INFLUÊNCIA DO GRAU DE HIDRATAÇÃO NAS PROPRIEDADE SENSORIAIS E ELETROMECÂNICAS DOS COMPÓSITOS ELETROATIVOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E METAL (IPMC)

SANTOS, G.E.(1); NOVAES, A.L.(1); NOGUEIRA, C.A.J.(1); MANDAI, I.H.R.(1); SCURACCHIO, C.H.(2); HIRANO, L.A.(1); (1) UNIFAL-MG; (2) UFSCar; Rodovia José Aurélio Vilela, BR 267, Km 533, 11999 - Cidade Universitária, Poços de Caldas - MG, 37715-400 <u>esportegustavo@gmail.com</u>

Resumo

Os compósitos eletroativos de polímero ionomérico e metal (IPMC), são materiais compostos por uma membrana polimérica de Nafion[®] entre eletrodos de platina. O IPMC converte estímulos mecânicos em respostas elétricas podendo ser utilizado como sensor de deformação. Em concordância com alguns artigos, este trabalho mostra que este comportamento eletromecânico é influenciado pelo grau de hidratação. O objetivo principal deste trabalho foi quantificar a influência do grau de hidratação nas propriedades do IPMC. Portanto, construiu-se um módulo para monitorar e coletar os sinais gerados pelo IPMC. As amostras, condicionadas em atmosfera com U.R de 90%, geraram potenciais elétricos mínimos e máximos de -0,49 \pm 0,05 e 0,43 \pm 0,06 μ V, respectivamente, para deformação de 90° com taxa de 0,5%ms. Entretanto para atmosfera com U.R de 20% os picos produzidas foram de -0,14 \pm 0,02 μ V, indicando que a resposta eletromecânica depende do grau de hidratação do IPMC.

Palavras-chave: IPMC, sensor de deformação, grau de hidratação.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos eletromecânicos de polímero ionomérico e metal, ou IPMC do inglês *lonomeric Polymer Metal Composites,* são materiais que têm a capacidade de gerar um sinal elétrico em resposta à um estímulo mecânico^(1,2). Usualmente, os IPMCs são compostos por uma membrana polimérica flexível com elevada

condutividade iônica entre eletrodos depositados a partir da redução de seu sal precursor. Neste trabalho foram adotados os IPMCs compostos por uma fase polimérica de Nafion® e eletrodos de platina.

Quando uma amostra de IPMC é deformada, esta produz um pico de tensão elétrica seguida de uma oscilação decrescente até atingir um valor de equilíbrio ⁽³⁾. Segundo BONOMO, C. et al (2003), ao expandir uma face e comprimir a outra, devido ao movimento de dobramento, os cátions presentes no interior da membrana de Nafion se locomovem em direção à face expandida. Um desequilíbrio na quantidade de cargas positivas em contato com os eletrodos gera uma diferença de potencial, produzindo um sinal elétrico que pode ser observado entre os eletrodos do IPMC ⁽⁴⁾.

De acordo com ZHU et al. (2016), as respostas eletromecânicas geradas pelo IPMC, por serem diretamente relacionadas com os movimentos dos cátions solvatados, são dependentes do grau de hidratação do compósito. O IPMC produz respostas eletromecânicas de maior intensidade quanto maior é seu grau de hidratação, e nestas condições, os cátions podem se locomover com maior facilidade, justificando a geração de potenciais elétricos mais intensos comparado aos sinais elétricos produzidos por uma amostra com baixo grau de hidratação. Portanto neste trabalho foram investigadas estas hipóteses observando o quanto os valores dos picos de tensão e dos tempos característicos em que ocorrem estas etapas variam em função do grau de hidratação e também da quantidade de deformação imposta ao IPMC.

2. METODOLOGIA

2.1 <u>Preparação das amostras</u>

As amostras de IPMC compostas por Nafion® e eletrodos de platina utilizadas foram previamente preparadas por HIRANO et al., (2011) por meio da metodologia proposta por Oguro (2005). Inicialmente, removeu-se impurezas através do tratamento da membrana polimérica com H₂O₂ 5% e solução de HCl 1 M, de forma a proporcionar maior facilidade de adsorção dos íons de Pt²⁺. A amostra, após a adsorção de Pt²⁺, pela imersão em cloreto de tetramônio-platina, foi mergulhada em um meio redutor (solução diluída de NaBH₄) à temperaturas próximas de 60°C,

iniciando o processo de redução. Durante essa etapa da produção do IPMC, os íons Pt²⁺ migram para a superfície externa da membrana e, reduzidos a Pt metálica, formam os eletrodos primários do compósito.

2.2 <u>Módulo de caracterização eletromecânica</u>

Um módulo de caracterização eletromecânica foi desenvolvido utilizando um atuador, para deformar a amostra com uma amplitude e taxa controlada, e um sistema para amplificar filtrar e coletar o sinal elétrico produzido pela amostra. Este módulo foi integrado à uma câmara equipada com um sistema de controle de umidade, tendo por finalidade a manutenção constante do grau de hidratação da amostra de IPMC durante a análise. Este módulo foi desenvolvido utilizando-se os seguintes materiais e instrumentos:

- Atuador mecânico: Um servo motor (modelo 9g SG90 e controlado por um sistema microcontrolado) foi utilizado para deformar o compósito. Por meio deste atuador foi possível controlar a velocidade e amplitude dos estímulos mecânicos.
- Amplificador e filtro de sinais: Um circuito amplificador inversor foi elaborado com o objetivo de filtrar e tornar o sinal elétrico, produzido pelo IPMC, detectável pelo osciloscópio digital. Este circuito foi desenvolvido utilizando-se um amplificador operacional (modelo OPA 251) e um conjunto de resistores e capacitores cerâmicos para amplificar o sinal em aproximadamente 8,5x10⁵ vezes.
- Câmara com controle de umidade: Composta por uma câmara vedada e compressor de ar, ela foi utilizada para manter a umidade relativa do ambiente.
- Instrumento de aquisição de dados: Um osciloscópio digital Hantek DSO 1200 foi utilizado para monitorar e coletar as respostas eletromecânicas geradas pelo IPMC.

Neste trabalho, as deformações sobre o IPMC foram realizadas com velocidade de 0,5°/ms com amplitudes de 20 a 90°, todas em relação a posição inicial da amostra. Além de variar a amplitude dos estímulos mecânicos com o intuito de verificar a influência que o grau de hidratação da amostra apresenta sobre a resposta eletromecânica do compósito, realizou-se ensaios em ambiente com atmosfera úmida (U.R. 90%) e seca (U.R. 20%). Para os experimentos em

atmosfera úmida, inicialmente hidratou-se a amostra através de sua submersão em aproximadamente 50 ml de água destilada em um béquer (de 100 ml) por um período de 4 horas. Paralelamente, utilizando-se o compressor de ar com as mangueiras devidamente instaladas, bombeou-se vapor de água para o interior da câmara de umidade, mantendo a U.R. em torno de 90%.

Os experimentos em atmosfera seca foram realizados com a amostra desidratada. Nesta etapa, foi requerido que o IPMC permanecesse no interior da câmara de umidade com a circulação de ar seco e, para isto, o procedimento iniciouse 7 horas antes de principiar-se os ensaios, de forma que o interior da câmara apresentasse U.R de 20%. Após condicionar as amostras em atmosfera úmida e seca, monitorou-se e coletou-se os resultados obtidos utilizando-se um osciloscópio para cada amplitude de deformação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As respostas eletromecânicas geradas pelo IPMC condicionado à atmosfera com umidade relativa (U.R) em 90% para deformações mecânicas com amplitudes de 20 a 90° estão apresentadas na Figura 1.



Figura 1. Resposta eletromecânica gerado pelo IPMC, condicionado à atmosfera com U.R de 90%, para deformações mecânicas de 20 à 90°. Fonte: Do autor.

Durante o intervalo de 0 e 300 ms em que o atuador permaneceu imóvel,

verificou-se que não houve a produção de sinais elétricos significativos provindos da amostra. No instante t=300ms, o atuador foi acionado e, tipicamente, as amostras responderam ao estímulo mecânico produzindo um sinal elétrico que aumentou abruptamente até atingir um pico. Em seguida, o sinal elétrico diminuiu abruptamente à valores negativos até atingir um pico negativo de tensão. Por fim, o sinal elétrico aumentou novamente atingindo o patamar inicial onde se manteve constante.

Observou-se que a intensidade dos picos e os tempos para atingir estes valores variaram significativamente em função da amplitude de deformação impostas à amostra. As relações entre a intensidade dos picos positivos e negativos e a amplitude de deformação estão descritas na Figura 2.



Figura 2. Potenciais elétricos máximos (a) e mínimos (b) gerados pela amostra de IPMC condicionada à atmosfera com U.R de 90% e hidratada. Fonte: Do autor.

A resposta eletromecânica gerada pelo material apresentou-se diretamente proporcional à amplitude da deformação realizada, aproximando-se de um crescimento ou decrescimento linear. Ao aumentar a amplitude dos estímulos mecânicos maior o espaço para os cátions de movimentarem produzindo maiores picos positivos e negativos.

O aumento abrupto da resposta elétrica pode ser explicado pelos movimentos dos cátions em direção a uma das faces do compósito causados pela deformação, possuindo comportamento semelhante a outras amostras analisadas por BONOMO et al. (2004) e ZHU et al. (2013). A inversão de potencial observada após o primeiro pico pode estar relacionada com o fenômeno de relaxação reversa. Este fenômeno é reportado na literatura como "*back relaxation*". Inicialmente, os cátions recebem uma quantidade de energia provinda da deformação superior às forças atrativas entre eles e o íon sulfonato presente na estrutura da fase polimérica. Dessa forma, os

cátions se movimentam em direção a um dos eletrodos. No entanto, devido às forças atrativas dos sítios aniônicos, os cátions se reorientam em direção a estes sítios. A volta dos íons positivos à sua posição inicial resulta em uma nova diferença de volume entre as faces do IPMC, e então é observado um movimento de dobramento do compósito em direção ao cátodo. No caso em que o IPMC é deformado mecanicamente, durante a relaxação reversa observou-se a inversão do potencial elétrico gerado ⁽⁹⁾.

Por fim, a observação do sinal elétrico retornar ao seu patamar inicial pode ser explicada por Zhu et al. (2016), que descreve que as espécies iônicas retornam ao seu estado antes da deformação mecânica para equilibrar os sítios iônicos.

Os sinais eletromecânicos gerados pela amostra quando esta foi desidratada e condicionada à uma atmosfera seca, com U.R de 20% e para deformações mecânicas de 20 à 90° estão apresentados na Figura 3.



Figura 3. Resposta eletromecânica gerado pelo IPMC, condicionado à atmosfera com U.R de 20% e desidratada, para deformações mecânicas com amplitudes de 20 à 90°. Fonte: Do Autor.

Durante o intervalo de 0 à 350 ms, verificou-se que não houve a produção de sinais elétricos provindos da amostra, pois o atuador ainda não havia estimulado mecanicamente o IPMC. No instante t=350ms, o atuador foi acionado e as amostras responderam ao estímulo mecânico produzindo um sinal elétrico semelhante à Figura 1. Desta maneira, observou-se que após a deformação mecânica o valor de potencial elétrico aumentou abruptamente até atingir um valor máximo. Em seguida, o sinal elétrico diminuiu abruptamente à valores negativos até atingir um pico mínimo

de tensão, indicando novamente que houve a relaxação reversa. Por fim, o sinal elétrico aumentou gradativamente atingindo o valor inicial onde se manteve constante. Verificou-se ainda que a magnitude dos potencias elétricos variaram em função da amplitude de deformação impostas à amostra. As relações entre a intensidade dos picos positivos e negativos e a amplitude de deformação estão descritas na Figura 4.



Figura 4. Potenciais elétricos máximos (a) e mínimos (b) gerado pelo IPMC, após deformação à atmosfera com U.R de 20%. Fonte: Do Autor.

Os sinais elétricos produzidos pelo compósito também aumentaram com a amplitude da deformação mecânica. Entretanto, para os ensaios realizados em atmosfera com 20% de U.R., após certa amplitude de deformação observou-se que o módulo do sinal gerado atingiu um nível constante para os picos positivos, como evidenciado pela Figura 4 (a). No caso dos picos negativos, visto na Figura 4 (b), devido à dispersão dos pontos não foi possível encontrar uma relação com o ângulo de deformação. Desta forma, a hipótese levantada para explicar o valor aproximadamente constante do potencial elétrico máximo após deformações com amplitude superior 50°, foi a limitação dos movimentos catiônicos no interior do IPMC. A dificuldade de mobilidade dos íons é, possivelmente, um resultado do baixo grau de hidratação da amostra ⁽⁵⁾. Nestas condições, houve um aumento na resistência dos movimentos iônicos, e, portanto, deformações entre 50 e 90° não apresentaram grandes diferenças no pico positivo gerado.

A amostra em atmosfera com 90% de U.R. e hidratada produziu sinais eletromecânicos de maiores módulos com maior mobilidade dos cátions quando comparada aos ensaios com ambiente de 20% de U.R e desidratada, como mostram a Tabela 1 e a Figura 5.

mação de 90. Fonte. Do autor.		
U.R (%)	Voltagem (µV)	
90	$0,43 \pm 0,06$	$-0,49 \pm 0,05$
20	0.14 ± 0.02	-0.14 ± 0.02

Tabela 1. Picos máximos e mínimos gerados pela amostra em atmosfera úmida e seca após deformação de 90°. Fonte: Do autor.

Devido ao compósito apresentar-se hidratado em uma atmosfera relativamente úmida, os cátions em seu interior podem movimentar-se com maior facilidade. Consequentemente, maiores os potenciais elétricos gerados pela amostra, quando comparado as tensão produzidas pelo IPMC com baixo grau de hidratação, onde maior a resistência dos movimentos do íons positivos ⁽¹⁰⁾.

Os tempos característicos relativos para alcançar o primeiro pico (τ_1/t), o segundo pico (τ_2/t) e a estabilização da resposta elétrica (τ_3/t) foram relacionadas com a amplitude de deformação na Figura 5.



Figura 5. Tempos característico relativos para atingir o pico positivo (a), o pico negativo (b) e estabilização do sinal elétrico (c).

Os tempos característicos presentes na Figura 5 foram calculados em relação ao tempo em que o servo motor levou para deformar completamente a amostra (t). Como a velocidade máxima do servo motor utilizado é de 0,5°/ms, o valor de t foi calculado dividindo-se a amplitude da deformação por sua velocidade máxima.

Na Figura 5 observou-se que todos os tempos característicos relativos se iniciaram em um valor igual a 0, pois quando não há deformação sobre a amostra

não é gerado nenhum pico significativo. Em seguida, os valores dos tempos característicos relativos aumentaram abruptamente atingindo um valor máximo. Por fim, observou-se que houve um decréscimo gradativo dos valores dos tempos característicos até atingir valores aproximadamente constantes.

O tempo característico relativo do primeiro pico (τ_1/t), consultando a Figura 5 (a), pode apresentar valor maior, menor ou igual a 1. Os cátions no interior do IPMC podem continuar a movimentar-se mesmo após o dispositivo deformar completamente a amostra, e nesta situação a relação entre (τ_1/t) será maior que 1. Se o valor adimensional obtido for menor do que 1, isso indica que o dispositivo ainda estava deformando a amostra, mas que o valor máximo já fora atingido. Por fim, para o caso em que o potencial elétrico máximo obtido ocorreu no mesmo tempo em que o dispositivo mecânico terminou de deformar a amostra, o valor obtido da relação foi igual a 1.

Para os ensaios realizados em ambiente com maior U.R. e amostra hidratada, observou-se pela Figura 5 (a), que os valores da relação (τ_1/t), encontram-se maior ou próximo de 1. Entretanto, para os ensaios com menor U.R. e amostra desidratada, os valores inicialmente apresentaram-se maiores do que 1, mas em seguida os valores foram menores do que a unidade. Estes resultados podem indicar que quando o compósito se apresentava com maior grau de hidratação os cátions podiam se movimentar com menor resistência, podendo continuar gerando um sinal elétrico mesmo após o servo motor ter deformado a amostra por completo.

Quando analisados os resultados obtidos da relação (τ_2/t) e (τ_3/t), mostrados na Figuras 5 (b) e 5 (c) respectivamente, verificou-se que quanto maior o grau de hidratação da amostra menor é a resistência sobre a movimentação dos íons. Portanto, para as condições experimentais úmidas, os valores dessas relações apresentaram-se maiores em comparação aos ensaios realizados à baixo grau de hidratação.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a resposta eletromecânica gerada pelo IPMC é dependente tanto da amplitude da deformação realizada sobre este quanto ao grau de hidratação do IPMC. Desta maneira, os modelos matemáticos, que

incluem o parâmetro de hidratação do compósito, são mais condizentes para explicar os processos que ocorrem no interior do IPMC quando este gera um sinal elétrico após ser deformado. As avaliações de desempenho para valores intermediários de grau de hidratação para alimentar estes modelos serão desenvolvidas em trabalhos futuros.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro cedido ao projeto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) HIRANO, L. A. et al. **Development of artificial muscles based on electroactive ionomeric polymer-metal composites.** Artificial Organs, 2011.

(2) BONOMO, C. et al. Characterization of IPMC strip sensorial properties:
 preliminary results. International Symposium on Circuits and Systems, p. 816–819, 2003.

(3) FANG, B. K.; LIN, C. C. K.; JU, M. S. **Development of sensing/actuating ionic polymer-metal composite (IPMC) for active guide-wire system**. Sensors and Actuators, A: Physical, v. 158, n. 1, p. 1–9, 2010.

(4) PARK, K. et al. IPMC based biosensor for the detection of biceps brachii
muscle movements. International Journal of Electrochemical Science, v. 8, n. 3, p.
4098–4109, 2013.

(3) BONOMO, C. et al. A Circuit to Model the Electrical Behavior of an Ionic
Polymer-Metal Composite. IEEE Transactions on Circuits and Systems, v. 53, n. 2,
p. 338–350, 2006.

(4) SHAHINPOOR, M. et al. **Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles - a review**. Smart Materials and Structures, v. 7, n. 6, p. R15–R30, 1998.

(5) ZHU, Z. et al. Influence of Ambient Humidity on the Voltage Response of Ionic Polymer-Metal Composite Sensor. Journal of Physical Chemistry B, v. 120, n. 12, p. 3215–3225, 2016.

(6) Oguro K. Preparation procedure ion-exchange polymer metal composites

(IPMC) membrane. Osaka National Research Institute, AIST, Japan, 2005.

(7) BONOMO, C. et al. A sensor-actuator integrated system based on IPMCs [ionic polymer metal composites]. Proceedings of IEEE Sensors, 2004., p. 489–492, 2004.

(8) ZHU, Z. et al. **Physical interpretation of deformation evolvement with water content of ionic polymer-metal composite actuator**. Journal of Applied Physics, v. 114, n. 18, 2013.

(9) VUNDER, V.; PUNNING, A.; AABLOO, A. **Mechanical interpretation of backrelaxation of ionic electroactive polymer actuators**. Smart Materials and Structures, v. 21, n. 11, p. 115023, 2012.

(10) MUST, I. et al. **Ionic liquid-based actuators working in air: The effect of ambient humidity**. Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 202, p. 114–122, 2014.

ABSTRACT

Ionic polymer-metal composites (IPMC) are materials made by a thin membrane of Nafion® between metallic electrodes of platinum. The IPMC converts mechanical stimuli into electrical responses, so it can be used as a strain sensor. In agreement with some works, this paper shows that this electromechanical behavior is influenced by IPMC's degree humidity. The main objective of this study was to quantify the influence of IPMC hydration degree on their properties. Therefore a module was built to monitor and collect the signals produced by IPMC. The samples conditional on atmosphere of R.U of 90% produced minimum and maximum electrical potentials of - 0,49 \pm 0,05 e 0,43 \pm 0,06 μ V, respectively, to deformations of 90° with rate of 0,5°/ms. However in atmosphere of R.U of 20% generated peaks of - 0,14 \pm 0,02 e 0,14 \pm 0,02 μ V indicating that electromechanical response depends of the IPMC hydration degree.

Key-words: IPMC, strain sensor, hydration degree.