



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Compósito de Polímero Iônico-Metal de PVDF/PVP/PSSA com Platina de Alta Resposta de Atuação

Marcos R. Boeira
159765

Professor Orientador Luis Alberto dos Santos

Junho de 2013

Sumário

I.	ÍNDICE DE FIGURAS	4
II.	ÍNDICE DE TABELAS.....	4
III.	AGRADECIMENTOS	4
IV.	LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS (POR ORDEM).....	5
1.	RESUMO.....	7
2.	JUSTIFICATIVA.....	7
3.	INTRODUÇÃO	8
4.	OBJETIVOS.....	8
4.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
5.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
5.1.	PVDF.....	8
5.2.	PVP.....	11
5.3.	PSSA.....	11
5.4.	IPMC.....	12
5.4.1.	<i>Métodos de Fabricação</i>	<i>14</i>
5.4.2.	<i>Estrutura das Camadas</i>	<i>14</i>
5.4.3.	<i>Interação entre os polímeros</i>	<i>15</i>
6.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	15
6.1.	POLÍMEROS BASE.....	15
6.2.	FABRICAÇÃO DA MEMBRANA.....	16
6.3.	PRODUÇÃO DO IPMC	16
6.4.	MEDIDAS E CARACTERIZAÇÃO	17
6.4.1.	WUP.....	17
6.4.2.	IEC.....	17
6.4.3.	Conductividade dos Prótons.....	17
6.4.4.	MEV e EDS	17
6.4.5.	FTIR.....	17
6.4.6.	TGA.....	17
6.4.7.	Propriedades Dielétricas.....	17

6.4.8. Resistividade	18
6.4.9. Propriedades Mecânicas	18
6.5. MEDIDA DE ATUAÇÃO DOS IPMCS	18
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
7.1. MEV E EDS	20
7.2. FTIR	22
7.3. TGA	23
7.4. WUP, IEC E CONDUTIVIDADE DOS PRÓTONS	23
7.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS	24
7.6. MEDIDA DA ATUAÇÃO SOBRE TENSÕES AC/DC	24
7.7. PROPRIEDADES DIELÉTRICAS	27
7.8. RESISTIVIDADE	27
8. CONCLUSÕES	28
9. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	28
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

i. Índice de Figuras

Figura 1 Mecanismo de degradação do PVDF e liberação de HF.....	9
Figura 2 Número de publicações/ano/área.....	12
Figura 3 Mecanismos de movimento dos IPMCs.....	13
Figura 4 Polímeros utilizados e suas interações.	15
Figura 5 Sistema de coleta de dados do vibrômetro a laser.	19
Figura 6 (a) MEV da amostra M1, (b) MEV da amostra M2, (c) MEV da amostra de NAFION.	20
Figura 7 pontos onde o EDS das amostras M1 (a) e M2 (b) foi realizado.....	21
Figura 8 FTIR dos Polímeros Puros e das Membranas M1 e M2	22
Figura 9 TGAs das amostras M1, M2, Nafion e dos Polímeros puros.	23
Figura 10 M1 sobre tensões DC 1-2V	25
Figura 11 M2 sobre tensões DC 1-2V	26
Figura 12 Nafion sobre tensões DC 1-2V	26
Figura 13 IPMC em funcionamento com tensão de 1,5V	28

ii. Índice de Tabelas

Tabela 1 Propriedades térmicas do PVDF e de outros polímeros de aplicações similares.....	9
Tabela 2 propriedades físicas e mecânicas do PVDF comercial.	10
Tabela 3 características físicas das resinas de PSSA da Amberlyst	11
Tabela 4 Composição Química das Membranas M1 e M2	21
Tabela 5 Resultados de IEC, WUP e Cond. Prot.....	24
Tabela 6 E, Tensão Max e Alongamento de M1, M2 e NAFION.....	24
Tabela 7 Deslocamento Máximo e Mínimo para 4 diferentes frequências a 1V, em mm.....	27
Tabela 8 Deslocamento Máximo e Mínimo para 4 diferentes frequências a 1,5V, em mm	27
Tabela 9 Deslocamento Máximo e Mínimo para 4 diferentes frequências a 2V, em mm.....	27

iii. Agradecimentos

- Gostaria de agradecer primeiramente a meus pais, Nelson e Lenora.
- Ao meu filho Kinjo.
- Aos meus familiares.
- Ao meu orientador Luis Alberto e todos do Labiomat.
- A minha namorada.
- Aos meus amigos Schuch, Sheila, Sayuri, Vicente.
- Aos meus colegas e amigos Paula, Pablo e outros
- Ao meu orientador na Coréia do Sul K.S. No, e ao pessoal do EOMLab.
- E meus amigos do Seinenkai, especialmente a F.H. Tanabe, por ter sido uma grande amiga.

iv. Lista de Abreviaturas e Símbolos (por ordem)

IPMC - Compósito de Polímero Iônico-Metal

PVDF – Fluoreto de Polivinilideno

PVP – Poli (vinil-pirrolidona)

PSSA – Poli (estireno-ácido sulfônico)

NAFION – Copolímero de ácido perfluoro-sulfônico com poli (tetrafluoro-etileno)

IEC – Capacidade de Troca Iônica

WUP – Absorção de Água

EAP – Polímeros eletroativos

PI – Poliimida

PS – Poliestireno

PP – Polipropileno

PTFE – Poli (tetrafluoro-etileno)

HF – Fluoreto de Hidrogênio

TG – Temperatura de Transição Vítrea

TF – Temperatura de Fusão

MPa – Mega Pascal

% - Porcentagem

M_w – Peso Molecular Ponderal Médio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

μm – Micrometros

PVD – Deposição Física por Vapor

Nm – Nanômetro

DMF – Dimetilformamida

HCl – Ácido Clorídrico

LiCl – Cloreto de Lítio

Pt – Platina

Au – Ouro

Ww – Peso Úmido

Wd – Peso Seco

NaCl – Cloreto de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

KHz – Kilohertz

mV – Milivolts

σ – Condutividade

EDS – Energia Dispersiva de Raios-X

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

TGA – Análise Termogravimétrica

Z_{ω} – Impedância

C – Capacitância

R_p – Resistividade de Folha

E – Módulo de Young

mm - Milímetros

C – Carbono

O – Oxigênio

S – Enxofre

F – Flúor

OH – Hidroxila

Cond. Prot – Condutividade de Prótons

AC – Corrente Alternada

DC – Corrente Contínua

Hz – Hertz

δ_{max} – Dobramento Máximo

δ_{min} – Dobramento Mínimo

F/cm² - Faraday por Centímetro Quadrado

V – Volts

1. RESUMO

O IPMC (sigla em inglês para compósito de polímero iônico-metal) tem grandes aplicações como atuador, mas para isso é necessário que ele tenha uma resposta rápida e grande quando correntes contínuas e alternadas lhe são aplicadas. Este trabalho faz um estudo sobre o deslocamento da ponta de um IPMC a base de PVDF (fluoreto de Polivinilideno), PVP (poli [vinil-pirrolidona]) e PSSA (poli [estireno-ácido sulfônico]) quando voltagens de 1-2V lhe são aplicadas, em comparação com o IPMC padrão de NAFION (1). A pesquisa identificou duas novas composições que possibilitaram uma maior capacidade de troca de íons (IEC) e uma maior absorção de água (WUP) do que as membranas de NAFION. A condutividade de prótons manteve-se próxima àquelas das membranas de NAFION. Em um IPMC desse tipo o PVDF é o polímero hidrofóbico, o PVP é o polímero básico, que é solúvel em água, e o PSSA é o que promove a condução das cargas livres (polieletrólito solúvel em água). Um IPMC de excelente desempenho deve possuir altos valores de IEC, WUP e condutividade de prótons. Para as voltagens de 1-2V, o IPMC proposto teve resultados mais satisfatórios que aqueles de NAFION com maiores deslocamentos para tempos mais curtos. A capacitância e a parte imaginária da impedância, também foram comparadas, assim como as performances do novo IPMC.

2. Justificativa

Polímeros utilizados foram inspirados no trabalho de Park, S.H. (2) para desenvolver um IPMC com propriedades de atuação superiores.

3. INTRODUÇÃO

IPMCs, ou compósito de polímero-iônico e metal, são dispositivos que podem ser usados como biomiméticos de atuação e sensação. Eles têm aplicações em diversos campos, como biomédico, robótica e dispositivos de engenharia. (3). IPMCs são únicos na classe dos polímeros eletroativos (EAP), pois os demais dessa classe, como os polímeros condutores (4), e Nano-tubos de Carbono (5), respondem de forma diferente. Os IPMC consistem em um sanduíche formado por membrana de polímero iônico, ou uma combinação de polímeros iônicos e duas placas de metal nobre. Eles possuem grandes deformações para tempos de resposta curtos (6) (5). Quando voltagem é aplicada ao IPMC, as moléculas de a água movem-se junto com cátions de metal alcalino de um eletrodo para o outro, localizado na outra superfície, dobrando a membrana.

O polímero iônico mais utilizado para produção de IPMCs é o NAFION da DuPont, que consiste de uma cadeia fluorada de carbono hidrofóbica, que proporciona resistência mecânica, com ramificações curtas hidrofílicas de SO_3H que interage com água e controla o fluxo de íons (7) (8). Quando o polímero é hidratado, os cátions (H^+ ou Li^+) tornam-se móveis, enquanto os ânions permanecem fixos na cadeia. O NAFION é um polímero caro e potencialmente prejudicial ao meio ambiente e ao meio biológico; por isso pesquisas com novos polímeros são importantes para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis (9).

4. OBJETIVOS

Produzir e testar um IPMC a base de PVDF/PVP/PSSA para determinar quais as composições que possuem a melhor relação de troca de íons, isto é, tempo de resposta, principalmente devido à absorção de água. comparar resultados obtidos com IPMCs a base de NAFION, material comercialmente utilizado.

4.1. Objetivos Específicos

- Determinar qual composição possui o melhor tempo de resposta e a melhor atuação.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. PVDF

PVDF, ou Fluoreto de Polivinilideno, formado por cadeias alternadas de CH_2 e CF_2 (figura 1), é um polímero de grande destaque na produção de membranas devido ao fato de possuir grande estabilidade térmica, alta resistência mecânica, resistência química e ser muito hidrofóbico, quando comparado com outros polímeros normalmente usados para as mesmas funções. São muito usados para microfiltração e ultrafiltração, com possíveis aplicações na área de filtração por membranas. A aplicação de PVDF como membranas não é algo recente, pois começou a ser aplicado já na década de 80,

com grandes evoluções até o momento. A hidrofobicidade do PVDF é superior ao da poliimida, ao do poliestireno e a da polietersulfona, materiais muito utilizados em membranas, mas inferior ao polipropileno e ao Poli (tetrafluoro-etileno). Devido ao fato do PVDF possuir poucos resíduos de produção, ele pode ser considerado um polímero puro, um dos motivos para poder ser aplicado como biomaterial. Termodinamicamente ele possui alta compatibilidade com outros polímeros, como o polimetilmetacrilato, para produção de blendas e copolímeros (10).

É um polímero semicristalino que possui em torno de 54% de Flúor e 3% de Hidrogênio em massa. Geralmente produzido por emulsão com radicais livres como iniciadores. A ligação C-F é uma das responsáveis pela sua alta estabilidade térmica, pois possui alta energia de dissociação. Foi observado que a altas temperaturas, o polímero perde suas propriedades pela liberação de HF, o que leva à formação de ligações de carbono terciário (figura 1 b) ou ligações duplas (figura 1 a) na cadeia principal. (Mecanismo demonstrado na figura abaixo). A tabela 1 mostra uma comparação das propriedades térmicas do PVDF com outros polímeros, na qual podemos ver que a baixa TG do material permite a aplicação como membrana e uma TF elevada (11) (12).

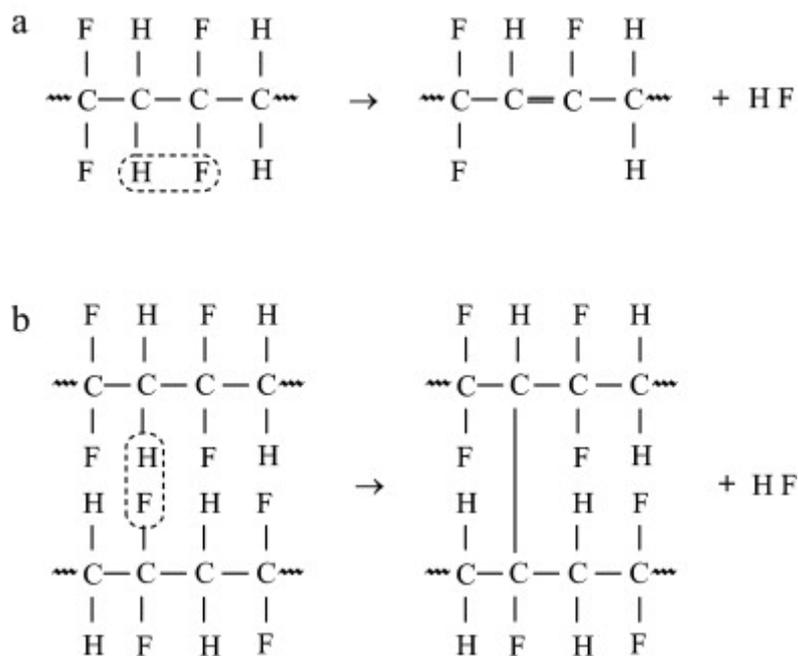


Figura 1 Mecanismo de degradação do PVDF e liberação de HF

Tabela 1 Propriedades térmicas do PVDF e de outros polímeros de aplicações similares (10).

	PVDF	PP	PE	PTFE	PS	PES	PI	P(VDF-HFI)	P(VDF-CTFE)
T _F (°C)	140-170	130-170	118-146	310-385		340-390	350-390	141-145	
T _G (°C)	-41/-38	2/10	-118/-127		185	225	120/370	-42/-39	-28

T, perda de	375			400		375	340
1%w, ar, °C							
α , $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	120-	140-	14-250	29-	55	55	
	140	180		103			

A estabilidade química do PVDF é muito boa para uma grande variedade de produtos halogênicos e oxidantes, ácidos inorgânicos, produtos alifáticos, aromáticos e clorados, mas é facilmente dissolvido por bases fortes, ésteres e cetonas, portanto, não é recomendado para aplicações que necessitem de lavagem com meios alcalinos. Segundo estudos, ocorre um processo de degradação semelhante ao processo de degradação térmica, pela formação de ligações duplas carbono-carbono (13). A tabela 2 mostra propriedades físicas e mecânicas de PVDFs comerciais. O PVDF quando aplicado em IPMCs tem a função de dar sustentação mecânica ao IPMC.

Tabela 2 propriedades físicas e mecânicas do PVDF comercial (29).

	Kynar 760/761	Kynar 740	Kynar 461/301F	Kynar HSV900	Kynar flex 2801	Solef 1015	Solef 6010	Hylar 460/461
Fornecedor	Atofina Chemicals Inc.	Elf Atochem	Arkema Inc.	Arkema Inc.	Arkema Inc.	Solvay	Solvay	Solvay
tipo de polímero	Homopol.	homopol.	homopol.	Homopol.	Copol.	Homopol.	Homopol.	Homopol.
Prop. Físicas								
Mn/Mw^*	440,000	254,000	–	–	–	573,000	322,000	540,000
Densidade (g/ml)	1.77–1.79	1.77– 1.79	1.75–1.77	1.77–1.79	1.76– 1.79	–	1.78	1.76
Viscosidade Intrínseca (dL/g)		0.881				–	–	–
Viscosidade do fundido (kPs)@100 s ⁻¹ and 232 °C	23–29	15–23	23–30	32–54	23–27	–	–	26
Absorção de água	0.01–0.03	0.01– 0.03	0.02–0.04	0.01–0.03	0.03– 0.05	<0.04	<0.04	0.02
Testes mecânicos @23 °C, 50 mm/min								
Tensão de escoamento (MPa)	45–55	45–55	34–52	45–55	20–34	53–57	53–57	48
Tensão de falha (MPa)	34–55	34–55	31–48	34–55	17–34	35–50	35–50	41
Alongamento no escoamento (%)	5–10	5–10	10–15	5–10	10–20	5–10	5–10	10

Alongamento na Falha (%)	50–200	50–200	50–250	50–200	200–400	20–50	20–50	100
Módulo de Young (MPa)	1379–2310	1379–2310	1034–1379	1379–2310	551–896	2200	2400	

5.2. PVP

A Poli (vinil-pirrolidona) (PVP) é um polímero solúvel em água com uma gama de aplicações interessantes, tem sido usado para fabricação de fluídos corporais (semelhante ao plasma sanguíneo) e hidrogéis. Muitos nano-compósitos e blendas foram desenvolvidas nos últimos anos com o PVP com aplicações na área biomédica. Sua degradação térmica, quando puro, começa em torno de 417°C, e quando em uma blenda, por exemplo, com o colágeno sua degradação térmica começa gradativamente antes com o aumento da porcentagem do outro polímero (14). O PVP é geralmente obtido pelo método photo-Fenton, polimerização por radical livre da 1-vinil-2-pirrolidona com peróxido de hidrogênio com iniciador e amônia como ativador (M_w de aproximadamente 54.000 g/mol e uma polisperção de 3:1). Possui baixa toxicidade o que permite seu uso em produtos farmacêuticos e cosméticos. Azo-iniciadores também já foram usados, mas geram produtos com um toxicidade química maior (15). Polímero responsável por manter a resistência mecânica do polímero hidratado e pela miscibilidade do PVDF e do PSSA.

5.3. PSSA

O Poli (estireno-ácido sulfônico), PSSA, é um material que ganhou importância com o crescimento do uso de biodiesel, por poder ser usado em membranas funcionalizadas (16). Foi usado junto do PVDF para fazer membranas de troca de prótons em células a combustível de somente metanol, devido a sua baixa permeabilidade de metanol, com resultados superiores àqueles apresentados pelas células anteriores de NAFION (17). O PSSA é um material bastante hidrofílico, com boa capacidade de hidratação. O PSSA é um material ótimo para o uso como catalisador de hidratação e de ésterificação de olefinas, desidratação de álcoois e hidrólise de ésteres. Eles são catalisadores de ácidos sólidos de destaque por possuírem maior número de sítios ácidos que os demais, e a natureza de seus sítios tende a ser uniforme. As desvantagens são sua baixa estabilidade térmica, limitada pela tendência dos materiais a dessulfurar, e o fato de serem ácidos fracos. A tabela 3 mostra alguns valores das resinas de PSSA (18).

Tabela 3 características físicas das resinas de PSSA da Amberlyst (30)

Resina	capacidade de troca de cátions(mmol g^{-1})	área superficial($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	de tamanho médio de poros (nm)
Amberlyst 70	2.55	1.0	0.002	29.3
Amberlyst 15	4.7	37.3	0.203	24.0
Amberlyst 35	5.2	40.7	0.218	24.2
Amberlyst 36	5.4	10.4	0.060	27.6

5.4. IPMC

Ionic Polymer Metal Composite (compósito de polímero iônico-metal), IPMC, são constituídos de polímeros iEAP (Polímeros eletro-ativados), caracterizados pela capacidade de resposta eletromecânica e mecânica-elétrica, respondendo tanto a deformação quanto a voltagem aplicada. Consiste de uma membrana polimérica permeável em um sanduíche com eletrodos metálicos, geralmente de platina. A figura 3 apresenta uma imagem de MEV feita da seção transversal e o mecanismo de funcionamento do sistema, na qual a membrana seca tem seus cátions presos às cadeias principais, o que torna seus movimentos restritos, mas quando hidratados, estes cátions estão livres para se movimentar dentro da membrana. A transdução eletromecânica ocorre quando o movimento dos cátions se dá em direção ao cátodo, junto com as moléculas de água, quando um campo elétrico é aplicado. Isso provoca um inchaço na região do cátodo, o que gera o movimento de dobra na direção do ânodo. A transdução mecânica-elétrica se dá quando os cátions migram de uma região mais densa para uma região menos densa em cátions, possibilitando sua aplicação como sensor de pressão com um uso de até 250 000 ciclos. Atualmente o uso dos IPMCs é limitado ao ambiente de pesquisa, pois eles não possuem respostas lineares, possuem baixos valores de força. Essas propriedades dependem das propriedades das camadas como IEC, WUP e condutividade de prótons; área e espessura; e tipo e espessura de eletrodo. A figura 2 apresenta dados das publicações feitas em cada uma das partes do IPMC e dos anos que foram realizadas (5) (8) (6) (7)(14).

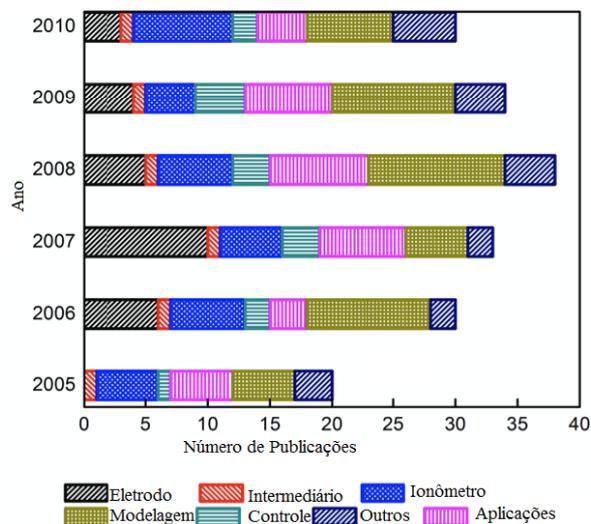


Figura 2 Número de publicações/ano/área

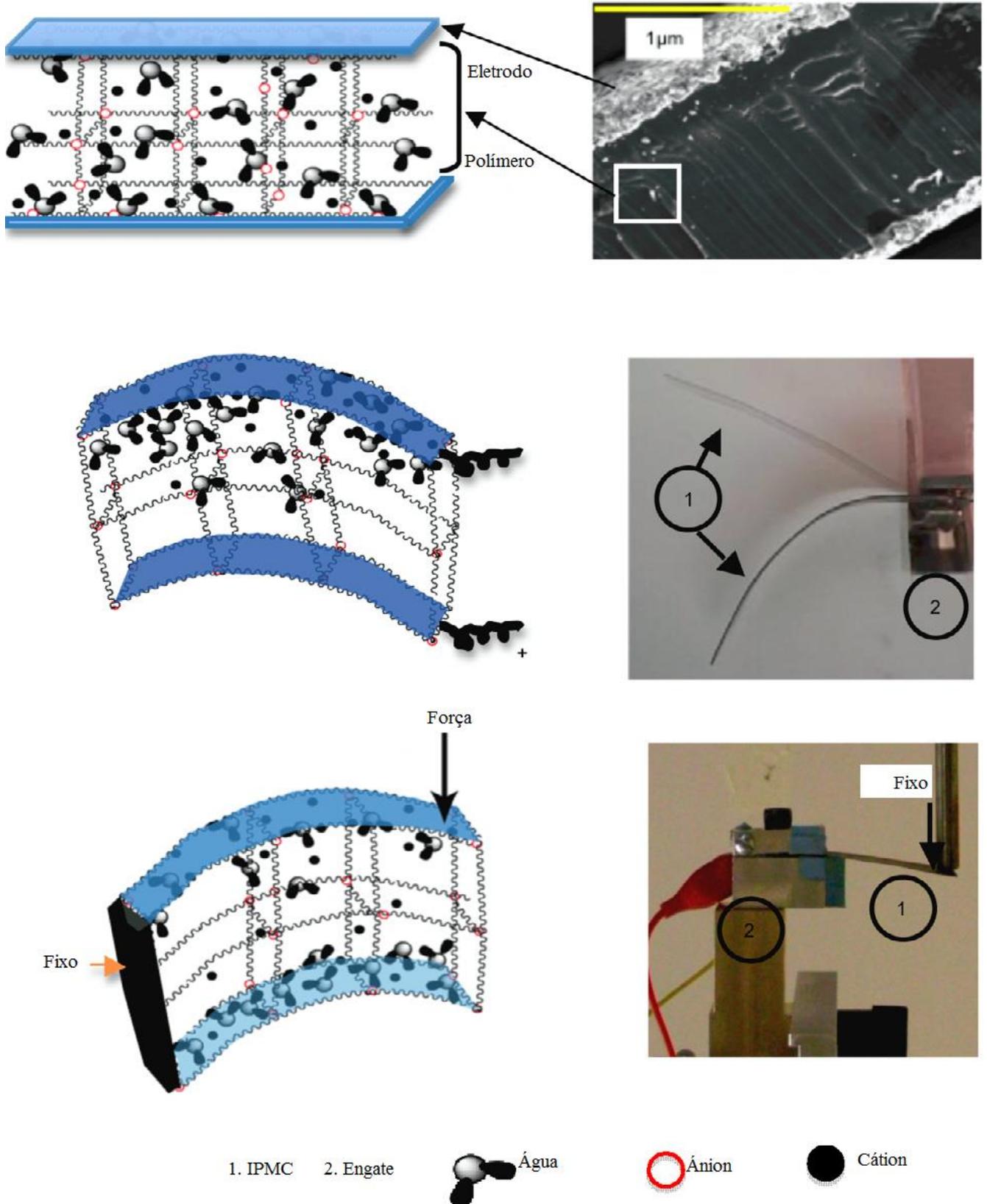


Figura 3 Mecanismos de movimento dos IPMCs

5.4.1. Métodos de Fabricação

Os IPMCs são constituídos de um sanduíche de camadas, basicamente duas camadas externas de eletrodos e uma membrana interna. O processo de produção dos eletrodos precisa garantir (i) que as partículas metálicas sejam depositadas o mais próximo possível da membrana, (ii) que a superfície de contato entre o eletrodo e a membrana seja maximizada para garantir adesão e resposta eletroquímica da superfície ativada, (iii) que a resistência elétrica do eletrodo seja minimizada, (iv) e que o eletrodo seja uniforme, para que não perca adesão durante a hidratação. Devido à natureza pouco condutora dos polímeros, técnicas de eletrodeposição não podem ser utilizadas, por isso métodos de deposição química e de deposição mecânica foram desenvolvidos. Os métodos químicos são preferidos devido a sua melhor adesão, mas são mais caros e levam mais tempo. Já deposição mecânica não funciona tão bem quando hidratada (1) (14).

Métodos de deposição química consistem na deposição de partículas de metal dentro da membrana pela redução deste metal com a ajuda de boro-hidreto de sódio. Com este método a espessura do eletrodo fica em torno de 1-5 μ m. O processo realizado é muito semelhante àquele utilizado para produção de IPMCs a base de NAFION, descrito detalhadamente no item 5.3. Variação do agente de redução pode controlar a espessura do eletrodo, enquanto a área superficial e a distribuição de partículas podem ser controladas pelas concentrações de metais preciosos e não preciosos. Os métodos mecânicos consistem basicamente de PVD (deposição física por vapor) e prensagem a quente (14).

5.4.2. Estrutura das Camadas

Como já descrito anteriormente, os IPMCs são formados por camadas de eletrodo (metálico), polímeros, eletrodo (metálico). Tipicamente um polímero ou um conjunto de polímeros que possuam a capacidade de trocar íons e que tenham difusividade seletiva para íons são utilizados para produzir as membranas dos IPMCs. Isso depende da quantidade de íons e da hidratação da membrana. Os dois polímeros mais comuns e comercialmente disponíveis para membranas, são o NAFION, perfluoro sulfonato e o Flemion, perfluoro carboxilado, cuja maior diferença são os grupos funcionais, e consequentemente a capacidade de trocar íons. O Flemion possui uma maior rigidez e uma maior condução de íons, o que permite movimentos maiores e sem relaxação de volta. Porém, o NAFION possui uma maior resistência à temperatura e uma maior resistência química, além de ser comercialmente mais disponível e por este motivo se tornou o polímero mais usado para fabricação de IPMCs. (14) (1)

A camada do eletrodo é a camada mais importante na transdução, assim como é a camada mais fácil de ser alterada para modificar as propriedades do IPMC. O aumento da área superficial do eletrodo permite um aumento da capacitância do IPMC que por sua vez melhora a transdução (14). O eletrodo possui um tamanho de grão médio de 47 nm para a camada externa, e 10 nm para as partículas que se encontram dentro da membrana (15). A espessura e a porosidade são parâmetros chaves no controle da resistência do eletrodo, que assim como a penetração das partículas influencia a resistência mecânica. Eletrodos de ouro e de paládio possuem melhor transdução, enquanto eletrodos de platina formam uma superfície mais rugosa. A espessura e a condutividade do eletrodo tendem a aumentar a cada ciclo de redução, porém, a resistência superficial tende a aumentar. Isso se deve ao fato que a densidade de partículas na superfície aumenta a cada ciclo, reduzindo a rugosidade. O metal usado para o eletrodo é muito importante, pois como o IPMC operará em condições hidratadas, é importante que o metal se mantenha estável e resistente à corrosão; por isso e pelo fato de possuírem alta condutividade, ouro e platina são os mais usados (16) (17) (14). O mais usado tem sido a platina, devido a sua estabilidade

química e sua existência em formas catiônicas. Há indícios que suas propriedades poderiam ser aumentadas com a presença de paládio ou nano partículas de prata. O ouro é usado para aplicações não tóxicas e quando uma maior condutividade é necessária. Negro de fumo também foi usado como eletrodo por ser barato, ter altíssima área superficial e baixa densidade. Sua maior desvantagem é que pode delaminar durante o processo. Nanotubos de carbono foram usados, mas apresentaram pouca dispersão dentro da matriz e preço muito elevado. A área interfacial e a camada intermediária foram pouquíssimo estudadas, porém há indícios de que ela afete a capacitância e a capacidade de dobra do IPMC (19).

5.4.3. Interação entre os polímeros

Chen (18) e Panwar (19) demonstraram que há interações entre os 3 polímeros que formam a membrana iônica, como mostrado na figura 4. O oxigênio do PVP interage por ligações de hidrogênio com o grupo SO₃H do PSSA, assim como o oxigênio do PVP interage por ligações de hidrogênio com o hidrogênio do PVDF. Os resultados são discutidos e mostrados no item 6.2.

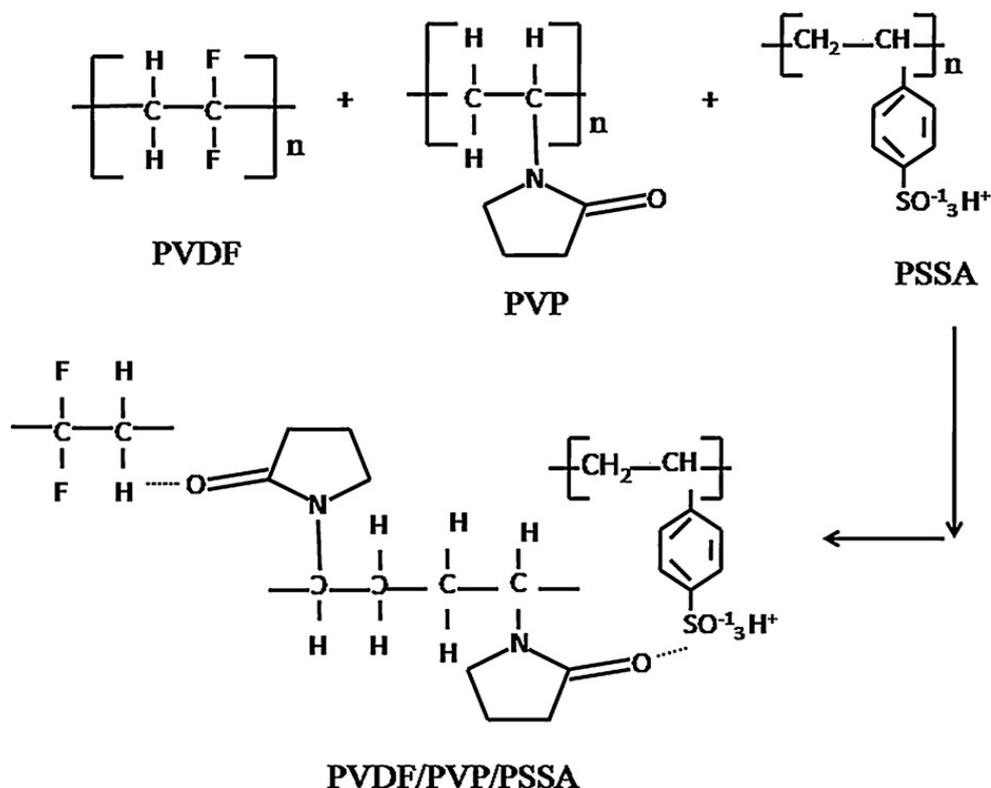


Figura 4 Polímeros utilizados para membranas e suas interações.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1. Polímeros Base

PDVF ($M_w = 534.000$) e PVP ($M_n = 360.000$) na forma de pó e DMF (N,N-Dimethylmethanamide) foram comprados da Aldrich. A quantidade de PSSA ($M_w = 75.000$, forma líquida) utilizada foi determinada de acordo com o

Panwar (10) 4.4 mequiv./g. Cloreto de tetra-amina Platina (II) hidratado foi comprado da Aldrich. Boro-hidreto de sódio, cloreto de lítio, hidrocloreto de hidroxilamônio, ácido clorídrico, e hidróxido de amônio foram comprados da Merck. Hidrazina mono-hidratada foi comprada da Yakuri, Japão. Nafion 117 da DuPont com 0,18mm foi usado como padrão de comparação.

6.2. Fabricação da Membrana

Para preparar a mistura, os componentes poliméricos (PVDF, PVP e PSSA) foram dissolvidos em DMF até formar uma solução de 15 wt.%. As soluções foram preparadas com uma mistura de 15% de soluto e 85% de DMF como solvente. A mistura foi colocada sobre uma placa de Petri de vidro e colocada em vácuo a 80°C por 48 h, e a 100°C durante 12 h para remover o solvente. Em seguida, a placa de Petri foi colocada para arrefecer e a membrana foi retirada cuidadosamente. Após, a membrana foi submersa em água destilada por 24 h, para saturar a matriz com água. Para se determinar a quantidade de água na matriz, se utilizou a diferença de peso entre ela seca e ela úmida.

Para se usar PDVF/PVP/PSSA como membrana de um IPMC, esta membrana deve ser flexível quando seca e quando molhada. Quando seca, a membrana foi jateada com sílica para facilitar a penetração das partículas de platina, tornando indispensável à flexibilidade da membrana, caso contrário ela trincaria. Maior quantidade de PVP na mistura implica em maior condutividade iônica, porém com grandes quantidades de PSSA a membrana se torna frágil e fratura ao ar. Por isso foram utilizadas concentrações em peso de 25/20/55 e 25/18/57 de PVDF/PVP/PSSA, respectivamente. A primeira mistura foi chamada de M1 e a Segunda de M2, ambas com 0,18 mm de espessura, a membrana de Nafion também possuía 0,18 mm de espessura.

6.3. Produção do IPMC

Procedimento inspirado por Park S.H. (2). Primeiramente a membrana foi jateada com areia por 15 min em ambos os lados para aumentar a área superficial da membrana e facilitar a penetração das partículas de platina. A limpeza foi feita com ultrassom em água deionizada e álcool por 15 min. Após, a membrana foi submersa em uma solução de 150 ml de água contendo 300 mg de cloreto de tetra-amina platina (II) hidratado por 12 horas, sendo reduzida por uma solução de 5% de boro-hidreto de sódio a 60°C, formando uma camada de nano-partículas de platina sobre a membrana. Para criar uma superfície com menor resistividade a membrana foi mergulhada em uma solução de 240 ml com 200 mg de cloreto de tetra-amina platina (II) hidratado, 1ml de uma solução de 5% de hidróxido de amônia e 20% de hidrazina mono-hidratada, e mexida por 6 horas a 40°C. 6 ml de hidrocloreto de hidroxilamônio e 3ml da solução de hidrazina foram adicionados a cada 30 min. Após as primeiras duas horas a 40°C, a temperatura foi gradualmente elevada a 60°C pelas próximas 4 horas, formando uma camada metálica de cor prateada. Depois desse processo a membrana foi lavada com água destilada e aquecida por 30 min em solução de HCl. Lavada novamente com água destilada novamente. Por último, a membrana foi colocada em uma solução 1.5 N LiCl por 12 horas e armazenada em solução de água deionizada até utilização. Todas as 3 membranas foram submetidas ao mesmo processo. Lee sugeriu que o método utilizado, tanto com Pt, como com Au, tem boa adesão, sendo este o método mais utilizado e mais conhecido, mas criticado por ter baixa reprodutibilidade e alta instabilidade do eletrodo (1).

6.4. Medidas e Caracterização

6.4.1. WUP

WUP é determinado pela diferença entre o peso da membrana seca a vácuo e o peso úmido, com o excesso de água removido com o papel absorvente.

$$WUP = \frac{Ww - Wd}{Wd} \quad (1)$$

Onde Ww e Wd são respectivamente o peso úmido e o peso seco (11).

6.4.2. IEC

Para determinar IEC, o método proposto por (11) titulação. Para isso a parte ácida da membrana foi substituída por sódio após imersão em uma solução 1M de NaCl, para que os prótons fossem substituídos por íons de sódio. Fenolftaleína foi utilizada como indicador na titulação. Os íons de sódio na membrana foram titulados com uma solução de 0.1 M de NaOH (11).

$$IEC = \frac{NaOH \text{ consumido} \times \text{Molaridade do NaOH}}{\text{Peso da membrana}} \quad (2)$$

6.4.3. Condutividade dos Prótons

A condutividade foi medida utilizando-se um medidor de impedância complexa conectado a uma interface eletroquímica através de frequências que variam entre 1 e 100 KHz. A membrana foi colocada entre dois eletrodos de aço inox e uma perturbação de 10 mV foi aplicada à célula. A condutividade (σ) foi medida à temperatura ambiente.

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (3)$$

Medidas feitas a 100 KHz.

6.4.4. MEV e EDS

As imagens de MEV foram feitas por um aparelho Hitachi SEM (Model No. S-4700), com EDS acoplado. Todas as amostras foram revestidas com ouro para realização das análises.

6.4.5. FTIR

As análises foram feitas com um Shimadzu Prestige Infrared Spectroscopy.

6.4.6. TGA

Análises foram feitas em um TGA-50 da Shimadzu, com uma rampa de 10°C/min em atmosfera de Nitrogênio.

6.4.7. Propriedades Dielétricas

Impedância ($Z(\omega)$) e Capacitância (C) foram medidas segundo as equações a seguir, respectivamente:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (4) \quad C = 1/Z(\omega)''\omega \quad (5)$$

Onde $V(\omega)$ é a voltagem e $I(\omega)$ a corrente AC, $Z(\omega)''$ é a parte imaginária da impedância, e ω a frequência angular. Voltagens de 1000-2000 mV foram aplicadas.

6.4.8. Resistividade

Foi medida usando o sistema de quatro pontas. A resistividade da folha (R_p) é definida como a resistência elétrica por unidade quadrada de filme. Consiste em 4 pontas metálicas espaçadas igualmente, 1mm, em linha reta, onde as duas pontas externas estão conectadas a uma fonte de corrente e as duas pontas internas a um voltímetro. A equação que rege o sistema é a seguinte:

$$R_p = k \frac{V}{I} \quad (6)$$

Onde R_p é a resistividade, medida em Ω/mm^2 , V é a queda de tensão, medida em mV, I é a corrente, em mA, e k igual a 4,53 quando o comprimento da peça é pelo menos 40 vezes maior que a distância das pontas. O equipamento utilizado foi construído no próprio laboratório. A corrente utilizada foi de $1\mu\text{A}$, para evitar aquecimento da peça.

6.4.9. Propriedades Mecânicas

O módulo de Young (E), a resistência à tração e o estiramento foram medidos usando um equipamento Shimadzu AGS-500 D. A velocidade do teste foi de 10 mm/min, com as membranas hidratadas em água deionizada por 24 horas. As seções foram medidas com micrometro antes de realizar os testes e as garras estavam afastadas 10 mm.

6.5. Medida de Atuação dos IPMCs

A medida da atuação dos IPMCs foi feita com um vibrômetro a laser da Polytec, Modelo OFV/2510, e as informações armazenadas na ferramenta MATLAB. O sistema está ilustrado na figura 5. O laser foi focado na parte central da ponta dos IPMCs, onde foi colocada a fita refletora, medindo o deslocamento da ponta e seu tempo de resposta. Nenhuma atmosfera, pressão ou temperatura especial foi utilizada. As membranas foram todas cortadas de modo que possuíssem o mesmo tamanho de 40 mm x 5 mm x 0,18 mm. O deslocamento da ponta do IPMC é chamado de atuação.

(12)

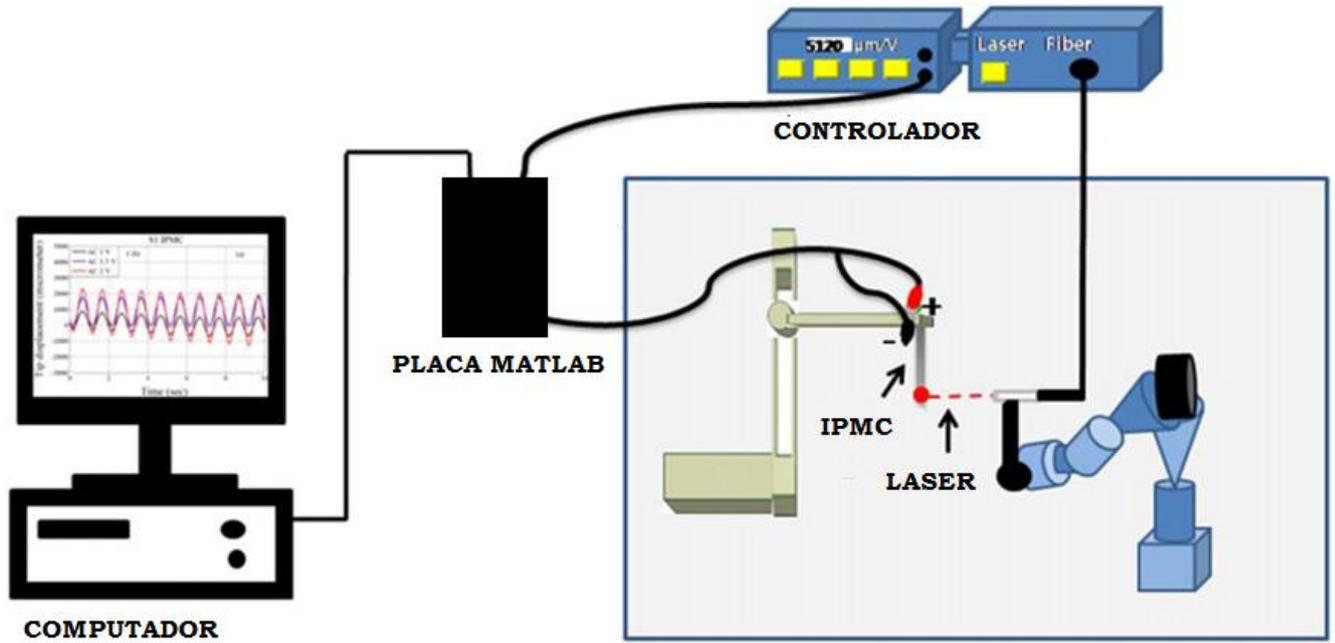


Figura 5 Sistema de coleta de dados do vibrômetro a laser.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. MEV e EDS

Na figura 6, podemos ver que nas amostras produzidas em laboratório, M1 (a) e M2 (b), pode-se observar uma quantidade maior de microporos que na amostra de NAFION (c), produzida pela DuPont, que possui uma superfície praticamente lisa. A presença de poros nas amostras implica diretamente na condução de íons pela matriz porosa, pois neles há uma concentração maior transportadores de íons, o que aumenta a condutividade do eletrólito líquido, proporcionando um resultado mais satisfatório (13). Magistris demonstrou que uma maior porosidade, até aproximadamente 75% do volume total, pode aumentar a condutividade em até 2 vezes a temperatura ambiente, pois o eletrólito tende a ocupar a região porosa, que facilita seu descolamento (14). Com base nestas duas ideias, podemos sugerir que as amostras M1 e M2 teriam um comportamento condutivo superior ao de NAFION, porém a condutividade iônica da membrana depende da porosidade, da viscosidade do líquido eletrolítico, da tortuosidade, da espessura da membrana e da capacidade do eletrólito de molhar os poros da membrana (15). Uma porosidade maior também permite uma maior adesão da camada de platina à membrana, pois as partículas podem se fixar mais facilmente nas regiões porosas (2).

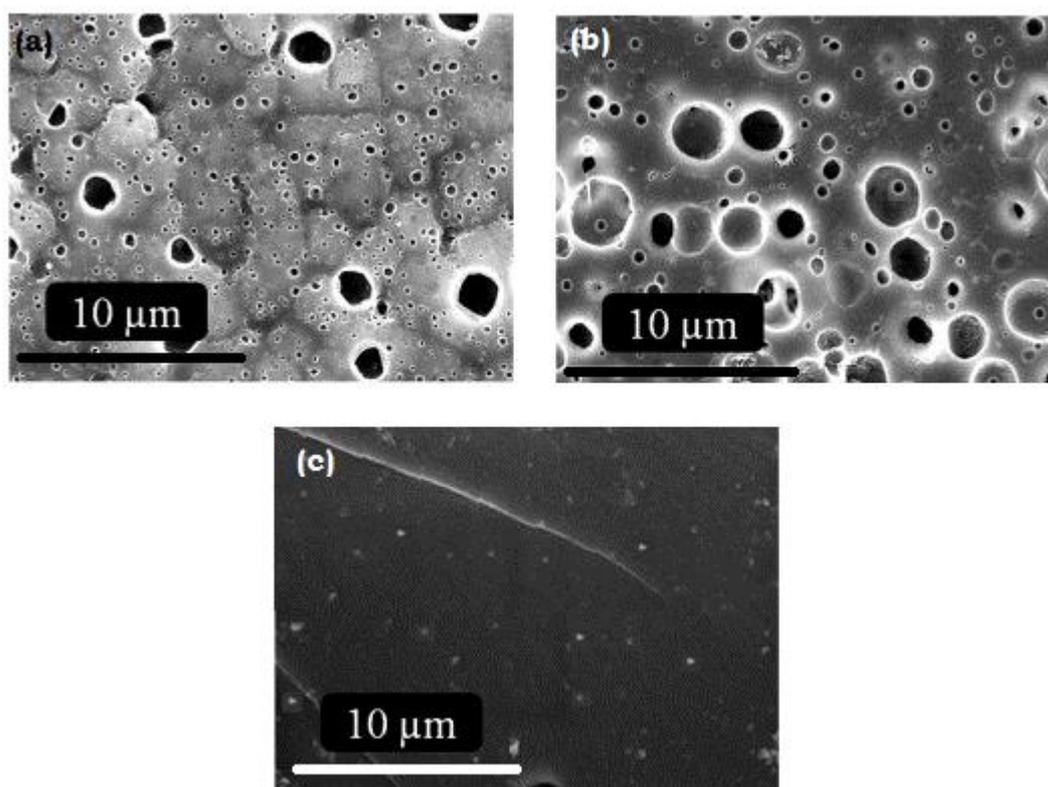


Figura 6 (a) MEV da amostra M1, (b) MEV da amostra M2, (c) MEV da amostra de NAFION.

Foram realizados no mínimo 60 pontos de medida em cada uma das amostras, marcados em vermelho na figura 7. Para se evitar uma tendência de apresentar os mesmos elementos, regiões distintas foram selecionadas. A partir da composição total foi feita a porcentagem de cada elemento na membrana. Os resultados apresentados na tabela são compatíveis com as porcentagens de cada elemento quando as quantidades de cada polímero são consideradas, 25/20/55 e 25/18/57 (PVDF/PVP/PSSA), respectivamente para M1 e M2. A quantidade está descrita na tabela 4, a seguir:

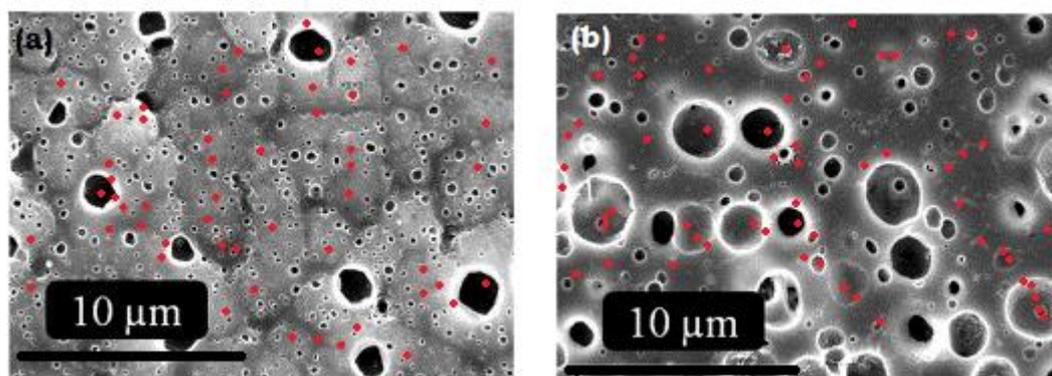


Figura 7 pontos onde o EDS das amostras M1 (a) e M2 (b) foi realizado

Tabela 4 Composição Química das Membranas M1 e M2

AMOSTRA	C (%at)	O (%at)	S (%at)	F (%at)
M1	67,54	7,06	0,94	24,46
M2	67,27	7,22	0,98	24,53

Composições de Nafion possuem em torno de 67%at de F (16), que é um elemento que pode produzir substâncias tóxicas durante sua queima (17). Essas substâncias são altamente prejudiciais ao meio ambiente (18).

7.2. FTIR

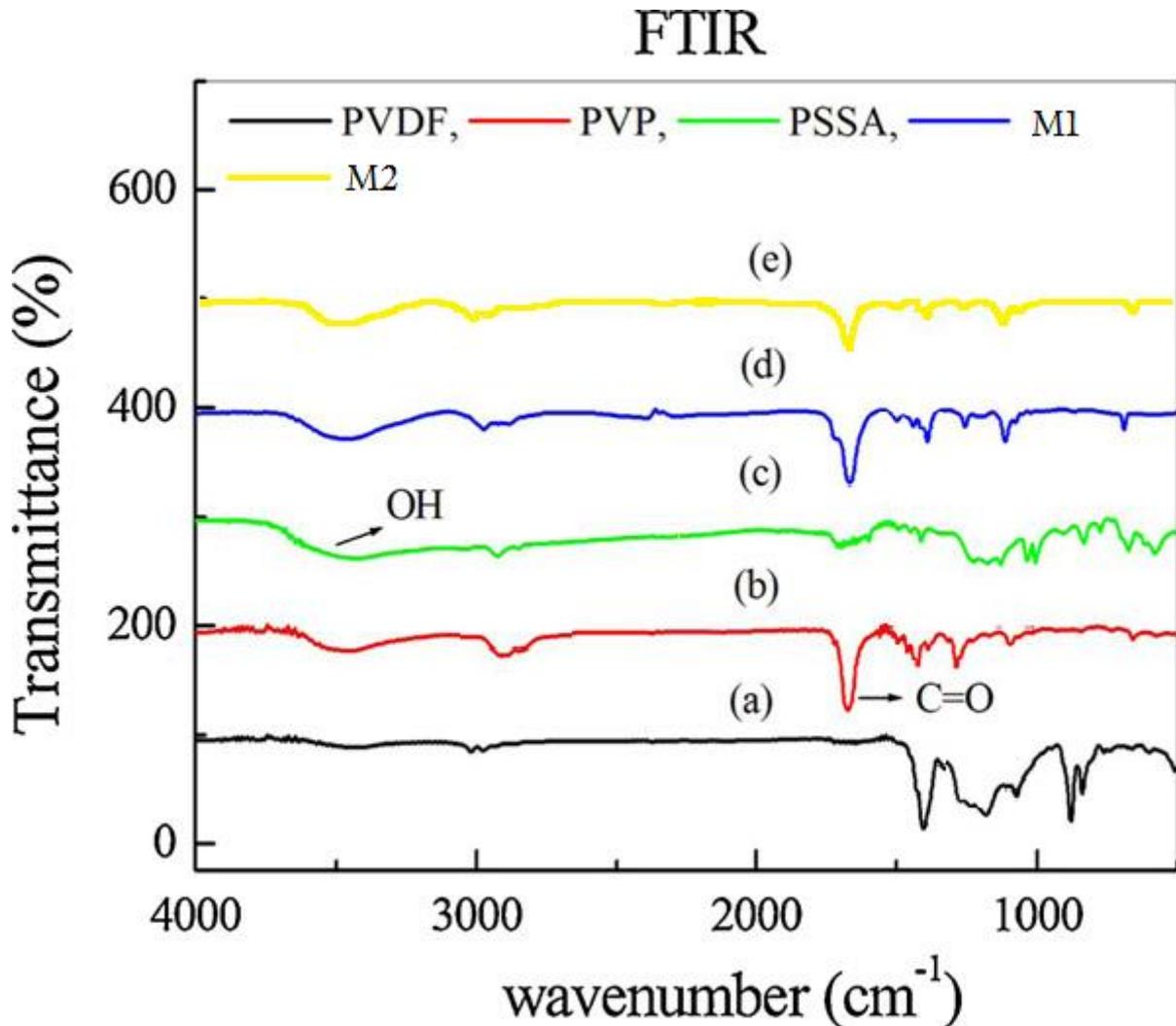


Figura 8 FTIR dos Polímeros Puros e das Membranas M1 e M2

Na figura 8, a cima, pode-se ver que a banda do OH- se deslocou para a direita quando comparada a banda do PSSA puro (de $3449,32 \text{ cm}^{-1}$ nos PSSA puro, para $3470,53 \text{ cm}^{-1}$ e $3485,31 \text{ cm}^{-1}$ nas amostras M1 e M2, respectivamente) e uma redução de sua intensidade. Esse efeito indica que houve formação de ligações de hidrogênio entre o PSSA e o PVP. A banda do C=O também foi deslocada para a direita (de $1673,34 \text{ cm}^{-1}$ no PVP puro para $1676,54 \text{ cm}^{-1}$ em M1 e $1679,43 \text{ cm}^{-1}$ em M2), o que também a formação de ligações de hidrogênio entre o PVP – PSSA e PVP – PVDF (19) (10) (20). Os Picos $1038,72$ e $1184,18 \text{ cm}^{-1}$ representam as vibrações simétrica e assimétrica do SO_3H , o que pode indicar a interações entre os diversos polímeros da mistura.

7.3. TGA

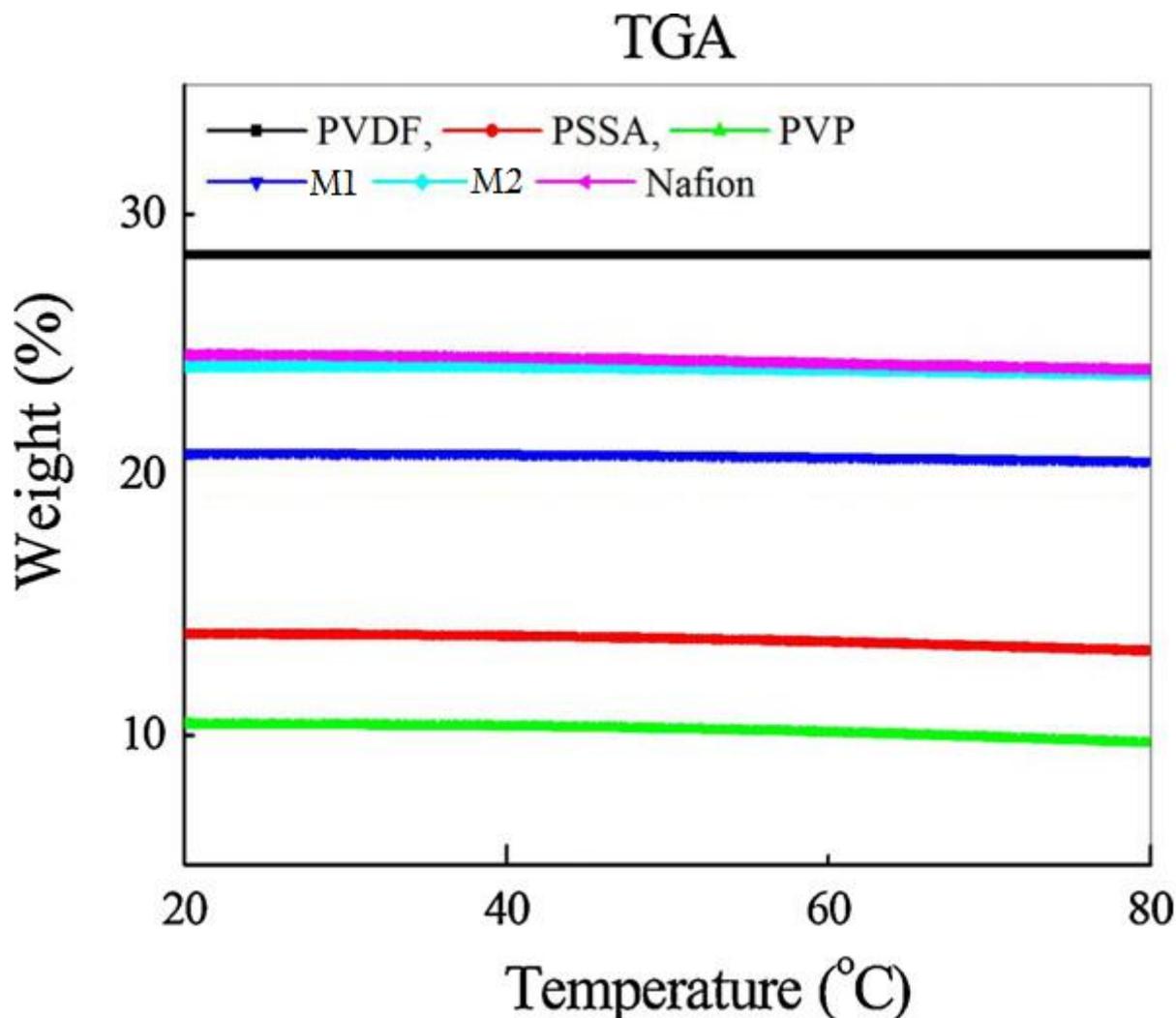


Figura 9 TGAs das amostras M1, M2, Nafion e dos Polímeros puros.

A figura 9 apresenta o TGA das amostras, que foi feito entre as temperaturas 20°C e 80°C, pois para a maioria de suas aplicações os polímeros não estarão sujeitas a temperaturas superiores a 60°C, já que o tecido humano sofre danos permanentes a essa temperatura (21) e nenhuma parte do processo está submetida a temperaturas superiores a 80°C. A perda de massa do PVDF foi não representativa, enquanto a do PVP foi de 6,97% e a do PSSA de 4,12%. Já a do Nafion foi de 2,34%, e a das amostras foi de 1,32% e 1,23%, M1 e M2 respectivamente. Isso se deve provavelmente à perda de água contida nas amostras hidratadas.

7.4. WUP, IEC e Condutividade dos Prótons

Os resultados da WUP, do IEC e da condutividade dos prótons estão descritos na Tabela 5. A WUP e o IEC das membranas M1 e M2 são muito superiores às do Nafion. Isso se deve ao fato de que as membranas têm quantidades maiores de PSSA, polímero responsável pela troca iônica, presença de SO₃H e pelo fato de ele ser mais hidrofílico (11),

que o Nafion. Complementarmente aos resultados descritos a cima, os resultados do EDS comprovam que há uma grande concentração de SO_3^- . Com um WUP maior, os cátions ficam mais livres para se movimentar na membrana. IEC elevado diminui a resistência do recobrimento de platina, facilitando a atuação dos IPMCs (11).

A condutividade dos prótons é essencial para o desempenho dos IPMCs, pois quanto mais rápido for a resposta deles, mais rápido a membrana dobrará. O sistema funciona de maneira que os cátions hidratados migrem para o cátodo quando uma tensão é aplicada e isto leva o IPMC a dobrar na direção do ânodo (23).

Tabela 5 Resultados de IEC, WUP e Cond. Prot.

Membrana	IEC (mequiv./g)	WUP (%)	Cond. Prot. ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}$)
M1	2,59	0,59	0,129
M2	2,42	0,52	0,131
NAFION	0,97	0,21	0,128

7.5. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas, como o módulo de Young, do IPMC influenciam dramaticamente em sua durabilidade e na resistência ao movimento (24). Pela fórmula da teoria da mecânica dos sólidos:

$$B = \frac{E \times I}{b} \quad (7)$$

Onde E é o módulo de Young, I o momento de inércia, b a largura e B a resistência à flexão, verifica-se que o módulo é diretamente proporcional à flexão. Pela tabela 3, percebe-se que a membrana de Nafion tem um módulo de Young maior que as membranas M1 e M2, o que indica uma maior resistência à flexão segundo a teoria da mecânica dos sólidos. Os ensaios foram realizados com todas as membranas hidratadas. Os resultados da tabela 6 são coerentes com estudos que indicam que polímeros perdem resistência mecânica com o aumento da porosidade (25) e com o fato de elas terem um WUP maior.

Tabela 6 E, Tensão Max e Alongamento de M1, M2 e NAFION

Membrana	E (Mpa)	Tensão Máx (Mpa)	Alongamento (%)
M1	45	11,03	112
M2	34	10,80	108
NAFION	72	16,74	139

7.6. Medida da atuação sobre tensões AC/DC

Os IPMCs foram submetidos a tensões DC de 1V, 1,5V e 2V. O melhor resultado em deslocamento foi do M2 que teve um deslocamento total de 8,3 mm após 25 segundos sob tensão de 1V, mas a resposta mais rápida foi do M1 para um Tensão de 2V, com um deslocamento de 6,4 mm, porém, o deslocamento começou a diminuir depois de 8 segundos, como descrito na figura 10, na figura 11 e na figura 12. A literatura indica que membranas semelhantes teriam deslocamentos entre 2 mm e 7 mm com tempos de até 25 segundos, e membranas de Nafion teriam deslocamentos irrelevantes para 1V. Já

para 1,5V os deslocamentos ficariam entre 2 mm e 4 mm para 25 segundo, sendo que para o Nafion as curvas terminariam em aproximadamente 15 segundo. Para 2V, todas teriam comportamento semelhante, movimento bem rápido e brusco, com diminuição de deslocamento após os primeiros 10 segundo. As duas membranas tiveram respostas superiores em tempo e deslocamento que a membrana de Nafion. A membrana de Nafion e as membranas M1 e M2 tiveram comportamento de relaxamento de retorno quando submetidas a tensões de 2V. Existem duas teorias de porque esse efeito ocorre. A primeira considera que a capacitância da célula é alterada e isso provoca uma reversão no deslocamento dos cátions (26); ou no decorrer do tempo, a célula perde umidade por diversos efeitos e isso torna a membrana mais rígida (27), o que pode ser compatível com teorias de efeito joule, já que esse efeito só acontece expressivamente em tensões maiores de 2V.

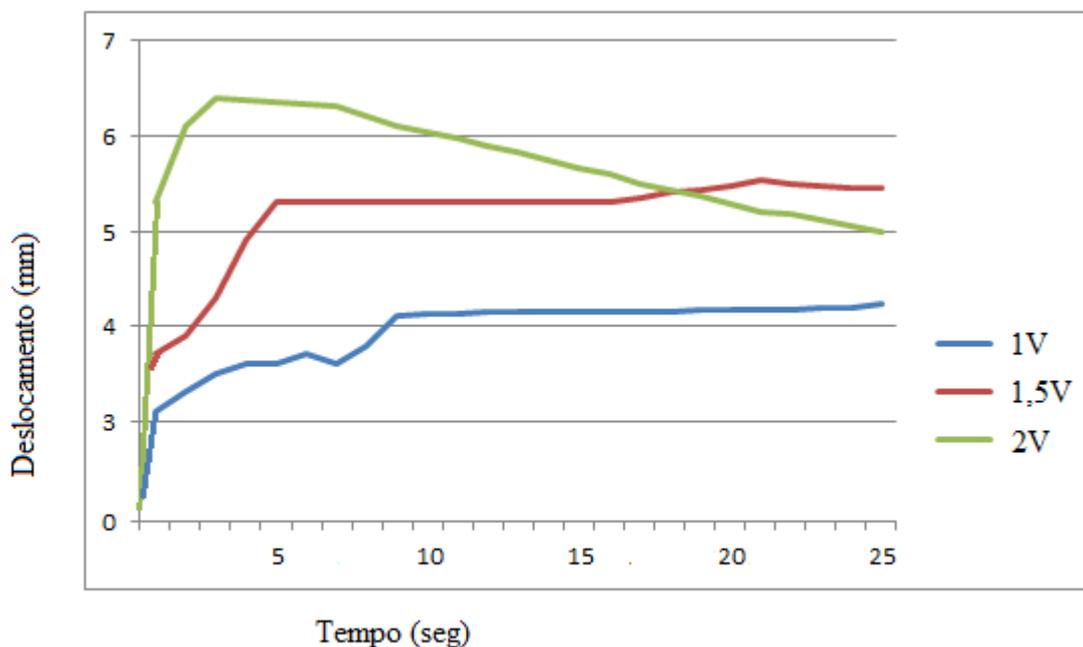


Figura 10 Amostra M1 sobre tensões DC de 1-2V

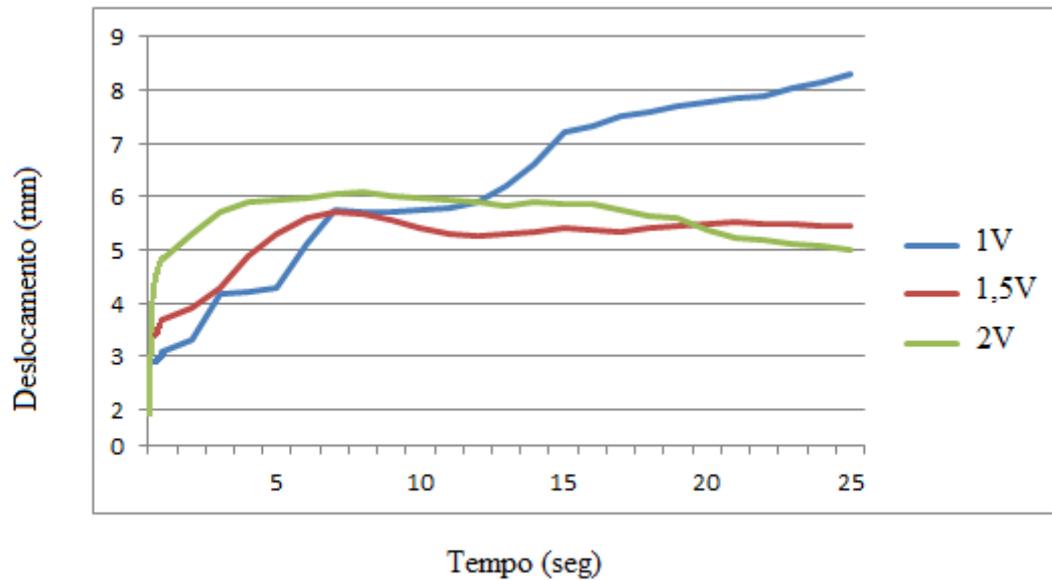


Figura 11 Amostra M2 sobre tensões DC de 1-2V

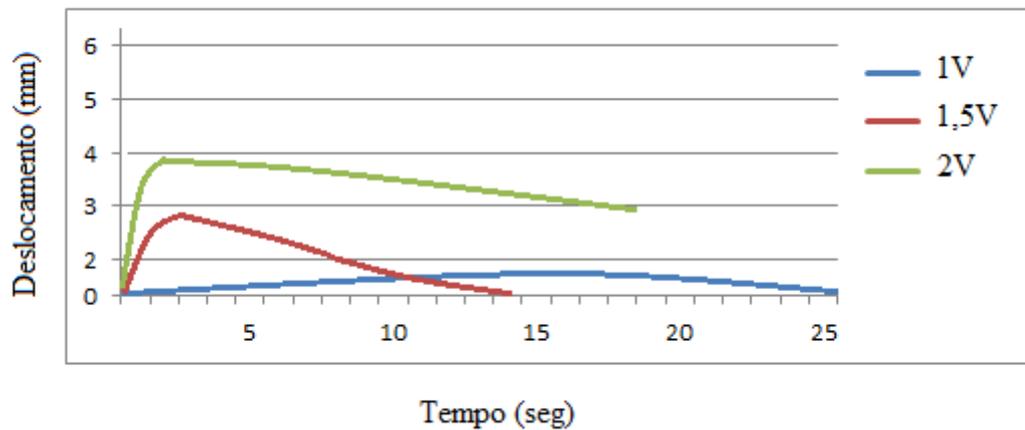


Figura 12 Nafion sobre tensões DC de 1-2V

Em tensão AC, os IPMC oscilaram com grande intensidade e o efeito de relaxamento de retorno tornou-se mais intenso. Com isso os resultados foram tabelados entre o deslocamento máximo e mínimo para 4 diferentes frequências. Essa oscilação não permite seu uso como atuador. As Tabelas 7, 8 e 9 mostram esses valores.

Tabela 7 Deslocamento Máximo e Mínimo para 4 diferentes frequências a 1V, em mm

	0,2 Hz		0,4 Hz		0,6 Hz		0,8 Hz	
	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}
M1	0,89	0,54	0,60	0,42	0,31	0,12	0,23	0,09
M2	0,83	0,64	0,71	0,58	0,42	0,3	0,29	0,12
NAFION	0,34	0,17	0,25	0,17	0,19	0,14	0,09	0,05

Tabela 8 Deslocamento Máximo e Mínimo para 4 diferentes frequências a 1,5V, em mm

	0,2 Hz		0,4 Hz		0,6 Hz		0,8 Hz	
	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}
M1	1,78	1,56	1,50	1,33	1,37	1,05	1,15	0,91
M2	1,73	1,61	1,69	1,48	1,53	1,3	1,39	1,12
NAFION	0,74	0,67	0,65	0,57	0,54	0,27	0,19	0,08

Tabela 9 Deslocamento Máximo e Mínimo para 4 diferentes frequências a 2V, em mm

	0,2 Hz		0,4 Hz		0,6 Hz		0,8 Hz	
	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{min}
M1	3,48	2,56	3,50	1,36	2,37	1,35	2,31	0,97
M2	3,53	2,65	2,69	1,41	2,23	1,01	1,75	0,12
NAFION	1,41	0,62	1,25	0,54	1,04	0,37	0,99	0,02

7.7. Propriedades Dielétricas

A capacitância tem um grande efeito sobre a atuação do IPMC e depende grandemente da área do capacitor, sendo que o deslocamento da ponta do IPMC depende da raiz quadrada da área capacitiva (28). Para este estudo, a capacitância e a impedância se tornaram pouco representativas, pois um IPMC funcionando em corrente alternada não é capaz de agir como um dispositivo de movimento semelhante a um músculo, por isso os cálculos de impedância e capacitância se restringem a valores comparativos. A capacitância ficou entre 5 e 10 F/cm², tendo reduzido com o aumento da frequência, e a impedância ficou entre 0,4 e 2, tendo aumentado com o aumento da frequência.

7.8. Resistividade

A resistividade foi de 23,56, 25,02 e 20,56 Ω/mm^2 , M1, M2 e Nafion Respectivamente. Houve uma redução da resistividade à medida que cada camada de platina era depositada.

A figura 13 mostra um IPMC em funcionamento.



Figura 13 IPMC em funcionamento com tensão de 1,5V

8. CONCLUSÕES

A presente pesquisa apresenta uma nova composição de IPMC à base de PVDF/PVP/PSSA recoberto por platina, que apresenta resultados superiores àqueles do IPMC comercial (Nafion) em relação ao deslocamento e ao tempo de resposta, com uma melhora ambiental devido ao fato de possuir polímeros mais facilmente decompostos pela natureza e menos agressivos. O TGA das membranas comprova que elas podem ser utilizadas para as aplicações como as do corpo humano, e que os polímeros não sofrerão decomposição durante o processo de fabricação. O EDS e o FTIR mostraram que a composição dos polímeros é coerente àquela prevista para a formação de copolímeros, com alguns de seus elementos interagindo por ligações de hidrogênio. O IPMC com melhor possibilidade de aplicação foi o M2 quando exposto a uma tensão de 2V, pois ele tem um alto deslocamento para um pequeno tempo de resposta.

9. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Revestir as membranas com ouro em vez de platina, devido a suas melhores propriedades mecânicas em IPMCs (24).
- Analisar os efeitos de relaxamento de volta e suas causas (27).
- Aumentar a quantidade de PSSA para se determinar o limite de tempo de resposta e deslocamento do IPMC.
- Produzir IPMCs que possam funcionar em correntes ainda inferiores a 1V.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **LEE, J.W.** Preparation and performance of IPMC actuators with electrospun Nafion®–MWNT composite electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, volume 159, issue 1. 28 de 11 de 2011, pp. 103-111.
2. **Park, S.H., Park, J.O. and Cha, K.R.** High actuation response of PVDF/PVP/PSSA based ionic polymer metal. *Elsevier, Sensors and Actuators B 161*. 2012, pp. 460-470.
3. **Feng, G.H.** Investigation of electrical to mechanical energy conversion of a three-dimensional four-electrode multidirectional-controllable IPMC transducer with/without an optical fiber enclosed. *Smart Mater. Struct.* 20 (015027). 2011.
4. **SMELA, E.** Conjugated polymer actuators for biomedical applications. *Adv. Mater* 15. 2003, pp. 481-494.
5. **BAUGHMAN, R.H.** Carbon nanotube actuators. *Science* 284. 1999, pp. 1340–1344.
6. **SHAHINPOOR, M.** Ionic polymer–metal composites: III. Modeling and simulation as biomimetic sensors, actuators transducers, and artificial muscles. *Smart Mater. Struct.* 13. 2004, pp. 1362–1388.
7. **SHAHINPOOR, M e LEO, D.J.** Ionic polymer–metal composites as multifunctional. *Polym. Compos.* 24. 2003, pp. 24-33.
8. **KIM, K.J. e SHAHINPOOR, M.** Ionic polymer–metal composites: II. Manufacturing Techniques. *Smart Mater. Struct.* 12. 2003, pp. 65-79.
9. **HOLMBERG, S.** Versatile synthetic route to tailor-made proton exchange membranes for fuel cell applications by combination of radiation chemistry of polymers with nitroxide-mediated living free radical graft polymerization. *Macromolécules* 37. 2004, pp. 9909–9915.
10. **PANWAR, V. e et al.** New ionic polymer–metal composite actuators based on PVDF/PSSA/PVP polymer blend membrane. *Polym. Eng. Sci.* 2011, pp. 1730-1741.
11. **Kang, M.S.** Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA). *Journal of Membrane Science*, . 2, 2002, Vol. 207.
12. **JEON, J.H.** Novel biomimetic actuator based on SPEEK and PVDF. *Sens. Actuators B 143*. 2009, pp. 357–364.
13. **Tadokoro, Satoshi.** Modeling IPMC for Design of Actuation Mechanisms. KOBE : Kobe University e Osaka National Research Institute, AIST (Japan), pp. 365-427.
14. **Choi, J.K. e et al.** Microporous poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer electrolytes for lithium/sulfur cells. *J. Ind. Eng. Chem.* 12. 2006, pp. 939–949.
15. **Magistris, A.** Structure, porosity and conductivity of PVdF films for polymer electrolytes. *Journal of Power Sources* 97-98. 2001, pp. 657–660.
16. **Kalyana Sundaram, N.T.** Effect of porosity on PVdF-co-HFP–PMMA-based electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, volume 110, issue 1. 15 de julho de 2008, pp. 11-16.
17. **Mauritz, K.A.** State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 104. 2004, p. 4535–4585.
18. **Beyler, C.L.** Thermal Decomposition of Polymers. *SFPE Handbook, Section 1, chapter 7*. pp. 110-131.
19. **Scott, GERAL.** *Polymers and the Environment*. Cambridge, UK : RSC Paperbacks, 1999.

20. **Chen, N. e Et Al.** Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride). *Solid State Ionics* 146. 2002, pp. 377 - 385.
21. **Hong, L. e Chen, N.** Surface phase morphology and composition of the casting films of PVDF–PVP blend. *Polymer* 43. 2002, pp. 1429–1436.
22. **Jervis, J.E.** *Medical Devices Incorporating SIM Alloy Elements*. 4665906 Estados Unidos da America, 19 de Maio de 1987.
23. **Cheng, T.H. e et al.** Electro-active polymer actuators employing sulfonated poly(styrene-ran-ethylene) as ionic membranes. *Polym. Int.* 59. 2010, pag. 305-312.
24. **Kim, K.J.** The Mechanical Properties of Ionic Polymer-Metal Composites. *Proc. of SPIE*. 2007, Vol. 6524.
25. **Guldborg, R.E.** Microarchitectural and mechanical characterization of oriented porous polymer scaffolds. *Biomaterials*. 3, 2003, Vol. 24.
26. *Measurements and macro models of ionomeric polymer-metal composites (IPMC)*. **Lih, S.s.** San Diegp : Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices , 2002. 10.1117/12.475167.
27. **Shoji, E. e Hirayama, D.** Article. *J. Phys. Chem. B*. 2007, Vol. 111.
28. **Liang, X.** Electro-active artificial muscle based on irradiation-crosslinked sulfonated poly(styrene-ran-ethylene). *Sens. Actuators B* . 2009, Vol. 145.
29. Datasheet em PDF disponível na página <http://www.arkema-inc.com/kynar/page.cfm?pag=983>, 04/06/2013, 10:10.
30. Datasheet em PDF disponível na página <http://www.amberlyst.com/sac.htm>, 04/06/2013, 10:10.