

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ADILSON RIBEIRO PRADO

MÚSCULOS ARTIFICIAIS BASEADOS EM POLÍMEROS
ELETROATIVOS APLICADOS À ROBÓTICA DE REABILITAÇÃO

VITÓRIA
2008

ADILSON RIBEIRO PRADO

**MÚSCULOS ARTIFICIAIS BASEADOS EM POLÍMEROS
ELETROATIVOS APLICADOS À ROBÓTICA DE REABILITAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica, na área de concentração em Automação.

Orientador: Prof. Dr. Teodiano Freire Bastos Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Sarcinelli Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas (Departamento de Química - UFES)

VITÓRIA

2008

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

P896m Prado, Adilson Ribeiro, 1982-
Músculos artificiais baseados em polímeros eletroativos aplicados à robótica de reabilitação / Adilson Ribeiro Prado. – 2008.
113 f. : il.

Orientador: Teodiano Freire Bastos Filho.
Co-Orientador: Mário Sarcinelli Filho.
Co-Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Músculos. 2. Polímeros. 3. Prótese. 4. Membros superiores. 5. Robótica. 6. Reabilitação. I. Bastos Filho, Teodiano Freire. II. Sarcinelli Filho, Mário. III. Freitas, Marcos Benedito José Geraldo de. IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621.3

ADILSON RIBEIRO PRADO

**MÚSCULOS ARTIFICIAIS BASEADOS EM POLÍMEROS
ELETROATIVOS APLICADOS À ROBÓTICA DE REABILITAÇÃO**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisição parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica - Automação.

Aprovada em 29 de setembro de 2008.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Teodiano Freire Bastos Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Mário Sarcinelli Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientador

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo (DQUI-UFES)
Co-orientador

Prof. Dr. Adson Ferreira da Rocha
Universidade de Brasília

Prof. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo (DQUI-UFES)

Dedico esta Dissertação aos meus pais, que são minha motivação a superar os desafios encontrados ao longo da vida.

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos:

- Primeiramente a Deus, pois sem Ele, eu nada seria.
- Ao Professor Doutor Teodiano Freire Bastos Filho, por compartilhar parte valiosa de seus conhecimentos, os quais foram fundamentais nesta Dissertação, além de acreditar em minhas capacidades para realização do trabalho e paciência nos meus momentos de insegurança.
- Ao Professor Doutor Mário Sarcinelli Filho, pelas importantes contribuições sobre a direção que o meu trabalho deveria seguir e confiança em minhas capacidades para realização do mesmo. Além da dedicação e suporte dado ao longo de todo trabalho. Espero não ter desapontado.
- Ao Professor Doutor Hans Jorg Andreas Schneebeli, por ter me apresentado este interessante universo dos músculos artificiais. Pela ajuda e incentivos no decorrer da minha graduação e mestrado.
- Ao Professor Doutor Marcos Benedito José Geraldo de Freitas (DQUI/UFES), pelo apoio e incentivos em momentos difíceis deste trabalho, como na síntese do polipirrol, material desconhecido para mim no início da pesquisa.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de estudos concedida durante todo o período em que me dediquei à Dissertação;
- Ao Eric Marsalha Garcia, amigo que muito ajudou na síntese e acionamento do polipirrol. E a todos amigos da química que contribuíram de forma relevante para este trabalho;
- A Mariana Rampinelli, amiga que contribuiu de forma valiosa na etapa de processamento de imagem digitais.
- A todos os meus familiares e amigos, que muito me ajudaram com apoio e conselhos, nesta longa jornada de estudo. Enzo, primo, espero que goste do texto. Muito obrigado a todos.

- À Fisioterapeuta Michelle Cordeiro Sanz, grande amiga que muito me ajudou com apoios e conselhos no meu estudo sobre os movimentos da mão humana.
- Ao Professor Doutor Eloi Alves da Silva Filho, pelo apoio ao longo deste trabalho.
- Ao amigos Wanderson (Português) e Giovane (Psico), pelas as amostra e ajudas na síntese do polipirrol.
- Ao Eudes Lorençon (UFMG) pelas análises e conselhos sobre Microscopia Eletrônica de Varredura realizadas nas superfícies do polipirrol;
- A todos amigos e companheiros do Laboratório de Automação Inteligente (LAI) que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho. Wanderley Cardoso Celeste, André Ferreira, Igor Berger Arantes, a todos meu sincero obrigado.

"Anular a capacidade de trabalho de um indivíduo é roubar-lhe a própria essência de viver. Eliminar as dificuldades e os problemas que lhe cercam a sobrevivência é privar o seu raciocínio e inibir a sua criatividade, alienando-a no comodismo e jogando-a no tédio. Pois somente se compreende a vida como uma luta constante, quando a esperança do amanhã e a vontade de participar e realizar estejam presentes em cada gesto e atitude, porque é o desafio que nos difere das demais espécies. Temos a capacidade de pensar, produzir, realizar, guiar nosso futuro pelas nossas próprias mãos."

Olavo Bilac.

Resumo

Esta Dissertação de Mestrado descreve a síntese e os modos de acionamento do polipirrol (PPy), polímero com a capacidade de variação volumétrica quando estimulado eletricamente em solução especialmente preparada. Este tipo de material recebe a denominação de Polímero Eletroativo, devido às suas semelhanças com o músculo humano, sendo também conhecido como músculo artificial. A finalidade deste trabalho foi desenvolver o polímero citado, com o objetivo de utilizá-lo como atuador em próteses de membro superior, mais precisamente para promover a movimentação de sistemas semelhantes às junções Interfalangianas Distais (IFD) da mão. Para isso, o polipirrol foi sintetizado via métodos eletroquímicos, em condições adequadas para o tipo de produto desejado, e em seguida foram realizados os processos de acionamento em meio aquoso contendo sal, que auxilia a variação volumétrica do PPy. Os modos de acionamento utilizados foram o estímulo elétrico a potencial e a densidade de corrente constantes, sendo, em todos os casos, obtidas amplitudes superiores ao valor mínimo considerado como eficiente para a movimentação da junção IFD (40°). Além de técnicas eletroquímicas, como cronoamperometria e voltametria cíclica, usadas para o acionamento e avaliação do comportamento eletromecânico do polipirrol, também foi utilizada uma importante ferramenta de processamento de imagens digitais na interpretação dos resultados de deslocamento do atuador, através de segmentação de imagens digitais. Com o objetivo de comparar e verificar as vantagens e desvantagens do material aqui produzido, foi adquirido um tipo de músculo artificial polimérico comercial, denominado IPMC, o qual foi estudado e analisado. Foi verificado que este tipo de material possui grande vantagem em relação ao PPy, devido à sua capacidade de realização de movimentos em via seca, ou seja, à não necessidade da imersão do mesmo em um meio preparado para o acionamento. Porém, foi observado que este deve ser freqüentemente hidratado, para que o seu movimento seja eficiente. As grandes vantagens observadas no polipirrol produzido foram o baixo custo de sua síntese, o baixo consumo de energia e os altos valores de amplitude obtidos em seus deslocamentos, o que comprovou sua eficiência para o tipo de aplicação desejado. Deve ser ressaltado que o atuador desenvolvido, assim como o adquirido, apresentam a importante característica de não gerarem ruídos acústicos em seus acionamentos, o que é um fator muito importante na construção de próteses de membro superior, já que este tipo de ruído consiste em um importante fator de rejeição por parte dos usuários das tecnologias atualmente comercializadas.

Abstract

This research deals with the synthesis and activation of the polymer polypyrrole (PPy), which when stimulated electrically in special saline bath changes in volume. This characteristic is similar to that of human muscle. This electro-active polymer is also known as artificial muscle. The purpose of this study is to investigate the potential of this polymer, for use as an actuator of upper limb prostheses. Specifically, articulated junctions simulating human hand were studied. Polypyrrole was synthesized electrochemically. The conditions of synthesis were adjusted to obtain a product with desired characteristic. Afterwards, electric drive processes were investigated with the polymer immersed in saline solution, which is necessary to attain the volumetric variation. The drive used had constant potential and current density and, in all cases, gave an amplitude superior that considered as a minimum value for efficient movement of Distal Interfalange DIP (40°). In addition to electrochemical techniques such as chronoamperometry and cyclical voltammetry digital, image processing by way of segmentation of digital images was used for the interpretation of the results for analysis of the actuator movements. A commercially available polymer called IPMC (Ionomeric Polymer-Metal Composites) was used as a reference to evaluate the comparative advantages and disadvantages of the polypyrrol polymer. It was found that this type of material has a great advantage in relation to polypyrrole because of its capacity to produce movements and its ability to work in dry state. However, it was observed that this material must be frequently hydrated to maintain efficient movement. The great advantages of the polypyrrole produced were the low cost of its synthesis, low energy consumption and the large amplitude of movement obtained, which support its appropriateness for this type of application. It must be emphasized that the actuator developed like the commercial product has the important characteristics of silent operation, a very important factor in a construction of prosthesis of the upper extremity. With objective to compare and to verify the advantages and disadvantages of the material produced here, another similar polymer was bought, called IPMC, which was studied and analyzed. It was verified that this type of material possess great advantage in relation to the PPy, due to its capacity of accomplishment of movements in saw dries, because not necessity of the immersion in liquid for drive. However, it was observed that it must frequently be hydrated, so that its movement is efficient. The great advantages observed in the polipirrol produced is the low cost of its synthesis, the low consumption of energy and the high values of gotten amplitude in its displacements. It must be salient that the developed actuator, as well as the acquired one, presents the important characteristic not to generate acoustic noises in its drives, which is a very important factor in the construction of upper limb prostheses, since this type of noise consists of an important factor of rejection on the part of the users of the currently commercialized technologies.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xviii
1 Introdução	19
1.1 Motivação do trabalho	19
1.2 Robótica de reabilitação	20
1.3 A mão humana	21
1.3.1 Estrutura e mobilidade da mão	21
1.3.2 Função Estática da Mão	23
1.4 Rejeição de prótese de membro superior	25
1.5 Atuadores	27
1.5.1 Atuadores convencionais	27
1.5.2 Atuadores não-convencionais	28
1.6 Os Materiais no Cotidiano	32
1.7 O Homem e os Materiais Polímeros	33
1.8 Polímeros Eletroativos	34
1.9 Polímeros Condutores	36
1.10 O Polipirrol e o mecanismo que justifica sua variação volumétrica	38
1.11 Fundamentos teóricos em eletroquímica	40
1.11.1 Voltametria Cíclica	40
1.11.2 Cronoamperometria	43

1.11.3	Espectro de Impedância Eletroquímica - EIE	43
1.12	Processamento de imagens digitais	44
1.13	Descrição do trabalho	44
2	Síntese do Polímero Condutor: Polipirrol	46
2.1	Síntese do polipirrol	46
2.2	Escolha do dopante e condições do meio de síntese	47
2.3	Escolha do potencial elétrico ótimo e do tempo de síntese	55
2.4	Características morfológicas do filme de polipirrol sintetizado	58
3	Características Eletromecânicas do Polipirrol	61
3.1	Descrição dos equipamentos usados nos testes eletromecânicos	61
3.2	Sistema para realização dos testes	63
3.3	Determinação do meio de acionamento	64
3.4	Aquisição de imagens e interpretação dos resultados	68
3.5	Acionamento a potencial elétrico constante	69
3.5.1	Meio de acionamento alcalino	72
3.5.2	Meio de acionamento ácido	75
3.6	Acionamentos a densidade de corrente constante	79
3.6.1	Meio de acionamento alcalino	79
3.6.2	Meio de acionamento ácido	83
3.7	Comportamento elétrico do atuador de polipirrol	89
4	Comparação entre o IPMC Comercializado e o Polipirrol Produzido	91
4.1	Composição do IPMC	91
4.2	Análise de deslocamento mecânico do IPMC e comparação com o polipirrol	95
4.3	Aplicações biomédicas dos IPMC e do polipirrol	102

5 Conclusões	105
Referências	109

Lista de Figuras

1	Esquema de conexão dos músculos artificiais em uma prótese de mão. Adaptada de (EAMEX CORPORATION, 2007).	20
2	Raios da mão e nomenclatura dos dedos. São também numerados de 1 a 5, partindo do polegar (CUNHA, 2002).	22
3	Movimentos dos dedos e referências anatômicas (KOTTKE; STILLWELL; LEHMANN, 1984). (a) Articulação metacarpofalangiana: flexão-extensão. (b) Articulação interfalangiana: flexão-extensão. (c) Primeira articulação metacarpofalangiana: abdução-adução do polegar. (d) Primeira articulação metacarpofalangiana: oposição do polegar (CUNHA, 2002).	23
4	Articulações IFD, IFP e MCF: (a) Movimentação das articulações falangianas; (b) posição das articulações falangianas (CUNHA, 2002) (HALL; BRODY, 2001).	24
5	Motor piezelétrico rotativo (CUNHA, 2002).	29
6	Estator e rotor em movimento de um motor ultra-sônico (CUNHA, 2002).	30
7	TVs da SONY e EPSON que utilizam a tecnologia da OLED em seus equipamentos (OLED-TV DISPLAY/MONITOR TECHNOLOGY NEWS, 2008).	36
8	Voltametria Cíclica. Perturbação aplicada e resposta obtida (SILVA, 2004).	41
9	Esquema da cela eletroquímica usada no processo de síntese do polipirrol: (a) contra eletrodo de grafite; (b) eletrodo de trabalho de aço AISI 304 com uma face isolada; (c) eletrodo de referência de Ag/AgCl (CRUZ, 2000).	48
10	Síntese do polipirrol. O ponto indica um elétron sobrando, sem manifestação da carga negativa, e + indica a falta de um elétron na região. Adaptado de (KIM; TADOKORO, 2007).	49
11	Formação do ânion dopante e processo de intercalação do ânion na matriz polimérica. Adaptado de (KIM; TADOKORO, 2007).	51

12	Gráficos obtidos para as amostras PPy/DS-1, PPy/DS-4 e PPy/DS-7 no processo potenciodinâmico. Potencial referente ao eletrodo de Ag/AgCl. Área do eletrodo 0,54 cm^2 . Temperatura de 28 °C.	52
13	Gráficos obtidos para as amostras PPy/DBS-1, PPy/DBS-4 e PPy/DBS-7 no processo potenciodinâmico. Potencial referente ao eletrodo de Ag/AgCl. Área do eletrodo 0,54 cm^2 . Temperatura de 28 °C.	53
14	Comparação entre o ensaio potenciodinâmico da amostra PPy/DBS-7 e do meio sem pirrol e dopante. Área do eletrodo 0,54 cm^2 . Temperatura de 28 °C.	54
15	Cronoamperograma da síntese do polipirrol nas concentrações de 0,10 mol/L de DBSS e 0,025 mol/L de pirrol (amostra PPy/DBS-7), no tempo de reação de 2000 segundos (valor próximo a 33 minutos) e potencial de +1,0 V. Eletrodo com área útil de trabalho de 3,5 cm^2 . Temperatura de 28 °C. . .	56
16	Cronoamperograma da síntese do polipirrol nas concentrações de 0,10 mol/L de DBSS e 0,025 mol/L de Py, no tempo de reação de 33 minutos (2000 segundos) em potencial de +1,2 V. Eletrodo com área útil de trabalho de 3,5 cm^2 . Temperatura de 28 °C.	57
17	MEV do polipirrol, da face voltada para o eletrodo de trabalho. Ampliações realizadas: (a)1.000, (b)5.000 e (c) 20.000.	59
18	MEV do polipirrol, da face voltada para a solução gerada. Ampliações realizadas: (a)1.000, (b)5.000 e (c) 20.000.	59
19	Esquema de utilização da fita adesiva aderida ao polipirrol.	60
20	Potenciostato baseado em amplificadores operacionais (SKOOG et al., 2006).	62
21	Esquema do recipiente montado para os experimentos de acionamento elétrico com o polipirrol e posição da câmara de vídeo usada para registro das imagens.	63
22	Acionamento elétrico do polipirrol. Adaptado de (OTERO; CORTÉS, 2003).	64
23	Perfil da variação de pH quando as substâncias usadas para a produção do meio de acionamento são misturadas. Adaptado de (BACCAN et al., 2002).	66
24	Oxidação e redução do polipirrol. Adaptado de (OTERO; CORTÉS, 2003).	66

25	Condicionamento antes dos testes, com cinco processos de acionamento a 1,0 V. Área do eletrodo igual a 1,0 cm^2	67
26	Recorte realizado. (a) Imagem original; (b) seu recorte para o processamento.	68
27	Processamento das imagens digitais do movimento do polímero. (a) Recorte; (b) imagem segmentada; (c) orientação tomada no polipirrol.	69
28	Acionamentos a 1,0 V em meio alcalino e ácido.	70
29	Acionamentos a 1,5 V em meio alcalino e ácido.	71
30	Acionamentos a 2,0 V em meio alcalino e ácido.	71
31	Dois processos de carga em meio alcalino, com potencial de -2,0 V no intervalo de 100 s.	72
32	Densidade de corrente no processo de carga em meio alcalino, como potencial elétrico de -2,0 V e tempo de 100 s.	73
33	Dois processos de descarga em meio alcalino, com potencial de +2,0 V no intervalo de 100 s.	74
34	Densidade de corrente no processo de descarga em meio alcalino, com potencial elétrico de +2,0 V e tempo de 100 s.	75
35	Dois processos de carga em meio ácido, com potencial elétrico de -2,0 V e tempo de 100 s.	76
36	Densidade de corrente no processo de carga em meio ácido, com potencial elétrico de -2,0 V e tempo de 100 s.	76
37	Dois processos de descarga em meio ácido, com potencial elétrico de +2,0 V e tempo de 100 s.	77
38	Densidade de corrente no processo de descarga em meio ácido, com potencial elétrico de +2,0 V e tempo de 100 s.	78
39	Voltametria cíclica do polipirrol em meio alcalino. Processo iniciado no potencial de repouso do polímero (-280 mV) seguindo para o valor de -2,0 V, passando para +2,0 V e retornando ao potencial de repouso.	80
40	Quatro processos de carga em meio alcalino com diferentes valores de densidade de corrente.	81

41	Potenciais elétricos obtidos nos quatro acionamentos de carga a densidade de corrente constante, em meio alcalino.	82
42	Quatro processos de descarga em meio alcalino com diferentes valores de densidade de corrente.	82
43	Gráfico tensão elétrica vs tempo na etapa de descarga, sob acionamentos com densidade a corrente constante em meio alcalino.	83
44	Voltametria cíclica do polipirrol em meio ácido. Processo iniciado no potencial de repouso do polímero (-280 mV) seguindo para o valor de -2,0 V, passando para +2,0 V e retornando ao potencial de repouso.	84
45	Quatro processos de carga em meio ácido com diferentes valores de densidade de corrente.	85
46	Gráfico tensão elétrica vs tempo na etapa de carga, sob acionamentos com densidade a corrente constante em pH 3,0 (meio ácido).	86
47	Quatro processos de descarga em meio ácido com diferentes valores de densidade de corrente.	87
48	Gráfico potencial elétrico versus tempo na etapa de descarga com acionamentos a densidade de corrente constante em meio ácido.	87
49	Dois ciclos de acionamento a densidade de corrente de $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, em condições ácidas.	88
50	Circuitos utilizados: (a) Circuito equivalente para atuadores de polipirrol (KIM; TADOKORO, 2007); (b) Modelo implementado.	89
51	Módulo da impedância do polipirrol e do circuito equivalente proposto. . .	90
52	Estrutura do IPMC e acionamento elétrico em via seca (SHAHINPOOR; KIM, 2001).	92
53	Comparação entre forças de 29 amostras de IPMC produzidos, tomando como normalização a força da amostra 28 (SHAHINPOOR; KIM, 2003). . . .	93
54	Acionamento do IPMC da ERI. Polarização do IMPC e migração de carga. Adaptado de (SHAHINPOOR; KIM, 2001).	94
55	Dados de corrente pelo tempo de acionamento do IPMC: (a) amostra 3; (b) amostra 28 (SHAHINPOOR; KIM, 2003).	95

56	Circuito gerador de sinal para estimulação elétrica do IPMC da <i>Environmental Robots, Inc.</i> (ENVIRONMENTAL ROBOTS, 2005).	95
57	Acionamento do IPMC da ERI e verificação da influência da água.	96
58	Esquemático do circuito de acionamento do polipirrol, A: contra-eletrodo e B: músculo artificial de Polipirrol.	98
59	Foto do circuito montado para o acionamento do polipirrol.	98
60	Gráfico de carga do polipirrol, acionado pela fonte de corrente baseada no LM317.	99
61	Gráfico de descarga do polipirrol, acionado pela fonte de corrente baseada no LM317.	100
62	Dispositivo que associa o polipirrol com um polímero de suporte (PVDF), de forma a conferir maior resistência ao atuador. (a) Montagem do dispositivo; (b) Acionamento do atuador. Adaptado de (ALICI; HUYNH, 2007).	101
63	Utilização de EAPs para movimentação de articulações ósseas. (a) Articulação óssea defeituosa (SHAHINPOOR; KIM, 2004); (b) IPMC para movimentação das articulações dos dedos de uma mão não defeituosa (LEE et al., 2006).	103
64	Protótipo de uma sonda contendo atuador de polipirrol em sua extremidade: (a) na direção normal ; (b) mudando de direção (MICROMUSCLE, 2008).	104

Lista de Tabelas

- 1 Combinações realizadas para síntese do polipirrol com os dopantes DSS (Dodecil Sulfato de Sódio) e BDSS (Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio), e denominação das amostra obtidas. Temperatura de 28 °C. 50
- 2 Valores dos elementos que compõem o circuito equivalente e estimativas de erro. 90

1 *Introdução*

1.1 **Motivação do trabalho**

Este trabalho propõe produzir e testar uma nova classe de materiais, denominados polímeros eletroativos, para possível aplicação como atuadores em próteses de membros superiores. A construção de uma prótese é um tema multidisciplinar, que agrega esforços de Engenharia, para a execução e análise do projeto de uma prótese, Ciências dos Materiais e Química, para produção dos materiais utilizados em sua construção, Medicina, para o devido cuidado com a amputação, Psicologia, para análise da reação dos usuários com relação à amputação e da relação deles com a prótese, e Terapia Ocupacional e Fisioterapia, para o trabalho de reabilitação do amputado. A motivação inicial deste trabalho foi estudar um material cujas características possibilitavam diminuir os principais fatores de rejeição por parte dos usuários às atuais próteses comercializadas.

Essa nova classe de materiais, mais conhecida como músculos artificiais poliméricos, consiste em um grupo de substâncias classificadas como polímeros eletroativos. Três categorias de polímeros eletroativos podem ser utilizadas como músculos artificiais: gel iônico, IPMC (Ionic Polymer-Metal Composite) e polímeros condutores. Dentre elas os polímeros condutores foram escolhidos, mais precisamente o polipirrol, para explorar sua potencialidade neste tipo de aplicações. A principal característica do polipirrol explorada nesse trabalho é a sua capacidade de variação volumétrica em função da aplicação de um potencial elétrico, em um meio adequadamente preparado.

A grande contribuição que esses materiais podem trazer para a construção de próteses de membros superiores é favorecer a diminuição dos fatores que acarretam os diversos tipos de rejeição por parte dos usuários, que são explorados no item 1.4.

Seria de grande interesse neste trabalho estabelecer uma rota de produção e teste de um polímero capaz de ser utilizado na construção de uma prótese de mão, possibilitando, assim, montar um sistema mecânico capaz de mimetizar os movimentos humanos com

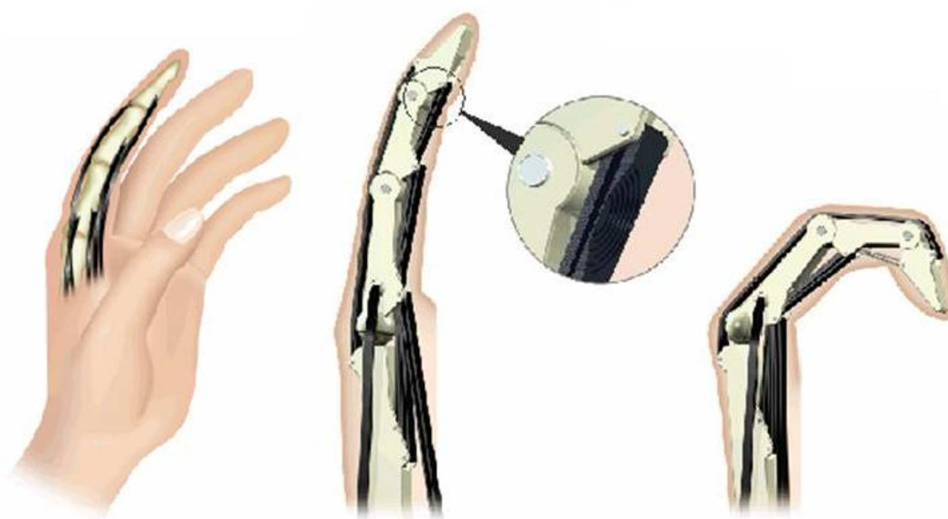


Figura 1: Esquema de conexão dos músculos artificiais em uma prótese de mão. Adaptada de (EAMEX CORPORATION, 2007).

maior precisão. A Figura 1 mostra em melhor detalhe onde esse material pode vir a ser aplicado, em pesquisas futuras.

1.2 Robótica de reabilitação

Os estudos em reabilitação têm como principal objetivo restaurar as funções motoras perdidas e auxiliar o tratamento das deficiências motoras. A primeira tentativa de se produzir sistemas robóticos para uso de pessoas com deficiências físicas teve início no final dos anos 60 e início dos anos 70. Praticamente todos os esforços iniciais falharam em atingir o estado de produção, basicamente pela rejeição dos prováveis usuários aos *designs* desenvolvidos, principalmente nas áreas de interface homem/máquina, e aos altos custos (PRIOR; WARNER, 1990). Com o sucesso da robótica na área industrial e em ambientes diversos (robôs móveis), os novos conhecimentos puderam ser aplicados no auxílio a pessoas com deficiências físicas, para melhor integrá-las à vida social e ao trabalho. Com o desenvolvimento da tecnologia, diferentes técnicas foram aperfeiçoadas, visando maior interação entre os diferentes dispositivos mecânicos, elétricos ou sensoriais e o usuário de próteses (CASCÃO JR., 2005).

1.3 A mão humana

Assumindo dois aspectos distintos, tanto como o mais importante órgão motor, destinado a executar tarefas extremamente complexas, quanto como captador de informações táteis do ambiente, a mão do homem pode tomar sobre si varias configurações, tanto estáticas como dinâmicas, no que se refere aos aspectos das diversas funções que ela pode oferecer para realizar uma ou mais tarefas distintas. Está localizada na parte mais distal (HALL, 1993) do braço, podendo alcançar os mais distantes pontos em qualquer posição, dentro de certos limites, assim como qualquer orientação, graças à grande mobilidade de todas as articulação do braço, principalmente do ombro, que é a articulação, segundo (TUBIANA, 1981), que possui a maior mobilidade em todo o corpo. Os músculos do braço e da mão possuem como característica principal a velocidade de acionamento, e sofrem basicamente esforços transversais, quando comparados com os músculos da perna (GIRAUDET, 1978). Esta comparação leva à hipótese de que qualquer mecanismo que venha a tentar substituir os membros superiores deve possuir uma maior rapidez de funcionamento e precisão nos movimentos, mais do que uma grande força dos seus atuadores, e uma resistência maior a esforços longitudinais (GIRAUDET, 1978).

1.3.1 Estrutura e mobilidade da mão

A maleabilidade e funcionalismo da mão, bem como sua capacidade de mudar de forma, adaptando-se aos diferentes tipos de objetos, deve-se ao fato deste órgão possuir 23 graus de liberdade (ou do inglês, DOF - *Degrees of Freedom*), sendo cinco para o polegar, quatro para cada um dos outros dedos e mais dois para a palma da mão. Esse grande número de DOF está relacionado aos 27 ossos, 17 articulações e 19 músculos que fazem parte da mão, e uma série de tendões ativados por músculos situados nos antebraços (CHASE, 1973; TUBIANA, 1981). Desses 27 ossos, 19 são alongados (não são considerados "ossos longos", pois não possuem um canal medular) e localizam-se na palma da mão e nos dedos; os oito restantes são ossos curtos e formam o carpo, que, articulados entre si, com os ossos do metacarpo, a ulna e o rádio, correspondem ao punho. O metacarpo é o conjunto de cinco ossos (do primeiro ao quinto Metacarpiano, contados a partir do polegar) que formam a palma da mão e estão ligados às falanges e aos ossos do carpo. As falanges são ossos dos dedos, propriamente ditos, sendo que o polegar (primeiro dedo) é formado por duas falanges, a proximal e a distal, e os outros quatro dedos por três: falanges proximal, média e distal. O punho é formado pelos ossos do carpo, que são (do sentido do rádio para a ulna): o trapézio, o trapezóide, o capitato, o hamato da série

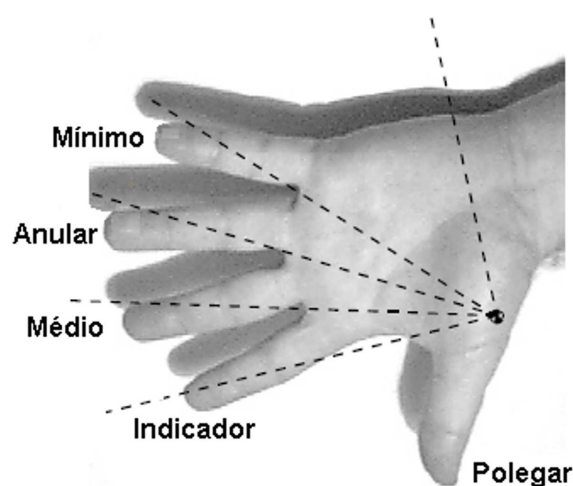


Figura 2: Raios da mão e nomenclatura dos dedos. São também numerados de 1 a 5, partindo do polegar (CUNHA, 2002).

distal e o escafóide, o semilunar, o pisiforme e o piramidal da série proximal (CUNHA, 2002).

A palma é a frente da mão, de acordo com a posição anatômica relacionada ao braço (plano frontal), com a ulna voltada para dentro e o rádio para fora, delineando os limites da mão. O outro lado é chamado de dorso (CUNHA, 2002).

No esqueleto da mão existem ossos ditos fixos, que são os da série distal do carpo, e os metacarpianos centrais (segundo e terceiro metacarpos); e os móveis, que são os restantes e estão divididos principalmente em duas partes: as falanges, que dão forma aos dedos, e os metacarpianos periféricos - o primeiro, o quarto e o quinto metacarpiano (TUBIANA, 1981).

Os dedos estão dispostos em cinco raios principais (Figura 2), sendo que o polegar é o mais proximal e está localizado mais lateralmente, realizando, a grosso modo, um movimento para dentro e para fora da palma da mão, chamado de oposição (TUBIANA, 1981).

Essencialmente, os dedos realizam movimentos de flexão e extensão, aliados a abduções e aduções (Figura 3), sendo que os valores dos limites e amplitudes de movimentação normais das articulações de cada dedo podem variar muito, de indivíduo para indivíduo; Segundo (KOTTKE; STILLWELL; LEHMANN, 1984), para a flexão da articulação metacarpofalangiana este valor está entre 90° a 180° (plano saginal, Figura 3a) (CUNHA, 2002).

As articulações interfalangianas (IF) dos dedos e do polegar são semelhantes em fun-

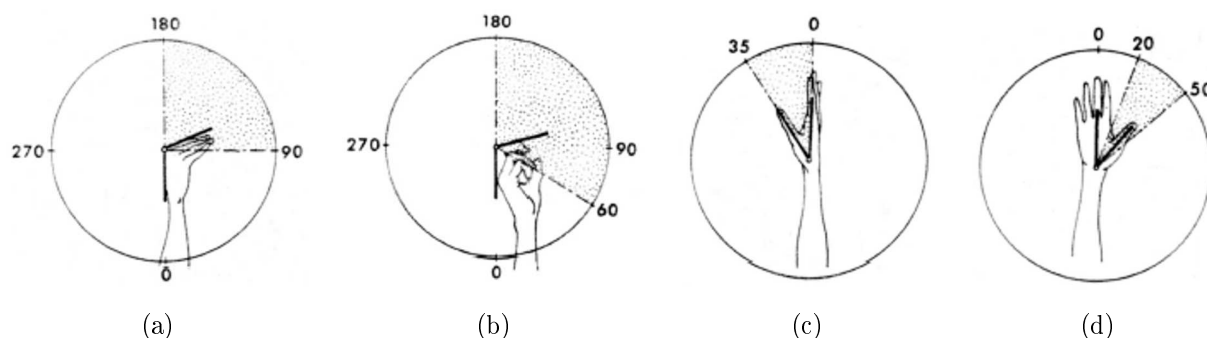


Figura 3: Movimentos dos dedos e referências anatômicas (KOTTKE; STILLWELL; LEHMANN, 1984). (a) Articulação metacarpofalangiana: flexão-extensão. (b) Articulação interfalangiana: flexão-extensão. (c) Primeira articulação metacarpofalangiana: abdução-adição do polegar. (d) Primeira articulação metacarpofalangiana: oposição do polegar (CUNHA, 2002).

ção. Cada uma delas é uma articulação em dobradiça, com um único grau de liberdade. A amplitude de movimento (ADM) nas articulações IF, como nas outras articulações da mão, aumenta do lado radial para o lado da ulnar da mão. A ADM na IF vai de 0 grau de extensão a 100 graus de flexão no lado radial da mão, e quase 135 graus de flexão no lado ulnar. A articulação interlangiana distal (IFD) demonstra menos ADM, de 10 graus de extensão a 80 graus de flexão. A flexão funcional das articulações IFP é de aproximadamente 60 graus, e a flexão funcional nas articulações IFD é de 40 graus (HALL; BRODY, 2001). Na Figura 4a são mostradas as articulações IFD e IFP comentadas anteriormente, além da articulação metacarpofalangiana (MCF) e os seus deslocamentos (Figura 4b).

As estruturas responsáveis pela atuação dos movimentos dos dedos são os músculos e seus respectivos tendões. Esses músculos, como comentado anteriormente, podem se localizar na mão propriamente dita ou no antebraço. A combinação da contração de um e/ou outro músculo, ou apenas um independentemente, aliada à configuração do esqueleto da mão, resulta em uma grande gama de possibilidades de configurações diferentes desse complexo órgão (CUNHA, 2002).

1.3.2 Função Estática da Mão

Como foi comentado no item anterior, a mão possui basicamente uma dupla função: como um órgão aferente e ao mesmo tempo eferente que, de certa forma, não atuam separadamente um do outro (BOCCOLINI, 1990; GIRAUDET, 1978; PORFÍRIO, 1992; TUBIANA, 1981). A função como aferente, ou como órgão de toque (TUBIANA, 1981), deve-se à característica tátil da pele, e a outra, a função de órgão eferente ou de preensão, deve-se

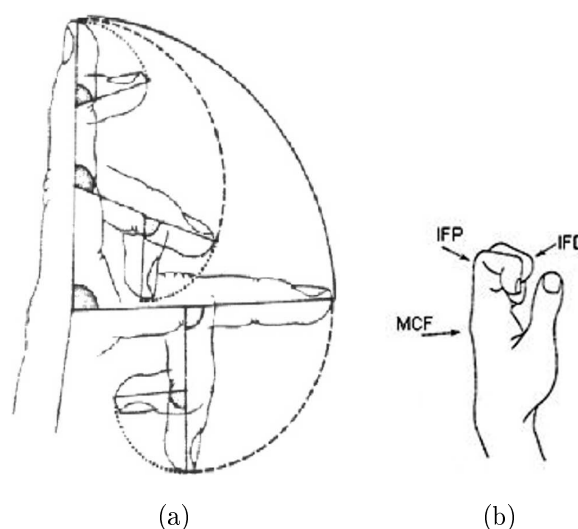


Figura 4: Articulações IFD, IFP e MCF: (a) Movimentação das articulações falangianas; (b) posição das articulações falangianas (CUNHA, 2002) (HALL; BRODY, 2001).

principalmente às características mecânicas e construtivas da mão (CUNHA, 2002).

Além destas duas, uma outra função que poderia ser atribuída à mão é como um importante órgão componente da comunicação não-verbal, o que se torna claro ao analisar alguns casos especiais de comunicação, como os utilizados pelos deficientes auditivos, por exemplo. Esta função não envolve necessariamente uma interação da mão com um objeto e, portanto, esta Dissertação de Mestrado não tratará destes tipos de função.

De acordo com René Malex, conforme em (TUBIANA, 1981), "o agarramento pode ser definido como a união temporária da mão ao objeto". Ele pode variar de acordo com as características geométricas (forma e tamanho) e físicas (peso, temperatura e material) do objeto e conseqüentemente com o tipo de forma de preensão ou garra escolhida para pegá-lo. As forças incluídas nesse processo são as forças do próprio objeto, como o peso e algum possível tipo de distúrbio, as forças produzidas pelos músculos intrínsecos e extrínsecos da mão, e as forças de atrito geradas entre a pele dos dedos (principalmente) e a superfície do objeto. O papel do atrito se torna importante quando as forças provenientes do objeto estão em equilíbrio com as forças provenientes da mão. Eles intervêm, de maneira proporcional à área de contato entre o objeto e a mão, evitando o deslizamento (CUNHA, 2002).

Por outro lado, a pele da polpa dos dedos possui uma série de reentrâncias concêntricas (usadas normalmente para o reconhecimento da identidade de indivíduos e cuja impressão é chamada de "digital") que, junto com a unha e as conexões fibrosas entre a derme e a membrana que envolve os ossos, têm a função de prevenir o deslizamento entre os dedos

e o objeto agarrado, bem como a atuação das glândulas sudoríparas, que deixam a pele mais adesiva. A unha tem o papel de aumentar a resistência da polpa do dedo e a sua área avaliável (TUBIANA, 1981).

1.4 Rejeição de prótese de membro superior

A humanidade sempre se preocupou com as próteses, devido ao fato de que a amputação é um ato que sempre ocorreu, e a necessidade de substituição dos membros amputados levou às próteses. Existem gravuras muito antigas que mostram o ato cirúrgico da amputação, que era obviamente de uma maneira muito mais arcaica que a utilizada atualmente. A referência mais antiga a uma prótese remonta a 500 a.C. Há esculturas e desenhos muitos antigos em mosaicos e cerâmicas que ilustram pessoas com pilões de madeira em substituição às suas pernas. No século XVI, estes "pilões" ainda eram praticamente as únicas próteses disponíveis para os amputados. Dois nomes se destacam muito na história das próteses: Ambroise Paré e Leonardo da Vinci. Eles, nos séculos XV e XVI, projetaram próteses funcionais, que ilustram sua grande capacidade e inventividade (CARVALHO, 2004).

A interface mecânica de uma prótese é a parte que permite o encaixe da prótese no braço. Ela é importante porque pode ser motivo de rejeição da peça, por três motivos, basicamente: físico, biológico ou psicológico. Fisicamente, a rejeição ocorre quando a prótese se torna insuportável devido ao atrito com o corpo ou acúmulo de calor. Psicologicamente, quando seu portador a considera inadmissível e nega, conscientemente, que a prótese pertence ao seu corpo, geralmente por influência familiar ou do meio social. Biologicamente, quando o próprio corpo combate a parte em contato com a prótese, manifestando-se na forma de alergia, por exemplo (KASSAB, 2001).

Um fator que pode ser observado é que o índice de aceitação dos usuários das próteses de membros inferiores, mesmo com todas as dificuldades inerentes ao uso destas próteses, é superior ao índice encontrado entre os usuários das próteses de membros superiores, mesmo sem haver uma estatística precisa a esse respeito. O índice de aceitação é a proporção de pacientes que se adaptam satisfatoriamente a uma prótese e passam a utilizá-la diariamente. Isto foi verificado através de contatos com pessoas que trabalham com reabilitação na AACD (Associação de Assistência a Crianças com Deficiência), entidade que atende a amputados, entre outras pessoas portadoras de vários tipos de deficiência, e monta próteses de membros superiores e inferiores, importando algumas de suas partes e

fabricando outras. Dados estimados obtidos nesta entidade indicam que a taxa de rejeição das próteses de membros superiores atualmente pode chegar a 70%. Ou seja, 70% dos usuários ou abandonam ou passam a utilizar muito esporadicamente as suas próteses depois de certo tempo de uso (CARVALHO, 2004).

Mesmo não se sabendo exatamente qual a taxa de rejeição das próteses de membro superior, como comentado, certamente esta é muito alta (ROULT, 1993).

O principal motivo para que o índice de aceitação das próteses de membros superiores seja menor que o observado nas próteses de membros inferiores é a necessidade e a motivação: sem um braço consegue-se viver e ter certa independência, graças ao outro braço, mas sem uma perna não é possível a locomoção de uma forma adequada por um período considerável, sem muletas ou cadeira de rodas. O desejo de andar das pessoas é muito alto, em geral, e este é um fator positivo para a aceitação das próteses de membros inferiores (GREGORY-DEAN, 1991). Este fato foi confirmado em conversas com usuários (CARVALHO, 2004).

Uma outra possível razão para esta diferença no índice de aceitação decorre da própria diferença de aplicações das próteses: no caso dos membros inferiores, o esforço que o coto (coto é a parte do membro amputado que foi mantido no corpo) recebe da prótese (esforço axial, em geral) é mais semelhante ao que ocorreria com uma perna normal do que aquele recebido pelo coto de membro superior em relação ao que ocorreria com um braço normal. Neste caso, a falta de sensibilidade ao se pegar um objeto torna o uso da prótese de membro superior mais distante em relação ao uso de um braço normal que o uso da inferior em relação ao uso de uma perna normal. Daí viria mais uma razão para a maior rejeição às próteses de membros superiores (CARVALHO, 2004).

A própria complexidade da mão e a distância das próteses de mão em relação à mão humana estariam ligadas a este fator de rejeição. Neste momento, cabe uma consideração importante: devido à alta complexidade e à multifuncionalidade da mão humana, deve-se ressaltar que a prótese de membro superior tem mais requisitos funcionais que a inferior, o que torna sua complexidade neste aspecto maior do que a das próteses de membros inferiores; portanto, a tarefa de fabricar uma prótese de mão que se aproxime da humana é muito difícil. Certamente, projetar e confeccionar uma prótese satisfatoriamente funcional para uma mão é uma tarefa mais difícil do que fazer o mesmo para uma prótese de joelho ou pé, sendo que esta última tarefa já é de alta complexidade (CARVALHO, 2004).

Quanto ao uso das próteses de membros superiores em si, um fato é o usuário aprender a utilizar a prótese rapidamente, executando seus movimentos básicos. Isto é muito

comum de acontecer com sucesso. Outro, bem mais complicado, é o mesmo se familiarizar com a prótese, de forma que ela passe a ser útil no dia-a-dia e a ser utilizada com frequência. Isto é bem mais do que simplesmente se aprender a utilizar a prótese. Esta familiarização, porém, não é tão comum, principalmente nos casos de pacientes com um braço normal e uma prótese de membro superior. Normalmente, estes acabam abandonando a prótese após algum tempo de uso, por se adaptarem ao uso de um só braço, e utilizam o coto, sem prótese, como auxiliar. Nos casos de pacientes com próteses nos dois braços, a aceitação é maior, e isto ocorre devido à constante necessidade do usuário de contar com suas próteses, mesmo para as tarefas mais simples (BOCCOLINI, 1990).

Como o objetivo desta Dissertação de Mestrado é estudar uma nova classe de materiais promissores em aplicações de construção de próteses de membros superiores, os itens posteriores exploram a área da ciência destinada ao estudo de materiais, para que seja possível compreender sua importância na construção deste tipo de próteses.

1.5 Atuadores

Existem vários tipos de atuadores, muitos deles encontrados comercialmente, outros em fase de teste ou sendo desenvolvidos. Compostos por motores ou materiais ativos, pode-se classificá-los de acordo com o princípio de funcionamento empregado na geração do movimento, seja linear ou rotacional, em atuadores convencionais e não-convencionais. Os atuadores convencionais compreendem um grupo cujo princípio de funcionamento está baseado no fenômeno eletromagnético, tendo como base os motores CC. Por outro lado, os atuadores não-convencionais utilizam como princípio de funcionamento os fenômenos ligados diretamente à estrutura atômica do material, como certas propriedades de algumas ligas metálicas, materiais piezelétricos e compostos químicos de natureza polimérica (CUNHA, 1999).

1.5.1 Atuadores convencionais

Os micromotores CC são os atuadores elétricos (motores) mais empregados em próteses, principalmente nas próteses comerciais. Estes motores possuem alta rotação e reduzido torque, e necessitam ser acoplados a um redutor para aumento do torque e diminuição da velocidade de saída do mecanismo de acionamento, sendo o conjunto comutador-escovas os mais sujeitos ao uso, requerendo manutenção constante, o que se torna um problema (CUNHA, 2002).

O relativo tamanho reduzido desses motores e redutores facilita a acomodação deles em próteses, sendo possível acomodar vários conjuntos motor/redutor para se ter um maior número de juntas ativas na prótese. No entanto, deve-se ter um compromisso entre a massa, o volume e o número de DOF da mão protética, e assim não imprimir à prótese uma elevada massa de chaveamento para cada um dos motores. Todos esses fatores contribuem para dificultar o bom funcionamento e a utilização de uma prótese (CUNHA, 2002).

Micromotores sem escovas (são de custo mais alto) são motores que diferem dos micromotores CC convencionais pela função de comutação, não realizada mecanicamente, mas sim através de comutação eletrônica, livre de manutenção. Esses motores também possuem alta rotação e baixo torque, o que faz necessário o uso de redutores para a movimentação dos mecanismos. Os menores modelos desses motores são muito mais compactos que os micromotores CC, o que facilita sua acomodação na cavidade protética (CUNHA, 2002).

A microbomba é um atuador que utiliza a energia hidráulica, através da transferência de energia mecânica gerada por um micromotor CC a um fluido, por meio de um pistão e cilindro, de modo a gerar uma força hidráulica, elevando a pressão desse fluido e, assim, movimentando um dispositivo hidráulico. O sistema parafuso-porca é o responsável pela conversão do movimento de rotação do motor-redutor em movimento linear do pistão dentro do cilindro, podendo-se então controlar a pressão hidráulica e o deslocamento do pistão (CUNHA, 2002).

1.5.2 Atuadores não-convencionais

O fenômeno piezelétrico surge em certos materiais que tornam-se eletricamente polarizados quando uma força é aplicada. Essa força cria um dipolo elétrico, e a magnitude desse efeito é proporcional à força aplicada. Esse efeito é conhecido como efeito piezelétrico direto, e quando materiais piezelétricos são mecanicamente deformados por um campo elétrico aplicado a eles, esse efeito é chamado efeito piezelétrico indireto (NANO-TECHNOLOGY GROUP, 2001). Os atuadores cujo princípio está baseado no fenômeno piezelétrico têm em comum uma alta densidade de potência, o que os capacita a serem atuadores de pequeno porte e massa reduzida, mas com alto torque (CUNHA, 2002).

Um atuador piezelétrico pode ser constituído de um estator ativo e um rotor passivo, no qual o estator sofre uma diferença de potencial e se deforma para frente (efeito piezelétrico indireto) e sua extremidade força o rotor a se movimentar, girando ao redor

de seu eixo, em razão do grande atrito gerado entre o atuador e o rotor. No retorno, o atrito diminui e, aliado a uma combinação do tipo de sinal elétrico aplicado, cria um movimento senoidal na ponta do atuador, não permitindo que o rotor gire ao contrário (CUNHA, 1999). Esses atuadores possuem tamanho reduzido e um grande torque de saída, quando comparados aos motores eletromagnéticos, mas são de difícil construção e custo relativamente elevado (CUNHA, 1999).

A necessidade de se ter atuadores compactos e leves em próteses para membros superiores faz dos motores piezelétricos rotativos um tipo de construção que pode ser usada em próteses. Na Figura 5 tem-se um exemplo de motor piezelétrico rotativo.

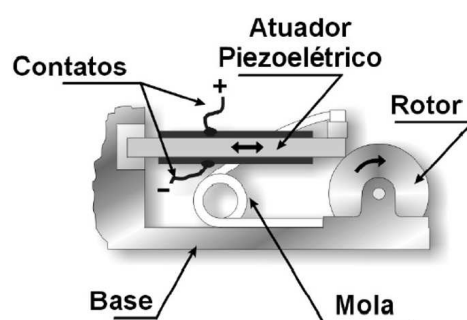


Figura 5: Motor piezelétrico rotativo (CUNHA, 2002).

Outro tipo de atuador para próteses é o motor ultra-sônico. Trata-se de um motor que usa vibrações mecânicas na região ultra-sônica, acima de 20 kHz, para gerar movimento. O seu princípio de funcionamento é baseado na geração de uma onda de propagação flexural em um anel elástico ou disco, composto de material piezelétrico, que conduz a um movimento elíptico das partículas na superfície do sólido, chamado estator, sendo esse movimento elíptico transmitido por contato direto com o rotor, como mostra a Figura 6, acoplado ao eixo de saída do motor (CUNHA, 2002; PONS, 2002).

Para se obter a onda de propagação flexural, duas ondas estacionárias com uma fase diferente de 90° no tempo e no espaço são sobrepostas para obter uma excitação apropriada do anel de cerâmica piezelétrica (PONS, 2002).

Em virtude do sistema de funcionamento desse motor, possivelmente as mais relevantes vantagens são sua alta densidade de potência, alto torque e baixa velocidade, funcionamento silencioso, não geração de campos magnéticos, rápida resposta, inércia do motor muito pequena, boas características de controle na partida e parada, máxima eficiência com alto torque, e alto torque com motor desligado (PONS, 2002). Existem algumas desvantagens, dentre elas a necessidade de uma alta frequência da fonte de energia,

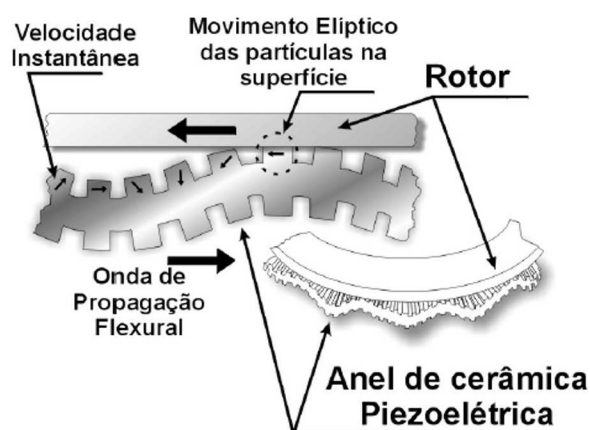


Figura 6: Estator e rotor em movimento de um motor ultra-sônico (CUNHA, 2002).

curto tempo de vida em razão do desgaste das superfícies de contato, baixa variação de velocidade e pequena eficiência com relação aos motores eletromagnéticos (PONS, 2002).

No trabalho de Pons (2002), tem-se estes atuadores como atuadores em próteses, possuindo a vantagem de terem movimento silencioso, o que é uma característica desejável pelo usuário, para não serem notados, além de serem compactos e leves, e possuírem facilidade de acomodação junto à cavidade da prótese. Junto a isso tem-se alta densidade de torque, o que viabiliza a utilização de um redutor com baixa taxa de transmissão (PONS, 2002), o que significa menor massa do conjunto motor/redutor, podendo até mesmo não ser necessário o uso de um redutor.

A liga de memória de forma (*Shape Memory Alloy - SMA*) é um atuador não clássico. Trata-se de uma liga metálica e caracteriza-se por assumir fases ou formas sob temperaturas diferentes, podendo ser deformada facilmente à temperatura ambiente (CUNHA, 1999), e apresentar memória de forma, ou seja, é capaz de retornar a uma forma pré-determinada quando aquecida (TINI ALLOY COMPANY, 2001).

O controle desse atuador é feito através da passagem de corrente elétrica pela liga metálica. O aquecimento proveniente da passagem da corrente elétrica é o responsável pela contração da liga, devido à mudança da estrutura cristalina.

Dentre as vantagens que as SMAs apresentam, podem ser citadas: utilização na forma de fios, boa relação resistência/peso (peso reduzido) e elevada relação força/área, o que possibilita utilizar esse material em uma prótese para membros superiores, substituindo motores CC. Entretanto, existem algumas desvantagens ao se utilizar este tipo de atuador em próteses: as altas temperaturas empregadas (variam de 55 a 100°C), o baixo nível de

ciclos por minuto (baixa frequência de funcionamento), devido principalmente à baixa taxa de troca de calor com o ambiente, a baixa variação do fator de encurtamento da liga de memória (entre 3 a 8%), o que significa que para uma grande deformação é necessário um grande comprimento do fio de SMA (CUNHA, 1999), o efeito não linear, a alta histerese e a baixo ciclo de vida (CUNHA, 2002).

A liga mais comum é a de Níquel e Titânio (NiTi) chamada Nitinol. Suas propriedades elétricas e mecânicas são muito boas, possui alta resistência à corrosão e uma elevada relação energia/área (J/cm^2), podendo um fio de Nitinol de diâmetro de 0,0508 mm exercer uma força de aproximadamente 7,25 kgf (TINI ALLOY COMPANY, 2001).

O polímero gel contráctil é um tipo de atuador que representa um método de atuação alternativo, sendo composto por material capaz de sofrer razoáveis deformações mediante a aplicação de estímulos externos, como temperatura, químico ou elétrico. Uma propriedade comum em todos os géis e importante para o projeto de atuadores é a sua habilidade única para sofrer mudança abrupta no volume (BROCK, 2001). Há vários tipos de polímero gel, diferenciados por sua composição e tipo de estímulo usado na contração, podendo-se citar como exemplo três desses polímeros: o PAA (Poli-Ácido Acrílico), estimulado pelo pH, o NIPA (N-Isopropilacrilamida), estimulado pela temperatura, e o PAM (Poli-Acrlamida), estimulado por um campo elétrico (CUNHA, 2002).

Por causa dessas características, o polímero gel pode ocupar um lugar de destaque em aplicações de robótica de reabilitação, por ocupar um espaço reduzido e possuir pouca massa, podendo tornar essa estrutura mais compacta, leve e com um grande número de juntas ativas, aumentando assim o número de DOF da prótese sem comprometimento do seu espaço interno (CUNHA, 2002).

No trabalho realizado por Sakamoto (1994), o objetivo foi desenvolver e utilizar material polimérico contráctil para movimentação das juntas de uma prótese de mão. No caso, foi usado o PAM (gel poliacrilamida), para desenvolver um "músculo artificial" controlado por sinais elétricos e biocompatível para implantes (SAKAMOTO, 1994). Assim, este material sugere a construção de uma forma de atuador que pode substituir ou auxiliar um músculo natural em suas funções (SAKAMOTO, 1994), e ainda ser utilizado diretamente no acionamento de um mecanismo protético (CUNHA, 2002).

O polímero gel como atuador representa um caminho para implementação de próteses de membros superiores mais ágeis e com maior número de DOF, apresentando uma elevada redução da massa, além de possuir facilidade de controle, mostrando-se uma alternativa com elevado potencial na construção de próteses de mão, devido à grande semelhança em

aspectos importantes com um músculo natural, tais como frequência de funcionamento, eficiência, tensão máxima, relação energia/área e potência/volume (CUNHA, 2002).

Neste trabalho são exploradas as propriedades eletromecânicas de um grupo de polímeros que difere dos comentados anteriormente por não apresentar características de gel. Esse grupo é denominado de polímeros condutores, que são materiais poliméricos de características de estado sólido e não cristalino, mais conhecido como Polipirrol (de sigla PPy). Mais detalhes sobre esse material serão apresentados nos itens posteriores.

1.6 Os Materiais no Cotidiano

Os materiais estão totalmente à nossa volta; estão engajados em nossa cultura e presentes em nossa mais ampla existência. Eles têm estado tão intimamente relacionados com a emergência e ascensão do homem, que acabam por dar nome a Idades da civilização, como a da Pedra, a do Bronze e a do Ferro. Ocorrendo naturalmente ou elaborados pelo homem, os materiais têm se tornado parte integrante de nossas vidas, a ponto de serem freqüentemente classificados segundo a "classe de destino ou origem", como alimento, espaço vital, energia e informação, mas são recursos fundamentais para a humanidade. Os materiais são, indubitavelmente, a substância de trabalho de nossa sociedade; desempenham uma função crucial não somente em nosso desenvolvimento natural de vida, mas também no bem-estar e na segurança de nações (VAN VLACK, 1994).

Materiais são uma parte da matéria no universo; de forma mais específica, são as substâncias cujas propriedades as tornam utilizáveis em estrutura, máquinas, dispositivos, ou produtos consumíveis. Neles se incluem metais, cerâmicos, semicondutores, supercondutores, polímeros (plásticos), vidros, dielétricos, fibras, madeira, areia, pedra e vários conjugados (VAN VLACK, 1994).

Como já comentado anteriormente, este trabalho destaca os materiais de constituição polimérica como elementos principais desta pesquisa. Os materiais denominados polímeros são, por alguns autores, traduzidos comumente como plásticos. Porém, devem ser destacadas algumas terminologias importantes usadas nessa vasta área de estudo, sendo as principais dadas pelo autor CANEVAROLO JR. (2002):

- *Polímero*: material orgânico (ou inorgânico) de alta massa molecular (acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões), cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades (meros). Macromolécula formada pela união de moléculas simples, ligadas por ligação covalente;

- *Plásticos*: material polimérico de alta massa molecular; sólido com produto acabado. Os plásticos podem ser subdivididos em: Termoplásticos - plásticos com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Quando é retirado desse processo, o polímero solidifica em um produto com forma definida. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Essa alteração é uma transformação física reversível; Termofixo ou Termorrígido - plástico que com o aquecimento amolece uma vez, sofre o processo de cura (transformação química irreversível), tornando-se rígido. Posteriores aquecimentos não alteram mais o seu estado físico (não amolece mais). Após a cura, ele é infusível e insolúvel;
- *Fibra*: termoplástico orientado com a direção principal das cadeias poliméricas posicionadas paralelamente ao sentido longitudinal (eixo maior). Deve satisfazer a condição geométrica do comprimento (L) ser no mínimo cem vezes maior que o diâmetro (D) (L/D maior que 100);
- *Elastômero*: polímero que à temperatura ambiente pode ser deformado rapidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço, deve voltar rapidamente ao tamanho original;
- *Borracha*: um elastômero natural ou sintético;
- *Filme*: termo usado para placas com espessura inferior a 0,254 mm.

1.7 O Homem e os Materiais Polímeros

O primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas se deu na Antiguidade, com os egípcios e os romanos, que os usaram para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, com o advento dos descobrimentos, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Hevea brasiliensis*). Esse extrato, produto da coagulação e secagem do látex, apresentava características de alta elasticidade e flexibilidade desconhecidas até então. Levado para a Europa, adquiriu o nome de borracha pela sua capacidade de apagar marcas de lápis. Sua utilização foi bastante restrita, até a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear, em 1839. A vulcanização (nome dado em honra ao deus Vulcano - das profundezas e do fogo), feita principalmente com enxofre, confere à borracha as características de elasticidade, não-pegajosidade e durabilidade tão comuns

nas aplicações dos dias atuais. Em 1846, Christian Schönbien tratou o algodão com ácido nítrico, dando origem à nitrocelulose, primeiro polímero semi-sintético. Alguns anos mais tarde (1862) Alexander Parker dominou completamente essa técnica, patenteando a nitrocelulose (ainda é comum a cera Parquetina, nome derivado de Parker). Em 1897, Krishe e Sprittler, na Alemanha, conseguiram um produto endurecido por meio da reação de formaldeído e caseína (proteína constituinte do leite desnatado). O primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland em 1912, obtido pela reação entre fenol e formaldeído. Essa reação produzia um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor (CANEVAROLO JR., 2002).

Até o fim da I Grande Guerra Mundial, todas as descobertas nessa área foram por acaso, através de regras empíricas. Somente em 1920, Staundinger, cientista alemão, propõe a teoria da macromolécula. Essa nova classe de materiais era apresentada como compostos formados por moléculas de grande tamanho. Essa idéia foi fortemente combatida na época, levando algumas décadas para que fosse definitivamente aceita. Em reconhecimento, Staundinger recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1953. Do outro lado de Atlântico, W. H. Carothers, químico norte-americano trabalhando na Du Pont, formaliza, a partir de 1929, as reações de condensação que vão gerar as poliamidas, que ele batizou de nylon. A partir de 1937 até o final da década de 80, o Prof. Paul Flory tem sido um incansável pesquisador nesse campo, trabalhando com a ciência de polimerização, polímeros em solução, viscosidade e determinação de massa molecular, dentre outros campos. Com o advento da II Guerra Mundial (1939-1945), houve uma enorme aceleração do desenvolvimento dos polímeros sintéticos. Como exemplo, podemos citar o desenvolvimento da borracha sintética SBR pela Alemanha, por razão do fechamento de suas fronteiras com os países fornecedores de borracha natural (CANEVAROLO JR., 2002).

Os "plásticos" são materiais de importância técnica ascendente. Além da grande vantagem representada para sua baixa densidade, manifestam grande habilidade no processamento que visa à obtenção de formas geométricas complicadas com propriedades desejadas, usando o mínimo de trabalho. Eles constituem uma das áreas de matéria de maior crescimento, desenvolvimento e aplicações (VAN VLACK, 1994).

1.8 Polímeros Eletroativos

Polímeros eletroativos são materiais com a capacidade de responder a um estímulo elétrico de forma reprodutível e específica. Assim, um estímulo elétrico poderá provocar

mudança de cor (dispositivos eletrocromicos), contração com movimento mecânico (dispositivos eletromecânicos, músculos artificiais) ou uma reação de redução ou oxidação (armazenamento químico de energia - baterias ou capacitores) (DE PAOLI, 2001).

É possível separar os polímeros eletroativos (EAPs) em dois grupos de materiais, sendo eles: polímeros eletroativos eletrônicos (EAPs eletrônicos) e polímeros eletroativos iônicos (EAPs iônicos). Os EAPs eletrônicos apresentam a capacidade de responder a um estímulo elétrico com fenômenos envolvidos na mobilidade eletrônica em sua estrutura formadora, ou seja, cadeia polimérica. Já nos EAPs iônicos, quando polarizados, ocorre a mobilização dos portadores de carga em seu interior, sendo este o mecanismo que promove a respostas características destes materiais. Porém, deve ser ressaltado que os fluxos eletrônico e iônico podem se manifestar em um mesmo material (MAZZONE; ZHANG; KUNZ, 2003).

Dentro da classe dos EAPs eletrônicos e iônicos é possível considerar as seguintes substâncias (MAZZONE; ZHANG; KUNZ, 2003): Polímeros Ferroelétricos e Polímeros Dielétricos, como sendo eletrônicos, e os Polímeros Condutores, os IPMCs (sigla de Ionometric Polymer-Metal Composite) e os Polímeros Gel Iônico, como sendo iônicos.

Atualmente os EAPs estão ganhando grande destaque na fabricação de novos equipamentos. A Figura 7 mostra dois equipamentos de TV baseados nesta tecnologia. A característica explorada nesses equipamentos é o eletrocromismo observado em alguns tipos de EAPs. Conforme mostrado em (OLIVEIRA; TORRESI; TORRESI, 2000), o eletrocromismo (efeito cromógeno) é uma propriedade característica que alguns materiais ou sistemas apresentam de mudar de cor (absorção e/ou reflexão espectral) reversivelmente, em resposta a um potencial externo aplicado.

Outro grupo de materiais importantes pertencentes à categoria dos EAPs são os IPMC, que são formados por um polímero iônico com características de gel revestido em ambas as faces de uma película de metal nobre como ouro ou platina. Devido às importantes características deste material, neste trabalho foi dedicado um capítulo (Capítulo 4) para a apresentação das características de produção dos IPMC, o estudo do seu comportamento eletromecânico e a viabilidade de sua utilização em próteses de membros superiores.

Um polímero eletroativo interessante para aplicações em robótica é o polímero iônico gel. Uma substância de destaque neste grupo de materiais é a poliacrilonitrila (PAM), que necessita de um condicionamento térmico e químico para sua utilização como atuador. O grande problema deste material está no modo de acionamento, já que mesmo tendo a capacidade de estabelecer um fluxo iônico em seu interior, mostra-se mais eficiente



Figura 7: TVs da SONY e EPSON que utilizam a tecnologia da OLED em seus equipamentos (OLED-TV DISPLAY/MONITOR TECHNOLOGY NEWS, 2008).

para utilização como atuador via acionamento químico. Ou seja, a variação volumétrica do material ocorre quando o polímero é estimulado por alguma substância colocada em contato com ele (CHOE; KIM, 2006; SCHREYER et al., 2000).

1.9 Polímeros Condutores

Por muito tempo, as tentativas de obter um polímero condutor foram frustradas. Somente no início da década de 70 uma classe de polímeros com significativa capacidade de conduzir eletricidade foi preparada, embora a idéia de que sólidos orgânicos apresentassem alta condutividade elétrica, comparável à dos metais, tenha sido proposta há mais de meio século. A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa, do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó de cor preta), um estudante de Shirakawa produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária (FAEZ et al., 2000).

Os polímeros com a capacidade de conduzir corrente elétrica são geralmente chamados de "metais sintéticos" por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. O mais adequado seria chamá-los de "polímeros conjugados" porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas. Os elétrons da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon, neste caso

polimérico. A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceitadores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semiconductor. Esses agentes são chamados de "dopantes" em analogia com a dopagem dos semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar a até 50% da massa total do composto (FAEZ et al., 2000). O grande interesse nesta nova classe de materiais é a possibilidade de combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semiconductor ou metal, com as vantagens de um polímero (MAIA et al., 2000).

Desde a publicação do trabalho de MacDiarmid e Cols (SHIRAKAWA et al., 1977), houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores. Com modificações químicas apropriadas, eles podem exibir um intervalo de condutividades desde semiconductor até condutor, chegando a condutividades comparáveis à do cobre (106 S.cm^{-1}). Dentre as famílias mais estudadas estão: poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno (MAIA et al., 2000).

Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido propostas e desenvolvidas para polímeros condutores, baseando-se principalmente na condutividade do polímero condutor puro ou de associações entre polímero condutor com um polímero convencional, o que possibilita a construção de diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga estática e blindagem eletromagnética. Há também as propriedades eletroquímicas de oxidação/redução destes polímeros, propriedade que possibilita a construção de janelas eletrocromáticas, capacitores, dispositivos para armazenamento de energia e músculos artificiais (MAIA et al., 2000).

Todavia, as propriedades destes polímeros são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia, às quais estão relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, sendo determinadas pelo método de síntese, condições e outras variáveis difíceis de serem controladas simultaneamente. Um dos maiores desafios para melhorar e garantir o desempenho destes materiais consiste, por conseguinte, na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade (MAIA et al., 2000).

1.10 O Polipirrol e o mecanismo que justifica sua variação volumétrica

A processabilidade, estabilidade em temperatura ambiente, valores de condutividade alcançados e possibilidade de formar homopolímero (polímero formado por unidade de repetição de uma mesma substância) e compósito com excelentes propriedades mecânicas, fazem com que o polipirrol seja um forte candidato para aplicações tecnológicas (BELLO, 2002).

Entre os métodos de síntese, o procedimento eletroquímico é sem dúvida um dos mais empregados na obtenção do polipirrol com alta condutividade elétrica. As generalidades da eletrossíntese do polipirrol são similares aos demais polímeros condutores, e consiste num fluxo de corrente anódica que passa através de uma solução contendo monômetro, solvente e eletrólito de suporte, formando um filme semiconductor aderente ao eletrodo de trabalho. Como o potencial elétrico necessário para a oxidação do monômetro é maior que o potencial requerido para dopar (carregar) o polímero formado, o filme assim crescido encontra-se na forma oxidada e, portanto, condutora, podendo ser reduzido ao estado não-condutor através da polarização em potenciais menores (BELLO, 2002).

A ciclagem de potencial do polipirrol e seus derivados entre o estado isolante e condutor podem ser repetidos sem que haja perda da eletroatividade do material. Esta reação de oxidação e redução é também conhecida como dopagem, e pode ser bem controlada por métodos eletroquímicos. A quantidade de dopantes inseridos na cadeia do polipirrol normalmente chega a um ânion para cada 3 a 4 unidades monoméricas; em outras palavras, tem-se uma carga de 0,33 a 0,25 por unidade monomérica. Para alcançar um maior nível de dopagem, um potencial de eletrodo deve então ser imposto, e isso resulta na superoxidação do polímero, ocasionando a degradação elétrica do mesmo. Processos de degradação envolvem a quebra de conjugação na cadeia polimérica, limitando o tamanho dos segmentos condutores, ou modificando o efeito da molécula dopante. Embora o decréscimo nas propriedades do material devido aos processos de degradação não seja significativo, sua estabilidade durante várias ciclagens entre os estados reduzidos e oxidado fica comprometida (BELLO, 2002).

Em geral, tem sido mostrado que o polipirrol possui uma baixa cristalinidade, limitando a informação que poderia ser obtida diretamente com técnicas de análise estrutural. Assim, muito do conhecimento atual sobre a estrutura do polímero é proveniente de medidas indiretas e/ou experimentos com compostos modelo (BELLO, 2002).

A variação volumétrica do polipirrol é ligada à alternância entre os processos de oxidação e redução das cadeias formadoras do polímero, processos também chamados de "dopagem" ou "desdopagem". Este fato é dependente das espécies químicas presentes no meio estudado, tendo como princípio de funcionamento o transporte de íons para dentro e para fora da matriz polimérica (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

Os polímeros como o polipirrol, que possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica em suas estruturas, recebem a denominação de polímeros intrinsecamente condutores, ou PIC. Deve ser chamada a atenção sobre a expressão corrente elétrica quando é estudado um polímero com características eletroativas, pois a corrente elétrica pode ser de natureza iônica ou eletrônica. Para o polipirrol há a manifestação das duas correntes em conjunto, sendo a iônica proveniente da mobilidade de íons no interior da matriz formada do material, fato também chamado de transporte de massa. Já a corrente eletrônica está associada com a capacidade que as conjugações das cadeias formadoras do polímero têm para possibilitar a mobilidade de elétrons ao longo das macromoléculas formadas, fato esse chamado de transporte de carga. A soma desses dois fatores, o transporte de massa e o de carga, estabelecem a capacidade de condução do material polimérico (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

O fenômeno de difusão em PIC está associado a várias aplicações. Contudo, é importante salientar que tal fenômeno está ainda interligado a outros como: condutividade, morfologia, reversibilidade, permeabilidade, seletividade a íons e tempo de resposta. Deste modo, é evidente a importância dos estudos sobre os mecanismos de difusão e transporte de massa em PIC, devido à importância que esses materiais estão ganhando atualmente (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

Recentemente foram propostos métodos para determinação de condutividade iônica e eletrônica separadamente. A condução iônica se dá através do transporte de massa (íons) na interface polímero/eletrólito, e a condução eletrônica se dá pelo movimento dos transportadores de carga, elétrons ou buracos, em ambas as interfaces substrato/polímero e polímero/eletrólito, ou ainda no filme polimérico (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

O transporte de carga em polímeros condutores está diretamente relacionado à condutividade destes materiais, por isso a importância de se conhecer detalhadamente tais fenômenos que obviamente estarão ligados às suas aplicações. A condutividade depende, portanto, do tipo e do número desses transportadores de carga. Os trabalhos encontrados na literatura geralmente apresentam estudos do fenômeno de transporte de massa na interface polímero/eletrólito de um sistema eletrodo/polímero/solução (GIROTTI; DE

PAOLI, 1999).

A importância do estudo do fenômeno de transporte de massa em matrizes poliméricas pode ser também encontrada em outras áreas. Na medicina, por exemplo, onde são apresentados modelos matemáticos que descrevem o transporte de massa (liberação gradual de drogas em medicamentos) através de redes poliméricas, e nos estudos sobre o comportamento cinético de enzimas inseridas na matriz polimérica de um eletrodo-modificado com polímero condutor ou identificação e quantificação de neurotransmissores *in situ*, feitas com eletrodos-modificados íon-seletivos (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

Pode ser encontrada na literatura uma enorme quantidade de dados experimentais, cálculos e modelos para explicar os mecanismos e a cinética de reações de transferência de carga em eletrodos recobertos com polímeros condutores ou associações entre polímeros condutores. Porém, a limitação de muitos desses trabalhos é que desconsideram aspectos importantes do fenômeno de inserção/expulsão de íons, que são de grande importância para a compreensão das propriedades físicas e químicas de certos materiais ou dispositivos (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

Os mecanismos e a cinética de reações eletroquímicas para eletrodos-modificados com polímeros condutores são dependentes da interface envolvida na reação de troca iônica, do eletrólito da espécie dopante e do polímero condutor. Dentre as técnicas utilizadas para o estudo do fenômeno de transporte de massa, as mais usadas são as técnicas eletroquímicas tradicionais, como a voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e cronocoulometria (GIROTTI; DE PAOLI, 1999). Neste trabalho são usadas técnicas de voltametria cíclica, cronopotenciometria e cronoamperometria, em conjunto com ferramentas de processamento de imagens digitais, para estudo do comportamento eletromecânico do polipirrol.

1.11 Fundamentos teóricos em eletroquímica

1.11.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas em estudos mecanísticos de reações eletródicas, e consiste na varredura reversa de potencial, onde o potencial aplicado ao eletrodo é varrido numa velocidade conhecida e, ao se atingir o potencial final desejado, a varredura é revertida ao valor inicial, na mesma velocidade. Como resposta à perturbação aplicada, obtém-se um gráfico da corrente em função do

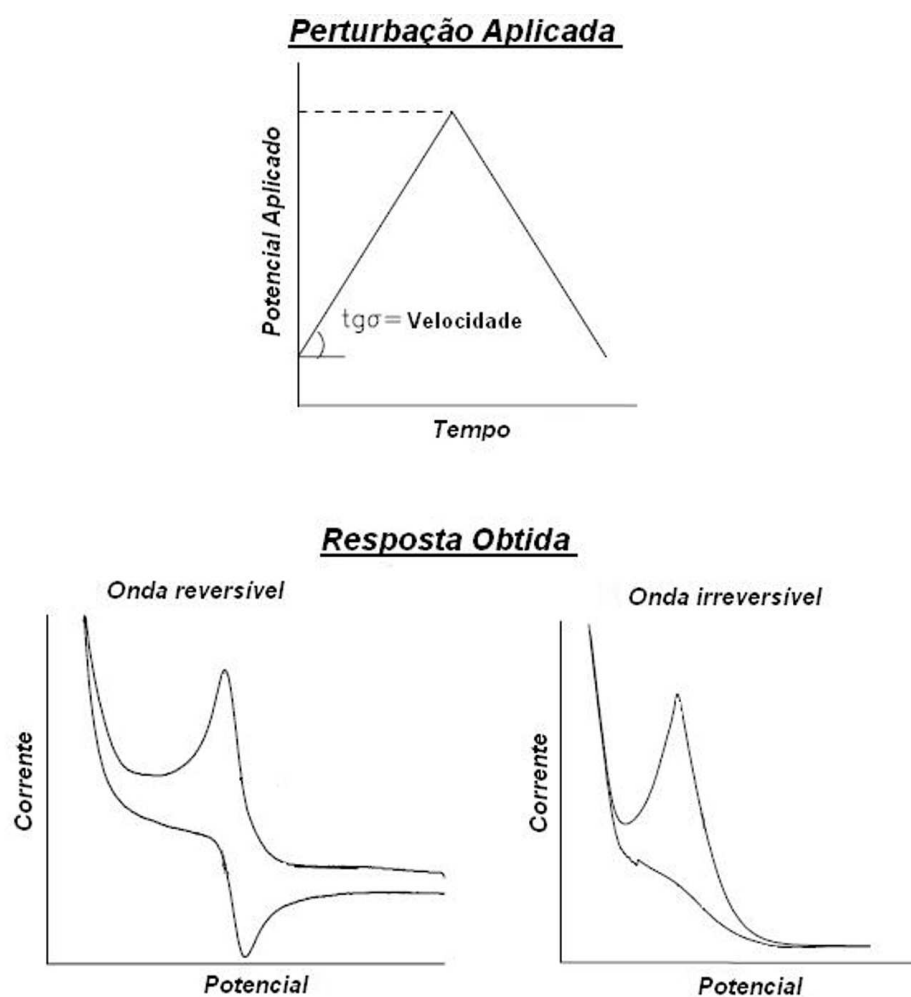


Figura 8: Voltametria Cíclica. Perturbação aplicada e resposta obtida (SILVA, 2004).

potencial (Figura 8)(SILVA, 2004).

Nos últimos anos a voltametria cíclica se tornou uma poderosa ferramenta para estudo de reações eletroquímicas. A variedade do uso desta técnica tem sido demonstrada pelo estudo de espécies eletroativas em eletroquímica, química orgânica, química inorgânica e bioquímica, reações biossintéticas, estudos eletroquímicos, geração de radicais livres, estudo dos efeitos dos ligantes no potencial de redução/oxidação de íons metálicos centrais e diversos complexos, introdução de grupos funcionais e remoção de agentes bloqueadores (SILVA, 2004).

Um "espectro eletroquímico", indicando o potencial no qual o processo de transferência eletrônica ocorre, pode ser rapidamente obtido através da voltametria cíclica. E, com base em testes diagnósticos, ela permite a obtenção de informações importantes, como reversibilidade e irreversibilidade do processo, presença de reações químicas acopladas, absorção e fenômenos catalíticos, além de se poder caracterizar o fenômeno que controla

a corrente de pico (GREEF et al., 1985).

A velocidade de varredura pode variar entre $0,01 \text{ V.s}^{-1}$ e cerca de 1000 V.s^{-1} . Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados durante a realização dos experimentos em valores de velocidade extremos. Em velocidades de varredura muito baixas, deve-se evitar fenômenos de convecção e, em altas velocidades, problemas relacionados ao carregamento da dupla camada e efeitos de queda ôhmica podem ocorrer (SILVA, 2004).

Na análise de um voltamograma cíclico, os parâmetros eletroquímicos utilizados na caracterização de um sistema são os potenciais de pico catódico e anódico, as correntes de pico catódico e anódico e os potenciais de pico à meia altura (SILVA, 2004).

Além disso, um processo eletroquímico pode ser reversível, irreversível, ou ainda "quase reversível" (SILVA, 2004).

- **Voltametria cíclica - processos reversíveis:**

Um das características mais marcantes deste processo é a presença de um par de onda (catódica e anódica) de mesma altura (Figura 8). Isto é observado apenas se a substância eletroativa e seu produto eletrogerado forem estáveis (SILVA, 2004).

- **Voltametria cíclica - processos irreversíveis:**

A principal característica de um sistema totalmente irreversível é a total ausência do pico reverso (Figura 8). Entretanto, a observação isolada desta característica não implica necessariamente em um processo de transferência eletrônica irreversível, mas pode ser consequência de uma reação química rápida posterior à transferência eletrônica (SILVA, 2004).

- **Voltametria cíclica - processos quase reversíveis:**

É muito comum um processo reversível a baixas velocidades de varredura tornar-se irreversível em velocidades de varredura intermediárias. Esta transição da reversibilidade ocorre quando a velocidade de transferência eletrônica, em relação ao transporte de massa, é insuficiente para manter o equilíbrio na superfície do eletrodo (SILVA, 2004).

1.11.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma das técnicas eletroquímicas tradicionais, e consiste no registro da corrente gerada (i) pela oxidação ou redução de espécies, devido a um potencial externo aplicado, em função do tempo t , onde a carga Q envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva do gráfico experimental obtido (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

1.11.3 Espectro de Impedância Eletroquímica - EIE

A EIE é uma das técnicas de análise eletroquímica mais poderosa e mais utilizada. Podem ser analisados vários sistemas, como por exemplo filmes poliméricos eletroativos. A técnica proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e frequência, gerando assim uma corrente AC que é interpretada em conjunto com a Lei de Ohm, originando a impedância do sistema (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

A técnica de EIE gera uma grande polêmica com relação à maneira de interpretação dos dados experimentais. Usada no início de seu surgimento (por volta de 1970) para estudar processos redox em filmes finos de óxidos metálicos ou em soluções, a adaptação do modelo tradicional aos sistemas de eletrodos modificados com polímeros condutores tem passado por grandes discussões não só pelo fato de tratar-se de um sistema completamente diferente (estrutura, composição, distribuição eletrônica, etc.), mas também com respeito ao método usado na execução do experimento e aos parâmetros e considerações propostas por diferentes autores (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

Encontram-se na literatura dois métodos para o tratamento dos dados experimentais obtidos por EIE: um deles é um tratamento matemático no qual são usadas expressões-padrão de Nernst-Planck-Einstein, Poisson, etc., que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas para as várias características do sistema como, por exemplo, a resistência de transferência de carga e o coeficiente de difusão (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

A outra maneira é atribuir componentes de um circuito elétrico (capacitores, resistores e indutores) aos processos eletroquímicos, construindo assim um circuito que simule uma resposta de corrente semelhante àquela produzida pelo sistema eletroquímico sob investigação (GIROTTI; DE PAOLI, 1999). Este é o método explorado neste trabalho.

1.12 Processamento de imagens digitais

O processamento digital de imagens tem atraído grandes áreas de interesse nas últimas duas décadas. A tecnologia de processamento digital de imagens vem ampliando seus domínios, que incluem as mais diversas áreas, como, por exemplo, análise de recursos naturais e meteorologia, transmissão digital de sinais de televisão ou facsímile, análise de imagens biomédicas, incluindo a contagem automática de células e exame de cromossomos, análise de imagens metalográficas e de fibras vegetais, obtenção de imagens médicas por ultra-som, extração de regiões importantes para diagnósticos médicos, entre outras inúmeras aplicações (CRUZ; COSTA; NETO, 2005).

A análise de imagens realizada neste trabalho consiste na utilização da ferramenta de segmentação de imagem para estudo do movimento do atuador de polipirrol, quando o mesmo é estimulado eletricamente.

A segmentação de imagens é o processo de divisão da imagem em segmentos com atributos uniformes, interpretados como um conjunto de pixels que satisfazem a certas condições de adjacência e similaridade. A segmentação é um dos passos mais importantes da análise automática de imagens; porque é nesta etapa que os objetos de interesse são extraídos da imagem para processamento subsequente, como descrição e reconhecimento (GONZALEZ; WINTZ, 1987).

Mais detalhes sobre as ferramentas e metodologia usadas neste trabalho serão apresentadas no capítulo que discute o comportamento eletromecânico do atuador de polipirrol.

1.13 Descrição do trabalho

Nesta introdução foi vista, em primeiro lugar, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho, seguida da definição de robótica de reabilitação e um breve estudo sobre a estrutura e funcionamento da mão humana, tendo como objetivo mostrar como o material desenvolvido neste trabalho pode ser utilizado na construção de próteses de membros superiores. Foram apresentados também alguns tipos de atuadores convencionais e não-convencionais usados ou promissores, em termos da robótica de reabilitação, algumas características dos materiais poliméricos e o seu histórico, além de definições importantes de eletroquímica e processamento de imagens digitais, sendo essas ferramentas utilizadas neste trabalho.

No Capítulo 2 é feita a apresentação dos resultados obtidos na elaboração da me-

metodologia para síntese do atuador polimérico à base de polipirrol, sendo comentada a determinação do tipo de dopante usado, concentrações dos reagentes utilizados, meio de geração do polipirrol, obtenção do valor ótimo de potencial e tempo usados no processo.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados dos comportamentos eletromecânicos do atuador polimérico de polipirrol em meio aquoso contendo perclorato de lítio, dados esses obtidos por equipamentos específicos para esse tipo de atividade e com a utilização de ferramentas de processamento de imagens digitais (segmentação de imagens).

O Capítulo 4 é dedicado à comparação das propriedades eletromecânicas do atuador desenvolvido neste trabalho com um tipo de atuador polimérico já comercializado (IPMC). São apontadas as vantagens e desvantagens desses dois dispositivos possíveis de aplicações na construção de próteses de membros superiores.

Finalmente, no Capítulo 5, são feitas as considerações finais, e apresentadas as conclusões obtidas e as expectativas para trabalhos futuros, tanto em termos de aperfeiçoamento dos resultados aqui obtidos, quanto para solucionar alguns problemas apontados neste trabalho, com relação às propriedades eletromecânicas do atuador aqui desenvolvido.

2 Síntese do Polímero Condutor: Polipirrol

2.1 Síntese do polipirrol

O polipirrol (PPy) consiste em um polímero condutor que apresenta características interessantes para aplicações como atuadores. Quando ele é eletroquimicamente gerado e dopado apresenta a capacidade de expansão e contração de volume sob estímulo elétrico, sendo realizada a conversão de energia eletroquímica em energia mecânica (ALICI; MUI; COOK, 2006). Deve ser ressaltado que os polímeros condutores, como o polipirrol, podem ser preparados tanto por via eletroquímica ou química, sendo a eletroquímica preferencialmente usada por possibilitar um melhor controle do crescimento do filme polimérico e estabelecer uma melhor morfologia para o mesmo. A via eletroquímica também promove a formação de uma matriz polimérica com menos impurezas (SADKI et al., 2000).

Além da capacidade de aumento e diminuição volumétrica por estímulo elétrico, outros fatores motivaram a escolha do polipirrol para as atividades realizadas nesta Dissertação de Mestrado, sendo elas: fácil processo de síntese, alta estabilidade química e térmica, resposta rápida aos estímulos elétricos aplicados e baixo nível de toxicidade. Estes são alguns dos fatores que faz em esse material polimérico despertar grande interesse para estudo em vários institutos de pesquisa em todo o mundo.

Diferentes métodos eletroquímicos podem ser usados para sintetizar o polipirrol, sendo os mais utilizados: o método Potenciostático, no qual é estabelecida a formação do material sob a aplicação de um potencial constante com o tempo de síntese (HARA et al., 2006); o método Galvanostático, processo que estabelece uma densidade de corrente constante ao longo do tempo de formação do polímero (CAREEM et al., 2004); e o método Potenciodinâmico, realizado por uma variação de potencial ao longo do processo de síntese (voltametria cíclica, por exemplo) (FRUTOS; OTERO; ROMERO, 2007; SADKI et al., 2000).

2.2 Escolha do dopante e condições do meio de síntese

O método utilizado no presente trabalho foi o Potenciostático, devido às suas facilidades de operação e por apresentar bons resultados de deposição do polipirrol. Após a escolha do método de síntese, o segundo passo consistiu na seleção do dopante e do meio reacional eficiente para o processo. Dentre as possibilidades existentes foram avaliados os dopantes Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) e Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (BDSS), sendo em todos os casos usada água deionizada como meio dispersante. O que justifica a utilização destes dopantes são seu baixo custo e sua capacidade de formação de emulsão com as moléculas de pirrol (matéria-prima do polipirrol), o que proporciona disseminação das micelas pirrol-dopante pelo meio aquoso. A utilização de água como agente dispersante impõe restrições à janela de potencial aplicada ao processo de formação do polímero, visto que reações paralelas como oxidação ou redução da água (ou seja, rompimento das moléculas de água por aplicação de um potencial elétrico) podem ocorrer em conjunto com a formação do polipirrol.

Deve ser ressaltada a característica aniônica dos dopantes utilizados, já que sendo carregados negativamente são mais bem alocados entre as fibras poliméricas formadas. Esse fato ocorre devido ao polipirrol apresentar diversas cargas positivas ao longo de sua estrutura molecular no momento de sua formação (estado oxidado). Como comentado anteriormente, este desequilíbrio elétrico no polímero é compensado pelas cargas negativas dos agentes dopantes no estado de ânion (DS^- e DBS^-) presentes no meio reacional (KIM; TADOKORO, 2007). Portanto, a priori os dois dopantes utilizados possuem a capacidade de se intercalarem na estrutura do polipirrol, bastando apenas saber qual conferiria uma melhor característica eletromecânica ao atuador final produzido. Esta conclusão foi tirada em ensaios de acionamento elétrico em meio especialmente preparado, dados esses comentados a seguir.

Após a escolha dos dopantes e do meio reacional a serem estudados, surgiu a necessidade de escolher o eletrodo de trabalho para deposição do polímero e uma cela eletroquímica própria para o processo. Inicialmente, havia a possibilidade de utilização de eletrodos de ouro e de aço AISI 304. Ensaios com eletrodo de ouro foram realizados, porém se tornaram inviáveis, devido ao alto valor desse eletrodo. Por este fato, os eletrodos de ouro foram descartados. Com isso, foi escolhido o eletrodo de aço AISI 304 como eletrodo de trabalho para a geração do polipirrol. Outro fator que motivou a escolha deste eletrodo foi sua utilização em outros trabalhos encontrados na literatura (OTERO; CORTÉS, 2003; SANSINENA et al., 1997; OTERO; BROSCART, 2006).

Com o objetivo de padronizar o processo de síntese, foi montada uma cela eletroquímica para produção do polímero. Nela foram adicionados em posições definidas o eletrodo de trabalho de aço AISI 304 ($3,3 \text{ cm}^2$), o contra eletrodo de grafite ($10,0 \text{ cm}^2$) e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. A Figura 9 mostra um esquema da cela eletroquímica usada na geração do polipirrol. Deve ser ressaltado que a distância do eletrodo de grafite ao de trabalho foi de 1 cm na cela de síntese usada.

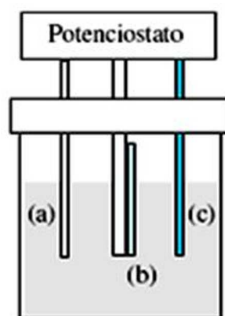


Figura 9: Esquema da cela eletroquímica usada no processo de síntese do polipirrol: (a) contra eletrodo de grafite; (b) eletrodo de trabalho de aço AISI 304 com uma face isolada; (c) eletrodo de referência de Ag/AgCl (CRUZ, 2000).

Para determinar as concentrações ótimas dos agentes geradores do polipirrol, foi de grande importância entender o mecanismo de formação do polímero, sendo esse ainda não totalmente esclarecido. Porém, há na literatura uma proposta muito interessante para esse processo. Na Figura 10 é apresentado um mecanismo de formação do polipirrol encontrado no livro "Electroactive Polymers for Robotic Applications" (KIM; TADOKORO, 2007).

De acordo com a Figura 10, a formação do polipirrol consiste em um processo oxidativo, pois há oxidação da molécula de pirrol no início do mecanismo de reação (1ª etapa). Esta saída de elétrons devido à oxidação da estrutura também é observada na etapa subsequente de aumento da cadeia polimérica (5ª etapa). Outro fato importante a ser ressaltado está no aspecto linear das cadeias do polipirrol, que são formadas em linha quando ocorre a adição das moléculas de pirrol na orientação correta. Essa tendência pode ser observada no produto da reação da 5ª etapa. O aspecto linear dessas cadeias poliméricas facilita a condução elétrica em sua estrutura, pois esse fenômeno é entendido como a conversão entre regiões positivas monocarregadas (polaron) e bicarregadas (bipolaron) sobre a matriz formadora do polímero (FAEZ et al., 2000), sendo este mais favorecido quando ocorre em uma dimensão.

Diversos estudos computacionais mostraram que a condução elétrica nas fibras do

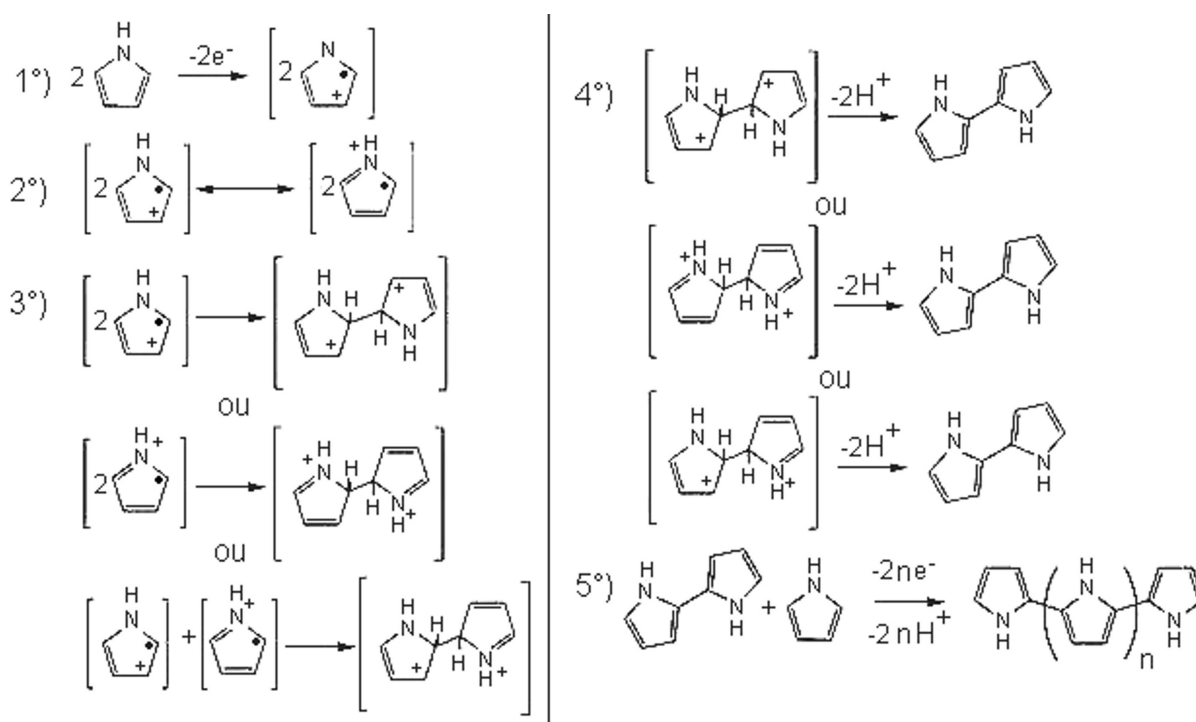


Figura 10: Síntese do polipirrol. O ponto indica um elétron sobrando, sem manifestação da carga negativa, e + indica a falta de um elétron na região. Adaptado de (KIM; TADOKORO, 2007).

polipirrol é mais favorecida quando o processo de adição das moléculas de pirrol ocorre na posição alfa, ou seja, ponto de ligação mais próximo ao átomo de nitrogênio presente na molécula, fato este que promove a formação de uma estrutura linear à macromolécula obtida (SADKI et al., 2000).

Ao mesmo tempo em que facilita a condução elétrica, o fator linearidade das cadeias do polipirrol impõe uma sensibilidade ao método de síntese utilizado para a produção deste material. Com isso, diferentes fatores afetam a síntese do polipirrol. Dentre eles, já foram estudados a temperatura, o tipo do solvente empregado, o potencial aplicado no processo de síntese, o tamanho do cátion e do ânion presentes no meio reacional, a concentração do monômero e a natureza do eletrodo de trabalho (OUYANG; LI, 1997).

A utilização de água deionizada na síntese do polipirrol foi necessária, devido à baixa quantidade de impurezas presentes neste tipo de água. Para provar este fato, medidas de condutividade elétrica da mesma foram realizadas, com o objetivo de verificar sua baixa condutividade, fato que comprova a baixa quantidade de substâncias estranhas e desfavoráveis à formação do material desejado. O valor da condutividade elétrica da água usada em todos os processos de sínteses ficou próximo a $5,3 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-2}$ para $25^\circ C$. Esse valor mostrou que a água usada apresentou qualidade semelhante às utilizadas na

indústria farmacêutica, ou seja, água com condutividade próxima de $1,3 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-2}$. É interessante ressaltar que o método de purificação usado foi a Osmose Reversa, que também é utilizada na indústria farmacêutica (GRELA, 2004).

Com relação à pureza e preservação do pirrol, alguns cuidados foram tomados para diminuir a quantidade de interferentes à sua polimerização. O primeiro consistiu na destilação a pressão reduzida. Em seguida, o material purificado foi armazenado em ambiente escurecido e a baixa temperatura, já que o processo de formação do polipirrol pode ser desencadeado por calor e irradiação luminosa.

Tendo o propósito de estabelecer a concentração ótima dos reagentes geradores do polipirrol, foi estabelecida a formação do polímero em diferentes concentrações dos dopantes selecionados, de modo a obter parâmetros que justifiquem o melhor meio reacional para a síntese do material. Na Tabela 1 são mostrados os valores de concentração de cada tipo de dopante e de pirrol utilizado no processo de avaliação da concentração ótima.

Tabela 1: Combinações realizadas para síntese do polipirrol com os dopantes DSS (Dodecil Sulfato de Sódio) e BDSS (Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio), e denominação das amostra obtidas. Temperatura de 28 °C.

Dopante	Pirrol 0,025 mol/L	Pirrol 0,05 mol/L	Pirrol 0,10 mol/L
DSS 0,025 mol/L	PPy/DS-1	PPy/DS-2	PPy/DS-3
DSS 0,05 mol/L	PPy/DS-4	PPy/DS-5	PPy/DS-6
DSS 0,10 mol/L	PPy/DS-7	PPy/DS-8	PPy/DS-9
BDSS 0,025 mol/L	PPy/BDS-1	PPy/BDS-2	PPy/BDS-3
BDSS 0,05 mol/L	PPy/BDS-4	PPy/BDS-5	PPy/BDS-6
BDSS 0,10 mol/L	PPy/BDS-7	PPy/BDS-8	PPy/BDS-9

Após a preparação de cada amostra contida na Tabela 1, elas foram introduzidas na cela eletroquímica e foi realizada a investigação da melhor condição de síntese para o polipirrol. Para isso, foi executada a varredura de potencial, através de ensaios potenciodinâmicos, com janela de potencial entre +2,0 V a 0,0 V, com velocidade de varredura de $+10 mV \cdot s^{-1}$, de forma a obter o potencial elétrico mais eficiente para a síntese do polímero.

É interessante analisar os processos que ocorrem na formação do polímero, de forma a entender claramente a amostra que se destacou como meio ótimo para a realização da síntese do polipirrol. Para isso, é fundamental compreender que a etapa de intercalação do dopante à matriz polimérica é estabelecida pelo contra íon negativo que equilibra eletricamente as cargas presentes nas fibras poliméricas do material formado sobre o eletrodo de aço. Como já comentado, o polipirrol é gerado por processo de oxidação (reações apre-

sentadas na Figura 10). Com isso, são estabelecidas cargas positivas ao longo de suas cadeias poliméricas, já que continuamente são retirados elétrons da estrutura do polímero para a formação de novas cadeias sobre as estruturas já formadas. Portanto, é correto dizer que na geração do filme sobre a superfície do aço há simultaneamente a formação do polipirrol e a intercalação do ânion dopante. Na Figura 11 é mostrado o processo de formação do ânion dopante (reação que ocorre quando o mesmo é adicionado à água), e o processo de intercalação na matriz do polímero. Portanto, é esperado que o potencial elétrico ótimo seja aquele que englobe o processo de síntese do polipirrol (Figura 10) e de intercalação do dopante.

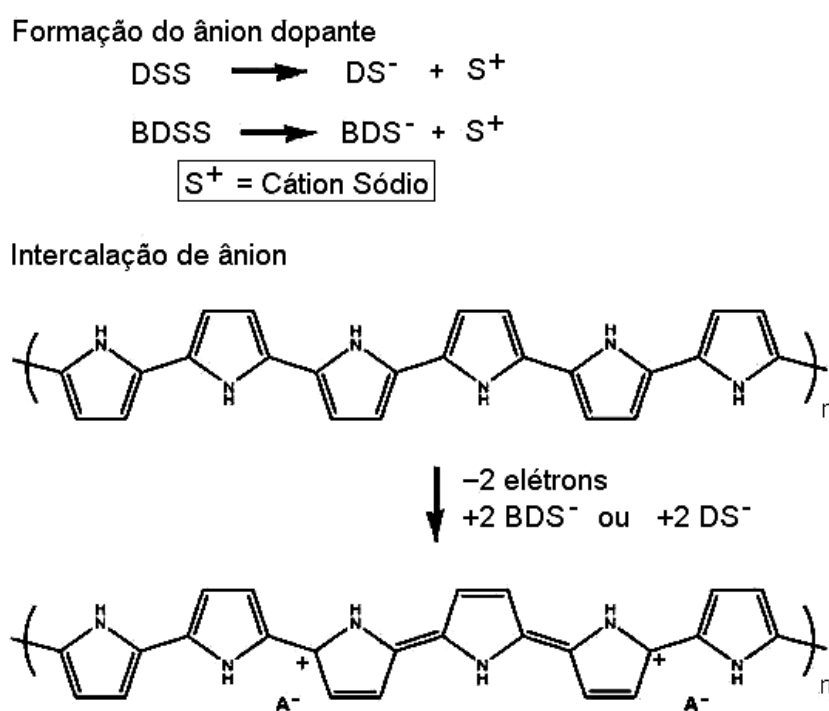


Figura 11: Formação do ânion dopante e processo de intercalação do ânion na matriz polimérica. Adaptado de (KIM; TADOKORO, 2007).

Com os gráficos obtidos nos ensaios potenciodinâmicos foi possível determinar o potencial ótimo de síntese para o polipirrol. A Figura 12 mostra os resultados da síntese potenciodinâmica de três amostras de polipirrol contendo o dopante DSS. Esses dados se destacaram por ser possível verificar o início do processo de diferenciação da reação de polimerização em relação a outras reações paralelas presentes no meio reacional. O citado processo de diferenciação pode ser observado com o surgimento do pico por volta de +1,0 V (mais definido para a amostra PPy/DS-7), sendo este o potencial considerado ótimo para síntese potencioestática dos materiais dopados com DSS. Em relação às amostras contendo BDSS, também foi observado o mesmo fenômeno anteriormente comentado,

porém a corrente de formação do pico foi de magnitude superior ao dopante DSS, e houve um ligeiro deslocamento no potencial onde há o máximo do pico de diferenciação.

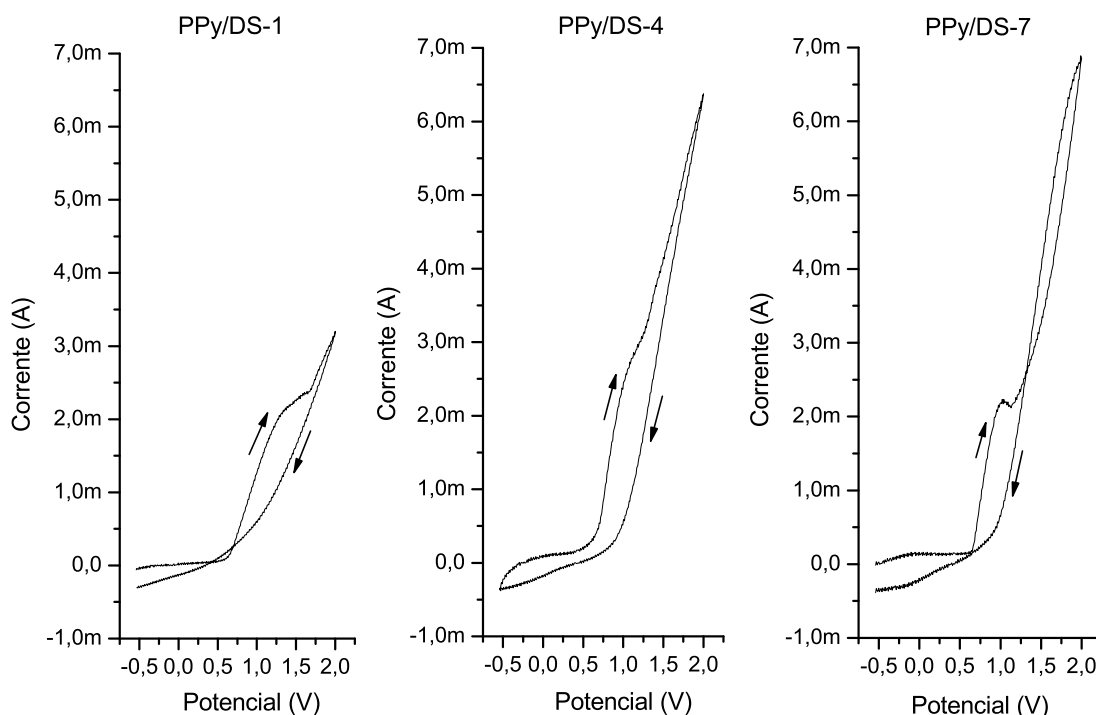


Figura 12: Gráficos obtidos para as amostras PPy/DS-1, PPy/DS-4 e PPy/DS-7 no processo potenciodinâmico. Potencial referente ao eletrodo de Ag/AgCl. Área do eletrodo $0,54 \text{ cm}^2$. Temperatura de $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em seguida a Figura 13 expõe os resultados das amostras com BDSS, equivalentes em concentração aos apresentados na Figura 12. Ainda nesta figura, mais precisamente na amostra PPy/DBS-4, é possível verificar a presença de dois picos próximos, que possivelmente estão relacionados com o processo de síntese do polipirrol e de intercalação do ânion dopante na matriz polimérica. Deste modo, é esperado que o processo de síntese e intercalação na amostra PPy/DBS-7 tenha ocorrido de forma associada, sendo assim possível a observação de apenas um pico para estes dois fenômenos.

O fator de seleção de qualidade do filme de polipirrol gerado foi o perfil do gráfico de formação obtido nos ensaios potenciodinâmicas. Com isso, o meio reacional preparado para a amostra PPy/DBS-7 foi tomado como padrão de síntese para todos os atuadores usados neste trabalho, visto que nela foi verificada a maior corrente elétrica do pico de diferenciação no potencial de $+1,0 \text{ V}$, para ser comparada à amostra contendo o dopante DSS ou BDSS. A validade do parâmetro usado nesta seleção está de acordo com a idéia

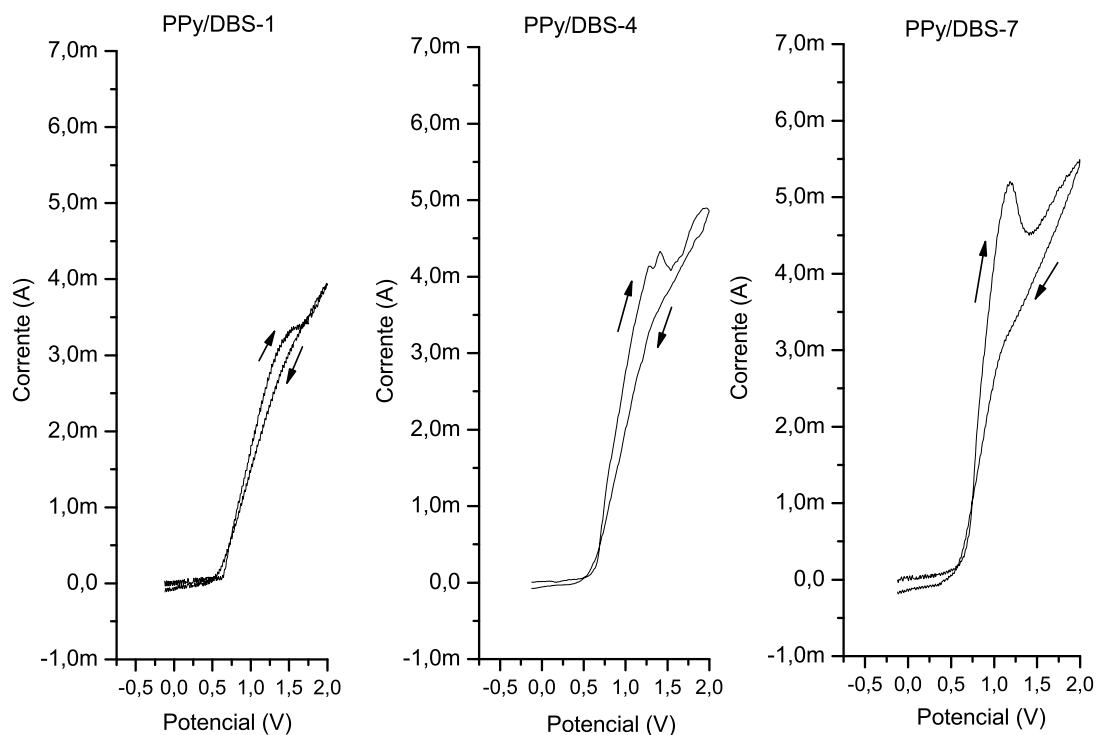


Figura 13: Gráficos obtidos para as amostras PPy/DBS-1, PPy/DBS-4 e PPy/DBS-7 no processo potenciodinâmico. Potencial referente ao eletrodo de Ag/AgCl. Área do eletrodo $0,54 \text{ cm}^2$. Temperatura de $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

de que a melhor amostra é a que apresenta os maiores valores de corrente de formação e intercalação de dopante. Deste modo, o processo de síntese do atuador polimérico de polipirrol estaria otimizado, pois o filme obtido nestas condições seria gerado em um menor tempo e com uma grande quantidade de dopante em seu interior.

Outro fato que motivou a utilização do dopante DBSS como padrão em todas as sínteses dos atuadores de polipirrol foi a sua utilização em outros trabalhos divulgados na literatura (MAW; SMELA; STEIN, 2005). Mesmo em menor quantidade, também há trabalhos que utilizaram o DSS para sintetizar o polipirrol (CAREEM et al., 2004). Portanto, como era o desejo estabelecer um roteiro de produção particular para o atuador de polipirrol usado nesta Dissertação, houve o interesse em buscar justificativas que comprovassem qual dos dois dopantes poderia apresentar o melhor resultado para essa finalidade.

A interferência do eletrodo de aço AISI 304 no processo de síntese do polipirrol também foi avaliada, já que, dependendo do potencial aplicado, é esperado que o mesmo também sofra oxidação em sua estrutura metálica. Este processo é indesejável, devido a ser uma

interferência na síntese do polímero. Para a realização dessa análise, apenas a água deionizada foi adicionada a uma cela eletroquímica, e foi estabelecida uma varredura de potencial nas mesmas condições em que foi investigada a influência dos dopantes na síntese do polipirrol.

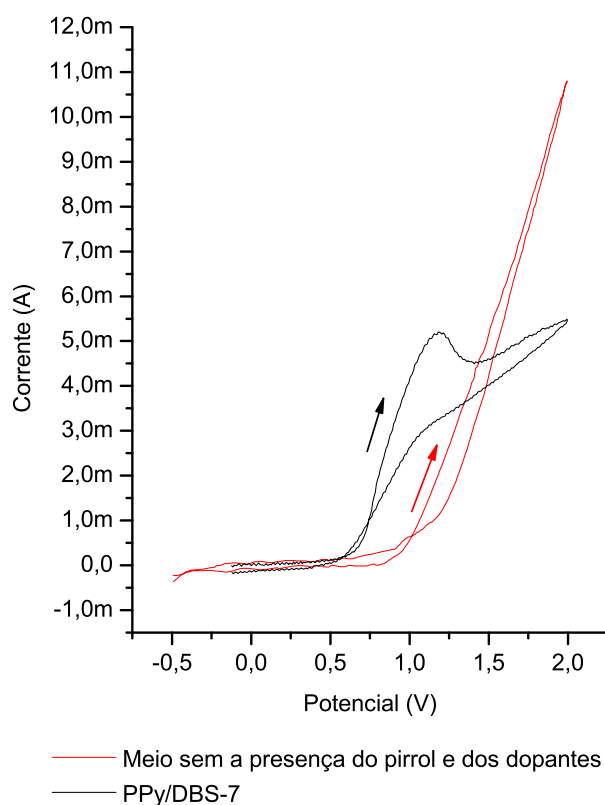


Figura 14: Comparação entre o ensaio potenciodinâmico da amostra PPy/DBS-7 e do meio sem pirrol e dopante. Área do eletrodo $0,54 \text{ cm}^2$. Temperatura de $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 14 mostra a comparação entre os resultados da varredura potenciodinâmica da amostra PPy/BDS-7 e do meio, sem a presença do dopante e do pirrol. De acordo com esta figura é possível verificar que a formação do polímero inicia-se aproximadamente a $+0,60 \text{ V}$, e o processo de oxidação do substrato ocorre por volta de $+0,90 \text{ V}$. Portanto, é correto dizer que antes do início da oxidação do aço o polímero inicia sua formação, promovendo a proteção do substrato metálico, já que a síntese oxidativa das moléculas de pirrol ocorre preferencialmente.

2.3 Escolha do potencial elétrico ótimo e do tempo de síntese

Com o intuito de verificar a influência do potencial aplicado e sua sensibilidade no processo de avaliação do tempo de reação eficiente para a síntese do polipirrol, foi realizado um estudo em dois potenciais diferentes, sendo eles +1,0 V e +1,2 V. O que condicionou a utilização do potencial no valor de +1,2 V foi que o pico de diferenciação na amostra PPy/DBS-7 ocorre próximo a essa região (gráfico da Figura 13). Por isso, a avaliação do potencial a ser utilizado no processo de síntese potencioestática foi realizada em cada um dos potenciais comentados. Os dados obtidos nestes experimentos foram monitorados, de forma a possibilitar a geração de dois gráficos de corrente elétrica de formação versus tempo de síntese, gráficos estes denominados cronoamperograma, que serão apresentados posteriormente.

O monitoramento comentado foi realizado entre o eletrodo de trabalho (aço AISI 304), local onde é gerado o polímero, e o contra-eletrodo de grafite. Esta técnica é conhecida como cronoamperometria, pois cronometra o tempo de formação do material desejado e captura os valores de corrente obtidos no processo. Nesta etapa, apenas a amostra PPy/DBS-7 foi explorada, já que se mostrou com as melhores características de corrente de formação nos ensaios potenciodinâmicos.

Um fato que deve ser ressaltado com relação à figura que mostra o cronoamperograma de síntese a +1,0 V (Figura 15) é a baixa variação na corrente elétrica envolvida no processo de formação do polímero. Este fenômeno é justificado pela capacidade de condução elétrica que o polipirrol possui. Vale ressaltar que caso o polipirrol apresentasse um comportamento isolante no decorrer de sua formação seria observada uma diminuição na corrente elétrica de formação, pois o próprio material formado se encarregaria de isolar o eletrodo onde este estivesse sendo gerado.

Com o propósito de verificar a influência do potencial aplicado no processo de síntese do polipirrol, como comentado, foi aumentado o valor de polarização do eletrodo de trabalho para +1,2 V, e realizada novamente a aquisição de um novo cronoamperograma. As alterações presentes no novo cronoamperograma podem ser observadas na Figura 16, onde pode-se verificar uma região com forte oscilação de corrente. Essa turbulência ocorre devido à ruptura do filme polímero formado e sua regeneração. O interessante deste ensaio é mostrar que após a regeneração o processo de síntese prossegue, com a corrente constante até o término da reação.

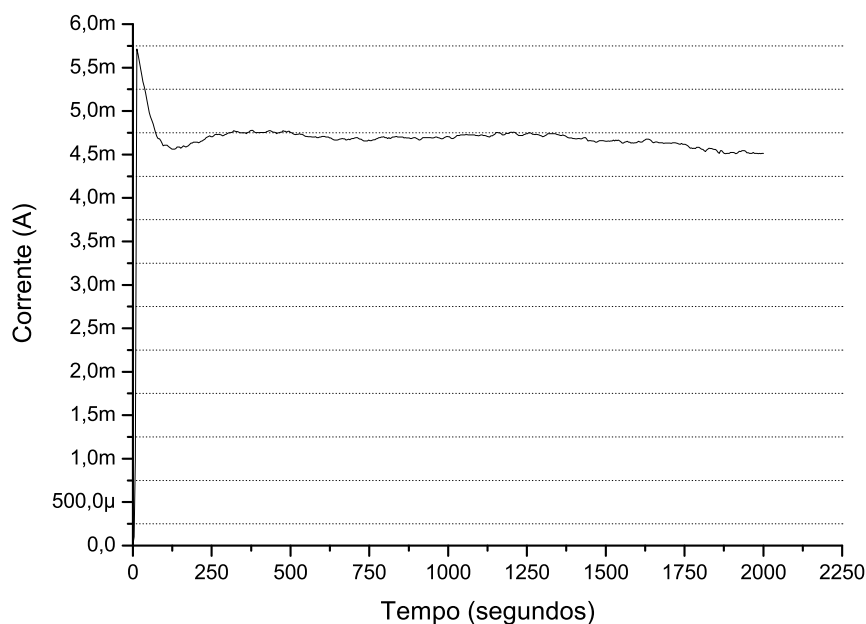


Figura 15: Cronoamperograma da síntese do polipirrol nas concentrações de 0,10 mol/L de DBSS e 0,025 mol/L de pirrol (amostra PPy/DBS-7), no tempo de reação de 2000 segundos (valor próximo a 33 minutos) e potencial de +1,0 V. Eletrodo com área útil de trabalho de 3,5 cm². Temperatura de 28 °C.

Ainda com base na Figura 16, é possível comentar sobre a sensibilidade do processo de síntese do polipirrol, pois uma pequena variação no potencial de síntese impõe variações consideráveis à estrutura final no material obtido. No caso do filme obtido nesta condição de potencial aplicado, houve a formação de um material mais quebradiço em relação ao sintetizado no valor de +1,0 V, fato este totalmente esperado, devido às oscilações na corrente de formação anteriormente comentadas.

Além da capacidade de condução elétrica do filme polimérico formado, outra propriedade interessante do material obtido foi a manifestação do anisotropismo na aglomeração de sua cadeia polimérica sobre o eletrodo de aço. Esta deposição desigual das fibras do polipirrol ao longo do tempo de síntese foi importante no processo de acionamento elétrico do mesmo em solução de perclorato de lítio, pois a face que continha uma maior organização dessas fibras apresentou maior deslocamento em relação à que possuía uma maior desordem. Esse fato possibilitou a visualização do movimento mecânico do polipirrol sem a utilização de fitas de suporte, fitas essas que foram usadas em outros trabalhos apenas para auxiliar o movimento do filme de polipirrol no seu processo de acionamento elétrico do polímero (OTERO; CORTES; BOYANO, 2004; OTERO; BROSCHART, 2006). Mais

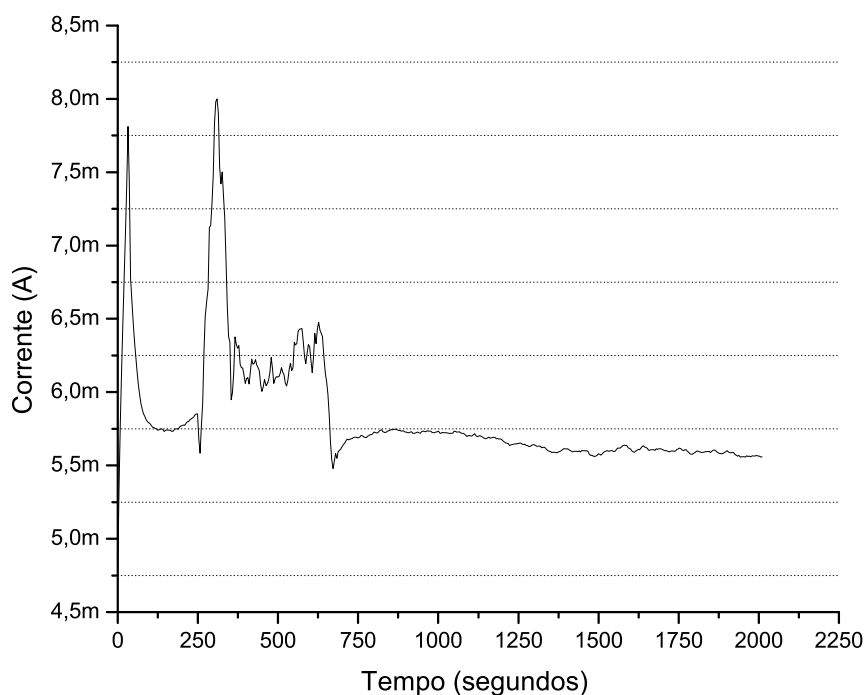


Figura 16: Cronoamperograma da síntese do polipirrol nas concentrações de 0,10 mol/L de DBSS e 0,025 mol/L de Py, no tempo de reação de 33 minutos (2000 segundos) em potencial de +1,2 V. Eletrodo com área útil de trabalho de 3,5 cm^2 . Temperatura de 28 °C.

explicações sobre as características desse dispositivo montado serão abordadas no item seguinte deste capítulo.

Com relação ao tempo de síntese do polímero, foi determinado o valor de 2000 segundos (aproximadamente 33 minutos) para este processo. A escolha deste tempo se deu de forma empírica, visto que visualmente o filme de polipirrol formado apresentou espessura suficiente para os testes eletromecânicos a serem realizados.

Após a geração do polipirrol sobre o eletrodo de aço AISI 304, foi realizada a avaliação de algumas características físicas do material formado. Como a área de trabalho do eletrodo era de 3,3 cm^2 , esta foi a área aproximada do filme obtido, já que é comum pequenas perdas na retirada de um material aderido a uma superfície metálica. A medida da massa do polímero mostrou o valor de 5,7 mg para este filme retirado.

Com o valor da carga consumida no processo (9,3376 C), foi possível estabelecer a razão carga/área, que apresentou o valor de 2,8 $C.cm^{-2}$. Deste modo, de acordo com dados da literatura (MAW; SMELA; STEIN, 2005), a espessura da matéria produzida foi

estabelecida em 14,1 micrômetros, sendo este um valor próximo ao obtido em outros trabalhos (MAW; SMELA; STEIN, 2005; RYU et al., 2005; WU et al., 2006).

Não foram realizadas experiências com aumento no tempo de síntese do polipirrol, com o objetivo de aumentar a espessura do filme obtido, devido a que após o término do processo em 2000 segundos o meio reacional apresentou uma mudança de cor significativa, passando de transparente para amarela, fato este que se deve à polimerização do pirrol fora do eletrodo de aço. Esta polimerização foi desencadeada, principalmente, pela incidência de luz no meio utilizado. Portanto, o aumento do tempo de síntese nas condições estipuladas para a produção do polipirrol neste trabalho não seriam favoráveis, devido às grandes perdas de matéria-prima que ocorreram naturalmente ao longo do processo.

2.4 Características morfológicas do filme de polipirrol sintetizado

A morfologia do filme de polipirrol foi estudada via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento JEOL, modelo JKA 8900RL, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Nela foi possível verificar que há diferenças estruturais entre as duas faces do material sintetizado, o que confirma a característica anisotrópica do filme formado.

A Figura 17 mostra três varreduras em *zoom* diferentes sobre o filme de polipirrol sintetizado, mais precisamente da face voltada para o eletrodo de trabalho usado. Nesta figura é possível verificar que as fibras poliméricas formam-se seguindo a orientação do metal e são mais compactas. Por isso, as cadeias poliméricas deste lado tendem a apresentar uma melhor característica de condução elétrica em relação à outra face que se mostrou mais rugosa (Figura 18). Com isso, é esperado que a adição de cátions, devido à polarização estabelecida no acionamento, seja mais eficiente no lado onde o filme está com a morfologia mais regular. Como a adição de íons é forçada pela polarização do filme, e esse é o fenômeno que justifica a variação volumétrica do polipirrol, deve-se considerar que a face onde há melhor condução elétrica apresente o maior deslocamento no acionamento (ONODA; SHONAKA; TADA, 2006; HE; SHI, 2006). No capítulo seguinte, as capacidades de deslocamento do atuador polimérico de polipirrol serão melhor exploradas, e serão comentadas suas características.

A anisotropia do polímero usado possibilitou o acionamento do atuador sem a necessidade de utilização de fitas adesivas para auxiliar o movimento do material, quando

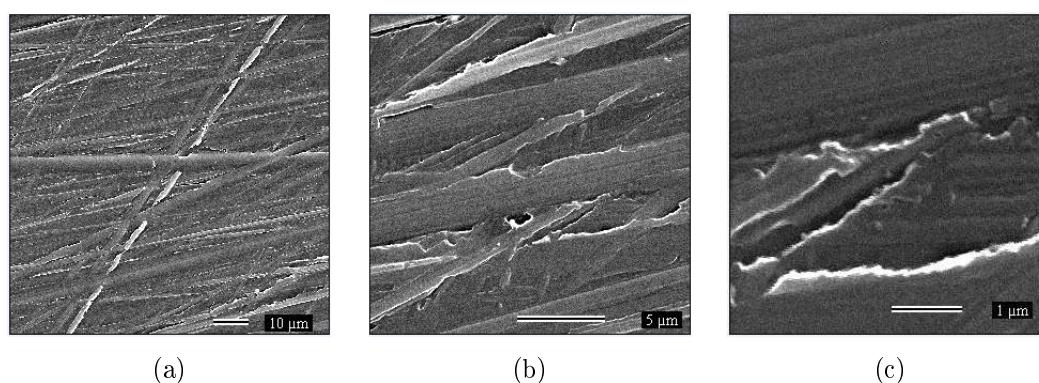


Figura 17: MEV do polipirrol, da face voltada para o eletrodo de trabalho. Ampliações realizadas: (a)1.000, (b)5.000 e (c) 20.000.

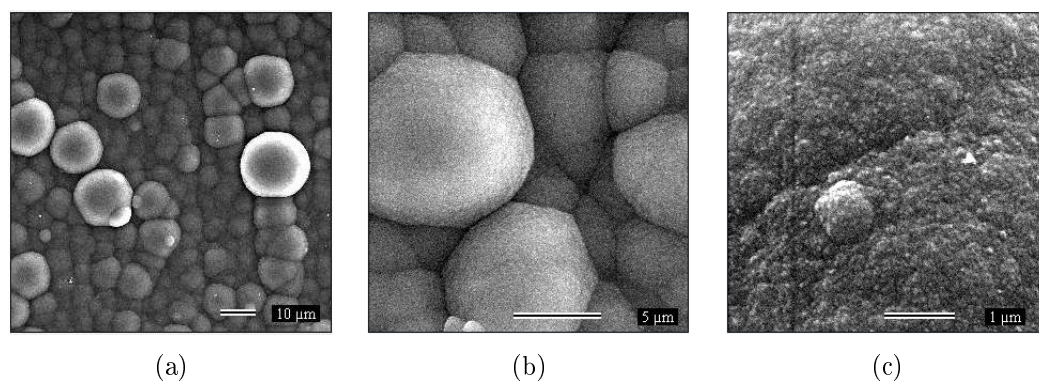


Figura 18: MEV do polipirrol, da face voltada para a solução gerada. Ampliações realizadas: (a)1.000, (b)5.000 e (c) 20.000.

este era submetido a acionamentos elétricos no meio especialmente preparado. Em alguns trabalhos o polipirrol é sintetizado de forma que a estrutura morfológica do produto final seja altamente homogênea. Deste modo, quando o atuador é estimulado ocorre seu aumento em todas as suas dimensões. Esta mudança morfológica do material, porém, não é interessante para o tipo de movimento desejado neste trabalho.

Como solução para problema anterior, o filme de polipirrol produzido é associado a uma fita adesiva, que não apresenta mudanças em suas dimensões no processo de acionamento elétrico a que o polímero é submetido. Assim, apenas o polipirrol sofre variação volumétrica. Este fato proporciona a visualização de um movimento mais expressivo do atuador polimérico (OTERO; CORTES; BOYANO, 2004; KIM; TADOKORO, 2007; MAW et al., 2001). A Figura 19 mostra um esquema do dispositivo comentado anteriormente.

Em relação à resistência ao movimento do polipirrol, o conjunto polímero-fita adesiva apresenta algumas desvantagens em relação ao acionamento de filmes anisotrópicos, pois

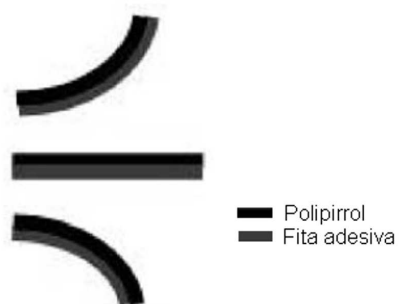


Figura 19: Esquema de utilização da fita adesiva aderida ao polipirrol.

além do amortecimento que o líquido usado no meio de acionamento impõe ao atuador, há a resistência mecânica devida à flexibilidade da fita usada e seu peso.

3 Características Eletromecânicas do Polipirrol

3.1 Descrição dos equipamentos usados nos testes eletromecânicos

A aquisição de dados nos experimentos de caracterização eletromecânica do polipirrol foi realizada com um Potenciostato da MicroQuímica LTDA. O sistema é composto por um Potenciostato MQPG-01, uma interface MQI12/8PC-C e o software aplicativo MQPG-EXE que permite a realização de várias técnicas eletroquímicas (MICROQUÍMICA, 2008).

A Figura 20 mostra um circuito baseado em amplificadores operacionais que representa o funcionamento do equipamento da MicroQuímica. Os amplificadores operacionais foram utilizados na construção de um potenciostato com três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE). Ao circuito de medição de corrente foi conectado o eletrodo de trabalho (amplificador operacional C). Em seguida há o eletrodo de referência que está ligado ao seguidor de voltagem (amplificador operacional B), o qual tem a função de monitorar o potencial do citado eletrodo e realimentar a entrada do amplificador operacional A, que completa o circuito de controle potenciostático. As funções do amplificador operacional A são (1) fornecer corrente à cela eletroquímica entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho, e (2) manter a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o de trabalho em um valor fornecido pelo gerador de sinal (SKOOG et al., 2006).

Com a utilização do Potenciostato MQPG-01 foi possível analisar as propriedades eletromecânicas do atuador de polipirrol, tendo como base as seguintes técnicas de investigação e aplicações:

- *Voltametria cíclica*: técnica na qual uma varredura de potencial de perfil cíclico é aplicada ao sistema em estudo. Neste trabalho foi realizado o seguinte ciclo: o

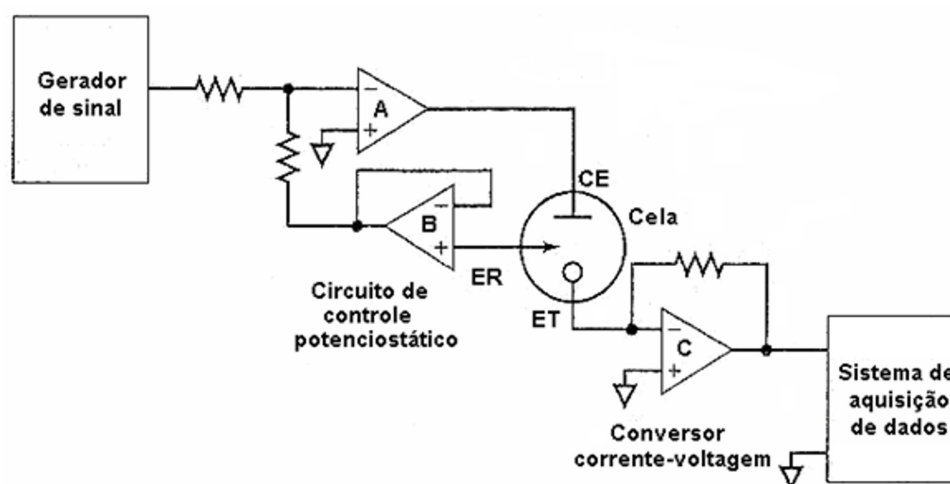


Figura 20: Potenciostato baseado em amplificadores operacionais (SKOOG et al., 2006).

potencial de partida foi o potencial de repouso do polipirrol em solução, indo até o limite inferior de -2 V e, em seguida, retornando ao valor de repouso e partindo para o limite superior de $+2\text{ V}$, tendo o potencial de repouso como valor de chegada, ou seja, de fim do ciclo. Essa técnica foi de grande valor para o trabalho, pois possibilitou determinar os valores de corrente elétrica a serem usados nas etapas de acionamento a densidade de corrente constante (galvanostático). A expressão "potencial de equilíbrio" consiste no potencial elétrico onde os processos de entrada e saída de íons lítio (agente usado para o acionamento do atuador) no polipirrol ocorrem em velocidade iguais, situação que caracteriza um equilíbrio entre esses processos. O potencial típico obtido para os atuadores produzidos neste trabalho foi de -280 mV ;

- *Cronoamperometria*: esta técnica foi também de grande importância para o capítulo anterior, pois permitiu obter o perfil de corrente pelo tempo de síntese do polipirrol, além de possibilitar a detecção da ruptura do filme formado caso o potencial elétrico de formação do polímero fosse superior ao ótimo estabelecido. Neste capítulo essa técnica foi fundamental para avaliar as correntes elétricas envolvidas nos acionamentos a potencial elétrico constante;
- *Galvanostático*: técnica que se baseia no controle da densidade de corrente, sendo importante para realizar os acionamentos do polipirrol sob estímulo a corrente constante.

É interessante comentar a utilidade do eletrodo de referência nos processos de medição em sistemas que contêm fase líquida, mais precisamente que contêm água, como o sistema

aqui montado para os acionamentos do atuador de polipirrol, já que todos os valores de potenciais registrados nos experimentos foram referenciados ao potencial elétrico natural gerado por este elemento. Neste trabalho, todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, temperatura esta que ficou em torno de 25 °C, valor favorável ao funcionamento do eletrodo de referência Ag/AgCl usado. Independente das variações de espécies presentes no meio de acionamento, o eletrodo de referência apresentou potencial próximo a 200 mV, como relatado em (HARRIS, 2005).

3.2 Sistema para realização dos testes

Para investigação do comportamento eletromecânico do polipirrol, um recipiente plástico transparente foi adaptado, com adição de duas placas de grafite nas faces interiores e opostas do mesmo. As placas de grafite foram utilizadas como contra-eletrodo, e sua escolha se deu pela sua boa capacidade de condução elétrica, além de ser inerte para a faixa do potencial aplicado. Após a fixação dos contra-eletrodos, uma placa plástica de cor branca foi colocada a uma distância de aproximadamente 1,5 cm de uma das faces restantes, ou seja, face adjacente às utilizadas para fixação dos contra-eletrodos de grafite. A face oposta e mais distante à placa de plástico branca adicionada foi mantida limpa e transparente, de forma a favorecer o registro das imagens do polipirrol quando estimulado eletricamente.

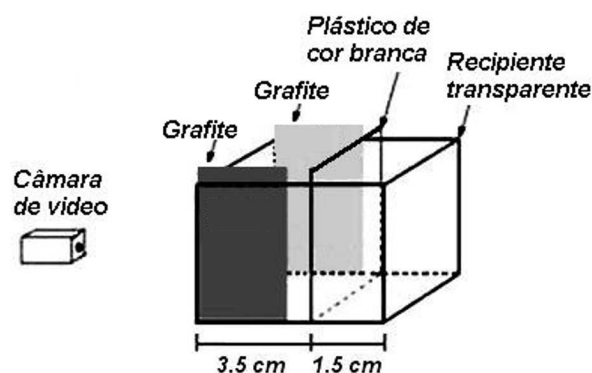


Figura 21: Esquema do recipiente montado para os experimentos de acionamento elétrico com o polipirrol e posição da câmara de vídeo usada para registro das imagens.

No sistema montado para realização dos experimentos, o eletrodo de referência ficava entre um lado do recipiente e a placa plástica de cor branca (espaço de 1,5 cm). Deste modo o eletrodo de referência não ficava à mostra para a câmara de vídeo quando era realizada a captura dos movimentos do polímero. A Figura 21 mostra um esquema do

recipiente montado para os experimentos.

O filme de polipirrol, antes de colocado no recipiente de teste, era cuidadosamente cortado e preso entre uma superfície plástica e uma placa de ouro 1000 (Figura 22), sendo todo o conjunto fixado com a utilização de um conector, que estava conectado ao canal do eletrodo de trabalho do Potenciostato. A placa de ouro 1000 foi utilizada com o objetivo de homogeneizar o estímulo elétrico ao polipirrol, fazendo com que a área de contato do mesmo fosse ampliada. A escolha da placa de ouro se deu devido à sua alta capacidade em evitar corrosão por processos naturais ou forçados.

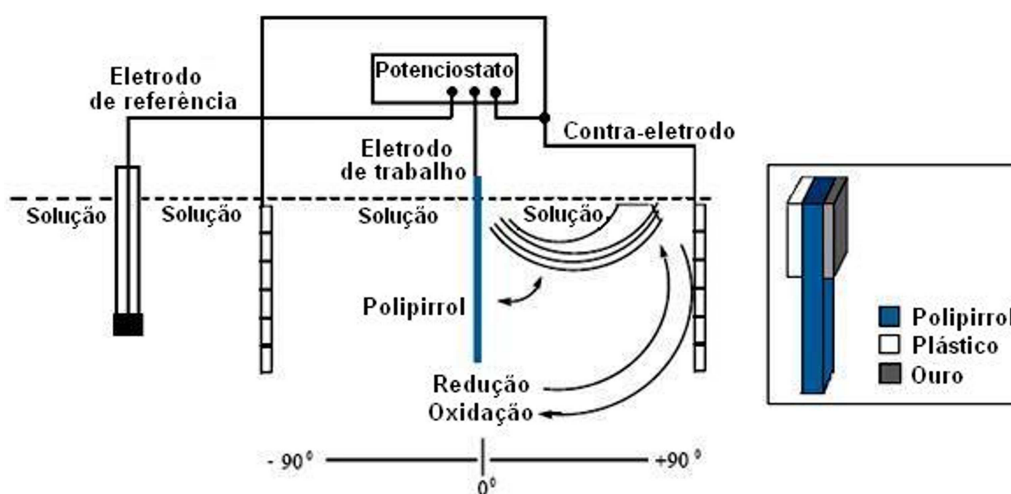


Figura 22: Acionamento elétrico do polipirrol. Adaptado de (OTERO; CORTÉS, 2003).

3.3 Determinação do meio de acionamento

Da mesma forma que o músculo humano necessita de condições particulares para o seu funcionamento com perfeição no corpo humano, os músculos artificiais também requerem características particulares para seu funcionamento ótimo. Neste trabalho, devido às condições experimentais, foram avaliados dois meios de acionamento para o polipirrol, meios esses que se diferenciaram por suas características de acidez. Como exemplo da influência de acidez, podem-se considerar os sistemas biológicos, que são geralmente muito sensíveis a mudanças de pH. Por exemplo, o pH do sangue humano deve permanecer dentro de um intervalo bem estrito de valores, de 7,38 a 7,42, a fim de que a pessoa esteja saudável. Do ponto de vista clínico médico, qualquer mudança, mesmo que seja da ordem de 0,05 unidades de pH, estará indicando um distúrbio metabólico de acidose ou alcalose (BACCAN et al., 2002).

Portanto, a primeira dificuldade em estabelecer o acionamento elétrico dos atuadores de polipirrol foi determinar as condições do meio de teste a ser utilizado. Tendo como base algumas referências, o sal perclorato de lítio (de formulação $LiClO_4$) foi escolhido como agente principal de acionamento, e o meio aquoso foi tomado como padrão devido a seu uso em outros trabalhos, além de agregar baixo custo aos experimentos. Após as escolhas anteriores houve a necessidade de escolher uma concentração eficiente de perclorato de lítio para o acionamento, sendo o valor de 106,39 g/L (1,0 mol/L) tomado como padrão, valor este também retirado da literatura (OTERO; CASCALES; ARENAS, 2007; OTERO; BROSCART, 2006; CAREEM et al., 2004).

O sal de perclorato de lítio foi gerado no meio de acionamento pela reação entre o ácido perclórico ($HClO_4$) e a base hidróxido de lítio (LiOH). Para isso, 42,0 mL de $HClO_4$ foi diluído com água destilada, e em seguida foram adicionadas ao sistema 20,98 gramas de LiOH. Após isso, houve a adição de água destilada ao recipiente, até ser atingida a concentração final desejada para o sal formado.

Na etapa de correção de pH do meio de acionamento, foi verificada uma característica bem peculiar das espécies usadas para formação do mesmo, que consiste na rápida mudança de pH próximo ao ponto de equivalência da neutralização entre o $HClO_4$ e o LiOH (ponto de equivalência ou P.E., sendo o momento no qual determinada quantidade de ácido reage completamente com uma quantidade específica de base), ou seja, ocorre a igualdade entre a quantidade dos reagentes.

Como é possível observar na Figura 23, apenas no P.E. seria possível o pH do sistema atingir a neutralidade, ou seja, o valor 7,0. Portanto, esse fato impõe a restrição de que o polipirrol deveria ser avaliado em duas condições de pH distintas, uma em situação alcalina (que neste trabalho foi utilizado o pH 11,0 como padrão, parte superior do gráfico) e outra em situação ácida (sendo o pH 3,0 usado como padrão, parte inferior do gráfico).

Antes da apresentação dos resultados obtidos é fundamental entender os fenômenos que regem o aumento e diminuição volumétrica do polipirrol explorados neste trabalho. Como o polipirrol é um polímero condutor, é possível polarizar as fibras formadoras do material. Com isso, os portadores de carga são forçados a entrar na matriz polimérica, ou serem expulsos da mesma, conforme o valor do potencial aplicado.

Para que os processos de entrada e saída de lítio ocorram com eficiência no polipirrol, o potencial elétrico aplicado deve atingir um valor mínimo que promova a oxidação (retirada de elétrons) ou redução (adição de elétrons) às fibras do polímero, pois como o lítio tem carga positiva ele entra no interior do polipirrol para compensar as cargas negativas

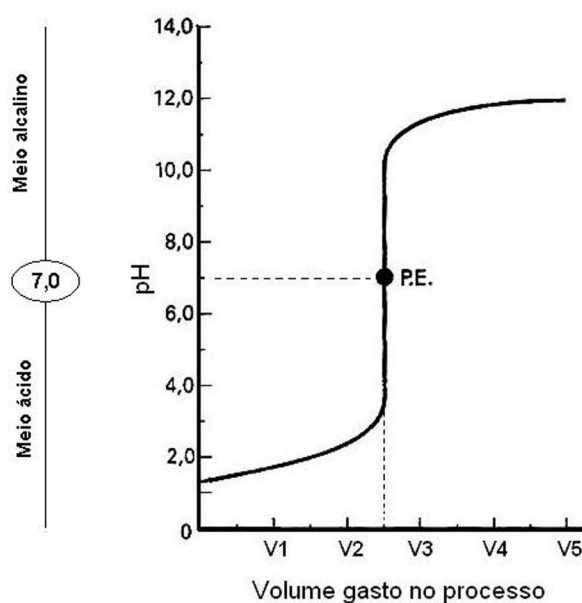


Figura 23: Perfil da variação de pH quando as substâncias usadas para a produção do meio de acionamento são misturadas. Adaptado de (BACCAN et al., 2002).

formadas na estrutura do material, ou é expulso quando há formação de carga positiva no mesmo. Este fato pode ser observado na Figura 24.

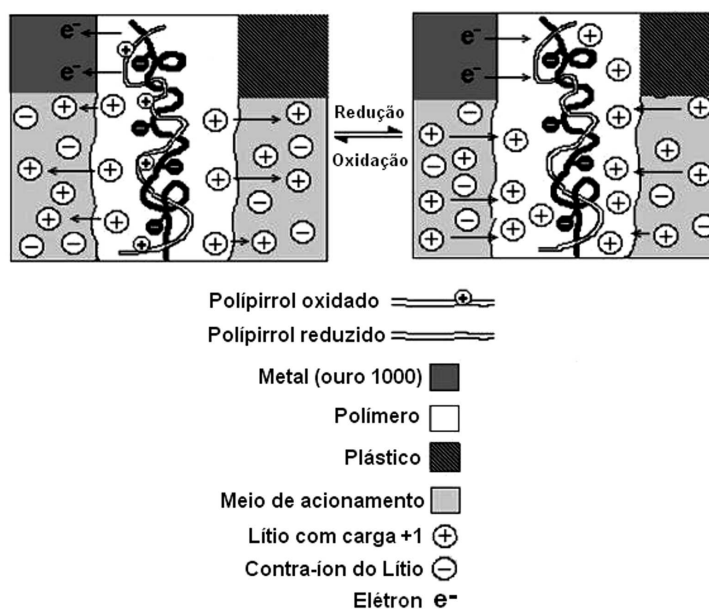


Figura 24: Oxidação e redução do polipirrol. Adaptado de (OTERO; CORTÉS, 2003).

Em todos os experimentos realizados o atuador de polipirrol era inicialmente condicionado, e só após esta etapa eram realizados os estudos de movimentação do atuador. A etapa de condicionamento consistiu na estimulação elétrica do polímero em potencial

elétrico constante, no mesmo meio de acionamento, nos seguintes valores: $-1,0$ V por 100 segundos (carga) e $+1,0$ V por mais 100 segundos (descarga), e não havia intervalo entre os dois intervalos de polarização. Logo após a realização de um ciclo de polarização, o polímero era submetido a outro, nas mesmas condições, até atingir cinco acionamentos. Este procedimento foi importante para promover a troca de portadores de carga positivos presentes na matriz formadora do material pelos portadores positivos em maior quantidade no meio de acionamento. A necessidade do condicionamento foi verificada de forma empírica, já que nos testes onde o polímero era introduzido no meio de acionamento e logo em seguida realizados os estudos eletroquímico do atuador, a amplitude do movimento do material não foi expressiva. A Figura 25 mostra o perfil dos cinco acionamentos pertencentes à etapa de condicionamento antes de um dos acionamentos realizados. Deve ser ressaltando que em todas as ocasiões o aspecto dos gráficos de condicionamento do filme de polipirrol respeitou o perfil do gráfico abaixo.

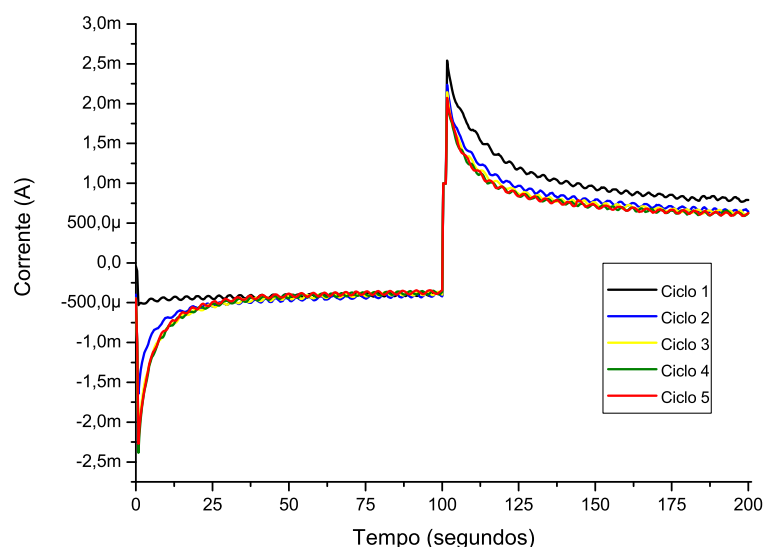


Figura 25: Condicionamento antes dos testes, com cinco processos de acionamento a $1,0$ V. Área do eletrodo igual a $1,0$ cm^2

Ainda em relação à Figura 25, é interessante ressaltar que o primeiro ciclo mostra uma melhor corrente de entrada e saída dos portadores de carga positivos do polipirrol. Esse fato pode ser justificado com o processo de saturação de lítio na estrutura interna do material, ou seja, no primeiro ciclo há pouca entrada de agente positivo que, no decorrer dos ciclos, vai aumentando até atingir a saturação em torno do quinto ciclo.

3.4 Aquisição de imagens e interpretação dos resultados

Durante a realização dos experimentos, uma câmara digital de baixo custo, modelo LG LIC-100, foi fixada de modo a capturar as imagens do movimento do polímero e gravá-las em formato de vídeo. Após a captura, os vídeos digitais foram convertidos em imagens do tipo JPEG, com a utilização do software Windows Movie Maker. Neste software, foram separados frames com intervalo de 5 s, a partir do primeiro, ou seja, instante 0 s. Este pré-processamento foi necessário para melhor controle do comportamento do polímero ao longo do tempo. Além disso, como o movimento do polímero era relativamente lento, a separação do vídeo em frames permitiu a execução mais rápida do processamento das imagens, sem perda significativa de dados.

O objetivo de processar estas imagens era obter informações a respeito da inclinação do músculo artificial ao longo do tempo, e comparar o comportamento do movimento em diversas condições. Desse modo, o MatLab® foi utilizado como plataforma de desenvolvimento do algoritmo, pois disponibiliza um conjunto de ferramentas para processamento de imagens (THE MATHWORKS, INC, 2002).

Resumidamente, o algoritmo desenvolvido carregava cada uma das imagens relativas a um procedimento e as processava individualmente. Inicialmente, o algoritmo pedia que o usuário isolasse a região de interesse da primeira imagem. Esta região deveria conter o filamento de polipirrol que se movimentava e seus limites eram utilizados para todas as imagens restantes. Uma imagem original e seu recorte podem ser vistas na Figura 26.

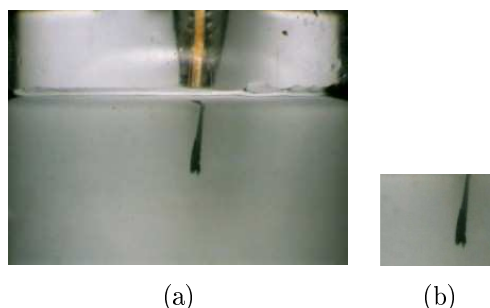


Figura 26: Recorte realizado. (a) Imagem original; (b) seu recorte para o processamento.

Em seguida, o programa exibia o histograma dos três canais que compunham a imagem, ou seja, RGB. A partir destes histogramas foram selecionados os limiares de segmentação (GONZALEZ; WOODS, 2002). Com os limiares de segmentação escolhidos e a região de interesse isolada, o algoritmo realizava o processo de segmentação, cujo objetivo era

separar o polímero do resto da imagem (GONZALEZ; WOODS, 2002). A imagem resultante deste processo pode ser vista na Figura 27 (c).

A etapa seguinte consistia na análise das imagens geradas pela segmentação, de forma a extrair as informações necessárias. Cada uma das imagens possuía apenas um objeto de interesse, o polipirrol. Desse modo, era necessário identificar tal objeto dentre os diversos que poderiam ter sido formados durante a segmentação, devido à existência de ruídos (GONZALEZ; WOODS, 2002). Para isso, foi calculada a área de cada objeto utilizando uma função própria da biblioteca de processamento de imagens do MatLab®[®], uma vez que é conhecido que o objeto de interesse tem área relativamente maior que os ruídos.

Por último, a inclinação do objeto também foi calculada pelo MatLab®[®]. No término do processamento, as inclinações do polipirrol encontradas em cada imagem processada foram gravadas em um arquivo de texto para geração de gráficos. De modo a ilustrar os resultados determinados pelo MatLab®[®], foi traçada uma reta, em vermelho, com a inclinação calculada sobre a imagem original, como mostra a Figura 27 (c). Para isso, também foi determinado o centróide do objeto em cada imagem.

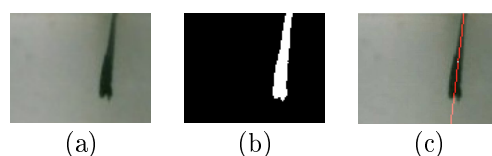


Figura 27: Processamento das imagens digitais do movimento do polímero. (a) Recorte; (b) imagem segmentada; (c) orientação tomada no polipirrol.

3.5 Acionamento a potencial elétrico constante

Como o objetivo deste trabalho é estudar uma nova classe de material com características aplicáveis à construção de próteses de membro superior, mais precisamente nas articulações interfalangeanas (IFD) distais da mão humana, nada mais correto que utilizar a amplitude atingida por este elemento como padrão para classificar a viabilidade do atuador de polipirrol sintetizado e dos estilos de acionamento utilizados. Com isso, foi estabelecida uma amplitude mínima de 40° , amplitude IFD, como critério de viabilidade. O valor de 40° comentado consiste na amplitude mínima que a junção IFD da mão humana deve atingir para que uma pessoa consiga realizar as atividades do cotidiano (HALL, 1993).

De acordo com o parâmetro anterior foram iniciados os ensaios para determinar o potencial elétrico adequado ao acionamento do polímero. O primeiro potencial aplicado foi de $-1,0$ V, por um intervalo de 100 s, e em seguida houve a inversão do valor para $+1,0$ V por mais 100 s. A Figura 28 mostra o gráfico obtido de inclinação versus tempo, para o citado experimento. Com base neste gráfico é correto afirmar que a amplitude máxima do movimento ficou muito abaixo do tomado com referência (angulação IFD), para os meios de acionamento com característica alcalina e ácida. Portanto, o acionamento a tensão elétrica de 1,0 V (seja positiva ou negativa) não se mostrou viável para este trabalho.

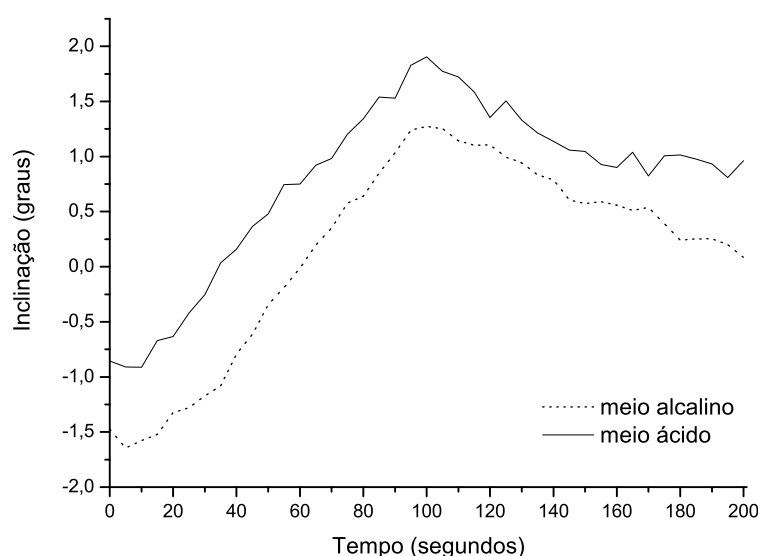


Figura 28: Acionamentos a 1,0 V em meio alcalino e ácido.

No segundo ensaio foi testado o potencial elétrico de 1,5 V, sob a mesma sistemática do teste realizado com 1,0 V. A Figura 29 mostra os resultados obtidos deste acionamento, onde é possível verificar que a amplitude do deslocamento do polipirrol neste valor foi superior ao obtido para 1,0 V. Mais precisamente, o deslocamento foi próximo de $8,5^\circ$ para o meio alcalino e $17,0^\circ$ para o meio ácido. Porém, não atingiu o valor mínimo pré-estabelecido.

Em seguida o acionamento a potencial de 2,0 V foi realizado, também seguindo a mesma sistemática utilizada nos dois testes anteriores. Porém, neste experimento os resultados de amplitude máxima obtidas atingiram valores que superaram os pré-estabelecidos para viabilidade do atuador. De acordo com a Figura 30 é possível verificar que o valor máximo do deslocamento foi próximo a $120,0^\circ$ para o meio alcalino e $100,0^\circ$ para o meio ácido, valores bem superior ao 40° tomado como referência. Neste acionamento também é

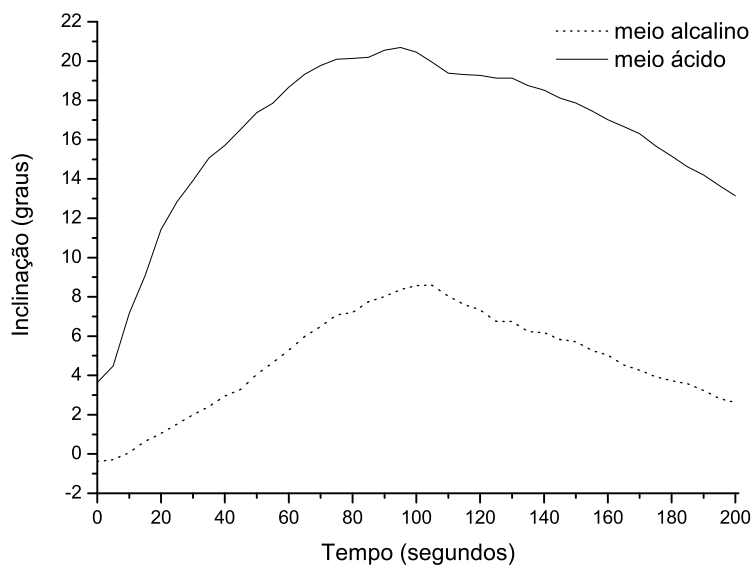


Figura 29: Acionamentos a 1,5 V em meio alcalino e ácido.

possível verificar pequenos trechos lineares no gráfico obtido. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que para o funcionamento correto do músculo artificial produzido neste trabalho, o potencial de 2,0 V apresentou os melhores resultados comparado aos demais valores testados. Por esse motivo os demais experimentos a potencial elétrico constante foram realizados com este valor.

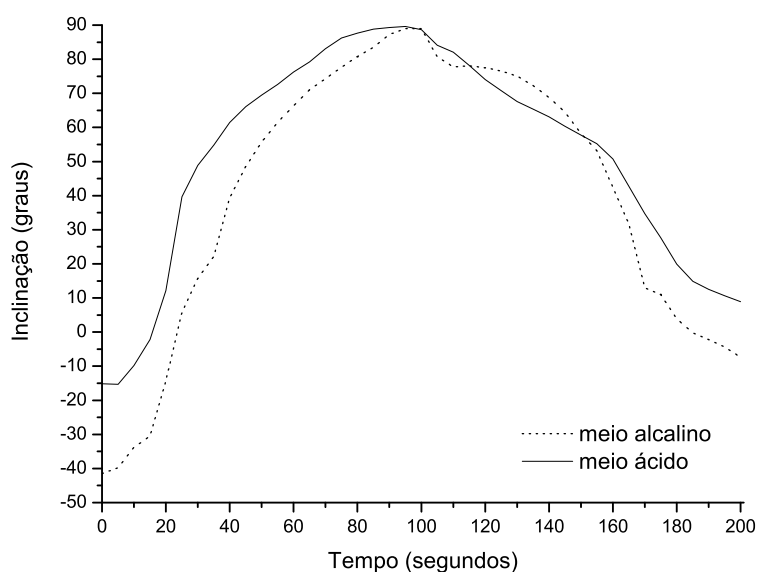


Figura 30: Acionamentos a 2,0 V em meio alcalino e ácido.

A utilização de 2,0 V (seja potencial negativo ou positivo) para o acionamento do polipirrol aqui produzido está de acordo com a faixa de valores aplicados nas pesquisas com músculos artificiais de polipirrol da empresa japonesa EAMEX, que estuda a aplicação desses materiais em robótica, aplicações biomédicas e construção de válvulas (EAMEX CORPORATION, 2007).

3.5.1 Meio de acionamento alcalino

Como observado na etapa anterior, os melhores resultados de acionamento foram obtidos no valor de 2,0 V. Devido a este fato, as demais análises a potencial constante foram executadas nesta condição. Sendo a etapa de carga por 100 s, deve ser ressaltado que para carga do atuador é aplicado o valor negativo do potencial comentado. A Figura 31 mostra o resultado de dois ciclos realizados neste valor de potencial, onde é possível verificar que o ângulo de partida e chegada do atuador (ou seja, amplitude máxima atingida) foram semelhantes nos dois ciclos, valor esse próximo a 105° . Com isso, nos dois ciclos a movimentação do polipirrol superou o valor mínimo estipulado. Também é importante ressaltar que nos dois processos de carga há regiões onde o deslocamento angular do polipirrol varia linearmente com o tempo de acionamento.

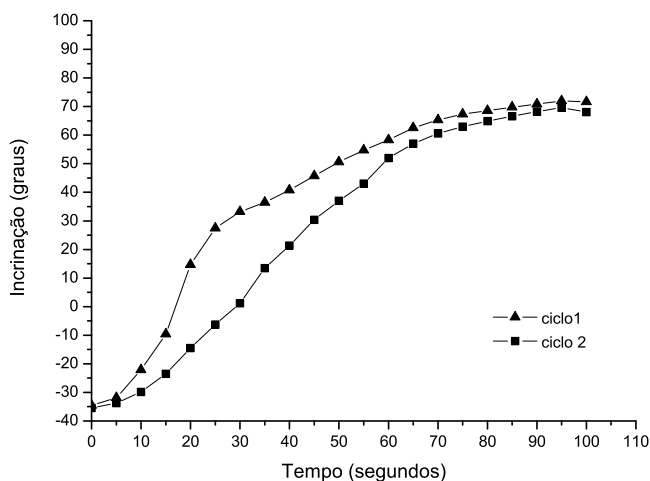


Figura 31: Dois processos de carga em meio alcalino, com potencial de -2,0 V no intervalo de 100 s.

Ressalta-se que o presente modo de acionamento apresentou um problema interessante a ser comentado. Esse problema consistiu no gasto de energia, o qual não diminui sua magnitude no decorrer do acionamento, já que a quantidade de portadores de carga po-

sitivos (cátions lítio, considerado agente principal) tende a saturar na matriz polimérica. Portanto, a diminuição na capacidade de acomodação de cargas positivas promoveria a redução na drenagem de corrente da fonte de alimentação. Desse modo, era esperada uma diminuição da corrente ao longo do processo de carga realizado, sendo que esta não diminuição relatada pode ser verificada no gráfico de densidade de corrente pelo tempo de acionamento, mostrado na Figura 32. Em outras palavras, a referida figura mostra um ligeiro aumento na densidade de corrente ao longo do tempo, fato totalmente inverso ao esperado para o experimento.

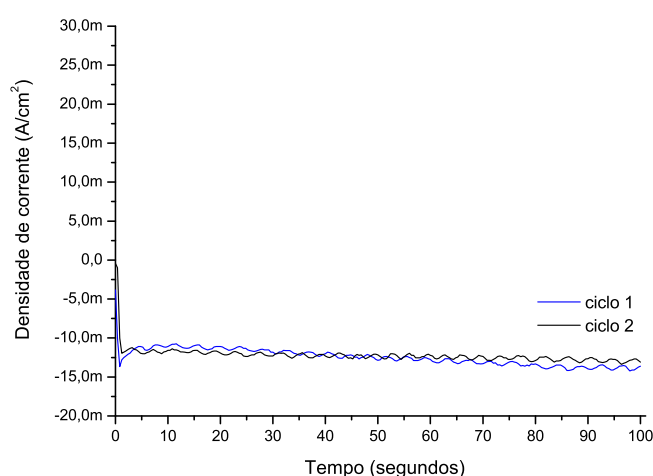


Figura 32: Densidade de corrente no processo de carga em meio alcalino, como potencial elétrico de $-2,0$ V e tempo de 100 s.

Uma possível justificativa para a não diminuição da corrente elétrica é a possibilidade da ocorrência de processos paralelos à carga da matriz polimérica. Como exemplo, tem-se a quebra das moléculas de água (eletrólise) quando estas são submetidas a potenciais superiores a $1,23$ V, em relação a referenciais que fazem este valor ser positivo ou negativo (SHAHINPOOR; KIM, 2001). Devido às características do meio no qual a água é polarizada, o valor de potencial pode sofrer pequenas variações, sendo aumentado ou reduzido.

Como neste trabalho foram utilizados os potenciais de $-2,0$ V e $+2,0$ V para as etapas de carga e descarga, respectivamente, como valor eficiente para o acionamento do atuador, é esperado que o processo de quebra das moléculas de água ocorra significativamente. A comprovação deste fenômeno se deu com a observação do desprendimento de bolhas de gás na interface polipirrol-água, fato observado em alguns instantes do acionamento. Visualmente o problema de quebra das moléculas de água não promoveu um desgaste considerável do músculo artificial. Também era esperado que o potencial de $2,0$ V não

promovesse grande degradação no atuador, devido a estar dentro da faixa comentada em outras pesquisas já realizadas (EAMEX CORPORATION, 2007).

Após a análise de carga do polipirrol, o próximo passo do trabalho foi realizar o estudo de descarga do músculo artificial, estudo este realizado de modo semelhante ao processo de carga, sendo apenas invertido o potencial aplicado. Para isso o atuador polimérico foi inicialmente carregado, até atingir uma posição inicial tomada como referência, mais precisamente por volta de 50° de inclinação. Atingida esta posição o processo de descarga em potencial de $+2,0$ V no intervalo de 100 s foi iniciado.

Com relação ao deslocamento máximo atingido para o processo de descarga, é possível verificar que este também superou o valor mínimo tomado como referência, ou seja amplitude IFD; mais precisamente o valor atingido nos dois acionamentos ficou por volta de 63° (Figura 33). Outro fato interessante que pode ser comentado em relação ao perfil do gráfico obtido neste processo é o menor comportamento linear entre a inclinação e o tempo de acionamento. Além disso, a amplitude atingida na descarga foi inferior ao atingido no processo de carga.

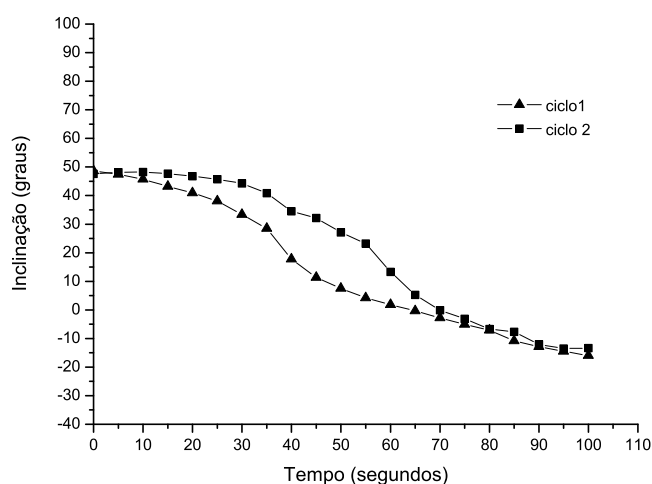


Figura 33: Dois processos de descarga em meio alcalino, com potencial de $+2,0$ V no intervalo de 100 s.

Verificando a Figura 34, que mostra o perfil das densidades de corrente dos processos de descarga, há a manifestação de um alto valor de densidade de corrente nos instantes iniciais do acionamento, valor que tende à diminuição até atingir um valor de saturação próximo a $+5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$. Este fenômeno pode ser justificado pela diminuição da quantidade de portadores de carga presentes na estrutura formadora do material, pois no início a grande quantidade de lítio favorece a alta corrente de saída (pico com intensidade

próxima a $+20,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Nesta etapa do acionamento também é possível especular a participação de processos paralelos, como a quebra das moléculas de água, visto que o valor do potencial aplicado ultrapassa o valor de 1,23 V, fato já comentado, porém em menor intensidade comparado à etapa de carga.

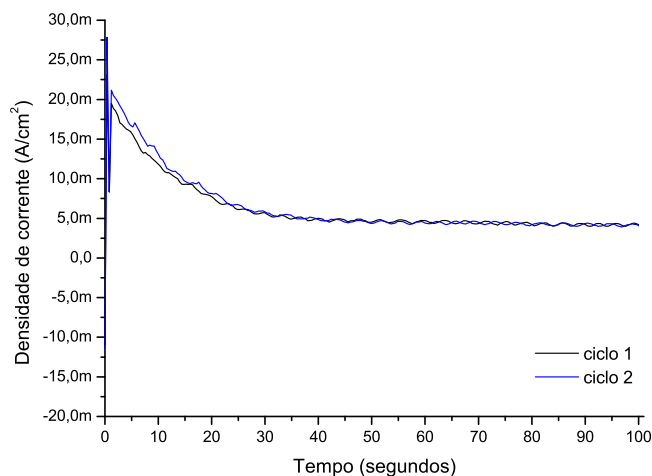


Figura 34: Densidade de corrente no processo de descarga em meio alcalino, com potencial elétrico de +2,0 V e tempo de 100 s.

Como esperado o processo de saída dos cátions lítio do polipirrol foi semelhante ao comportamento de descarga de um capacitor (Figura 34). Este fenômeno comprova o interesse que alguns trabalhos científicos possuem em utilizar filmes de polipirrol para a construção de baterias, pois esses dispositivos funcionariam como um capacitor com grande capacidade de armazenamento de carga (SONG; PALMORE, 2006; KO et al., 1994).

3.5.2 Meio de acionamento ácido

Os acionamentos nesta parte do trabalho foram realizados de modo semelhante aos do meio alcalino. A única diferença consistiu na mudança de pH do meio, visto que o mesmo foi preparado de forma a apresentar uma característica ácida, já que foram estabelecidos inicialmente dois meios experimentais para o estudo.

O processo de carga em meio ácido, avaliado em dois ciclos independentes, também conseguiu superar o limite mínimo pré-estabelecido de amplitude IFD. A Figura 35 mostra os dois ciclos realizados, onde é possível verificar que existem regiões onde o polipirrol apresenta uma relação linear entre a inclinação e o tempo de acionamento, porém com menor amplitude comparada às realizadas no meio alcalino.

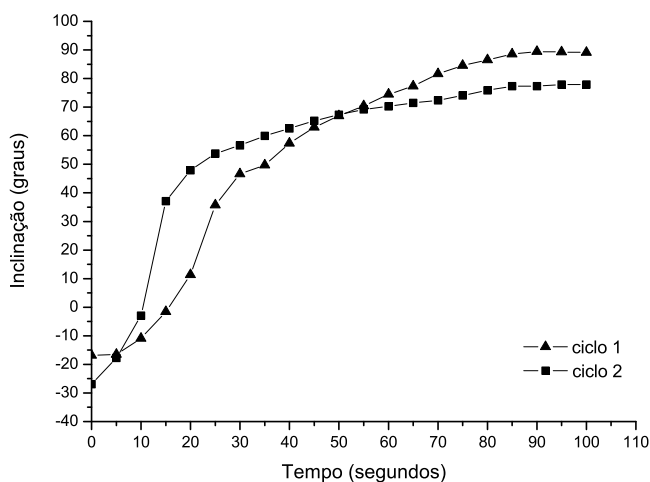


Figura 35: Dois processos de carga em meio ácido, com potencial elétrico de $-2,0$ V e tempo de 100 s.

Ao verificar o comportamento da densidade de carga versus tempo de carga é interessante comentar que o acionamento em meio ácido possui uma maior eficiência em relação aos realizados em meio alcalino. Este fato é comprovado pelas diferenças entre as densidades de corrente entre os dois acionamentos realizados, em meio alcalino (Figura 32) e ácido (Figura 36). Isto se deve a que as amplitudes obtidas nos dois meios de acionamento são próximas; já as densidades de corrente obtidas no meio alcalino correspondem quase ao dobro das verificadas para o meio ácido.

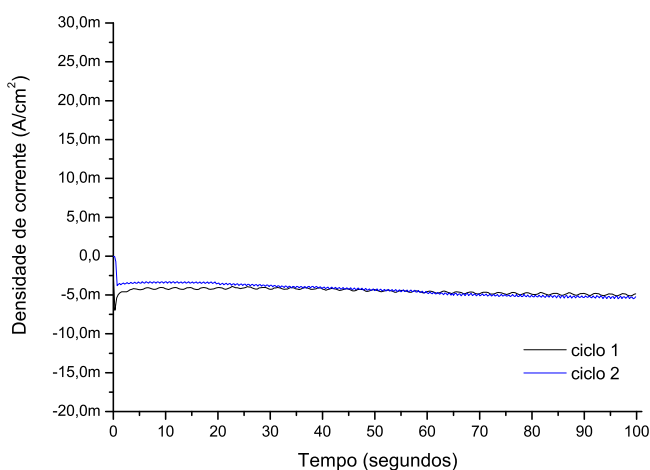


Figura 36: Densidade de corrente no processo de carga em meio ácido, com potencial elétrico de $-2,0$ V e tempo de 100 s.

Os mesmos problemas observados no processo de carga em meio alcalino, como não diminuição da intensidade da corrente de carga e desprendimento de gás, foram verificados neste modo de acionamento. Também deve ser ressaltado que não houve nenhuma mudança visual no aspecto físico do polipirrol testado nesta condição.

Os ensaios em meio ácido foram realizados do mesmo modo que o estudo de descarga em meio alcalino, ou seja, com a carga do atuador de polipirrol até a posição favorável ao acionamento e, em seguida, com a inversão do potencial para o processo de descarga. Portanto, após atingida a posição desejada para os experimentos, o músculo artificial foi polarizado no valor de $-2,0$ V no tempo de 100 segundos, sendo seu movimento registrado no citado intervalo. A Figura 37 mostra dois acionamentos para os processos de descarga realizados. Nela é possível verificar que nesta condição também há a superação do limite mínimo pré-estabelecido. Ainda com relação à figura citada, é possível verificar que neste acionamento há trechos onde o deslocamento angular do material varia linearmente com o tempo de acionamento, porém em intervalos menores que os observados na etapa de carga. Por outro lado, a amplitude de descarga foi inferior à obtida na carga, fato comum aos processos realizados em situação alcalina.

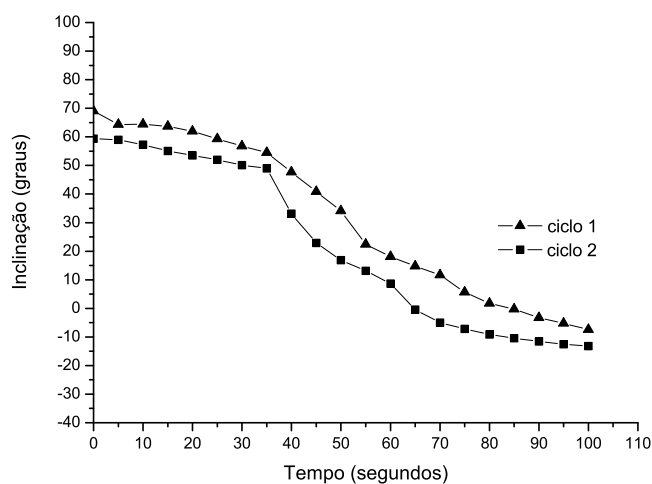


Figura 37: Dois processos de descarga em meio ácido, com potencial elétrico de $+2,0$ V e tempo de 100 s.

Com relação ao perfil observado das densidades de corrente para o processo de descarga, é fácil verificar o mesmo comportamento observado para este processo em meio alcalino, ou seja, no início há uma grande corrente de descarga que diminui de intensidade ao longo do tempo, até se estabilizar próximo a $+2,5$ $mA.cm^{-2}$. Com base nas Figuras 34 e 38, pode-se verificar que o processo de descarga em meio ácido também

apresentou uma maior eficiência em relação ao realizado em condições alcalinas, já que os valores das densidades de corrente para os processos em meio alcalino apresentaram quase o dobro dos obtidos no meio ácido. A justificativa para a maior eficiência do processo em meio ácido pode ser explicada pela esfera de hidratação que o portador de carga positivo escolhido para este estudo manifesta nestes dois meios de acionamento. Como em meio alcalino existe grande quantidade de espécies OH^{-1} , elas acabam se associando aos portadores de carga positivos (Li^{+1} , cátion lítio). Por esse motivo a esfera de hidratação, que consiste na aglomeração de moléculas de água ao redor das espécies carregadas e dispersas num meio aquoso, torna-se menor, já que a carga líquida positiva enxergada pelas moléculas de água será reduzida (MAHAN; MYERS, 1995). Portanto, a esfera de hidratação em meio alcalino tende a ser menor. Deste modo, quando ocorre o acionamento há a necessidade de uma maior quantidade de portadores de carga positivos entrarem na matriz polimérica para promover o mesmo deslocamento observado no meio ácido.

Por isso, em meio ácido a menor corrente observada pode ser explicada pela grande quantidade de espécies H^{+} presentes no meio, que não tendem a se associarem com os portadores de carga também positivos por também serem positivas. Deste modo, as moléculas de água enxergam um valor de carga positiva maior e há uma maior aglomeração destas ao redor do lítio. Além de maior quantidade de água, há também maior aderência entre elas e o cátions em questão, por isso o lítio entra no polipirrol em meio ácido com maior volume, necessitando assim de menor quantidade do mesmo para exibir uma considerável variação volumétrica (CAREEM et al., 2004).

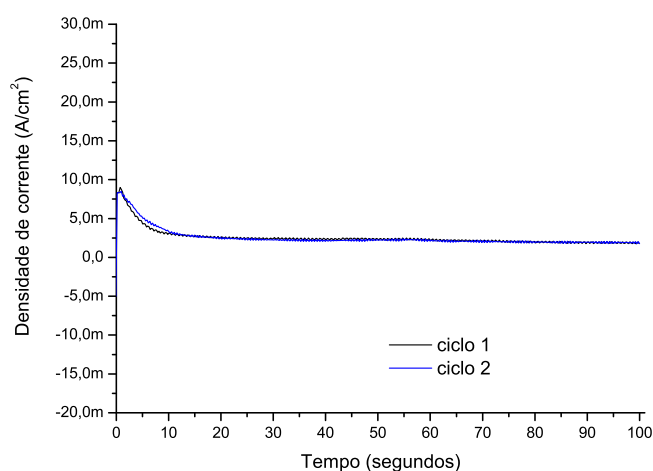


Figura 38: Densidade de corrente no processo de descarga em meio ácido, com potencial elétrico de +2,0 V e tempo de 100 s.

A esfera de hidratação também já foi explorada em outros estudos (CAREEM et al., 2004), onde foi verificado que os portadores que possuem a capacidade de aglomerar um grande número de moléculas de água, ou seja, de estabelecer uma maior esfera de hidratação, apresentam os melhores resultados de acionamento elétrico no atuador de polipirrol. Ainda com relação ao trabalho descrito em (CAREEM et al., 2004), é interessante comentar que o parâmetro utilizado como critério de classificação foi a força mecânica manifestada em cada atuador em diferentes meios de acionamento, meios estes produzidos com água e diferentes portadores de carga positivos.

3.6 Acionamentos a densidade de corrente constante

Os acionamentos a densidade de corrente constante do músculo artificial de polipirrol foram organizados do mesmo modo que os a potencial elétrico constante, ou seja, o polipirrol foi estudado em dois diferentes meios (alcalino e ácido), sendo o mesmo aderido entre uma fita de ouro 1000 e um material plástico, o conjunto este fixado por um conector no canal do potenciostato usado no trabalho.

Após a etapa anterior foram estabelecidos cinco ciclos de condicionamento do atuador antes do início de cada experimento, sendo o condicionamento realizado totalmente igual ao do acionamento a potencial elétrico constante. Portanto, era realizada uma etapa de carga seguida por uma de descarga, na qual nos 100 segundos iniciais o sistema era polarizado por $-1,0$ V (carga) e depois por mais 100 segundos no potencial de $+1,0$ V (descarga). Com isso, cada ciclo (carga e descarga) era realizado em intervalos de 200 segundos.

3.6.1 Meio de acionamento alcalino

Para a realização dos acionamentos a densidade de corrente constante era necessário determinar os valores de corrente a serem utilizados nos experimentos. Com esse intuito, foi realizada uma voltametria cíclica entre os limites de $-2,0$ V a $+2,0$ V (Figura 39), sendo esses os valores utilizados nas etapas de acionamento a potencial constante. Esta análise foi importante, já que mostrou, além das faixas de corrente de interesse a ser utilizada nos acionamentos, um perfil relativamente simétrico entre as regiões de potenciais positivos e negativos, o que indica, de um certo modo, o comportamento reversível para este tipo de processo. Outra característica importante foi a mudança na inclinação do gráfico próximo às regiões de $+1,5$ V e $-1,5$ V, fato que mostra a ocorrência de outros processos paralelos

à saída e entrada dos agentes portadores de carga positivos. O principal fenômeno ocorrido em paralelo com o anteriormente citado consiste na redução (adição de elétrons) ou oxidação (retirada de elétrons) da água, que tende a se iniciar nos valores maiores que +1,23V e menores que -1,23 V (SHAHINPOOR; KIM, 2001).

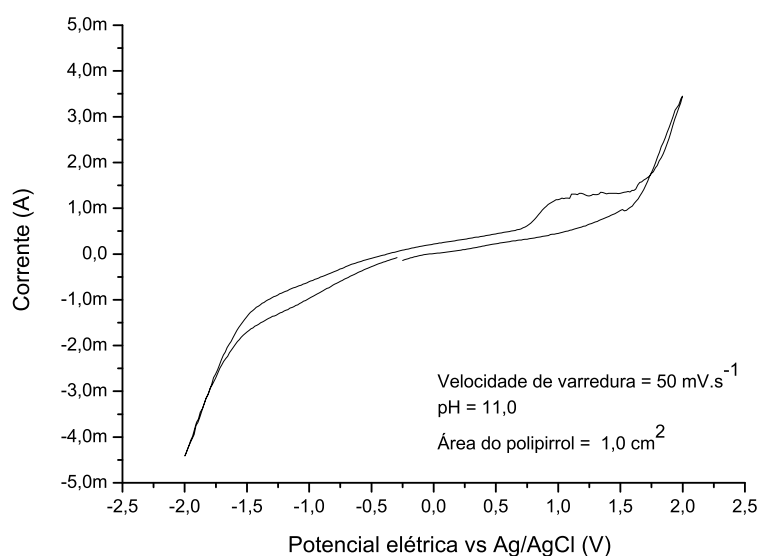


Figura 39: Voltametria cíclica do polipirrol em meio alcalino. Processo iniciado no potencial de repouso do polímero (-280 mV) seguindo para o valor de -2,0 V, passando para +2,0 V e retornando ao potencial de repouso.

De acordo com a Figura 39 foi possível estabelecer os valores de densidade de corrente a serem utilizados nos acionamentos em meio alcalino, sendo eles: -3,0, -3,5, -4,0 e -4,5 mA.cm⁻² para a etapa de carga, e os mesmos valores, porém positivos, para a etapa de descarga. Os valores tomados foram aqueles próximos aos pontos limite da varredura realizada. Com isso, seriam garantidas as máximas correntes de entrada e saída para os portadores de carga, estando assim próximo das condições ótimas exploradas nos acionamentos a potencial elétrico constante.

A Figura 40 mostra os resultados de inclinação versus tempo de acionamento, em diferentes densidades de corrente, para o atuador de polipirrol em meio alcalino. Ainda nela, é possível verificar que o movimento do atuador apresenta uma amplitude superior ao limite mínimo estabelecido (IFD). Além disso, a velocidade angular em relação ao tempo mantém-se praticamente constante em alguns trechos. Também, como já era esperado, a amplitude do movimento do polipirrol aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada no acionamento do material.

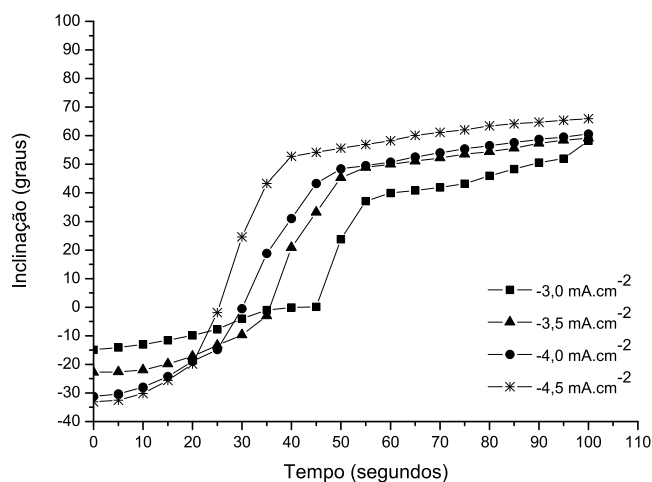


Figura 40: Quatro processos de carga em meio alcalino com diferentes valores de densidade de corrente.

Um fato muito importante observado nesse estilo de acionamento foram os valores dos potenciais obtidos nos processos (Figura 41), pois em todas as ocasiões não atingiram valor de $-2,0$ V, ou seja, o valor utilizado nos ensaios a potencial elétrico constante.

Como o valor de densidade de corrente utilizado foi obtido na região onde já havia iniciado o processo de eletrólise da água, a diminuição nas perdas energéticas para o processo pode ser justificada pela redução dos valores de potencial e corrente observados para os acionamentos nestas condições. Outro fato que demonstrou uma menor perda de energia foi a não observação de bolhas no decorrer dos acionamentos.

Ao comparar as Figuras 31 e 40, que mostram a inclinação versus tempo de acionamento do atuador de polipirrol em meio alcalino, a potencial elétrico e a densidade de corrente constantes, respectivamente, pode-se verificar que o acionamento a densidade de corrente constante mostrou-se mais eficiente que a potencial constante, pois as amplitudes máximas obtidas são próximas nos dois casos, mas a densidade de corrente do primeiro processo é mais do que o dobro da utilizada no outro. Este fato comprova a perda de energia devido a processos paralelos no estilo de acionamento a potencial constante no valor de $+2,0$ V.

Em seguida, a Figura 42 mostra o gráfico de inclinação versus tempo de acionamento do processo de descarga em diferentes densidades de corrente. Como observado nesta figura, a amplitude máxima atingida nesse estilo de acionamento foi inferior à atingida na etapa de carga, mas mesmo assim foi superado o limite estabelecido como mínimo

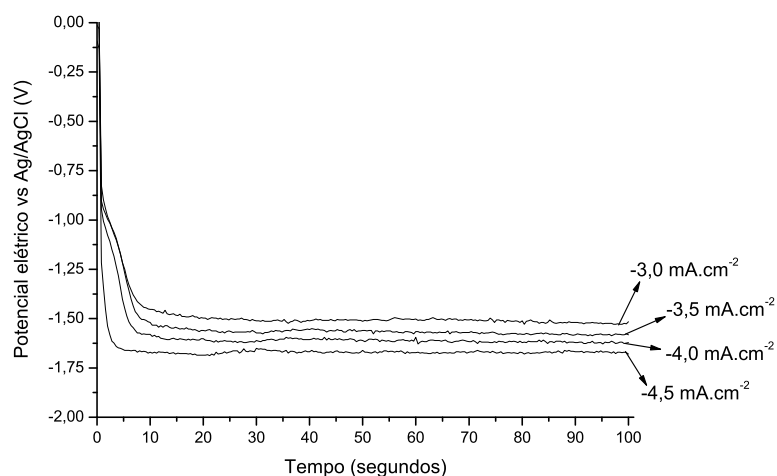


Figura 41: Potenciais elétricos obtidos nos quatro acionamentos de carga a densidade de corrente constante, em meio alcalino.

aceitável para este trabalho.

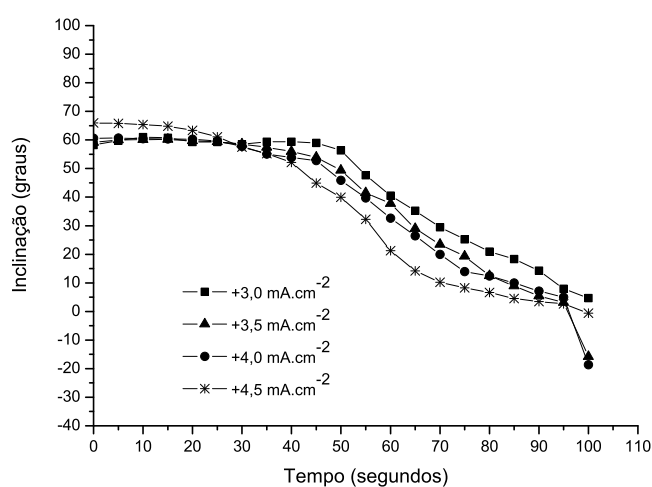


Figura 42: Quatro processos de descarga em meio alcalino com diferentes valores de densidade de corrente.

Com relação aos processos de descarga em meio alcalino, não houve grandes variações nas amplitudes obtidas para os quatro valores de corrente aplicados, ficando esses próximos a 60° . É interessante ressaltar que o consumo de energia para o processo realizado a potencial constante também foi superior à descarga em densidade de corrente constante. Este fato pode ser comprovado com os gráficos apresentados nas Figuras 34 e 43. Como é possível verificar nas figuras anteriores, ao longo de todos os acionamentos a potencial

constante houve a superioridade no consumo de corrente em relação ao processo de acionamento a densidade de corrente constante. Outra diferença entre os dois acionamentos consiste nos valores dos potenciais elétricos envolvidos, sendo que foi utilizado em todo processo a potencial constante o valor de $+2,0$ V e para densidade de corrente constante o valor mais elevado ficou próximo a $+1,8$ V no decorrer do acionamento.

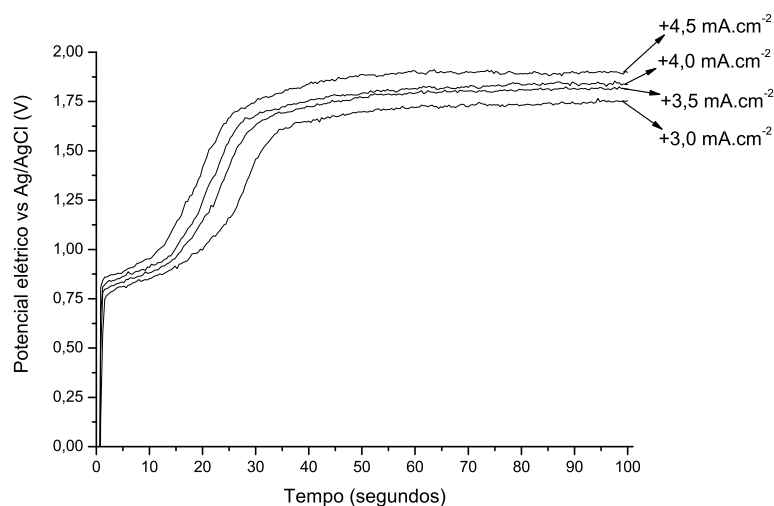


Figura 43: Gráfico tensão elétrica vs tempo na etapa de descarga, sob acionamentos com densidade a corrente constante em meio alcalino.

A Figura 43 mostra o perfil dos potenciais elétricos obtidos nos acionamentos a densidade de corrente constante para a etapa de descarga. Comparando a figura citada com a obtida no processo de carga (Figura 41) pode-se dizer que os potenciais se estabilizam mais rapidamente na carga, além de apresentarem menores valores.

3.6.2 Meio de acionamento ácido

O estudo dos acionamentos a densidade de corrente constante em meio ácido foi iniciado com a realização de uma voltametria cíclica do músculo artificial no meio utilizado para o acionamento, com o objetivo de determinar as correntes viáveis ao experimento. A Figura 44 mostra o voltamograma obtido. Com base nesta figura, é possível verificar que as correntes viáveis ao acionamento seriam: $-0,5$, $-1,0$, $-1,5$, e $-2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o processo de carga e os mesmos valores, porém positivos, para a descarga.

A simetria observada no voltamograma em condições ácidas é um dos determinantes da reversibilidade para os processos de entrada e saída de agentes positivos ou negativos de

uma estrutura polimérica, ou seja, do fundamento que explica o acionamento do atuador de polipirrol.

Comparando os voltamogramas nas duas condições obtidas, confirma-se que os acionamentos em meio alcalino consomem uma maior quantidade de energia em relação aos realizados em situação ácida.

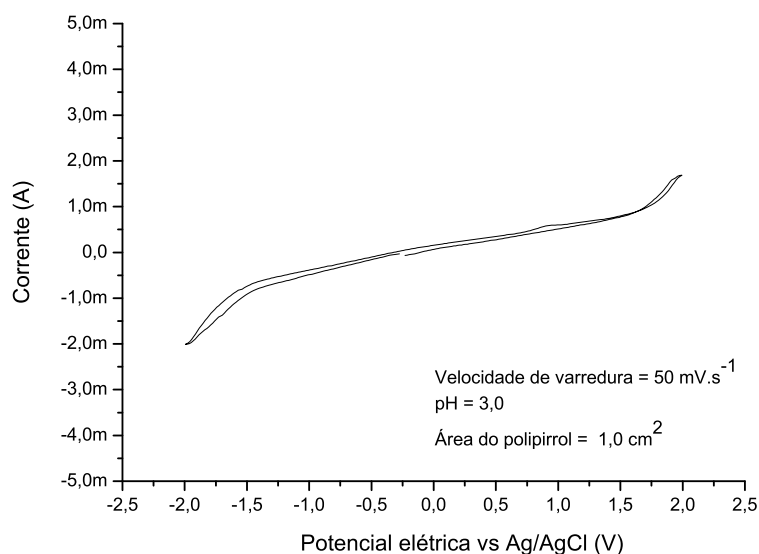


Figura 44: Voltametria cíclica do polipirrol em meio ácido. Processo iniciado no potencial de repouso do polímero (-280 mV) seguindo para o valor de -2,0 V, passando para +2,0 V e retornando ao potencial de repouso.

A Figura 45 mostra os dados de inclinação versus tempo de acionamento para diferentes densidades de correntes aplicadas ao polipirrol, em condições ácidas, sendo que o acionamento a $-1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ gerou o melhor resultado neste trabalho, já que se conseguiu superar o limite mínimo estabelecido, atingindo o valor de $41,62^\circ$. Além disso, o ensaio apresenta uma relação praticamente linear entre os valores de inclinação e tempo de acionamento (ou seja, velocidade angular constante ao longo de todo o processo) e a não manifestação de bolhas características das perdas energéticas comuns nos acionamentos a potencial elétrico constante. Na mesma figura é possível verificar a perda da linearidade do processo de carga, fato este observado nos dados relativos à densidade de $-1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, que é o valor onde o acionamento apresentou a maior amplitude do deslocamento do atuador. Porém, neste mesmo acionamento é fácil verificar um longo trecho em que a inclinação varia linearmente com o tempo de carga.

Um fato interessante observado na Figura 45 consistiu no comportamento apresen-

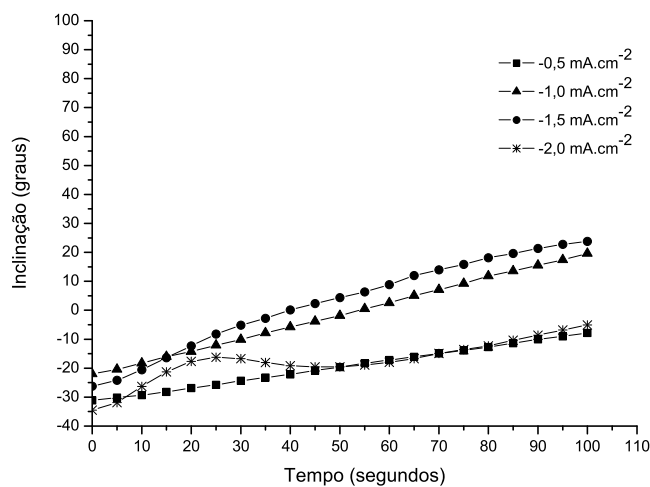


Figura 45: Quatro processos de carga em meio ácido com diferentes valores de densidade de corrente.

tado pelo acionamento realizado a $-2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, pois há uma inversão no sentido do movimento do músculo artificial por volta de 25 segundos de acionamento. Esse fenômeno pode ser explicado pela grande quantidade de portadores de carga positivos que são forçados a entrar na matriz do polímero em um pequeno intervalo de tempo, devido à alta densidade de corrente. Para compensar a diminuição dos portadores de carga positivos, ou seja, da corrente iônica formada por esses elementos, há uma tendência a ocorrer uma saída de portadores de carga negativos do polipirrol para compensar a redução da corrente formada pelos elementos positivos. Logicamente, como o sentido dos elementos de carga negativos é de saída do polímero para a solução, ocorre uma diminuição no volume do polipirrol, e daí há a inversão no sentido do seu movimento. Ao longo do tempo as lacunas liberadas pelos portadores de carga negativos são preenchidas pelos portadores de carga positivos presentes na solução, fato que faz o atuador retomar seu movimento normal.

O parágrafo anterior relata a influência dos portadores de carga negativos nas características eletromecânicas do polipirrol. Entretanto, deve ser ressaltado que este portador de carga é o contra íon de lítio, ou seja, o íon de carga negativa (ânion) perclorato (ClO_4^{-1}). Como a formação do meio de acionamento possui o sal perclorato de lítio (LiClO_4) é esperada a influência dos dois íons formadores do sal nos resultados obtidos, porém, em intensidades distintas. Estudos realizados sobre a influência de cátions e ânions no acionamento do polipirrol são relatados em (CAREEM et al., 2004). Nesse estudo foi verificado que o ClO_4^{-1} pode ser utilizado como agente principal para a movimentação do atuador de polipirrol, porém apresenta resultados pouco expressivos perante os obtidos com o cátion

lítio. Também deve ser comentado que devido ao volume do íon perclorato ser superior ao do lítio, sua penetração na estrutura do polipirrol fica comprometida, fato que diminui ainda mais sua influência nos resultados eletromecânicos quando o mesmo é usado como agente principal de acionamento.

Outras características importantes da carga a densidade de corrente constante foram os valores de potenciais obtidos, pois, como é possível verificar na Figura 46, todos os valores ficaram abaixo dos 2,0 V aplicados nos acionamentos a potencial constante.

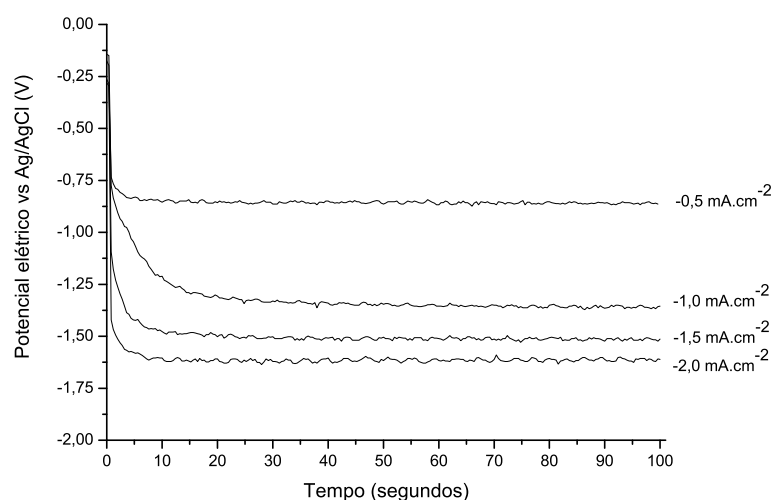


Figura 46: Gráfico tensão elétrica vs tempo na etapa de carga, sob acionamentos com densidade a corrente constante em pH 3,0 (meio ácido).

Na etapa de descarga, a densidade de $+1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ apresentou resultado melhor que o obtido a $+1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, como pode ser observado na Figura 47. Ainda nesta figura é possível verificar que no valor de $+1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ a amplitude máxima do atuador não atingiu o valor mínimo estabelecido. A diferença entre as densidades de corrente ótimas para os processos de carga e descarga não podem ser consideradas como pontos negativos neste material, já que uma forma de compensar esta diferença seria realizar o processo de descarga em um tempo superior, de forma a igualar a quantidade de carga que entra e sai da estrutura polimérica do polipirrol, ou compensar o valor de corrente aumentando o seu valor. Outra característica observada nos experimentos foi o fato do aumento e diminuição de volume do polipirrol são serem semelhantes, sendo assim possível um mesmo filme polimérico realizar movimentos nos dois sentidos em juntas terminais de uma prótese de mão.

A Figura 48 mostra os valores dos potenciais elétricos versus tempo de acionamento

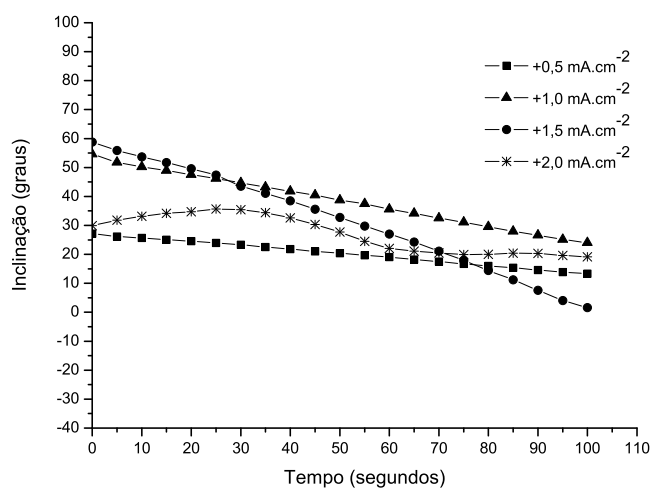


Figura 47: Quatro processos de descarga em meio ácido com diferentes valores de densidade de corrente.

de descarga. Com relação a este dado, foi observado que ao longo de todo o acionamento no valor de $+1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, o potencial obtido se mostrou variável. Porém, a densidade de $+1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ tendeu, após os 30 segundos iniciais, a um valor constante próximo a $+1,6 \text{ V}$, valor este abaixo dos $+2,0 \text{ V}$ aplicados no outro estilo de acionamento. Comparando as densidades de corrente envolvidas os dois estilos de acionamento em meio ácido, novamente é possível verificar que o processo a densidade de corrente constante impõe um menor consumo energético.

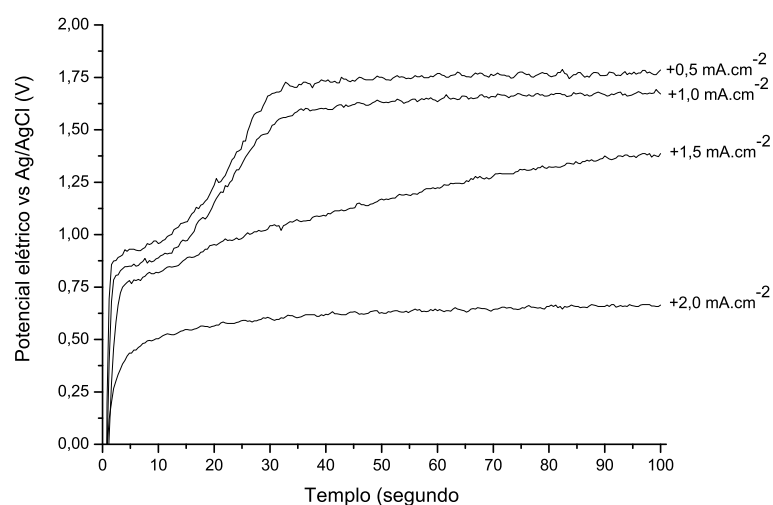


Figura 48: Gráfico potencial elétrico versus tempo na etapa de descarga com acionamentos a densidade de corrente constante em meio ácido.

Comparando as amplitudes máximas atingidas nos dois estilos de acionamento em meio ácido para a descarga e suas respectivas densidades de corrente, é possível verificar que os processos realizados nestas condições apresentam eficiências semelhantes, já que o acionamento a potencial elétrico constante drena uma corrente elétrica superior. Porém, a máxima amplitude atingida neste estilo também superou os valores obtidos no outro.

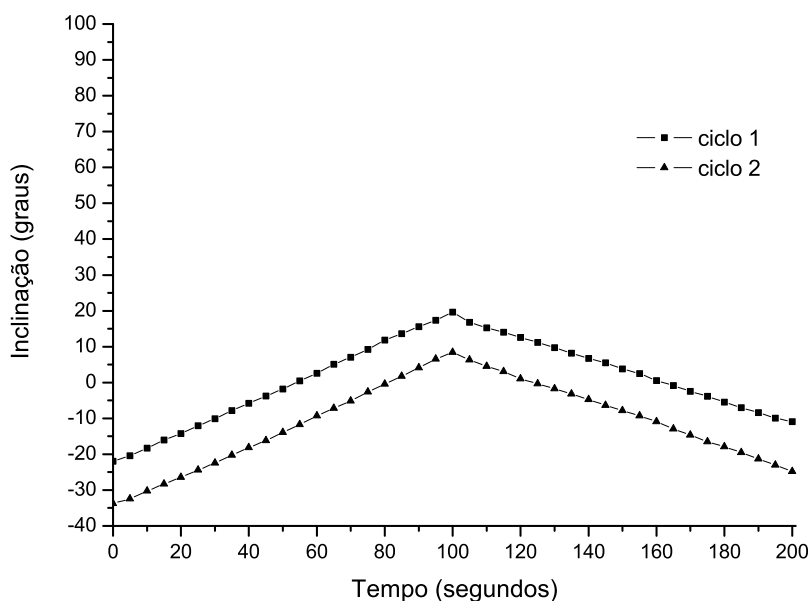


Figura 49: Dois ciclos de acionamento a densidade de corrente de $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, em condições ácidas.

A Figura 49 mostra dois acionamentos a densidade de corrente de $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ em meio ácido, mas partindo de posições iniciais diferentes. Os resultados obtidos foram interessantes, devido a que a diferença entre as posições iniciais nos os dois acionamentos se manteve constante ao longo de todo o processo. Este fato confirma a boa reprodutividade das propriedades eletromecânicas do material produzido neste trabalho.

Com relação ao tempo de vida útil do atuador aqui produzido, não foram tiradas conclusões sobre essas características devido à não investigação do seu comportamento em testes de contagem de ciclos de acionamentos úteis. Porém, há na literaturas estudos que indicam que o número máximo de ciclos deste atuador é próximo a 800 mil (KIM; TADOKORO, 2007).

3.7 Comportamento elétrico do atuador de polipirrol

O atuador produzido neste trabalho foi submetido a ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, técnica que possibilita entender o comportamento elétrico do sistema atuador - meio de acionamento. Mais precisamente, a espectroscopia de impedância foi utilizada com o objetivo de verificar a viabilidade do modelo elétrico estabelecido para esse tipo de atuador na literatura (KIM; TADOKORO, 2007). Deste modo, foram estimados os valores de cada componente pertencente ao circuito equivalente ao atuador de polipirrol, e suas respectivas estimativas de erro. Devido à natureza complexa do sistema montado, e para sua melhor representação em termos de circuito equivalente, é necessária a utilização de elementos não comuns à eletrônica, como é possível observar na Figura 50, que mostra a impedância de difusão (Z_D) como componente necessário às simulações. A impedância Z_D recebe a denominação de "Impedância de Warburg". De acordo com Wolyneec (2003), essa impedância não pode ser desconsiderada em processos onde há transporte de massa por difusão, ou seja, processos onde há a movimentação de íons (cátion lítio, por exemplo).

O termo Z_D pode ser considerado como uma combinação em série de um pseudocapacitor C_w e um pseudo-resistor R_w , sendo que nem R_w pode ser considerado como um resistor verdadeiro e nem C_w pode ser considerado capacitor verdadeiro, pois ambos dependem da frequência de operação. Mais ainda, eles dependem da frequência do mesmo modo, dando origem a um ângulo de fase constante de 90° entre a corrente e o potencial aplicado (WOLYNEEC, 2003).

Em relação ao modelo usado nas simulações, deve ser ressaltado que R2 da Figura 50(b) foi adicionado devido ao simulador só conseguir ser executado com a sua adição ao circuito equivalente. Já o componente W, também adicionado, deve ser entendido como a combinação de R_w e C_w .

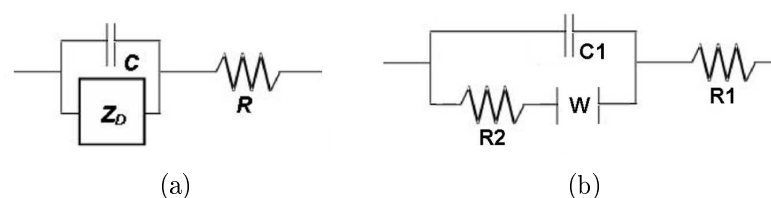


Figura 50: Circuitos utilizados: (a) Circuito equivalente para atuadores de polipirrol (KIM; TADOKORO, 2007); (b) Modelo implementado.

O software utilizado para as simulações consistiu no próprio gerenciador do equipa-

mento de aquisição dos dados (Autolab Potentiostat/ Galvanostat, Modelo Aut73098), denominado *Frequency Response Analyser*, que possui como forma de interpretação dos resultados obtidos nos ensaios a comparação de dados empíricos com um circuito nele montado. A Tabela 2 mostra os valores obtidos na simulação realizada.

Tabela 2: Valores dos elementos que compõem o circuito equivalente e estimativas de erro.

Componentes	Valor	Estimativa de erro %
R1	145,2 Ohm	6,1
C1	0,532 microF	10,0
R2	304,9 Ohm	7,3
W	0,1785 e-03	3,4

Além das estimativas de erro apresentadas na Tabela 2, um gráfico do módulo da impedância versus frequência de excitação do circuito equivalente, simulado a partir dos dados experimentais do ensaio realizado com o polipirrol, é mostrado na Figura 51. Nesta figura é possível verificar a grande semelhança entre os resultados dos dois sistemas (modelo e experimental).

Também é interessante comentar que para baixas frequências o sistema apresenta alta impedância, característica do seu comportamento capacitivo, e para altas frequências o mesmo tende para um valor fixo de impedância, devido à condutividade inerente do polipirrol e do meio de acionamento, ou seja, de suas características resistivas.

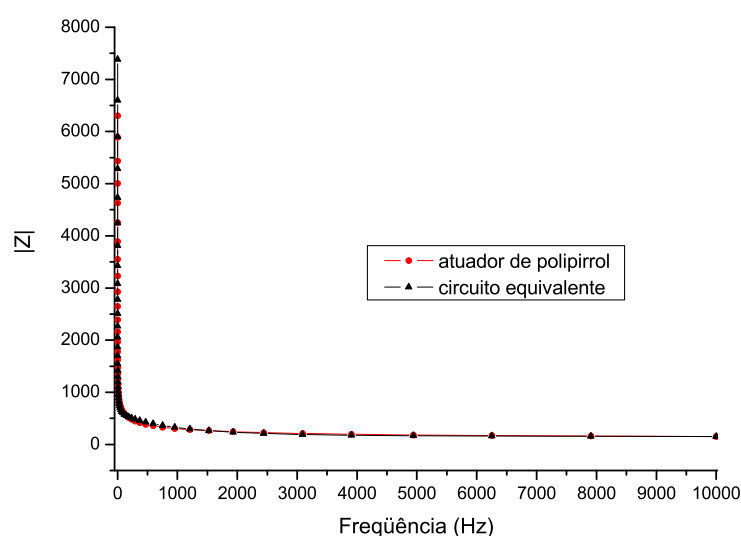


Figura 51: Módulo da impedância do polipirrol e do circuito equivalente proposto.

4 Comparação entre o IPMC Comercializado e o Polipirrol Produzido

4.1 Composição do IPMC

Antes de explorar as características estruturais dos Ionic Polymer-Metal Composites, ou IPMC, é fundamental compreender o significado da palavra compósito (em inglês, composite), que pela definição genérica considera um compósito como sendo um material constituído por mais de uma fase (SILVA, 2002). No caso dos IPMC, as duas fases distintas são o Polímero Iônico na fase gel ou de líquido condensado, e um metal nobre que está na fase sólida.

Para a construção de um IPMC é necessária a escolha adequada de um polímero iônico com características de gel e um metal. O polímero iônico consiste em um material que apresenta em sua cadeia formadora ligações fortes com grupos iônicos terminais (geralmente de carga negativa), sendo que a presença desses grupos iônicos auxilia o fluxo iônico dentro da matriz polimérica. Os dois polímeros mais utilizados com essa finalidade são o Nafion®, da empresa DuPont, e o Polivinilpirrolidona, de sigla PVP (SHAHINPOOR; KIM, 2001).

Com relação ao metal a ser usado na construção do IPMC, o mesmo deve possuir alta estabilidade frente a processos corrosivos. Por isso são utilizados metais nobres como ouro e platina, neste tipo de aplicação. A necessidade destes tipos de metais agrega um maior custo ao produto final, sendo essa uma das desvantagens dos atuadores de IPMC em relação aos de polipirrol aqui produzido.

Uma das técnicas de produção do IPMC é apresentada em (SHAHINPOOR; KIM, 2003), que divide o procedimento em quatro etapas, sendo elas: (1) após a escolha do polímero iônico, suas superfícies são atacadas com agentes químicos, de modo a aumentar a capaci-

dade de fixação da película metálica a ser depositada; (2) consiste na etapa de impregnação da superfície do gel iônico por substâncias químicas que apresentam os metais desejados à deposição sobre a superfície; (3) início da deposição metálica sobre a superfície do polímero via processo químico; (4) etapa de crescimento da espessura do filme depositado, que consiste no aumento da camada de metal depositado sobre o polímero.

Após a deposição do metal nobre sobre ambos os lados do polímero iônico, estas películas metálicas são utilizadas como eletrodo no processo de acionamento elétrico do atuador, o qual é realizado em via seca (Figura 52). Via seca deve ser entendida como a realização do movimento do atuador fora de um meio líquido especificamente preparado. Essa forma de acionamento é possível devido ao polímero conseguir acumular uma grande quantidade de portadores de carga e água dentro de sua estrutura. Com relação ao polipirrol, essa capacidade não é observada, o que faz necessária a utilização de uma solução adequada para o acionamento ou a utilização de um gel como suporte e fonte de portadores de carga (SANSINENA et al., 1997).

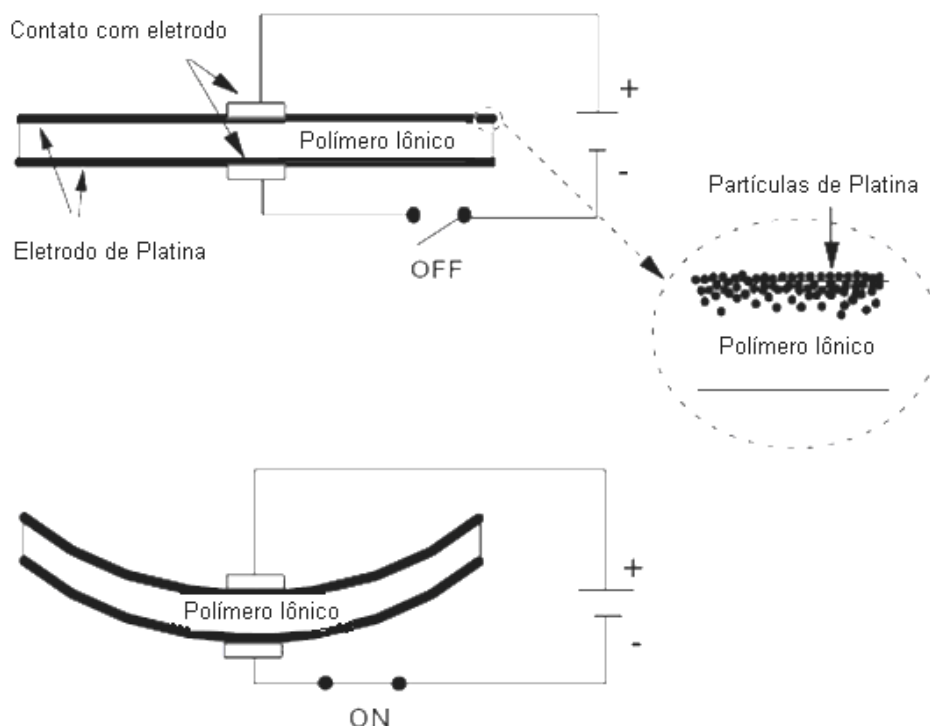


Figura 52: Estrutura do IPMC e acionamento elétrico em via seca (SHAHINPOOR; KIM, 2001).

Um problema inerente à produção do IPMC é o número relativamente alto de etapas necessárias à construção desses atuadores poliméricos, pois há grande possibilidade de duas amostras finalizadas apresentarem diferenças em suas características de aciona-

mento devido a pequenas variações no processo de produção. Este problema se reflete nas características observadas em diversas amostras testadas por Shahinpoor e Kim (2003), onde foi possível verificar a variação existente na força de diferentes amostras produzidas. A Figura 53 mostra o fato anteriormente comentado, no qual a força de 29 amostras de IPMC foi normalizada com o valor da amostra 28, e os valores obtidos foram comparados. Com isso, é possível observar que existe uma variação relativamente grande entre os diversos atuadores testados (SHAHINPOOR; KIM, 2003).

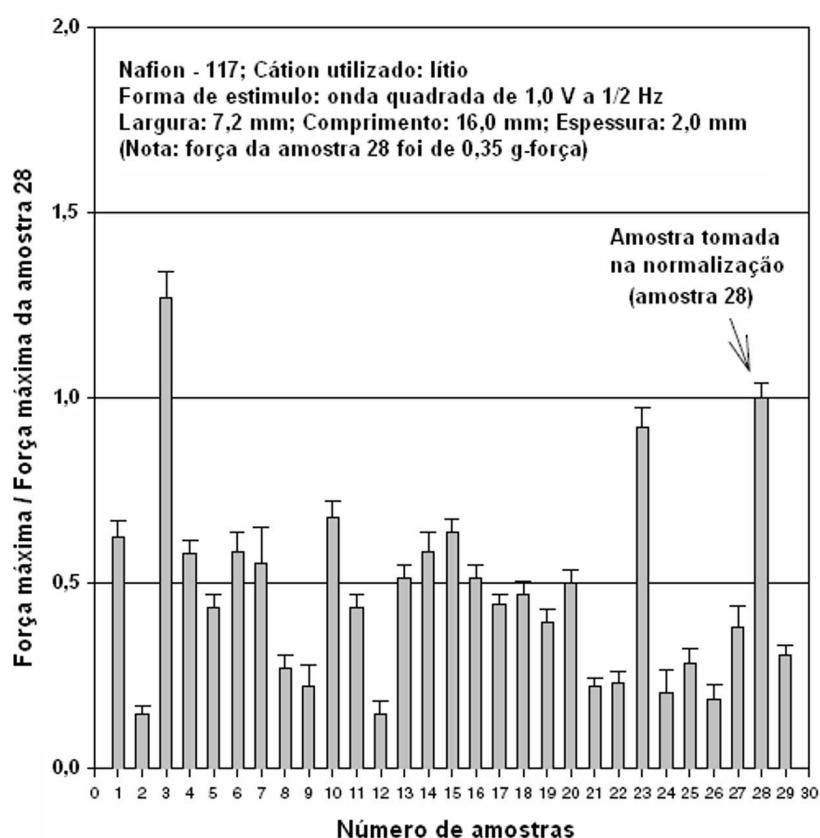


Figura 53: Comparação entre forças de 29 amostras de IPMC produzidos, tomando como normalização a força da amostra 28 (SHAHINPOOR; KIM, 2003).

O princípio que fundamenta o acionamento elétrico do IPMC é a migração de agentes portadores de carga (vide Figura 54), quando o mesmo é polarizado, visto que o campo elétrico estabelecido entre os eletrodos força o movimento dos cátions no sentido das linhas de campo formadas. A mobilidade dos portadores de carga dentro do IPMC está diretamente relacionada com o nível de hidratação do atuador. Por esse motivo, o mesmo deve conter uma quantidade mínima de água em seu interior, para possibilitar o processo de solvatação dos cátions (circulação do cátion por moléculas de água). Com isso, é possível dizer que o IPMC, mesmo acionado em via seca, necessita ser hidratado regularmente, para que suas boas características eletromecânicas sejam obtidas (ROBINSON JR, 2005).

Na Figura 54 é mostrado de forma simplificada o processo de solvatação comentado, e o deslocamento dos portadores de carga positivos, fato responsável pela mudança morfológica do IPMC, visto que o aumento da concentração dessas espécies em um lado do atuador promove o aumento nas suas dimensões e redução do lado oposto, já que há uma menor concentração desses elementos positivos.

Para comprovar a dependência que o atuador de IPMC tem com a água, como comentado anteriormente, no item seguinte deste capítulo serão apresentados resultados experimentais que comprovam esta observação.

De acordo com a literatura, é interessante ressaltar que os valores de polarização usados no processo de acionamento do IPMC variam entre 1,0 V e 4,0 V, na maioria dos testes realizados (SHAHINPOOR; KIM, 2003). Esses valores, em muitos casos, superam o limite mínimo para o início dos processos de quebra elétrica das moléculas de água.

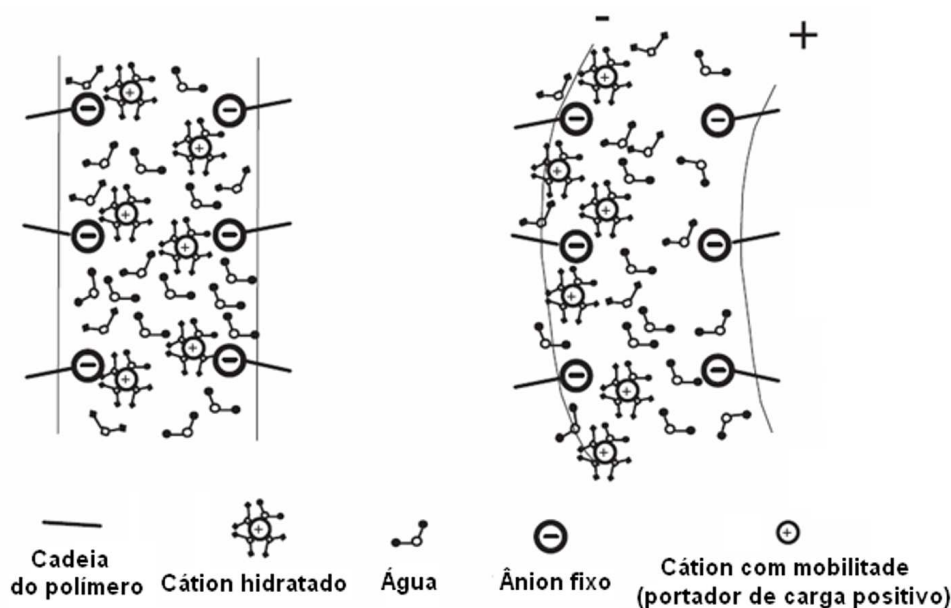


Figura 54: Acionamento do IPMC da ERI. Polarização do IMPC e migração de carga. Adaptado de (SHAHINPOOR; KIM, 2001).

Com relação aos dados de corrente pelo tempo de acionamento (cronoamperograma) do IPMC, novamente há uma considerável desigualdade entre as amostras analisadas, o que pode ser verificado na Figura 55. Esta figura mostra os resultados obtidos com as amostras 3 e 28, também presentes na Figura 53, sendo as duas amostras acionadas por um potencial de 3,0 V a uma frequência de operação de 1/2 Hz. Estes dados da literatura ratificam as diferenças existentes entre os atuadores de IPMC atualmente produzidos (SHAHINPOOR; KIM, 2003).

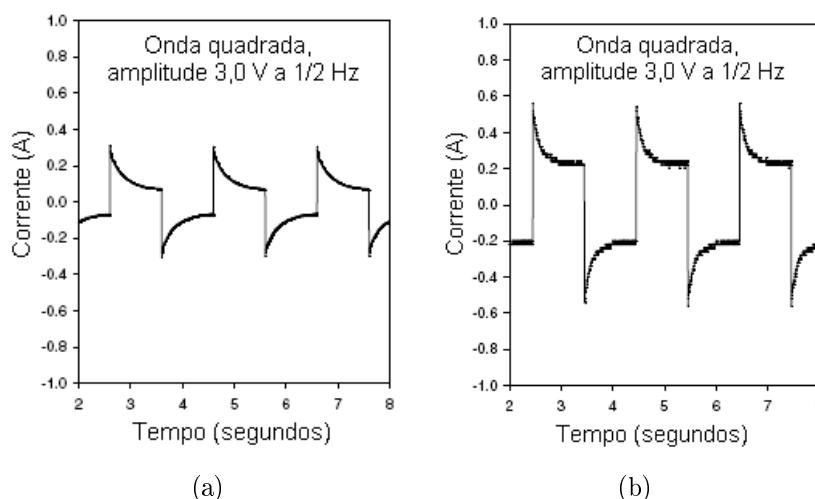


Figura 55: Dados de corrente pelo tempo de acionamento do IPMC: (a) amostra 3; (b) amostra 28 (SHAHINPOOR; KIM, 2003).

4.2 Análise de deslocamento mecânico do IPMC e comparação com o polipirrol

O IPMC foi testado, neste trabalho, com o objetivo de verificar sua amplitude máxima de deslocamento e a influência da água em sua operação. Para isso, uma amostra do atuador de IPMC adquirido da empresa *Environmental Robots* (ERI) foi devidamente hidratado, nas condições especificadas pelo fabricante, e, em seguida, estimulado eletricamente com o circuito enviado pela empresa junto às amostras. O circuito de acionamento da ERI consiste em um simples gerador de sinal, que emite para o IPMC uma onda de perfil quadrado com amplitude de 3,0 V e frequência aproximada de 1/10 Hz. O citado equipamento pode ser observado na Figura 56.

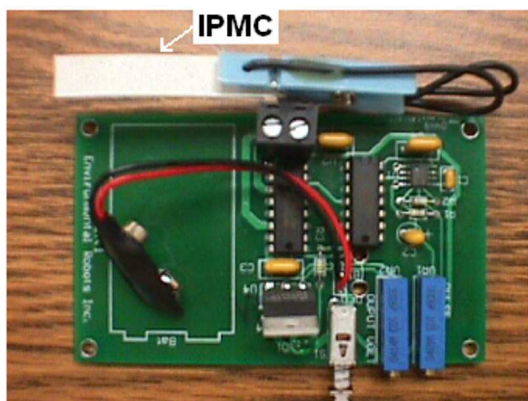


Figura 56: Circuito gerador de sinal para estimulação elétrica do IPMC da *Environmental Robots, Inc.* (ENVIRONMENTAL ROBOTS, 2005).

A Figura 57 mostra os dados de inclinação pelo tempo de acionamento de uma amostra de IPMC em um intervalo de 240 s. É possível verificar que o atuador não inicia sua operação com a realização do seu movimento em máxima amplitude, sendo essa atingida no decorrer do tempo de acionamento (por volta de 60 s). Porém, o intervalo no qual o IPMC opera com o máximo deslocamento se deu em um pequeno intervalo de 57 s, aproximadamente, e logo em seguida há a redução na sua capacidade de deslocamento. A explicação para este fenômeno, ou seja, a diminuição do deslocamento, está na redução do nível de hidratação do atuador, visto que o valor de potencial aplicado promove a redução da quantidade de água no mesmo, seja por quebra de suas moléculas ou por evaporação devido ao aumento da temperatura do sistema em funcionamento (SHAHINPOOR; KIM, 2001).

É interessante ressaltar que apenas no intervalo de máximo deslocamento do IPMC é que foi observada a superação do valor mínimo pré-estabelecido para uma aplicação eficiente na construção de próteses dos dedos de uma mão. Ou seja, o deslocamento superou a amplitude IFD da mão humana, que é de 40° . Devido à importância da água no funcionamento deste atuador houve a necessidade de parar o acionamento antes que fosse observado o não deslocamento do atuador, o que significaria seu baixo nível de hidratação, visto que a integridade do material é dependente da quantidade de água dentro de sua estrutura, e levar o mesmo a níveis extremamente baixos de hidratação poderia promover a sua destruição.

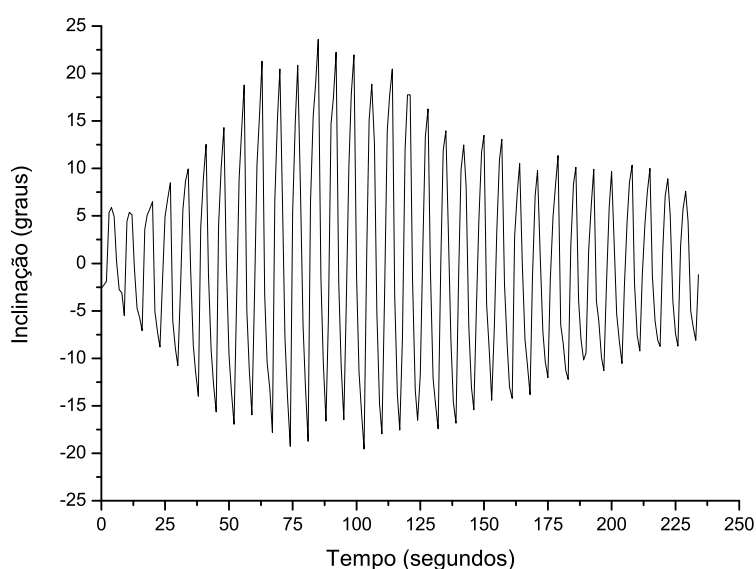


Figura 57: Acionamento do IPMC da ERI e verificação da influência da água.

Devido à baixa estabilidade elétrica da água, problemas como desprendimento de hidrogênio e oxigênio por eletrólise podem vir a ocorrer dentro da matriz formadora do IPMC, se este for submetido a potenciais elétricos elevados, fato que também afeta os acionamentos do polipirrol. Porém, no polipirrol o desprendimento de gás não ocorre dentro de sua estrutura e sim na interface polímero-água, o que diminui seus danos por este fenômeno. Problemas comuns de conversão de energia também são observados nos acionamentos destes tipos de atuadores; como exemplo há a transformação de energia elétrica em térmica (SHAHINPOOR; KIM, 2001).

Como comentado, os problemas de estabilidade elétrica da água também estão presentes nos acionamentos realizados com o polipirrol sintetizado neste trabalho. Uma solução para esse problema seria a utilização de outro solvente para a realização dos ensaios (MADDEN; MADDEN; HUNTER, 2001). Com isso seria possível estabelecer os movimentos do polipirrol em potenciais superiores aos limites da estabilidade da água (SHAHINPOOR; KIM, 2001).

Deve ficar claro que atuadores baseados em IPMC e Polipirrol são tecnologias que se sustentam em classes de materiais distintos, sendo todos pertencentes ao grupo de polímeros eletroativos (EAPs), e por esse motivo não é fácil estabelecer grandes diferenças entre esses dois tipos de atuadores.

Um fato interessante que os diferencia é o no valor associado à produção destas duas tecnologias, na qual é possível dizer que devido à utilização de membrana polimérica especial e de metais nobres de alto valor de mercado faz o IPMC apresentar valores bem elevados em relação ao músculo artificial de polipirrol. A comprovação deste fato está no polipirrol produzido neste trabalho, o qual apresentou baixo custo em sua síntese, visto que a única matéria-prima com preço elevado foi o pirrol. Porém, o volume gasto na produção de cada amostra de atuador foi extremamente baixo (aproximadamente 85 microlitros), fato que motivou sua escolha para a realização desta Dissertação de Mestrado.

Com relação ao baixo custo comentado anteriormente, é interessante ressaltar que o sistema de acionamento utilizado neste estudo (potenciostato) pode ser substituído por uma simples fonte de corrente. Logicamente, deve ser ressaltado que esta substituição tem o objetivo de apenas mostrar o fácil acionamento deste atuador e não desconsiderar a importância na aquisição de dados que o potenciostato utilizado promoveu. Para isso, foi montado uma simples fonte de corrente baseada no circuito integrado LM317, na qual a saída de alimentação foi adicionada a uma chave que possibilitava a inversão do sentido da corrente que estimula o atuador. A Figura 58 mostra o esquemático do circuito montado.

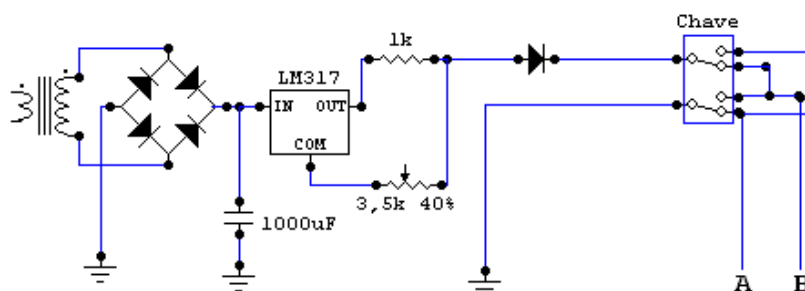


Figura 58: Esquemático do circuito de acionamento do polipirrol, A: contra-eletrodo e B: músculo artificial de Polipirrol.

Com base nos estímulos gerados pelo circuito montado (Figura 59), e com a captura e processamento das imagens obtidas da movimentação do músculo artificial de polipirrol, foi possível gerar o gráfico de inclinação pelo tempo de acionamento de dois processos de carga e dois de descarga, que podem ser observados nas Figuras 60 e 61. Com este dado foi possível mostrar que o circuito montado foi eficiente para o acionamento do atuador, e que a amplitude máxima atingida também está de acordo com os valores obtidos em outros acionamentos a densidade de corrente constante em meio ácido.

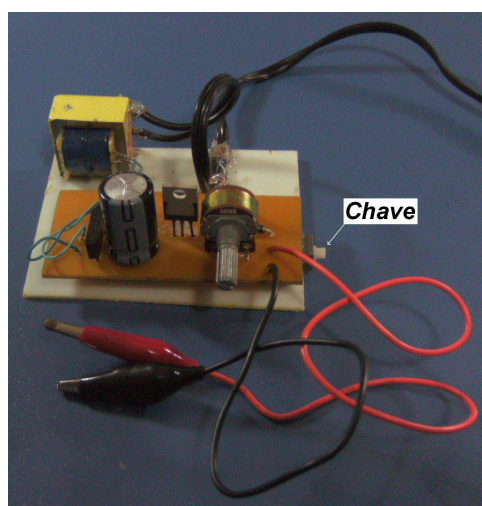


Figura 59: Foto do circuito montado para o acionamento do polipirrol.

Comparando os dados obtidos entre o Potenciostato e a fonte de corrente baseada no LM317, para os processos de carga e descarga em meio ácido, a primeira diferença observada foi no perfil entre os gráficos gerados, pois os relacionados com o Potenciostato apresentaram um aspecto linear para algumas densidades de corrente usadas. Deve ser ressaltado que o Potenciostato possui mecanismos de ajuste interno, de forma que a

densidade de corrente aplicada ao polipirrol seja realmente a mesma do início ao final do processo de acionamento, mesmo que ocorram variações de resistência elétrica do material nele conectado. Já a fonte de corrente montada foi estabelecida para acionar uma carga com características ôhmicas, comportamento não observado para os atuadores de polipirrol. O comportamento não ôhmico do atuador de polipirrol pode ser justificado pela entrada e saída de portadores de carga de sua matriz formadora, fato que modifica constantemente sua condutividade elétrica.

Os valores de densidade de corrente para o acionamento com a fonte de corrente foram ajustados de forma a não ultrapassarem $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ ao longo de todo experimento, pois este valor promoveu um comportamento indesejado nos acionamentos de carga e descarga em meio ácido quando foi usado no Potenciostato. No início dos ensaios eram esperadas pequenas alterações nos valores de corrente no decorrer do acionamento, devido às propriedades elétricas da carga (polipirrol) e à não idealidade da fonte, fato este confirmado. Com relação aos processos de carga, os valores de densidade de corrente inicial e final do processo foram de $1,64 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $1,35 \text{ mA.cm}^{-2}$, respectivamente. E para a descarga foram de $1,64 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $1,55 \text{ mA.cm}^{-2}$, no início e final, respectivamente. Portanto, houve variações nos valores de corrente, porém pouco significativas.

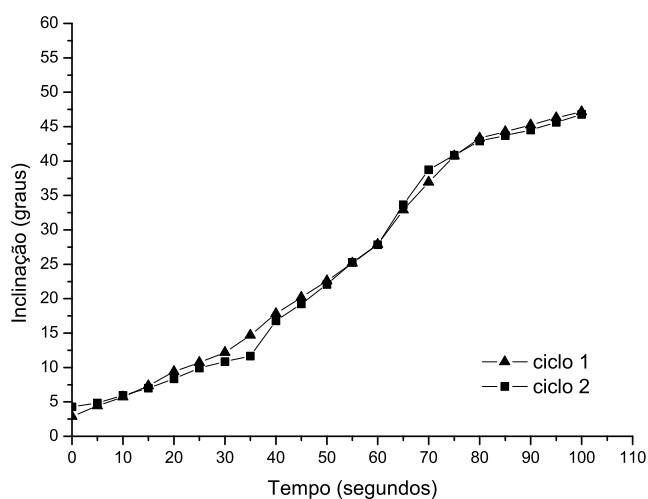


Figura 60: Gráfico de carga do polipirrol, acionado pela fonte de corrente baseada no LM317.

Com relação à resistência mecânica dos atuadores aqui estudados, não há dúvidas que o IPMC apresenta larga vantagem em relação ao polipirrol, já que o atuador aqui produzido apresentou espessura aproximada de 14 micrometros (com massa de 5,7 mg), valor calculado com base em dados empíricos encontrados na literatura (MAW; SMELA;

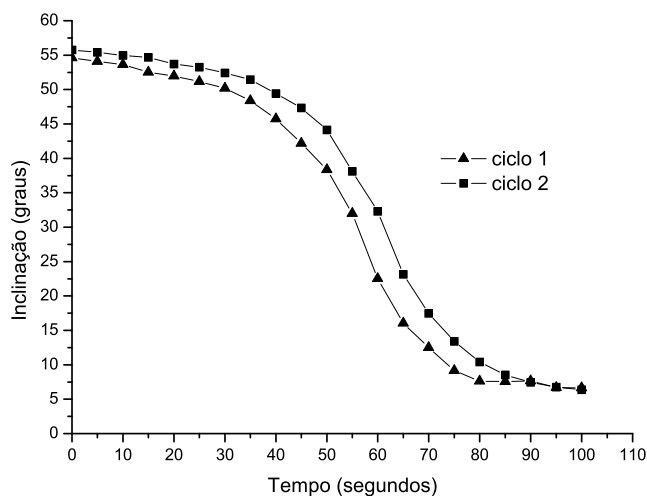


Figura 61: Gráfico de descarga do polipirrol, acionado pela fonte de corrente baseada no LM317.

STEIN, 2005). Portanto, o mesmo consistiu em uma camada muito fina do material, porém, dentro da média obtida em outros estudos (MAW; SMELA; STEIN, 2005; RYU et al., 2005; WU et al., 2006). Além da baixa espessura do filme formado, outro fator prejudicial à manipulação do atuador foi sua baixa elasticidade, fato que comprometeu a realização dos ensaios mecânicos. A resolução deste problema, ou seja, a melhoria das características mecânicas do polipirrol, está relacionada com a utilização de substâncias adicionadas às fibras do polipirrol, com o objetivo de conferir uma melhor elasticidade ao produto final, alterações essas não implementadas neste trabalho. É interessante ressaltar que na literatura há trabalhos que já realizaram alterações na composição do polipirrol de forma a melhorar suas características mecânicas (MAW; SMELA; STEIN, 2005).

Para otimizar as propriedades mecânicas do polipirrol, de forma a conferir uma maior resistência ao atuador, também é possível utilizar o polipirrol associado com outros polímeros que conferem maior rigidez ao conjunto. A montagem do sistema seria em disposição de camadas, na qual uma camada de um outro polímero seria usada como suporte, sendo o polipirrol depositado em suas faces. A Figura 62 mostra um esquema de funcionamento desse dispositivo (ALICI; HUYNH, 2007). Nele é possível verificar que foi depositado o polipirrol em ambas as faces do polímero suporte, fato que possibilitou o sistema ter acionamento de forma direta (ALICI; HUYNH, 2007), ou seja, sem necessidade da utilização de um contra-eletródo, como os de grafite utilizados neste trabalho. Isto é necessário, pois para polarização as faces de polipirrol são utilizadas como eletrodos de trabalho e contra-eletródo. Neste caso, não seria necessária a utilização de um eletródo de referência,

pois também é possível o acionamento em via seca, como o realizado no IPMC. Porém, é interessante ressaltar que a utilização de polímeros suporte, como o Poli (Fluoreto de Vinilideno) ou PVDF, impõe uma maior resistência mecânica ao movimento do polipirrol, sendo este um fato que atrapalharia o estudo da capacidade de movimentação do polímero, e por isso a construção deste tipo de dispositivo não foi tomada como objetivo deste trabalho.

A construção de um dispositivo dessa natureza tornaria possível o acionamento do polipirrol sem utilização de soluções, como o meio aquoso aqui usado, o que o faria semelhante ao acionamento dos IPMCs. Logicamente, esse atuador teria um valor final bem superior ao atual, pois seria necessária a utilização de um metal nobre (como ouro ou platina) para revestir o polímero suporte, de forma a deixá-lo condutor e capaz de aceitar a deposição do polipirrol em sua superfície (ALICI; HUYNH, 2007; ALICI; MUI; COOK, 2006; RYU et al., 2005; HUTCHISON et al., 2000).

Outra particularidade dos dispositivos é que o polímero suporte deve possuir a capacidade de absorver uma grande quantidade de agente portadores de carga (cátions lítio, por exemplo), pois o movimento do polipirrol é dependente dessas espécies. Portanto, além de dar consistência ao atuador, o polímero suporte deve agir como banco de portadores de carga como o meio aquoso aqui usado (SANSINENA et al., 1997).

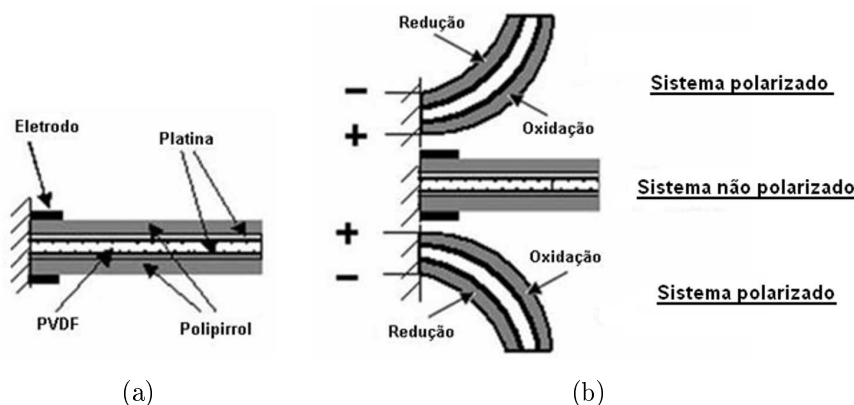


Figura 62: Dispositivo que associa o polipirrol com um polímero de suporte (PVDF), de forma a conferir maior resistência ao atuador. (a) Montagem do dispositivo; (b) Acionamento do atuador. Adaptado de (ALICI; HUYNH, 2007).

A escolha da espécie de melhor desempenho com relação à força e deslocamento do IPMC foi realizada nos estudos de Shahinpoor e Kim (2004), no qual foram comparadas as propriedades de acionamento em relação à força obtida com a utilização dos cátions sódio (Na), hidrogênio (H) e lítio (Li). As conclusões deste trabalho foram que o atuador contendo cátions lítio mostrou características superiores aos demais cátions utilizados

(SHAHINPOOR; KIM, 2004). Esse fato também é observado para os acionamentos do polipirrol, como já comentado no capítulo anterior. Da mesma forma que no polipirrol, a justificativa para o melhor desempenho do acionamento com o lítio é o baixo volume deste cátion, fato que possibilita a adesão de uma grande quantidade de moléculas de água ao seu redor. Com isso, o volume final (lítio + moléculas de água) é superior em relação aos outros cátions. Assim, o processo de movimentação do lítio no interior do IPMC é acompanhado de uma grande variação volumétrica, o que justifica a observação de uma maior força para esse atuador.

A análise de força do atuador baseado em polipirrol foi melhor estudada em (CAREEM et al., 2004), que o depositou sobre as superfícies do polímero denominado PI (do inglês Polyimide), com películas de ouro em ambas as faces, na espessura de 250 angstroms. Em seguida foi realizada a deposição do filme de polipirrol sobre o polímero suporte comentado. Deste modo foi possível acionar o atuador em via seca o que possibilitou as medidas de força do mesmo, por sensores de alta sensibilidade. Os dados de força obtidos com filmes polímeros de polipirrol, também dopados com DBSS, mostraram a superioridade dos acionamentos utilizando o cátion lítio como agente responsável da variação volumétrica do polipirrol (CAREEM et al., 2004).

Deve ser ressaltado que as condições de síntese do polipirrol feitas neste trabalho foram particularizadas para o estudo de suas propriedades eletromecânicas em futuras aplicações como atuadores em próteses de membros superiores. Por isso foram focalizadas condições de produção de baixo custo, de forma a possibilitar o estudo das características apenas do polipirrol com o mínimo de interferências possíveis. Mesmo assim, interferências como amortecimento devido à viscosidade da água ao movimento do polipirrol foi um fator que não se conseguiu alterar nesta Dissertação de Mestrado.

4.3 Aplicações biomédicas dos IPMC e do polipirrol

Os EAPs estão atraindo grande interesse em aplicações biomédicas, devido às suas características como baixo peso, não apresentação de ruídos acústicos e elétricos em sua operação, dentre outras vantagens. Com relação às aplicações possíveis para esse tipo de materiais, é interessante destacar algumas propostas da literatura, como a possibilidade de utilização dos IPMCs em estimuladores cardíacos, tendo como vantagem desta tecnologia a possibilidade de um contato mais suave em regiões fundamentais do funcionamento do coração humano (SHAHINPOOR; KIM, 2004). Esta idéia de aplicação dos IPMCs

como atuadores em um estimulador cardíaco está sendo desenvolvida no *Artificial Muscle Research Institute* (AMRI), Instituto pertencente à *School of Engineering and School of Medicine* da Universidade do Novo Mexico (USA).

Ainda com relação ao AMRI, é possível destacar a possibilidade da utilização dos IPMCs no auxílio motor de pessoas com articulações ósseas defeituosas. Uma idéia de como seria utilizado este atuador para essa finalidade pode ser observada na Figura 63 (a). Na Figura 63 (b) é possível verificar a utilização dos atuadores de IPMC como agentes de movimentação de junções dos dedos de uma estrutura plástica óssea de uma mão humana, sendo esta uma proposta para sua utilização na construção de próteses de membros superiores (SHAHINPOOR; KIM, 2004; LEE et al., 2006).

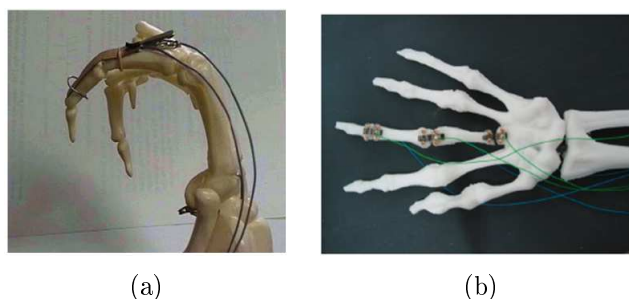


Figura 63: Utilização de EAPs para movimentação de articulações ósseas. (a) Articulação óssea defeituosa (SHAHINPOOR; KIM, 2004); (b) IPMC para movimentação das articulações dos dedos de uma mão não defeituosa (LEE et al., 2006).

Com relação aos atuadores de polipirrol, há grande interesse em sua utilização, por ser um material de baixo peso que apresenta uma grande força de atuação, sendo destacada na literatura a possibilidade deste atuador superar a força do músculo humano em até dez vezes (HARA et al., 2005). Devido a essas características, combinadas com o seu baixo custo e à não manifestação de ruído e fácil produção, alguns centros de pesquisas estão buscando aperfeiçoar as propriedades deste material para as diversas aplicações possíveis. Como exemplo, há a empresa japonesa EAMEX que também especula a utilização do polipirrol para a movimentação das articulações dos dedos da mão, já tendo sido produzido um protótipo simples, cujo acionamento foi totalmente realizado em meio aquoso.

Há também trabalhos desenvolvidos pela empresa MICROMUSCLE, que se destaca pelas pesquisas de acionamento em sistemas contendo sangue ao invés de água, o que tornará possível produzir medicamentos com ações inteligentes, ou seja, capazes de liberarem fármacos em locais específicos de certas enfermidades. Outra idéia interessante de aplicação para essa tecnologia é a utilização em sondas para realização de exames internos no corpo humano, como em cateterismo (MICROMUSCLE, 2008), sendo este um tipo de

aplicação de grande importância, pois daria maior mobilidade à sonda para atingir o local de interesse a ser examinado. A Figura 64 mostra um protótipo deste tipo de sonda, contendo um atuador de polipirrol em sua extremidade, o qual se desvia em uma bifurcação em um ambiente semelhante a uma artéria.

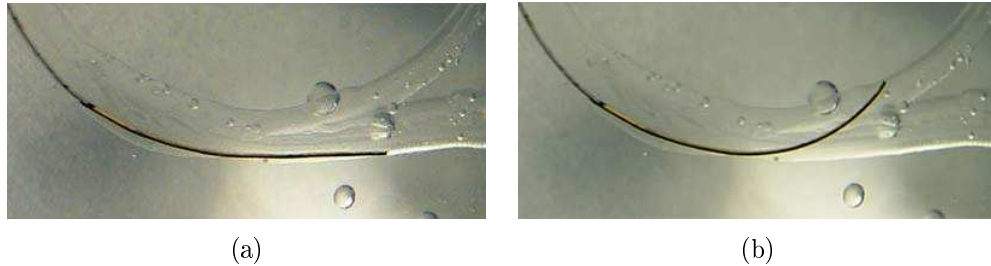


Figura 64: Protótipo de uma sonda contendo atuador de polipirrol em sua extremidade: (a) na direção normal ; (b) mudando de direção (MICROMUSCLE, 2008).

5 *Conclusões*

Neste trabalho foi produzido e testado um músculo artificial de natureza polimérica, visando aplicações em próteses de membro superior, mais precisamente como atuador das junções terminais de uma prótese de mão. O material consistiu em um polímero com capacidade de variação volumétrica quando estimulado eletricamente em meio especialmente preparado. O polímero utilizado com esta finalidade recebe a denominação científica de polipirrol e foi sintetizado dentro de condições particulares, de forma a apresentar as características necessárias ao tipo de estudo realizado.

As características buscadas para o atuador desenvolvido foram baixo custo, baixo ruído acústico em sua operação e capacidade de realização do movimento angular com amplitude igual ou superior à amplitude IFD, ou seja, com amplitude suficiente para que a junção interfalangiana distal tenha uma movimentação funcional para as atividades do cotidiano de um ser humano.

Com relação aos ruídos acústicos, é interessante ressaltar que este é um fator de rejeição por usuários de próteses, já que a manifestação desse tipo de ruído implica na não utilização destes mecanismos em meios sociais. Portanto, a utilização de atuadores que não manifestem qualquer tipo de ruído acústico promoveria a redução deste fator e provocaria um grande avanço na construção de sistemas capazes de imitar os movimentos humanos com maior fidelidade.

No estudo realizado, a aquisição de dados de caracterização eletromecânica do polipirrol foi realizada com um Potenciostato da empresa MicroQuímica LTDA, no qual foram realizadas diversas etapas desta investigação. Este equipamento gerou os parâmetros necessários para a escolha das condições de síntese do polipirrol, além de proporcionar a avaliação do comportamento elétrico do mesmo quando este era estimulado eletricamente. Técnicas experimentais de química e ciências dos materiais, em conjunto com processamento de imagens digitais (mais precisamente, segmentação de imagem), foram as ferramentas utilizadas neste trabalho para estudo das propriedades do polipirrol, fato

que comprova a necessidade da integração de diferentes ciências para a resolução dos problemas na área de robótica de reabilitação.

Com relação aos testes a que o músculo artificial de polipirrol foi submetido, estes foram divididos em acionamento a potencial elétrico constante e a densidade de corrente constante. As duas modalidades de acionamento utilizadas foram realizadas em dois diferentes meios contendo água e perclorato de lítio, tendo como diferença sua acidez, sendo uma alcalina e outra ácida. Em um primeiro momento foi desejada a característica neutra para a realização dos testes, mas, devido às propriedades do sal usado no acionamento, houve a necessidade do estudo ser efetuado nestas duas condições.

Em todos os acionamentos realizados, seja de carga ou descarga nos diferentes meios e modalidades de acionamento, o atuador de polipirrol mostrou-se eficiente para o tipo de aplicação desejada, sendo ultrapassado, em todos os casos, o limite mínimo estabelecido para a movimentação eficiente em uma prótese de mão, ou seja, amplitude de 40° . Deve ser ressaltado que em alguns casos o comportamento da inclinação registrada versus tempo de acionamento mostrou-se linear, fato que favorece o controle de posição quando o mesmo for utilizado em protótipos de próteses de membro superior. Também foi observado que em algumas situações a amplitude máxima atingida com o atuador de polipirrol superou o dobro do valor tomado como limite mínimo (amplitude IFD de 40°).

Nos experimentos realizados, as amplitudes máximas atingidas nos processos de carga, independente do meio e modalidade de acionamento, sempre foram superiores aos valores obtidos com relação aos de descarga, exceto nos acionamentos realizados com a fonte de corrente baseada no CI LM317, no qual a carga e a descarga apresentaram valores de 45° e 50° , respectivamente. Este fato comprova o caráter quase reversível entre os processos de carga e descarga do músculo artificial de polipirrol. Esta característica do polipirrol não pode ser considerada como ponto negativo deste material, visto que a compensação de carga que entra ou sai da estrutura do polímero pode ser feita com o aumento da corrente ou tempo envolvidos no processo.

Com relação aos comentários anteriores, deve ser ressaltado que os acionamentos realizados em ácido apresentaram uma maior eficiência energética em relação aos respectivos experimentos em meio alcalino. O acionamento a densidade de corrente constante em meio ácido foi considerado como o melhor realizado neste trabalho, devido à superação do limite estabelecido, aos baixos valores de corrente consumidos e ao comportamento linear entre a inclinação e o tempo de acionamento para os processos de carga e descarga promovidos. A desvantagem observada para este acionamento consiste no baixo valor de

amplitude obtido nesta modalidade de acionamento, em relação aos realizados nas outras condições.

Os acionamentos a potencial elétrico constante apresentaram os maiores valores de amplitudes obtidos em todo o trabalho, porém se mostraram menos lineares que os realizados na densidade de corrente constante em meio ácido. Com relação à eficiência energética, os acionamentos a potencial elétrico foram menos interessantes. Uma justificativa para este fato é que o potencial utilizado nos acionamentos foi superior ao valor que inicia os processos de eletrólise da água. Este fato foi comprovado com o surgimento de bolhas na interfaces entre o polipirrol e o meio de acionamento, e também nos gráficos de densidade de corrente obtidos.

A movimentação em dois sentidos do músculo artificial de polipirrol mostrou uma importante característica eletromecânica deste material, já que o equivalente humano não apresenta este tipo de capacidade, sendo observados dois conjuntos musculares para a realização do movimento completo (nos dois sentidos) de uma junção terminal da mão.

O atuador produzido neste trabalho foi submetido a ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, o qual comprovou o seu comportamento capacitivo e resistivo, o qual é baseado em um modelo da literatura. Foi possível, com base nos dados obtidos, comprovar a validade deste modelo, o que possibilitou estimar os elementos formadores de um circuito equivalente ao músculo artificial de polipirrol.

Com relação ao número de ciclos de vida útil do atuador aqui produzido, não foram realizados testes conclusivos sobre estas características. Porém, há na literatura estudos que indicam que o número máximo de ciclos é próximo a 800 mil.

O desenvolvimento desta tecnologia mostra um caminho viável à construção de novos atuadores para outras finalidades, além da robótica de reabilitação, como a área biomédica, brinquedos e outras tecnologias que necessitam de sistemas com movimentos lentos e suaves.

Comparando as duas tecnologias estudadas neste trabalho, foi possível verificar que o IPMC, devido à sua composição e materiais necessários para sua fabricação, apresenta um custo elevado em relação ao atuador de polipirrol desenvolvido neste trabalho, o qual apresentou a vantagem de ser gerado com materiais relativamente baratos em relação aos utilizados no IPMC.

A grande vantagem observada no IPMC foi a possibilidade de ser acionado em via seca, ou seja, a não necessidade de sua imersão em um meio contendo água (ou outro

solvente apropriado) para que seja observado seu movimento. Porém, deve ser ressaltado que há uma forte dependência entre o nível de hidratação e o deslocamento obtido com o IPMC. Com base neste fato, é possível dizer que as características eletromecânicas, tanto do polipirrol quanto do IPMC, dependem da quantidade de água neles presente. Comparando com o músculo humano, os resultados são similares, pois este depende de uma mistura líquida, o sangue, que tem como solvente a água.

Todas estas limitações observadas no sistema desenvolvido abrem novos espaços a trabalhos futuros que visem o aprimoramento desta tecnologia. Alguns dos possíveis trabalhos a serem desenvolvidos são:

- Realização de teste de força. Deste modo seria possível comparar a força do músculo artificial de polipirrol com as fibras musculares humanas;
- Criação de um modelo matemático que descreva o comportamento eletromecânico do músculo artificial;
- Construção de um atuador polimérico utilizando uma mola metálica como suporte. Com isso, o polipirrol poderia ser depositado sobre este dispositivo, que promoveria a orientação do movimento do atuador em apenas uma direção, sendo este um movimento unidimensional semelhante ao músculo humano;
- Construção de um protótipo de prótese de membro superior com esta tecnologia;
- Promover alterações estruturais no polipirrol, de forma que a síntese deste material gere uma maior flexibilidade e resistência a tensões mecânicas;

Como pode ser visto, há um vasto número de possibilidades de pesquisa na área de atuadores poliméricos, também conhecidos como músculos artificiais. Estes músculos artificiais não resolvem todos os problemas relacionados a rejeições das próteses atualmente comercializadas, mas servem como ponto de partida a tantos outros trabalhos que venham a contribuir para o desenvolvimento de uma tecnologia completa para solucionar esse importante problema.

Finalmente, vale ressaltar que, como fruto deste trabalho, foi publicado e apresentado o artigo denominado "Músculos Artificiais Aplicados à Robótica de Reabilitação" no XVII Congresso Brasileiro de Automática (CBA2008), o qual mostra alguns dos vários resultados obtidos nesta Dissertação de Mestrado.

Referências

- ALICI, G.; HUYNH, N. N. Performance quantification of conducting polymer actuators for real applications: A microgripping system. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, n. 12, p. 73–84, 2007.
- ALICI, G.; MUI, B.; COOK, C. Bending modeling and its experimental verification for conducting polymer actuators dedicated to manipulation applications. *Sensors and Actuators*, n. 126, p. 396–404, 2006.
- BACCAN, N. et al. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3°. ed. [S.l.]: Edgard Blücher LTDA, 2002.
- BELLO, M. E. R. B. *Obtenção e caracterização eletroquímica do compósito polipirrol/cobalto*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, 2002.
- BOCCOLINI, F. *Reabilitação: Amputado - Amputações - Próteses*. [S.l.]: Robe Livraria e Editora, 1990.
- CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. [S.l.]: Artliber, 2002.
- CAREEM, M. A. et al. Dependence of force produced by polypyrrole-based artificial muscles on ionic species involved. *Solid State Ionics*, n. 175, p. 725–728, 2004.
- CARVALHO, G. L. *Proposta de um Método de Projeto de Prótese de Membros Superiores com a Utilização de Engenharia e Análise do Valor*. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo, 2004.
- CASCÃO JR., C. A. *Prótese mecânica para reabilitação robótica*. Dissertação (Mestrado) — Engenharia Mecatrônica da Universidade de Brasília, 2005.
- CHASE, R. A. *Atlas of Hand Surgery*. London: W. B. Saunders Company, 1973.
- CHOE, K.; KIM, K. J. Polyacrylonitrile linear actuators: Chemomechanical and electro-chemomechanical properties. *Sensors and Actuators A*, n. 126, p. 165–172, 2006.
- CRUZ, M. M. C.; COSTA, J. A. F.; NETO, A. D. D. Uma aplicação de segmentação de imagens usando operadores morfológicos. In: (SBMAC), S. B. de Matemática Aplicada e C. (Ed.). *XXVIII CNMAC - Congresso nacional de matemática aplicada e computacional*. [S.l.: s.n.], 2005.
- CRUZ, T. G. S. Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: Microscopia de força atômica e voltametria cíclica. *Revista dos pós-graduandos em Física da Unicamp - Revista Physicae*, p. 29– 36, 2000.

- CUNHA, F. L. *Obtenção e Uso dos Acoplamentos Cinemáticos Interfalangianos e Interdigitais no Projeto de Próteses Antropomórficas para Membros Superiores*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 1999.
- CUNHA, F. L. *Mão de São Carlos, uma Prótese Multifunção para Membros Superiores. Um Estudo dos Mecanismos, Atuadores e Sensores*. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- DE PAOLI, M. A. Plásticos inteligentes. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Edição especial, 2001.
- EAMEX CORPORATION. *Film Type Actuators*. [S.l.], 2007. Disponível em: <<http://www.eamex.co.jp>>.
- ENVIRONMENTAL ROBOTS. *Artificial Muscle Science Kit*. <http://www.environmental-robots.com>, 2005.
- FAEZ, R. et al. Polímeros condutores - atualidades em química. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 13–18, 2000.
- FRUTOS, F. J. G.; OTERO, T. F.; ROMERO, A. J. F. Structural reorganization of the ppy/dba films caused by the reduction branch of potentiodynamic polymerization. *Electrochimica Acta*, p. 3621–3629, 2007.
- GIRAUDET, G. *Iniciação à Aparelhagem dos Deficientes Físicos*. São Paulo: Organização Andrei Editora, 1978.
- GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. *Química Nova*, v. 22, n. 3, 1999.
- GONZALEZ, R. C.; WINTZ, P. *Digital Image Processing*. 2°. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 1987.
- GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. *Digital Image Processing*. 2nd. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2002.
- GREEF, R. et al. *Instrumental Methods In Electrochemistry*. [S.l.]: Ellis Horwood, 1985.
- GREGORY-DEAN, A. Amputations: Statistic and trends. *Annals of the Royal College of Surgeons of England*, v. 73, p. 137–142, 1991.
- GRELA, J. J. A osmose reversa de dupla passagem e o mercado farmacêutico. *Revista Meio Filtrante On-Line*, v. 8, 2004.
- HALL, C. M.; BRODY, L. T. *Exercício terapêutico na busca da função*. 1. ed. Rio de Janeiro, Brasil: Editora Guanabara Koogan, 2001.
- HALL, S. J. *Biomecânica Básica*. [S.l.]: Guanabara Koogan, 1993.
- HARA, S. et al. Free-standing polypyrrole actuators with response rate of $10\%.s^{-1}$. *Synthetic Metals*, n. 149, p. 199–201, 2005.

- HARA, S. et al. Tris (trifluoromethylsulfonyl) methide - doped polypyrrole as a conducting polymer actuator with large electrochemical strain. *Synthetic Metals*, n. 156, p. 351–355, 2006.
- HARRIS, C. D. *Análise química qualitativa*. 6°. ed. [S.l.]: LTC, 2005.
- HE, X.; SHI, G. Electrochemical actuator based on monolithic polypyrrole – TiO_2 nanoparticle composite film. *Sensors and Actuators B*, n. 115, p. 488–493, 2006.
- HUTCHISON, A. S. et al. Development of polypyrrole-based electromechanical actuators. *Synthetic Metals*, n. 113, p. 121–127, 2000.
- KASSAB, A. Amenizando transtornos: Engenharia Mecânica da Unicamp apresenta projetos de próteses para facilitar a vida de 2,5 milhões de mutilados brasileiros. *Jornal da Unicamp*, n. 161, Setembro 2001.
- KIM, K. J.; TADOKORO, S. *Electroactive Polymers for Robotic Applications - Artificial Muscles and Sensors*. [S.l.]: Springer-Verlag London, 2007.
- KO, J. M. et al. Electrochemical properties of dodecylsulfate-doped polypyrrole films in aqueous solution containing nh_4cl and $zncl_2$. *Synthetic Metals*, v. 64, p. 9–15, 1994.
- KOTTKE, F. J.; STILLWELL, G. K.; LEHMANN, J. F. *Krusen: Tratado de Medicina Física e Reabilitação*. São Paulo, Brasil: Editora Manole, 1984.
- LEE, S. J. et al. A new fabrication method for ipmc actuators and application to artificial fingers. *Smart Materials and Structures*, n. 15, p. 1217–1224, 2006.
- MADDEN, J. D. W.; MADDEN, P. G. A.; HUNTER, I. W. Polypyrrole actuators: modeling and performance. *SPIE 8th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials*, 2001.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química Um Curso Universitário*. Tradução da 4° edição americana. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.
- MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, v. 23, 2000.
- MAW, S.; SMELA, E.; STEIN, K. Y. R. B. Effects of monomer and electrolyte concentrations on actuation of ppy(dbs) bilayers. *Synthetic Metals*, n. 155, p. 18–26, 2005.
- MAW, S. et al. The effects of varying deposition current density on bending behaviour in ppy(dbs)-actuated bending beams. *Sensors and Actuators A*, n. 89, p. 175–184, 2001.
- MAZZONE, A.; ZHANG, R.; KUNZ, A. Novel actuators for haptic displays based on electroactive polymers. In: *VRST '03: Proceedings of the ACM symposium on Virtual reality software and technology*. New York, NY, USA: ACM, 2003. p. 196–204. ISBN 1-58113-569-6.
- MICROMUSCLE. *Vascular Applications*. [S.l.], 2008. Disponível em: <<http://www.micromuscle.com/applications/vascular/>>.

- MICROQUÍMICA. *Equipamentos para laboratório. Produtos: especificações do potenciostato*. [S.l.], 2008. Disponível em: <<http://www.microquimica.com.br/produto5.html>>.
- NANOTECHNOLOGY GROUP. *Piezoelectric Motors*. [S.l.], 2001. Disponível em: <<http://www.cranfield.ac.uk/sims/materials/nanotech/piezoelectric.html>>.
- OLED-TV DISPLAY/MONITOR TECHNOLOGY NEWS. *OLED-Television*. [S.l.], 2008. Disponível em: <<http://www.oled-display.net/oled-television>>.
- OLIVEIRA, S. C. de; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. de C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, n. 1, 2000.
- ONODA, M.; SHONAKA, H.; TADA, K. Bending behaviour of polypyrrole films with anisotropy for artificial muscles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, n. 39, p. 2596–2599, 2006.
- OTERO, T.; CORTES, M. T.; BOYANO, I. Molar enthalpy of the polypyrrole electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 562, p. 161–165, 2004.
- OTERO, T.; CORTÉS, M. T. A sensing muscle. *Sensors and Actuators*, n. 96, p. 152–156, 2003.
- OTERO, T. F.; BROSCART, M. Polypyrrole artificial muscles: a new rhombic element. construction and electrochemichanical characterization. *Applied Electrochemistry*, v. 36, n. 2, p. 205–214, 2006.
- OTERO, T. F.; CASCALES, J. J. L.; ARENAS, V. Mechanical characterization of free-standing polypyrrole film. *Materials Science & Engineering C*, n. 27, p. 18–22, 2007.
- OUYANG, J.; LI, Y. Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of as-prepared polypyrrole films. *Polymer*, v. 38, n. 8, p. 1971–1976, 1997.
- PONS, J. L. High torque ultrasonic motors for hand prosthetics: Current status and trends. In: *Actuator 2000*. Bremen, Germany: 7th International Conference on New Actuators, 2002. p. 285–288.
- PORFÍRIO, R. S. *Estudo Analítico do mecanismo Dinâmico de uma Prótese de mão: Representação pelo Modelo de um Dedo*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Elétrica - Engenharia Biomédica, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- PRIOR, S. D.; WARNER, P. R. A review of world rehabilitation robotic research. *I.E.E. Colloquium on High-Tech Help for the Handicapped*, p. 1–3, 1990.
- ROBINSON JR, W. J. *Charge Control of Ionic Polymers*. Dissertação (Mestrado) — Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2005.
- ROULT, S. N. Lightweight prosthesis for bilateral below-elbow amputees. *Prosthetics and Orthotics International*, v. 17, p. 126–129, August 1993.
- RYU, J. et al. Design and fabrication of a largely deformable sensorized polymer actuator. *Biosensors and Bioelectronics*, n. 21, p. 822–826, 2005.

- SADKI, S. et al. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, n. 29, p. 283–293, 2000.
- SAKAMOTO, M. Y. A myoelectric hand prosthesis driven by polymers. In: *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering*. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.], 1994.
- SANSINENA, J. M. et al. A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid polymeric electrolyte working in air. *Chemical Communications*, p. 2217–2218, 1997.
- SCHREYER, H. B. et al. Electrical activation of artificial muscles containing polyacrylonitrile gel fibers. *Biomacromolecules*, n. 1, p. 642–647, 2000.
- SHAHINPOOR, M.; KIM, K. J. Ionic polymer-metal composites: I. fundamentals. *Smart Materials and Structures*, n. 10, p. 819–833, 2001.
- SHAHINPOOR, M.; KIM, K. J. Ionic polymer-metal composites: II. manufacturing techniques. *Smart Materials and Structures*, n. 12, p. 65–79, 2003.
- SHAHINPOOR, M.; KIM, K. J. Ionic polymer-metal composites: III. modeling and simulation as biomimetic sensors, actuators, transducers, and artificial muscles. *Smart Materials and Structures*, n. 13, p. 1362–1388, 2004.
- SHIRAKAWA, H. et al. *Journal of the Chemical Society. Chem. Commun.*, p. 578, 1977.
- SILVA, A. C. *Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose*. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, 2002.
- SILVA, A. P. *Redução eletroquímica homogênea de substratos orgânicos utilizando íons e complexos de metais de transição*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Química Fundamental, Recife - PE, Brasil, 2004.
- SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de química analítica*. Tradução da 8ª edição norte-americana. [S.l.]: Thomson Learning LTDA., 2006.
- SONG, H. K.; PALMORE, G. T. R. Redox-active polypyrrole: Toward polymer-based batteries. *Advanced Materials*, v. 18, n. 13, p. 1764 – 1768, April 2006.
- THE MATHWORKS, INC. *MATLAB and Simulink for Technical Computing*. [S.l.], 2002. Version 6.5.
- TINI ALLOY COMPANY. *Introduction to Shape Memory Alloys*. [S.l.], 2001. Disponível em: <<http://www.sma-mems.com/intro.html>>.
- TUBIANA, R. *The Hand*. New York: W. B. Saunders Publishers, 1981.
- VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais*. 4. ed. [S.l.]: Campus, 1994.
- WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1º. ed. [S.l.]: editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- WU, Y. et al. Fast trilayer polypyrrole bending actuators for high speed applications. *Synthetic Metals*, n. 156, p. 1017–1022, 2006.