde ε é a deformação específica (%), Z_ε e C_ε são a magnitude de impedância (ohms) e a capacitância (F) em ε , nesta ordem, e Z_0 e C_0 são a magnitude de impedância e capacitância nas amostras não deformadas (iniciais), respectivamente.

Os gráficos da Figura 4.9 apresentam a piezo-impedância e a piezo-capacitância dos nanocompósitos deformados em até 300% de alongamento. Na Figura 4.9a, a variação de impedância e o GF, medidos com 1 Hz de frequência, apresentam um aumento da sensibilidade da amostra H12 na região após 200% de alongamento. Nesta região, $\Delta Z/Z_0$ aumenta de ~30 para ~600, enquanto o GF cresce de 0 para 1,96. A amostra H8 teve menor sensibilidade na mesma faixa de deformação, atingindo um valor máximo de variação de impedância de ~120. Ainda na Figura 4.9a, a ampliação da região de médias

deformações apresenta um comportamento interessante, com maior sensibilidade da amostra H0. Este efeito pode ser relacionado com a separação dos NTCs nesta faixa de alongamento, o que não ocorre nas amostras H8 e H12 devido à incorporação de negro de fumo que atua como ponte entre os NTCs, mantendo a rede percolada e condutiva.

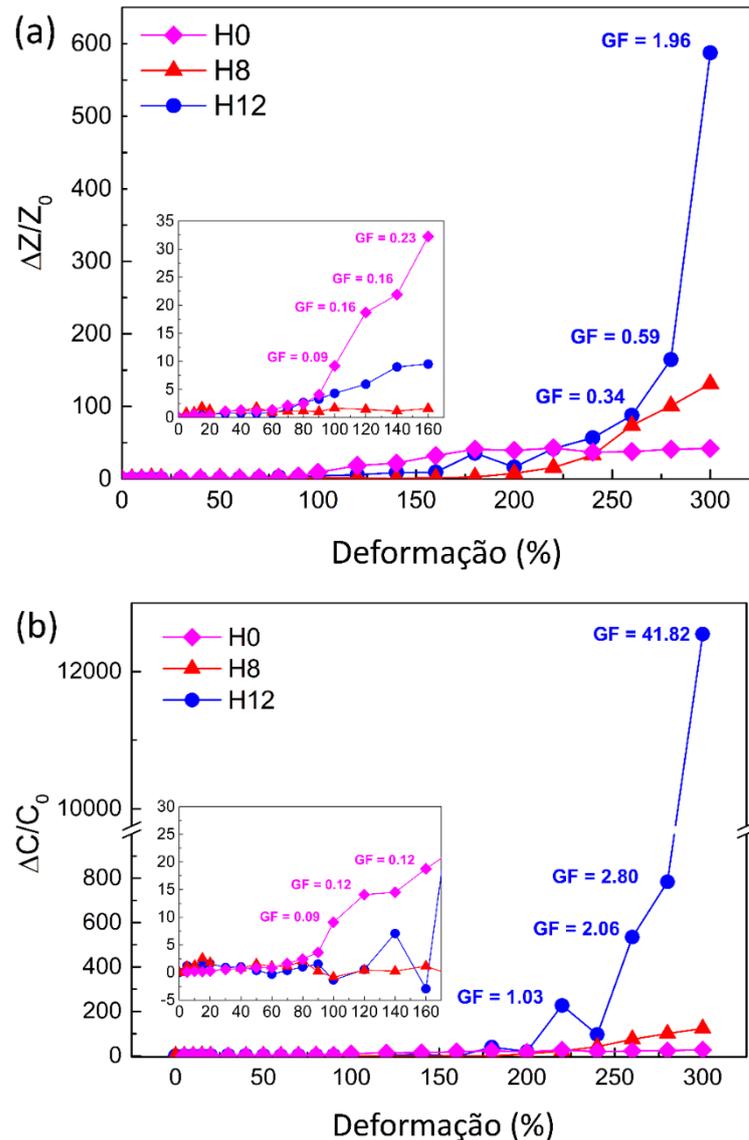


Figura 4.9 - Piezo-sensibilidade dos nanocompósitos em altas deformações. (a) Variação da magnitude de impedância com até 300% de alongamento; Gráfico interno: Ampliação da região de média deformação. (b) Variação da capacitância com até 300% de alongamento; Gráfico interno: Ampliação da região de média deformação.

A mesma sensibilidade apresentada na piezo-impedância pode ser observada no gráfico de piezo-capacitância a 10 Hz da Figura 4.9b, porém, com maiores valores de sensibilidade na região de altas deformações, alcançando um GF de 41,82 em 300% de deformação. Com isso, fica evidenciado que a capacitância é o termo da impedância que mais influencia as propriedades elétricas em altas deformações quando as distâncias entre nanopartículas são aumentadas e o acúmulo de cargas elétricas é maior que a sua capacidade e transporte. Na Figura 4.10, um diagrama esquemático é apresentado e demonstra os efeitos da movimentação, organização e separação das nanopartículas com a deformação nas propriedades resistivas e capacitivas dos nanocompósitos em relação a concentração e tipos de cargas envolvidas. Na amostra H0, a resistividade varia na faixa de médias deformações, onde os nanotubos de carbono perdem contato. Na amostra H8, os negros de fumo conectam os nanotubos de carbono durante a separação destes últimos, perdendo resistividade apenas em maiores deformações. Já a amostra H12 apresenta uma rede mais densa e condutora desde o início, com baixa capacitância e resistividade. Em altas deformações o aumento da capacitância nesta amostra é abrupto, devido ao maior número de contatos elétricos sendo desfeitos e maior acúmulo de cargas na interface polímero-carga.

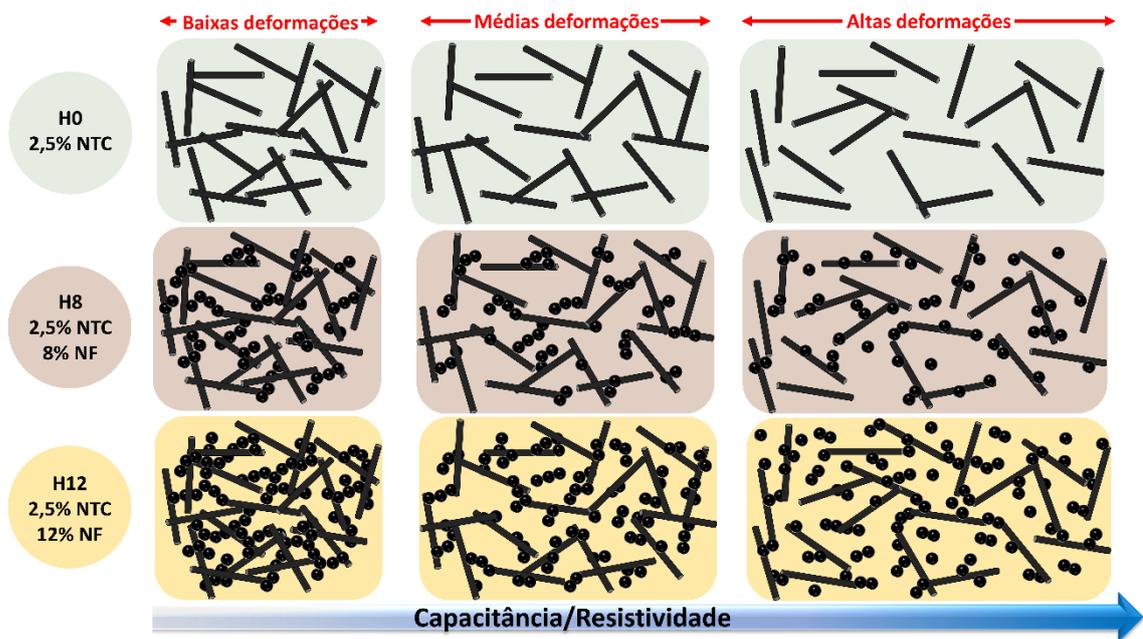


Figura 4.10 - Diagrama esquemático da morfologia dos nanocompósitos com cargas híbridas em baixas, médias e altas deformações.

Além dos ensaios de propriedades elétricas com a amostra deformada, porém estática, também foram realizados ensaios de piezo-impedância e piezo-capacitância em condições dinâmicas. Este experimento é importante para avaliação da confiabilidade e durabilidade em longos tempos de serviço, características essenciais para a área de sensores [142,143]. Para isso, foi utilizada uma máquina de ensaios servohidráulica, comumente aplicada em experimentos de fadiga, para a aplicação de ciclos de deformação nos nanocompósitos, os quais tiveram suas propriedades elétricas medidas simultaneamente por EIS. A instrumentação deste ensaio pode ser visualizada na Figura 4.11a, enquanto a Figura 4.11b apresenta a deformação aplicada e a resposta de força axial retiradas da máquina de fadiga durante os primeiros ciclos da amostra H0.

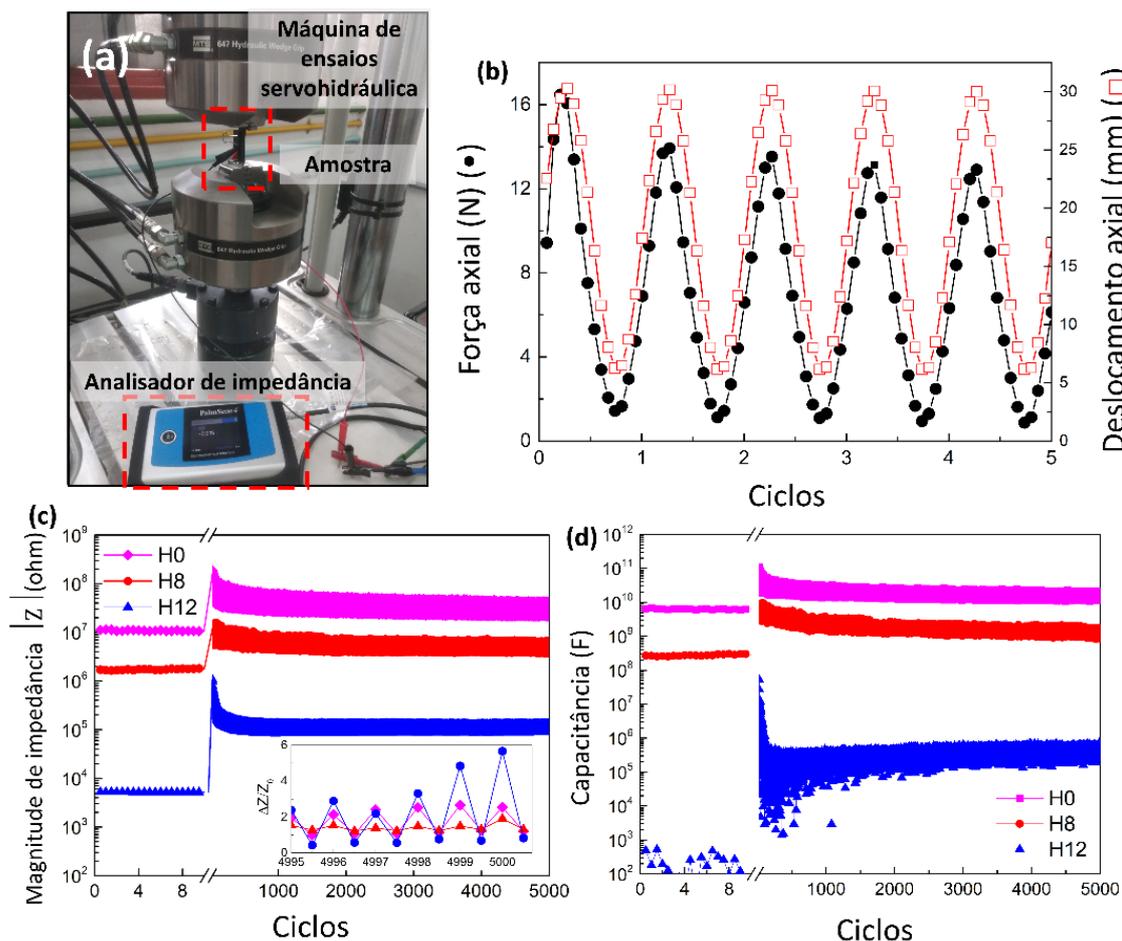


Figura 4.11 - Ensaio de piezo-sensibilidade cíclica. (a) Fotografia da montagem dos equipamentos. (b) Força axial e deslocamento obtidos pela máquina de fadiga nos primeiros cinco ciclos de deformação da amostra H0. (c) Resposta em piezo-impedância dos nanocompósitos H0, H8 e H12 durante 5000 ciclos de deformação; Gráfico interno: Variação da impedância nos ciclos finais. (d) Resposta em piezo-capacitância dos nanocompósitos H0, H8 e H12 durante 5000 ciclos de deformação.

Na Figura 4.11c pode ser visualizada a magnitude de impedância medida duas vezes em cada ciclo, uma na deformação mais baixa (20%) e outra na deformação mais alta (100%). Quando o teste é iniciado, todos nanocompósitos exibem uma grande variação na magnitude de impedância como consequência da separação das cargas condutoras. Com maior concentração de cargas e menor resistividade, a amostra H12 é mais influenciada pela deformação inicial, aumentando a impedância em duas ordens de magnitude. Entretanto, todas as

amostras recuperaram parte da impedância após os ciclos iniciais, alcançando certa estabilidade em aproximadamente 500 ciclos. Apesar de perder mais condutividade que os outros nanocompósitos, a amostra H12 continuou a apresentar melhor sensibilidade em piezo-impedância durante todos os ciclos, como pode ser visto na ampliação da Figura 4.11c.

Na Figura 4.11d, a capacitância obtida do analisador de impedância no teste dinâmico é apresentada e explica o maior aumento de impedância da amostra H12, sendo a capacitância parte da magnitude de impedância. Quando os primeiros ciclos são aplicados, a capacitância aumenta rapidamente, em consequência da destruição da rede percolada. Este efeito é mais pronunciável na amostra H12, porque este nanocompósito tem uma maior concentração de cargas e, conseqüentemente, mais conexões entre cargas para serem desconectadas, aumentando a capacitância. Da mesma forma que na impedância, a capacitância também alcança um comportamento estável após certo número de ciclos, porém levando mais tempo. Portanto, para a sensibilidade à deformação por longos períodos, a medida direta da impedância ou da capacitância em nanocompósitos elastoméricos com cargas híbridas é promissora, necessitando apenas de alguns pré-ciclos de deformação antes do monitoramento real.

Outra possibilidade de utilização dos nanocompósitos elastoméricos condutores como sensores é avaliando as mudanças de suas propriedades elétricas na presença de solventes orgânicos. A borracha natural é comumente solubilizada em tolueno, devido à proximidade dos parâmetros de solubilidade entre estes dois materiais [144-145]. Entretanto, quando vulcanizada, a borracha natural incha ao invés de solubilizar, com as ligações cruzadas mantendo as cadeias poliméricas unidas enquanto o solvente é absorvido. Para observar a variação das propriedades elétricas na presença de um solvente orgânico, os nanocompósitos em contato com o analisador de impedância foram imersos em tolueno e o ensaio de espectroscopia foi realizado com frequência fixa e varredura no tempo para medição da piezo-impedância e a da piezo-capacitância. As fotografias das Figura 4.12a e Figura 4.12b apresentam a montagem do experimento e sua execução, nesta ordem.

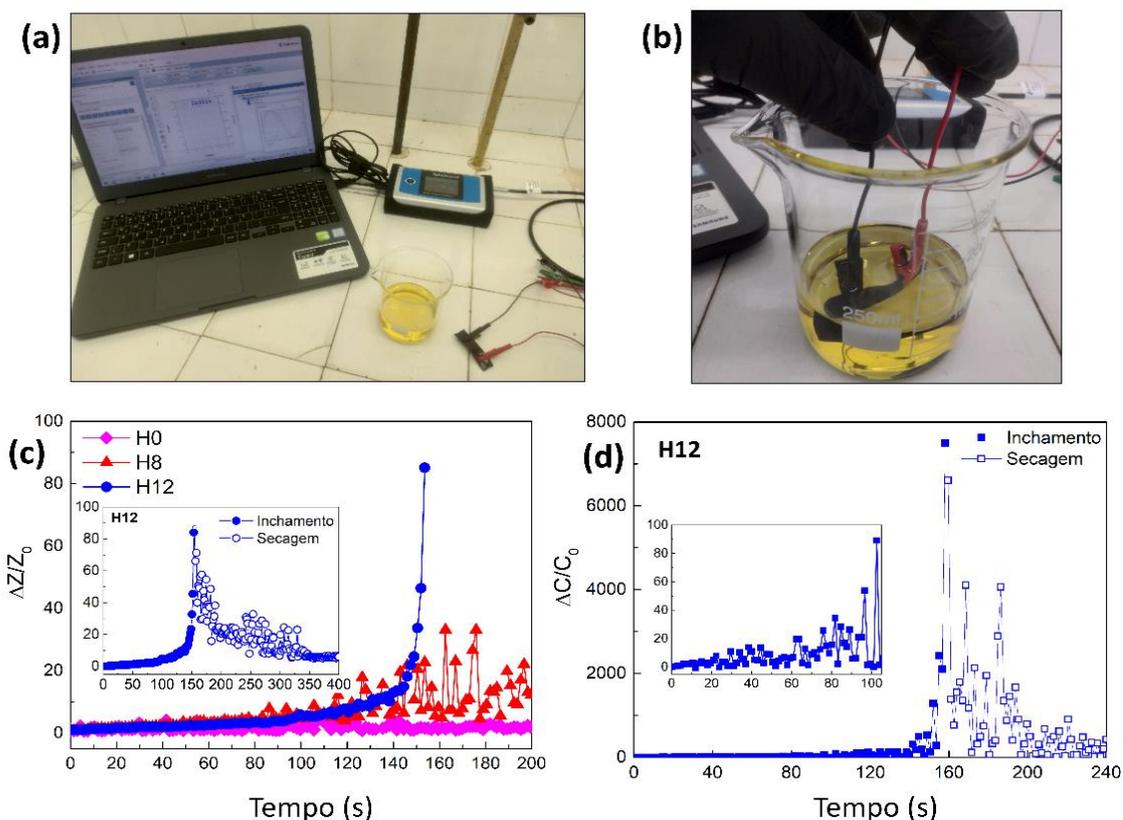


Figura 4.12 - Ensaio de sensibilidade a solventes. (a) Fotografia da montagem dos equipamentos. (b) Fotografia da amostra imersa em tolueno. (c) Variação da impedância com o tempo de imersão; Gráfico interno: Sensibilidade no inchamento e na secagem para a amostra H12. (d) Variação da capacitância com o tempo de imersão para a amostra H12; Gráfico interno: Ampliação da região com $\Delta C/C_0$ próximo a 80.

Analisando os resultados, apenas a amostra H12 apresentou resposta satisfatória, com um aumento exponencial na variação da magnitude de impedância após 140 segundos, como pode ser visto na Figura 4.12c. Os nanocompósitos H8 e H0 mostraram respostas ruidosas e nenhuma resposta, respectivamente. Em adição ao ensaio de inchamento, o comportamento na secagem após retirada da amostra H12 da imersão e aplicação de ar quente foi avaliado para verificar a possibilidade de novos ciclos de sensoriamento, com resultado apresentado no quadro interno da Figura 4.12c. A resposta na secagem foi mais ruidosa e demorada que a do inchamento, porém alcançou valores próximos a impedância inicial em 200 segundos. O aumento da

impedância com o inchamento na amostra H12 é relacionado com a separação das nanopartículas condutoras com a expansão volumétrica da amostra, o que aumenta a resistividade. Ao mesmo tempo, a capacitância é drasticamente influenciada por essa expansão, com a separação das cargas e também com a absorção de um material orgânico isolante que aumenta a capacidade de acúmulo de cargas. Para evidenciar esta última colocação, a Figura 4.12d foi construída mostrando a variação da capacitância contra o tempo durante o inchamento em tolueno e secagem em ar para a amostra H12. O mesmo comportamento apresentado pela variação de impedância pôde ser visto na variação de capacitância, com um aumento exponencial após 140 s durante o inchamento e uma resposta mais ruidosa e lenta durante a secagem. Entretanto, a magnitude de $\Delta C/C_0$ alcançou valores muito maiores que $\Delta Z/Z_0$, com máximos por volta de 8000 ao invés de 80 para as medidas de impedância. Para destacar este potencial, o gráfico interno da Figura 4.12d apresenta uma amplificação da região onde $\Delta C/C_0$ está com valores próximos de 80. Este detalhamento evidencia a superioridade de utilização da piezo-capacitância ao invés da piezo-impedância em sensoriamento de solventes mostrando que, com o mesmo nível de sensibilidade de 80, a variação de capacitância pôde ser detectada com menores tempos de resposta (~102 s) em consequência do maior acúmulo de carga devido ao solvente absorvido.

Após a realização destes ensaios, foi constatada a necessidade de boa condutividade elétrica nos nanocompósitos elastoméricos condutores para a atuação em sensores, com a amostra H12, mais condutiva, obtendo melhores resultados. Também foi observada a importância da incorporação de cargas híbridas na composição para melhoria da sensibilidade a deformação, sendo elas responsáveis pela sustentação da rede percolada. Por fim, os ensaios sensoriais, principalmente o de sensibilidade à solventes, demonstraram a importância de utilizar o melhor parâmetro retirado do ensaio de EIS, o qual dependerá do tipo de aplicação.

4.2 Avaliação do tratamento a plasma

O tratamento de plasma com ar atmosférico foi realizado em amostras de Nafion e nas amostras dos nanocompósitos elastoméricos condutores B1 e B2 após vulcanização. Nesta seção estão apresentados os resultados referentes as alterações química, morfológica e topográfica das superfícies dos filmes antes e após o tratamento em tempos diferentes. Em adição, o efeito do tratamento nas propriedades hidrofílicas, de absorção de água e eletroquímicas foram obtidos por ensaios específicos.

4.2.1 Efeitos do tratamento de plasma na superfície do Nafion

4.2.1.1. Avaliação topográfica das superfícies tratadas

Para visualização da morfologia superficial antes e após o tratamento por plasma, foram realizados os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Na Figura 4.13, estão presentes as micrografias de MEV da superfície das amostras de Nafion puro, tratado por plasma em 2,5 minutos e tratado em 5,0 minutos, com duas ampliações distintas (100 μm e 10 μm de escala).

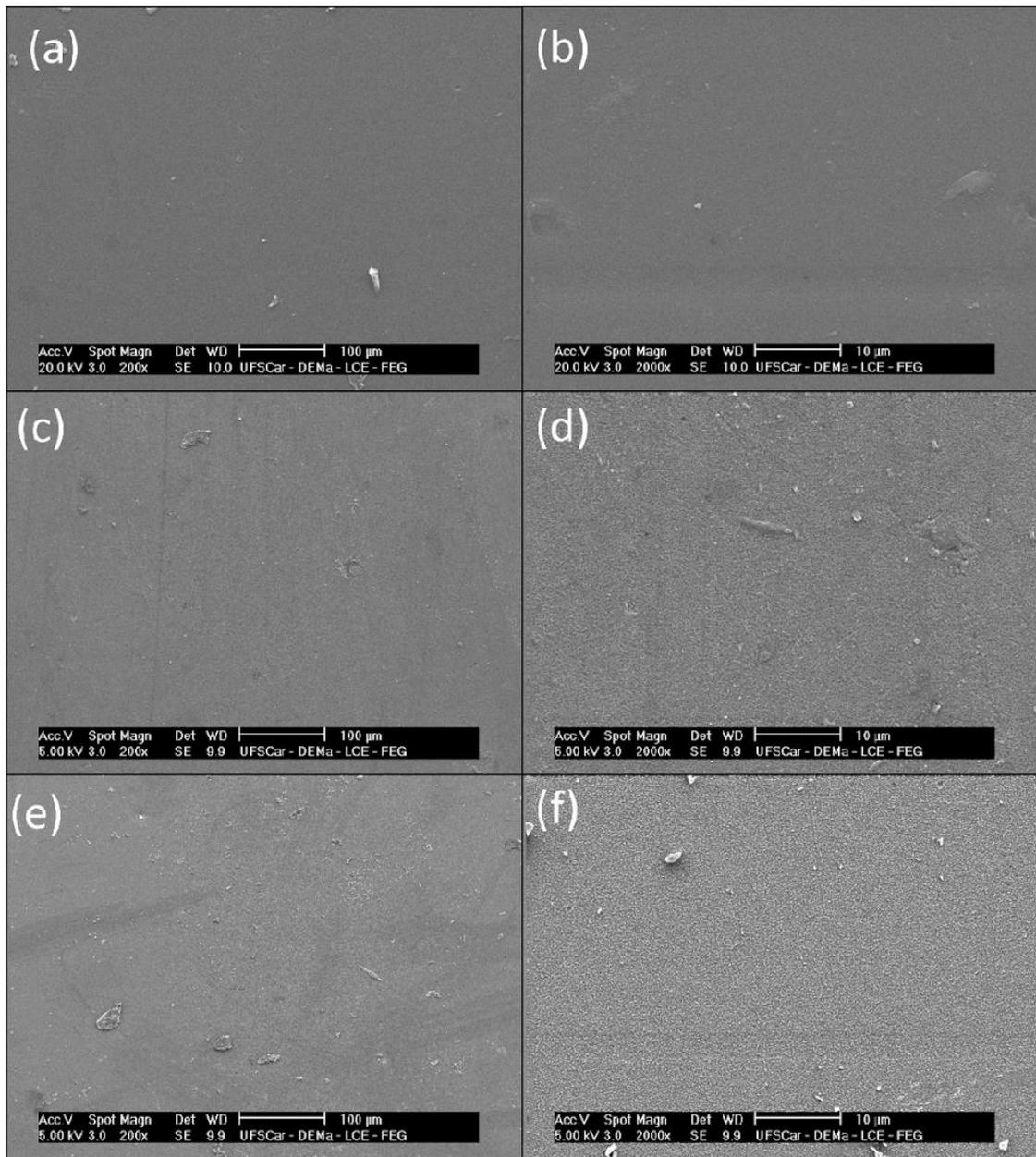


Figura 4.13 - Micrografias de MEV das amostras de (a,b) Nafion sem tratamento e Nafion tratado por plasma de ar atmosférico por (c,d) 2,5 e (e,f) 5,0 minutos.

Pelas imagens ampliadas em 200x (Figura 4.13a, 4.13c e 4.13e), é possível observar uma diminuição do aspecto liso referente à amostra de Nafion sem tratamento após o tratamento, com aparição de uma textura por grande parte da superfície das amostras tratadas. Nesta escala não é possível confirmar uma homogeneidade total do processo por ainda aparecer algumas áreas mais lisas que outras, principalmente na amostra N5,0. Entretanto, ao analisar o processo

com maiores ampliações (2000x), uma estrutura rugosa e homogênea é capaz de ser visualizada nas amostras N2,5 e N5,0, enquanto a amostra N0 continua com o aspecto liso. Estas imagens confirmam o efeito de *etching* do tratamento por plasma, o qual causa erosão superficial nas amostras aumentando a rugosidade. Em adição, pelas micrografias é possível afirmar que o tratamento realizado por 5,0 minutos garantiu mais áreas com aumento de rugosidade que na amostra N2,5, além de fornecer também picos com alturas maiores visto a maior claridade da Figura 4.13f.

Apesar dos bons resultados de MEV, esta análise foi limitada a inspeção da morfologia em níveis micrométricos. Contudo, a literatura mostra que o tratamento de plasma atua principalmente na estrutura nanométrica da superfície, com o efeito de *etching* sendo realizado em escala atômica e molecular [146,147]. Sendo assim, análises de AFM foram realizadas e estão apresentadas na Figura 4.14.

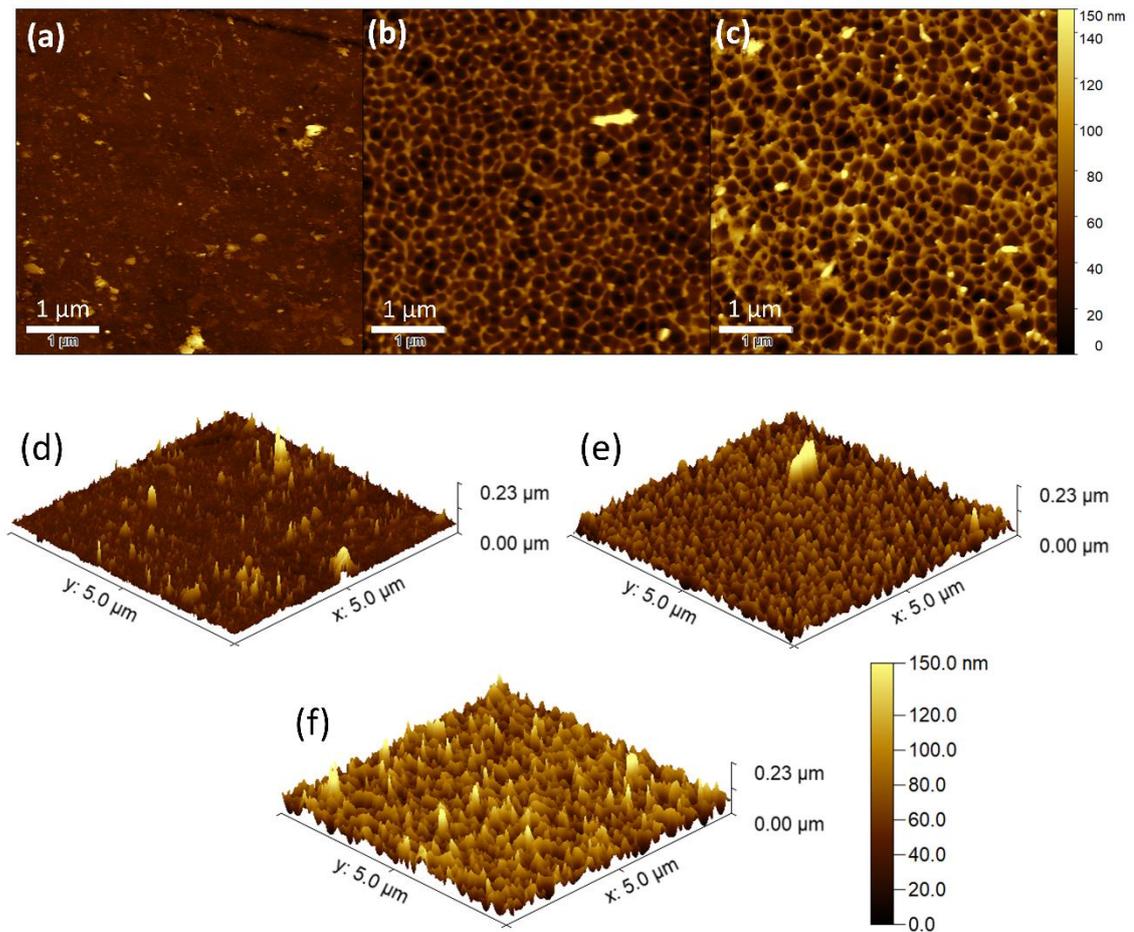


Figura 4.14 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) das amostras de Nafion. Imagens 2D e 3D das amostras de (a,d) Nafion sem tratamento e Nafion tratado por plasma de ar atmosférico por (b,e) 2,5 e (c,f) 5,0 minutos

Nas imagens pode-se observar um aumento na nanorugosidade superficial após o tratamento de plasma com ar atmosférico em ambos os tempos utilizados. Essa estrutura pode ser vista em 2D como uma malha com vales, em certo grau, circulares. Com o aumento do tempo de tratamento, estes vales parecem aumentar seu diâmetro, o que pode ser visualizado também como a diminuição do número de vales totais entre a amostra N2,5 e N5,0. Outro efeito visível é o aumento da claridade das paredes desta malha com o tratamento realizado em tempos mais longos, o que significa a obtenção de picos com maior altura.

Através das representações 3D, também consegue-se visualizar o formato destas malhas, as quais apresentam estruturas próximas a triângulos ou

pirâmides. Uma observação importante é a de que o maior tempo de tratamento ocasionou a aparição de formas mais pontiagudas na superfície. Isto está diretamente relacionado com o maior *etching* causado pelo maior tempo de exposição, o qual modifica áreas laterais que antes não estavam acessíveis por não existir picos e vales.

Com as imagens e ajuda do *software* livre Gwyddion foi possível calcular alguns valores e parâmetros de rugosidade, os quais estão apresentados na Tabela 4.7. Por esta tabela é possível observar que os valores de rugosidade aritmética média aumentam cerca de dez vezes com o tratamento a plasma, indo de 2,57 nm na amostra pura para 25,28 nm na amostra N2,5. Concomitantemente, o aumento dos picos e vales é visível com o tratamento, com altura máxima de pico variando de 62,65 nm para 101,80 nm e profundidade máxima de vale indo de 18,26 nm para 73,30 nm. Em relação ao maior tempo de exposição, uma diminuição da rugosidade ocorre, provavelmente devido a um menor número total de picos como apresentado anteriormente. Entretanto, a altura máxima de picos aumenta com o tratamento, o que pode ser benéfico para um maior ancoramento mecânico interfacial para melhoria da adesão entre dois substratos.

Tabela 4.7 - Valores de rugosidade das amostras de Nafion pura e tratadas por plasma retirados das imagens de AFM.

Parâmetros de rugosidade (nm)	N0	N2,5	N5,0
Rugosidade aritmética média (Ra)	2,57	25,58	22,20
Valor quadrático médio (rugosidade RMS)	3,99	30,98	27,16
Altura máxima de pico	62,65	101,80	169,40
Profundidade máxima de vale (<i>pit</i>)	18,26	73,30	57,00

4.2.1.2. Avaliação da alteração química e estrutural com o plasma

Em adição às análises morfológicas da superfície foram realizados também os ensaios de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) nas amostras de Nafion antes e após o tratamento por plasma. Estes ensaios

fornecem informações sobre a modificação da estrutura química superficial que ocorreu com o tratamento.

Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 4.15, se encontram as curvas de absorvância do Nafion sem tratamento e dos Nafions tratados por plasma de ar atmosférico por 2,5 e 5,0 minutos. A primeira observação realizada é de que os principais picos com comprimentos de onda maiores que 900 cm^{-1} sofreram uma diminuição em sua intensidade com ambos os tratamentos de plasma. Estes picos podem ser indexados tanto as ligações da cadeia principal, quanto da cadeia lateral da estrutura do Nafion ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S}\cdot\text{C}_2\text{F}_4$), a qual pode ser vista na Figura 2.1.

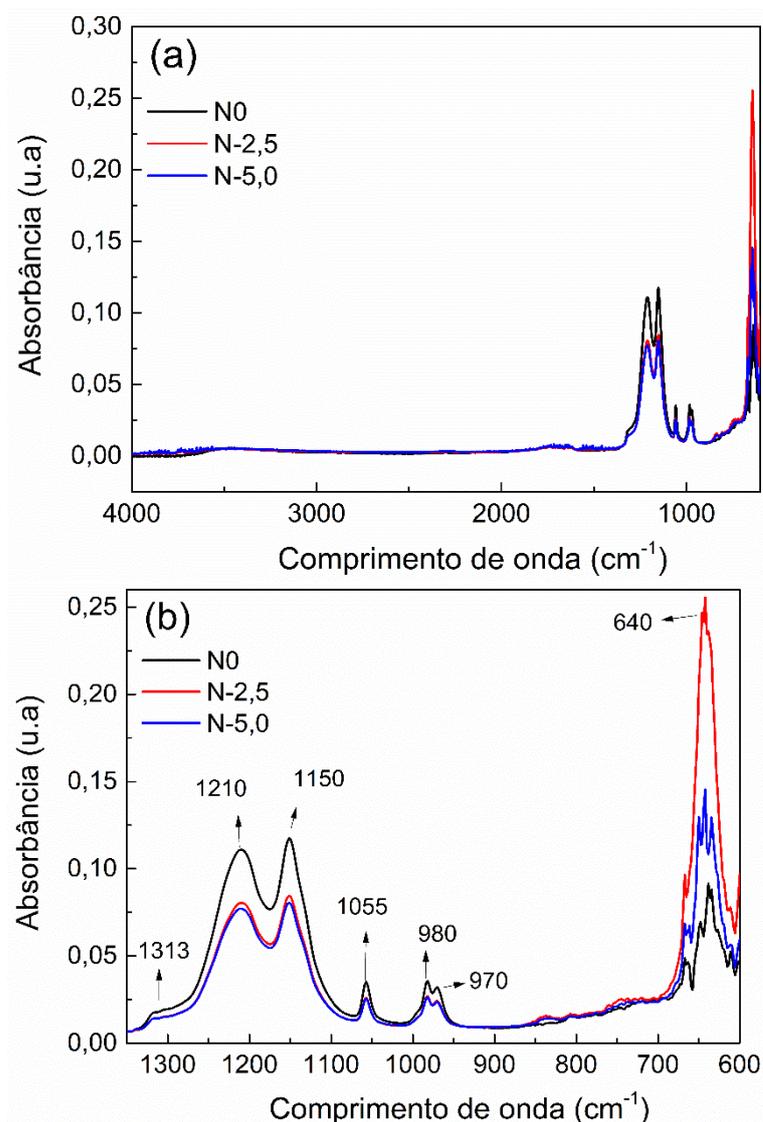


Figura 4.15 - Resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de Nafion antes e após tratamentos de plasma. (a) Espectro total e (b) ampliação da região com comprimentos de onda entre 1350 e 600 cm^{-1} .

Analisando esta região com comprimentos de onda maiores que 900 cm^{-1} , observa-se uma redução na absorvância dos picos referentes as ligações carbono-flúor. Ambos os movimentos de estiramento assimétrico e simétrico da ligação $-\text{CF}_2-$, atribuído aos comprimentos de onda de 1210 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , respectivamente, e do estiramento da ligação $-\text{CF}_3$, atribuído em 1313 cm^{-1} , diminuem a intensidade com o tratamento de plasma [148,149]. Este último pico apresenta certo deslocamento em relação a literatura, que aponta esta posição

por volta de 1305 cm^{-1} . Como o pico não está bem definido, pode estar ocorrendo sobreposição com a região com máximo por volta de 1210 cm^{-1} , deslocando a medida. Também houve redução nos picos referentes às ligações da cadeia lateral após o tratamento. O sinal duplo presente em 980 e 970 cm^{-1} é atribuído na literatura ao estiramento simétrico da ligação -COC- [149]. Já o pico em 1055 cm^{-1} é referente à vibração simétrica da ligação -SO_3 . Avaliando todos os picos desta região, observa-se uma diminuição geral da intensidade das vibrações das ligações referentes a estrutura química do Nafion tanto da cadeia principal quanto da cadeia lateral. Este efeito pode estar indicando uma menor quantidade destas ligações na superfície, com a retirada de átomos por degradação, ou menor vibração das mesmas devido à um possível processo de reorganização promovido pelo aquecimento do tratamento de plasma [150].

Diferentemente do comportamento anterior, o pico presente no espectro na região por volta de 640 cm^{-1} apresenta um grande aumento com o tratamento de plasma, principalmente quando realizado com menor tempo. A baixa resolução desta região está ligada a possíveis interferências do cristal de germânio utilizado no equipamento, o qual começa a apresentar interações em comprimentos de onda abaixo de 657 cm^{-1} . Entretanto, é possível avaliar a presença de bandas importantes devido à alta intensidade de absorvância. Estas bandas no Nafion ainda são motivos de estudos e debates na literatura e alguns autores atribuem essa região à cristalinidade do politetrafluoroetileno (PTFE) [146].

Em estudo recente, Kollath e K. Karan [152] realizaram análises de FTIR em Nafion com temperatura controlada, encontrando um aumento das bandas nesta região com o aumento da temperatura. Este efeito foi comprovado como reversível, com a diminuição do pico após diminuição da temperatura até a ambiente. Neste artigo os autores consideram duas possíveis interpretações para o aumento desta banda entre 615 e 655 cm^{-1} , sendo uma referente à vibração de dobramento (*wagging* - balanço) do grupo CF_2 e outra referente a defeitos cristalinos de reversão de hélice na estrutura conformacional das cadeias de PTFE [153]. Outra importante constatação é a de que o aumento desta banda se torna exponencial em temperaturas por volta de $110\text{ }^\circ\text{C}$, referente

a relaxação alfa (α -relaxation) do Nafion onde ocorre a relaxação dos aglomerados iônicos [152]. Como conclusão, os autores afirmam que o aumento da banda é referente a maior mobilidade de longo alcance da cadeia principal de PTFE do Nafion devido a reorganização estrutural, somada a contribuição da vibração CF_2 da fase amorfa e também à relaxação dos aglomerados iônicos que seguem a reorientação da cadeia principal.

No presente estudo, é sabido que o tratamento por plasma aplicado também fornece aos filmes um aumento da temperatura, principalmente na superfície, a qual pode ultrapassar os 110 °C da relaxação alfa do Nafion. Entretanto, os ensaios foram realizados após o resfriamento da amostra. Com isso, a hipótese de que o aumento do pico se deve a modificação da cadeia lateral, como por exemplo por cisão, ganha força visto que na análise do espectro total temos sensíveis diminuições nas vibrações dos grupos SO_3 , COC , e CF_3 , além dos CF_2 também presentes. Com a possível degradação da cadeia lateral, temos que o Nafion se torna mais semelhante ao PTFE, aumentando sua capacidade de organização e diminuindo a formação de aglomerados iônicos. Este efeito também foi encontrado em análises de FTIR de Bae *et al.* [149] que realizou vários tipos de tratamento de plasma com argônio. Com referência à diferença de absorvância da banda de 640 cm^{-1} entre as amostras N2,5 e N5,0, tem-se que o menor tempo em temperaturas acima da relaxação alfa na amostra N2,5 promoveu menor tempo para reorganização da estrutura de PTFE, com maior absorvância devido à maior presença de fase amorfa e defeitos de conformação.

Como conclusão da análise de FTIR, tem-se então que o tratamento a plasma modificou a estrutura química da superfície com a possível cisão da cadeia lateral, o que levou a uma maior organização da estrutura de CF_2 da cadeia principal e uma menor formação de aglomerados iônicos na superfície da membrana.

Para melhorar o entendimento a análise de XPS foi realizada, a qual fornece uma melhor compreensão da composição atômica e dos grupos moleculares presentes na superfície da amostra. Na Figura 4.16 é apresentado

o espectro de XPS completo das amostras de Nafion sem tratamento e com tratamento de plasma por 5,0 minutos.

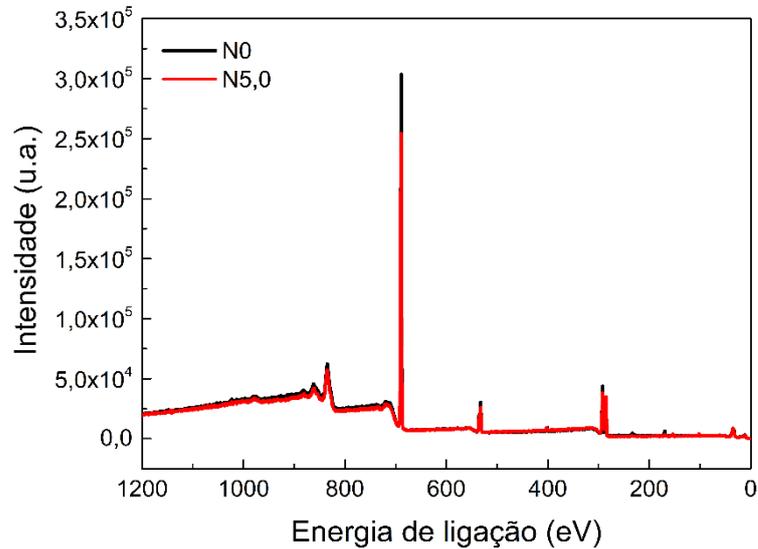


Figura 4.16 - Espectro XPS completo das amostras de Nafion com e sem tratamento de plasma.

Neste gráfico, alguns picos referentes a elementos presentes na estrutura atômica do Nafion podem ser visualizados, porém sem maior detalhamento. Por isso, as principais regiões onde estes picos foram observados foram analisadas em alta-resolução, segundo os níveis de energia das ligações atômicas encontradas nas camadas C1s, F1s, O1s e S2p, conforme mostra os espectros apresentados na Figura 4.17.

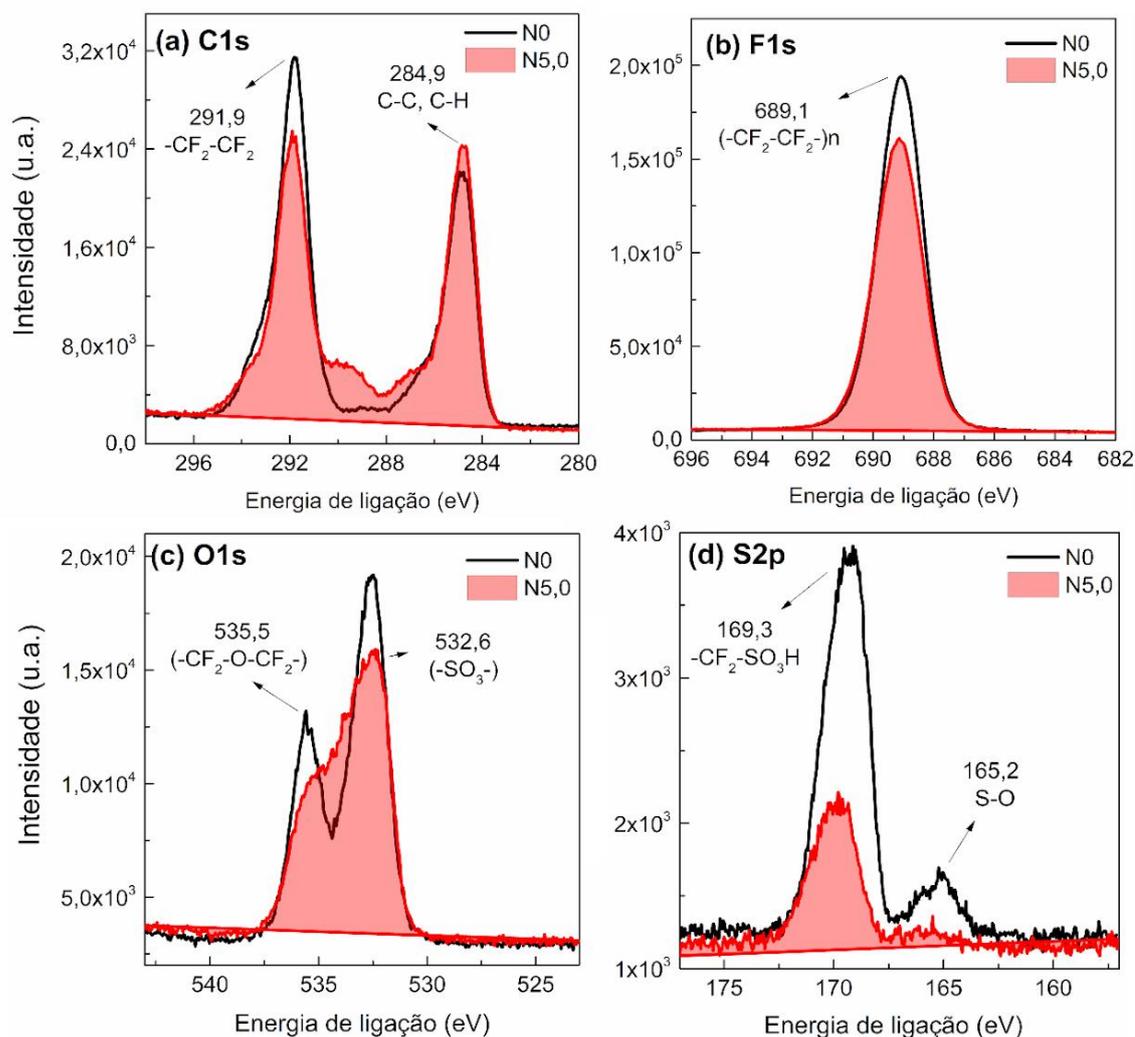


Figura 4.17 - Espectros de XPS de alta-resolução referentes aos níveis atômicos (a) C1s, (b) F1s, (c) O1s e (d) S2p.

Comparando os espectros das amostras de Nafion não tratada em relação a amostra tratada por plasma, pode-se observar após o tratamento uma diminuição de intensidade em todos os espectros medidos. Na camada C1s, o pico em 291,9 eV, indexado às ligações $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ da cadeia principal ou da cadeia lateral, apresenta uma diminuição após a modificação, enquanto o pico com energia de ligação de 284,9 eV, atribuído as ligações C-C ou C-H, apresenta um ligeiro aumento [154,155]. Em concordância, no espectro da camada F1s (689,1 eV) observa-se uma diminuição da intensidade referente a unidade repetitiva de $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ da cadeia principal [156,157]. Considerando as duas interpretações, pode-se dizer que tanto a cadeia principal quanto a cadeia lateral

tiveram diminuição na concentração de ligações CF_2 e um pequeno aumento nas ligações C-C e C-H, o que indica a abstração de flúor pelo tratamento por plasma. A comparação direta de espectros de camadas individuais de duas amostras diferentes nem sempre é recomendável por estar sujeita a erros operacionais e não considerar o espectro total da análise, podendo causar variações nas intensidades reais. Entretanto, esta análise pôde ser comprovada com o cálculo da composição atômica de toda superfície atingida, realizado utilizando o espectro de XPS completo e com dados apresentados na Tabela 4.8. A composição atômica mostra uma redução na concentração de átomos de flúor de 39,3% para 37,7%, com diminuição também da razão entre as concentrações de flúor para carbono de 0,81 para 0,71, evidenciando a abstração de flúor.

Tabela 4.8 - Composição atômica e razão O/C, F/C e S/C da superfície do Nafion, antes e após tratamento por plasma a ar atmosférico, obtida a partir do espectro completo de XPS.

Amostra	Composição atômica (%)				[O]/[C]	[F]/[C]	[S]/[C]
	[C]	[O]	[F]	[S]			
N0	48,8	8,5	39,3	2,0	0,17	0,81	0,04
N5,0	53,0	8,2	37,7	0,5	0,15	0,71	0,01

Analisando os espectros XPS de alta-resolução O1s e S2p presentes na Figura 4.17c e Figura 4.17d, é possível observar uma diminuição na intensidade dos picos das ligações de oxigênio e de enxofre, assim como na Tabela 4.8 é mostrada a redução na concentração atômica destes dois elementos. Na camada O1s, a energia de ligação de 535,5 eV é referente a energia de ligação do oxigênio no segmento $-CF_2-O-CF_2-$, que tem posição intermediária na cadeia lateral (CL) [158,159]. Já a energia de ligação em 532,6 eV é atribuída aos grupos $(-SO_3^-)$, presentes no final da cadeia lateral [158,159]. Ambos os picos apresentam uma diminuição da intensidade com o tratamento, provavelmente devido à um processo de degradação da cadeia lateral por cisão de cadeia (*chain scission*) [160]. O resultado da camada S2p corrobora a tese de degradação da CL visto que a diminuição drástica do pico em 169,3 eV, referenciado na

literatura como grupo de ácido sulfônico $-\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$, evidencia a perda do grupamento SO_3 [161,162].

Também foi realizada a análise sobre a modificação dos tipos de ligações existentes na superfície do Nafion antes e após o tratamento de plasma. Para isso, o software de análise CasaXPS foi utilizado para deconvoluir os picos de cada elemento presente na superfície da amostra. A Figura 4.18 apresenta os espectros das camadas C1s, O1s e S2p com os picos totais e as diferentes componentes após o procedimento de deconvolução. O espectro da camada F1s não foi plotado por apresentar somente uma componente.

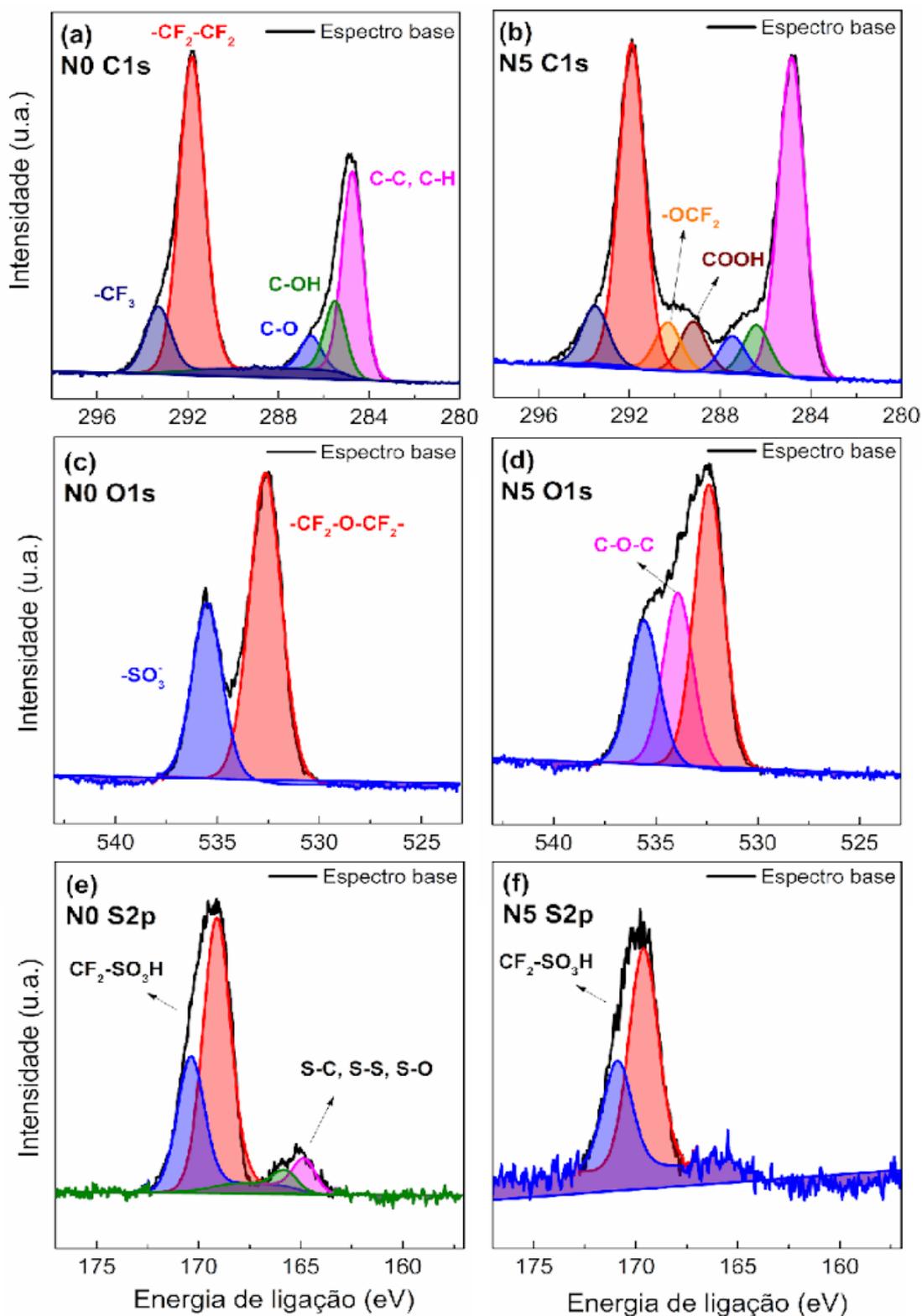


Figura 4.18 - Deconvolução dos picos dos espectros de XPS de alta-resolução referentes aos níveis atômicos (a) C1s, (c) O1s e (e) S2p do Nafion antes e (b) C1s, (d) O1s e (f) S2p do Nafion após tratamento por plasma.

Analisando os diferentes componentes presentes na camada C1s, é visível o surgimento de novas componentes com menores intensidades e com outras energias de ligação após o tratamento de plasma. Estas novas componentes foram atribuídas a grupos carboxílicos COOH (290,3 eV) e a grupos -OCF₂ (289,2 eV), representando uma possível implantação de grupos oxigenados e modificação na estrutura química da superfície das cadeias principal e lateral, respectivamente [155,163]. Além disso, na deconvolução do espectro da camada O1s, o pico em 533,9 eV aparece após o tratamento e é referente ao grupo C-O-C, o que pode demonstrar uma abstração de flúor do grupo CF₂-O-CF₂ (535,5 eV) presente na cadeia lateral devido a perda de intensidade do mesmo, observada na Figura 4.17. No espectro da camada S2p, os picos duplos posicionados em 164,8 eV e 165,8 eV (centrados em 165,2 eV), indexados a espécies de enxofre ligadas ao oxigênio, desaparecem da superfície da amostra após o tratamento de plasma, evidenciando ainda mais a perda de grupos sulfônicos do final da CL.

Após a avaliação das análises de XPS e de FTIR conjuntamente, pôde-se concluir que o tratamento de plasma modificou a estrutura química superficial com dois principais efeitos, sendo o primeiro a abstração de flúor tanto da cadeia lateral quanto da cadeia principal e o segundo, com maior ocorrência, referente a quebra da cadeia lateral em posições variadas. A abstração de flúor pode causar alterações químicas e conformacionais na cadeia, visto a ausência de um átomo com grande raio atômico e com alta eletronegatividade como o flúor e substituição destes por grupos oxigenados ou hidrogenados.

Já a perda de segmentos das cadeias laterais tem efeitos bastante prejudiciais às propriedades do Nafion quanto à sua conformação e também condutividade iônica. No quesito conformação, com a quebra da CL a membrana sulfonada se torna cada vez mais semelhante ao PTFE convencional, podendo aumentar sua organização em nível molecular e afetar a cristalinidade. Referente a condutividade iônica, a quebra de qualquer segmento da CL promove a perda dos grupamentos sulfonados SO₃⁻, os quais são essenciais para a formação dos canais ionoméricos na superfície. Este efeito também pode ser compreendido como um fechamento dos canais ionoméricos na superfície, impedindo a

absorção de água nesta área. Como consequência, o transporte iônico da membrana é prejudicado mitigando a capacidade de atuação e sensoriamento dos IPMCs e IPPCs produzidos com as membranas tratadas.

Para evidenciar a hipótese de mudanças conformacionais ocorrendo na superfície com o tratamento de plasma, o ensaio de difratometria de raios-x (DRX) foi realizado, com difratogramas apresentados na Figura 4.19. Neste ensaio é possível observar um aumento nas intensidades dos picos amorfos 1 e 2 da estrutura do Nafion com a elevação do tempo de exposição no tratamento. Estes picos estão presentes nos ângulos de Bragg por volta de 18° e 40° e seus incrementos estão ligados a uma maior organização das cadeias do Nafion devido à perda de segmentos da cadeia lateral na superfície.

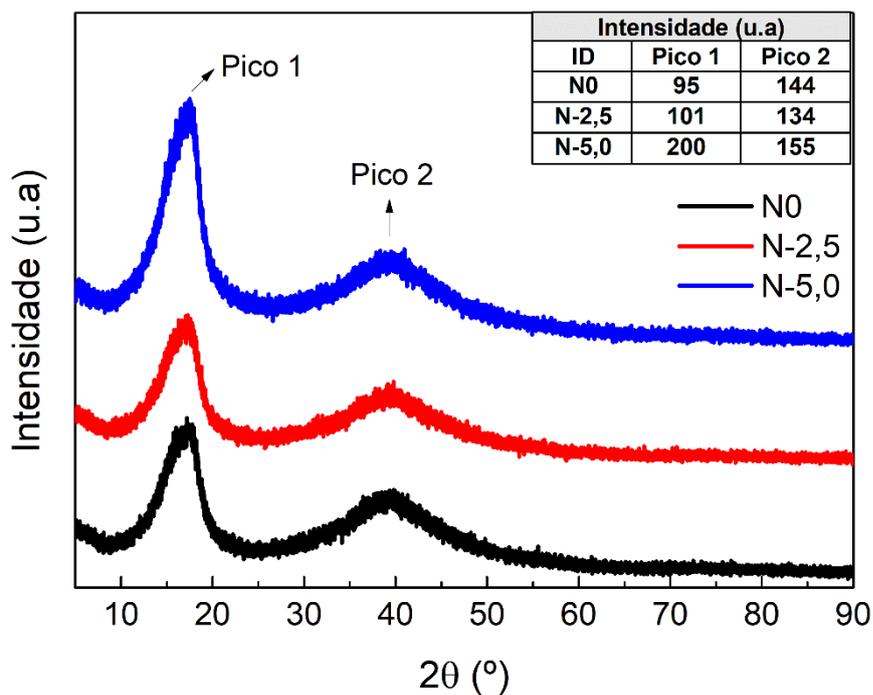


Figura 4.19 - Espectros do ensaio de difração de raios-x (DRX) realizado nas amostras de Nafion antes e após tratamento por plasma.

Segundo a literatura, a distância entre as cadeias de PTFE da cadeia principal do Nafion é avaliada pelo ângulo de difração 2θ por volta de 18° , enquanto o ângulo de 40° representa a distância intracadeia de uma cadeia de Nafion [164-165]. Portanto, com a quebra da CL evidenciada pelos ensaios anteriores, as cadeias principais do Nafion puderam se organizar mais facilmente

devido ao menor impedimento estérico, resultando nas maiores intensidades dos picos no difratograma.

4.2.1.3. Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato (θ) em água (polar) e diiodometano (apolar) também foram realizadas nas amostras de Nafion antes e após tratamento de plasma. A molhabilidade da gota foi caracterizada pelo ângulo formado entre a superfície do polímero e da gota, com resultados apresentados na Figura 4.20.

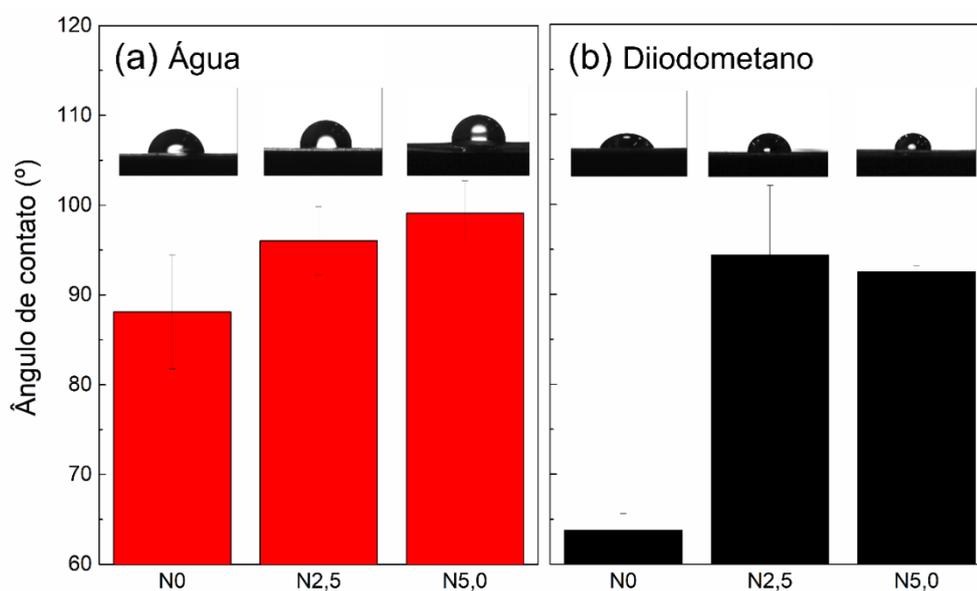


Figura 4.20 - Medidas de ângulo de contato de gotas de (a) água e (b) diiodometano realizadas em Nafion antes e após tratamento por plasma por 2,5 e 5,0 minutos.

Os resultados mostram que a modificação por plasma aumentou o ângulo de contato em água e em diiodometano, o que representa um aumento na hidrofobicidade da superfície tanto em líquidos polares quanto em apolares. Em muitos casos, o tratamento por plasma com ar atmosférico tem como consequência a diminuição da hidrofobicidade em água, devido a implantação de grupamentos químicos oxigenados e hidrofílicos na superfície. Entretanto, como evidenciado nos ensaios de FTIR e XPS, apesar da implantação de grupos oxigenados, o tratamento de plasma teve como principal efeito a quebra das cadeias laterais do Nafion, as quais são essenciais para a hidrofobicidade deste

polímero. A estrutura do Nafion é composta por uma cadeia de PTFE, com caráter hidrofóbico, com cadeias laterais sulfonadas de caráter hidrofílico, devido aos grupos SO_3^- do final da cadeia. Quanto maior a degradação das cadeias laterais na superfície, mais o Nafion se torna semelhante ao PTFE em propriedades.

Em relação ao aumento do ângulo de contato em diiodometano, tem-se que o aumento da hidrofobicidade pode estar relacionado com a abstração de flúor da cadeia principal, diminuindo a intensidade das forças dispersivas de dipolo. Outro ponto importante para o aumento da hidrofobicidade é o aumento da rugosidade com o tratamento, demonstrado nos ensaios de MEV e AFM. A maior rugosidade aumenta a área superficial e, por consequência, a energia total da superfície, tornando a superfície mais hidrofóbica tanto em água quanto em diiodometano [167,168].

Para avaliar a estabilidade da superfície modificada por plasma, os ensaios foram repetidos em 30, 60 e 90 dias após a primeira medida depois do tratamento, com resultados presentes na Tabela 4.9. Referente aos ângulos de contato em água tem-se efeitos diferentes dependendo do tempo de tratamento ao qual a amostra foi exposta ao plasma. Na amostra modificada por 2,5 min, a hidrofobicidade continua a aumentar em 30 e 60 dias após o tratamento, diminuindo drasticamente em 90 dias, se aproximando dos valores da amostra sem tratamento. Enquanto isso, a amostra modificada por 5,0 min apresentou queda gradual no ângulo de contato com início já no ensaio após 30 dias e também alcançando valores próximos ao da amostra N0 em 90 dias.

Tabela 4.9 - Medidas de ângulo de contato em água e em diiodometano dos Nafions em função do tempo (dias) após o tratamento por plasma.

Amostra	Ângulo de contato	
	Água	Diiodometano
N0	88,1 ± 6,4	63,8 ± 1,8
N2,5	96,0 ± 3,8	94,4 ± 7,7
N2,5 30d	101,0 ± 4,2	79,6 ± 4,4
N2,5 60d	105,5 ± 3,9	69,7 ± 5,8
N2,5 90d	87,4 ± 5,4	75,8 ± 1,7
N5,0	99,1 ± 3,6	92,5 ± 0,6
N5,0 30d	98,4 ± 2,3	77,7 ± 3,7
N5,0 60d	92,0 ± 3,7	82,4 ± 2,6
N5,0 90d	86,8 ± 1,4	79,2 ± 3,9

Da mesma forma, as análises com diiodometano também apresentaram uma tendência de retorno aos valores de N0 com o tempo, porém de forma mais lenta e sem alcançar valores próximos em 90 dias. Estes resultados mostram uma estabilidade em curto prazo do tratamento, com tendência de reversibilidade parcial após três meses devido à reatividade dos radicais livres da superfície que continuam a reagir e se associar alterando a superfície.

Para aprofundar a análise do ângulo de contato, cálculos foram realizados com o intuito de obter os valores de propriedades de interface e superfície importantes como o trabalho de adesão e a tensão superficial, as quais levam em conta as componentes polares e dispersivas das forças entre substrato e gota. Na Figura 4.21, os resultados destas propriedades estão plotados levando também em consideração o tempo passado após o tratamento por plasma.

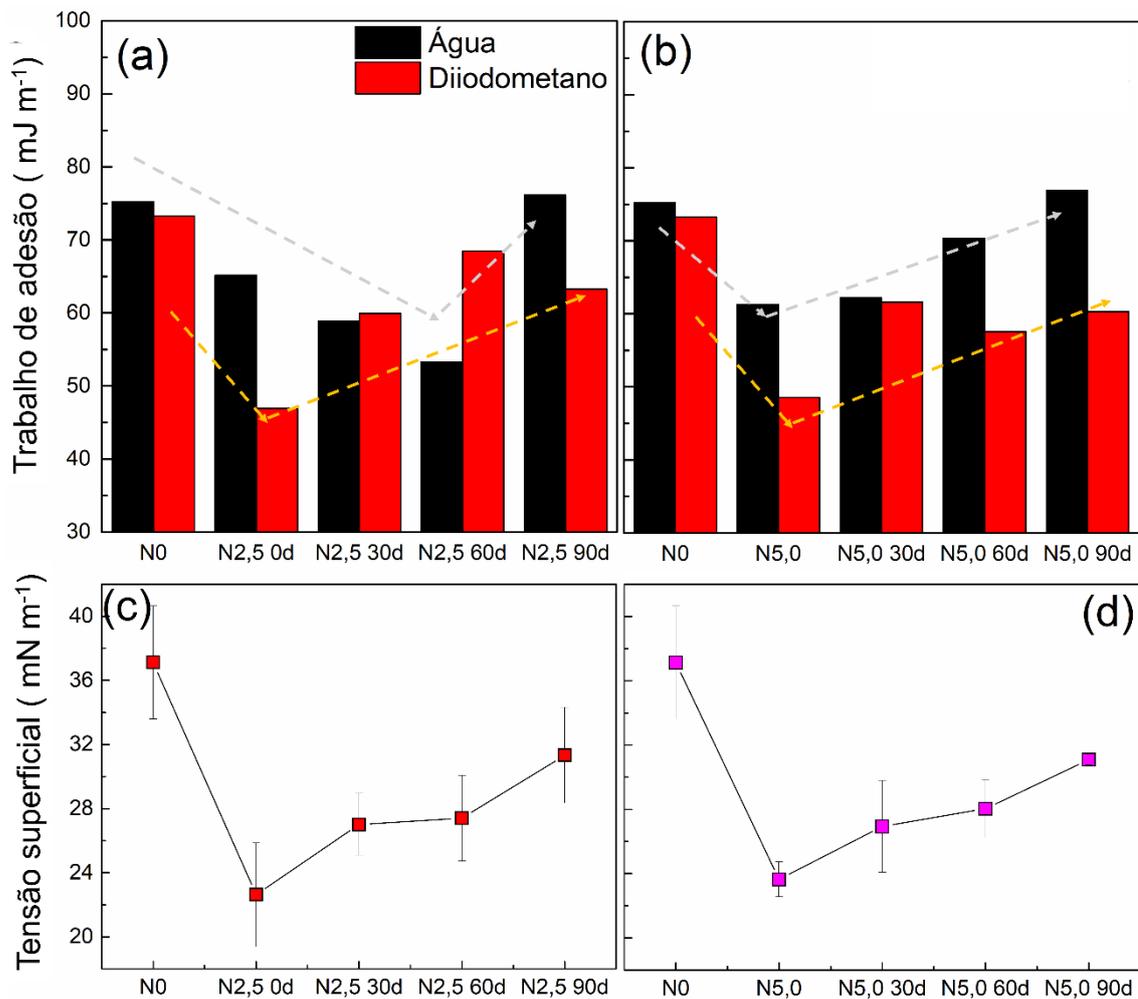


Figura 4.21 - Trabalho de adesão entre os líquidos e os Nafions sem tratamento e tratados por (a) 2,5 minutos e (b) 5,0 minutos, após certos intervalos de tempo. As setas são uma ilustração representativa da tendência de variação destas amostras. Tensão superficial entre os Nafions sem tratamento e tratados por (c) 2,5 minutos e (d) 5,0 minutos após certos intervalos de tempo.

O trabalho de adesão segue a análise anterior sobre a diminuição e depois retorno dos valores de ângulo de contato tanto em água como em diiodometano por ser um valor diretamente ligado a esta propriedade e a energia de interface entre o líquido e o vapor. Como pode ser observado, a amostra N2,5 em água é a única que apresenta comportamento diferente, com a continuidade da diminuição do trabalho de adesão após 60 dias. Este resultado da amostra N2,5 não se repete na tensão superficial, a qual leva em consideração ambos os valores de ângulo de contato em água e em diiodometano. Nesta análise, pode-

se observar uma queda brusca da tensão após os tratamentos de 2,5 e 5,0 minutos, indo de $37,12 \text{ mN m}^{-1}$ da amostra N0 para $22,63 \text{ mN m}^{-1}$ na amostra N2,5 e $23,65 \text{ mN m}^{-1}$ na amostra N5,0. Após 30, 60 e 90 dias, as amostras apresentaram retorno gradual da tensão, tendendo a alcançar os valores anteriores ao tratamento em longo prazo.

A tendência de retorno das propriedades de superfície das amostras aos valores anteriores aos tratamentos evidencia a metaestabilidade criada em relação aos grupamentos físicos implantados e às modificações estruturais e conformacionais realizadas nas cadeias poliméricas. Como o efeito do tratamento é localizado em apenas alguns nanômetros da espessura do material, o *bulk* continua intacto e pode influenciar a recuperação através de difusão molecular e da movimentação atômica. Outra hipótese é a de que a reestruturação ocorre na própria superfície, através de mecanismos radicalares. Estes fenômenos se tornam ainda mais relevantes no Nafion com a reorganização ou reabertura dos canais iônicos devido à inerente absorção/dessorção de água após contatos periódicos das amostras com ambientes úmidos durante a realização dos ensaios.

4.2.1.4. Absorção de água e ensaios eletroquímicos

O efeito do tratamento de plasma nas propriedades do Nafion foi observado avaliando a cinética de absorção de água e o desempenho eletroquímico das membranas hidratadas. Na Figura 4.22, o ensaio de absorção de água pelo tempo é apresentado para as amostras de Nafion sem tratamento e tratadas por 2,5 e 5,0 minutos.

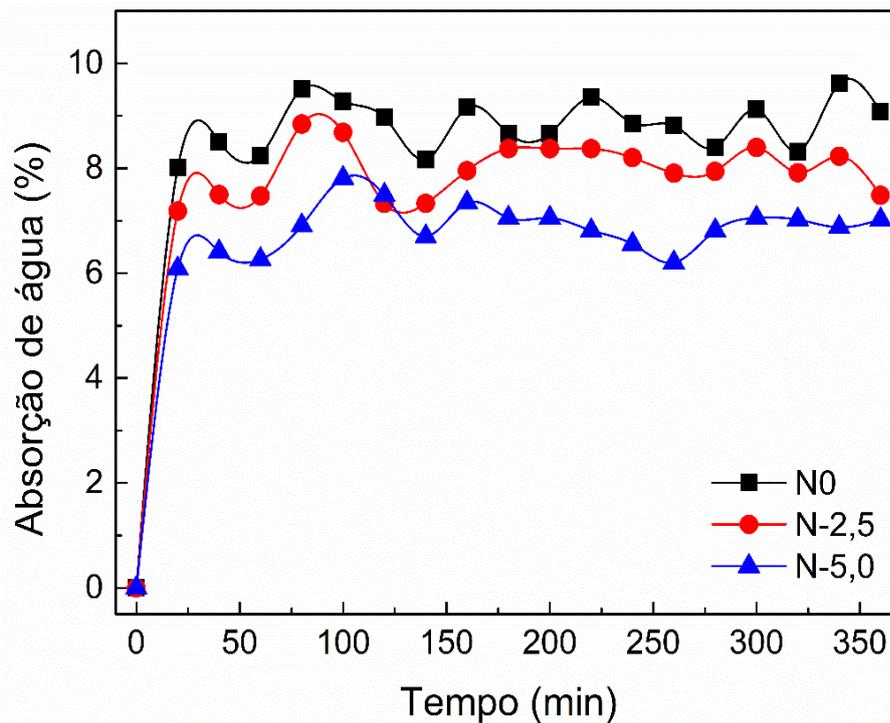


Figura 4.22 - Resultados do ensaio de cinética de absorção de água realizado com o Nafion puro e os Nafions após tratamento de plasma

Os resultados mostraram que o efeito do tratamento de plasma é prejudicial à absorção de água, o que confirma as hipóteses de cisão das cadeias laterais que formam os canais ionoméricos na superfície apresentada nos ensaios de FTIR, XPS e ângulo de contato. Após o equilíbrio com umidade controlada de 90%, a amostra N0 apresentou uma absorção de água média de 8,9% em massa, enquanto as amostras N2,5 e N5,0 absorveram 8,1% e 6,9%, respectivamente. A menor absorção da amostra N5,0 em relação a amostra N2,5 também corrobora os resultados de ângulo de contato em água, onde a amostra N5,0 mostrou menor hidrofiliabilidade, e difração de raios-x, na qual a amostra tratada com maior tempo mostrou maior organização e empacotamento das cadeias pela perda das cadeias laterais na superfície. Ademais, é importante ressaltar que o ensaio é realizado com a membrana inteira em câmara com umidade controlada, por isso o efeito de absorção não é apenas superficial e sim em *bulk*.

Este resultado de absorção de água, apesar de relativamente simples, é essencial para a aplicação destes materiais em dispositivos eletroativos

ionoméricos. Em sensores, por exemplo, a diferença de potencial entre os eletrodos depende da formação de um gradiente de pressão (gradiente de concentração de íons) internamente à amostra. Este gradiente tem maior intensidade quanto maior for o volume de água absorvido pela membrana ionomérica. Neste caso, temos como resultado um possível efeito negativo do tratamento de plasma no desempenho dos dispositivos, o que é indesejado também para a aplicação em atuadores.

Ensaio eletroquímico foram realizados para avaliar o desempenho dos Nafions após tratamento de plasma com ar atmosférico, com consequente fechamento dos canais ionoméricos. Os resultados de espectroscopia de impedância realizados nas amostras após 6 horas em umidade controlada de 90% estão apresentados na Figura 4.23.

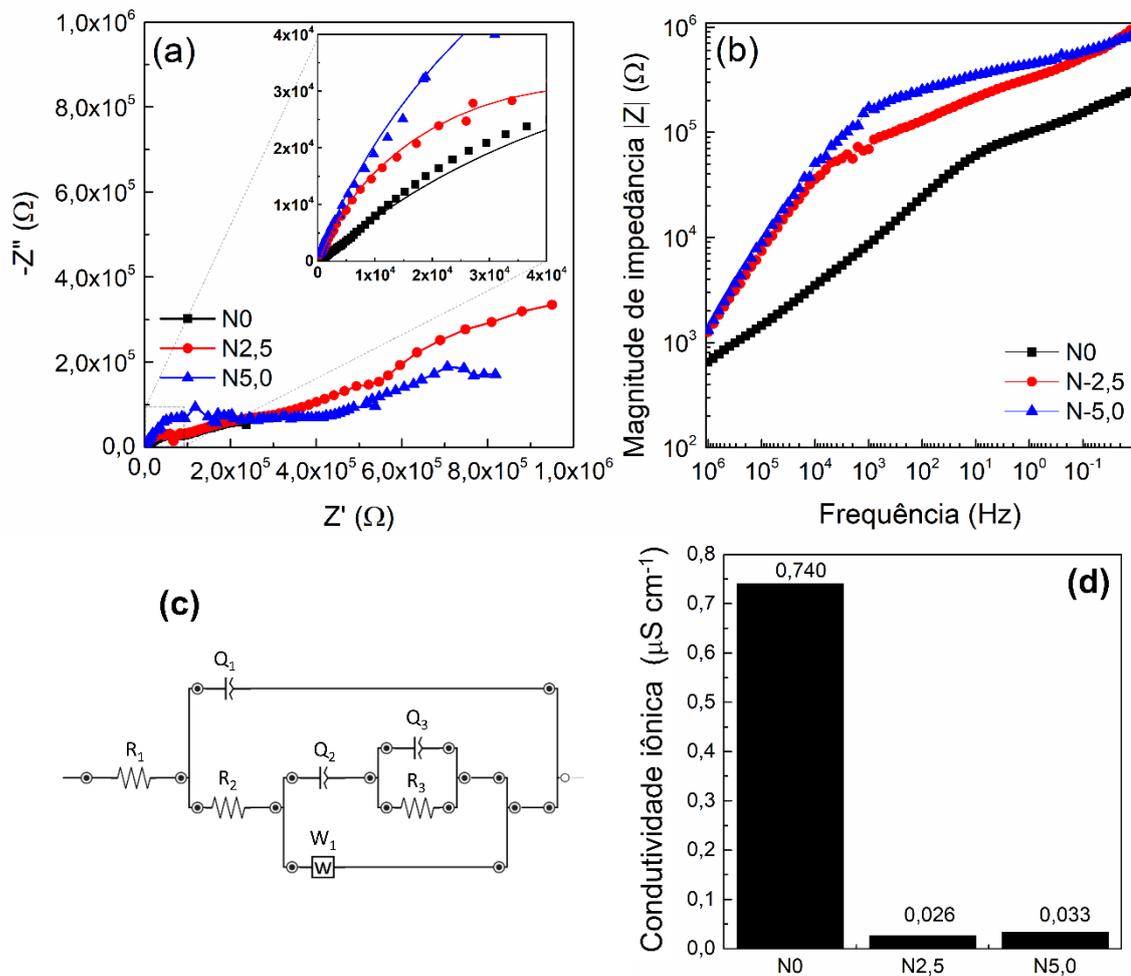


Figura 4.23 - (a) Gráfico de Nyquist retirado do ensaio de espectroscopia por impedância nas amostras de Nafion tratadas e não tratadas por plasma. (b) Ampliação da região de alta frequência do gráfico de Nyquist. (c) Gráfico de Bode da magnitude de impedância. (d) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância. (e) Condutividade iônica das amostras calculada com a resistividade da membrana obtida com o ajuste dos dados de impedância pelo circuito equivalente.

Pelos gráficos de Nyquist é possível observar que a amostra N0 apresentou menor resistividade em relação às amostras tratadas por plasma em todas as frequências ensaiadas. Comparando as amostras modificadas, tem-se que o Nafion tratado por 2,5 minutos obteve menor resistência que o tratado por 5,0 minutos em altas frequências, sendo que em baixas frequências uma tendência inversa é observada. Estas características dos resultados de Nyquist podem ser

validadas pelo gráfico de Bode da magnitude da impedância, onde a visualização direta da frequência mostra menor impedância da amostra N0 e comportamentos parecidos entre as amostras N2,5 e N5,0 em toda faixa de frequência analisada.

Para aprofundar o estudo da técnica de EIS, foi novamente utilizado o ajuste dos dados de impedância a um circuito elétrico equivalente (CEE). O CEE utilizado pode ser visualizado na Figura 4.23c e apresenta elementos característicos à estrutura morfológica do Nafion e também ao seu comportamento e processos de transporte de cargas [169,170]. Neste circuito de Randles modificado, R_1 é a resistência de contato entre o Nafion e os eletrodos que aplicam o potencial na amostra, enquanto Q_1 é relacionado ao comportamento de pseudo-capacitância devido ao acúmulo de cargas com o movimento iônico dentro dos canais ionoméricos, incluindo a formação da dupla camada elétrica. Os elementos R_2 e Q_2 são referentes a resistência e à pseudo-capacitância do *bulk* da membrana de Nafion ao transporte de cargas iônicas, respectivamente. Como esse transporte é realizado em todos canais ionoméricos, também foi necessária a introdução dos elementos Q_3 e R_3 que são relacionados à resistência e à pseudo-capacitância do transporte de íons em microcanais que ligam os canais ionoméricos maiores, sendo fundamentais para o comportamento do *bulk*. Em paralelo, também ocorre o transporte de íons por difusão de massa em frequências menores pelos mecanismos veicular clássico e de Grotthuss, sendo este último específico ao contra-íon H^+ e referente a rápida movimentação protônica deste elemento [171]. Ambos os mecanismos são representados por um elemento de Warburg (W) para transporte difusional.

Após a construção do CEE baseada na literatura e em observações do grupo de estudos, os dados de impedância foram ajustados a este circuito e o valor de cada elemento apresentado na Tabela 4.10. Nos gráficos de Nyquist, as linhas representam o ajuste de dados pelo circuito, mostrando bom ajuste e ótima correlação com os dados experimentais. O valor de χ^2 na tabela representa o erro entre os valores do circuito e os dados obtidos por EIS, com valor abaixo de 10^{-3} confirmando o bom ajuste.

Tabela 4.10 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os Nafions com e sem tratamento por plasma.

Elemento do circuito	N0	N2,5	N5,0
R_1 (Ω)	267,32	264,18	135,29
R_2 ($K\Omega$)	0,52	70,70	107,00
R_3 ($M\Omega$)	0,05	1,28	1,10
R_b^* ($M\Omega$)	0,05	1,35	1,21
W ($M\Omega s^{-0,5}$)	1,51	1,51	10,00
Q_1 ($nF s^{1-n}$)	91,3	3,20	1,98
n_1	0,62	0,80	0,82
Q_2 ($\mu F s^{1-n}$)	9,93	3,48	3,00
n_2	0,25	0,01	0,07
Q_3 ($\mu F s^{1-n}$)	0,31	4,17	6,54
n_3	0,76	0,54	0,40
χ^2	6,36E-04	3,96E-03	2,84E-03

$R_b^* = R_2 + R_3$

Os dados obtidos pelo ajuste foram utilizados para o cálculo da condutividade iônica segundo a equação (4) apresentada na metodologia. Esta equação leva em consideração a resistividade da membrana, a qual neste ensaio pode ser considerada como a soma entre a resistividade ao transporte iônico dos canais ionoméricos (R_2) e dos microcanais ionoméricos (R_3) presentes no bulk das membranas de Nafion. A Figura 4.23d apresenta os valores de σ_i para as amostras N0, N2,5 e N5,0, mostrando maiores condutividades na amostra sem tratamento de plasma. Este resultado é consequência direta da modificação físico-química causada pelo tratamento que fechou os canais ionoméricos da superfície das amostras, como apresentado nas análises anteriores, dificultando o movimento das cargas iônicas.

Analisando outros elementos do circuito também é possível avaliar a melhor facilidade de transporte e acúmulo de cargas da amostra N0 frente às tratadas. No quesito de transporte difusional por exemplo, o elemento W da

amostra sem tratamento é aproximadamente 10 vezes menor que o da amostra N5,0, apresentando menor resistência a este tipo de movimentação iônica. Com relação às pseudo-capacitâncias, tem-se que os termos Q_1 e Q_2 diminuem com o tratamento, indicando uma menor capacidade de armazenamento de carga no *bulk* da membrana ionomérica com a retirada do grupamento SO_3^- pelo tratamento como indicado pelas análises de FTIR e XPS. Outra característica interessante do ajuste de dados é a diminuição de R_1 , que é a resistência de contato entre os eletrodos e o polímero, com o tratamento de plasma, o que pode estar relacionado com o melhor contato físico das amostras tratadas pelo aumento da rugosidade observado por AFM. Este contato melhora com o aumento da rugosidade já que o eletrodo de cobre também é rugoso devido aos periódicos lixamentos para retirada de óxidos superficiais.

Também foram realizados os ensaios de cronoamperometria e voltametria cíclica para avaliar as propriedades eletroquímicas das membranas com e sem tratamento, com curvas apresentadas nas Figura 4.24 e Figura 4.25.

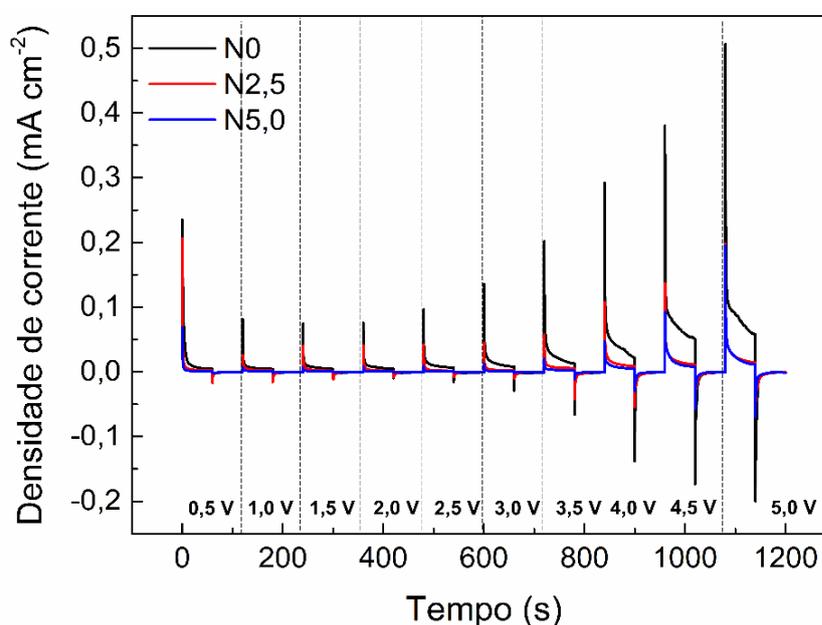


Figura 4.24 - Cronoamperometria realizada nas amostras de Nafion com e sem tratamento de plasma.

O ensaio de cronoamperometria apresenta a densidade de corrente elétrica gerada nas membranas com a aplicação de um potencial elétrico constante em etapas. Entre as etapas de mudança de potencial, também foi aplicado um

potencial nulo durante 60 segundos para prevenir cargas residuais. Este ensaio também demonstrou maior capacidade de geração de corrente elétrica através do transporte iônico na amostra N0 em relação às amostras N2,5 e N5,0 em todos os potenciais aplicados, corroborando os resultados de EIS. A diferença de densidade de corrente entre as amostras tratadas e não tratadas cresce na medida em que o potencial é aumentado, principalmente na região entre 3,0 a 5,0 V. Com esta maior força motriz, maior é o transporte iônico e, conseqüentemente, uma maior quantidade de massa de água solvatada é transportada na amostra N0 que apresentou maior absorção deste elemento.

Com relação à voltametria cíclica, o melhor resultado da amostra N0 é reforçado, apresentando densidades de corrente superiores em ambos os potenciais positivos e negativos. Esta densidade de corrente do gráfico também pode ser traduzida em capacidade de carga acumulada ao se analisar a área interna das curvas, a qual diminui com o tratamento de plasma assim como nos elementos Q_1 e Q_2 do circuito elétrico equivalente. No gráfico de voltametria da Figura 4.25 os picos de oxidação/redução presentes em 0,5 V e -0,5 V são referentes a processos envolvendo o cobre dos eletrodos, já que o Nafion puro entre os eletrodos atua como eletrólito sólido nesta montagem.

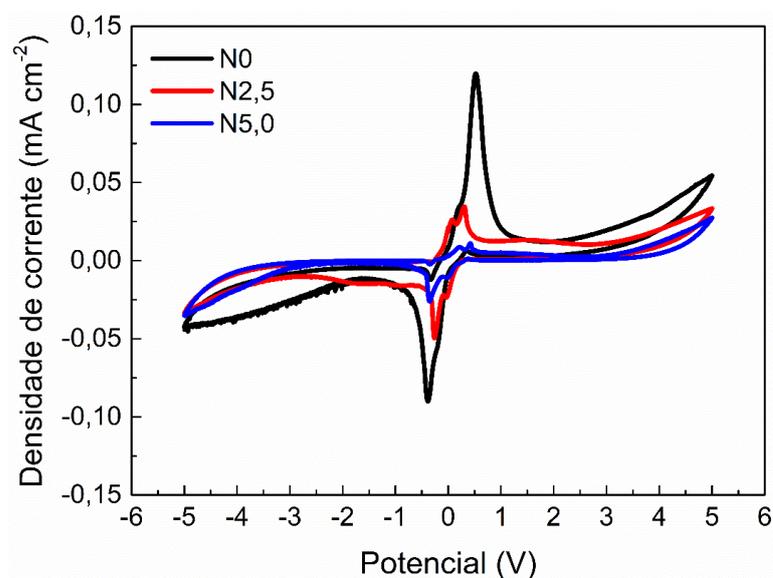


Figura 4.25 - Voltametria cíclica realizada nas amostras de Nafion com e sem tratamento de plasma.

Como conclusão da análise do efeito do tratamento de plasma em membranas de Nafion, tem-se que a energia aplicada modificou a morfologia da superfície tanto física quanto quimicamente. Apesar do aumento da rugosidade média, que favorece a adesão a diversos substratos, foram causadas modificações estruturais degradantes para o desempenho iônico do Nafion, prejudicando as propriedades eletroquímicas. As análises de FTIR e XPS mostraram que a cadeia lateral da estrutura do Nafion foi severamente afetada pelo plasma, com a ocorrência de desfluorização e cisões que promoveram a perda do grupamento de ácido sulfônico (SO_3^-). Este grupamento de final de cadeia é o principal componente para a formação dos canais ionoméricos com a hidratação da membrana e sua perda diminuiu a capacidade de absorção de água e também de transporte iônico. Em adição, a perda deste componente hidrofílico na superfície prejudicou o trabalho de adesão em água com o aumento do ângulo de contato após o tratamento, o que mitiga a possibilidade de adesão por grupamentos polares oxigenados. No geral, mesmo com a possibilidade de melhor adesão pela alta rugosidade e implementação de alguns grupos oxigenados, a perda de desempenho iônico causada pela modificação a plasma é preocupante para a aplicação em IPPCs, onde o transporte iônico é essencial para a geração de corrente e potencial com boa resolução.

4.2.2 Efeito do tratamento a plasma nos nanocompósitos elastoméricos

O tratamento por plasma de ar atmosférico também foi realizado nas amostras dos nanocompósitos elastoméricos preparados para atuação como eletrodos em IPPCs. O objetivo do tratamento aqui foi de aumentar a adesão dos elastômeros ao Nafion, com o aumento da nanorugosidade e com a implantação de grupamentos hidrofílicos para a possível formação de ligações químicas covalentes entre a borracha e o Nafion.

4.2.2.1 Análise topográfica

Para avaliar a modificação da topografia dos nanocompósitos elastoméricos com o tratamento de plasma foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM), com imagens apresentadas na Figura 4.26.

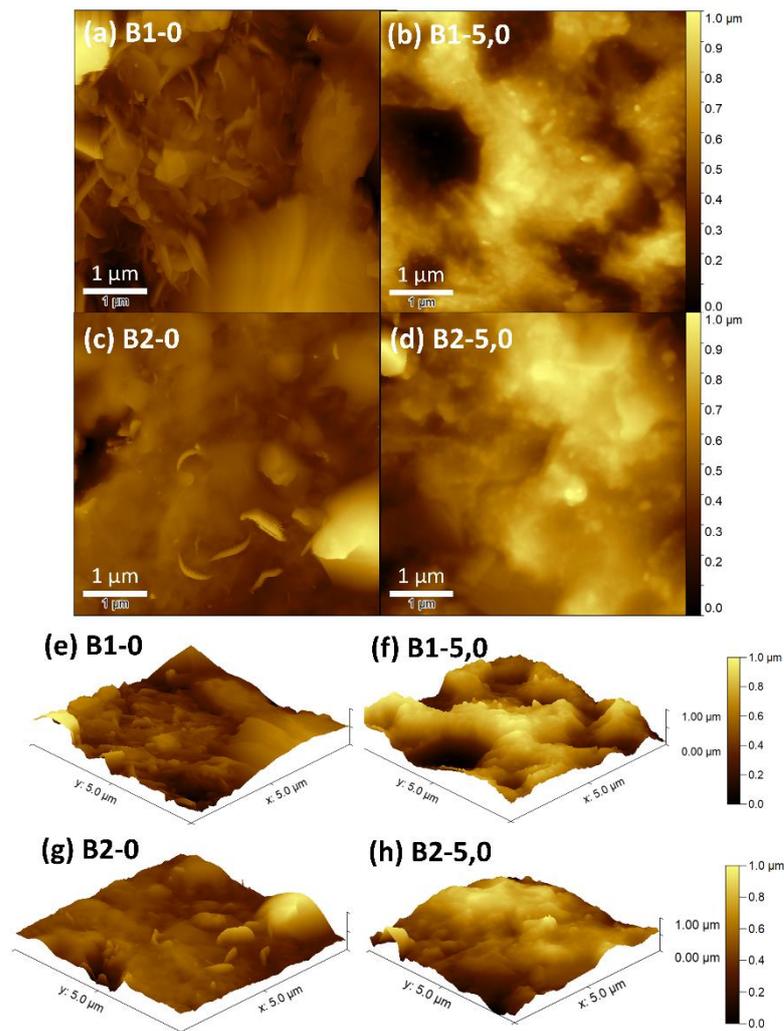


Figura 4.26 - Imagens de microscopia de força atômica realizadas nas amostras de borracha antes e após tratamento por plasma por 5,0 minutos. (a-d) Imagens 2D e (e-h) imagens 3D da superfície das amostras.

Observa-se que as topografias das amostras são bastante irregulares devido ao processo de preparação por *casting* (secagem). Mesmo com esta grande imperfeição, pelas imagens de AFM é possível observar um incremento da rugosidade após o tratamento de plasma com o aumento do contraste da superfície, sendo as regiões mais claras referentes a estruturas maiores e as mais escuras às estruturas menores em altura. Nas amostras tratadas temos menor homogeneidade de tons, o que indica rugosidade superior. Em adição, as imagens em 3D mostram uma superfície mais tortuosa após o tratamento, em consequência da maior rugosidade alcançada.

Com a utilização do software Gwyddion foi possível calcular as rugosidades das regiões visualizadas na Figura 4.26 e os resultados são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores de rugosidade das amostras de borrachas com e sem tratamento por plasma calculados a partir das imagens de AFM.

Parâmetros de rugosidade (nm)	B1-0	B1-5,0	B2-0	B2-5,0
Rugosidade aritmética média (R_a)	105,6	209,0	81,1	145,3
Valor quadrático médio (rugosidade RMS)	142,1	172,1	116,7	178,2
Altura máxima de pico	572,9	448,7	547,9	459,9
Profundidade máxima de vale (pit)	427,1	551,3	452,1	540,1

A tabela confirma o aumento da nanorugosidade das amostras de borracha após o tratamento por plasma em ambos os tipos de borrachas condutoras preparadas. O valor da rugosidade aritmética média (R_a) e o valor quadrático médio da rugosidade (RMS) mostram este incremento na imperfeição superficial. Na borracha B1, o valor de R_a quase dobrou, passando de 105,6 nm para 209,0 nm com o tratamento, enquanto que na borracha B2 houve aumento de 81,1 nm para 145,3 nm.

Outro ponto importante da análise das rugosidades é a avaliação da altura máxima de pico e da profundidade máxima de vale, para saber qual a forma principal de modificação da topografia. Neste caso, nas duas amostras de borracha ocorre a diminuição da altura máxima de pico e um aumento na profundidade máxima de vale. Este efeito mostra que o aumento da rugosidade ocorre pelo aprofundamento dos vales ou crateras existentes na superfície em maior grau que a ocorrência de decapagem dos topos dos picos. O balanço entre estes dois efeitos resulta na maior rugosidade após o tratamento, o que pode beneficiar a adesão das borrachas a outros substratos por ancoramento mecânico.

4.2.2.2 Avaliação da alteração química e estrutural com o plasma

Também foi utilizada a técnica de FTIR-ATR para avaliação da modificação química superficial que possa ter ocorrido com o tratamento de plasma. Na

Figura 4.27, estão apresentados os espectros dos ensaios de FTIR realizados nas borrachas antes e após o tratamento. A Tabela 4.12 apresenta os grupos moleculares referentes aos principais picos encontrados nos espectros, com a avaliação do efeito do tratamento de plasma em cada ligação.

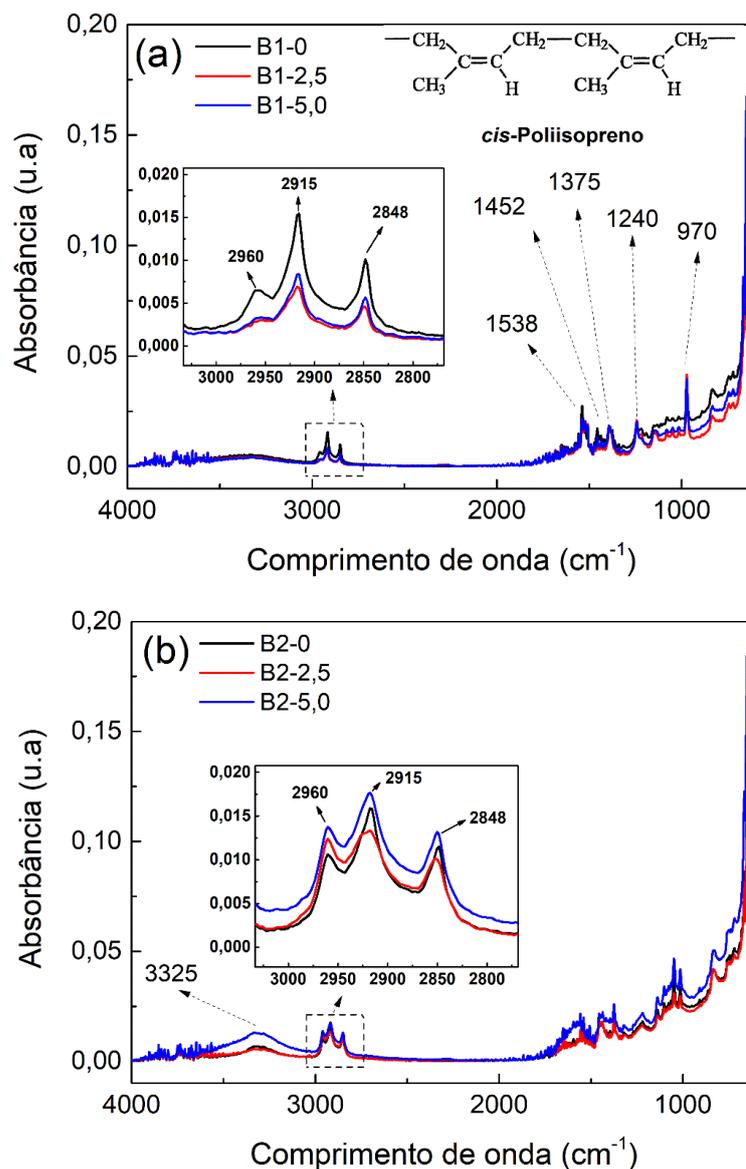


Figura 4.27 - Resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de borracha condutora antes e após tratamentos de plasma. (a) Borrachas B1 e (b) B2.

Tabela 4.12 - Grupamentos moleculares e seus respectivos comprimentos de onda (λ) absorvidos no ensaio de FTIR das borrachas B1 e B2.

λ (cm^{-1})	Grupamento indexado	B1	B2	Ref.
3325	Hidroperóxidos	-	Aumentou	[172,173]
2960	Estiramento assimétrico de C-H do grupo $-\text{CH}_3$	Diminuiu	-	[172,174]
2915	Estiramento assimétrico de C-H do grupo $-\text{CH}_2-$	Diminuiu	-	[174,175]
2848	Estiramento simétrico de $-\text{C}-\text{H}$	Diminuiu	-	[174,175]
1538	Estiramento vibracional de $-(\text{C}=\text{C})_n-$, $n > 6$	Diminuiu	-	[176]
1452	Estiramento de C-H do grupo $-\text{CH}_2-$	Diminuiu	-	[177,178]
1375	Vibrações do grupo $-\text{CH}_3$	Aumentou	-	[177,178]
1240	Vibrações de grupamentos alcóois (C-O-H)	Aumentou	-	[173]
970	Vibrações de C-H ligados a C=C trans	Aumentou	-	[175,179]

Analisando os espectros e as ligações correspondentes presentes na Tabela 4.12 é possível avaliar que ocorre uma diminuição na vibração de alguns elementos correspondentes a cadeia principal de poliisopreno da borracha B1. O principal conjunto de picos apresentado na ampliação da Figura 4.27a corresponde as vibrações assimétricas e simétricas de estiramento das ligações C-H do grupo metil e dos grupos CH_2 presentes na estrutura das borrachas de isopreno, e sua diminuição indica um aumento da rigidez ou compactação estrutural da superfície com menor possibilidades de estiramento.

Observando o restante do espectro, tem-se que outros picos de estiramento de ligações foram diminuídos, enquanto que alguns movimentos vibracionais aumentaram. Por exemplo, o grupamento CH_3 , que teve seu movimento de estiramento diminuído, aumentou seu movimento de vibração possivelmente em consequência da mitigação no estiramento. No pico de 970 cm^{-1} , percebe-se o aumento das vibrações das ligações de C-H ligadas a C=C trans, mostrando uma maior influência deste isômero do poliisopreno que é conhecidamente mais rígido que o cis [180]. Como as cadeias *cis* tiveram o movimento de estiramento de suas ligações diminuído de alguma forma, as vibrações das cadeias *trans* se tornaram mais influentes.

Outro aspecto importante do espectro da borracha B1 é o aumento das vibrações dos grupos álcoois (C-O-H) no comprimento de onda de 1240 cm^{-1} . Este incremento pode ser causado pela formação de grupos oxigenados na superfície da borracha pelo tratamento de plasma com ar atmosférico, aumentando a possibilidade de adesão. Esta formação também pode ser observada no espectro da borracha B2 na Figura 4.27b, onde as vibrações referentes à grupamentos hidroperóxidos aumentaram na amostra tratada por 5,0 minutos. No restante do espectro da borracha B2 não foram visualizadas diferenças significativas entre a borracha antes e após tratamento de plasma como na borracha B1, possivelmente devido à maior estabilidade das cadeias de borracha natural frente a borracha de poliisopreno sintética.

A análise de XPS foi realizada na amostra de borracha B1 antes e após o tratamento de plasma por 5,0 minutos para aprofundar o estudo da modificação química causada no poliisopreno. A análise foi realizada apenas na borracha B1 devido à semelhança estrutural entre os dois elastômeros. Na Figura 4.28 são apresentados os espectros completos de XPS das amostras B1-0 e B1-5,0, enquanto os espectros de alta-resolução e o procedimento de deconvolução das camadas O1s e S2p são apresentados na Figura 4.29.

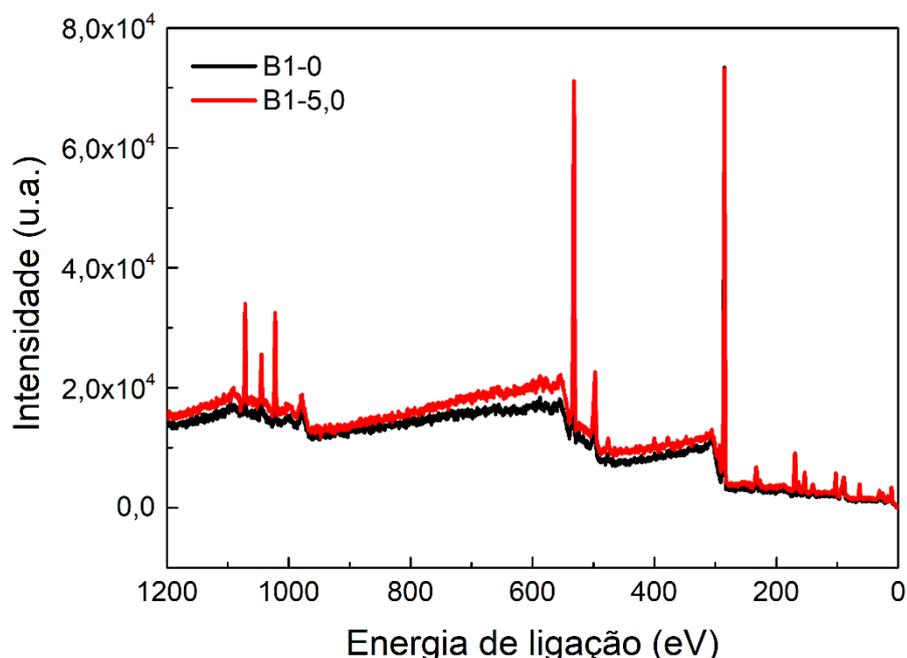


Figura 4.28 - Espectro XPS completo da amostra de borracha B1 antes e após tratamento de plasma por 5,0 minutos.

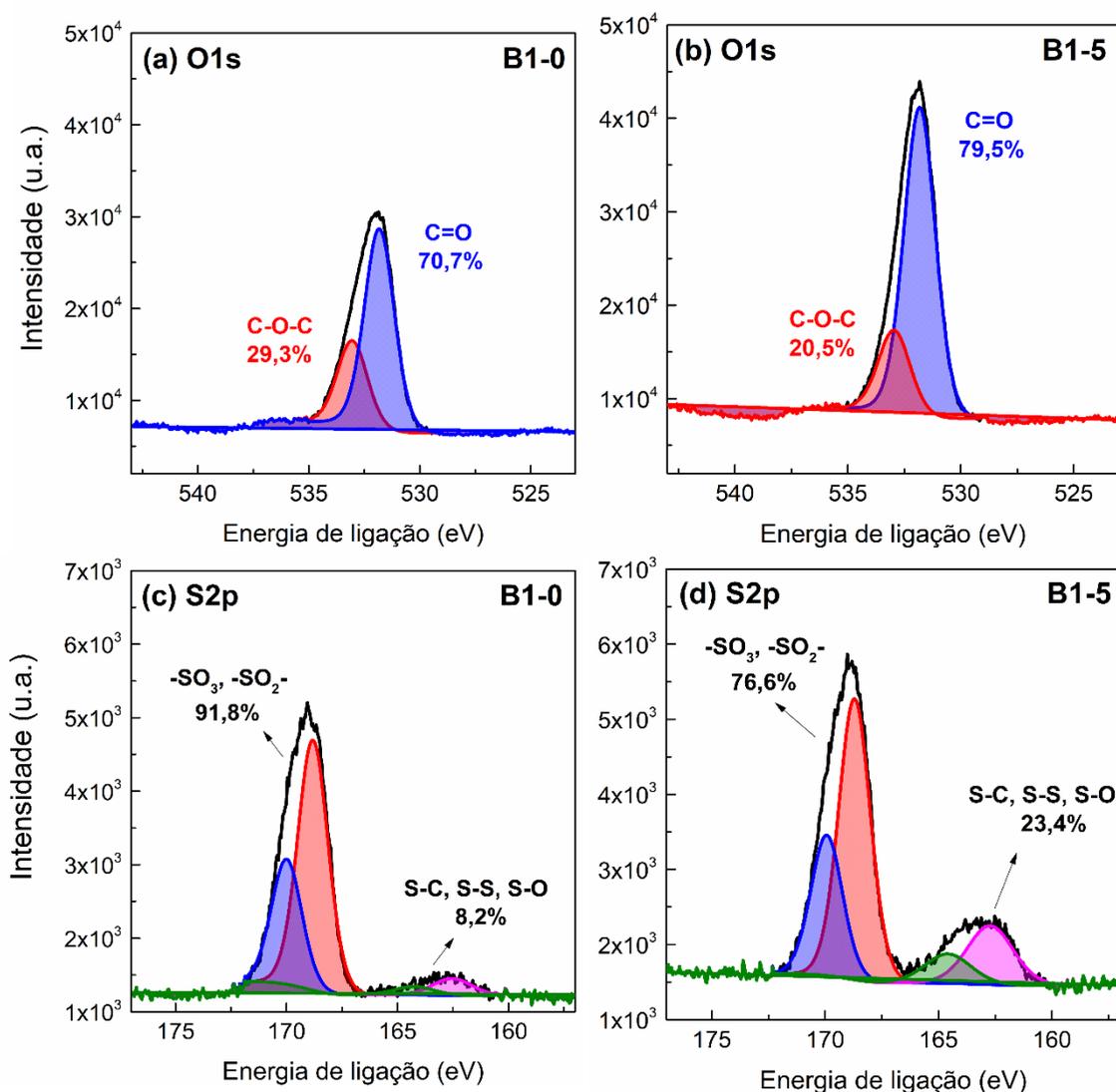


Figura 4.29 - Espectros XPS de alta-resolução e procedimento de deconvolução: (a-b) O1s e (c-d) S2p da borracha B1 antes e após tratamento de plasma.

Na análise da camada O1s observa-se uma diminuição na concentração do grupamento C-O-C, indexado a energia de ligação de 533,0 eV. Em paralelo ocorre um aumento na concentração de carbonilas na superfície, as quais apresentam energia de ligação em 531,8 eV. Esta mudança nas concentrações está relacionada ao efeito de formação de grupos oxigenados na superfície com o tratamento de plasma com ar atmosférico, inserindo carbonilas na superfície. Este efeito pode ser visualizado também pelo aumento da intensidade da banda como um todo, com ressalvas quanto a possibilidade de erros de comparação entre amostras diferentes.

Em relação à camada S2p, ocorre a diminuição da concentração das ligações de sulfatos $-SO_3$ e $-SO_2-$, atribuídas às energias de ligações do pico duplo em 169 eV (168,8 eV e 170,0 eV). Por outro lado, o pico duplo, referente às energias em 162,5 eV e 164,2 eV dos grupos S-C, S-S e S-O, tem sua concentração aumentada, sugerindo uma quebra dos grupos sulfatos em moléculas de enxofre mais simples e oxigenadas. Estes grupos sulfatos podem ter surgido de alguma oxidação do enxofre das cadeias ou do enxofre livre residual do processo de vulcanização. Outra hipótese seria a de que o enxofre residual na forma de sulfato pode ter sido liberado para formar novas ligações cruzadas, já que o plasma também causa aquecimento da superfície. Esta interpretação forneceria uma explicação para a menor mobilidade dos grupamentos encontrada nos ensaios de FTIR com o maior ancoramento das cadeias reticuladas. Entretanto, poucas informações sobre as ligações e grupamentos de enxofre foram retiradas de outro ensaio além do XPS, sendo que no FTIR estas bandas estão localizadas em comprimentos de onda menores que 600 cm^{-1} .

Em resumo, as análises de FTIR e XPS mostraram a aparição de grupos oxigenados na superfície da borracha após o tratamento de plasma, o que pode facilitar a adesão a outros substratos.

4.2.2.3 *Ângulo de contato*

A análise de ângulo de contato foi realizada para verificação do efeito do tratamento de plasma no comportamento hidrofílico e hidrofóbico da superfície das borrachas condutoras. Também foram calculados os trabalhos de adesão em água e diiodometano e a tensão superficial da superfície.

Assim como no Nafion, o objetivo foi também avaliar este comportamento com o passar do tempo após o tratamento, realizando análises em 30, 60 e 90 dias. Entretanto, ambas as borrachas tiveram grande aumento na hidrofilicidade superficial após modificação, inviabilizando as medidas de ângulo de contato por gota séssil. Este efeito perdurou durante os 90 dias seguintes, onde tentativas foram realizadas com o mesmo resultado de espalhamento direto das gotas de água e de diiodometano, indicando uma superfície altamente hidrofílica com o

tratamento. Com isso, na Figura 4.30 são apresentados apenas os resultados referentes às borrachas B1 e B2 sem modificação, mostrando que as mesmas já apresentavam boa hidrofilicidade antes do tratamento.

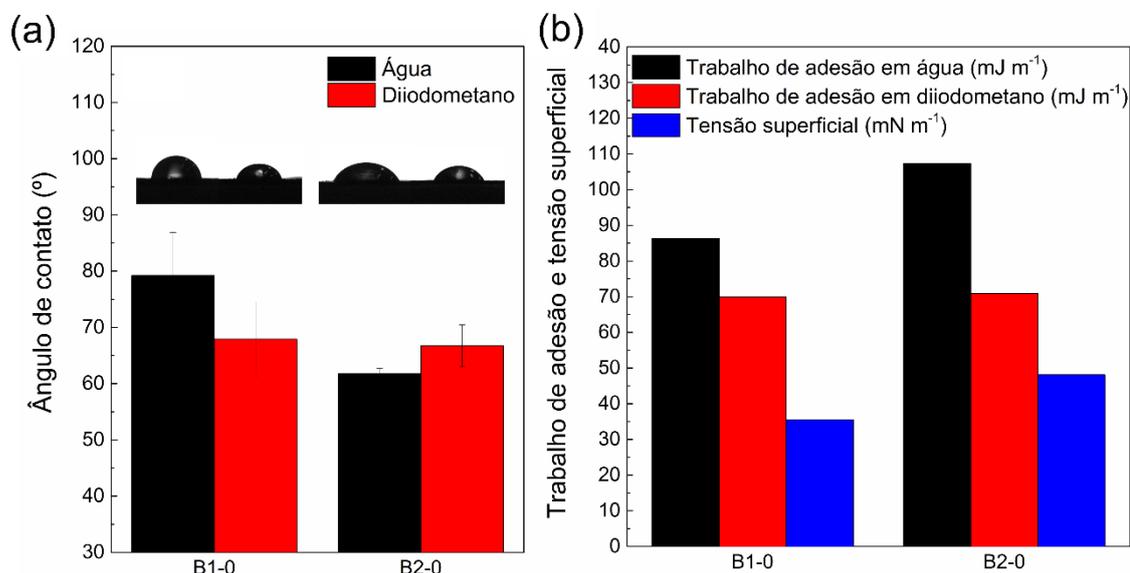


Figura 4.30 - (a) Medidas de ângulo de contato utilizando água e diiodometano nas superfícies das borrachas sem tratamento. (b) Trabalhos de adesão e tensão superficial calculadas a partir das medidas de ângulo de contato.

Avaliando as duas diferentes borrachas, tem-se que o ângulo de contato em água da amostra B2 foi menor que o da B1, com valores de $61,73^\circ \pm 0,95^\circ$ e $79,23^\circ \pm 7,68^\circ$, respectivamente. Por outro lado, o ângulo de contato em diiodometano das duas borrachas foram similares levando em consideração o desvio padrão. Estas medidas resultaram no maior trabalho de adesão em água para a borracha B2, alcançando valores próximos a 107 mJ m^{-1} , e também na maior tensão superficial de $48,10 \pm 0,73 \text{ mN m}^{-1}$ desta amostra, sendo que o trabalho de adesão em diiodometano se manteve em níveis próximos.

Em relação aos testes nas borrachas após tratamento, podemos considerar também que o espalhamento das gotas significa uma tendência do ângulo de contato de alcançar valores menores, tendendo a zero. Como a relação entre ângulo de contato é inversamente proporcional ao trabalho de adesão e à tensão superficial, é possível concluir que as amostras após tratamento apresentaram valores superiores destes parâmetros aos encontrados antes do tratamento. Com isso, é possível afirmar que a capacidade de adesão das borrachas após o

tratamento foi melhorada, provavelmente devido a formação de grupos oxigenados na superfície como mostrado nos ensaios de FTIR e XPS.

4.3 Morfologia e desempenho dos dispositivos IPMC e IPPC

Esta parte final dos resultados da tese teve como intuito a preparação de dispositivos de compósitos de polímero ionomérico e polímero (IPPC) com os nanocompósitos elastoméricos condutores produzidos atuando como eletrodo. Os desempenhos eletroquímicos e de sensoriamento em deformação destes dispositivos foram avaliados e comparados com os compósitos de polímero ionomérico e metal (IPMC) convencionais, também preparados em laboratório segundo método de impregnação-redução de platina.

4.3.1 Morfologia dos dispositivos

Para a preparação dos IPPCs que seriam testados como sensores, foram considerados os resultados do capítulo 5.2 sobre o efeito do tratamento de plasma no Nafion e nas borrachas B1 e B2. Em relação ao Nafion, os ensaios eletroquímicos realizados demonstraram significativa queda nas propriedades de transporte iônico nas membranas tratadas por plasma com ar atmosférico. Como visto nos ensaios de FTIR e XPS, este efeito foi possivelmente causado pela remoção dos grupos sulfonados hidrofílicos da superfície da membrana, mitigando a formação dos canais ionoméricos e causando menor hidratação da membrana. Por isso, embora a análise de AFM tenha mostrado uma maior rugosidade nas amostras de Nafion modificadas, o que provavelmente melhoraria a adesão, as mesmas não foram utilizadas para fabricação de IPPCs devido a menor condutividade iônica encontrada. Outro fator relevante para esta escolha foram os ensaios de ângulo de contato, os quais demonstraram um aumento da hidrofobicidade da membrana após o tratamento causando uma menor força de adesão com a borracha altamente hidrofílica após o tratamento. Portanto, nos dispositivos para sensoriamento as amostras N0 foram utilizadas como polímero ionomérico.

Referente aos nanocompósitos elastoméricos, a escolha foi definida pelos ensaios de AFM, FTIR, XPS e ângulo de contato realizados. O ensaio de AFM

apresentou maior rugosidade superficial nas amostras de borracha tratadas por plasma, o que pode favorecer a adesão por ancoramento mecânico entre as duas fases distintas. Já nos ensaios de FTIR e XPS, houve a indicação de que grupos oxigenados foram implantados na superfície, principalmente na amostra B2 tratada por 5,0 minutos onde também aumentaram os grupamentos hidroperóxidos. Essa implantação foi evidenciada pelo ensaio de ângulo de contato, onde a hidrofobicidade foi alta o suficiente para que a gota se espalhasse imediatamente após o contato com a superfície das borrachas modificadas. Com isso, as amostras B1-5,0 e B2-5,0 foram escolhidas para a preparação dos dispositivos IPPCs visando melhor adesão com o Nafion. A Figura 4.31 apresenta fotografias retiradas do dispositivo N0B2-5,0 antes e após prensagem.

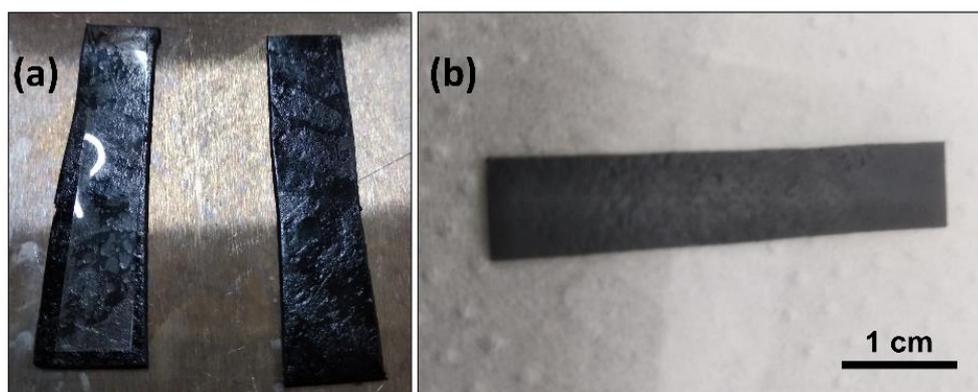


Figura 4.31 - Fotografias do composto de polímero ionomérico-polímero (IPPC) N0B2-5,0 antes e após prensagem a quente (a) Amostra de Nafion não tratado (N0) e 2 filmes de borracha condutora modificada por plasma (B2-5,0). (b) Dispositivo N0B2-5,0 após prensagem a quente.

Além das fotografias, foram realizadas imagens de MEV da superfície lateral dos dispositivos IPMC e IPPCs produzidos, as quais estão apresentadas na Figura 4.32.

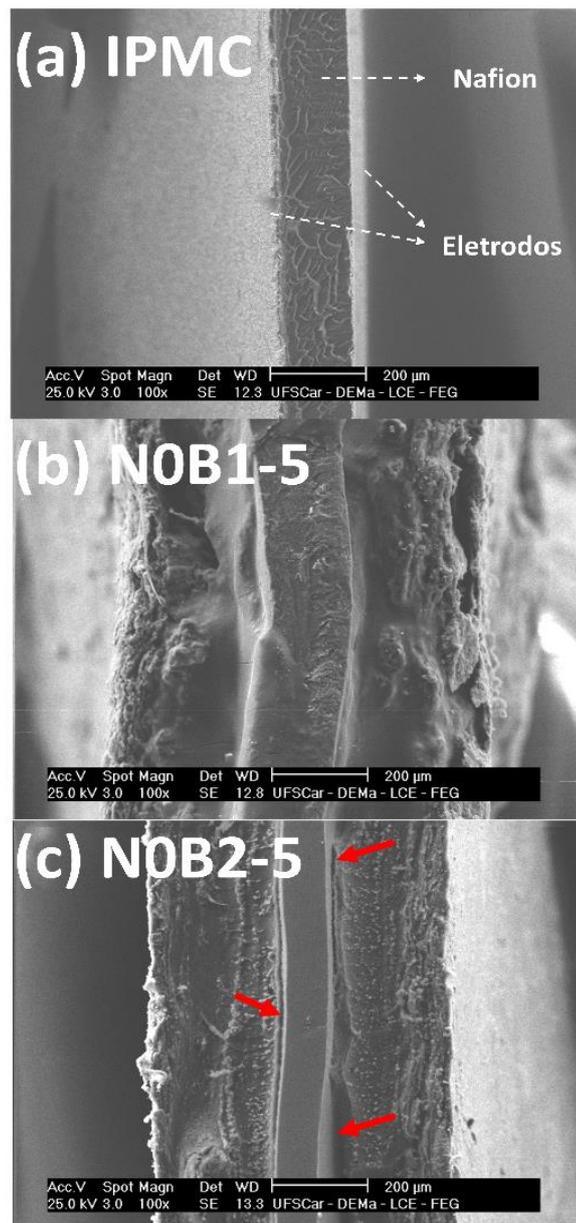


Figura 4.32 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura retiradas da superfície lateral dos dispositivos ionoméricos preparados. (a) IPMC convencional com eletrodo de platina e IPPCs preparados com eletrodos de borracha condutora: (b) NOB1-5,0 e (c) NOB2-5,0. As setas vermelhas indicam regiões de baixa adesão superficial.

As imagens de MEV mostram as diferenças entre o composto IPMC em relação aos IPPCs quanto às morfologias atingidas. O aspecto visual mais liso e a menor espessura do eletrodo de platina do IPMC são inerentes ao processo de impregnação e redução química, onde o complexo de platina absorvido pela

membrana migra lentamente para a superfície onde é reduzido em platina metálica. Este processo gerou uma espessura média da camada de platina de cerca de 7 μm . Por outro lado, no processo de preparação dos nanocompósitos de borracha condutora, espessuras próximas a 300 μm foram obtidas após prensagem, as quais estão apresentadas em conjunto com o Nafion nas Figura 4.32b e Figura 4.32c, respectivamente. Esta é uma das principais diferenças entre os tipos de compósitos produzidos, sendo que foram realizadas várias tentativas para manter a condutividade dos elastômeros condutores com a menor espessura possível. Em relação ao aspecto visual, a amostra N0B2-5,0 apresentou menor irregularidade superficial que a amostra N0B1-5,0 na escala utilizada, provavelmente devido ao maior módulo elástico do primeiro como visto no ensaio de tração da Figura 4.1.

Com relação a interface entre os materiais, a amostra de IPMC e a amostra N0B1-5,0 mostram uma grande interação entre os eletrodos e o Nafion, sem a aparição de regiões distintas entre as camadas. Entretanto, a amostra N0B2-5,0 apresenta uma camada de separação entre o Nafion e o eletrodo em ambas as superfícies do Nafion, conforme indicado pelas setas vermelhas da Figura 4.32a. Esta separação apresentada pela amostra N0B2-5,0 pode influenciar negativamente a formação do campo elétrico, com maior heterogeneidade, prejudicando o transporte iônico.

4.3.2 *Desempenho eletroquímico*

Os dispositivos de IPMC e IPPCs preparados foram testados para avaliação de suas propriedades eletroquímicas anteriormente aos ensaios de sensoriamento. Para isso, amostras quadradas com área superficial de aproximadamente 0,7 cm^2 foram preparadas para realização dos ensaios de EIS, cronoamperometria e voltametria cíclica em gaiola de Faraday com umidade controlada. Além das amostras N0B1-5,0 e N0B2-5,0, produzidas com o Nafion sem tratamento, também foram produzidas as amostras N5B1-5,0 e N5B2-5,0, com o Nafion tratado por plasma de ar atmosférico por 5,0 minutos, para avaliar o efeito da modificação no desempenho do dispositivo.

Na Figura 4.33 são apresentados os resultados da análise de EIS das amostras de IPMC e das amostras de IPPCs preparadas. Pelo gráfico de Nyquist da Figura 4.33a, o qual tem parte ampliada na Figura 4.33b, pode-se observar uma menor resistividade do IPMC frente aos IPPCs, a qual está ligada principalmente à maior condutividade do eletrodo metálico de platina. O mesmo ocorre na comparação entre as borrachas B1 e B2 utilizadas como eletrodos. A borracha B1 apresentou maior condutividade elétrica em ensaio de EIS realizado previamente (seção 5.1), o que resultou em menores semicírculos nos compósitos preparados com esta borracha como eletrodo em relação aos preparados com a amostra B2. Também consegue-se inferir pelo gráfico que os IPPCs preparados com o Nafion puro tiveram menores resistividades que os com o Nafion tratado por 5,0 minutos, corroborando os resultados anteriores realizados nas amostras de Nafion sem eletrodos. O gráfico de Bode da magnitude de impedância também mostra a menor resistividade dos compósitos com N0 frente ao com N5,0 em toda faixa de frequência. Outro ponto interessante neste gráfico é o súbito aumento da resistividade do IPMC em baixas frequências, indicando um aumento no impedimento ao transporte iônico difusional nesta região.

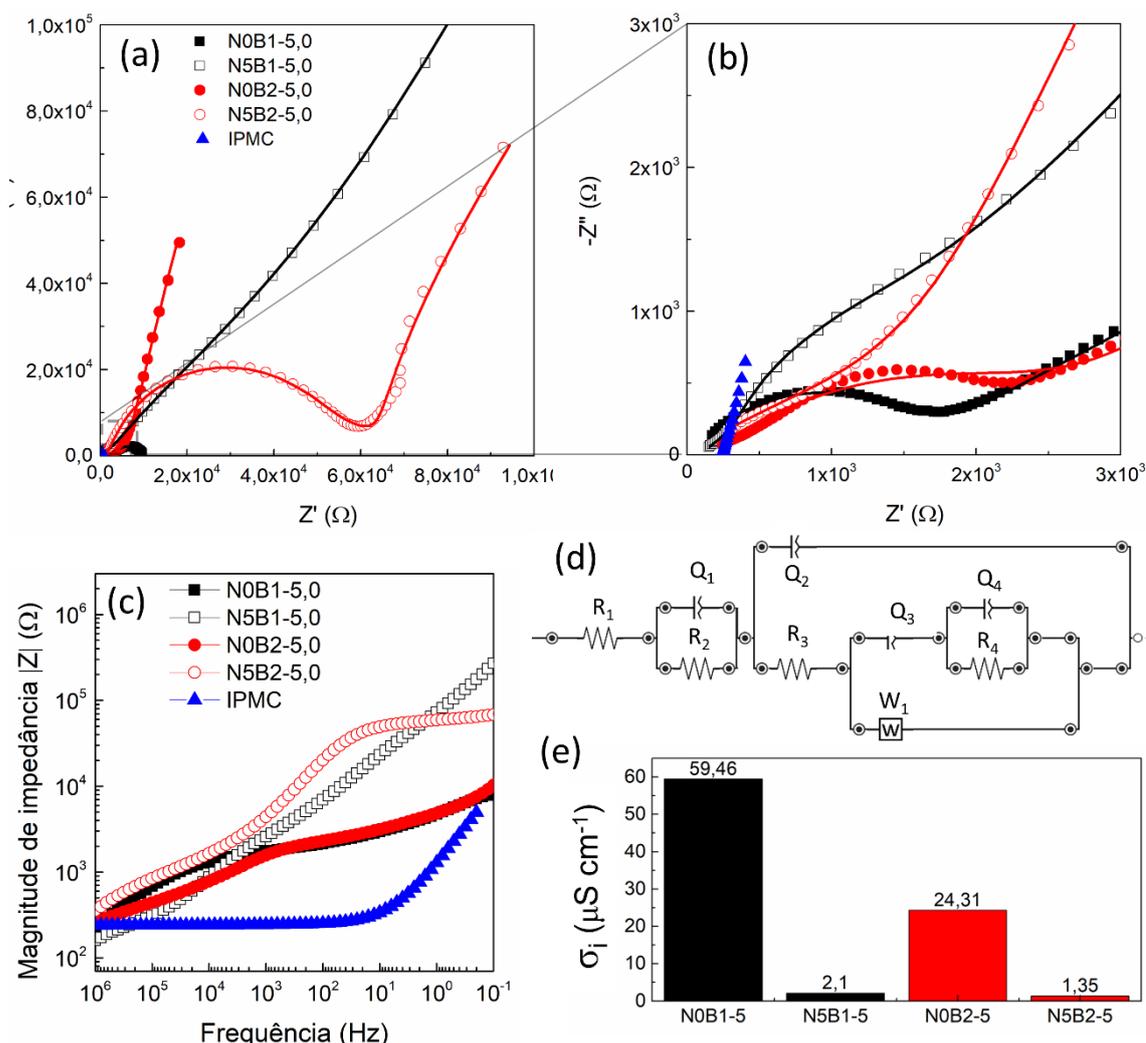


Figura 4.33 - (a) Gráfico de Nyquist retirado do ensaio de espectroscopia por impedância nas amostras de Nafion tratadas e não tratadas por plasma. (b) Ampliação da região de alta frequência do gráfico de Nyquist. (c) Gráfico de Bode da magnitude de impedância. (d) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância. (e) Condutividade iônica das amostras calculada com a resistividade da membrana obtida com o ajuste dos dados de impedância pelo circuito equivalente.

Os dados experimentais obtidos por EIS foram ajustados ao circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 4.33d, o qual tem elementos definidos pela estrutura dos IPPCs preparados. Como os compósitos são uma união do nanocompósito elastomérico e do Nafion, ambos analisados individualmente anteriormente, o CEE utilizado foi considerado como uma junção dos dois

circuitos, sendo R_1 , R_2 e Q_1 referentes aos processos na camada de borracha e os elementos R_3 , R_4 , Q_2 - Q_4 e W atribuídos ao transporte iônico na membrana ionomérica. Os valores de cada elemento do circuito após o ajuste estão apresentados na Tabela 4.13. No gráfico de Nyquist da Figura 4.33a as linhas sólidas representam as curvas obtidas pelo CEE, com boa correlação com a curva experimental. Este bom ajuste é comprovado pelo valor do erro χ^2 encontrado, que foi inferior a 10^{-4} .

Tabela 4.13 - Parâmetros elétricos ajustados utilizando os elementos do circuito equivalente e os resultados da análise de espectroscopia de impedância para os dispositivos IPPCs.

Elemento do circuito	N0B1-5,0	N5B1-5,0	N0B2-5,0	N5B2-5,0
R_1 (Ω)	46,46	95,22	138,82	53,60
R_2 ($K\Omega$)	5,70	0,34	1,67	1,93
R_3 ($K\Omega$)	1,63	1,47	0,55	56,40
R_4 ($K\Omega$)	0,12	58,80	5,17	2,28
R_b^* ($K\Omega$)	1,75	60,3	5,71	58,7
W ($M\Omega s^{-0,5}$)	0,01	1,97	0,12	0,19
Q_1 ($\mu F s^{1-n}$)	119,00	2,12	15,4	2,27
n_1	0,70	0,55	0,39	0,45
Q_2 ($\mu F s^{1-n}$)	0,34	0,04	0,18	0,24
n_2	0,61	0,96	1,00	0,81
Q_3 ($\mu F s^{1-n}$)	500,00	5,34	215,80	95,96
n_3	0,10	0,74	0,88	0,76
Q_4 ($\mu F s^{1-n}$)	70,57	5,34	110,76	75,03
n_4	1,00	0,55	0,47	1,00
χ^2	3,52E-04	2,50E-04	1,42E-04	3,86E-04

$$R_b^* = R_3 + R_4$$

Com relação as resistências, neste circuito a resistividade do *bulk* polimérico é dada pela soma dos elementos R_3 e R_4 . Então, da mesma forma que para os Nafions sem eletrodos, as condutividades iônicas dos IPPCs foram calculadas com o valor de R_b e apresentadas na Figura 4.33e. Os valores de

condutividade iônica encontrados nos compósitos preparadas com N0 foram superiores aos dos compósitos com N5,0, em acordo com o resultado obtido para os Nafion ensaiados sem outras camadas. Além disso, com a aplicação das camadas de borracha condutora a intensidade do transporte iônico aumentou para $59,46 \mu\text{S cm}^{-1}$ na amostra N0B1-5 e $24,31 \mu\text{S cm}^{-1}$ na amostra N0B2-5,0, o que significa uma ampliação frente aos $0,74 \mu\text{S cm}^{-1}$ da amostra N0 sem eletrodos. Este resultado apresenta a importância dos eletrodos para a formação de um campo elétrico homogêneo que direcione melhor o transporte iônico nos canais ionoméricos do Nafion. Em adição, o melhor resultado da amostra N0B1-5,0, com maior condutividade iônica, demonstra a importância da maior intensidade do campo elétrico com a maior condutividade do eletrodo de borracha B1 para o transporte iônico.

Analisando brevemente os valores dos outros elementos do circuito, percebe-se que a maioria concorda com o resultado de condutividade iônica. O elemento de Warburg, por exemplo, tem menor valor na amostra N0B1-5. Também os compósitos com membrana N0 apresentaram valores menores que os preparados com N5, demonstrando menor resistência à difusão com a utilização do Nafion não modificado e com o eletrodo mais condutor. Nos elementos de fase constante, as maiores capacidades de acúmulo de carga foram observadas para a amostra N0B1-5,0, chegando em aumentar de uma a duas ordens e grandeza frente a amostra N5B1-5,0. O mesmo acontece na comparação entre as amostras N0B2-5,0 e N5B2-5,0, porém com menores discrepâncias. Nesta análise, além do fator de maior condutividade do eletrodo da amostra N0B1-5,0, pode-se creditar também o melhor resultado desta amostra com relação a N0B2-5,0 devido a melhor adesão superficial visualizada nas imagens de MEV. Como citado na revisão da literatura, a maior rugosidade superficial das borrachas tratadas aliada a uma boa adesão entre as camadas dos compósitos fornece maior área superficial para a formação da dupla camada elétrica e, conseqüentemente, maior capacidade de acúmulo e transporte de cargas na membrana ionomérica.

As maiores condutividade iônica e pseudo-capacitância e a menor resistência à difusão das amostras com N0 e com B1 foram comprovadas pelos

ensaios de cronoamperometria e voltametria cíclica apresentados nas Figura 4.34 e Figura 4.35, respectivamente.

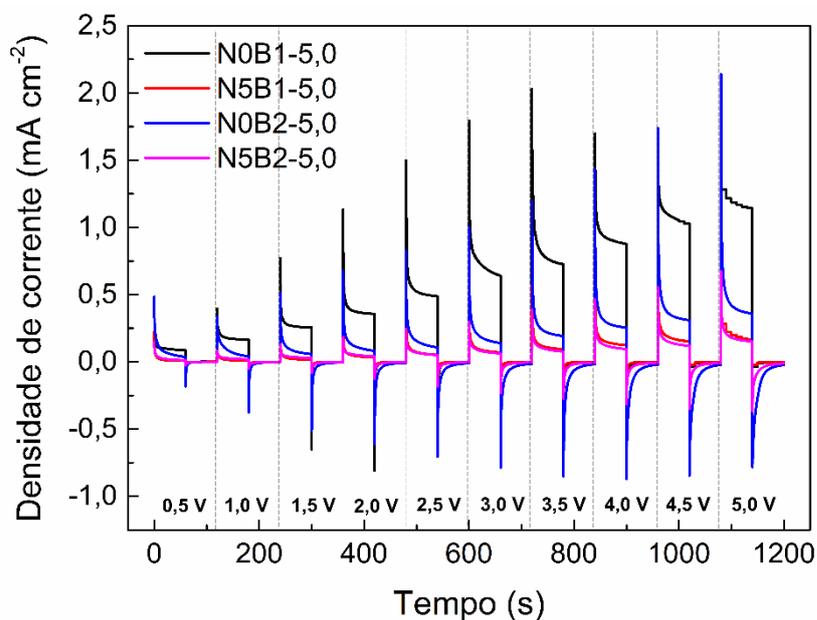


Figura 4.34 - Cronoamperometria realizada nas amostras de IPPCs.

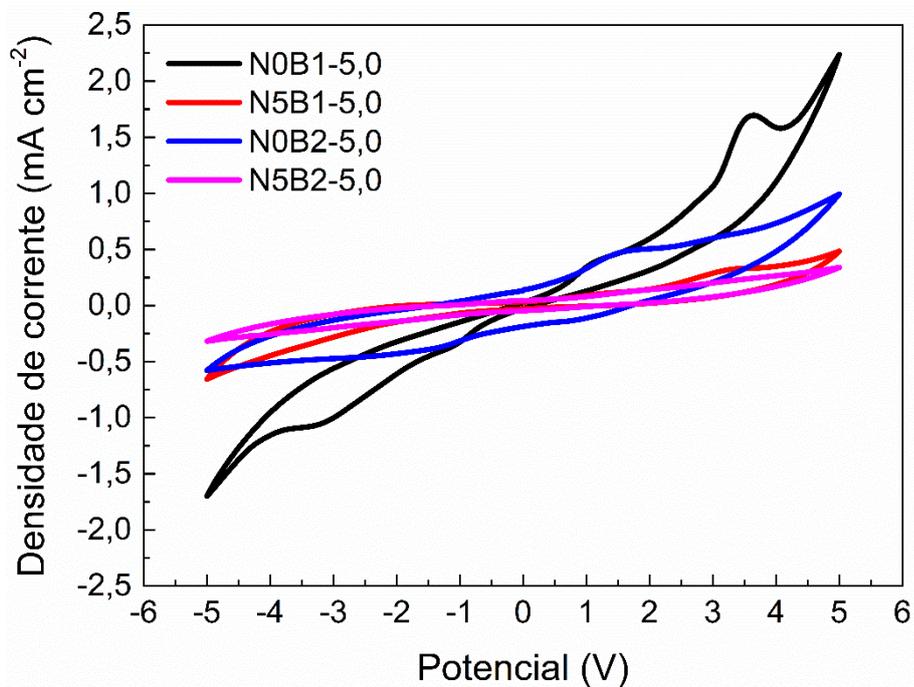


Figura 4.35 - Voltametria cíclica realizada nas amostras de IPPC.

Em ambos os ensaios é possível observar uma maior densidade de corrente apresentada pelos compósitos com Nafion não tratado frente ao tratado

por plasma e pelos compósitos com borracha B1 ao invés de B2, corroborando os resultados de EIS. Também é possível perceber nestes ensaios que a influência da utilização ou não do tratamento no Nafion é menor do que o efeito do tipo de borracha aplicada, principalmente na cronoamperometria onde a amostra N0B1-5 tem grande descolamento da amostra N0B2-5,0.

4.3.3 *Desempenho de sensoriamento*

Com a absorção dos resultados fornecidos pelos ensaios eletroquímicos, dispositivos de IPPCs foram produzidos para a avaliação de suas capacidades de sensoriamento de deslocamento e deformação. Então, nesta etapa foram preparados apenas os compósitos N0B1-5,0, N0B2-5,0 e IPMC convencional para comparação, todos apresentando área retangular de 3,0 x 0,5 cm².

O primeiro ensaio realizado teve como objetivo avaliar a capacidade dos sensores em traduzir as trajetórias de deslocamento, fornecidas pelo servomotor, em curvas de potencial com formatos similares a estas trajetórias. A programação em Arduino “ServoEasing” utilizada tem a capacidade de fornecer diversos tipos de movimentos ao atuador do servomotor, com acelerações diferentes. Neste estudo, a movimentação com perfil de velocidades linear, quadrática e cúbica foram utilizadas. Entretanto, a comparação com curvas teóricas é indesejável, sendo mais assertiva a comparação dos resultados dos compósitos ao deslocamento real produzido pelo servomotor. Para isso, antes dos ensaios nos IPPCs, os três tipos de movimento do servomotor (linear, quadrático e cúbico) usados foram avaliados em uma amostra de papelão comum, com dimensões iguais às dos IPPCs. O sistema de aquisição de imagens foi utilizado simultaneamente à atuação do servomotor, com a leitura do deslocamento da ponta livre da amostra, resultando nos perfis de deslocamento da Figura 4.36. Aqui, o ângulo de movimentação do atuador foi definido como sendo de 30° ($\pi/6$ radianos) e a velocidade angular igual a 30° s⁻¹ (0,5 Hz).

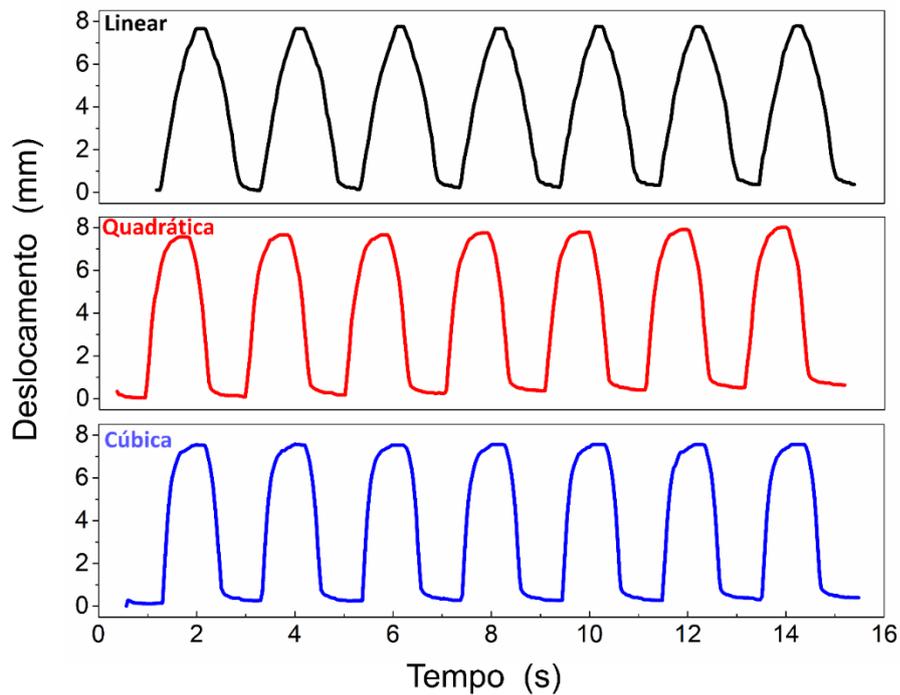


Figura 4.36 - Perfis de deslocamento utilizando as funções de trajetórias linear, quadrática e cúbica aplicadas pelo servomotor à amostra, obtidos pelo sistema de aquisição de imagens.

Com a análise dos perfis obtidos pela captação do movimento da amostra por câmera, é possível observar que em todas as trajetórias o valor máximo de deslocamento próximo a 7 mm foi obtido, devido à utilização do mesmo ângulo de movimentação de 30° . Entretanto, a característica mais importante a se verificar é o formato das trajetórias, onde podem ser visualizadas diferenças tanto na rampa de velocidade, com aceleração mais íngreme nas trajetórias quadráticas e cúbicas, quanto nos patamares de início e fim de curso, mais largos nas duas trajetórias citadas anteriormente.

De posse das trajetórias de deslocamento com a utilização do servomotor e do sistema de captação de imagens, as amostras de IPMC e IPPCs foram ensaiadas simultaneamente à leitura de potencial pelo potenciostato para verificar se os dispositivos são capazes de diferenciar eletricamente os tipos diferentes de trajetória impostas. A Figura 4.37 apresenta os resultados das potenciometrias dos sensores realizadas com a aplicação de deslocamentos com trajetórias lineares, quadráticas ou cúbicas pelo servomotor. A velocidade

angular e o ângulo de movimentação foram os mesmos do ensaio de trajetória com captação de imagem, enquanto a variação de potencial é o potencial no tempo específico menos o potencial inicial, anterior à aplicação do deslocamento.

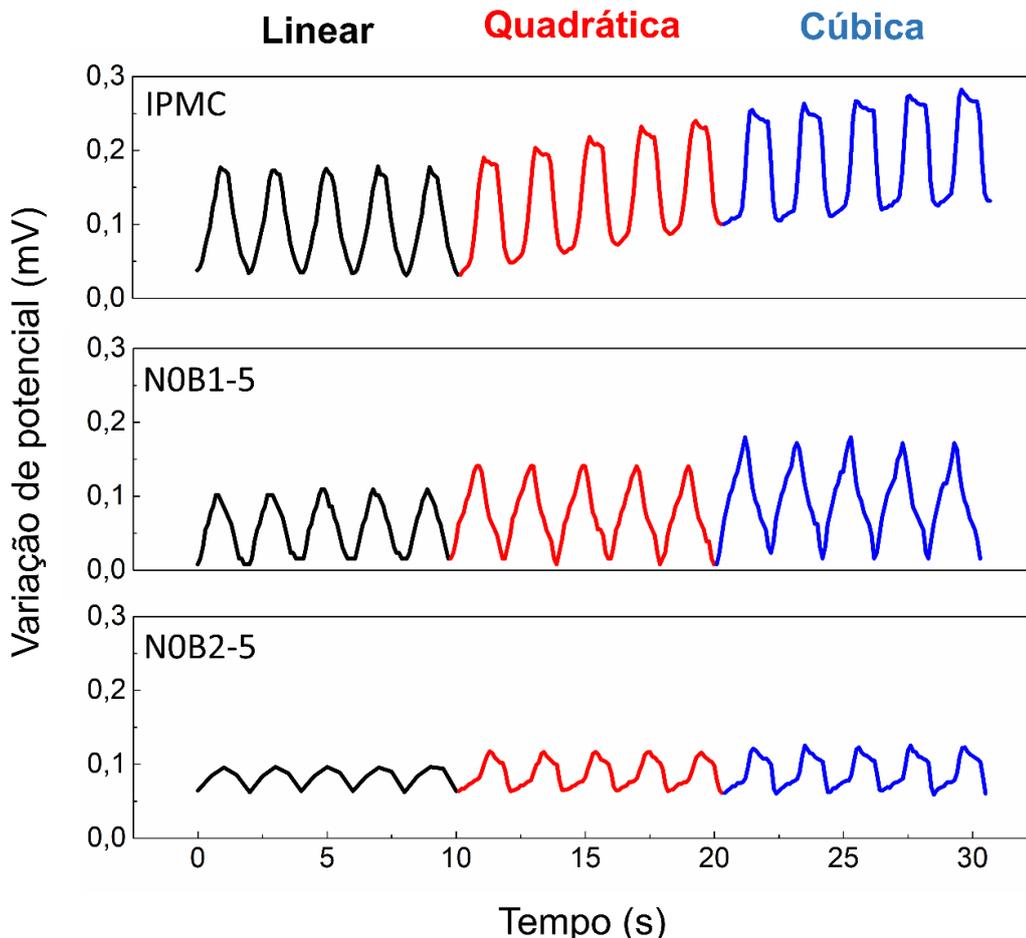


Figura 4.37 - Variação de potencial nas amostras de IPMC, NOB1-5,0 e NOB2-5,0 quando submetidas a diferentes trajetórias de deslocamento pelo servomotor.

A amostra de IPMC apresentou perfis de variação de potencial similares aos obtidos por imagem, com uma rampa mais íngreme e aparição de patamares de início e final de curso com a aplicação de deslocamentos quadráticos e cúbicos. Já nas amostras de IPPCs, apenas na amostra NOB2-5,0 é possível diferenciar os tipos de movimento. A amostra NOB1-5,0 não apresentou patamares na variação de potencial e também não é possível diferenciar as

diferentes acelerações das trajetórias aplicadas. Esta diferença é possivelmente causada pelo menor módulo da borracha B1, onde as propriedades viscosas do polímero podem estar influenciando na velocidade de resposta. Por outro lado, ao se analisar as amplitudes da variação de potencial, tem-se que a amostra N0B1-5,0 teve desempenho superior ao da amostra N0B2-5,0 em todas as deformações aplicadas e similar ao IPMC nas trajetórias quadrática e cúbica. Este resultado é importante para a utilização destes sensores com maiores resoluções e melhores possibilidades de instrumentação em operação.

Além da identificação do tipo de deformação aplicada aos sensores, também foi analisada a capacidade de leitura em deslocamentos lineares com diferentes velocidades angulares. Neste ensaio, o ângulo de medição foi mantido em 30° , enquanto as velocidades angulares foram de 5° s^{-1} , 15° s^{-1} , 30° s^{-1} e 60° s^{-1} , resultando nas frequências de 0,08 Hz, 0,25 Hz, 0,5 Hz e 1 Hz, respectivamente. Também foi avaliada a diminuição do ângulo de medição para 15° e velocidade angular de 30° s^{-1} , o que gerou uma frequência de 2 Hz e deslocamento máximo da ponta por volta de 4 mm. Os resultados destes ensaios podem ser visualizados na Figura 4.38.

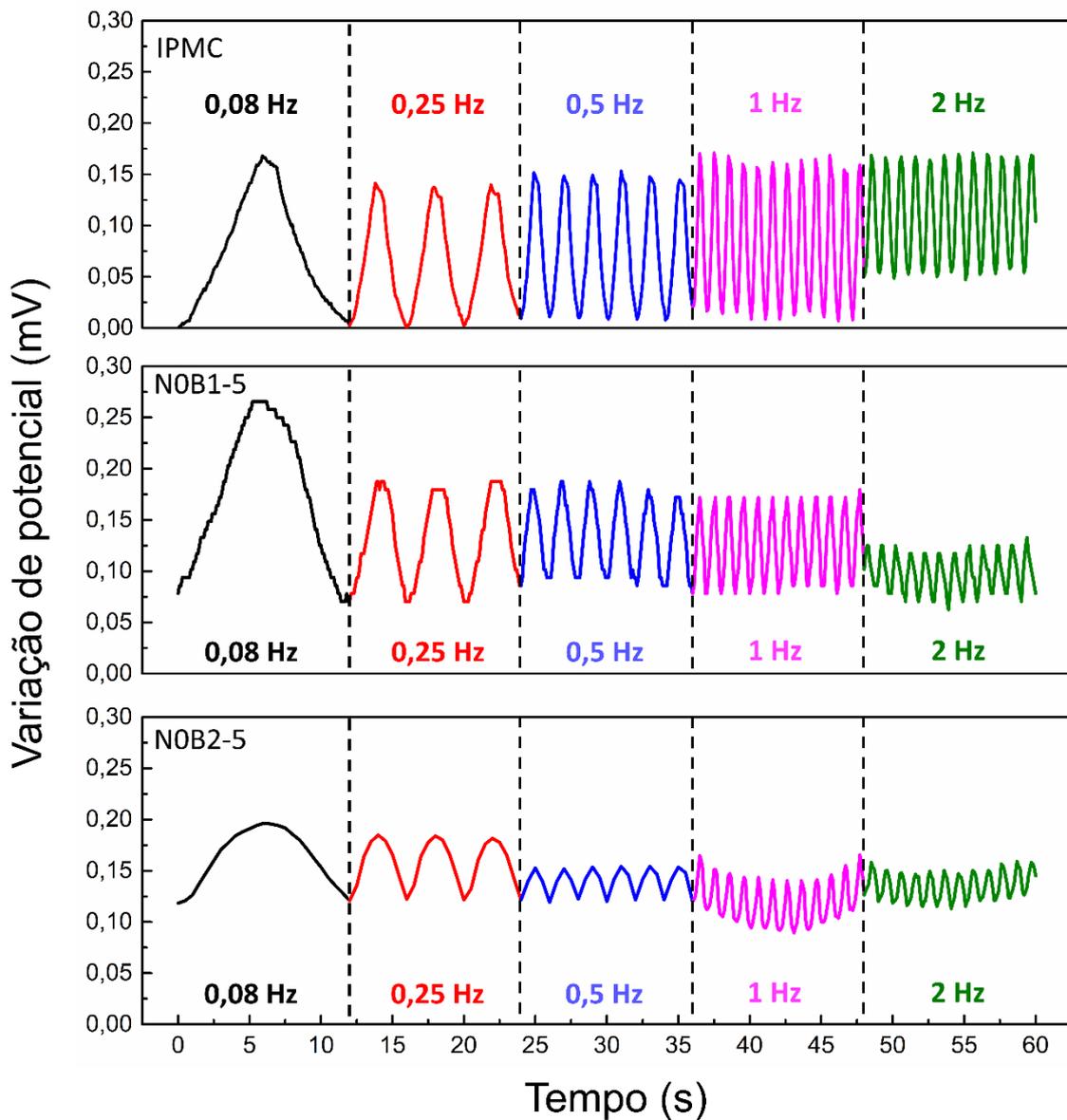


Figura 4.38 - Variação de potencial nas amostras de IPMC, NOB1-5,0 e NOB2-5,0 quando submetidas a diferentes velocidades de deformação pelo servomotor.

No gráfico pode ser observado que todas as amostras apresentaram capacidade de sensoriamento da deformação aplicada através da leitura da variação de potencial nas diversas velocidades angulares lineares aplicadas pelo servomotor. Em geral, também ocorre uma tendência de diminuição na amplitude da variação de potencial com o aumento da frequência. Analisando as amplitudes em cada frequência e em cada amostra, tem-se que ocorre uma queda deste valor do IPMC para o dispositivo NOB1-5,0 e deste para o NOB2-

5,0. Para facilitar a visualização das comparações de amplitude a Figura 4.39 foi desenhada, com o valor da média entre os valores de amplitude de cinco picos de deformação.

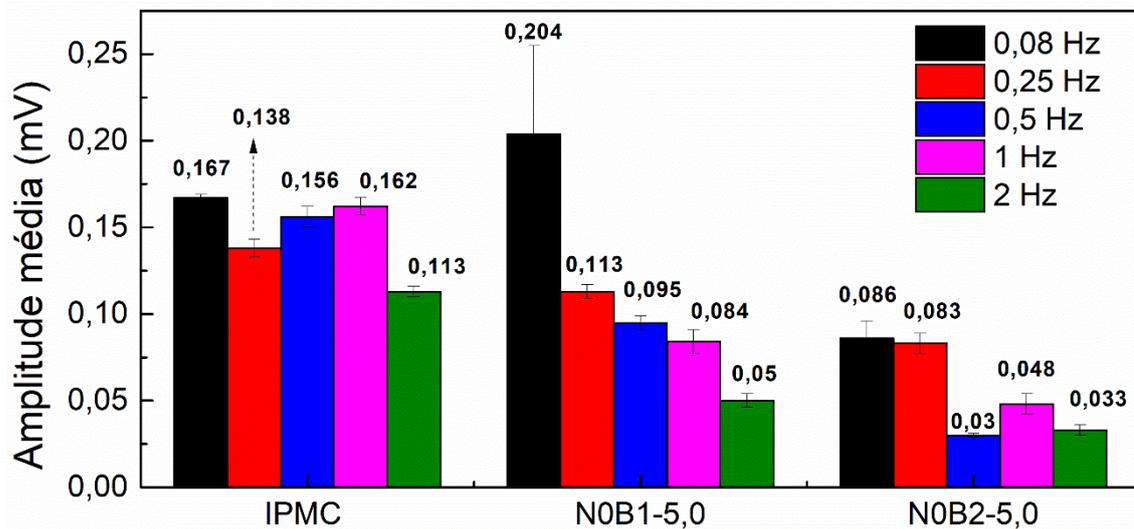


Figura 4.39 - Amplitude média da variação de potencial nas amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 quando submetidas a diferentes velocidades de deformação pelo servomotor.

Pelas Figura 4.37 e Figura 4.38 é confirmado o melhor desempenho do sensor N0B1-5,0 frente ao N0B2-5,0, com maiores amplitudes na variação de potencial que facilitam a aquisição dos dados de deformação. Este comportamento pode ser explicado pelo melhor resultado obtido nos ensaios eletroquímicos do dispositivo com borracha B1, o qual apresentou maiores condutividade iônica e densidade de corrente devido a maior condutividade elétrica e melhor adesão interfacial desta borracha em comparação com a B2.

Outro ponto interessante observado nestas figuras é a grande amplitude da amostra N0B1-5,0 em 0,08 Hz, a qual alcançou valores superiores à do IPMC convencional. Este resultado dá indícios de que, com a menor velocidade de deformação, menor é o atraso na resposta da parte viscosa da borracha à deformação, facilitando a formação do gradiente de pressão pelos íons. Então, para confirmar o bom resultado deste IPPC em menores frequências, foi realizado o ensaio com angulação fixa de 30° e velocidade angular de 2° s^{-1} , resultando em uma frequência de 0,03 Hz, em todos os dispositivos. A Figura

4.40 apresenta o resultado deste ensaio e do ensaio com velocidade de 5° s^{-1} realizado por 5 minutos para avaliação também da durabilidade de curto prazo dos sensores em maiores períodos de atuação.

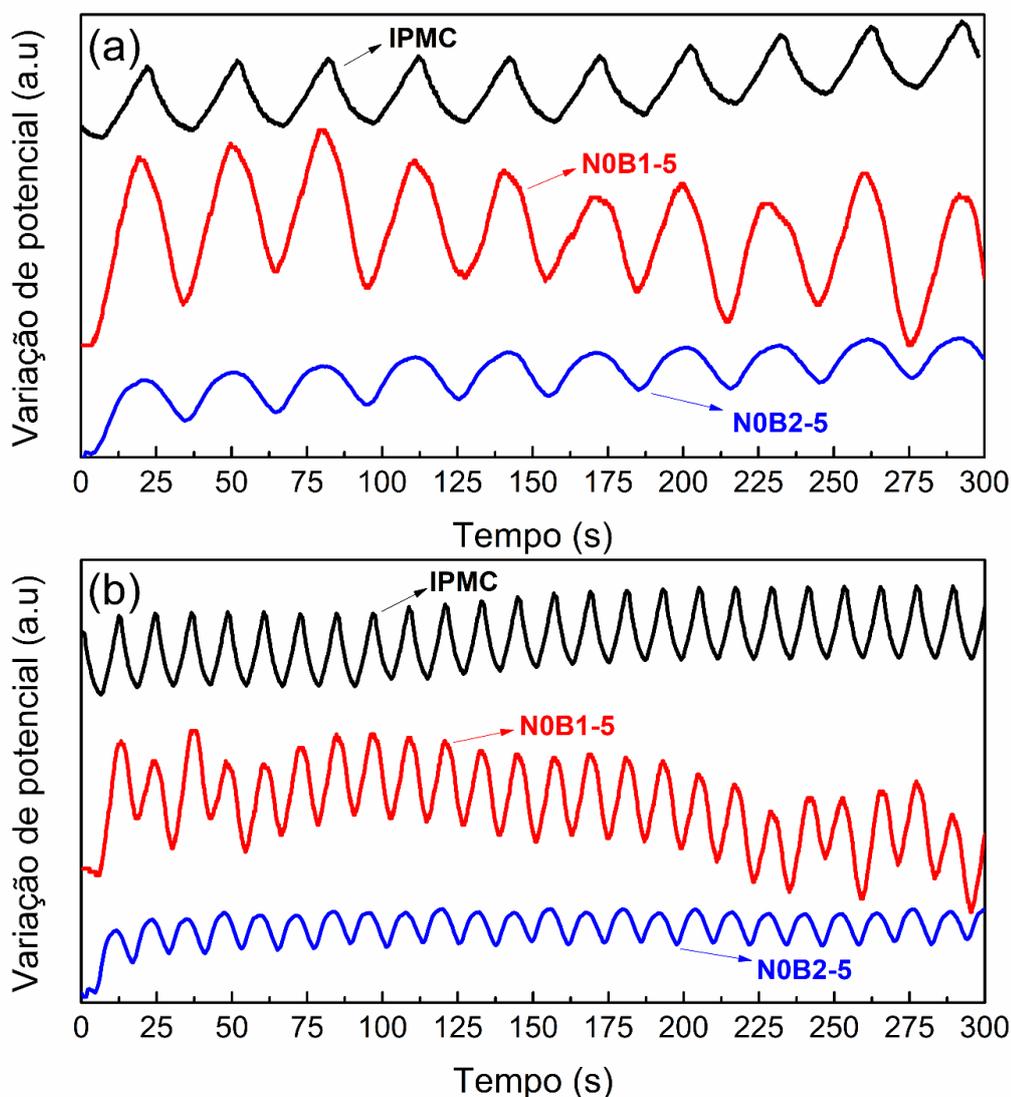


Figura 4.40 - Variação de potencial das amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 com aplicação de deformação pelo servomotor com velocidades angulares de (a) 2 s^{-1} e (b) 5 s^{-1} .

Por estes gráficos é possível observar que a amplitude de variação de potencial da amostra N0B1-5,0 supera a do IPMC durante todo o ensaio, com a amostra N0B2-5,0 apresentando os menores valores de amplitude entre as amostras. Por outro lado, a leitura do dispositivo N0B1-5,0 é mais irregular que

a dos outros dispositivos, provavelmente pelo menor módulo desta borracha frente a borracha B2.

A partir das informações dos gráficos da Figura 4.40, foi construída a Figura 4.41, na qual está presente o cálculo das amplitudes médias de cinco ciclos do início e de cinco ciclos do final do ensaio de 5 minutos para estudo da durabilidade de operação neste intervalo de tempo.

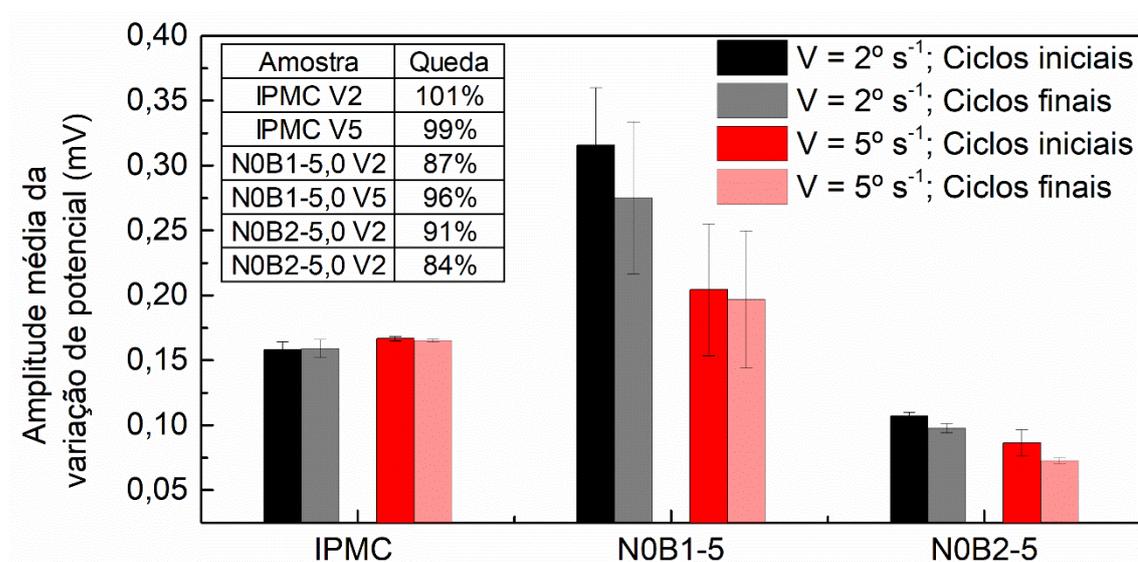


Figura 4.41 - Amplitude média da variação de potencial nas amostras de IPMC, N0B1-5,0 e N0B2-5,0 quando submetidas às velocidades de deformação de 2° s^{-1} e 5° s^{-1} pelo servomotor. Média de amplitude dos cinco ciclos iniciais e cinco ciclos finais dos ensaios realizados por 5 minutos.

É possível observar neste gráfico que os dispositivos preparados com eletrodos de borracha condutora apresentaram uma diminuição na amplitude média no final do ensaio, enquanto o IPMC manteve os níveis iniciais. Entretanto, na amostra N0B1-5,0 a amplitude se manteve em níveis mais altos que o IPMC mesmo após esta queda, reforçando o bom nível de sensoriamento desta amostra em baixas frequências de operação.

Em resumo, as propriedades de sensoriamento dos dispositivos foram avaliadas com resultados favoráveis a utilização de ambos os IPPCs produzidos, dependendo da aplicação. No quesito envolvendo o sensoriamento do tipo de trajetória de deslocamento, tem-se que a amostra N0B2-5,0 demonstrou maior

capacidade de leitura que a amostra N0B1-5,0, com a aparição de diferentes acelerações na rampa de velocidade e de patamares de início e final de curso. Já no sensoriamento do tipo de frequência de deformação aplicada, obteve-se bons resultados em ambas as amostras, porém com maiores amplitudes no dispositivo N0B1-5,0 que facilita a leitura pelos instrumentos de medição. Estas maiores amplitudes atingiram valores próximos e maiores que as do IPMC convencional, principalmente em baixas frequências, potencializando a utilização destes novos dispositivos de IPPC com maior facilidade de fabricação, menor custo e possível maior durabilidade em longos períodos devido a flexibilidade dos nanocompósitos elastoméricos condutores como eletrodos.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo a preparação de nanocompósitos elastoméricos condutores para a aplicação como eletrodos em dispositivos de sensoriamento do tipo compósito de polímero ionomérico-polímero (IPPC). As principais motivações foram as desvantagens do eletrodo metálico comumente utilizado em IPMC, o qual apresenta grande perda de água, falha em fadiga, alto custo e grande tempo de fabricação.

Foram produzidos nanocompósitos elastoméricos condutores com vários níveis de condutividade elétrica, variando a formulação e o tipo de processamento empregado. Estes nanocompósitos também foram avaliados como sensores de deformação e à solventes, mostrando serem por si só materiais de alto grau tecnológico e com boa capacidade de aplicação como materiais inteligentes. Em adição, o método de processamento por *casting* se mostrou mais eficaz no alcance de maiores níveis de condutividade, provavelmente pela formação de uma rede percolada e segregada de nanotubos de carbono.

O tratamento de plasma se mostrou benéfico para a adesão dos materiais utilizados no projeto com a formação de novos grupos oxigenados na superfície (FTIR e XPS) e também pela modificação da topografia dos mesmos com o aumento da nanorugosidade (AFM e MEV). Nos nanocompósitos elastoméricos, o efeito da modificação foi visualizado pelos ensaios de ângulo de contato no qual a hidrofobicidade aumentou para níveis que impossibilitaram as medidas devido ao alto trabalho de adesão tanto em água quanto em diiodometano. No entanto, em relação ao Nafion, ressalvas devem ser feitas devido à modificação da composição química superficial com a utilização do tratamento a plasma. Apesar da melhor adesão pelos motivos supracitados, o tratamento proporcionou uma queda nas propriedades de transporte iônico nas membranas com a cisão das cadeias laterais que formam os canais ionoméricos. Este efeito leva a uma menor capacidade de sensoriamento, a qual é essencial para a viabilidade dos dispositivos produzidos.

Os dispositivos IPPCs fabricados a partir dos nanocompósitos elastoméricos tratados por plasma e membrana de Nafion tiveram suas propriedades eletroquímicas e eletromecânicas avaliadas para utilização como sensores de deslocamento e trajetória. Estes dispositivos mostraram alta capacidade de sensoriamento de deslocamento em diversas frequências de deslocamento aplicadas, com intensidade de resposta elétrica em níveis similares aos IPMCs convencionais. Em baixas frequências, o dispositivo produzido com o nanocompósito de borracha de isopreno sintético tratado por 5 minutos por plasma de ar atmosférico superou a intensidade de resposta do IPMC convencional, o que significa um grande resultado para a utilização destes dispositivos.

Como conclusão, tem-se que o desempenho dos dispositivos de IPPCs preparados foi satisfatório e representa uma evolução nos estudos para substituição do eletrodo metálico de platina para a maior viabilidade de aplicação de dispositivos de compósitos com polímero iônico como sensores. Em adição, a utilização de nanocompósitos elastoméricos condutores para este fim representa uma inovação importante na busca por sensores com menores custos, tempos de fabricação e maior durabilidade em fadiga.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a capacidade de sensoriamento a deformação e à solventes das amostras preparadas por casting.
- Avaliar o método de preparação dos nanocompósitos elastoméricos condutores para produzir filmes com menores espessuras.
- Realizar o tratamento de plasma no Nafion com outros gases e diferentes parâmetros para mitigar a quebra das cadeias laterais e melhorar a hidrofiliabilidade.
- Realizar testes de durabilidade nos sensores IPPCs produzidos com diferentes umidades e por longos períodos de atuação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Ming, Y. Yang, R.P. Fu, C. Lu, L. Zhao, Y.M. Hu, C. Li, Y.X. Wu, H. Liu, W. Chen, IPMC Sensor Integrated Smart Glove for Pulse Diagnosis, Braille Recognition, and Human–Computer Interaction, *Adv. Mater. Technol.* 3 (2018) 1800257.
- [2] M. Porfiri, Sensing mechanical deformation via ionic polymer metal composites: A primer, *IEEE Instrum. Meas. Mag.* 22 (2019) 5–12.
- [3] A. Khan, R.K. Jain, P. Banerjee, B. Ghosh, Inamuddin, A.M. Asiri, Development, Characterization and Electromechanical Actuation Behavior of Ionic Polymer Metal Composite Actuator based on Sulfonated Poly(1,4-phenylene ether-ether-sulfone)/Carbon Nanotubes, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–16.
- [4] M. Safari, L. Naji, R.T. Baker, F.A. Taromi, The enhancement effect of lithium ions on actuation performance of ionic liquid-based IPMC soft actuators, *Polymer (Guildf.)* 76 (2015) 140–149.
- [5] A. Punning, M. Anton, M. Kruusmaa, A. Aabloo, Empirical model of a bending IPMC actuator, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), *Smart Struct. Mater. 2006 Electroact. Polym. Actuators Devices*, 2006: p. 61681V.
- [6] A. Khan, Inamuddin, R.K. Jain, M. Naushad, Fabrication of a silver nano powder embedded kraton polymer actuator and its characterization, *RSC Adv.* 5 (2015) 91564–91573.
- [7] Y. Bar-Cohen, Electroactive polymers (EAP) as actuators for potential future planetary mechanisms, in: *Proceedings. 2004 NASA/DoD Conf. Evolvable Hardware*, 2004., IEEE, n.d.: pp. 309–317.
- [8] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, J. Smith, Ionic Polymer-Metal Composites (IPMC) As Biomimetic Sensors , Actuators & Artificial Muscles- A Review, *J. Smart Mater.* (1998) 1–27.
- [9] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, J. Smith, Ionic polymer – metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors , actuators and artificial

- muscles - a review, *J. Smart Mater. Struct.* 15 (1998) 15–30.
- [10] L.A. Hirano, M.T. Escote, L.S. Martins-Filho, G.L. Mantovani, C.H. Scuracchio, Development of Artificial Muscles Based on Electroactive Ionomeric Polymer-Metal Composites, *Artif. Organs.* 35 (2011) 478–483.
- [11] M. Shahinpoor, MICROELECTRO-MECHANICS OF IONIC POLYMER GELS AS ARTIFICIAL MUSCLES FOR ROBOTIC APPLICATIONS, *IEEE Int. Robot. Autom. Syst.* (1993) 380–385.
- [12] H. Kim, Y. Cha, M. Porfiri, Voltage attenuation along the electrodes of ionic polymer metal composites, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 27 (2016) 2426–2430.
- [13] S. Lee, H. Park, S. Pandita, Y. Yoo, Performance improvement of IPMC (ionic polymer metal composites) for a flapping actuator, *Int. J. Control* (2006) 748–755.
- [14] O.C. Yilmaz, I. Sen, B.O. Gurses, O. Ozdemir, L. Cetin, M. Sarıkanat, Y. Seki, K. Sever, E. Akar, The effect of gold electrode thicknesses on electromechanical performance of Nafion-based Ionic Polymer Metal Composite actuators, *Compos. Part B Eng.* (2019).
- [15] H. Okazaki, S. Sawada, M. Kimura, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Ohtake, S. Inoue, Soft actuator using ionic polymer-metal composite composed of gold electrodes deposited using vacuum evaporation, *IEEE Electron Device Lett.* 33 (2012) 1087–1089.
- [16] Y. Yan, T. Santaniello, L.G. Bettini, C. Minnai, A. Bellacicca, R. Porotti, I. Denti, G. Faraone, M. Merlini, C. Lenardi, P. Milani, Electroactive Ionic Soft Actuators with Monolithically Integrated Gold Nanocomposite Electrodes, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–9.
- [17] N. Ning, D. Cheng, J. Yang, L. Liu, M. Tian, Y. Wu, W. Wang, L. Zhang, Y. Lu, New insight on the interfacial interaction between multiwalled carbon nanotubes and elastomers, *Compos. Sci. Technol.* 142 (2017) 214–220.
- [18] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated

- membranes, *J. Memb. Sci.* 13 (1983) 307–326.
- [19] T. Kyu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg, Dynamic mechanical studies of partially ionized and neutralized Nafion polymers, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 680–687.
- [20] H. D. Bale and P. W. Schmidt, Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 596–599.
- [21] J. B. Benziger, P. W. Majsztik, M. B. Satterfield, A. B. Bocarsly, Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *J. Memb. Sci.* 301 (2007) 93–106.
- [22] J.A. Elliott, D. Wu, S.J. Paddison, R.B. Moore, A unified morphological description of Nafion membranes from SAXS and mesoscale simulations, *Soft Matter.* 7 (2011) 6820–6827.
- [23] J. A. Elliott, D. Wu, S. J. Paddison, R. B. Moore, A unified morphological description of Nafion membranes from SAXS and mesoscale simulations, *Soft Matter.* 7 (2011) 6820–6877.
- [24] C. Gavach, G. Pamboutzoglou, M. Nedyalkov, G. Pourcelly, AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion® perfluorosulfonic membranes, *J. Memb. Sci.* 45 (1989) 37–53.
- [25] W. Peng, Y. Zhang, J. Gao, Y. Wang, Y. Chen, Y. Zhou, Fabrication and performance of ionic polymer-metal composites for biomimetic applications, *Sensors Actuators, A Phys.* 299 (2019).
- [26] S.J. Kim, I.T. Lee, H.Y. Lee, Y.H. Kim, Performance improvement of an ionic polymer-metal composite actuator by parylene thin film coating, *Smart Mater. Struct.* 15 (2006) 1540–1546.
- [27] H.G. Liu, K. Xiong, M. Wang, A Gradient Model for Young's Modulus and Surface Electrode Resistance of Ionic Polymer–Metal Composite, *Acta Mech. Solida Sin.* 32 (2019) 754–766.

- [28] S. Tadokoro, M. Konyo, K. Oguro, Modeling IPMC for Design of Actuation Mechanisms, in: *Electroact. Polym. Actuators as Artif. Muscles Reality, Potential, Challenges, Second Ed.*, SPIE, 1000 20th Street, Bellingham, WA 98227-0010 USA, 2010: pp. 385–427.
- [29] L. Chang, Q. Yang, Q. Niu, Y. Wang, Y. Liu, P. Lu, Q. He, Y. Wu, Y. Hu, High-performance ionic polymer-metal composite actuators fabricated with microneedle roughening, *Smart Mater. Struct.* 28 (2019).
- [30] L. Chang, H. Chen, Z. Zhu, B. Li, Manufacturing process and electrode properties of palladium-electroded ionic polymermetal composite, *Smart Mater. Struct.* 21 (2012).
- [31] F. Borghi, C. Melis, C. Ghisleri, A. Podestà, L. Ravagnan, L. Colombo, P. Milani, Stretchable nanocomposite electrodes with tunable mechanical properties by supersonic cluster beam implantation in elastomers, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 121902.
- [32] D.K. Biswal, D. Bandopadhyaya, S.K. Dwivedy, Preparation and experimental investigation of thermo-electro-mechanical behavior of Ag-IPMC actuator, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 13 (2012) 777–782.
- [33] E.A. Sideris, E. Augoulas, E. Homburg, M. van Maris, R. de Lange, Investigation of stencil/ screen printing of silver (Ag) electrodes for ionic polymer metal composites (IPMCs), 1096607 (2019) 6.
- [34] D. M. G. Preethichandra and K. Kaneto, An Easy Fabrication Method for Artificial Muscles and Bending Curvature Sensors Using Ionic Polymer Metal Composites, *Int. Conf. Ind. Inf. Syst.* (2006) 8–11.
- [35] K.J. Kim, M. Shahinpoor, Ionic polymer metal composites: II. Manufacturing techniques, *Smart Mater. Struct.* 12 (2003) 65–79.
- [36] M. Shahinpoor, K.J. Kim, Novel ionic polymer-metal composites equipped with physically loaded particulate electrodes as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles, *Sensors Actuators, A Phys.* 96 (2002) 125–132.

- [37] S.J. Kim, S.M. Kim, K.J. Kim, Y.H. Kim, An electrode model for ionic polymer-metal composites, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 2286–2295.
- [38] Y. Wang, J. Liu, Y. Zhu, D. Zhu, H. Chen, Formation and Characterization of Dendritic Interfacial Electrodes inside an Ionomer, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 30258–30262.
- [39] W. Yanjie, C. Hualing, W. Yongquan, Z. Zicai, L. Dichen, Effect of Dehydration on the Mechanical and Physicochemical Properties of Gold- and Palladium -Ionomeric Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuators, *Electrochim. Acta.* 129 (2014) 450–458.
- [40] M. Hasani, A. Alaei, M.S.S. Mousavi, E. Esmaeili, M. Kolaheidouzi, V.F. Naeini, M. Masnadi-Shirazi, Fabrication of ionic polymer-metal composite actuators with durable and quality-enhanced sputtered electrodes, *J. Micromechanics Microengineering.* 29 (2019).
- [41] D. Kim, K.J. Kim, Electrochemistry of ionic polymer-metal composite, *Smart Struct. Mater. 2005 Electroact. Polym. Actuators Devices.* 5759 (2005) 464.
- [42] H. Rasouli, L. Naji, M.G. Hosseini, Electrochemical and electromechanical behavior of Nafion-based soft actuators with PPy/CB/MWCNT nanocomposite electrodes, *RSC Adv.* 7 (2017) 3190–3203.
- [43] Y. Wang, Z. Zhu, J. Liu, L. Chang, H. Chen, Effects of surface roughening of Nafion 117 on the mechanical and physicochemical properties of ionic polymer-metal composite (IPMC) actuators, *Smart Mater. Struct.* 25 (2016).
- [44] A. Almomani, W. Hong, W. Hong, R. Montazami, Influence of Temperature on the Electromechanical Properties of Ionic Liquid-Doped Ionic Polymer-Metal Composite Actuators, *Polymers (Basel).* 9 (2017) 358.
- [45] Y. Wang, J. Liu, D. Zhu, H. Chen, Active Tube-Shaped Actuator with Embedded Square Rod-Shaped Ionic Polymer-Metal Composites for Robotic-Assisted Manipulation, *Appl. Bionics Biomech.* 2018 (2018) 1–12.
- [46] M.C. Saccardo, A.G. Zuquello, K.A. Tozzi, R. Gonçalves, L.A. Hirano, C.H.

- Scuracchio, Counter-ion and humidity effects on electromechanical properties of Nafion®/Pt composites, *Mater. Chem. Phys.* 244 (2020) 122674.
- [47] Y. Ming, Y. Yang, R. P. Fu, C. Lu, L. Zhao, Y. M. Hu, C. Li, Y. X. Wu, H. Liu, W. Chen, IPMC Sensor Integrated Smart Glove for Pulse Diagnosis, Braille Recognition, and Human–Computer Interaction, *Adv. Mater. Technol.* 3 (2018) 1800257.
- [48] A. Khan, K.A. Alamry, R.K. Jain, Polypyrrole nanoparticles-based soft actuator for artificial muscle applications, *RSC Adv.* 9 (2019) 39721–39734.
- [49] I.K. Khmelnitskiy, V.M. Aivazyan, K.A. Andryukhin, A. V. Lagosh, V.E. Kalyonov, PEDOT and PANI electrodes for IP2C actuators, *Proc. 2019 IEEE Conf. Russ. Young Res. Electr. Electron. Eng. EIconRus 2019.* (2019) 815–818.
- [50] D. Guo, L. Wang, X. Wang, Y. Xiao, C. Wang, L. Chen, Y. Ding, PEDOT coating enhanced electromechanical performances and prolonged stable working time of IPMC actuator, *Sensors Actuators, B Chem.* 305 (2020).
- [51] K. Surana, P.K. Singh, B. Bhattacharya, C.S. Verma, R.M. Mehra, Synthesis of graphene oxide coated Nafion membrane for actuator application, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5093–5099.
- [52] L. Kong, W. Chen, Carbon nanotube and graphene-based bioinspired electrochemical actuators, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1025–1043.
- [53] J. Ru, C. Bian, Z. Zhu, Y. Wang, J. Zhang, T. Horiuchi, T. Sugino, X. Liu, H. Chen, K. Asaka, Controllable and durable Ionic electroactive polymer actuator based on nanoporous carbon nanotube film electrode, *Smart Mater. Struct.* (2019).
- [54] Q. He, M. Yu, D. Yu, Y. Ding, Z. Dai, Significantly enhanced actuation performance of IPMC by surfactant-assisted processable MWCNT/Nafion composite, *J. Bionic Eng.* 10 (2013) 359–367.
- [55] L. Zu, Y. Li, H. Lian, Y. Hu, W. Chang, B. Liu, Y. Liu, X. Ao, Q. Li, X. Cui,

The Enhancement Effect of Mesoporous Graphene on Actuation of Nafion-Based IPMC, *Macromol. Mater. Eng.* 301 (2016) 1076–1083.

- [56] I.K. Khmel'nitsky, N.I. Alekseyev, L.O. Vereschagina, A.P. Broyko, A. V. Lagosh, V.E. Kaleonov, V.S. Bagrec, Amino-functionalized graphene electrodes in ionic polymer actuators, *AIP Conf. Proc.* 2041 (2018).
- [57] J. Kim, M. Park, S. Kim, M. Jeon, Effect of ionic polymer membrane with multiwalled carbon nanotubes on the mechanical performance of ionic electroactive polymer actuators, *Polymers (Basel)*. 12 (2020).
- [58] W. Yang, H. Choi, S. Choi, M. Jeon, S.Y. Lee, Carbon nanotubegraphene composite for ionic polymer actuators, *Smart Mater. Struct.* 21 (2012).
- [59] A. Kausar, H. Ilyas, M. Siddiq, Current Research Status and Application of Polymer/Carbon Nanofiller Buckypaper: A Review, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 1780–1800.
- [60] G. Di Pasquale, L. Fortuna, S. Graziani, M. La Rosa, A. Pollicino, E. Umana, A study on IP2C actuators using ethylene glycol or EMI-Tf as solvent, *Smart Mater. Struct.* 20 (2011).
- [61] A. Khan, R.K. Jain, P. Banerjee, Inamuddin, A.M. Asiri, Soft actuator based on Kraton with GO/Ag/Pani composite electrodes for robotic applications, *Mater. Res. Express*. 4 (2017).
- [62] F. Cellini, A. Grillo, M. Porfiri, Ionic polymer metal composites with polypyrrole-silver electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015).
- [63] V. Palmre, S.J. Kim, D. Pugal, K. Kim, Improving electromechanical output of IPMC by high surface area Pd-Pt electrodes and tailored ionomer membrane thickness, *Int. J. Smart Nano Mater.* 5 (2014) 99–113.
- [64] Y. Cha, M. Aureli, M. Porfiri, A physics-based model of the electrical impedance of ionic polymer metal composites, *J. Appl. Phys.* 111 (2012).
- [65] N. Terasawa, N. Ono, K. Mukai, T. Koga, N. Higashi, K. Asaka, High performance polymer actuators based on multi-walled carbon nanotubes

that surpass the performance of those containing single-walled carbon nanotubes: Effects of ionic liquid and composition, *Sensors Actuators, B Chem.* 163 (2012) 20–28.

- [66] I.W.P. Chen, P.J. Cottinet, S.Y. Tsai, B. Foster, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, Improved performance of carbon nanotube buckypaper and ionic-liquid-in- Nafion actuators for rapid response and high durability in the open air, *Sensors Actuators, B Chem.* 171–172 (2012) 515–521.
- [67] I.W.P. Chen, M.C. Yang, C.H. Yang, D.X. Zhong, M.C. Hsu, Y. Chen, Newton Output Blocking Force under Low-Voltage Stimulation for Carbon Nanotube-Electroactive Polymer Composite Artificial Muscles, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 5550–5555.
- [68] M.T. Nazir, F.T. Butt, B.T. Phung, G.H. Yeoh, G. Yasin, S. Akram, M.S. Bhutta, S. Hussain, T. Anh Nguyen, Simulation and Experimental Investigation on Carbonized Tracking Failure of EPDM/BN-based Electrical Insulation, *Polymers (Basel).* 12 (2020) 582.
- [69] C. Zhang, J. Chang, H. Zhang, C. Li, H. Zhao, Improved Direct Current Electrical Properties of Crosslinked Polyethylene Modified with the Polar Group Compound, *Polymers (Basel).* 11 (2019) 1624.
- [70] G. George, S.B. Sisupal, T. Tomy, A. Kumaran, P. Vadivelu, V. Suvakbala, S. Sivaram, L. Ragupathy, Facile, environmentally benign and scalable approach to produce pristine few layers graphene suitable for preparing biocompatible polymer nanocomposites, *Sci. Rep.* (2018).
- [71] M.-Y. Cho, J.H. Lee, S.-H. Kim, J.S. Kim, S. Timilsina, An Extremely Inexpensive, Simple, and Flexible Carbon Fiber Electrode for Tunable Elastomeric Piezo-Resistive Sensors and Devices Realized by LSTM RNN, (n.d.).
- [72] W. Xing, M. Tang, J. Wu, G. Huang, H. Li, Z. Lei, X. Fu, H. Li, Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method, *Compos. Sci. Technol.* 99 (2014) 67–74.

- [73] C.F. Matos, F. Galembeck, A.J.G. Zarbin, Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 4685–4695.
- [74] Y.H. Zhan, G.Q. Liu, H.S. Xia, N. Yan, Natural rubber/carbon black/carbon nanotubes composites prepared through ultrasonic assisted latex mixing process, *Plast. Rubber Compos.* 40 (2011) 32–39.
- [75] Y. Zhan, M. Lavorgna, G. Buonocore, H. Xia, Enhancing electrical conductivity of rubber composites by constructing interconnected network of self-assembled graphene with latex mixing, *J. Mater. Chem.* 22 (2012)
- [76] N. Siririttikrai, S. Thanawan, K. Suchiva, T. Amornsakchai, Comparative study of natural rubber/clay nanocomposites prepared from fresh or concentrated latex, *Polym. Test.* 63 (2017) 244–250.
- [77] Y. Nakaramontri, C. Nakason, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, Enhancement of electrical conductivity and filler dispersion of carbon nanotube filled natural rubber composites by latex mixing and in situ silanization, *Rubber Chem. Technol.* 89 (2016) 272–291.
- [78] Y. Zhan, J. Wu, H. Xia, N. Yan, G. Fei, G. Yuan, Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process, *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 590–602.
- [79] E. Bourgeat-Lami, J. Faucheu, A. Noël, Latex routes to graphene-based nanocomposites, *Polym. Chem.* 6 (2015) 5323–5357.
- [80] R. Barbosa, R. Gonçalves, K. Afonso Tozzi, M. C. Saccardo, A. G. Zuquello, C. H. Scuracchio, Improving the swelling, mechanical, and electrical properties in natural rubber latex/carbon nanotubes nanocomposites: Effect of the sonication method, *J. Appl. Polym. Sci.* (2022) e52325.
- [81] M. Ghislandi, E. Tkalya, B. Marinho, C.E. Koning, G. De With, Electrical conductivities of carbon powder nanofillers and their latex-based polymer composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 53 (2013) 145–151.

- [82] X. Ding, J. Wang, S. Zhang, J. Wang, S. Li, Composites based on CB/CF/Ag filled EPDM/NBR rubber blends with high conductivity, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015).
- [83] B. Guo, Z. Tang, L. Zhang, Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control, *Prog. Polym. Sci.* 61 (2016) 29–66.
- [84] M. Aureli, M. Porfiri, Effect of electrode surface roughness on the electrical impedance of ionic polymer-metal composites, *Smart Mater. Struct.* 21 (2012).
- [85] L. Chang, K. Asaka, Z. Zhu, Y. Wang, H. Chen, D. Li, Effects of surface roughening on the mass transport and mechanical properties of ionic polymer-metal composite, *J. Appl. Phys.* 115 (2014).
- [86] Y. Liu, L. Chang, Y. Hu, Q. Niu, L. Yu, Y. Wang, P. Lu, Y. Wu, Rough interface in IPMC: Modeling and its influence analysis, *Smart Mater. Struct.* 27 (2018).
- [87] Q. He, M. Yu, X. Zhang, Z. Dai, Electromechanical performance of an ionic polymer-metal composite actuator with hierarchical surface texture, *Smart Mater. Struct.* 22 (2013).
- [88] S. Saher, W. Kim, S. Moon, H.J. Kim, Y.H. Kim, Electro-actuation characteristics of Cl₂ and SF₆ plasma-treated IPMC actuators, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010).
- [89] S.J. Kim, I.T. Lee, Y.H. Kim, Performance enhancement of IPMC actuator by plasma surface treatment, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007).
- [90] M.S.S. Mousavi, A. Alaei, M. Hasani, M. Kolahdouz, F. Manteghi, F. Ataei, Fabrication of ionic polymer metal composite for bio-actuation application: Sputtering and electroless plating methods, *Mater. Res. Express.* 6 (2019).
- [91] H.-K. Lee, N.-J. Choi, S. Jung, K.-H. Park, J. Kim, Ionic polymer-metal composites (IPMCs) containing Cu/Ni electrodes and ionic liquids for durability, *Smart Sensors, Actuators, MEMS IV.* 7362 (2009) 736201.

- [92] D. Vokoun, Q. He, L. Heller, M. Yu, Z. Dai, Modeling of IPMC Cantilever's Displacements and Blocking Forces, *J. Bionic Eng.* 12 (2015) 142–151.
- [93] P. Bakhtiarpour, A. Parvizi, M. Müller, M. Shahinpoor, O. Marti, M. Amirkhani, An external disturbance sensor for ionic polymer metal composite actuators, *Smart Mater. Struct.* 25 (2016) 015008.
- [94] Y. Wang et al, Effects of preparation steps on the physical parameters and electromechanical properties of IPMC actuators, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014).
- [95] X. He, X. Fang, B. Luo, H. Liu, C. Bian, Z. Zhu, Fundamentals and applications of ion migration induced polymer sensor detecting bending, pressure and shear force, *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, 22 (2019) 13-23.
- [96] C. S. Kothera et al., Characterization, Modeling, and Control of the Nonlinear Actuation Response of Ionic Polymer Transducers *Mechanical Engineering*, Virginia Tech. (2005).
- [97] M. Gudarzi, P. Smolinski, Q.-M. Wang, Modeling and fabrication of humidity insensitive ionic polymer-metal composite pressure sensors, *Proc. ASME Conf. Smart Mater., Adaptive Struct. Intell. Syst. (SMASIS)*. (2017) 4098–4109.
- [98] W. Hong, A. Almomani, R. Montazami, Electrochemical and morphological studies of ionic polymer metal composites as stress sensors, *Measurement*. 95 (2017) 128–134.
- [99] I. Dominik, J. Kwaśniewski, F. Kaszuba, Ionic polymer-metal composite displacement sensors, *Sens. Actuators A, Phys.* 240 (2016) 10–16.
- [100] E. Esmaeli, M. Ganjian, H. Rastegar, M. Kolaheidou, Z. Kolaheidou, and G. Q. Zhang, Humidity sensor based on the ionic polymer metal composite, *Sens. Actuators B, Chem.* 247 (2017) 498–504.
- [101] Z. Qaviandam, N. Naghavi, and J. Safaie, A New Approach to Improve IPMC Performance for Sensing Dynamic Deflection: Sensor Biasing, *IEEE*

Sensors Journal. 20 (2020).

- [102] Q. Hea, D. Vokouna, T. Stalbaum, K. J. Kim, A. I. Fedorchenko, X. Zhou, M. Yu, Z. Dai, Mechanoelectric transduction of ionic polymer-graphene composite sensor with ionic liquid as electrolyte, *Sensors and Actuators A*. 286 (2019) 68–77.
- [103] A. Adjaoud, G. T. M. Nguyen, L. Chikh, S. Peralta, L. Trouillet-Fonti, N. Uguen, M.D. Braida, C. Plesse, Piezoionic sensors based on formulated PEDOT:PSS and Aquivion® for ionic polymer–polymer composites, *Smart Mater. Struct.* 30 (2021) 105027.
- [104] V. M. Aivazyan, I. K. Khmel'nitskiy and K. A. Andryukhin, Investigation of the Possibilities of Using Ionic Polymer-Polymer Composites as Energy Harvesters, 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). (2020) 1139-1144.
- [105] Khmel'nitskiy, I. K., V. M. Aivazyan, N. I. Alekseev, V. V. Luchinin, D. O. Testov, V. S. Bagrets, and A. A. Maximova, Influence of the electrolyte nature on the performance of ionic eap sensors with metal and polymer electrodes, *Journal of Structural Chemistry*. 12 (2021) 1826-1835.
- [106] G. D. Pasquale, L. Fortuna, S. Graziani, M. L. Rosa, All-Organic Motion Sensors: Electromechanical Modeling, *Transactions on Instrumentation and Measurement*. 58 (2009) 10.
- [107] I. Must, F. Kaasik, I. Poldsalu, U. Johanson, A. Punning, A. Aabloo, A carbide-derived carbon laminate used as a mechanoelectrical sensor, *Carbon*. 50 (2012) 535-541.
- [108] N. Kamamichi, M. Yamakita, K. Asaka, Z. -W. Luo and T. Mukai, Experimental verifications on control and sensing of bucky gel actuator/sensor, 2007 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems. (2007) 1172-1177.
- [109] Y. Wu, G. Alici, J. D. W. Madden, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, Soft Mechanical Sensors Through Reverse Actuation in Polypyrrole, *Adv.*

- Funct. Mater. 17 (2007) 3216–3222.
- [110] J. Lu, S.-G. Kim, S. Lee, and I.-K. Oh, A Biomimetic Actuator Based on an Ionic Networking Membrane of Poly(styrene-alt-maleimide)-Incorporated Poly(vinylidene fluoride), *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1290–1298.
- [111] P. Ringler, G. E. Schulz, Self-Assembly of Proteins into Designed Networks, *Science*. 302 (2021) 106-109.
- [112] R. Barbosa, A. T. Nunes, J. D. Ambrosio, Devulcanization of Natural Rubber in Composites with Distinct Crosslink Densities by Twin-Screw Extruder, *Mater. Res.* 20 (2017) 77.
- [113] R. Barbosa, J. D. Ambrósio, Devulcanization of natural rubber compounds by extrusion using thermoplastics and characterization of revulcanized compounds. *J. Polym. Res.* 26 (2019) 160.
- [114] P. Keinänen, A. Das, J. Vuorinen, Further Enhancement of Mechanical Properties of Conducting Rubber Composites Based on Multiwalled Carbon Nanotubes and Nitrile Rubber by Solvent Treatment, *Materials*. 11 (2018) 10:1806.
- [115] G. Cattinari, K. Steenkeste, C. L. Bris, A. Canette, M. Gallopin, M. Couty, and M.-P. Fontaine-Aupart, Natural rubber-carbon black coagulation: Following the nanostructure evolution from a colloidal suspension to a composite, *Journal of Applied Polymer Science*. 138 (2021) 8:50221.
- [116] M.-H. Pham, D. P.J. Barz, Bonding Nafion® with polydimethylsiloxane: A versatile approach towards ion-exchange membrane microfluidic devices, *Journal of Membrane Science*. 537 (2017) 310-314.
- [117] P. Wang, K.L. Tan, E.T. Kang, Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films via grafting of poly(ethylene glycol) for reduction in protein adsorption, *J. Biomater. Sci., Polym.* 11 (2000) 169–186.

- [118] Oguro K. Preparation procedure ion-exchange polymer metal composites (IPMC) membrane. Osaka National Research Institute, AIST, Japan, 2005.
- [119] M. C. Saccardo, A. G. Zuquello, R. Gonçalves, K. A. Tozzi, R. Barbosa, L. A. Hirano, C. H. Scuracchio, Electromechanical Evaluation of Ionomeric Polymer-Metal Composites Using Video Analysis, *Materials Research*. 24 (2021) (Suppl 2): e20210317.
- [120] P.J. Cottinet, C. Souders, D. Labrador, S. Porter, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang, Nonlinear strain-electric field relationship of carbon nanotube buckypaper/Nafion actuators, *Sensors Actuators, A Phys.* 170 (2011) 164–171.
- [121] P.J. Cottinet, C. Souders, S.Y. Tsai, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, Electromechanical actuation of buckypaper actuator: Material properties and performance relationships, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 376 (2012) 1132–1136.
- [122] S. Wu, Calculation of interfacial tension in polymer systems. *J. polym. sci., C Polym. symp.* 34 (1971) 19-30.
- [123] K. Terpilowski, D. Rymuszka, L. Holysz, and E. Chibowski, Changes in wettability of polycarbonate and polypropylene pretreated with oxygen and argon plasma, In *Proceedings of the 8th International Conference MMT-20142*, Ariel, Israel. 4 (2014) 155-165.
- [124] E. Chibowski and K. Terpilowski, Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces, *Applied surface science.* 256 (2009) 1573-1581.
- [125] M. J. Silva, P. I. C. Claro, J. C. da Silva, E. J. S. Junior, P. S. Gonçalves, M. A. Martins, L. H. C. Mattoso, Evaluation of the physicochemical properties of natural rubber from *Hevea brasiliensis* clones, *Ind. Crop. Prod.* 171 (2021) 113925.
- [126] Associação Brasileira de normas técnicas (ABNT). NBR 11597: Borracha natural - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

- [127] A. R. Payne, A note on the conductivity and modulus of carbon black-loaded rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 1073.
- [128] G. Georgousis, C. Pandis, C. Chatzimanolis-Moustakas, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, J. Krajci, I. Chodak, J. Tabaciarov, M. Micusík, M. Omastov, Study of the reinforcing mechanism and strain sensing in a carbon black filled elastomer, *Compos. Part B.* 80 (2015) 20.
- [129] S. Toki, J. Che, L. Rong, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsi, A. Nimpaiboon, and J. Sakdapipanich, Entanglements and Networks to Strain-Induced Crystallization and Stress–Strain Relations in Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene at Various Temperatures, *Macromolecules.* 46 (2013) 5238-5248.
- [130] N. George, P.K. Bipinbal, B. Bhadran, A. Mathiazhagan, R. Joseph, Segregated network formation of multiwalled carbon nanotubes in natural rubber through surfactant assisted latex compounding: A novel technique for multifunctional properties, *Polymer.* 112 (2017) 264-277.
- [131] Y. Zhan, Y. Li, Y. Meng, Q. Xie, M. Lavorgna, Electric Heating Behavior of Reduced Oxide Graphene/Carbon Nanotube/Natural Rubber Composites with Macro-Porous Structure and Segregated Filler Network, *Polymers.* 12 (2020) 2411.
- [132] H. Yan, X. Dai, K. Ruan, S. Zhang, X. Shi, Y. Guo, H. Cai, and J. Gu. Flexible thermally conductive and electrically insulating silicone rubber composite films with BNNS@ Al₂O₃ fillers, *Advanced Composites and Hybrid Materials.* 4 (2021) 36-50.
- [133] K. Ke, P. Pötschke, N. Wiegand, B. Krause, B. Voit, Tuning the Network Structure in Poly(vinylidene fluoride)/Carbon Nanotube Nanocomposites Using Carbon Black: Toward Improvements of Conductivity and Piezoresistive Sensitivity, *ACS Appl. Mater. Interf.* 8 (2016) 14190–14199.
- [134] X. Guo, Y. Huang, Y. Zhao, L. Mao, L. Gao, W. Pan, Y. Zhang, P. Liu. Highly stretchable strain sensor based on SWCNTs/CB synergistic conductive network for wearable human-activity monitoring and recognition, *Smart*

- Mater. Struct. 26 (2017) 095017.
- [135] W. Yi, Y. Wang, G. Wang, X. Tao, Investigation of carbon black/silicone elastomer/dimethylsilicone oil composites for flexible strain sensors, *Polym. Test.* 31 (2012) 677–684.
- [136] D-Y. Jeon, H. Kim, M.W. Lee, S.J. Park, G-T. Kim, Piezo-impedance response of carbon nanotube/polydimethylsiloxane nanocomposites, *Apl. Mater.* 7 (2019) 041118.
- [137] A. Sanli, O. Kanoun, Electrical impedance analysis of carbon nanotube/epoxy nanocomposite-based piezoresistive strain sensors under uniaxial cyclic static tensile loading, *J. Compos. Mat.* 54 (2020), 845–855.
- [138] C.S. Boland, U. Khan, C. Backes, A. O'Neill, J. McCauley, S. Duane, R. Shanker, Y. Liu, I. Jurewicz, A.B. Dalton, J.N. Coleman, Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene-Rubber Composites, *ACS Nano.* 8 (2014) 8819–8830.
- [139] L. Duan, D.R. D'hooge, M. Spoerk, P. Cornillie, L. Cardon, Facile and Low-Cost Route for Sensitive Stretchable Sensors by Controlling Kinetic and Thermodynamic Conductive Network Regulating Strategies, *ACS Appl. Mater. Interf.* 10 (2018) 22678–22691.
- [140] E. Roh, B-U. Hwang, D. Kim, B-Y. Kim, N-E. Lee, Stretchable, Transparent, Ultrasensitive, and Patchable Strain Sensor for Human-Machine Interfaces Comprising a Nanohybrid of Carbon Nanotubes and Conductive Elastomers, *ACS Nano.* 9 (2015) 6252–6261.
- [141] S. Xu, W. Yu, M. Jing, R. Huang, Q. Zhang, Q. Fu, Largely Enhanced Stretching Sensitivity of Polyurethane/Carbon Nanotube Nanocomposites via Incorporation of Cellulose Nanofiber, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 2108–2117.
- [142] J. Shieh, J.E. Huber, N.A Fleck, M.F Ashby, The selection of sensors, *Prog. Mat. Sci.* 46 (2001) 461-504.
- [143] Y. Yu, Y. Luo, A. Guo, L. Yan, Y. Wu, K. Jiang, Q. Li, S. Fana, J. Wang,

- Flexible and transparent strain sensors based on super-aligned carbon nanotube films, *Nanoscale*, 9 (2017) 6716–6723.
- [144] X. Wu, C. Lu, Y. Han, Z. Zhou, G. Yuan, X. Zhang, Cellulose nanowhisker modulated 3D hierarchical conductive structure of carbon black/natural rubber nanocomposites for liquid and strain sensing application, *Compos. Sci. Technol.* 124 (2016) 44e51.
- [145] Y. Lin, X. Dong, S. Liu, S. Chen, Y. Wei, L. Liu, Graphene–Elastomer Composites with Segregated Nanostructured Network for Liquid and Strain Sensing Application, *ACS Appl. Mater. Interf.* 8 (2016) 24143–24151.
- [146] Ohkubo, Y., Endo, K. & Yamamura, K. Adhesive-free adhesion between heat-assisted plasma-treated fluoropolymers (PTFE, PFA) and plasma-jet-treated polydimethylsiloxane (PDMS) and its application. *Sci Rep* 8, 18058 (2018).
- [147] Y. Ohkubo, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, Comparison between adhesion properties of adhesive bonding and adhesive-free adhesion for heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE), *The Journal of Adhesion*. 96:8 (2020) 776-796.
- [148] K. Keiji, B. Bae, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe, ATR-FTIR study of water in Nafion membrane combined with proton conductivity measurements during hydration/dehydration cycle, *The Journal of Physical Chemistry B*. 115 (2011) 4315-4321.
- [149] B. Bae, D. Kim, H.-J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, and H. Y. Ha, Surface Characterization of Argon-Plasma-Modified Perfluorosulfonic Acid Membranes, *The Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 4240-4246.
- [150] Y. Ohkubo, K. Ishihara, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, and K. Yamamura, Drastic improvement in adhesion property of polytetrafluoroethylene (PTFE) via heat-assisted plasma treatment using a heater, *Scientific reports*. 7 (2017) 1-9.

- [151] I. S. Perelygin, M. Z. Peskova, Z. Z. Zakirov, and I. M. Glinkin, Determination of the crystallinity of polytetrafluoroethylene from infrared absorption spectra, *Journal of Applied Spectroscopy*. 24 (1976) 732-734.
- [152] V. O. Kollath, K. Karan, New molecular scale insights into the α -transition of Nafion® thin films from variable temperature ATR-FTIR spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 37 (2016) 26144-26150.
- [153] C. Quarti, A. Milani, and C. Castiglioni, Ab initio calculation of the IR spectrum of PTFE: Helical symmetry and defects, *The Journal of Physical Chemistry B*. 117 (2013) 706-718.
- [154] S. J. Schmiegel, and D. N. Belton, Highly oriented pyrolytic graphite by XPS, *Surface Science Spectra*. 4 (1992) 333-336.
- [155] D. T. Clark, W. J. Feast, D. Kilcast, and W. K. R. Musgrave, Applications of ESCA to polymer chemistry. III. Structures and bonding in homopolymers of ethylene and the fluoroethylenes and determination of the compositions of fluoro copolymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*. 11 (1973) 389-411.
- [156] G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*, p. 295, Wiley, Chichester [England]; New York (1992).
- [157] M. Toselli, J. A. Gardella Jr, M. Messori, A. M. Hawkrige, F. Pilati, and C. Tonelli Surface chemical analysis of poly (ϵ -caprolactone)–perfluoropolyether–poly (ϵ -caprolactone) triblock copolymers by X-ray photoelectron spectroscopy, *Polymer international*. 52 (2003)1262-1274.
- [158] W. White, C. D. Sanborn, R. S. Reiter, D. M. Fabian, and S. Ardo, Observation of photovoltaic action from photoacid-modified Nafion due to light-driven ion transport, *Journal of the American Chemical Society*. 139 (2017) 11726-11733.
- [159] S. M. Andersen, R. Dhiman, and E. Skou, X-ray photoelectron spectroscopy investigation on electrochemical degradation of proton exchange

- membrane fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*. 282 (2015) 87-94.
- [160] J. H. Kim, J. Sohn, J. H. Cho, M. Y. Choi, I. G. Koo, and W. M. Lee, Surface modification of Nafion membranes using atmospheric-pressure low-temperature plasmas for electrochemical applications, *Plasma Processes and Polymers*. 4 (2008) 377-385.
- [161] M. M. Nasef, H. Saidi, H. M. Nor, and M. A. Yarmo, XPS studies of radiation grafted PTFE-g-polystyrene sulfonic acid membranes, *Journal of applied polymer science*. 76 (2000) 336-349.
- [162] M. K. Younes, A. Ghorbel, A. Rives, and R. Hubaut, Study of Acidity of Aerogels ZrO₂-SO₄²⁻ by Isopropanol Dehydration Reaction, Surface Potential and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 19 (2000) 817-819.
- [163] A. K. Friedman, W. Shi, Y. Losovyj, A. R. Siedle, and L. A. Baker, Mapping microscale chemical heterogeneity in Nafion membranes with X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of The Electrochemical Society*. 165, (2018) H733.
- [164] J. Chabé, M. Bardet, and G. Gébel, NMR and X-ray diffraction study of the phases of zirconium phosphate incorporated in a composite membrane Nafion®-ZrP, *Solid State Ionics*. 229 (2012) 20-25.
- [165] S. P. F. Bordín, H.r E. Andrada, A. C. Carreras, G. E. Castellano, R. G. Oliveira, and V.M. G. Josa, Nafion membrane channel structure studied by small-angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations, *Polymer*. 155 (2018) 58-63.
- [166] P. C. Van der Heijden, L. Rubatat, and O. Diat, Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales, *Macromolecules*. 37 (2004) 5327-5336.
- [167] H. Mahdjoub, S. Roualdes, P. Sistat, N. Pradeilles, J. Durand, and G. Pourcelly, Plasma-Polymerised Proton Conductive Membranes for a

Miniaturised PEMFC, *Fuel Cells*. 5 (2005) 277-286.

- [168] D. Ramdutt, C. Charles, J. Hudspeth, B. Ladewig, T. Gengenbach, R. Boswell, A. Dicks, and P. Brault, Low energy plasma treatment of Nafion® membranes for PEM fuel cells, *Journal of power sources*. 165 (2007) 41-48.
- [169] R. Gonçalves, K. A. Tozzi, M. C. Saccardo, A. G. Zuquello, and C. H. Scuracchio, Nafion-based ionomeric polymer/metal composites operating in the air: theoretical and electrochemical analysis, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 24 (2020) 1845-1856.
- [170] J. Mostany, and B. R. Scharifker, Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films, *Synthetic Metals*. 87 (1997) 179-185.
- [171] P. Choi, N. H. Jalani, and R. Datta, Thermodynamics and proton transport in Nafion: I. membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium, *Journal of The Electrochemical Society*. 152 (2005) E84.
- [172] Z. Cibulková, J. Polovková, V. Lukeš, and E. Klein, DSC and FTIR study of the gamma radiation effect on cis-1, 4-polyisoprene, *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 84 (2006) 709-713.
- [173] A. Rivaton, S. Cambon, and J-L. Gardette, Radiochemical ageing of EPDM elastomers.: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films γ -irradiated under oxygen atmosphere, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 227 (2005) 343-356.
- [174] A. T. Nunes, R. E. dos Santos, J. S. Pereira, R. Barbosa, and J. D. Ambrósio, Characterization of waste tire rubber devulcanized in twin-screw extruder with thermoplastics, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 34 (2018) 143-157.
- [175] S. Gunasekaran, R. K. Natarajan, and A. Kala, FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives,

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 68 (2007) 323-330.

- [176] P. S. Garcia, F. D. B. De Sousa, J. A. De Lima, S. A. Cruz, and C. H. Scuracchio, Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times, *Express Polymer Letters*. 9 (2015).
- [177] Z.-F. Wang, Z. Peng, S.-D. Li, H. Lin, K.-X. Zhang, X.-D. She, and X. Fu, The impact of esterification on the properties of starch/natural rubber composite, *Composites Science and Technology*. 69 (2009) 1797-1803.
- [178] X. Colom, A. Faliq, K. Formela, and J.r Cañavate, FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment, *Polymer Testing*. 52 (2016) 200-208.
- [179] American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Rubber—Identification by Infrared Spectrophotometry, ASTM D3677 – 10.
- [180] B. Rodgers, ed. *Rubber compounding: chemistry and applications*. CRC press, New York, 2015.