



Universidade de Évora

Mestrado em Química em Contexto Escolar

**Materiais Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos:
Contextualização e Experimentação na
Disciplina de Química do 12º ano**

Maria José S. Rafael Romão



Orientadores: Professor Doutor Jorge M. Ginja Teixeira
Professor Doutor José Eduardo S.F. Castanheiro

Évora

2010

Às minhas filhas

AGRADECIMENTOS

O primeiro e mais profundo agradecimento é para os meus orientadores Professor Doutor Jorge M. Ginja Teixeira e Professor Doutor José Eduardo S.F. Castanheiro por terem aceitado orientar este trabalho, pelas suas sugestões críticas e sucessivas revisões, pelo apoio e orientação prestados e que me ajudaram a retomar o caminho sempre que este parecia menos claro.

Um agradecimento muito especial à Célia Dias, amiga e colega de aventuras, pelo apoio e força dada, pela forma como fomos trabalhando ao longo destes dois anos impedindo-nos mutuamente de desanimar.

À amiga e colega Cristina Pinho, que nestes anos se revelou um apoio fundamental e que, mesmo à distância, mostrou estar sempre a meu lado para me animar e dar força.

Aos colegas de curso de mestrado, pelo entusiasmo e solidariedade transmitidos ao longo do curso de mestrado.

Um último agradecimento, e não menos importante, é para a Beatriz, a Rita, o Óscar e os meus pais, por entenderem as minhas ausências e me ajudarem a gerir o pouco tempo disponível que me restava.

ÍNDICE

	Página
Agradecimentos	iii
Índice Geral	iv
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	xiii
Lista de abreviaturas	xiv
Resumo	xv
Abstract	xvi
Capítulo 1 – CONTEXTUALIZAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	1
1.1 Introdução	1
1.2 Selecção do tema proposto e sua pertinência didáctica	1
1.3 Objectivos do trabalho	11
1.3.1. Objectivos gerais	11
1.3.2. Objectivos específicos	12
1.4 Adequação e desenvolvimento do tema proposto ao nível de escolaridade	12
1.5 Introdução e desenvolvimento do tema na sala de aula: considerações práticas	13
1.6 Estrutura geral da dissertação	17
Capítulo 2 – MATERIAIS ELECTROCRÓMICOS E MATERIAIS MECAELECTROQUÍMICOS – Conceitos e Estado da Arte	18
2.1 Introdução	18
2.2 Materiais Electrocrómicos	18
2.2.1 Conceito e Evolução Histórica	18

2.2.2 Natureza, Propriedades e Síntese	21
2.2.2.1 Materiais Inorgânicos	23
2.2.2.1.1 Hexacianometalatos de metais	23
2.2.2.1.2. Óxidos metálicos simples e mistos	27
2.2.2.1.3. Outras classes	31
2.2.2.2. Materiais Organometálicos e Orgânicos	32
2.2.2.2.1. Compostos ftalocianínicos metálicos	32
2.2.2.2.2. Compostos polipiridílicos metálicos	34
2.2.2.2.3. Viologénios	36
2.2.2.2.4. Polímeros condutores electroactivos	39
2.2.2.2.5. Outras classes	53
2.2.3 Dispositivos	55
2.2.4 Aplicação e Perspectivas Futuras	61
2.3 Materiais Mecaelectroquímicos	73
2.3.1 Conceito e Evolução Histórica	73
2.3.2 Natureza, Propriedades e Síntese	76
2.3.3 Dispositivos	78
2.3.3.1 Músculos artificiais de géis de polímeros condutores	80
2.3.3.2 Músculos artificiais compósitos de polímeros iónicos-metal (IPMC)	85
2.3.3.3 Músculos artificiais de polímeros condutores conjugados	86
2.3.3.4 Outros materiais promissores	87
2.3.3.5 Semelhança com os músculos naturais	89
2.3.4 Aplicação e Perspectivas Futuras	96
2.3.4.1 Aplicações generalistas dos polímeros condutores	96
2.3.4.1.1 Garra electromecânica	97
2.3.4.1.2 Actuador tridimensional	99
2.3.4.1.3 Sistema robótico ondulante	99
2.3.4.1.4 Peixe robótico biomimético	101
2.3.4.1.5 Actuadores lineares	102
2.3.4.1.6 Válvulas controladoras do fluxo de líquidos	103

2.3.4.1.7 Sistemas microelectromecânicos	104
2.3.4.1.8 Relê electromecânico	106
2.3.4.1.9 Instrumentos musicais	106
2.3.4.1.10 Teclados, Peças de vestuário e Alfabeto Braille	107
2.3.4.2 Potenciais Aplicações Biomédicas	110
2.3.4.2.1 Ventrículo ou músculo cardíaco artificial	111
2.3.4.2.2 Tecidos e órgãos artificias	115
2.3.4.2.3 Correção de erros refractivos na visão humana	117
2.3.4.2.4 Dispositivos auxiliares para problemas urinários	118
2.3.4.2.5 Fabrico de ferramentas cirúrgicas	119
2.3.4.2.6 Administração de medicamentos	120
2.3.4.3 Aplicações Aeroespaciais e Militares	124
2.3.4.3.1 Compósitos para construção de asas	125
2.3.4.3.2 Estruturas voadoras	126
2.3.4.4 Produção de Energia Eléctrica	127
2.3.4.5 Sensores	128
2.3.4.5.1 Sentido do olfacto e narizes artificias	128
2.3.4.5.2 Sentido do paladar e línguas artificias	129
2.3.5 Resumo das classes deste tipo de materiais	130
Capítulo 3 – MATERIAIS ELECTROCRÓMICOS E MATERIAIS MECAELECTROQUÍMICOS NA SALA DE AULA	131
3.1 Introdução	131
3.2 Contextualização do tema no programa de Química de 12º Ano	131
3.2.1 Objecto de ensino	135
3.2.2 Objectivos de aprendizagem	136
3.2.3 Actividades Práticas de Sala de Aula	138
3.2.4 Actividades Laboratoriais	139
3.2.4.1 Actividade Laboratorial 3.7	143
3.2.4.2 Actividade Laboratorial 3.8	145
3.3 Lista de endereços electrónicos com relevância didáctica	147

Capítulo 4 – Considerações finais	149
4.1 Introdução	149
4.2 Considerações finais	149
Bibliografia	152
Endereços electrónicos consultados	166
Anexos	168
Anexo 1 – Protocolo experimental A.L. 3.7.	169
Anexo 2 – Protocolo experimental A.L.3.8.	180
Anexo 3 – Proposta de um Power Point	186

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 – Dinâmica não-linear da construção do saber.	5
Figura 1.2 – Níveis de interesse da população sobre novas invenções e tecnologias	7
Figura 1.3 – Causas do desinteresse em ciência e tecnologia	9
Figura 1.4 – Atitudes adoptadas pelos alunos, face às disciplinas do secundário	10
Figura 1.5 – Os três descobridores do poliacetileno	14
Figura 1.6 – Número de artigos publicados anualmente e patentes registadas sobre Polímeros Electroactivos	15
Figura 2.1 – Estrutura dos polímeros usados como aditivos e respectivos espectros de absorção	21
Figura 2.2 – Redução parcial do óxido de tungsténio (VI)	29
Figura 2.3 – Estrutura dos complexos ftalocianínicos metálicos	32
Figura 2.4 – Estrutura do ligando bipyridínico substituído	34
Figura 2.5 – Equilíbrios redox dos viologénios	37
Figura 2.6 – Representação simplificada da estrutura química do metilviologéneo	37
Figura 2.7 – Formação catódica do radical metilviologéneo a partir do respectivo dicatião	38
Figura 2.8 – Estrutura química de alguns polímeros conjugados	40
Figura 2.9 – Série de filmes electrocrómicos de derivados do tiofeno	42
Figura 2.10 – Estruturas químicas com ligações duplas não conjugadas e conjugadas	43
Figura 2.11 – Diagrama de energia, representativo da distribuição electrónica de algumas substâncias de acordo com a TOM	44
Figura 2.12 – Comparação dos hiatos energéticos entre a banda de valência e de condução de metais, semicondutores e isoladores	45

Figura 2.13 –	Equilíbrio redox num filme de polipirrol com a correspondente incorporação/exclusão do contra-íon perclorato	46
Figura 2.14 –	Efeito de dopagem nos estados electrónicos do polímero	47
Figura 2.15 –	Formação do polarão e bipolarão no polipirrol	48
Figura 2.16 –	Equilíbrio redox num filme de polianilina, em meio clorídrico com a correspondente incorporação/exclusão do contra-íon cloreto	49
Figura 2.17 –	Varição das propriedades dos polímeros condutores num processo redox	51
Figura 2.18 –	Famílias orgânicas de compostos electrocrómicos	53
Figura 2.19 –	Variedade de configurações de dispositivos electrocrómicos baseada na localização do(s) electrocrómero(s)	57
Figura 2.20 –	Representação esquemática do funcionamento de um dispositivo electrocrómico	59
Figura 2.21 –	Ilustrações esquemáticas de configurações tipo solução, híbrido e bateria em dispositivos transmissivos	59
Figura 2.22 –	Dispositivo electrocrómico flexível	60
Figura 2.23 –	Retrovisor constituído com material electrocrómico	61
Figura 2.24 –	Efeito de encadeamento num retrovisor de um carro e efeito de um retrovisor electrocrómico em acção	62
Figura 2.25 –	Óculos com lentes de materiais electrocrómicos	62
Figura 2.27 –	Representação esquemática dos fenómenos electrocrómicos que ocorrem num espelho retrovisor, em funcionamento.	63
Figura 2.28 –	Janela electrocrómica	64
Figura 2.29 –	Lentes electrocrómicas de óculos inteligentes, alimentados com uma bateria	65
Figura 2.30 –	Capacete de motociclista com visor à base de materiais electrocrómicos sólidos	65
Figura 2.31 –	Tecto electrocrómico num automóvel	66
Figura 2.32 –	Curvas de transmitância de uma lente electrocrómica	66
Figura 2.33 –	Esquema ilustrativo de uma janela inteligente	67
Figura 2.34 –	Exemplos de espelhos de reflectância variável	68
Figura 2.35 –	Ilustração de materiais de reflectância variável, não electrocrómicos	68
Figura 2.36 –	Mostrador electrocrómico	69
Figura 2.37 –	Relógio constituído por um mostrador electrocrómico	70
Figura 2.38 –	Tecido de camuflagem militar com tonalidades diferentes	71

Figura 2.39	– Esquema ilustrativo das várias propriedades e aplicações possíveis dos polímeros condutores	72
Figura 2.40	– Competição de Armwrestling	75
Figura 2.41	– Esquema do movimento de um músculo artificial, formado por um filme de polipirrol/plástico não condutor, em bicamada, sujeito a uma corrente eléctrica	81
Figura 2.42	– Movimento de um músculo artificial de bicamada polipirrol/isolador	82
Figura 2.43	– Tipos de variação de volume nos polímeros	83
Figura 2.44	– Músculo artificial formado por três camadas polipirrol/fase não condutora/polipirrol	84
Figura 2.45	– Princípio de funcionamento de uma membrana de IPMC em condições de relaxamento	86
Figura 2.46	– Camadas de grafite enroladas para obter nanotubos de carbono	88
Figura 2.47	– Modelo de braço robótico, actuado por polímeros electroactivos	89
Figura 2.48	– Fibra em repouso	91
Figura 2.49	– Alteração do ângulo da cabeça de miosina, com libertação de P _i e ADP e deslizamento dos filamentos	92
Figura 2.50	– Uma molécula de ATP liga-se à cabeça, quebrando a ponte entre os filamentos e hidrolisando-se depois	92
Figura 2.51	– Processo de condução dos impulsos eléctricos	94
Figura 2.52	– Configurações diferentes de materiais mecalectroquímicos	97
Figura 2.53	– Garra electromecânica	98
Figura 2.54	– Garra electromecânica	98
Figura 2.55	– Esquema de actuador tridimensional que pode ser ligado a um circuito eléctrico	99
Figura 2.56	– Actuador ondulante	100
Figura 2.57	– Sistema robótico náutico impulsionado por um actuador electroactivo	100
Figura 2.58	– Peixe robótico com corpo feito de tiras de nanocompósito electroactivo	101
Figura 2.59	– Peixe robótico com músculo de barbatana caudal feito com peça de nanocompósito electroactivo	102
Figura 2.60	– Fotografias e esquemas de actuadores lineares em plataforma	103
Figura 2.61	– Actuadores lineares a produzir 30% de deformação	103
Figura 2.62	– Esquema a ilustrar o efeito de válvulas electroactivas no fluxo de um líquido	104
Figura 2.63	– Fotografias de materiais poliméricos condutores para aplicações à microescala	105

Figura 2.64	– Instrumento musical de uma só corda feita à base de material polimérico	106
Figura 2.65	– Luva com um sensor de polímero condutor acoplado	107
Figura 2.66	– Sistema de Braille	108
Figura 2.67	– Matriz de EAP com pontos móveis nos intervalos dos cruzamentos entre as linhas e as colunas de eléctrodos	109
Figura 2.68	– Uma pessoa invisual a utilizar um sistema Braille baseado num elastómero dieléctrico EAP	110
Figura 2.69	– Esquema do músculo cardíaco artificial implantado no coração dum paciente com insuficiência cardíaca	112
Figura 2.70	– Esquema do músculo cardíaco artificial	113
Figura 2.71	– Bandas de materiais mecaelectroquímicos para envolver o coração	113
Figura 2.72	– Ilustração da compressão simulada do coração envolto em músculos fabricados com polímeros condutores	114
Figura 2.73	– Implantes SAVE	115
Figura 2.74	– Dispositivo para mimetizar o movimento da mão humana	116
Figura 2.75	– Sistema construído com polímeros electroactivos para mimetizar a mão humana	116
Figura 2.76	– Esquema proposto para a operação de colocação da banda polimérica para obter uma visão biónica	117
Figura 2.77	– Olho míope e olho míope corrigido com uma banda polimérica	118
Figura 2.78	– Olho hipermetrópe e olho hipermetrópe corrigido com uma banda polimérica	118
Figura 2.79	– Movimento orientado dum cateter construído com polímeros electroactivos	119
Figura 2.80	– Movimento de cateter no interior de um vaso sanguíneo artificial, para remover material acumulado.	120
Figura 2.81	– Esquema de libertação de substâncias incorporadas num polímero condutor	121
Figura 2.82	– Libertação de fármacos num polímero	121
Figura 2.83	– Libertação controlada de fármacos a partir de nanotubos de polímeros	122
Figura 2.84	– Libertação sequencial de diferentes substâncias	123
Figura 2.85	– Libertação controlada de duas substâncias, a partir de um polímero electroactivo activado	123
Figura 2.86	– Libertação de substância corada, ao longo do tempo, a partir de um polímero condutor que é actuado por uma ddp pequena	124
Figura 2.87	– Invólucro octaédrico construído com material electroactivo	124
Figura 2.88	– Esquema da asa construída com polímeros condutores	125

Figura 2.89 –	Máquina voadora feita de folha de polímeros condutores	126
Figura 2.90 –	Asa vibrante construída com membrana de polímero condutor	126
Figura 2.91 –	Representação de uma bota cujo salto permite a produção de energia por compressão com o solo	128
Figura 2.92 –	Classes de polímeros electroactivos, tipos de estudos, formas de processamento e áreas de interesse científico-tecnológico	130
Figura 3.1 –	Esquema conceptual da matéria referente aos polímeros, do programa em vigor do 12 ^o ano	133
Figura 3.2 –	Proposta do esquema conceptual em relação à matéria a leccionar	134
Figura 3.3 –	Soluções e reagentes necessários à execução das experiências	139
Figura 3.4 –	Circuito eléctrico para deposição do material electrocrómico	140
Figura 3.5 –	Solução ácida de iões ferro(III) e ferrocianeto onde são introduzidos os eléctrodos	140
Figura 3.6 –	Circuito eléctrico utilizado para observação das propriedades electrocrómicas do Azul da Prússia	141
Figura 3.7 –	Electrocomismo do óxido de tungsténio	141
Figura 3.8 –	Material de fácil aquisição em aço inoxidável, utilizado na deposição do polipirrol	142
Figura 3.9 –	Montagem para síntese electroquímica do polipirrol	142
Figura 3.10 –	Polipirrol depositado num gancho de aço inoxidável	143

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 – Classificação dos electrocrómeros baseada no estado físico-químico dos mesmos	22
Tabela 2.2 – Origem dos fenómenos cromogénicos	22
Tabela 2.3 – Exemplos de hexacianometalátos de metal electrocrómicos	24
Tabela 2.4 – Cores de vários filmes de hexacianoferratos de ferro	26
Tabela 2.5 – Exemplos de óxidos metálicos electrocrómicos simples	28
Tabela 2.6 – Exemplos de bis(ftalocianinas) de lutécio(III) e zircónio(IV) polielectrocrómicos	33
Tabela 2.7 – Cores de complexos biperidínicos substituídos de ruténio(II), em acetonitrilo	35
Tabela 2.8 – Aspecto de filmes de polipirrol, da polianilina e do politiofeno nas duas formas redox	41
Tabela 2.9 – Lista de iões dopantes e soluções electrolíticas usadas vulgarmente	52
Tabela 2.10 – Electrólitos sólidos e semi-sólidos usados em dispositivos electrocrómicos	56
Tabela 2.11 – Lista de materiais constituídos por polímeros electroactivos	76
Tabela 2.12 – Vantagens e desvantagens dos dois grupos de polímeros electroactivos	77

LISTA DE ABREVIATURAS

ADP	difosfato de adenosina
ATP	trifosfato de adenosina
BC	banda de condução
bipm	compostos bipyridílicos (sais orgânicos de 1,1'-disubstituído-4,4'-bipyridíneo (viologénios))
bipy	2,2'-bipyridina
BV	banda de valência
EAP	polímeros electroactivos
FTO	óxido de flúor-estanho
IPMC	compósitos de polímeros iónicos-metal
ITO	óxido de estanho-índio
OTE	eléctrodo opticamente transparente
PANI	polianilina
PB	azul da Prússia
Pc	dianião de ftalocianina
PG	verde da Prússia
P_i	fosfato inorgânico
PPy	polipirrol
PT	politiofeno
PVF2	filme de fluorocarbono
PW	branco da Prússia ou sal de Everitt
PY	castanho/amarelo da Prússia
TA	tiazinas
TCOI	transferência de carga óptica intervalente

RESUMO

Durante os últimos 10 anos, em particular, tem-se assistido à descoberta e desenvolvimento de materiais com propriedades únicas e potencialmente úteis em vários domínios da Ciência e Tecnologia. Quer seja na área das Ciências Biomédicas e do Ambiente, na área das Novas Tecnologias de Informação e Comunicação ou nas Novas Tecnologias relacionadas com sistemas de Conversão e Armazenamento de Energia Eléctrica, encontram-se inúmeros exemplos de *Novos Materiais* com propriedades muito interessantes, e cujas aplicações inovadoras podem revolucionar o nosso Mundo.

O presente trabalho é uma proposta de contextualização e experimentação do tema “Materiais Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos” no Programa de Química de 12º Ano, nomeadamente na terceira Unidade – Plásticos, Vidros e Novos Materiais. Neste, é apresentada uma sub-unidade que possa integrar a unidade referida.

Faz-se especial referência às aplicações dos polímeros condutores, que pela sua inovação e actualidade tornam a leccionação do tema mais apelativa, interessante e facilitadora de uma literacia científica.

São apresentadas experiências laboratoriais demonstrativas e elucidativas do tema em questão.

Como forma de apoiar a leccionação do referido tema, é apresentada a proposta de uma animação gráfica animada em *Power Point*.

ABSTRACT

SUBJECT: "Electrochromic Materials and Electrochemical Artificial Muscles"
contextualization and experimentation in the Program of Chemistry,
in 12th year

During the past 10 years, in particular, it has witnessed to the discovery and development of materials with unique properties and potentially useful in various fields of Science and Technology.

There are numerous examples of new materials in different areas, such as Biomedical, Energy and Environmental Sciences and New Information and Communication Technologies, with very interesting properties, and whose innovative applications can have an outstanding impact in our world.

This dissertation is a proposal of contextualization and experimentation of theme "Electrochromic Materials and Electrochemical Artificial Muscles" in the Program of Chemistry, in 12th year, particularly in the third unit - Plastics, Glass and New Materials. It will present a sub-unit that can integrate the unit above.

The definitions and some applications of the Electrochromic Materials and Electrochemical Artificial Muscles are showed.

Demonstrative and illustrative laboratory experiments of the theme are proposed.

In order to support the teaching of that subject, it is presented an animated graphical presentation in *Power Point*.

CAPÍTULO 1

CONTEXTUALIZAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

1.1 Introdução

O capítulo 1 tem como objectivo contextualizar e apresentar o trabalho de mestrado realizado. Neste capítulo, começa-se por justificar a selecção do tema proposto e por realçar a sua pertinência didáctica, no âmbito do Programa de 12º Ano de Química.

De seguida, apresentam-se os objectivos principais do trabalho e os motivos que justificam a adequação e desenvolvimento do tema proposto, ao nível do ensino do 12º Ano de Química.

Posteriormente, são consideradas as consequências práticas da introdução e exploração do tema dos *Materiais Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos* na sala de aula, do referido ano e disciplina.

No final deste capítulo, descreve-se como está organizada a apresentação da restante parte da dissertação.

1.2 Selecção do tema proposto e sua pertinência didáctica

Na reestruturação e delineamento do Programa de Química do 12º Ano é incluída, na *Unidade 3 - Plásticos, Vidros e Novos Materiais*, uma das áreas do conhecimento científico-tecnológico mais importantes e emergentes, no contexto da Sociedade actual - a área dos *Novos Materiais*. Unificadora de vários temas da Química mais fundamental e com uma notoriedade inquestionável hoje em dia, esta área tem vindo a afirmar-se, desde os anos

setenta, como uma das áreas mais promissoras e com maior impacto no desenvolvimento sustentado da Sociedade.

Durante os últimos 10 anos, em particular, tem-se assistido à descoberta e desenvolvimento de materiais com propriedades únicas e potencialmente úteis em vários domínios da Ciência e Tecnologia. Seja na área das Ciências Biomédicas e do Ambiente, na área das Novas Tecnologias de Informação e Comunicação ou nas Novas Tecnologias relacionadas com sistemas de Conversão e Armazenamento de Energia Eléctrica, encontram-se inúmeros exemplos de *Novos Materiais* com propriedades muito interessantes, e cujas aplicações inovadoras podem revolucionar o nosso Mundo. Por isso se diz que a Química tem a característica de ser simultaneamente uma ciência e uma indústria (Laszlo, 2007) e segundo Richard P. Feynman, em 1959 (citado por Shahinpoor et al. (2008):

“Há uma abundância de espaço para a miniaturização. Miniaturização de dispositivos técnicos, possivelmente abaixo da escala molecular, é uma importante estratégia de materiais e tecnologias de poupança energética, e, portanto, pode ser um contributo importante para um desenvolvimento sustentável”.

A inclusão desta área do conhecimento e a sua exploração no Ensino da Química é obviamente importante. Primeiro, porque a inovação, a actualidade e a revolução científico-tecnológica que se configuram na exploração deste tema, despertam facilmente a atenção e curiosidade dos alunos para o Mundo que os rodeia e para as transformações e avanços que nele se vão realizando. Depois, porque a exploração do tema, além de proporcionar aos alunos conhecimentos que os podem ajudar a compreender e a interagir melhor com o Mundo, pode contribuir para mostrar a importância que a Ciência, a Tecnologia e a Educação têm na nossa Sociedade. Ao confrontar o aluno com problemas actuais de âmbito social e ético, a partir de uma perspectiva da Ciência e Tecnologia, cria-se a oportunidade aos alunos de reflectirem, formular opiniões/juízos de valor, tomarem decisões sobre acontecimentos e/ou problemas do mundo real (Magalhães *et al.*, 2006). Mais em particular, a exploração didáctica deste tema

além de poder ajudar a clarificar o papel da investigação científica no desenvolvimento da Sociedade, pode estimular o interesse pelo estudo da Química. Como vem referido no Programa de Química do 12º Ano:

“(...) o grande desafio das ciências químicas e de engenharia é criar novas moléculas e sistemas químicos, ampliando o universo químico, e aumentar as capacidades futuras, em particular no campo da medicina.”

e mais à frente refere:

“(...) a orientação do ensino da Química no 12º Ano deverá reger-se por princípios que promovam a literacia científica dos alunos (...)”

Tratando-se de um tema muito vasto, quer pela variedade de novos materiais já conhecidos, quer pelas inúmeras aplicações que lhes estão associadas, é evidente que se torna necessário seleccionar os conteúdos e as estratégias de ensino mais adequadas, aos meios disponíveis e aos objectivos propostos. Neste sentido é aqui proposto um trabalho, ao nível do Programa de Química de 12º Ano, que se centra no conhecimento e no estudo de *Materiais Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos (Músculos Electroquímicos)*. Materiais cujas propriedades ópticas (e.g., absorção de radiação electromagnética na região do visível) ou mecânicas (e.g., variação da forma ou do volume) se encontram relacionadas com as suas propriedades electroquímicas, e para os quais são propostas aplicações revolucionárias (e.g., janelas inteligentes, músculos artificiais, etc.).

A escolha deste tema, centrado na inovação, na descoberta e na utilidade de materiais que utilizamos ou podemos vir a utilizar diariamente, explorado através de actividades práticas, como a pesquisa e a experimentação, concorre para os objectivos propostos pelo Programa de Química de 12º Ano.

É hoje amplamente reconhecido que o trabalho laboratorial, enquanto actividade que implica o uso de material de laboratório para reproduzir um fenómeno, cuja execução pode ocorrer na sala de aula ou no laboratório deve ser uma componente fundamental no ensino/aprendizagem (Leite, 2001, citado

por Vieira *et al.*, 2006). Segundo Barberá e Valdés (1996) (citados por Salvadego, 2007) alguns trabalhos de investigação concluíram que o trabalho prático poderia ser uma perda de tempo e de recursos, pois os objectivos esperados não se cumprem. Não é a nossa posição. Nos casos em que se torna difícil a utilização do trabalho experimental, ou pela falta de recursos materiais ou pelo risco das experiências, poderá recorrer-se ao uso de Laboratórios Virtuais. Segundo Hodson (1994) e Hofstein e Lunetta (2003) (citados por Salvadego, 2007), o uso do computador é um recurso viável em relação à falta de tempo, de custos ou mesmo de risco, face à situação dos alunos adoptarem uma estratégia experimental ineficiente, inadequada ou perigosa. Através do uso do computador, os alunos podem aprender os conceitos e fenómenos sob investigação, por terem mais tempo e oportunidade de conhecer, criar e julgar novas ideias, mesmo nas suas casas. Ao mesmo tempo, podem adquirir e desenvolver formas de raciocínio científico, em que aprendem a ver a ciência como uma forma de pensar e de agir dinamicamente, feita de tentativa, sucesso e erro (Hodson, 1988,1994, citado por Salvadego, 2007).

Nas actividades que se propõem na exploração deste tema, os alunos têm a oportunidade de utilizar, valorizar e consolidar conceitos já adquiridos em unidades leccionadas anteriormente (por exemplo, a química dos metais de transição e a electroquímica, abordados na unidade 1, ou os conceitos de química orgânica, abordados na unidade 2 e 3). Faz-se assim o uso da teoria de Ausubel Novack (ver Fig. 1.1) (Soussan, 2003):

“A aprendizagem cognitiva define-se como a integração de uma nova informação que se incorpora ao conceito preexistente, modificando-o.”

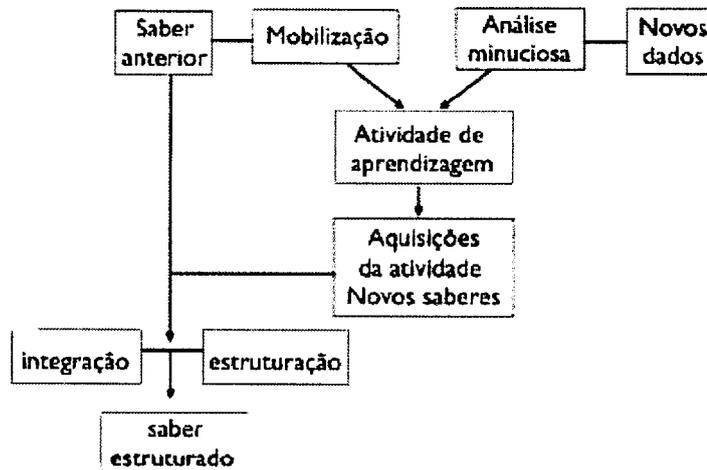


Figura 1.1 - Dinâmica não-linear da construção do saber (Soussan, 2003).

Segundo o mesmo autor, a integração progressiva de informação às estruturas preexistentes é facilitada pela proposição de “pontes cognitivas” que levam essas informações a se tornarem significantes em relação aos conceitos teóricos já leccionados (*id ibiden*).

Em simultâneo, é proporcionado aos alunos um percurso formativo em que são confrontados com as inter-relações Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente (CTSA). O processo ensino/aprendizagem adquire uma orientação científica mais humanista e mais valorizada socialmente.

Utilizando uma citação de Shamos (1993) (citado por Díaz *et al.*, 2002):

“(…) uma premissa básica do movimento CTSA é que, ao fazer mais pertinente a ciência para a vida quotidiana dos estudantes, estes podem motivar-se, interessar-se mais pelo tema e trabalhar com mais afinco para o dominar. Outro argumento a seu favor é que, ao dar relevância social ao ensino das ciências, está a contribuir-se para a formação de bons cidadãos; quer dizer, ao consciencializar os estudantes dos problemas sociais baseados na ciência, estes interessam-se mais pela própria ciência”.

Segundo o Programa de Química do 12º Ano, são oito os princípios utilizados na concepção do referido Programa. A Temática que se apresenta deverá estar integrada nestes oito princípios.

- *A Química deverá ser ensinada como um dos pilares da cultura do mundo moderno.* Devem ser seleccionados temas educacionalmente relevantes e através deles permitir que os alunos possam alcançar saberes importantes para a sua formação, onde se incluam as principais ideias científicas (Martins, 2002).

Segundo o Eurobarómetro da *Europeans, Science and Technology*, parece existir uma lacuna quanto à informação científica em Portugal, o que leva as pessoas a um desinteresse generalizado pelas novas invenções e tecnologias (ver Fig. 1.2).

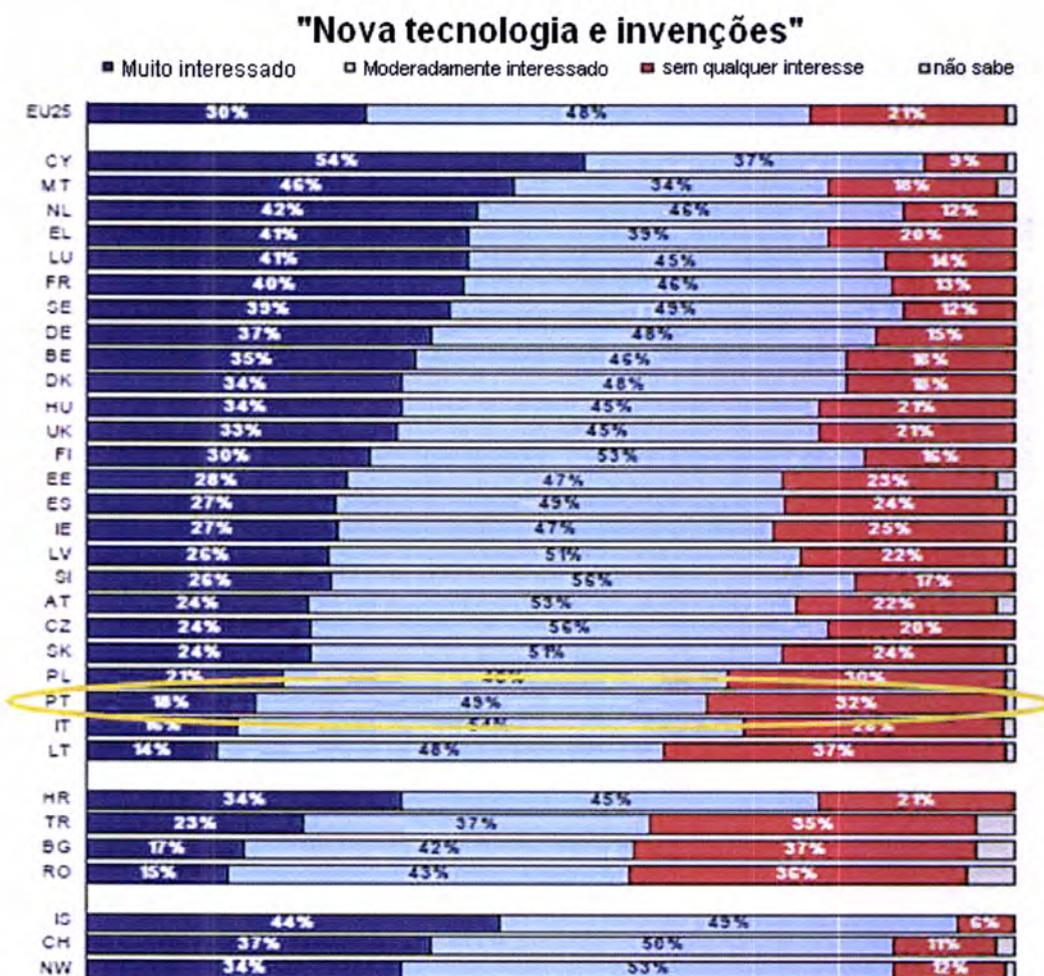


Figura 1.2 - Nível de interesse da população sobre novas invenções e tecnologias. Respostas de (■) muito interessado; (■) moderadamente interessado; (■) sem qualquer interesse; e (■) não sabe (Fonte: Special Eurobarometers 224 / wave 63.1.)

Da leitura do gráfico da figura 1.2., verifica-se que Portugal é dos países em que as pessoas estão menos interessadas em conhecer os novos avanços tecnológicos.

Devem ser leccionados temas Químicos sociais que permitam, além da contextualização do conteúdo químico, o desenvolvimento das habilidades básicas relativas à cidadania.

O tema apresentado não poderia ser mais actual, o que permite ao aluno, enquanto ser integrante da sociedade, ir tomando conhecimento das novas tecnologias, da aplicação da nanotecnologia ao serviço da humanidade e da necessidade da existência de novas substâncias. A Química deve ser apresentada como ciência de investigação, enfatizando também os aspectos relativos à história e filosofia da ciência.

- *A Química deverá ser ensinada para o dia-a-dia.* O conhecimento da química deve permitir a explicação daquilo que nos rodeia no dia-a-dia e deve dar ao aluno, enquanto indivíduo, os pilares para poder agir conscienciosamente sobre o meio. A inclusão deste tema pode fazer despertar no aluno, a importância de conhecer novos materiais, o modo como são desenvolvidos e podem ser utilizados favoravelmente no nosso quotidiano, e qual o seu contributo efectivo para o desenvolvimento na Sociedade.
- *A Química deve ser ensinada como forma de interpretar o mundo.* É neste contexto que devem ser apresentadas experiências elucidativas, e enquadradas no tema, que possam levar o aluno a pensar, a reconhecer os seus limites e os limites da ciência, a saber colocar questões e a procurar respostas. Esta estratégia tornará o aluno mais preocupado e levá-lo-á a uma melhor compreensão da ciência. Até porque, segundo o Eurobarómetro-224, são estes os dois motivos principais para o desinteresse em ciência e tecnologia (Fig. 1.3).



Figura 1.3 - Causas do desinteresse em ciência e tecnologia. Respostas à questão: "Porque é que você não está particularmente interessado em ciência e tecnologia?" (Fonte: Special Eurobarometers 224 / wave 63.1.)

- *A Química deve ser ensinada de forma a promover a cidadania.* Os avanços do conhecimento científico e tecnológico ao repercutirem-se de forma imprevisível na sociedade, influenciam-na profundamente, influenciando também a Escola (Martins, 2002). Este é um tema que pode ajudar o aluno a estar mais informado sobre assuntos científicos, que lhe permitirão opinar sobre as suas implicações científico-tecnológicas e sociais.
- *A Química deve ser ensinada para compreender a sua inter-relação com a tecnologia.* Por exemplo, os polímeros condutores deram e darão origem a um enorme número de aplicações tecnológicas de reconhecido mérito e que dão maior qualidade de vida ao ser humano.
- *A Química deve ser ensinada para melhorar as atitudes face à ciência.* De acordo com Fensham, especialista em didáctica da ciência, o principal problema da aprendizagem da ciência nas Escolas é atitude negativa e inapropriada dos alunos, e mais especificamente a falta de interesse pela ciência na Escola

(Vázquez *et al.*, 2008), e que tem aumentado progressivamente nos últimos 20 anos (ver Fig. 1.4) (Osborne *et al.*, 2003).



Figura 1.4 - Atitudes adoptadas pelos alunos na Inglaterra, face às disciplinas do ensino secundário (Fonte: Whitfield, 1979 *in* Osborne *et al.*, 2003).

Através das várias aplicações dos polímeros condutores, sobretudo as ligadas à medicina, o aluno poderá adquirir uma atitude mais positiva perante o conhecimento químico e científico.

- *A Química deve ser ensinada por razões estéticas.* O tema apresentado em contexto real e levando os alunos a discutirem a necessidade do conhecimento científico, para alcançar respostas e para colmatar as necessidades do ser humano, poderá ser estimulante e catalisador da procura de mais conhecimento neste

ou noutro domínio científico, embelezando o intelecto. Promover a apropriação de saberes que permitam a compreensão da ciência pode ser causa de deslumbramento intelectual, ser fonte de beleza e inspiração, aspecto fundamental para que os jovens se entusiasmem com o prosseguimento de carreiras de investigação.

- Por último, a *Química deve ser ensinada para preparar escolhas profissionais*. Este é um tema que poderá propiciar que alguns alunos se interessem mais pela ciência e pela investigação em áreas inovadoras e emergentes, como a dos novos materiais.

O ensino da Química, neste contexto e na abordagem do tema em questão, implica vários aspectos importantes, tais como conhecer conceitos científicos, considerados mínimos, ter uma ampla compreensão dos princípios científicos envolvidos, saber sobre a natureza da ciência e as relações entre ciência e sociedade, obter informação científica, utilizá-la e ser capaz de a explicar a outras pessoas, ser capaz de usar a ciência no dia-a-dia e participar democraticamente na sociedade, para tomar decisões sobre assuntos relacionados com a ciência e a tecnologia. E, muito importante, apreciar a ciência, interessa-se por ela e conhecer as últimas descobertas científicas (Díaz *et al.*, 2003).

1.3 Objectivos do trabalho

1.3.1 Objectivos gerais

- Introduzir e abordar temas inovadores e emergentes no contexto da sala de aula de 12º Ano de Química.
- Integrar formas de abordagem elementar, atractiva e reflexiva no ensino da Química de 12º Ano, com o objectivo de motivar os alunos para o estudo da mesma e de conteúdos programáticos mais complexos, como os Novos Materiais.

- Integrar o tema no programa actual de Química de 12º Ano numa perspectiva CTSA (Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente).

1.3.2 Objectivos específicos

- Integrar o tema “Materiais Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos” na Unidade 3 do Programa de Química do 12º Ano.
- Propor actividades práctico-laboratoriais simples e demonstrativas do potencial tecnológico destes materiais.
- Pesquisar exemplos de aplicações deste tipo de materiais e explorar o impacto que podem ter nas nossas vidas.

1.4 Adequação e desenvolvimento do tema proposto ao nível de escolaridade

Dado o nível e a complexidade dos conceitos de química envolvidos, na abordagem, aos materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos, compreende-se que o ano de escolaridade mais adequado para introduzir e desenvolver este tema seja o 12º Ano. O tema implica que os alunos tenham conhecimento dos seguintes itens:

- reacções de oxidação-redução
- estrutura e ligação química
- química inorgânica e orgânica

Estas noções são introduzidas e aprofundadas no 12º Ano de Química, sendo necessário por parte dos alunos, um raciocínio mais complexo e uma maturidade suficiente, característica desta idade, para poderem compreender, questionar e se apropriarem dos conhecimentos científicos necessários. Para além disso, este é o ano que corresponde ao culminar de um ciclo em que é extremamente importante o aluno ter conhecimento dos avanços da ciência e das novas tecnologias, promovendo a literacia científica para que, em

consciência, possam escolher um curso superior adequado aos seus interesses.

1.5 Introdução e desenvolvimento do tema na sala de aula: considerações práticas

Ao nível do 12º Ano, na disciplina de Química, os temas abordados assentam em questões da actualidade, divididos por três Unidades: I - *Metais e Ligas Metálicas*, II - *Combustíveis, Energia e Ambiente* e III - *Plásticos, Vidros e Novos Materiais*. Na leccionação e exploração didáctica destes temas deve salientar-se a importância dos conhecimentos químicos envolvidos, na interpretação de situações particulares, evidenciando ao mesmo tempo situações reais em que os mesmos se aplicam. É nesta perspectiva que muitos investigadores, em estratégias de desenvolvimento curricular, defendem que a educação em ciência deve assentar em pilares de cultura científica dos alunos (Programa de Química do 12º Ano, 2004), por oposição a um debitar de conceitos científicos, de forma a promover o desenvolvimento pessoal dos mesmos.

Na Unidade 3 – *Plásticos, Vidros e Novos Materiais* – do Programa de Química do referido ano, faz parte o tema dos Polímeros e de outros materiais com propriedades igualmente importantes, no âmbito da Tecnologia actual. Por exemplo, o vidro, um material “menos moderno” que os polímeros, pode ser modificado hoje em dia de muitas maneiras, de modo a adquirir propriedades interessantes nos domínios da óptica e electrónica (e.g., pode-se controlar a cor e a condução eléctrica de um vidro, em janelas inteligentes).

A indústria dos polímeros é considerada um dos maiores alicerces da economia global (Programa de Química do 12º Ano, 2004), tal é a aplicabilidade dos referidos compostos. Algumas das aplicações mais importantes dos polímeros, em particular dos polímeros condutores, não são consideradas no referido programa, como o caso dos materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos. Como já foi referido anteriormente, os avanços

observados com alguns destes materiais têm sido notáveis, e com um desenvolvimento estrondoso nos últimos 10 anos. Tal é a importância e o reconhecimento que é dado ao estudo e desenvolvimento de alguns dos novos materiais, tais como os polímeros condutores, que a comunidade científica conferiu o Prémio Nobel de Química, no ano 2000, a três Professores, **Alan J. Heeger** (Universidade da Califórnia, EUA), **Alan G. MacDiarmid** (Universidade da Pensilvânia, EUA) e **Hideki Shirakawa** (Universidade de Tsukuba, Japão) (Fig. 1.5) pela **“Descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores de electricidade”**.



Figura 1.5 - Os três descobridores do poliacetileno, o primeiro polímero condutor: Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa.

Desde a descoberta dos Polímeros Condutores, em 1970, que se tem observado um crescimento exponencial do interesse e investigação sobre este tipo de materiais (Fig. 1.6). A publicação de artigos e livros sobre este tema cresceu imenso desde 1980 (Wallace *et al.*, 2009). Presentemente, cerca de 40 artigos sobre Polímeros Condutores são publicados todas as semanas, relatando a síntese de novos tipos de polímeros electroactivos ou a modificação dos já existentes (Wallace *et al.*, 2009).

Entretanto, além dos polímeros electroactivos existem outros materiais condutores de natureza orgânica (e.g., compostos bipiridínicos) e inorgânica (e.g., óxidos de metais de transição), mais recentes ou até já conhecidos, que

também são actualmente motivo de interesse científico-tecnológico. Em particular, os materiais que possuem a extraordinária propriedade do electrocromismo.

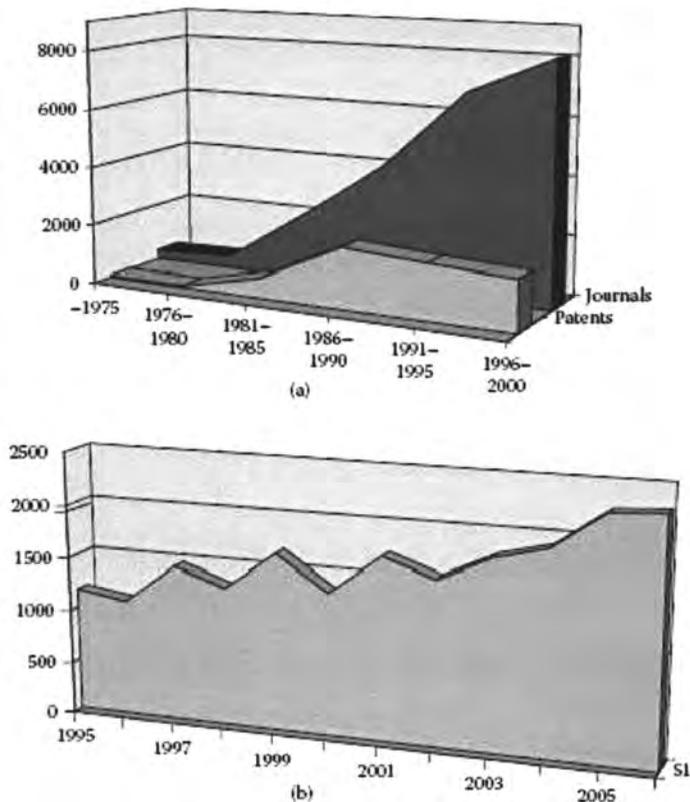


Figura 1.6 - Número de artigos publicados anualmente e patentes registadas sobre Polímeros Electroactivos. "(a) dados obtidos a partir de *Chemical Abstracts* (1975–2000); (b) dados obtidos a partir de *ISI Thomson Scientific Web of Science* (1995–2005)." (Citados por Wallace *et al.*, 2009).

Neste sentido, a introdução de conteúdos científicos novos e revolucionários na sala de aula, utilizando metodologias inovadoras com experiências demonstrativas e com material didáctico de acesso e uso fácil, para os alunos poderem apropriar-se do interesse científico das aplicações dos novos materiais, nomeadamente dos polímeros condutores, pode ser o impulso necessário a uma maior consciencialização do interesse da investigação científica e tecnológica.

Importa ainda salientar, que sendo um tema actual em desenvolvimento, que integra “tecnologia de ponta” e de interesse para o bem-estar do ser humano, a sua inclusão no programa de Química ajuda a cumprir os princípios de uma orientação CTS, em que os objectivos são direccionados para a Ciência, para a Tecnologia e para a Sociedade.

Naturalmente que a inclusão deste tema, no plano curricular recomendado, da Unidade 3 do Programa da disciplina, tem que concorrer com os outros temas pré-estabelecidos e que já estão devidamente trabalhados nas planificações dos docentes. Deste ponto de vista, reconhece-se que a inclusão do tema na sala de aula pode ser condicionada, quer pela falta de tempo contemplada para a leccionação de um Programa relativamente extenso, quer pela inércia e acomodação que se geram frequentemente, quando um assunto novo obriga a romper com o que já está estabelecido. Não havendo hipótese de realizar aulas extra, para cumprir os objectivos propostos com o estudo deste tema, resta a excelente oportunidade de o abordar e explorar na disciplina de Área Projecto. No âmbito desta disciplina e com os conhecimentos que vão adquirindo na disciplina de Química, os alunos de 12º Ano podem desenvolver de um modo mais completo, o conhecimento acerca dos materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos.

Fica a nota que a inclusão deste tema tão inovador e atractivo, tanto na sala de aula da disciplina de Química ou no âmbito da disciplina de Área Projecto do 12º Ano, ainda não foi experimentada. A razão principal, foi a de que entre o início efectivo deste trabalho e a optimização das condições, consideradas mínimas para o colocar em prática, não houve oportunidade de abordar o tema no ano lectivo em curso. Na disciplina de Química, porque a leccionação dos conteúdos estava praticamente no fim, e na disciplina de Área Projecto, porque os alunos tinham já seleccionado o tema de trabalho.

1.6 Estrutura geral da dissertação

Para além deste primeiro capítulo, o presente trabalho é composto por mais três capítulos principais.

No capítulo dois apresentam-se os conceitos fundamentais, acerca dos *Materiais Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos*, e o respectivo estado da arte, de modo a sustentar a introdução do tema na disciplina de Química de 12º Ano.

No terceiro capítulo, apresentam-se os recursos didácticos que foram desenvolvidos neste trabalho, com o intuito de introduzir e leccionar o tema, na sala de aula da disciplina de Química de 12º Ano. Destes recursos didácticos fazem parte um conjunto de actividades experimentais laboratoriais simples e uma apresentação gráfica animada em *Power Point*, com os conteúdos inovadores envolvidos e ao mesmo tempo ainda pouco acessíveis.

No quarto capítulo, apresentam-se as conclusões deste trabalho e o que se perspectiva com o mesmo.

No final apresenta-se a bibliografia, respectivamente utilizada.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS ELECTROCRÓMICOS E MECAELECTROQUÍMICOS

Conceitos e Estado da Arte

2.1 Introdução

Este capítulo encontra-se dividido em dois sub-capítulos: Materiais Electrocrómicos e Materiais Mecaelectroquímicos. Neste capítulo começa-se por apresentar os conceitos considerados fundamentais, na abordagem e exploração do tema. No seguimento desta apresentação, procede-se ao enquadramento histórico do tema e à exposição do estado da arte alcançado, procedendo-se a uma revisão de literatura necessária à realização deste trabalho. A revisão de bibliografia permite o conhecimento do tema, quer em termos teóricos, quer em termos experimentais, de forma a conhecer, compreender, avaliar e sintetizar trabalhos de investigação já realizados.

Torna-se importante fazer uma pesquisa histórica da investigação feita em Polímeros Condutores, bem como caracterizar e classificar esta classe de materiais.

2.2 Materiais Electrocrómicos

2.2.1 Conceito e Evolução Histórica

Uma ampla classe de materiais opticamente activos tem vindo a despertar enorme interesse, especialmente aqueles cuja absorção,

transmissão ou reflexão de radiação visível é controlável, devido às suas potenciais aplicações no domínio da óptica (Oliveira *et al.*, 2000). Estes materiais, denominados de cromogénicos, são conhecidos pela sua capacidade de mudar as suas propriedades ópticas, como resposta a uma mudança das condições do meio. Entre estas condições inclui-se, por exemplo, a aplicação de um potencial eléctrico, capaz de alterar o estado de oxidação do material. Neste caso particular, os materiais são designados de electrocrómicos, podendo no caso em que apresentam mais de dois estados redox e de colorações diferentes, ser chamados de polielectrocrómicos (Miyata, 2007).

O electrocromismo é, segundo Sílvia da Oliveira *et al.*, (2000),

“... 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.”

podendo ser também entendido como,

“uma regularidade na alteração das propriedades ópticas coradas de um material por indução de processos redox reversíveis” (Paoli *et al.*, 2002).

Actualmente, é aceite que qualquer material pode ser designado de electrocrómico, quando as transformações redox a que é sujeito, geram bandas na região do visível, novas e diferentes (Inzelt, 2008).

O inventor do termo electrocromismo parece ter sido Platt, em 1995 (Monk *et al.*, 2007), apesar de um dos primeiros casos parecer remontar a 1876, em que se descreve a deposição anódica da anilina num eléctrodo, como um fenómeno que envolve uma mudança de cor (Sílvia da Oliveira *et al.*, 2000). Já segundo Jorge Garcia-Cañadas (2006), a primeira observação do fenómeno data de 1704, quando Diesbach descobriu a coloração química do azul da Prússia (o hexacianoferrato (II) férrico), em que a mudança de cor reversível se

dá entre a cor azul e incolor. A par destas referências mais antigas, ao fenómeno de mudança de cor de substâncias químicas por via redox (química ou electroquímica), incluem-se as experiências de Berzelius, em 1815, com o óxido de tungsténio (WO_3) puro. Nesta experiência, o WO_3 quando aquecido sob um fluxo de hidrogénio muda de cor, devido à redução química que sofre (Monk *et al.*, 2007). Muito mais tarde, em 1951, Brimm e os seus colaboradores observaram o mesmo tipo de fenómeno, quando estudavam o bronze de tungstato de sódio (Na_xWO_3) (Miyata, 2007).

Entretanto é só em 1929, em Londres, que é apresentado e patenteado o primeiro dispositivo electrocrómico, envolvendo reacções electroquímicas com mudanças de cor (Monk *et al.*, 2007). Em 1969, por intermédio de Ded, é concebido o primeiro dispositivo electrocrómico, com filmes amorfos de WO_3 (Cañadas, 2006, Paoli *et al.*, 2002, Oliveira *et al.*, 2000).

Hoje em dia, a investigação sobre novos materiais electrocrómicos prossegue, sendo o número de estudos realizados neste domínio muito elevado. Sonmez *et al.* (2004), fizeram o estudo das cores, vermelha, verde e azul nos polímeros electrocrómicos (Fig. 2.1). Perepichka *et al.* (2005) descrevem a electroluminescência baseada em politiofenos. Han *et al.* (2007), que estudaram a bis-terpiridina, concluíram que esta também é uma substância bastante atractiva, do ponto de vista electrocrómico. Este polímero apresenta diferentes cores, dependendo do ligando dos iões metálicos, tendo-se obtido bons desempenhos. Também Kazuhide Ueno *et al.* (2007) estudaram um gel poroso que exhibe diferentes cores, consoante a temperatura e que pode ser usado nas janelas inteligentes. Mais recentemente, Gorkem Gumbas *et al.* (2008) sintetizaram dois novos polímeros, que nos respectivos estados reduzidos apresentam a cor verde, cuja importância é fundamental para aplicação nos ecrãs, em conjunto com o azul e vermelho (cores primárias). Também neste âmbito, e devido ao limitado sucesso dos estudos nesta área, Beaujuge *et al.* (2008) estudaram a síntese de polímeros verdes, no estado neutro, para aplicação em ecrãs ou janelas inteligentes. Para as mesmas aplicações, também Luo *et al.* (2007) já tinham proposto uma nova forma de

apresentar electroluminescência branca, simultaneamente com as três cores primárias, a partir de um copolímero conjugado.

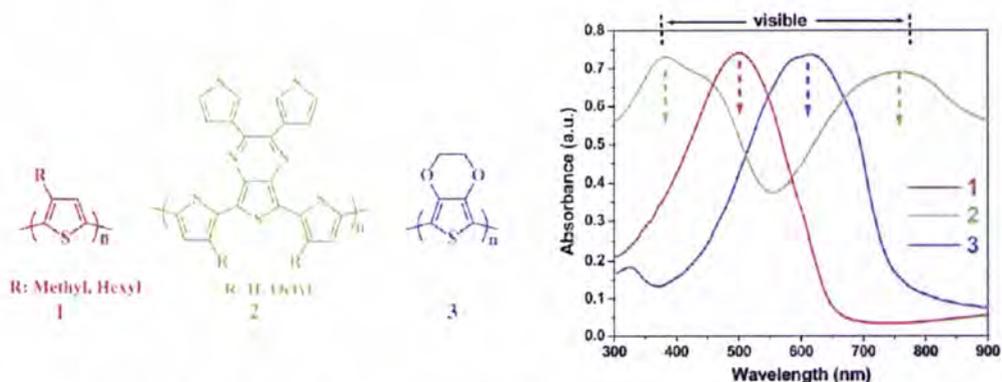


Figura 2.1 - Estrutura dos polímeros usados como aditivos das três cores primárias, usados por Sonmez *et al.* (2006) e respectivos espectros de absorção.

2.2.2 Natureza, Propriedades e Síntese

Os diferentes tipos de materiais electrocrômicos conhecidos podem ser classificados quanto à sua natureza química, propriedades físico-químicas ou métodos de preparação (Monk *et al.*, 1995, Bamfield *et al.*, 2010, Monk *et al.*, 2007). Apesar de se utilizar às vezes, uma classificação que se baseia na forma físico-química em que se apresentam os electrocrômicos, antes e depois da transferência electrónica (ver Tabela 2.1), neste trabalho a apresentação dos materiais electrocrômicos far-se-á de acordo com a natureza química dos mesmos. Assim, apresentar-se-ão os materiais predominantemente inorgânicos, separados dos materiais de base orgânica, reconhecendo obviamente, as limitações inerentes a esta fronteira. Além disso, só as classes de materiais electrocrômicos mais importantes serão apresentadas, com relativo detalhe. Na bibliografia da especialidade, como por exemplo nos livros de Monk *et al.*, 1995 ou Monk *et al.*, 2007, poderão ser pesquisados muitos outros materiais electrocrômicos.

Classificação dos electrocrómeros quanto ao estado físico-químico na reacção redox		
Tipo I	Tipo II	Tipo III
Reagente e Produto solúveis	Reagente solúvel e Produto insolúvel	Reagente e Produto insolúveis

Tabela 2.1 Classificação de electrocrómeros baseada no estado físico-químico dos mesmos, durante a reacção redox. (Adaptado de Bamfield *et al.*, 2010, Monk *et al.*, 2007).

O electrocromismo não deve ser confundido com outros fenómenos semelhantes, mas substancialmente diferentes na sua origem (ver Tabela 2.2).

Fenómeno cromogénico	Origem
Electrocromismo	Reacção de oxidação ou redução provocada por uma corrente eléctrica ou aplicação de um potencial.
Fotoelectrocromismo	Variação de radiação e aplicação de uma corrente eléctrica ou diferença de potencial.
Fotocromismo	Variação do tipo de radiação incidente.
Termocromismo	Variação da temperatura (tem em consideração o ponto de ebulição do solvente).
Ionocromismo	Utilização de determinados iões que interagem com os constituintes do material.
Solvatocromismo	Utilização de determinados solventes.
Barocromismo	Variação de pressão.
Gasocromismo	Incorporação/exclusão de gás no material; Se o gás for produzido por via electroquímica tem-se electrogasocromismo.

Tabela 2.2 – Origem dos fenómenos cromogénicos (Adaptado de Bamfield e Utchings, 2010).

2.2.2.1. Materiais Inorgânicos

2.2.2.1.1 Hexacianometalatos de metais

Os hexacianometalatos de metais são compostos de coordenação bimetalicos insolúveis, com fórmula geral $(M_A^n)_p[M_B^{n'}(CN)_q]_r \cdot xH_2O$, onde M_A e M_B representam metais (em regra, de transição, idênticos ou diferentes) com números de oxidação n e n' , e em que p , q , e r indicam a estequiometria do composto. Nestes compostos, o metal M_A pode ser substituído parcialmente por um metal alcalino.

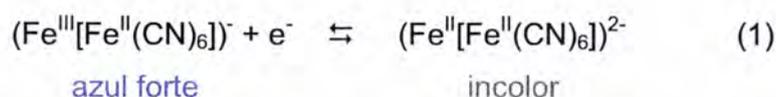
Entre os compostos mais comuns (ver Tabela 2.3.), incluem-se aqueles em que $M_B = Fe$ (II ou III). O mais famoso destes compostos, designados genericamente por hexacianoferratos, é o hexacianoferrato (II) de ferro (III) ou ferrocianeto férrico $((Fe^{III})_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O)$. Como já foi referido anteriormente, é normalmente conhecido por azul da Prússia (em inglês, *Prussian blue*, *PB*). Os hexacianoferratos (II) de outros metais são conhecidos por análogos do azul da Prússia.

Hexacianometalatos metálicos $M_A^n)_p[M_B^{n'}(CN)_q]_r$	Pares redox $(M_A, M_B)_{Ox}/(M_A, M_B)_{Red}$ $(Cor)_{Ox}/(Cor)_{Red}$	
	Fe^{III}, Fe^{II} (azul forte)	Fe^{II}, Fe^{II} (incolor)
$M_A = Fe, M_B = Fe$	$Fe^{III}, Fe^{III}(Fe^{II})$ (verde)	Fe^{III}, Fe^{II} (azul forte)
	Fe^{III}, Fe^{III} (amarelo)	Fe^{III}, Fe^{II} (azul forte)
$M_A = V, M_B = Fe$	V^{IV}, Fe^{III} (verde)	V^{IV}, Fe^{II} (amarelo)
$M_A = Ni, M_B = Fe$	Ni^{II}, Fe^{III} (amarelo)	Ni^{II}, Fe^{II} (incolor)
$M_A = Cu, M_B = Fe$	Cu^{II}, Fe^{III} (vermelho- castanho)	Cu^{II}, Fe^{II} (amarelo)
$M_A = Pd, M_B = Fe$	Pd^{II}, Fe^{III} (amarelo-verde)	Pd^{II}, Fe^{II} (amarelo claro)
$M_A = In, M_B = Fe$	In^{III}, Fe^{III} (amarelo)	In^{III}, Fe^{II} (incolor)
$M_A = Fe, M_B = Ru$	Fe^{III}, Ru^{II} (púrpura- vermelho)	Fe^{II}, Ru^{II} (incolor)
$M_A = Cr, M_B = Fe$	(azul)	(azul-cinzento pálido)
$M_A = Co, M_B = Fe$	(verde-castanho)	(verde escuro)
$M_A = Mn, M_B = Fe$	(amarelo pálido)	(incolor)
$M_A = Ti, M_B = Fe$	(castanho)	(amarelo pálido)

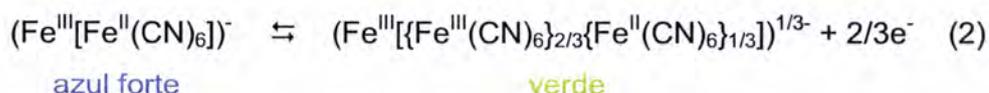
Tabela 2.3 - Alguns exemplos de hexacianometalatos de metal electrocrómicos, suas formas redox e cores típicas correspondentes.

No azul da Prússia, a unidade cromófera ($Fe^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$) possui carga negativa, contrabalançada por um catião. A sua cor (espectro de absorção) característica é devida a transições electrónicas entre os centros metálicos Fe^{II} e Fe^{III} (i.e., através das ligações $Fe^{II}-CN-Fe^{III}$). Estas transições, que podem ser termo- ou fotoinduzidas, são designadas de transferência de carga intervalente ou de transferência de carga metal-metal. Com os análogos do azul da Prússia passar-se-á o mesmo, apesar de ainda não ter sido confirmado para a maioria destes.

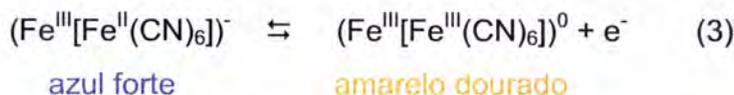
Quando o azul da Prússia (ou um dos seus análogos) sofre redução ou oxidação electroquímica, naturalmente que existe uma alteração da quantidade relativa dos vários centros metálicos. Esta alteração traduz-se numa modificação do espectro de absorção do produto resultante da reacção catódica ou anódica. Sendo estas reacções electroquimicamente reversíveis, com pares redox constituídos por espécies que diferem na sua cor, tem-se o electrocromismo. No presente caso, a electroredução do *PB* origina a forma química, conhecida por sal de Everitt ou branco da Prússia (em inglês, *Prussian white, PW*), que é incolor na forma de um filme:



A electrooxidação parcial do *PB* origina a forma química, conhecida por verde da Prússia (em inglês, *Prussian green, PG*):



enquanto a electrooxidação completa, origina o chamado castanho/amarelo da Prússia (em inglês, *Prussian brown/yellow, PY*), que é amarelo dourado na forma de um filme:



Na Tabela 2.4 apresentam-se as diferentes cores dos vários filmes de hexacianoferratos de ferro. De salientar que em todas as reacções anteriores, a alteração de carga eléctrica da unidade cromófera constituinte do filme é acompanhada da inserção ou desinserção de contra-íões (e.g., K^+), de modo a ser mantida a electroneutralidade.

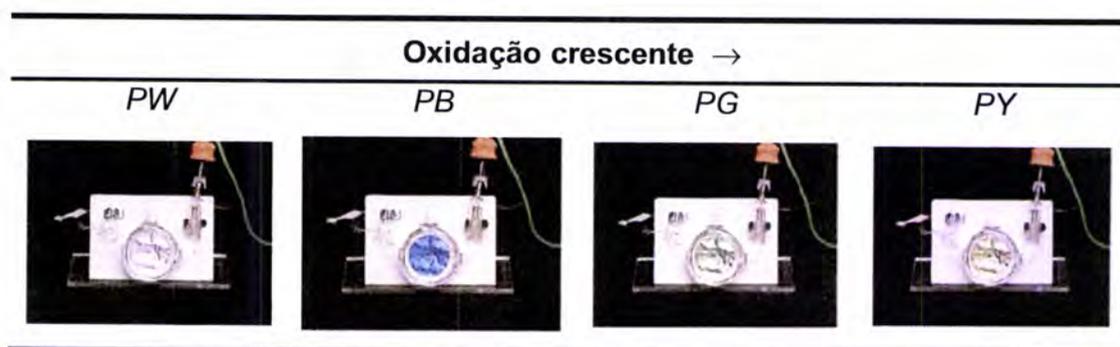


Tabela 2.4 Cores dos vários filmes de hexacianoferratos de ferro (HCFF). Da esquerda para a direita, apresentam-se as formas sucessivamente mais oxidadas: incolor (*PW*), azul (*PB*), verde (*PG*) e amarelo (*PY*) da Prússia. (Adaptado de Monk *et al.*, 1995).

Além dos hexacianometalatos metálicos electrocrómicos, reportados na Tabela 2.3., existem muitos outros que sofrem uma alteração de cor não reversível, quando são reduzidos. Neste sentido não são considerados electrocrómicos. Depois há ainda a considerar outros tipos de hexacianometalatos electrocrómicos, como hexacianometalatos de óxidos metálicos (*e.g.*, hexacianorutenato de óxido de ruténio) ou as misturas de filmes de hexacianometalatos (*e.g.*, hexacianoferrato de ruténio com hexacianoferrato de óxido de ruténio). Nestes últimos exemplos, a cor muda reversivelmente entre amarelo (forma oxidada) a branco (forma reduzida). Outros sistemas, cujas propriedades electrocrómicas vêm sendo investigadas, são os hexacianometalatos de metais mistos.

Os processos de preparação desta classe de materiais electrocrómicos e sua deposição na forma de filmes finos, em substratos condutores inertes (*e.g.*, óxido de In-Sn, Au, Pt, carbono vítreo), são diversos (Monk *et al.*, 2007). De entre estes, destaca-se a deposição catódica electrolítica. Neste processo, o substrato condutor é um eléctrodo que é polarizado negativamente, numa solução do catião M_A (forma mais oxidada) e do respectivo anião hexacianometalato (com M_B também na forma mais oxidada). No eléctrodo dá-se a electroredução deste anião, o qual forma conjuntamente com o catião M_A o filme insolúvel do hexacianometalato de M_A .

Nos outros métodos, o filme do hexacianometalato do metal M_A pode ser formado no substrato condutor:

a) a partir da electrooxidação sacrificial de M_A , numa solução do anião hexacianometalato correspondente (em regra, com M_B na forma mais oxidada);

b) por electrooxidação e electroredução cíclica, em soluções do catião M_A e anião hexacianometalato correspondente;

c) por deposição não electrolítica; Inclui-se neste caso a precipitação química do composto, a partir de uma solução dos iões constituintes e a imobilização de partículas micrométricas pré-formadas no substrato, por abrasão.

2.2.2.1.2. Óxidos metálicos simples e mistos

Os óxidos metálicos (incluindo algumas formas mais hidratadas, como os hidróxidos) utilizados na forma de um filme insolúvel constituem uma das classes de materiais electrocrómicos mais diversificada (ver Tabela 2.5). Estes constituem um exemplo típico de sistemas, em que os electrocrómeros envolvidos no fenómeno são sólidos durante todo o fenómeno.

Entre os muitos óxidos, a maior parte são constituídos por elementos do bloco d da tabela periódica. Como principais exemplos conhecem-se os óxidos de tungsténio (WO_3), molibdénio (MoO_3), irídio ($Ir(OH)_3$), e níquel ($Ni^{II}O_{(1-y)}H_z$), dado que são aqueles em que a transição de cor é mais intensa. Estes são normalmente classificados de electrocrómeros primários, enquanto os restantes são classificados de electrocrómeros secundários.

Conforme se pode observar na tabela 2.5, podem encontrar-se exemplos de óxidos em que a transição electrocrómica se dá entre um estado não-corado e um estado corado, ou então, entre dois estados corados diferentes, em que um é mais intenso que o outro.

Nestes materiais, apesar de haver alguma controvérsia quanto ao mecanismo efectivo do electrocromismo, admite-se em regra, que este envolve uma transferência de electrões, entre dois átomos ou iões metálicos com

números de oxidação diferentes, e a absorção de radiação do ultravioleta, visível ou infravermelho próximo. Este tipo de transferência é conhecido por *transferência de carga óptica intervalente (TCOI)* (Monk *et al.*, 1995; Monk *et al.*, 2007), e no caso mais comum de óxidos simples, a transferência de electrões dar-se-á entre átomos/iões do mesmo elemento. No caso de óxidos mistos, de dois elementos metálicos diferentes, e em que um dos óxidos é considerado o “hospedeiro” a transferência pode ocorrer entre os diferentes metais. Em ambos os casos, considera-se também a possibilidade da transferência de carga se dar entre o metal e o oxigénio.

Metal	Óxidos do metal / <i>Coloração</i>	
	Forma oxidada	Forma reduzida
Bismuto	Bi_2O_3 / transparente	$\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{O}_3$ / castanho escuro
Cobalto	CoO / amarelo pálido	Co_3O_4 / castanho escuro
	LiCoO_2 / amarelo acastanhado pálido	M_xLiCoO_2 / castanho escuro
Cobre	CuO / negro	Cu_2O / vermelho acastanhado
Iridio	$\text{Ir}(\text{OH})_3$ / incolor	$\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / azul-cinzento
	$\text{FeO} \cdot \text{OH}$ / amarelo-verde	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ / transparente
Ferro	Fe_2O_3 / castanho	Fe_3O_4 / negro
	Fe_3O_4 / negro	FeO / incolor
Manganês	MnO_2 / castanho	Mn_2O_3 / amarelo pálido
	MnO_2 / castanho	M_xMnO_2 / amarelo
Molibdénio	MoO_3 / castanho escuro	M_xMoO_3 / azul intenso
Níquel	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_{(1-y)}\text{H}_z$ / castanho-negro	$\text{Ni}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Ni}^{\text{III}}_x\text{O}_{(1-y)}\text{H}_{(z-x)}$ / incolor
Nióbio	Nb_2O_5 / amarelo pálido	$\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ / azul
Praseodímio	$\text{PrO}_{(2-y)}$ / laranja escuro	$\text{M}_x\text{PrO}_{(2-y)}$ / incolor
Ródio	Rh_2O_3 / amarelo	RhO_2 / verde escuro
Ruténio	RuO_2 / azul-castanho	Ru_2O_3 / negro
Tantâlo	Ta_2O_5 / incolor	TaO_2 / azul muito pálido
Estanho	SnO_2 / incolor	Li_xSnO_2 / azul-cinzento
Titânio	TiO_2 / incolor	Li_xTiO_2 / azul-cinzento
		M_xWO_3 / azul intenso (bronze)
Tungsténio	WO_3 / amarelo muito pálido	
Vanádio	V_2O_5 / castanho amarelado	$\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ / azul muito pálido

Tabela 2.5 - Exemplos de óxidos metálicos electrocrômicos simples, suas formas redox e cores típicas correspondentes

Basicamente, para que um óxido metálico simples apresente propriedades electrocrómicas, considera-se que é necessário, em primeiro lugar, que uma fracção significativa dos átomos/iões metálicos originalmente presentes seja reduzida ou oxidada electroquimicamente (num eléctrodo), de modo a coexistirem dois estados redox do metal no óxido. A coloração do óxido resultante dependerá das características da radiação que este absorve, na TCOI.

Considerando como exemplo, um dos óxidos electrocrómicos mais conhecidos, o WO_3 , que possui todos os centros metálicos W^{VI} e um aspecto transparente na forma de filme (na forma de pó é amarelo pálido), quando reduzido pode ser convertido numa forma corada. Quando uma fracção dos centros W^{VI} é reduzida a W^{V} na superfície de um cátodo (Fig. 2.2(a)), o óxido apresentará uma cor azul, devido à absorção de radiação vermelha ($h\nu_{\text{vermelho}}$), envolvida na transição de electrões desde os centros W^{V} formados, para os centros W^{VI} adjacentes (Fig. 2.2(b)).

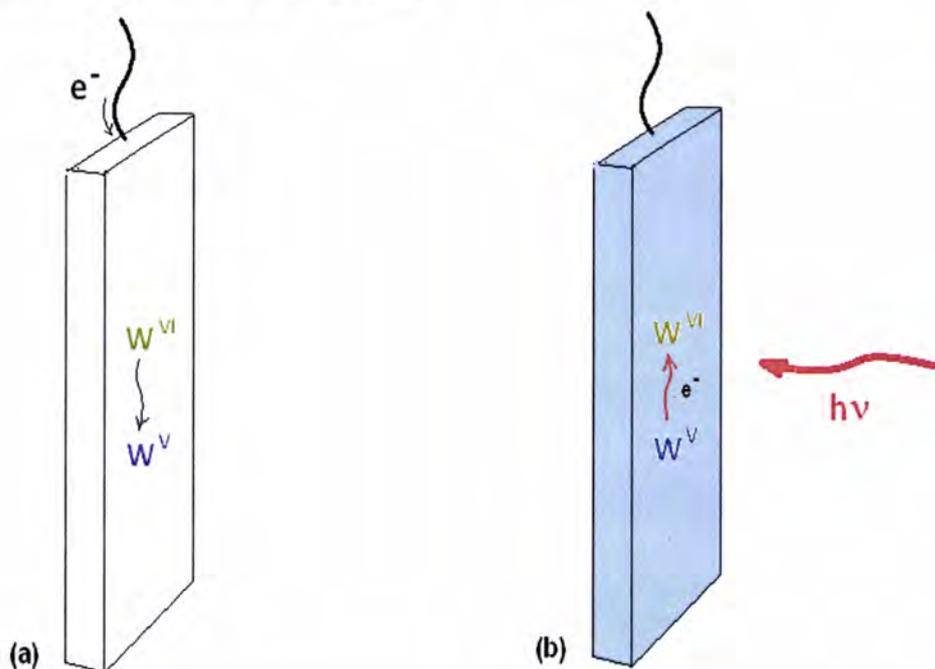


Figura 2.2 - (a) A redução parcial do óxido de tungsténio (VI), de W^{VI} a W^{V} , num cátodo é acompanhada pela **(b)** absorção intensa de radiação vermelha que ocorre, na transição de electrões de W^{V} para W^{VI} . A formação parcial de W^{V} e a absorção simultânea de radiação vermelha, resultam na conseqüente cor azul do óxido.

Na verdade, admite-se que o processo de redução parcial catódica dos centros $W^{VI}_{original}$ é um pouco mais complexo e a cor resultante do óxido de tungsténio pode diferir do azul (pode ser cinza, púrpura, vermelho-tijolo, ou bronze dourado). Neste processo catódico, além da fracção x de centros $W^{V}_{formado}$ poder variar, tem que se considerar a inserção de uma fracção idêntica de catiões (e.g., H^+ , Li^+ , ou genericamente M^+) no óxido, de modo a haver compensação de carga. O óxido formado por electroredução, representado simplifadamente por $M_xW^V_xW^{VI}_{(1-x)}O_3$, apresentará propriedades ópticas e condutoras que dependem do valor da fracção x . Para $0.2 < x < 0.4$ o óxido formado apresenta a cor azul e uma condutividade semelhante ao de um semi-condutor, enquanto que, para valores de x muito elevados (estados mais reduzidos dos óxidos), tende a apresentar uma tonalidade bronze e reflectora, característica de estados metálicos condutores (Monk *et al.*, 2007). Além disso, para $x > 0.3$ a reversibilidade electrocrómica do material tende a diminuir, comprometendo a sua utilização em dispositivos electrocrómicos.

No domínio das aplicações electrocrómicas, estes óxidos têm sido estudados com algum detalhe, devido à sua relativa estabilidade fotoquímica (à excepção de alguns casos, que se tornam quimicamente reactivos na presença de luz ou então, fotocrómicos) e facilidade com que se podem depositar, em forma de filmes muito finos e regulares, em eléctrodos de elevada área superficial. A instabilidade química no ar, em particular na presença de humidade, a fragilidade mecânica, e as baixas eficiências na alteração de cor da maior parte dos óxidos são, no entanto, algumas das desvantagens a ter em conta no seu uso.

Os processos de síntese desta classe de materiais electrocrómicos e sua deposição na forma de filmes finos, em substratos condutores transparentes (designados normalmente de eléctrodos opticamente transparentes), são muito variados. Entre estes incluem-se (Monk *et al.*, 2007): a electrodeposição, a evaporação térmica em vácuo, a deposição de vapor químico, técnicas sol-gel e técnicas de erosão catódica (bombardeamento e

ejecção, em inglês *sputtering*). Cada um destes processos apresenta vantagens e limitações, associadas aos mecanismos de deposição e propriedades resultantes do filme formado. Por isso, a selecção de um destes processos pode depender da aplicação que se pretende dar ao material electrocrómico. Naturalmente que os critérios económicos também são importantes, dado que alguns dos processos exigem tecnologia dispendiosa.

Um dos processos mais comuns e menos dispendiosos e que se enquadra de um modo mais adequado no âmbito do presente trabalho, é o processo de electrodeposição. Este processo de formação, do filme de óxido metálico electrocrómico, pode ser realizado de três modos: (1) por oxidação anódica do metal correspondente, numa solução aquosa de um electrólito adequado; (2) por electrodeposição catódica, numa solução de oxoaniões metálicos (e.g., MO_4^{2-}) ou com espécies peroxometálicas (e.g., $[(\text{O}_2)_2(\text{O})\text{M}(\text{O})-(\text{O}_2)_2]^{2-}$), formadas através da oxidação química do metal em solução de peróxido de hidrogénio; e (3) electrodeposição catódica e tratamento térmico de espécies oxihidroximetálicas (e.g., $\text{MO}\cdot(\text{OH})_x$), obtidas a partir de uma solução do catião metálico.

2.2.2.1.3. Outras classes

Entre outras classes de materiais electrocrómicos menos vulgares incluem-se:

- a) misturas de óxidos metálicos com substâncias orgânicas. Por exemplo, um óxido metálico, como o WO_3 , disperso num polímero condutor, como o polipirrol ou a polianilina.
- b) materiais à base de fulereno, C_{60} .
- c) grafite, em soluções apróticas de metais alcalinos.
- d) electrodeposição (catódica) reversível de metais, como o bismuto, o chumbo e a prata, em que a opacidade e reflexão especular dominam os efeitos cromáticos, e não a absorção de radiação.

- e) hidretos metálicos de terras raras ou ligas metálicas dehidrogenadas ou hidrogenadas electroquimicamente, que mudam de um estado reflector para um estado não reflector, quando absorvem o H_2 produzido (fenómeno conhecido por electrogasocromismo, ver adiante na Sec. 2.2.4).
- f) óxidos metálicos duplos dopados com um metal, como o titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) dopado com níquel.
- g) semicondutores, como o nitreto de índio (III).
- h) heteropoliácidos, como o ácido tungstofosfórico.

2.2.2.2. Materiais Organometálicos e Orgânicos

2.2.2.2.1. Compostos ftalocianínicos metálicos

Os compostos ftalocianínicos metálicos são complexos organometálicos, em que um ião metálico (de transição ou de terra-rara) aparece no centro do anel de um dianião de ftalocianina (Pc), ou no centro de dois anéis, numa estrutura tipo “sanduíche” (Fig. 2.3), designada *bis*(ftalocianina).

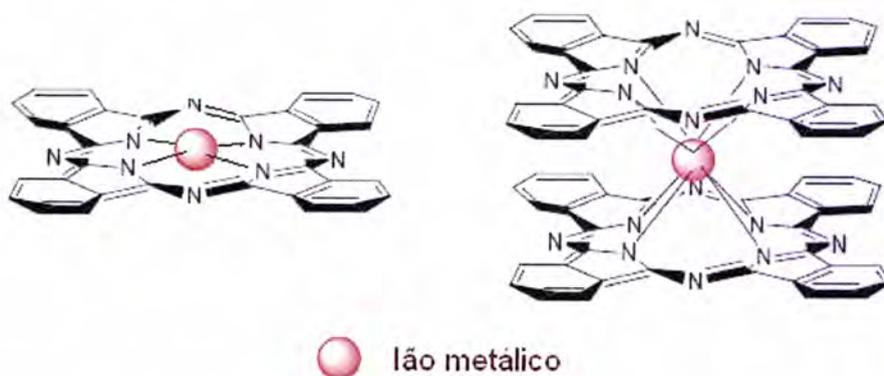


Figura 2.3 - Estrutura de complexos ftalocianínicos metálicos, $[MPc]$ e $[M(Pc)_2]$ (Bamfield *et al.*, 2010, Monk *et al.*, 2007).

Os complexos ftalocianínicos com apenas um ligando, são mais característicos dos metais de transição. Os complexos com dois ligandos são normalmente formados por um lantanídeo (e.g. lutécio) ou até um metal de transição da segunda série (e.g., zircónio e molibdénio).

Entre as ftalocianinas electrocrómicas mais estudadas, aparece a *bis*(ftalocianinalutecato(III)), $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]^-$ (apresentada às vezes na forma protonada $[\text{LuH}(\text{Pc})_2]$), e a *bis*(ftalocianinazircónio(IV)), $[\text{Zr}(\text{Pc})_2]$. Os filmes destes compostos, em regra azuis, são polielectrocrómicos. Na sua electrooxidação dão produtos com cores, em primeiro lugar, verdes, e depois amarelo-vermelho ou vermelho apenas. Na sua electroredução aparecem produtos que tendem para a cor púrpura. Na tabela 2.6 apresentam-se as várias formas químicas destes compostos “sanduíche” (com M^{III} e M^{IV}), e respectivas cores, em função do estado redox.

Nº Oxidação do Metal	Cores (oxidação crescente →)			
	púrpura	azul	verde	Vermelho (amarelo-vermelho)
III	$[\text{Lu}(\text{Pc})_2]^{2-}$	$[\text{Lu}(\text{Pc})_2]^-$	$[\text{Lu}(\text{Pc}^*)(\text{Pc})]$	$[\text{Lu}(\text{Pc}^*)_2]^+$
IV	$[\text{Zr}(\text{Pc})_2]^-$	$[\text{Zr}(\text{Pc})_2]$	$[\text{Lu}(\text{Pc}^*) (\text{Pc})]^+$	$[\text{Zr}(\text{Pc}^*)_2]^{2+}$

(Pc^*) – radical ftalocianina aniónico

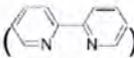
Tabela 2.6 - Exemplos de bis(ftalocianinas) de lutécio (III) e zircónio(IV) polielectrocrómicos, suas formas redox e cores típicas correspondentes (Bamfield, 2001).

Nestes dois compostos as reacções redox dão-se no ligando, enquanto em outros complexos mono-ftalocianínicos (e.g., de crómio(III) e de manganês(III)) as reacções redox ocorrem nos centros metálicos. Entretanto, as cores das ftalocianinas metálicas normalmente são devidas a transições de transferência de carga, entre o metal e o ligando ftalocianínico.

Além da extensa lista de ftalocianinas electrocrómicas, dos vários metais, que pode ser encontrada na literatura, há a considerar ainda os sistemas ftalocianínicos de metais mistos e os sistemas poliméricos (Monk *et al.*, 2007).

Muitos destes compostos podem ser adquiridos comercialmente, dado que são utilizados vulgarmente como corantes e pigmentos. A formação dos filmes insolúveis num substrato condutor é conseguida por processos de electropolimerização oxidativa de complexos monoméricos ou por deposição em multicamadas, a partir de uma solução dos compostos (Monk *et al.*, 2007).

2.2.2.2.2. Compostos polipiridílicos metálicos

Os complexos polipiridílicos metálicos solúveis possuem uma fórmula geral $[M^{II}(bipy)_3]^{2+}$, em que M é normalmente um metal de transição e *bipy* é o ligando 2,2'-bipiridina (). Por exemplo, os complexos de Fe(II), Ru(II) e Os(II) apresentam, respectivamente, a cor vermelha, laranja e verde, devido à absorção de radiação, que acompanha uma transição de transferência de carga do metal para o ligando. Quando os metais são oxidados a M^{III} , esta transição deixa de ocorrer, desaparecendo as respectivas cores. Em solventes orgânicos, em que é possível haver diferentes derivados do ligando *bipy*, com grupos substituintes (Fig. 2.4), aceitadores de electrões, nas posições 5,5' dos anéis benzénicos

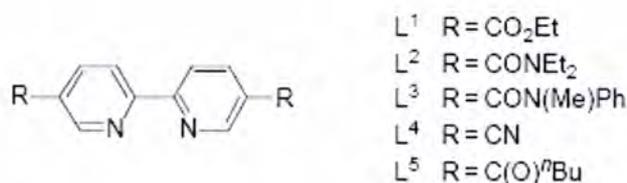


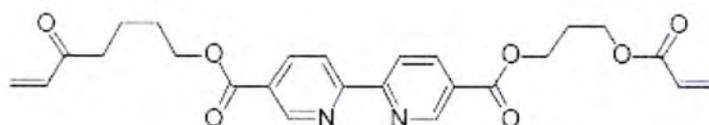
Figura 2.4 - Estrutura do ligando bipiridínico substituído e exemplos de grupos substituintes. (Monk *et al.*, 2007).

a variedade de cores aumenta, devido as reacções redox nos respectivos ligandos. Na tabela 2.7, apresentam-se as cores possíveis de diferentes complexos bipyridínicos substituídos (com os grupos da figura anterior) de ruténio (II) em acetonitrilo.

Carga eléctrica na unidade RuL ₃	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵
+2	Laranja	Laranja	Laranja	Vermelho-laranja	Vermelho-laranja
+1	Púrpura	Vermelho vinoso	Cinzento-azul	Púrpura	Vermelho-castanho
0	Azul	Púrpura	Turquesa	Azul	Púrpura-castanho
-1	Verde	Azul	Verde	Turquesa	Cinzento-azul
-2	Castanho			Água-marinha	Verde
-3	Vermelho			Castanho-verde	Púrpura

Tabela 2.7 Cores de complexos bipyridínicos substituídos de ruténio(II), em acetonitrilo (adaptado de Monk *et al.*, 2007), numa célula electrolítica.

Alguns destes complexos podem ser utilizados em sistemas poliméricos, para modificar a superfície de eléctrodos. É o caso do complexo [Ru^{II}L₃]²⁺ com o seguinte ligando

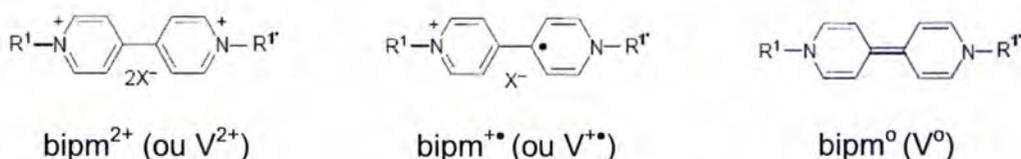


o qual pode dar origem a um filme insolúvel com sete cores diferentes, consoante o estado redox. Enquanto a formação deste filme, sobre o eléctrodo, é realizada por processos não electroquímicos, tais como aquecimento da solução do composto, ou espalhamento desta no eléctrodo em rotação, existem uma série de filmes metalopiridílicopoliméricos que podem ser

preparados por electrooxidação ou electroredução dos complexos organometálicos (Monk *et al.*, 2007).

2.2.2.2.3. Viologénios

Os viologénios, conhecidos também por compostos bipyridílicos, são sais orgânicos de 1,1'-disubstituído-4,4'-bipiridínio



onde R¹ e R² são grupos substituintes (idênticos ou diferentes) e X⁻ representa o anião do sal (um halogeneto ou outro tipo). Nas duas primeiras formas catiónicas (bipm²⁺ e bipm⁺), a carga está deslocalizada sobre os anéis. A primeira é a forma mais estável. A outra forma, a monopositiva, é um dos radicais orgânicos mais estáveis que se conhece. A forma neutra é uma forma direduzida. Em solução, ou fazendo parte de um filme insolúvel, como cada forma produz uma coloração característica (V²⁺: incolor em regra; V⁺: cor intensa; V⁰: cor fraca), a sua presença nesse meio pode ser facilmente detectada. Associando esta característica, ao facto de uma forma poder ser convertida em outra, por via electroquímica, conforme é esquematizado na Fig. 2.5, têm-se, nos casos em que as reacções redox são reversíveis, o electrocromismo dos viologénios. Esta constitui aliás, a principal via de preparar estes sistemas.

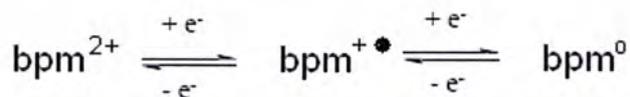


Figura 2.5 - Equilíbrios redox dos viologénios (Miyata, 2007).

Um exemplo muito conhecido é aquele em a forma dicatiónica é o 1,1'-dimetil-4,4'-bipirídínio, também designado por metilviologénio ou "paraquat" (Fig. 2.6). Normalmente aparece na forma do sal, dicloreto de metilviologénio ((CH₃)₂bipmCl₂ ou MVCl₂). Outro exemplo, talvez o mais utilizado em sistemas electrocrómicos, é o dibrometo de heptilviologénio ((CH₃(CH₂)₆)₂bipmCl₂ ou HVCl₂).

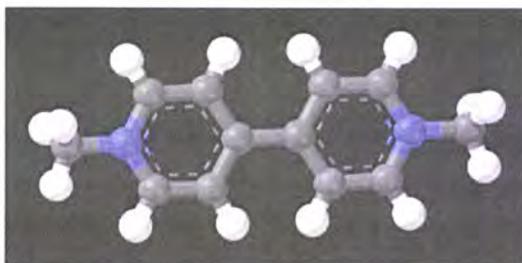
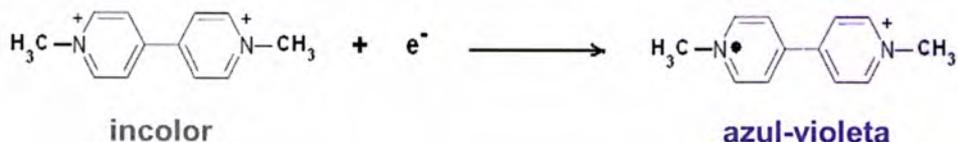


Figura 2.6 - Representação simplificada da estrutura química do metilviologénio (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Paraquat>).

Quando o MV²⁺ é electroreduzido num cátodo, a solução na proximidade deste passa de incolor a azul-violeta (Fig. 2.7), devido à formação do respectivo radical MV^{+•} (Oliveira *et al.*, 2000):



O radical que se forma nesta reacção é estável na ausência de agentes oxidantes. Num ânodo ou na presença de oxigénio molecular é rapidamente oxidado, à forma incolor dicatiónica. No entanto, em meio aquoso e na presença dos aniões, este radical pode precipitar na forma de um filme, sobre a superfície do cátodo, originando-se um sólido azul púrpura (MV^{•X}) (Oliveira *et al.*, 2000).



Figura 2.7 - Formação catódica (à direita) do radical metilviologénio a partir do respectivo dicatião ([http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische Chemie/Didaktik/Keusch/link.htm](http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/link.htm))

A cor intensa apresentada pela forma radicalar é atribuída a transições electrónicas internas. A sua cor depende da natureza dos grupos substituintes, ligados aos átomos de azoto ou que podem estar ligados ao núcleo biperídínico, da concentração em solução, da natureza do anião com o qual forma o filme insolúvel e do solvente utilizado. Como os sais dos viologénios radicalares podem apresentar solubilidades diferentes, podemos encontrar neste caso sistemas electrocrómicos, em que as duas formas são solúveis ou em que apenas uma delas é solúvel.

Relativamente à natureza dos grupos substituintes, por exemplo, a presença de grupos alquílicos simples promove, nos filmes destes radicais, o aparecimento de cores que vão dos tons azul-violeta, passando pelos tons

púrpura até ao vermelho-rosa (e.g., o filme de $MV^{+}Cl$ é azul-violeta intenso e o de $HV^{+}Br$ apresenta uma cor lavanda pálido, que pode passar a vermelho-rosa se houver dimerização). A presença dos grupos arilo (e.g., *p*-cianofenil) por outro lado confere, em regra, um matiz verde a vermelho escuro aos filmes. Entretanto, entre os sistemas que mais facilmente formam filmes, contam-se aqueles em que os grupos substituintes do viologénio radicalar são mais de cadeia longa ou aromáticos.

2.2.2.2.4. Polímeros condutores electroactivos

De entre as várias classes de materiais orgânicos electrocrómicos que se conhecem, a que apresenta actualmente maior interesse é sem dúvida a classe dos polímeros condutores electroactivos. Neste tipo de materiais, com capacidade para conduzirem a corrente eléctrica e ao mesmo tempo, para alterarem o seu estado de oxidação, a estrutura química básica consiste em cadeias carbonadas longas, constituídas por unidades aromáticas acíclicas ou heterocíclicas, com ligações carbono-carbono simples e duplas conjugadas (isto é, com ligações simples e duplas alternadas entre si).

Entre os vários polímeros conjugados que se conhecem (ver alguns dos exemplos mais importantes na Fig. 2.8), o mais simples é o poliacetileno. Este polímero, apesar de não ser um material electrocrómico de eleição, como é o caso do polipirrol (PPy) da polianilina (PANI) e do politiofeno (PT), que são mais estáveis ao ar, constitui um bom exemplo para demonstrar as características estruturais, eléctricas (electrónicas e/ou iónicas), redox, ópticas e até mecânicas, deste tipo de polímeros condutores (ver adiante).

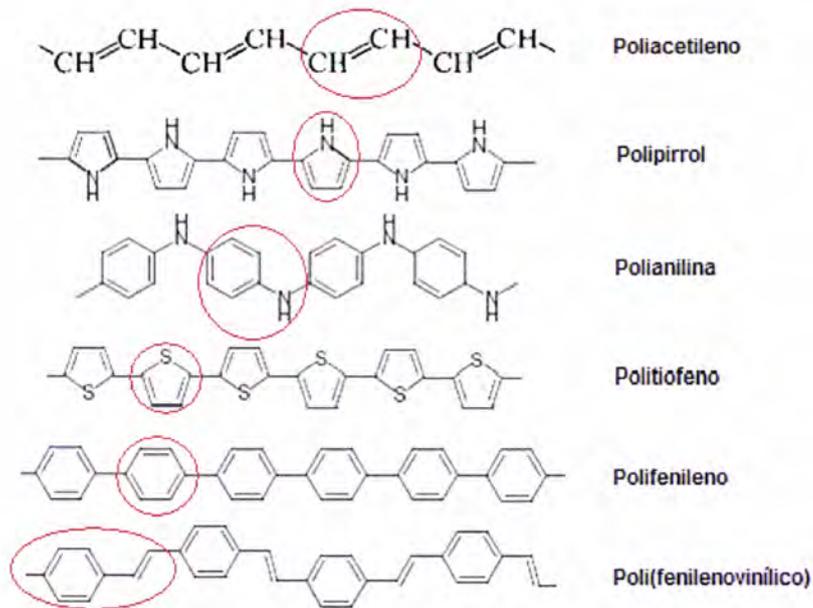


Figura 2.8 - Estrutura química de alguns polímeros conjugados. Na área delimitada pela linha vermelha, destaca-se a unidade repetitiva da cadeia polimérica (Adaptado de Freund *et al.*, 2007).

Entretanto, o polipirrol, a polianilina, o politiofeno e os respectivos derivados, devido à facilidade com que podem ser preparados, quer química quer electroquimicamente, são efectivamente os polímeros electrocrómicos mais estudados. Na tabela seguinte (Tabela. 2.8) ilustra-se a capacidade electrocrómica destes materiais. Na figura 2.9 é ilustrada a variedade de cores possíveis, com filmes de derivados de politiofeno.

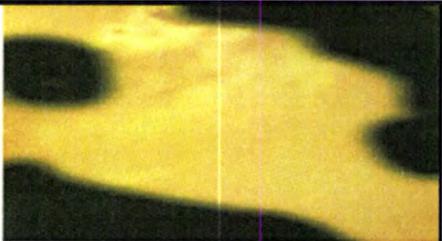
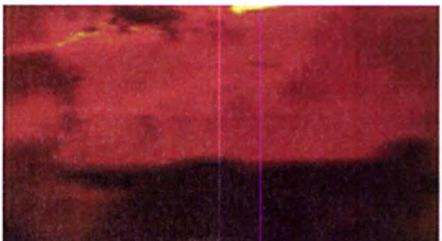
Polímero	Forma reduzida do polímero	Forma parcialmente oxidada do polímero
PPy		
PANI		
PT		

Tabela 2.8 - Aspecto de filmes de polipirrol (PPy), da polianilina (PANI) e do politiofeno (PT), na forma reduzida (coluna da esquerda) e numa forma parcialmente mais oxidada (coluna da direita). As regiões mais escurecidas dos respectivos filmes, são as regiões onde a oxidação progrediu mais fortemente (Fonte: <http://www.upct.es/electroquimica/laboratorio/index.htm>).

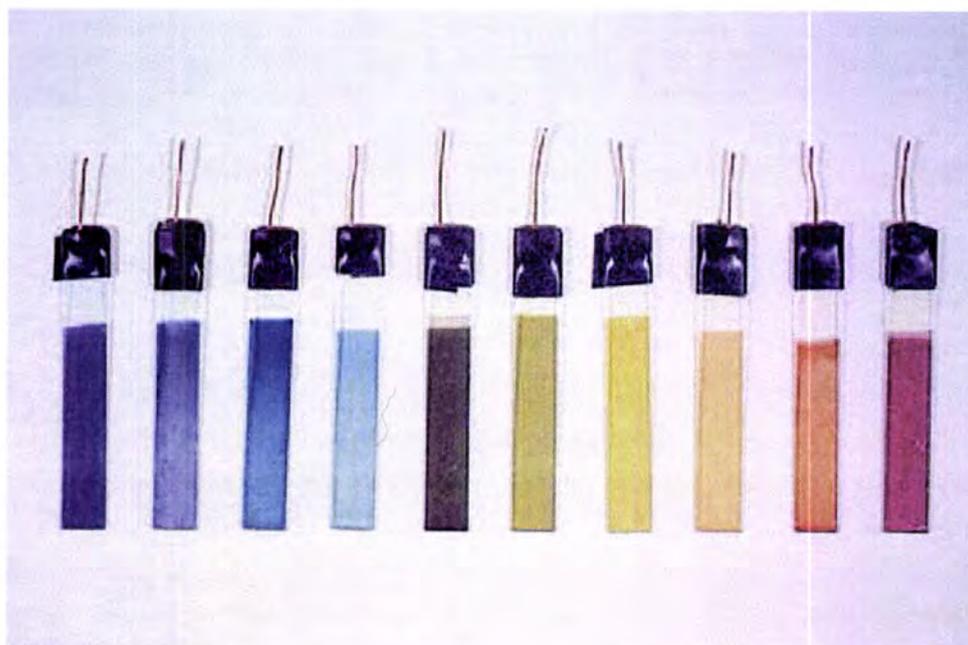


Figura 2.9 - Série de filmes electrocrómicos de derivados de tiofeno (poli[3,4-(etilenodioxi)tiofeno] e os análogos bis arílenos) sobre eléctrodos transparentes semi-condutores, que ilustra a variedade de cores possíveis (Monk *et al.*, 2007).

A natureza do electrocromismo e de outras propriedades interessantes (como as mecaelectroquímicas) nos polímeros condutores, está directamente relacionada com a sua estrutura química e electrónica. Para compreender esta relação é importante considerar que as ligações químicas, existentes nas cadeias carbonadas destes materiais, são estabelecidas por sistemas de orbitais ligantes π relativamente próximos uns dos outros. Neste caso, e de acordo com a teoria das orbitais moleculares, os electrões π correspondentes podem estar deslocalizados ao longo da cadeia polimérica (ver 2.10). Esta deslocalização contribui para minimizar os estados energéticos do material, favorecendo em certa medida a condução electrónica nos mesmos. A alteração

do número de electrões destes materiais, por via química ou electroquímica, em regra acentua ainda mais a condutividade eléctrica destes materiais.

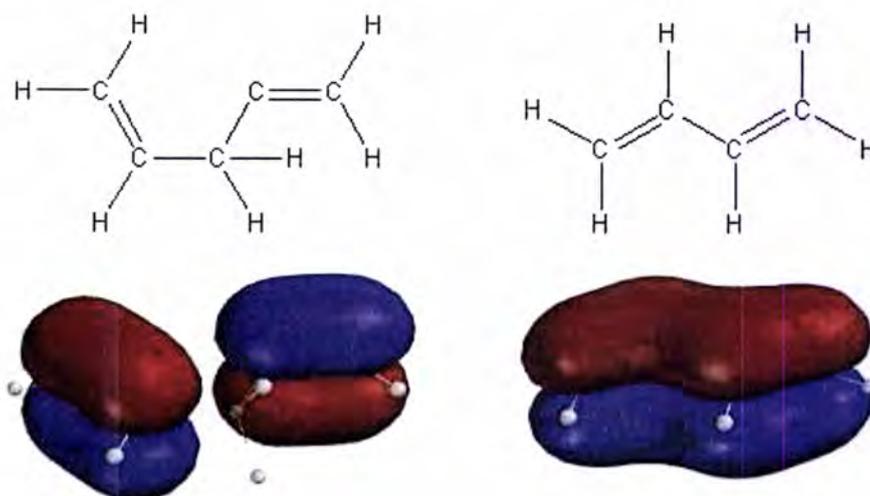


Figura 2.10 - Estruturas químicas com ligações duplas não conjugadas (à esquerda) e conjugadas (à direita) e respectivas representações esquemáticas das orbitais π . A deslocalização em toda a cadeia só acontece no segundo caso. No primeiro, como existe um carbono intermédio com hibridização sp^3 , a deslocalização completa não é permitida (Cabeza, 2007).

A condução electrónica em fases condensadas como os sólidos, onde se incluem os polímeros em causa, é normalmente interpretada em termos da teoria das bandas. Resumidamente, de acordo com esta teoria, os electrões de valência (com maior energia) de cada átomo individual do material, distribuem-se por inúmeros estados energéticos, com energia muito próxima uns dos outros. No seu conjunto, as orbitais atómicas ou moleculares (dependendo do material) correspondentemente preenchidas e com energia próxima, são designadas por banda de valência. Ao mesmo tempo, as orbitais adjacentes, vazias e mais energéticas de cada átomo ou molécula formam no seu conjunto, a chamada banda de condução (Fig. 2.11). A diferença energética, entre o limite superior da banda de valência e o limite inferior da banda de condução

(designada de *gap* de energia ou banda proibida), determina as características condutoras, ópticas e até mecânicas do sólido.

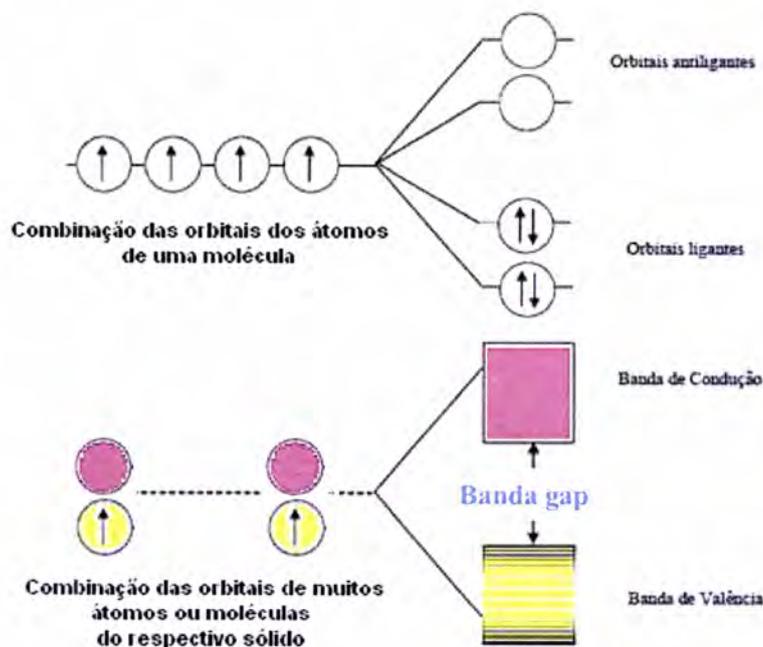


Figura 2.11 - Diagrama de energia, tipicamente utilizado para representar a distribuição electrónica em algumas substâncias atômicas ou moleculares, de acordo com a Teoria das Orbitais Moleculares/Teoria da Ligação de Valência (em cima) *versus* diagrama de energia, normalmente utilizado para representar a distribuição e condução electrónica em algumas substâncias atômicas ou moleculares sólidas, de acordo com a Teoria das Bandas.

Nos metais, bons condutores electrónicos como se sabe, esta diferença é inexistente. Por isso, fornecendo energia aos electrões, mais facilmente estes podem deixar de estar sob a influência de um dado átomo, para passarem a mover-se através de toda a estrutura sólida. Em oposição a este comportamento, em que a diferença energética é muito elevada e por isso os electrões não conseguem transitar facilmente para a banda de condução, de modo a serem transportadores de carga, encontram-se os isoladores

eléctricos. Entre estes dois extremos encontram-se os semicondutores, e em particular, muitos dos polímeros condutores que aqui são abordados (Fig. 2.12).



Figura 2.12 - Comparação dos hiatos energéticos, entre a banda de valência e de condução, de metais, semicondutores e isoladores (Adaptado de Chang, 2005).

A condutividade eléctrica destes materiais é determinada pelo valor de energia, que é necessário fornecer para os electrões transitarem da banda de valência para a banda de condução, contudo existe outro factor determinante. A presença de lacunas (deficiência de electrões) por um lado, ou a presença de electrões extra por outro, também determinam a condutividade electrónica nestes materiais. Subtraindo ou adicionando electrões à estrutura electrónica do material, pode controlar-se deste modo, a sua condutividade electrónica (Freund *et al.*, 2007). Por exemplo, durante um destes processos, um polímero orgânico, quer isolador ou um semicondutor com pequena condutividade, tipicamente num intervalo de 10^{-10} a 10^{-5} S/cm, pode ser convertido num polímero que tem uma condução típica dos metais (1 a 10^4 S/cm). O maior valor relatado até à data tem sido obtido no poliacetileno dopado com iodo ($> 10^5$ S/cm) (Freund *et al.*, 2007).

Na prática, a subtracção de electrões na estrutura de um polímero condutor electroactivo, corresponderá à sua oxidação e a adição de electrões, corresponderá à sua redução. Estes processos podem ser induzidos, quer por

espécies químicas (designadas, impurezas ou agentes dopantes), quer por via electroquímica, na interface de um eléctrodo com uma solução.

No caso de se pretender a oxidação química do polímero, tornando a sua estrutura deficiente em electrões, são adicionados agentes oxidantes (chamados também de *impurezas aceitadoras*), que originam a dopagem **tipo p** (p significa positiva). Por sua vez, a redução química do polímero, que faz com que a estrutura deste adquira um excesso em electrões, é realizada através da adição de agentes redutores (chamados também de *impurezas doadoras*), que originam a dopagem **tipo n** (n significa negativa) (Chang, 2005). Obviamente que a electroneutralidade do polímero dopado é mantida, tal como acontece numa reacção redox. No caso da oxidação ou redução electroquímica do polímero, é necessário que este esteja em contacto com um eléctrodo que é polarizado, ou positivamente (ânodo) ou negativamente (cátodo), respectivamente. No ânodo é provocada a dopagem **tipo p** e no cátodo, a dopagem **tipo n**. Também aqui, a carga do polímero é mantida electricamente neutra, por incorporação de contra-íões (íões com carga eléctrica de sinal contrário, à adquirida pelo polímero). De modo a ilustrar este efeito, apresenta-se na Figura 2.13 o equilíbrio redox envolvendo a forma neutra e dopada de um filme de polipirrol (PPy).

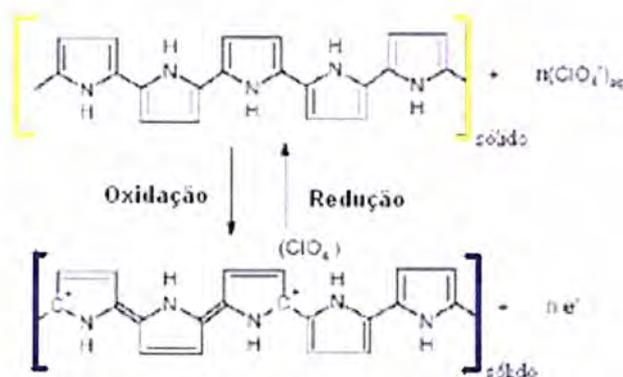


Figura 2.13 - Equilíbrio redox ($\text{PPy}_{\text{neutro}}/\text{PPy}_{\text{oxidado}}$) num filme de polipirrol, com a correspondente incorporação/exclusão do contra-íão perclorato. A forma neutra (não-dopada), com uma cor amarelo-verde intensa, é menos condutora que a forma oxidada (*tipo p*), com uma cor azul-violeta escura. Nesta última forma, a presença dos catiões radicalares favorece o transporte de carga eléctrica através da estrutura (Cabeza, 2007; Shahinpoor *et al.*, 2007).

Em qualquer dos casos, a redução ou dopagem *tipo n* do polímero é menos comum que a dopagem *tipo p*. Há estudos que referem que este tipo de dopagem é menos eficaz, o número de ciclos dopantes para conseguir a dopagem máxima é maior e o processo de dopagem parece ser limitado cineticamente, devido à difusão dos contra-íões no polímero (Cabeza, 2007). O habitual em polímeros condutores é que a dopagem seja do *tipo p*, em que se retiram electrões à estrutura do polímero, ficando esta carregada positivamente (Cabeza, 2007; Shahinpoor *et al.*, 2007).

Estes tipos de dopagem causam uma forte distorção na estrutura conjugada do polímero. Este efeito conduz à formação de estados energéticos discretos intermédios, entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), que facilitam a transição de electrões entre estas (Cabeza, 2007) (Fig. 2.14). Estes estados intermédios são vulgarmente designados de polarões ou bipolarões, consoante a carga electrónica adquirida (Audebert *et al.*, 2007; Cañadas, 2006) (Fig. 2.15).

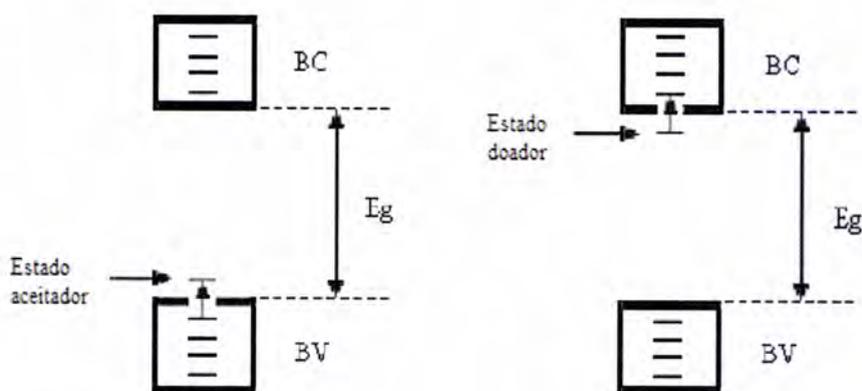


Figura 2.14 - Efeito da dopagem nos estados electrónicos do polímero. No caso de dopagem *tipo p* cria-se um estado aceitador de electrões na banda de valência, BV, e na dopagem *tipo n* cria-se um estado doador de electrões, na banda de condução (Cabeza, 2007).

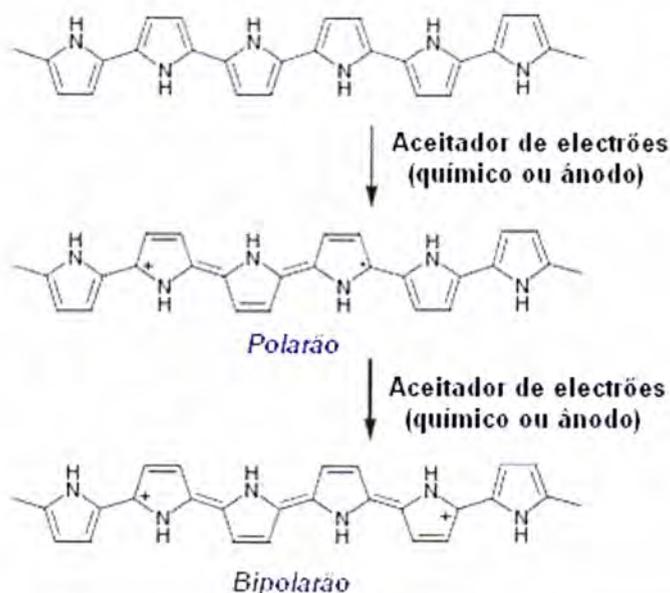


Figura 2.15 - Formação do polarão e bipolarão nas ligações π conjugadas do polipirrol (Freund *et al.*, 2007).

O deslocamento dos respectivos equilíbrios redox, num sentido ou no sentido inverso (correspondentes a um aumento ou diminuição da dopagem), conduzem à introdução ou exclusão de cargas iónicas na matriz polimérica, à maior ou menor condução electrónica da mesma e ao deslocamento das bandas de absorção de radiação electromagnética correspondentes. Controlando o estado redox do polímero pode controlar-se, em última análise, as suas propriedades ópticas absorventes. Em regra, a oxidação (ou *dopagem electroquímica tipo p*) tende a deslocar a banda de absorção, no sentido da menor energia do espectro. A mudança de cor ou contraste, entre a forma mais oxidada e menos oxidada do polímero, depende do valor do hiato de energia (E_g) da forma original não oxidada. Os filmes de polímeros condutores com valores de E_g maiores que 3 eV, os quais apresentam bandas com máximos de absorção em que $\lambda < 400$ nm (recorde-se que, $E(\text{eV}) \approx 1240/\lambda(\text{nm})$), são incolores e transparentes na forma não oxidada, enquanto na forma oxidada, são geralmente corados. Por outro lado, aqueles com valores de $E_g \leq 1,5$ eV

(com máximos de absorção, em que $\lambda \geq 800$ nm) são corados na forma não dopada, mas tornam-se menos corados à medida que são dopados, devido ao deslocamento do máximo de absorção para a região do infravermelho próximo. Entretanto, os polímeros cujo hiato de energia se situa entre valores intermédios apresentam uma grande variedade de transições electrónicas permitidas na região do visível, quer na forma não dopada quer na forma dopada. Nestes casos, a mudança ou contraste de cores entre as duas formas do polímero é variada e facilmente observável. É o caso da polianilina, como é ilustrado na Figura 2.16.

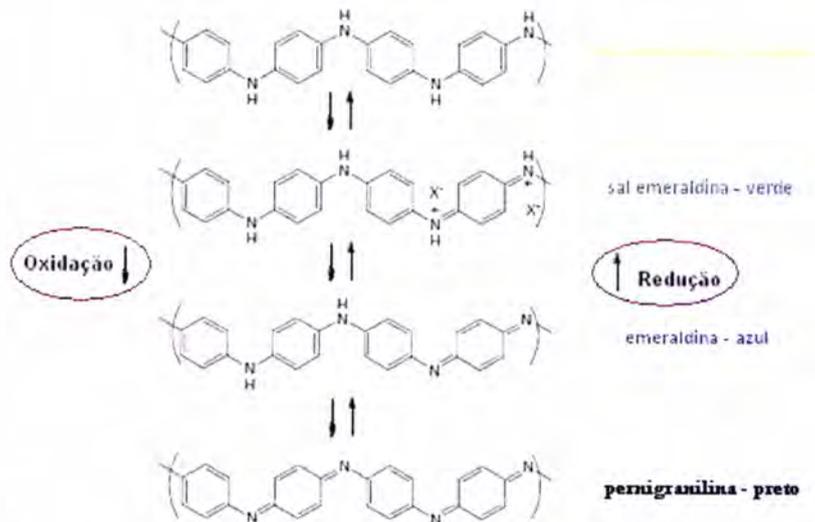


Figura 2.16 - Equilíbrios redox num filme de polianilina, em meio clorídrico com a correspondente incorporação/exclusão do contra-íon cloreto. (Adaptado de Bamfield e Utchings, 2010).

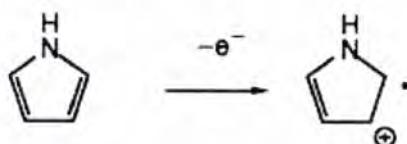
Relativamente à síntese destes polímeros, os processos mais comuns envolvem a oxidação do monómero, por via química ou electroquímica. A via fotoquímica constitui outra alternativa, mas até agora, menos usada. Até à data, a síntese química tem sido o principal processo comercial de produção destes materiais, devido à sua simplicidade e capacidade para produzir grandes quantidades destes (Berdichevsky *et al.*, 2008).

A polimerização química é realizada com agentes oxidantes extremamente fortes, como peroxodissulfato de amónio, iões férrico ou água oxigenada. Estes oxidantes são capazes de oxidar os monómeros em solução, conduzindo à formação de radicais catiónicos. Estes radicais reagem com outros monómeros, originando oligómeros ou polímeros insolúveis (Berdichevsky *et al.*, 2008, Cho *et al.* 2007).

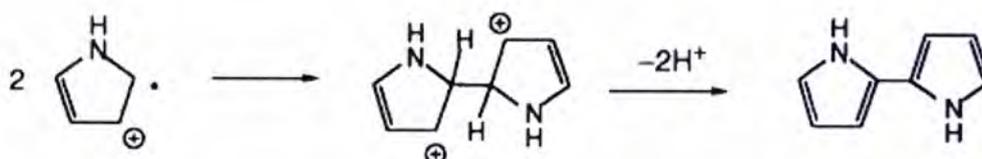
No entanto, também são conhecidas limitações a esta técnica, no respeitante aos produtos químicos oxidantes. É difícil controlar o poder oxidante do produto químico na mistura e por sua vez, o excesso de oxidação durante a síntese (Berdichevsky *et al.*, 2008).

A síntese electroquímica, em particular do polipirrol, tem-se demonstrado importante no desenvolvimento deste tipo de síntese dos polímeros condutores (Berdichevsky *et al.*, 2008). No caso do polipirrol, a sua síntese por via electroquímica tem conduzido a uma condutividade eléctrica elevada e a propriedades mecânicas melhoradas (Madden, 2007).

O mecanismo de electropolimerização oxidativa deste polímero (ou seus copolímeros), a partir do pirrol (ou de um seu derivado, em que o átomo de hidrogénio, ligado ao átomo de azoto, é substituído por um grupo funcional (Ferraris *et al.*, 1998)), envolve a formação de catiões-radicalares intermediários (Monk *et al.*, 1995),

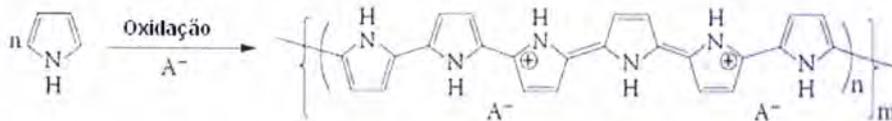


que se ligam entre si, formando o 2,2-dipirrol. Este por sua vez dá origem ao oligómero,



a partir do qual o polipirrol cresce.

Simplificadamente, a formação do polipirrol, por oxidação química ou electroquímica do pirrol, é acompanhada da incorporação de aniões de acordo com o seguinte esquema (Chen, 2006; Wallace *et al.*, 2009):



Como se discutirá adiante (ver sub-capítulo 2.3), a incorporação e exclusão alternada dos contra-íões, durante a oxidação e redução electroquímicas sucessivas do polímero, confere a estes materiais outras propriedades reversíveis interessantes. Designadamente, o controlo electroquímico das propriedades mecânicas (volume e forma) do polímero condutor (Fig. 2.17).

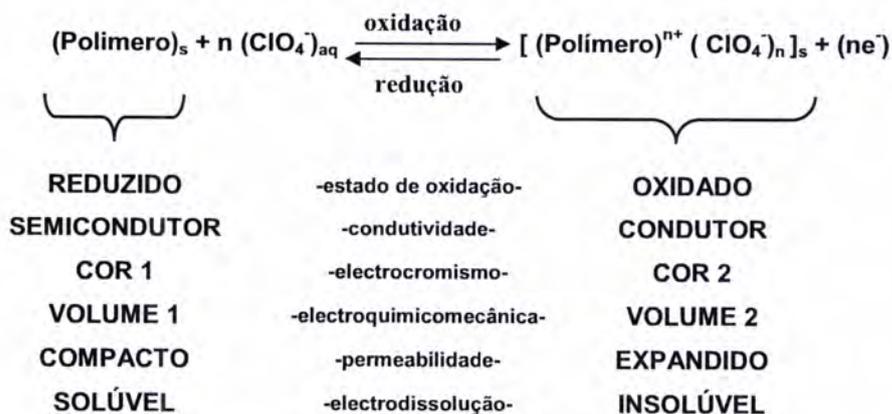


Figura 2.17 - Variação das propriedades dos polímeros condutores num processo redox (Adaptado de Otero *et al.* 1998b).

Em regra, a oxidação química conduz à formação de polímeros condutores em pó, ao passo que a síntese electroquímica permite a obtenção de um filme depositado num eléctrodo de trabalho (ânodo). Uma vasta gama de materiais de ânodo pode ser usada, tais como a platina, ouro, carbono e vidro revestido de óxido de estanho-índio (ITO) (Berdichevsky *et al.*, 2008, Cho *et al.* 2007).

Na tabela 2.9 apresenta-se a lista de iões dopantes e de soluções electrolíticas, actualmente usados na síntese electroquímica do polipirrol e de outros polímeros condutores electrocrómicos. Através da selecção adequada de um destes electrólitos, podem-se escolher as condições mais apropriadas para a formação de um polímero, com as características pretendidas. Naturalmente, que a escolha do processo de síntese e dopagem depende da aplicação que se pretende do polímero condutor.

Ião dopante	Electrólito de suporte
BF_4^-	$\text{R}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$, MBF_4
PF_6^-	R_4NPF_6 , MPF_6
ClO_4^-	R_4NClO_4 , MClO_4
Cl^-	R_4NCl , HCl , MCl
Br^-	R_4NBr , MBr
I^-	R_4NI , MI
AsF_6^-	MAsF_6
HSO_4^-	$\text{MHSO}_4/\text{R}_4\text{NHSO}_4$
CF_3SO_3^-	$\text{MCF}_3\text{SO}_3/\text{R}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	$\text{MCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$
SO_4^{2-}	Na_2SO_4 , H_2SO_4
$(\text{Et}_4\text{N}^+)^*$	Et_4NPF_6
$(\text{Bu}_4\text{N}^+)^*$	Bu_4NPF_6

^a R = Alquilo ; Et = Etilo ; But = Butilo ; M = Metal (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , K^+).

Tabela 2.9 - Lista de iões dopantes e soluções electrolíticas, usadas vulgarmente na síntese electroquímica (Berdichevsky *et al.*, 2008).

2.2.2.2.5. Outras classes

Para além das classes de materiais orgânicos electrocrômicos anteriores, há a considerar outras classes de materiais potencialmente atractivas neste domínio. Entre estas (ver Fig. 2.18), incluem-se a família do carbazol (1), dos metoxibifenis (2), das fluorenones (3), das benzoquinonas (4), das naftoquinonas (5) e antraquinonas (6), do tetracianoquinodimetano (TCNQ) (7) e tetratiafulvaleno (8), das pirazolinias (9), das fenilenediaminas (10) e das tiazinas (11) (Bamfield *et al.*, 2010, Monk *et al.*, 2007).

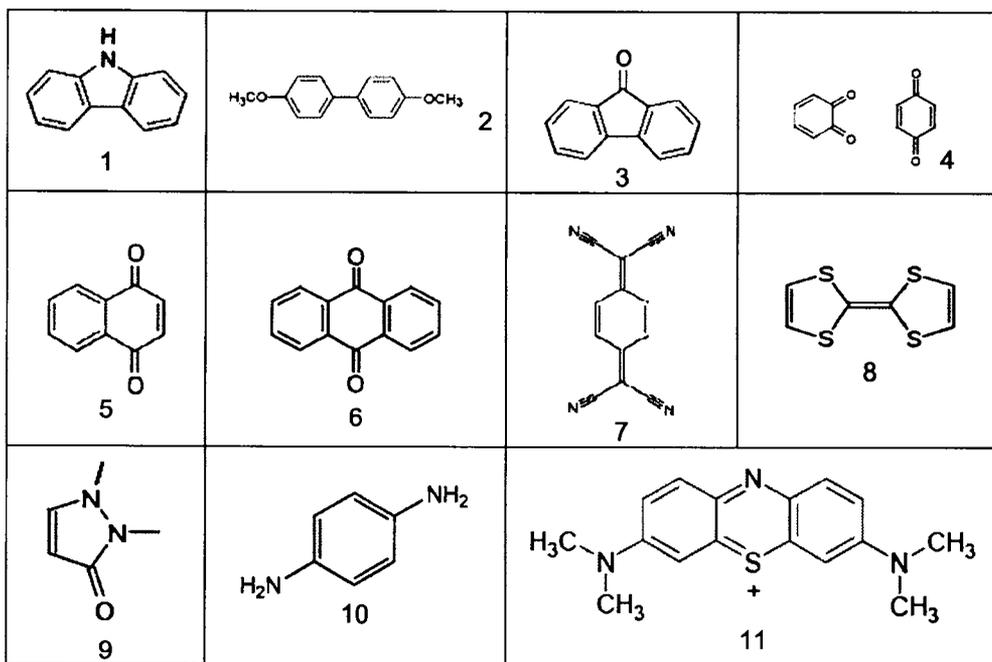
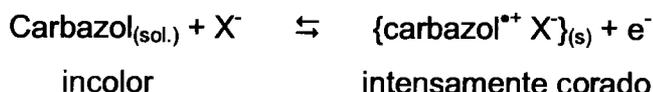


Figura 2.18 - Famílias orgânicas de compostos electrocrômicos.

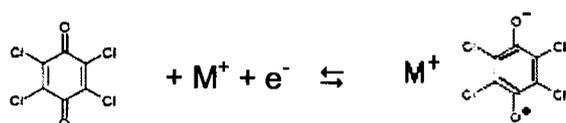
Para citar só alguns exemplos do electrocromismo, nas famílias de compostos anteriores, na família (1) os derivados de carbazol neutros, em regra, incolores e solúveis em solventes apolares, são electrooxidados a

formas radicalares catiónicas, intensamente coradas e insolúveis (formam um filme no eléctrodo):



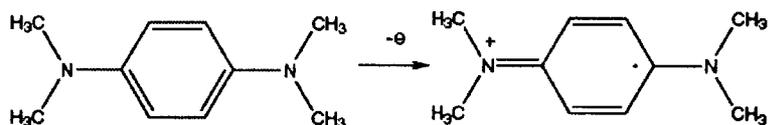
O filme insolúvel do radical de carbazol não substituído é verde-escuro, enquanto os radicais de carbazol substituídos podem apresentar outra cor (e.g., no caso do radical N-fenilcarbazol o filme é iridescente (multicolor)).

Na família (4), muitas das quinonas conferem às suas soluções cores pouco intensas, mas quando electro-reduzidas (num processo de 1e^-) formam radicais mononegativos que, conjuntamente com um catião, formam um filme de cor viva sobre o eléctrodo. É o caso da *p*-2,3,5,6-tetraclorobenzoquinona (ou *p*-cloroanil)



que é passa de incolor a uma forma insolúvel cor-de-rosa (M^+ é um catião alcalino ou alcalino-terroso).

Um caso particularmente interessante (utilizado na composição de alguns espelhos retrovisores de automóveis) é o *N,N,N',N'*-tetrametil-*p*-fenilenediamina (ou azul de Wurster, que pertence à família (10) da figura anterior),



que passa de incolor a azul intenso, quando é electrooxidado. Ambas as formas são solúveis, nos solventes orgânicos utilizados. Em outros compostos da mesma família, a forma neutra é solúvel, mas a forma radicalar catiónica forma, com um anião presente, um filme fino insolúvel sobre o eléctrodo.

2.2.3 Dispositivos

Os dispositivos electrocrómicos são células electroquímicas, que contêm substâncias ou materiais electrocrómicos e no mínimo dois eléctrodos separados por um condutor iónico. Estes dispositivos, que funcionam utilmente num local iluminado, como é óbvio, são operados através de uma fonte de alimentação eléctrica, por via galvanostática (imposição de uma corrente constante) ou por via potencioestática (controlo do potencial eléctrico). No primeiro caso usam-se apenas dois eléctrodos, enquanto no segundo caso, um controlo efectivo do dispositivo é realizado com três eléctrodos (apesar de se poderem utilizar apenas dois, no caso de um controlo menos rigoroso).

Em qualquer dos casos, a montagem de um dispositivo electrocrómico envolve invariavelmente a utilização de pelo menos um eléctrodo opticamente transparente (*OTE*, acrónimo em inglês), de modo a aumentar a visibilidade crómica do próprio dispositivo. Dois exemplos muito comuns deste tipo de eléctrodos são os eléctrodos de vidro ou de plásticos flexíveis, recobertos com um filme dos semi-condutores óxido de índio-estanho (*ITO*, acrónimo em inglês), ou óxido de flúor-estanho (*FTO*, acrónimo em inglês) (Paoli *et al.*, 2002, Sonmez, 2005, Miyata, 2007). Outros tipos de eléctrodos utilizados nestes dispositivos são os eléctrodos metálicos opacos e reflectores, como a platina e suas ligas metálicas.

Por sua vez, o condutor iónico de um dispositivo electrocrómico pode ser uma solução aquosa ou não-aquosa (de um solvente orgânico polar, como o carbonato de propileno ou a dimetilformamida), com uma quantidade

considerável de electrólito dissolvido, ou um sólido iónico condutor, inorgânico ou orgânico (ver Tabela 2.10).

Electrólitos sólidos e semi-sólidos	
Inorgânicos	Orgânicos (polieletrólitos e polímeros orgânicos)
LiAlF ₄	Nafion™
LiNbO ₃	Ácido poliacrílico
Sb ₂ O ₅ (inc. HSbO ₃)	Poli(metilmetacrilato), PMMA ('Perspex')
Ta ₂ O ₅ (incluindo 'TaO _x ')	Poli(2-hidroxietilmetacrilato)
TiO ₂ (incluindo 'TiO _x ')	Óxido de polietileno, PEO
ZrO ₂	Cloreto de polivinilo, PVC

Tabela 2.10 - Electrólitos sólidos e semi-sólidos usados em dispositivos electrocrómicos (Adaptado de Monk *et al.*, 2007).

As substâncias ou materiais electrocrómicos que integram os dispositivos, como já foi sublinhado anteriormente, podem permanecer solúveis durante a reacção electrocrómica (normalmente designados de electrocrómeros *Tipo I*), podem passar de reagentes solúveis a produtos insolúveis depositados na superfície de um eléctrodo, após a transferência electrónica (electrocrómeros *Tipo II*), e podem ser substâncias ou materiais que se encontram sempre na fase sólida, durante toda a reacção redox (electrocrómeros *Tipo III*). Dependendo da constituição das células electrocrómicas, podem-se ter dispositivos em que a cor se desenvolve só no electrólito, num dos eléctrodos ou em ambos, ou então no electrólito e num dos eléctrodos (Fig. 2.19). A estas configurações atribuí-se, respectivamente, as designações de configuração em: solução, bateria e híbrida.

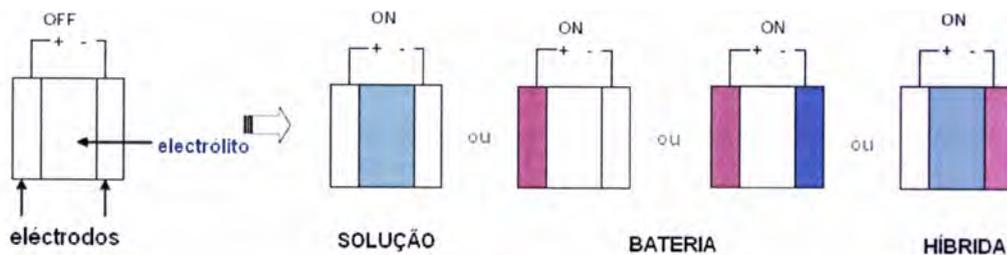


Figura 2.19 - Variedade de configurações de dispositivos electrocrómicos, baseada na localização do(s) electrocrómero(s).

Na primeira configuração tipo solução, os electrocrómeros estão dissolvidos no electrolito, podendo difundir livremente até aos eléctrodos. Na configuração tipo bateria os electrocrómeros estão imobilizados sobre os eléctrodos, os quais se encontram separados por um electrolito iónico gelificado ou um polímero, sobretudo devido a factores de segurança. Este é o dispositivo que apresenta uma maior gama de cores (Miyata, 2007). Na configuração híbrida, existem electrocrómeros sólidos imobilizados sobre o eléctrodo de trabalho e dissolvidos num electrolito, com os iões necessários para a intercalação dissolvidos no mesmo electrolito.

Quando a cor tem origem num processo que ocorre no eléctrodo polarizado negativamente ou por onde passa uma corrente redutora, a coloração é designada de catódica, correspondentemente, uma coloração é designada de anódica, quando a cor tem origem num processo que ocorre no eléctrodo polarizado positivamente ou por onde passa uma corrente oxidante. Excluindo a configuração bateria, em que apenas um dos eléctrodos produz uma coloração (anódica ou catódica), todas as outras configurações envolvem invariavelmente a presença de dois electrocrómeros diferentes, com cores complementares. Por exemplo, numa configuração em bateria de dois eléctrodos, com um filme de óxido electrocrómico depositado em cada um deles (o WO_3 num eléctrodo e o $\text{M}_x\text{NiO}_{1-y}$ no outro), a redução do óxido de

tungsténio no eléctrodo negativo produzirá uma alteração de coloração catódica de amarelo pálido para azul escuro, enquanto no eléctrodo positivo, a oxidação do sub-óxido de níquel produzirá uma alteração de coloração anódica de incolor para castanho muito escuro. Nesta operação, o dispositivo transitará deste um estado relativamente pouco corado, para um estado intensamente corado, de acordo com o esquema (Monk *et al.* 2007):



O electrocrómero com cor mais intensa (neste caso particular, o óxido de tungsténio) é normalmente designado de *primário*, enquanto o outro é designado de *secundário*.

Os dispositivos electrocrómicos podem ainda ser distinguidos entre si, quanto ao modo como a modulação de cor pode ser utilizada para controlar a propagação dos raios luminosos num dado ambiente. Assim podem distinguir-se os dispositivos que operam de um modo transmissivo, daqueles que operam de um modo reflexivo (ver Fig. 2.20) (Paoli *et al.*, 2002). Os que operam de um modo transmissivo permitem controlar a intensidade de luz, que se propaga no lado oposto da fonte de luz. No seu interior existem electrocrómeros que absorvem mais ou menos radiação, deixando passar menos ou mais para o lado oposto. Estes podem tornar-se mais opacos e até reflectores. Na figura 2.21, ilustram-se as diferentes configurações possíveis, para estes dispositivos transmissivos (Miyata, 2007).

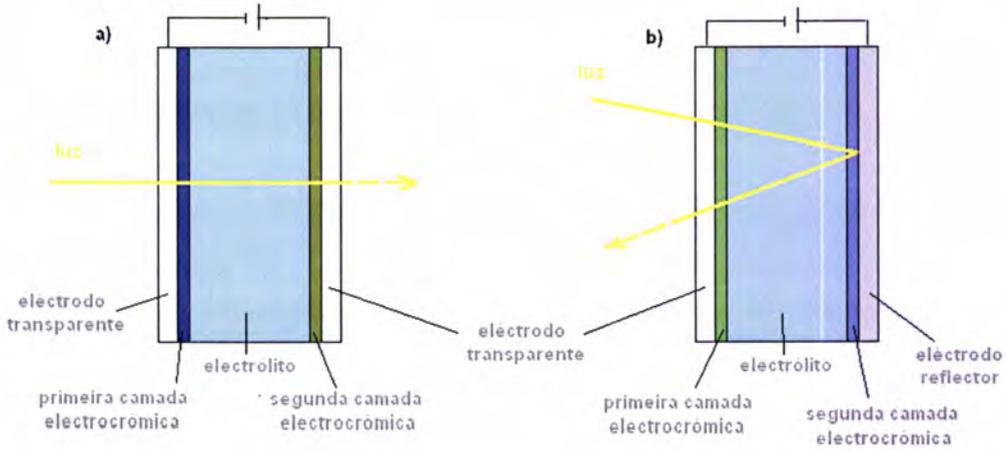


Figura 2.20 - Representação esquemática do funcionamento de um dispositivo electrocrômico. (a) Modo transmissivo; (b) Modo reflexivo (Paoli, *et al.*, 2002).

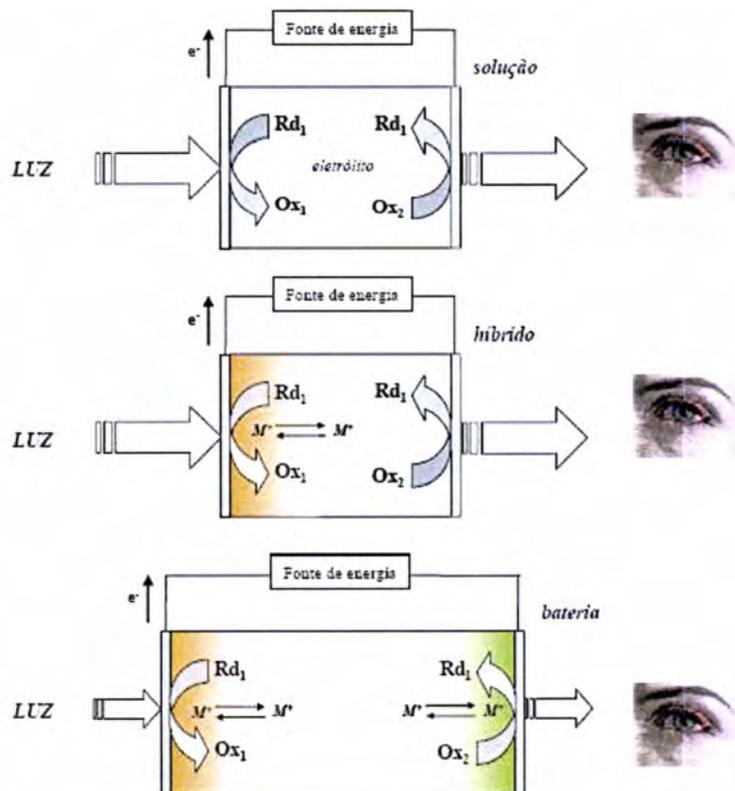


Figura 2.21 - Ilustrações esquemáticas de configurações tipo solução, híbrido e bateria em dispositivos transmissivos (Miyata, 2007).

Os dispositivos que operam de um modo reflexivo permitem controlar a intensidade e orientação da luz que se propaga, sobretudo no lado onde esta tem origem. No interior destes dispositivos existem electrocrómeros, que podem absorver mais ou menos radiação, reflectindo menos ou mais desta, no eléctrodo reflector. Por exemplo, podem ser utilizados como espelhos que evitam o encadeamento de um observador com luz nas suas costas (ver secção seguinte, 2.2.4).

Como a tecnologia actual permite a utilização de polímeros em todos os componentes de um dispositivo electrocrómico (Paoli *et al.*, 2002), a maior parte dos dispositivos desenvolvidos hoje em dia é constituída por polímeros condutores. Conforme já foi referido, estes possuem uma boa estabilidade ao ultravioleta, funcionam num grande intervalo de temperaturas, têm um baixo custo de produção e podem apresentar estados electrónicos redox muito variados, com máximos de absorção na região do visível, em distintos valores de comprimento de onda (Paoli *et al.*, 2002). Controlando o estado redox destes, pode controlar-se com relativa facilidade a transmitância e a reflectância dos dispositivos que constituem e que são cada vez mais acessíveis. Um dos principais desafios nesta área é a construção de dispositivos de grande área e até flexíveis, para aplicações comerciais. Na figura seguinte (Fig. 2.22) ilustra-se um destes exemplos (Paoli *et al.*, 2002).



Figura 2.22 - Dispositivo electrocrómico de 20 cm² de área e flexível (Paoli *et al.*, 2002).

2.2.4 Aplicação e Perspectivas Futuras

Com o desenvolvimento permanente de novos materiais e dispositivos electrocrómicos, o número e a variedade de aplicações tecnológicas possíveis é cada vez mais vasto. Entre as aplicações mais conhecidas e comuns, contam-se os espelhos e as janelas electrocrómicas. No entanto, seja neste sector ou em outros, conhecem-se hoje em dia muitas outras aplicações que se vão tornando cada vez mais vulgares, como se apresenta a seguir.

No caso dos espelhos electrocrómicos, que operam obviamente de um modo reflector/absorvente (Fig.2.20b)), os exemplos mais comuns são os espelhos retrovisores de automóveis (Fig. 2.23 e 2.24) e algumas janelas de edifícios. No primeiro caso, pode evitar-se ou reduzir-se o efeito de encadeamento do condutor (diminuindo o estado reflector), pelas luzes de um veículo que segue atrás. No segundo caso, pode-se aumentar o efeito reflector da janela, de modo a diminuir a quantidade de radiação e a temperatura no interior do edifício.



Figura 2.23 - Retrovisor construído com material electrocrómico. (Adaptado de: <http://www.sc.ehu.es/qpwebem/PRINCIPAL/INDICE/INVESTIGACION/ELLECTROCROMISMO/ECaplicaciones.htm>).



Figura 2.24 - Nas imagens da esquerda é ilustrado o efeito de encadeamento num retrovisor de um carro. Nas imagens da direita é ilustrado o efeito de um retrovisor electrocrómico em acção. (Adaptado de Miyata, 2007).

Este efeito também pode ser aproveitado para modular a reflectância de lentes de óculos especiais, como óculos para actividades na neve ou no mar (Fig. 2.25).



Figura 2.25 – Óculos com lentes de materiais electrocrómicos, cuja reflectância pode ser modulada. (Adaptado de <http://innovationguy.com/category/science/>).

Em qualquer destes casos, conforme já foi referido na secção dos dispositivos electrocrómicos reflectores, a quantidade de luz absorvida e reflectida pelos espelhos é controlada electricamente, fazendo variar o estado de oxidação e as propriedades ópticas dos materiais constituintes. Simplificadamente, existem neste tipo de espelhos, materiais electrocrómicos que são convertidos numa forma corada absorvente de luz, e um material com uma superfície reflectora. Os materiais opticamente absorventes (colocados entre o eléctrodo transparente, anterior do espelho e o eléctrodo reflector, posterior do espelho) (Fig. 2.27) reduzem a quantidade de luz reflectida para os olhos do condutor ou evitam a transmissão da radiação para o interior dos edifícios. Simultaneamente, o material reflector garante uma reflexão mínima, evitando a opacidade total do conjunto. Nestes espelhos, os materiais electrocrómicos podem ser solúveis, como é o caso exemplificado na figura 2.27, ou insolúveis.

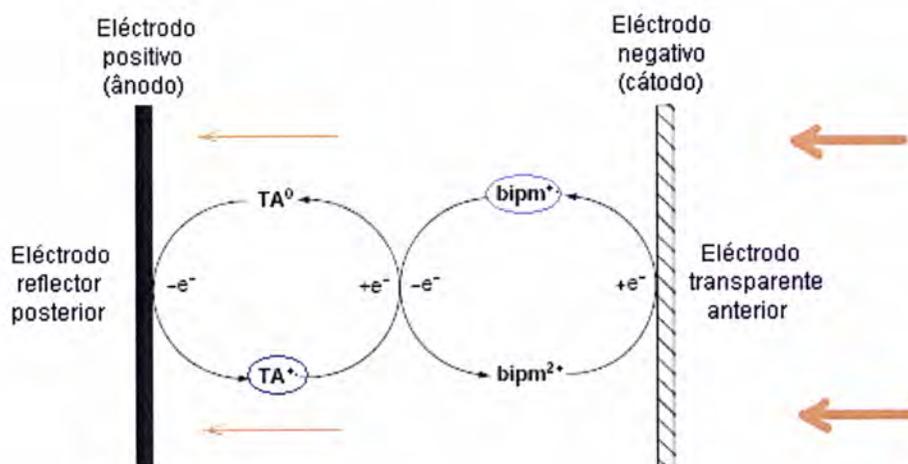


Figura 2.27 - Representação esquemática dos fenómenos electrocrómicos que ocorrem num espelho retrovisor, em funcionamento. As espécies coradas que se formam (marcadas na figura) absorvem radiação, diminuindo a quantidade de luz que irá atingir o eléctrodo reflector e a ser reflectida. Os pares redox neste exemplo são tiazinas (TA) e viologénios (bipm). Neste caso, quando os eléctrodos deixam de estar polarizados, as espécies coradas reagem entre si transformando-se nas respectivas espécies não coradas e não absorventes de luz. Em consequência, o estado reflector do espelho aumenta (Adaptado de Monk *et al.*, 2007).

Entre as aplicações de dispositivos electrocrómicos transmissivos mais importantes e cada vez mais vulgares, destacam-se as “janelas ou vidros inteligentes” (termo utilizado pela primeira vez, em 1985, por Svensson e Granqvist (Monk, *et al.*, 1995, 2007). Estes dispositivos são usados, hoje em dia, em janelas de edifícios (Fig. 2.28) e de aviões comerciais, ou em protectores de visão, como óculos de sol (Fig. 2.29) e visores de capacetes (Fig. 2.30). Outras aplicações similares vão surgindo entretanto, como por exemplo, os tectos panorâmicos de automóveis (Fig. 2.31).

Em todas estas aplicações pretende-se controlar a intensidade luminosa e até a temperatura, no lado oposto ao da fonte de luz. No caso dos edifícios alegam-se inclusive razões energéticas e ambientais, dado que estas aplicações podem contribuir para reduzir o uso de dispositivos de ar condicionado e lâmpadas (Oliveira *et al.*, 2000).



Figura 2.28 - Janela electrocrómica de área $1 \times 2\text{m}^2$, com o painel superior direito electroactivado. Os outros três painéis permanecem num estado inactivo. (Adaptado de Monk *et al.*, 2007).

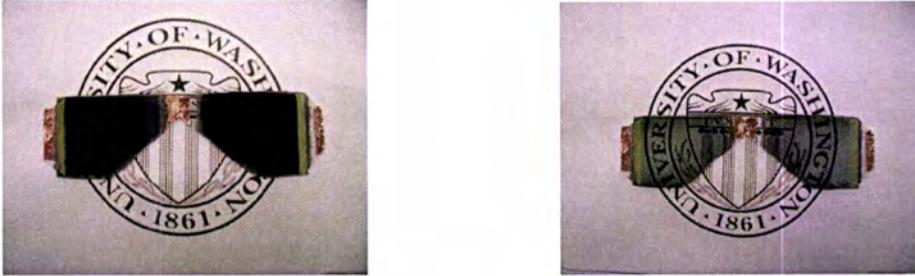


Figura 2.29 - Lentes electrocrómicas de uns óculos inteligentes, alimentados com uma bateria. À esquerda, as lentes electrocrómico estão electroactivadas e à direita não (Ma *et al.*, 2007, Oliveira *et al.*, 2000).



Figura 2.30 - Capacete de motociclista com materiais electrocrómicos sólidos. O material electrocrómico primário é o WO_3 e o material secundário NiO_x . À esquerda, o visor electrocrómico está electroactivado e à direita não (Adaptado de Monk *et al.*, 2007).

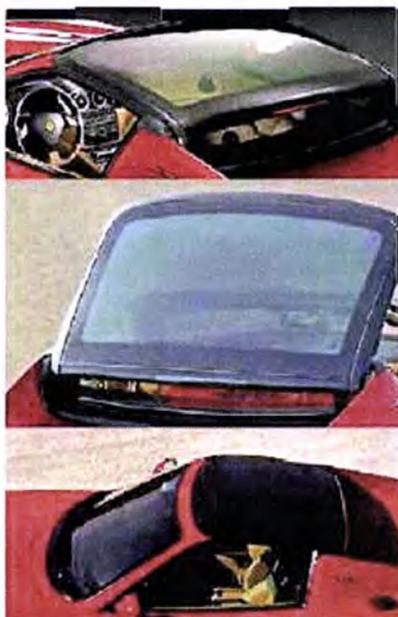


Figura 2.31 - Tecto electrocrômico num automóvel (Modelo: Ferrari Superamerica; Fonte: Masterton *et al.*, 2009, p. 92)

Para se produzir este efeito, a transmitância destes dispositivos é controlada electroquímica e reversivelmente, induzindo nos materiais electrocrômicos constituintes uma alteração das suas propriedades ópticas absorventes (Fig. 2.32).

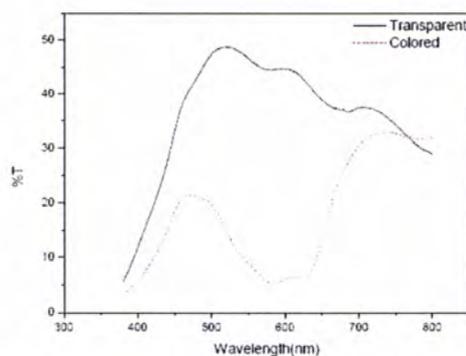


Figura 2.32 - Curvas de transmitância (transmitância = $10^{-\text{absorvância}}$) de uma lente electrocrômica, em dois estados transmissivos diferentes. Na transição entre o estado colorido (menos transparente) e o transparente é aplicada uma diferença de potencial pequena, de 1,2 V (Ma *et al.*, 2007).

No caso particular das “janelas inteligentes” transmissivas, a activação/desactivação electroquímica dos materiais electrocrómicos pode ser controlada pelas próprias condições luminosas do ambiente. Para tal, basta que a “janela” esteja electricamente ligada a um detector fotoeléctrico, que converte a radiação incidente num sinal eléctrico actuador. Este sinal pode ser uma voltagem, cujo valor pode ser ajustado à medida das condições requeridas.

Uma janela inteligente pode incluir até sete camadas de materiais (Fig. 2.33). O funcionamento do dispositivo baseia-se no transporte de hidrogénio e iões lítio, desde uma camada de armazenamento, através de uma camada condutora de iões (electrólito), até serem injectados numa camada electrocrómica. A presença dos iões nesta camada, muda as suas propriedades ópticas, provocando a absorção da luz visível, e a janela escurece. As três camadas centrais formam a estrutura do tipo “sanduíche”, já relatada anteriormente, entre dois vidros transparentes, cobertos por uma fina camada de um óxido electricamente condutor. Todas as camadas são transparentes à luz. Para induzir o transporte dos iões e as variações de cor da janela, é aplicada uma voltagem. Quando o potencial muda, os iões percorrem o caminho contrário (Bamfield *et al*, 2010).

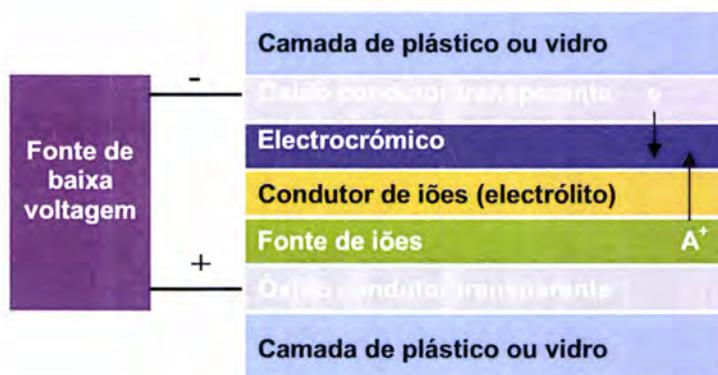


Figura 2.33 - Esquema ilustrativo de uma janela inteligente. (Fonte: <http://www.cidetec.es/media/archivos/Boletin%20CIDETEC%203.pdf>).

Entretanto, além destes materiais semi-reflectores e semi-transmissivos de luz, conhecem-se outros materiais que não são especialmente corados, mas cujas propriedades ópticas podem variar desde a reflexão total à transmissão total de luz. Conhecidos como espelhos de reflectância variável, funcionam de um modo distinto dos materiais electrocrómicos anteriores. Em alguns destes materiais, a alteração das suas propriedades ópticas é devida à presença ou ausência de um gás (ex: H_2) no interior da sua estrutura. Se esse gás é formado electroquimicamente, o material é designado de electrogasocrómico. A figura 2.34 ilustra dois exemplos, destes materiais. Outros materiais deste tipo não requerem a formação electroquímica de gás. São constituídos por outros materiais (cristais líquidos) que podem ser activados electricamente (Fig. 2.35).

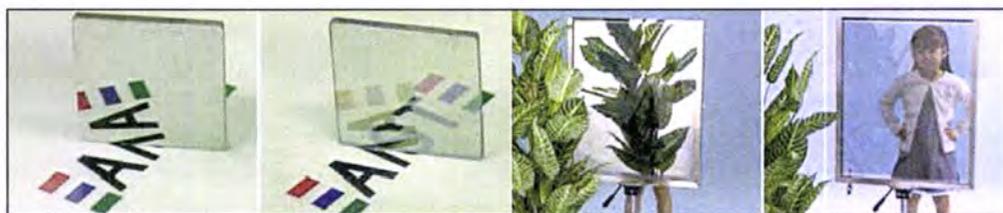


Figura 2.34 - Exemplos de espelhos de reflectância variável. Na forma espelhada os materiais não contêm hidrogénio gasoso. Na forma mais transparente, o conteúdo em hidrogénio gasoso é superior. (Fonte: <http://unit.aist.go.jp/mrisus/cie/group-e/ecttg-e/ecttg-e.html> (imagem da esquerda) e <http://www.physorg.com/news89369874.html> (imagem da direita)).



Estado reflector de luz

Estado intermédio
reflector/transmissor de
luz

Estado transmissor de
luz

Figura 2.35 - Ilustração de materiais de reflectância variável, não electrocrómicos. (Fonte: www.kentoptronics.com/switchable.html.)

Além das aplicações dos dispositivos electrocrómicos referidas anteriormente, são também cada vez mais vulgares as aplicações em painéis/mostradores, têxteis e papel electrocrómico.

Os painéis/mostradores electrocrómicos são dispositivos que podem operar quer no modo transmissivo, quer no modo reflectivo, sendo a maioria do segundo tipo. Conhecidos como “mostradores passivos”, dado que não emitem luz e requerem iluminação exterior, prevêm-se para este tipo de dispositivos, as mais variadas aplicações. Entre estas destacam-se os painéis planos ou curvos, que podem ser utilizados em quadros de apresentação de dados ou avisos públicos, em computadores, em mostradores de calculadoras, relógios, telemóveis, painéis de instrumentação automóvel ou de aviões, ou cartões de identificação pessoal ou de crédito. Na figura 2.36 apresenta-se um exemplo de um mostrador electrocrómico e na figura 2.37, apresenta-se um exemplo de uma aplicação comercial de um destes mostradores.

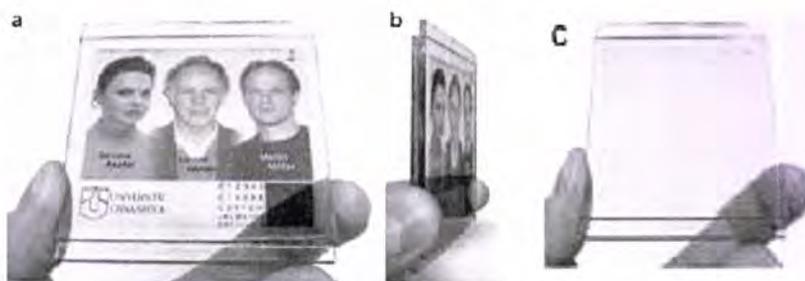


Figura 2.36 - Mostrador electrocrómico: (a) e b) ligado e (c) desligado (M. Möller *et al.* 2004).



Figura 2.37 - A face do relógio é constituída por um mostrador electrocrómico patenteado, que muda gradualmente de cor, de azul-escuro a branco, durante 28 fases da lua (Adaptado de www.moonwatch.com/article.html).

Apesar poderem ser dispositivos com baixo consumo energético e de poderem ser fabricados com dimensões comparativamente maiores, que os actuais CRTs (tubos de raios catódicos), LCDc (mostradores de cristal líquido) ou LEDs (díodos emissores de luz), a utilização destes dispositivos electrocrómicos como ecrãs/monitores de televisão ou computador é até à data limitada. Os tempos de resposta são ainda muito baixos (devido à limitada difusão da carga iónica, no interior dos mesmos) e os ciclos de vida relativamente pequenos.

Outro domínio de aplicação interessante dos materiais electrocrómicos é o fabrico de tecidos inteligentes, que podem mudar de coloração dependendo da d.d.p. aplicada aos mesmos (Fig. 2.38). Seja no domínio militar, como é o caso representado na figura seguinte, ou na indústria da moda, pode-se modificar a cor do vestuário, submetendo os materiais electrocrómicos constituintes, a um programa de potencial e de corrente eléctrica adequados.



Figura 2.38 - Tecido de camuflagem militar com tonalidades diferentes. A variação de tonalidade dos tecidos tem origem na variação do valor de potencial aplicado aos mesmos. (Adaptado de <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>).

De entre todas as aplicações referidas, aquela que tem sido menos desenvolvida é a do papel electrocrómico. A ideia, inicialmente concebida com o intuito de criar um papel reutilizável, em vez de reciclável, baseia-se na impregnação de papel com substâncias electrocrómicas, capazes de corar ou branquear reversivelmente o próprio papel. No entanto, a complexidade e o custo económico, inerentes a alguns dos sistemas até agora desenvolvidos, têm limitado os progressos neste domínio. Entre os materiais electrocrómicos impregnantes mais utilizados, encontram-se corantes orgânicos, como o azul de metileno e os viologénios, e inorgânicos, como o azul da Prússia e os óxidos metálicos. Por exemplo, estes últimos serviram de base a um processo de impressão electrocrómica que remonta a 1942 e que foi patenteado por Talmay. Este processo consistia na impregnação de papel com partículas de MoO_3 e WO_3 , que formavam uma imagem, depois de serem reduzidas pela ponta inerte e catódica de uma caneta (Monk *et al.*, 2007). No mercado apareceram entretanto materiais que são designados de papéis electrocrómicos, mas que na verdade são ecrãs/mostradores luminosos, porque o material de suporte não é papel, mas sim um óxido semiconductor modificado, onde o material electrocrómico é imobilizado quimicamente.

Além das aplicações electrocrómicas enumeradas, os polímeros electroactivos podem ser utilizados em muitos outros domínios importantes e surpreendentes. A figura 2.39 ilustra algumas aplicações conhecidas e outras propostas para os polímeros condutores, em função das suas propriedades.

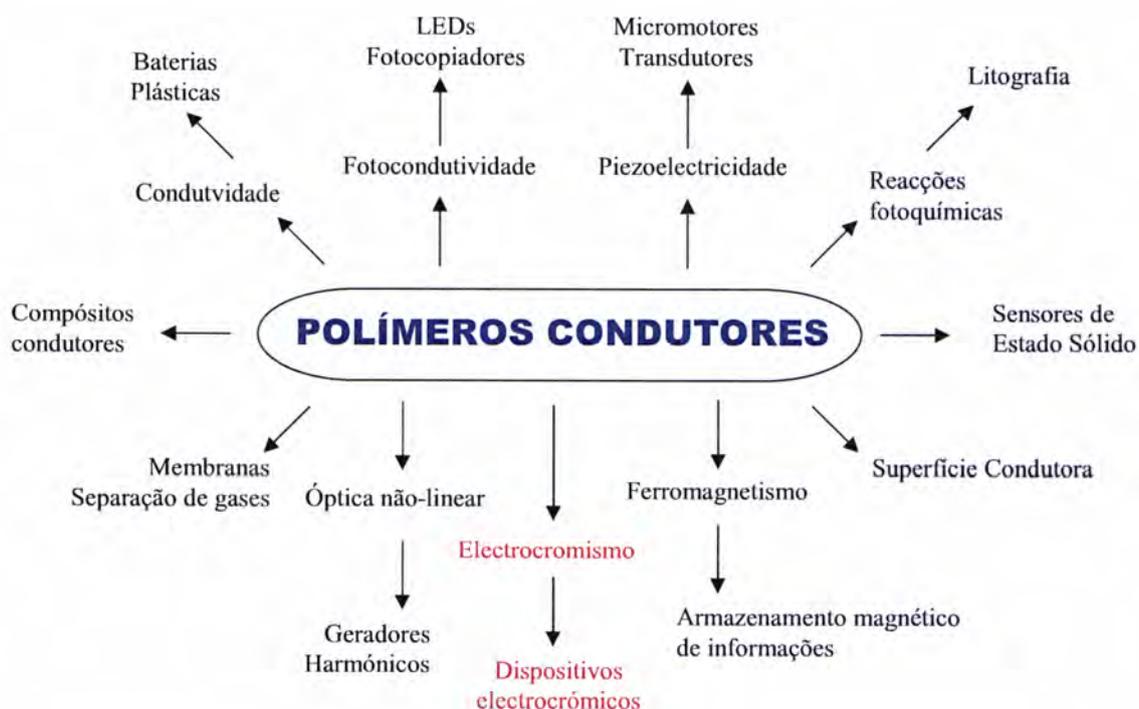


Figura 2.39 - Esquema ilustrativo das várias propriedades e aplicações possíveis dos polímeros condutores (Adaptado de Maia *et al.*, 2000).

2.3 Materiais Mecaelectroquímicos

2.3.1 Conceito e Evolução Histórica

Até à data, uma parte considerável dos novos avanços tecnológicos alcançados pelo Homem são inspirados em sistemas naturais biológicos, tais como órgãos, funções ou dispositivos fisiológicos dos seres vivos, que resultam da evolução biológica através de milhões de anos (Otero, 2008). Quando se tenta mimetizar artificialmente músculos naturais, compreende-se naturalmente a importância de se considerarem sistemas que são constituídos por cadeias poliméricas condutoras e que ao mesmo tempo possam ser actuados por impulsos eléctricos.

Em 1880, Roentgen produziu o primeiro polímero electroactivo. Este cientista utilizou uma banda de borracha cuja forma poderia ser alterada conforme estava carregada ou descarregada.

Mais tarde, em 1899, Sacerdote formulou a resposta de um polímero a uma activação, por um campo eléctrico. Geralmente, a excitação eléctrica é apenas um tipo de estimulação que pode induzir a deformação elástica num polímero. Outros tipos de activação incluem a activação química (Katchalsky, 1949; Kuhn *et al.*, 1950; Steinberg *et al.*, 1966; Shahinpoor, 1992, Shahinpoor *et al.*, 1997a, 1997b; Otero *et al.*, 1995, citados por Shahinpoor *et al.*, 2007), térmica (Kishi *et al.*, 1993; Tobushi *et al.*, 1992; Li *et al.*, 1999, citados por Shahinpoor *et al.*, 2007), pneumática (Shahinpoor *et al.*, 2001, citado por Shahinpoor *et al.*, 2007), óptica (Van der Veen and Prins, 1971, citado por Shahinpoor *et al.*, 2007) e magnética (Zrinyi *et al.*, 1997, citado por Shahinpoor *et al.*, 2007).

Em 1925, Eguchi apresentou a descoberta de um polímero piezoeléctrico, que designou por *electret*.

A conversão de energia química em mecânica, sob a forma de trabalho, está subjacente na mobilidade de todos os sistemas vivos. A literatura refere várias investigações acerca dos músculos artificiais. Em 1948, Katchalsky e colaboradores demonstraram que fibras de colagénio tridimensionais podiam

sofrer alterações reversíveis quando em soluções salinas (Otero *et al.*, 1998b)). Em geral, a contracção e a expansão das fibras de gel constitui um meio eficaz de conversão de energia química em energia mecânica, o que pode ser utilizado para desenvolver músculos artificiais e actuadores. Também Flory (*citado por Otero (1998b)*) propôs uma equação da reacção de equilíbrio para o inchaço dos géis, o que facilitou a compreensão dos sistemas químicos.

Na década de 1950, foram construídos alguns dispositivos, através de filmes de géis poliméricos imersos em soluções aquosas. O comportamento destas substâncias, sob o efeito de um campo eléctrico, atraiu o interesse de alguns cientistas até ao final da década de 1980 e início de 1990. Estes procuraram novos materiais e tecnologias inovadoras, capazes de produzirem diferentes dispositivos artificiais, cuja acção se aproximasse o mais possível da do músculo natural ou dos motores moleculares naturais. A partir daí deu-se um rápido desenvolvimento, sobretudo devido ao interesse comercial (Otero, 2007, 2008). Foram reproduzidos para o efeito, dispositivos piezoeléctricos e electrostrictivos, desenvolvidos através de materiais inorgânicos durante décadas, mas que apresentam propriedades semelhantes às que se encontram nos materiais poliméricos que são actuados por campos eléctricos (Otero, 2006).

Outro marco importante foi realizado por Kawai, em 1969, pela observação actividade piezoelectrica substancial do PVF2. Os filmes de PVF2 foram aplicados como sensores, os actuadores diminutos e os altifalantes.

Em 1991, Shahinpoor apresentou um peixe robótico biomimetizado, equipado com polímeros iónicos como músculos artificiais ondulantes.

Shahinpoor e Otero *et al.* (*citados por Shahinpoor et al.*, 2007) foram os primeiros a debater as propriedades do polipirrol, como um actuador que mimetizava os músculos naturais, sendo denominado de músculo artificial. Também discutiram os fenómenos electromecaelectroquímicos envolvidos em tais reacções electroquímicas (Shahinpoor *et al.*, 2007).

O uso das propriedades mecaelectroquímicas foi relatado pela primeira vez em 1992 e patenteada por Otero e colaboradores (Otero *et al.*, 1998b)).

Desde então têm-se utilizado o polipirrol, a polianilina, entre outros polímeros, em diferentes dispositivos.

Em 1998, Zhang e colaboradores observaram actividade piezoelectrica substancial em PVF2-TrFE.

Em 1999, Bar-Cohen (2006) desafiou o mundo da investigação e da comunidade de engenharia, para desenvolver um braço robótico accionado por músculos artificiais, de modo a ganhar um jogo de *Armwrestling* (luta de braço de ferro) contra um adversário humano. Este episódio levou a um interesse ainda maior nos materiais poliméricos condutores, enquanto actuadores. A primeira competição de *Armwrestling* em que se mediu a força de um braço robot, contra um braço humano, foi a 7 de Março de 2005, em que uma rapariga de 17 anos (Fig. 2.40) conseguiu bater o braço robot ao fim de 26 segundos (Bar-Cohen, 2006).



Figura 2.40 - Competição de *Armwrestling*, em que um braço robot compete contra um braço humano de uma rapariga de 17 anos. Panna Felsen, derrotou-o em 26 segundos. (Fonte: Bar-Cohen, 2006)

2.3.2 Natureza e Síntese

Dependendo do tipo de actuação, os materiais poliméricos podem ser classificados como polímeros deformáveis não electricamente, accionados por estímulos não eléctricos, como o pH, a luz ou a temperatura ou polímeros electroactivos (EAPs), accionados por estímulos eléctricos (Kim, *et al*, 2007; Cohen, 2004b). Os polímeros que mudam de forma ou tamanho, em resposta a estímulos eléctricos são classificados em função do mecanismo responsável pela actuação como os polímeros electroactivos electrónicos, que são movidos por campos eléctricos ou forças de Coulomb ou polímeros electroactivos iónicos, que mudam de forma devido à mobilidade e difusão de iões (Carpi *et al.*, 2008; Cohen, 2004b, 2006; Shahinpoor *et al.*, 2007). Na tabela 2.11 é mostrada a constituição de cada uma destas categorias de polímeros:

EAP electrónicos	EAP iónicos
EAP dieléctricos Papel electroestritivo Elastómeros electro-viscoelásticos Polímeros ferroeléctricos Elastómeros cristais líquidos (LCE)	Géis de polímeros iónicos (IPG) Compósitos de polímeros iónicos- metal (IPMC) Polímeros condutores (CP) Nanotubos de carbono (CNT)

Tabela 2.11 - Lista de materiais constituídos por polímeros electroactivos (adaptado de Kim, *et al*, 2007).

As vantagens e desvantagens de cada um destes tipos de polímeros electroactivos estão resumidas na tabela 2.12.

Tipo de EAP	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Electrónicos	<ul style="list-style-type: none"> • Podem operar nas mesmas condições durante muito tempo • Apresentam respostas rápidas (ao nível dos ms) • Podem manter-se em esforço abaixo da corrente contínua de activação • Induzem forças relativamente elevadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Requerem altas tensões ($\approx 150\text{MV/m}$) • Requerem um compromisso entre distensão e tensão • Temperatura de transição vítrea insuficiente para baixas temperaturas a que devem trabalhar
Iónicos	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes deslocamentos de flexão • Oferecem essencialmente actuação de aumento de volume • Requerem baixas tensões 	<ul style="list-style-type: none"> • Excepto para polímeros condutores, não se mantêm sob tensão abaixo de determinado valor de corrente contínua • Resposta lenta (uma fracção de segundo) • Os desvios dos EAP's induzem a forças de actuação fracas • Excepto para polímeros condutores é difícil produzir um material consistente • Em sistemas aquosos pode existir a hidrólise a tensões superiores a 1,23V

Tabela 2.12 - Vantagens e desvantagens dos dois grupos de polímeros electroactivos (Adaptado de Bar-Cohen, 2001).

Os EAPs electrónicos, tais como os ferroeléctricos, piezoeléctricos, etc, geralmente exigem uma alta diferença de potencial para activação (mais de $150\text{V}/\mu\text{m}$), que está perto do nível de desagregação do material. Também têm alta densidade energética, bem como um tempo de resposta rápido no intervalo de milissegundos. Em contraste, polímeros electroactivos iónicos, como géis, nanotubos de carbono, etc, exigem baixa tensão de condução, de 1 a 5V. Uma das limitações destes materiais é que trabalha em ambiente húmido ou em electrólitos sólidos (Kim *et al*, 2007; Cohen, 2004b). Um dos grandes

problemas do funcionamento em sistemas aquosos é a hidrólise da água. Além disso, os EAPs iónicos têm respostas muito lentas em comparação aos EAPs electrónicos, mas a deformação é muito maior em relação a esta última classe de polímeros.

Outra forma de classificar os polímeros baseia-se no mecanismo de actuação. Os diferentes mecanismos através dos quais os polímeros electroactivos são activados são a polarização, o transporte de massa/iões, a mudança da forma molecular e a mudança de fase. Elastómeros dieléctricos e polímeros piezoeléctricos são actuados por polarização, os polímeros condutores são actuados basicamente por movimento de iões e polímeros com memória de forma são actuados por mudança de fase. A estimulação eléctrica é considerada a mais promissora, devido à sua disponibilidade e avanços nos sistemas de controlo (Kim *et al.*, 2007).

A síntese de polímeros electroactivos pode ser realizada quer por via química quer por via electroquímica como descrita anteriormente (ver Cap. 2.2.2.).

2.3.3 Dispositivos

Quando se tenta mimetizar artificialmente músculos naturais, compreende-se a importância de se considerarem sistemas que são constituídos por cadeias poliméricas condutoras e que ao mesmo tempo possam ser actuados por impulsos eléctricos.

Segundo Otero (2007), os músculos artificiais podem ser classificados em função dos fenómenos electromecânicos, em que assenta o seu princípio de funcionamento:

- Actuadores electrostrictivos
- Actuadores piezoeléctricos
- Actuadores ferroeléctricos
- Actuadores electroestáticos
- Actuadores electrocinéticos

Normalmente, os músculos artificiais baseados em fenómenos electrostrictivos, piezoeléctricos, electroestáticos ou materiais ferroeléctricos são fabricados como um filme do polímero seco, em que ambos os lados são revestidos por uma fina película metálica, necessária para a acção do campo eléctrico aplicado. Os músculos artificiais electrocinéticos são constituídos, em regra, por filmes poliméricos de gel (polímero, solvente e sal), aos quais é aplicado um campo eléctrico, que dá início ao processo electroosmótico (Otero, 2007). Neste capítulo será dada a atenção aos músculos de materiais poliméricos baseados em propriedades electroquímicas.

Estes materiais são particularmente atraentes para biomimética, uma vez que podem ser usados para imitar os movimentos das pessoas, animais ou insectos e fabricar robots inteligentes com inspiração na biologia (Bar-Cohen, 2006).

Materiais poliméricos que podem ser estimulados, de modo a mudarem de forma e tamanho são conhecidos há anos. A activação de tais polímeros pode ser eléctrica, química, pneumática, óptica e magnética. A activação eléctrica constitui um dos meios de estimulação mais atraentes, no que diz respeito à produção de deformação elástica em polímeros (Bar-Cohen, 2006). Neste sentido, iremos debruçar-nos com especial interesse na activação electroquímica.

Géis polielectrólitos que, por acção de um campo eléctrico, sofrem deformações são denominados sistemas mecaelectroquímicos, sistemas químico-electrocinéticos ou músculos artificiais (Otero *et al.*, 1998b). A deformação mecânica nos géis pode ser induzida por campos eléctricos, sendo no entanto estes processos muito lentos (cerca de 10-104 s), num ciclo completo do volume. Outra das desvantagens deste tipo de sistemas, é que

requer uma grande diferença de potencial (ca.100 V), o qual é aplicado por meio de dois eléctrodos metálicos imersos nas soluções aquosas (Otero *et al.*, 1998b).

Vários investigadores têm feito estudos para melhorar as taxas de resposta dos mecanismos mecaelectroquímicos para aplicações práticas, como actuadores em robótica. A falta de resistência mecânica e a durabilidade são outros problemas a serem resolvidos (Otero *et al.*, 1998b).

2.3.3.1 Músculos artificiais de géis de polímeros condutores

Os géis de polímeros condutores podem ser usados como intermediários, para converter energia eléctrica em energia mecânica. Estes processos requerem pequenas diferenças de potencial, cerca de 0,1 - 0,5 V (cerca de duas ordens de magnitude do processo referido anteriormente), para que haja variações no comprimento em 30%, com alta reversibilidade. O tempo necessário para que se dê um ciclo completo da variação oscila entre 3 a 50 s, claramente inferior aos géis polielectrólitos. Além disso, podem gerar pressões mecânicas de cerca de 100 MPa (Otero *et al.*, 1998b). Segundo Otero (1998b), o único aspecto negativo relacionado com os polímeros condutores, é que a actual eficácia na produção de trabalho mecânico é bastante baixa, 0,1 a 1%, dependendo do tipo de polímero considerado. Podemos concluir que os polímeros condutores oferecem excelentes características para aplicação como actuadores mecaelectroquímicos. Estes dispositivos são capazes de mover num movimento de 360°, várias centenas de vezes o seu próprio peso, chamando-se músculos artificiais.

Os músculos artificiais podem ser estruturas formadas por uma bicamada. Conforme já referimos anteriormente, ocorrem processos de oxidação e de redução, em que há incorporação ou expulsão de iões. Neste último caso, dão-se mudanças conformacionais para promover o encerramento da rede do polímero. A construção de um dispositivo mecaelectroquímico exige

que estas alterações conformacionais se traduzam em movimentos macroscópicos.

Na figura seguinte, representa-se esquematicamente, os movimentos de um músculo artificial formado por um filme de polipirrol em bicamada. Quando um potencial é aplicado nos eléctrodos, a oxidação ocorre no ânodo e a redução no cátodo. Para equilibrar as diferenças de carga, os iões são transferidos para dentro e para fora do polímero e electrólito. Ocorre um inchaço quando são administrados os iões ao polímero e ocorre a contracção quando esses iões são subtraídos do material como se demonstra na figura 2.41 (Carpi *et al.*, 2008; Cohen, 2004b; Kim *et al.*, 2007).

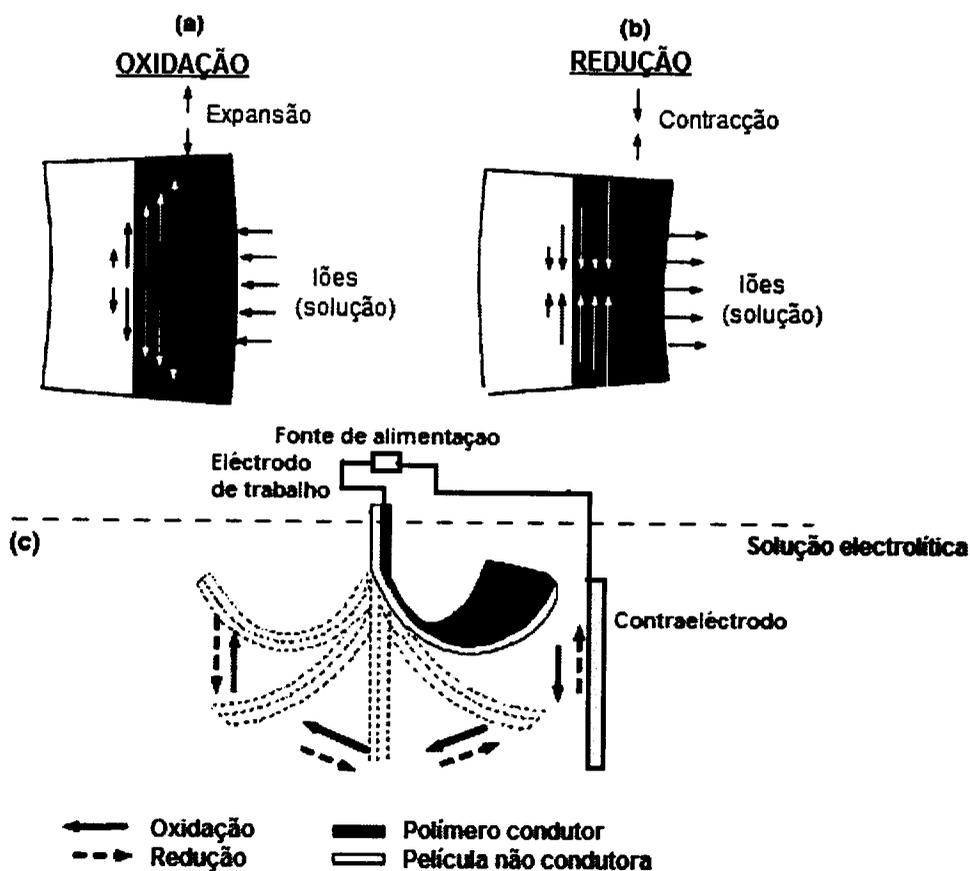


Figura 2.41 - Esquema do movimento de um músculo artificial, formado por um filme de polipirrol /plástico não condutor, em bicamada, sujeito a uma corrente eléctrica. Movimento produzido pelas alterações conformacionais reversíveis do polipirrol durante a oxidação (a) e a redução (b), com o movimento representado em (c) (adaptado de Otero *et al.* 1998).

O grau de flexão depende do nível de oxidação, o qual pode ser controlado, quer através da intensidade de corrente que flui através do sistema ou pela diferença de potencial aplicada (Otero *et al.*, 1998b). Ambos os estados de oxidação e redução do polímero conjugado podem ser atingidos com uma diferença de potencial constante ou por impulsos. Em qualquer caso, ao longo do ciclo completo de oxidação a extremidade livre da bicamada, descreve um movimento angular em relação à posição vertical. Durante a oxidação, a expansão do material policonjugado empurra a camada flexível não condutora para a parte côncava da curva. Durante a redução, a extremidade livre recupera a posição vertical original, descrevendo o movimento no sentido contrário. Agora, o encolhimento do polímero condutor promove a contracção da camada não condutora (Otero *et al.*, 1998b). Este movimento é capaz de produzir trabalho mecânico. Esta experiência foi efectuada por Otero e colaboradores (1998). Nela usaram 3 mg de polipirrol na camada polimérica, e um corpo de 1 g suspenso à sua extremidade inferior. Este sistema estava imerso numa solução aquosa 1 M de perclorato de lítio, LiClO_4 , sujeito a uma intensidade de corrente de 30 mA. O sistema demorava 9 s a mover-se num ângulo de 180° , enquanto sem o corpo ligado, demorava apenas 7,2 s. A experiência é mostrada na figura seguinte (Fig. 2.42):



Figura 2.42 - Movimento de um músculo artificial de bicamada polipirrol/isolador, que move um corpo de 1g num movimento de 180° , demorando cada ciclo 9 segundos (Otero *et al.*, 1998).

A variação de volume do polímero pode se dar-se de diferentes modos, o que se mostra na figura 2.43, o que permite aplicações diferentes. Se a expansão se dá em todos os sentidos, pode ser usado como pistão, se é linear, apenas num sentido, pode ser usado como actuador linear, se pelo contrário se usam pelo menos duas camadas de polímeros, provocando apenas a variação de volume em cada um dos lados, de cada vez, pode ser usado como músculo, ou cateter, devido ao movimento curvilíneo.

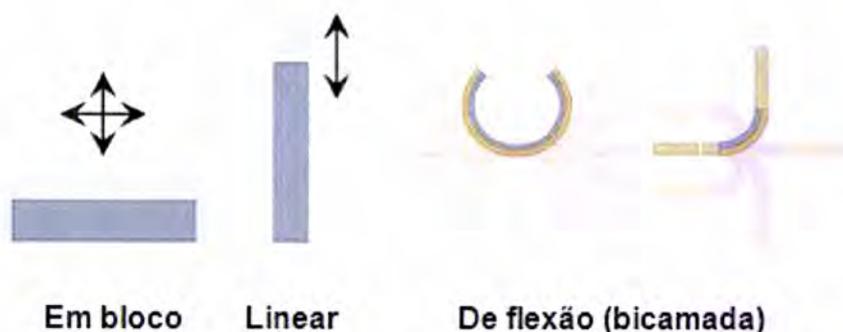


Figura 2.43 - Tipos de variação de volume nos polímeros (Jager *et al.* 2007).

Tendo em conta que o sistema de bicamada exige a presença de um contra-eléctrodo, para permitir o fluxo da corrente através da solução e o fecho do circuito eléctrico, estudou-se um novo dispositivo, que foi desenvolvido para produzir o dobro da quantidade de corrente: um dispositivo de três camadas polímero condutor/camada flexível isoladora/polímero condutor (Otero *et al.*, 1998b), como mostra a figura seguinte (Fig. 2.44).

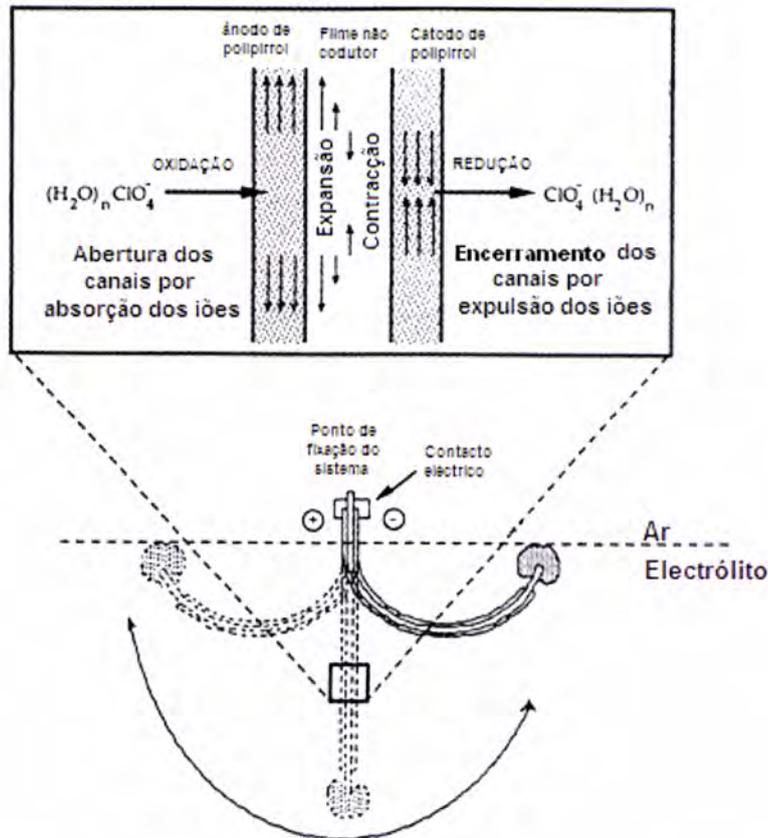


Figura 2.44 - Músculo artificial formado por três camadas polipirrol/fase não condutora/polipirrol. O consumo/introdução de cargas eléctricas faz-se pelos dois lados condutores. O que acontece nas interfaces poliméricas está esquematizado no topo.
(Adaptado de Otero *et al.*, 1988b, 2008)

Os músculos artificiais degradam-se com o tempo, uma vez que realizam trabalho. Otero (1998b) refere que no seu laboratório os músculos artificiais de bicamada realizaram mais de 150 ciclos (cada ciclo é considerado um movimento da extremidade livre da bicamada de -90° em relação à posição vertical e os outros 90° de volta). Segundo o mesmo autor, para um maior número de ciclos, o movimento pára quando aparece uma fenda. O tempo de vida pode ser melhorado através da modificação e controlo de variáveis, durante a síntese do polímero condutor.

As alterações macroscópicas de volume do polímero são principalmente devidas ao efeito combinado da inserção de iões (dopantes) das soluções que vão ocupar espaços livres dentro da matriz polimérica. Além disso existe também um fluxo de solvente, regido por osmose, que actua para equilibrar a concentração iónica da matriz polimérica. Em terceiro lugar há mudanças conformacionais devido a interacções de Coulomb de repulsão, que actuam sobre o polímero (Jager *et al.*, 2007).

O grau de expansão do volume e a sua velocidade dependem de inúmeros factores. Estes incluem os tipos de iões e o seu tamanho, a concentração iónica, o solvente, a espessura do filme do polímero condutor e a tensão aplicada (Jager *et al.*, 2007).

2.3.3.2 Músculos artificiais compósitos de polímeros iónicos-metal (IPMC)

Os IPMC são usados para fabricar actuadores que sejam capazes de grandes deformações, quando activados por baixas tensões eléctricas. Consistem em redes de polímeros, que possuem nas suas cadeias grupos funcionais, que podem ser facilmente ionizados em diferentes solventes polares. Em resultado da ionização, criam-se cargas que são equilibradas por iões que se movem dentro da rede polimérica (Carpi, 2008).

Devido à natureza iónica da membrana, esta pode expandir-se na água de um modo controlado, através de um campo eléctrico variável. Para o efeito, dois eléctrodos são colocados na proximidade da membrana e uma pequena diferença de potencial de cerca de 1 V, abaixo do limiar da electrólise, é aplicada. Como resultado, os iões livres migram electrofóreticamente na zona de contacto entre a solução e a membrana e no interior desta, alterando as suas propriedades físicas e, mais em particular, a sua forma. De um dos lados, a membrana expande-se e do lado oposto contrai-se, dependendo da

polaridade do eléctrodo adjacente a esse lado. Estas acções opostas concorrem para que haja a referida flexão do material (Capri, 2008).

A figura seguinte (Fig. 2.45) mostra um esquema desta activação mecaelectroquímica.

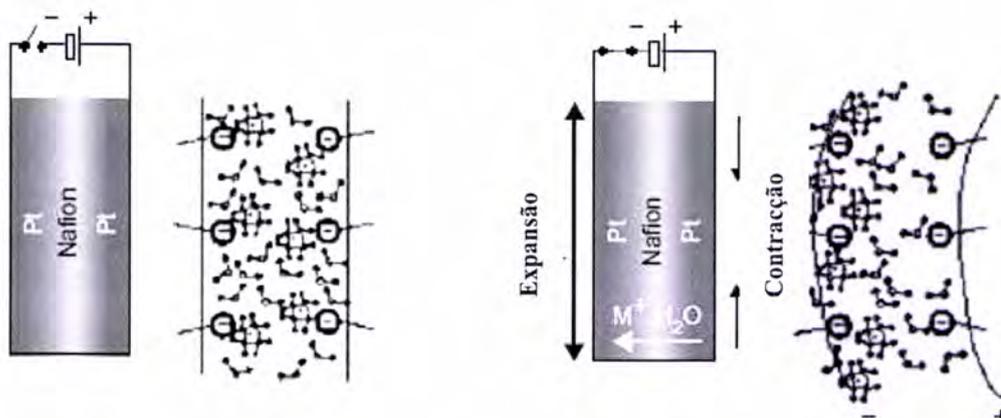


Figura 2.45 - Princípio de funcionamento de uma membrana de IPMC em condições de relaxamento (esquerda) e activada (direita). (Adaptado de Capri, 2008).

Um aumento da tensão provoca um maior grau de curvatura e quando é aplicada uma corrente alternada, a membrana sofre curvaturas para ambos os lados. Um material tipicamente usado para fabricar actuadores de IPMC são os filmes de Nafion sobre uma membrana de troca iónica. Em ambos os lados do filme é depositada platina, que serve de eléctrodo inerte. O filme deve ser mantido húmido, para que mantenha a sua capacidade de actuação (Capri, 2008). Estas características fazem com que este tipo de filmes seja um material de eleição, para a construção de actuadores eficazes no domínio da biomedicina.

2.3.3.3 Músculos artificiais de polímeros condutores conjugados

Este tema já foi tratado no capítulo 2.2.2.2.4., mas interessa aqui realçar a importância deste material enquanto actuador. Os polímeros condutores são

utilizados como componentes de uma célula electroquímica cuja estrutura básica inclui dois eléctrodos mergulhados num electrólito. Ao aplicar uma diferença de potencial nos eléctrodos são originadas reacções redox, que fazem alterar o volume do material, devido a troca de iões com o electrólito. É um material muito usado em biomedicina devido à sua biocompatibilidade, sobretudo quando se trata do polipirrol (Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.3.4 Outros materiais promissores

A procura de materiais actuadores, que possam produzir a multifuncionalidade dos músculos naturais, é um tema há muito investigado.

Considerando que um dos objectivos deve ser a produção tridimensional de músculos, seja macroscópica ou microscópica, para a construção de qualquer tipo de instrumento, ferramenta e robot, o estado de arte actual na área apresenta no entanto, algumas dificuldades que devem ser ultrapassadas (Otero, 2008). Embora o tempo de actuação seja muito rápido, 0,1 s, e os ângulos de flexão elevados, 90°, há limitações a nível da condutividade. Algumas destas dificuldades podem ser ultrapassadas com deposição de um polímero condutor metálico, mas implica tornar o sistema rígido, diminuindo a amplitude dos movimentos, além de que inclui processos de desgaste.

Entre os vários materiais, até há data desenvolvidos, os polímeros electroactivos receberam relativamente pouca atenção durante os primeiros anos, devido à sua limitada capacidade de actuação e ao pequeno número de materiais disponíveis. Nos últimos 20 anos, continuam porém a atrair a atenção crescente como potenciais candidatos à concepção de músculos artificiais, dado que uma série de novos materiais, que têm na sua constituição polímeros electroactivos, emergiu e que apresentam boa resposta aos estímulos (Bar-Cohen, 2006). Por outro lado, investigadores como Ha *et al.* (2006), que têm realizado investigação na área dos electroelastómeros ou elastómeros

dieléctricos, verificaram também um elevado desempenho nestes materiais. Um estudo semelhante, com o mesmo material, foi feito por Yuan e colaboradores (2008), usando eléctrodos de nanotubos de carbono (Fig. 2.46). Neste sentido, pode dizer-se que a investigação neste domínio está ainda num estado inicial, com muito conhecimento já adquirido.

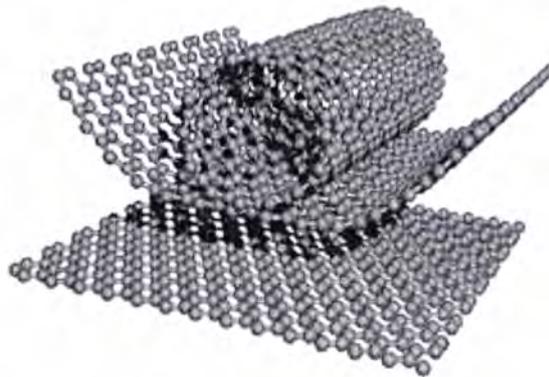


Figura 2.46 - Camadas de grafite enroladas para obter nanotubos de carbono. O enrolamento de uma única folha dá origem aos nanotubos de carbono de parede simples (em inglês, *SWCNTs*); O enrolamento de várias folhas em simultâneo, dá origem aos nanotubos de carbono de parede múltipla (em inglês, *MWCNTs*). (Mirfakhrai *et al.*, 2007).

A aplicação destes materiais como actuadores na manipulação, mobilidade e dispositivos robóticos, suscita muitas expectativas e apresenta muitos desafios, dado que envolve múltiplas disciplinas, incluindo engenharia dos materiais, química, electromecânica, electrónica e informática. Mesmo que a força de actuação dos materiais existentes e a robustez exijam melhorias, já foram relatados uma série de sucessos como o peixe robot, cateteres direccionáveis, garra manipuladora, activador do diafragma e limpador de poeiras (Bar-Cohen, 2006).

O desenvolvimento desta tecnologia pode dar um enorme impacto positivo nas vidas humanas. O domínio dos polímeros electroactivos ou de outros materiais análogos, enquanto actuadores, está longe de estar amadurecida e os progressos são constantes e esperados para mudar o futuro do mundo.

2.3.3.5 Semelhança com os músculos naturais

Reconhecendo a excelência que a Natureza tem tido, na evolução e adaptação dos meios de suporte de vida dos seres vivos, os seres humanos tentam reproduzir, através do conhecimento científico-tecnológico adquirido, sistemas artificiais miméticos capazes de imitar os modelos naturais (Fig. 2.47). Entre os vários modelos naturais, que a tecnologia humana tenta reproduzir artificialmente, estão os músculos. Concebidos para transformar a energia química em energia mecânica e calor, em qualquer ser animal, são reconhecidos como um dos dispositivos fisiológicos mais selectos, que resultam do processo evolutivo (Otero *et al.*, 1998).



Figura 2.47 - Modelo de braço robótico, actuado por polímeros electroactivos, que poderá ser usado um dia como prótese articulada. (Ashley, 2003)

A transformação de energia química em energia mecânica e calor nestes “motores moleculares” que são os músculos, é realizada por um processo complexo a temperatura constante, a partir do “combustível” glucose (Otero, 2008).

Entre os materiais escolhidos pela natureza, para constituir os músculos naturais, encontram-se proteínas (polímeros), que formam agregados contínuos bem organizados, moléculas orgânicas mais pequenas e iões orgânicos e inorgânicos em meio aquoso. No funcionamento dos músculos naturais temos de considerar também, o tipo de interacções que se estabelecem entre as entidades moleculares que os constituem, e o que activa ou faz disparar estas interacções.

No que diz respeito à natureza das entidades moleculares e tipo de interacções que se estabelecem, é importante reconhecer em primeiro lugar que o tecido muscular é composto por muitas fibras, ligadas aos tendões em ambas as extremidades (Horton (2009) e Zubay *et al.* (1995)). Cada uma destas fibras musculares é composta por uma série de miofibrilos, que estão envoltos por uma membrana electricamente excitável, denominada sarcolema. Cada um dos miofibrilos, por sua vez, apresenta uma estrutura que se repete longitudinalmente – o sarcómero, e na qual existem filamentos de espessura maior e de espessura menor num arranjo interdigital. Os filamentos de espessura maior são constituídos por miosina, uma molécula muito grande onde se distingue uma parte globular saliente, chamada “cabeça de miosina”. Nos filamentos mais finos, por seu lado, distingue-se uma de três proteínas - a actina, com a qual a miosina interage ciclicamente de um modo muito selectivo. Mais especificamente, a actina e a cabeça da miosina ligam-se reversivelmente, por ligações de “ponte-cruzada”, numa reacção que depende também da acção catalítica desta última proteína, sobre a hidrólise de ATP, trifosfato de adenosina (formado na glicólise). A formação desta ligação é energeticamente favorecida na ausência de ATP. No entanto, a sua presença é vital no processo de contracção-relaxamento do músculo. É necessário que haja quebra e rearranjo de novas ligações actina-miosina, de um modo

repetitivo, para que o músculo reaja dinamicamente. O texto que se segue, complementado por esquemas, descreve estes processos de um modo simplificado.

Na figura 2.48, ilustram-se as partes moleculares fundamentais, que integram cada tipo de filamento, na ausência de qualquer interacção.

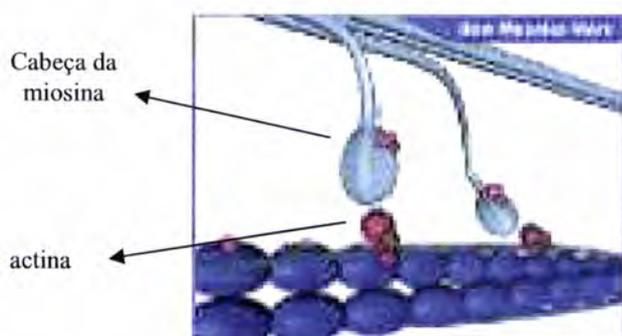


Figura 2.48 - Fibra em repouso. A cabeça globular da miosina não está ligada à actina. As únicas entidades ligadas à cabeça são ADP (a vermelho) e P_i (a azul), resultantes de uma hidrólise prévia de ATP.

Fonte: <http://faraday.fc.up.pt/Faraday/Recursos/webfisica/artigos/musculos.pdf/view>

A activação (discutida adiante) da fibra muscular faz com que a molécula de actina se ligue à cabeça da miosina (Fig. 2.49). Uma transição estrutural da actina, motivada por esse mecanismo particular de activação, permite a ligação à miosina, ao mesmo tempo que liberta esta do P_i (fosfato inorgânico) e do ADP (difosfato de adenosina). Daqui resulta que o filamento fino e o filamento grosso deslizam em sentidos opostos, aumentando a sua área de contacto (Projecto Faraday, 2003).

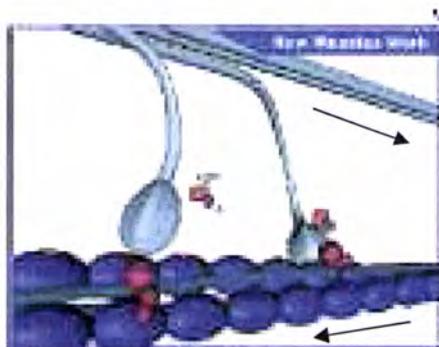


Figura 2.49 - Alteração do ângulo da cabeça de miosina, com libertação de P_i e ADP e deslizamento dos filamentos.
Fonte: <http://faraday.fc.up.pt/Faraday/Recursos/webfisica/artigos/musculos.pdf/view>

Em seguida esta ligação é quebrada (Fig. 2.50), por acção do ATP (que se hidrolisa, transformando-se em ADP e P_i).

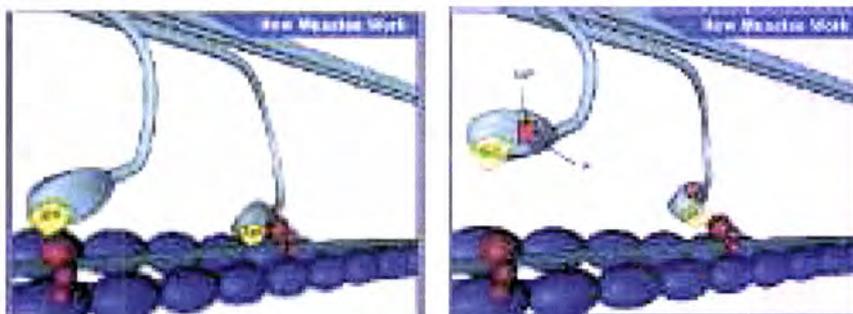


Figura 2.50 - Uma molécula de ATP (a amarelo) liga-se à cabeça, quebrando a ponte entre os filamentos e hidrolisando-se depois.
Fonte: <http://faraday.fc.up.pt/Faraday/Recursos/webfisica/artigos/musculos.pdf/view>

Quando a concentração de ATP diminui instantaneamente, a ligação actina-miosina é refeita um pouco mais adiante sobre uma nova secção do

filamento fino, repetindo-se em seguida todo processo. Como resultado desta sequência de processos, os dois filamentos são puxados um sobre o outro.

No que diz respeito à activação da fibra muscular e à qual se sucedem os processos descritos anteriormente, é importante referir o papel complementar das outras duas proteínas (a troponina, e a tropomiosina) que acompanham a actina no filamento fino, a acção dos iões cálcio e o tipo de estímulo que controla a presença destes iões, nesta zona. No filamento fino as três proteínas formam um complexo troponina-tropomiosina-actina (TN-TM-ACT), em que uma sub-unidade da troponina é lábil ao ião cálcio. Quando a concentração deste ião aumenta no interior de um sarcómero, por imposição de um impulso nervoso de 60 a 170 mV (Otero *et al.*, 1998), que despolariza a sarcolema de modo a permitir a entrada dos catiões, forma-se uma ligação TN- Ca^{2+} . Esta ligação tem consequências no resto da estrutura complexa, pois desloca a TM da sua posição, induzindo uma transição alostérica da actina. A tal transição que permite a ligação à miosina, conforme foi anteriormente descrito.

Como todo o mecanismo é controlado por impulsos eléctricos, iões Ca^{2+} e moléculas de ATP, o instante de activação irá variar individualmente (Projecto Faraday, 2003). Muito genericamente, o processo pode resumir-se na figura seguinte (Fig. 2.51):

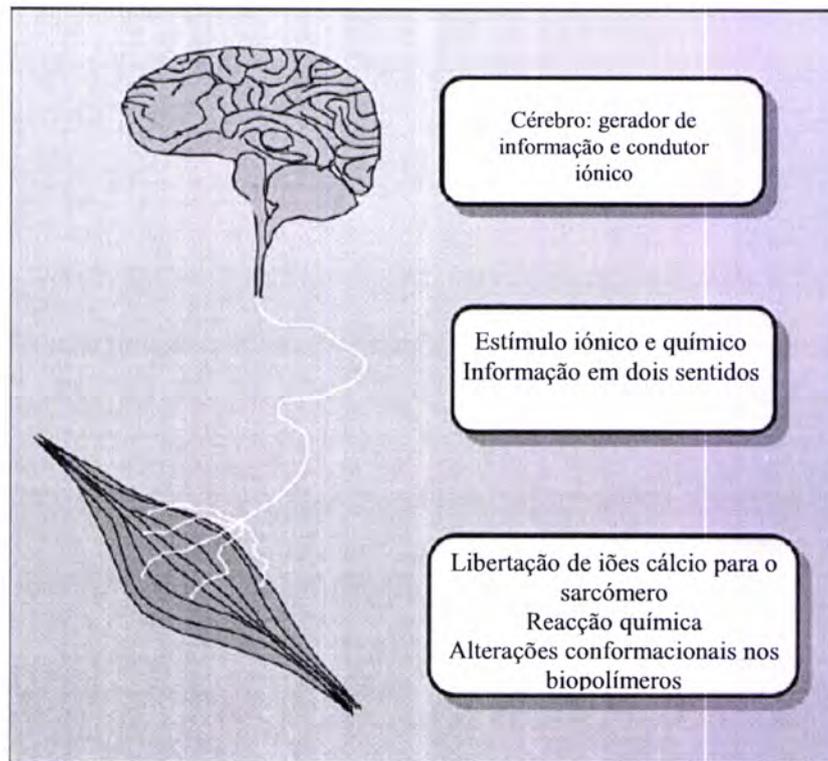


Figura 2.51 - Um impulso elétrico (iônico) chega do cérebro pelos nervos até ao sarcômero, onde íons cálcio são libertados, iniciando-se alterações conformacionais nas proteínas que são induzidas por reacções químicas complexas. Todos os processos são tridimensionais. O gerador (cérebro) e os nervos são condutores iónicos. (Adaptado de Otero,2007).

Num músculo natural, um impulso elétrico é enviado a partir do cérebro através do sistema nervoso e dá início a reacções químicas nas células do músculo, promovendo mudanças no seu volume e nas forças mecânicas que é capaz de produzir. Nos músculos artificiais fabricados a partir de polímeros condutores, um impulso elétrico origina reacções electroquímicas que produzem alterações no volume que são transformadas em movimentos macroscópicos. Logicamente, um músculo natural também pode ser activado artificialmente através de um impulso elétrico (Otero *et al.*, 1998b). Segundo Otero (1998b), podem ser resumidas outras semelhanças, tais como:

- as reacções químicas induzidas necessitam de correntes eléctricas;
- uma variação de volume traduz-se na realização de trabalho mecânico;

- um movimento mecânico é produzido a partir da energia química, sem auxílio de qualquer outra transformação ou componente mecânico;
- é necessária uma solução aquosa de sais iónicos, para os músculos realizarem trabalho mecânico;
- durante a realização de trabalho existe fluxo iónico.

E as diferenças assinaladas pelo mesmo autor são as seguintes:

- a potência motriz na musculatura natural é energia química natural. Nos músculos artificiais é devido à carga eléctrica consumida nas reacções redox;
- os músculos naturais trabalham apenas sob contracção, devido à irreversibilidade das reacções químicas. Os músculos artificiais trabalham sob contracção e expansão, devido a reversibilidade das reacções electroquímicas e sempre que o sentido da corrente é alterado.

2.3.4 APLICAÇÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

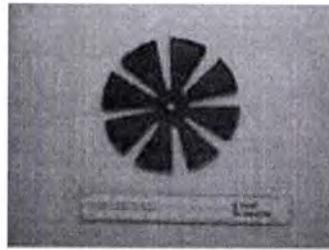
2.3.4.1 Aplicações Generalistas Dos Polímeros Condutores

Nos anos que se seguiram à descoberta dos polímeros condutores, a atenção que lhes foi dedicada foi muito reduzida, devido à sua limitada empregabilidade e ao pequeno número de materiais efectivamente disponíveis. Nos últimos 10 anos, emergiram, no entanto, uma série de novos materiais preparados a partir de polímeros condutores, que respondem rápida e eficazmente a estímulos eléctricos (Cohen, 2006) e que são capazes de revolucionar o domínio das tecnologias electroópticas e electromecânicas.

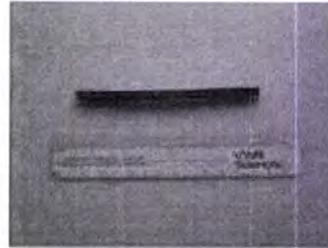
As aplicações destes materiais são inúmeras, em diversas áreas. Por exemplo, a utilização de polímeros condutores, irá permitir à NASA a condução de missões a outros planetas usando robôs que imitam o ser humano.

Actualmente, especialistas em química, engenharia dos materiais, electromecânica ou robótica, informática, electrónica, etc, tentam desenvolver materiais poliméricos condutores com melhor desempenho, novas técnicas para o seu processamento e novos domínios de aplicação (Cohen, 2006). O desenvolvimento tecnológico destes materiais pode ter inclusive, um impacto muito positivo na vida do Homem, sobretudo ao nível da medicina.

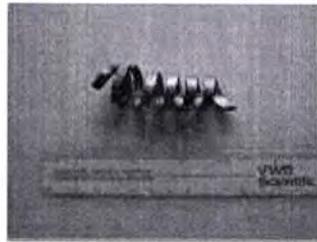
Os materiais mecaelectroquímicos podem ser utilizados, nas mais variadas formas (Fig. 2.52), como peças mecânicas flexíveis e eléctricas de tracção, orientação e contenção, nos mais variados dispositivos.



Um músculo sintético com oito dedos. Tem uma espessura de cerca de 2 mm



Músculo sintético em forma de haste. Tem uma secção rectangular de cerca de 8mm x 8 mm



Músculo sintético do tipo helicoidal



Músculo sintético de forma curvilínea

Figura 2.52 – Configurações diferentes de materiais mecaelectroquímicos, à base de nanocompósitos de polímero iónico-metal (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.4.1.1 Garra Electromecânica

Cada peça desta garra electromecânica é constituída por um nanocompósito de polímero iónico-metal. Estas peças são actuadas por uma diferença de potencial *ac* de 5 V com uma frequência de 0,1 Hz. Os extremos das peças nesta montagem podem flectir, de modo a segurar ou a largar objectos (Fig. 2.53).

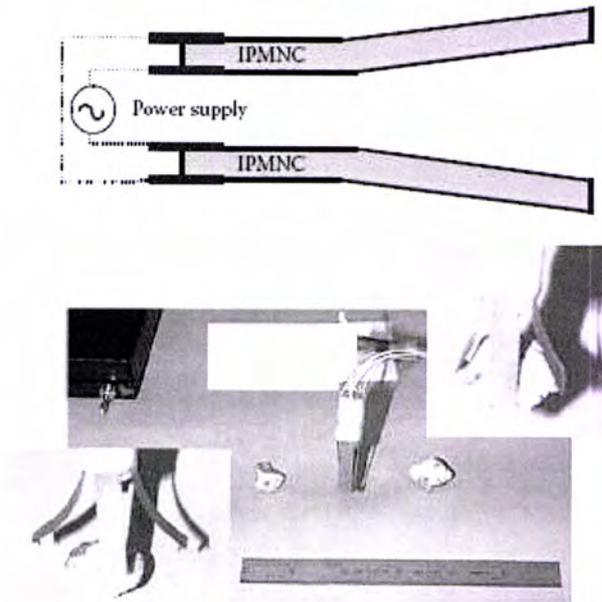


Figura 2.53 - Garra electromecânica (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

Na figura seguinte 2.54 é apresentada uma demonstração da garra a apanhar uma pedra. Esta constitui um exemplo do que pode ser feito no âmbito da recolha de objectos em missões planetárias.

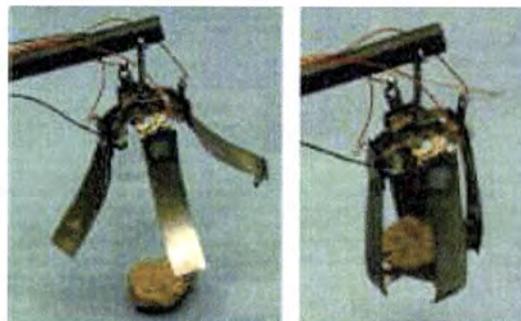


Figura 2.54 - Garra electromecânica (Adaptado de Cohen, 2000)

2.3.4.1.2. Actuador tridimensional

Um actuador tridimensional construído com materiais mecaelectroquímicos pode ser utilizado como gerador trifásico de configuração delta (sistema que permite a transmissão de corrente eléctrica alternada num circuito, a partir de três tensões alternadas dispostas em triângulo [http://pt.wikipedia.org/wiki/Sistema_trif%C3%A1sico#Defini.C3.A7.C3.A3o].

Um tubo (designado de C, na Fig. 2.55) com uma configuração triangular, constituído por três membranas feitas à base de materiais mecaelectroquímicos, constitui o actuador. Este sistema pode ser usado como *joystick*.

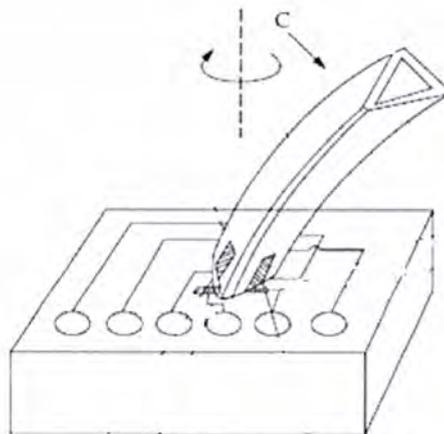


Figura 2.55 - Esquema de actuador tridimensional que pode ser ligado a circuito eléctrico. Movimento flexivo e controlado do tubo, feito à base de materiais mecaelectroquímicos, pode gerar tensões eléctricas alternadas, que permitem a passagem de corrente eléctrica no circuito. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007)

2.3.4.1.3. Sistema robótico ondulante

Este sistema robótico, com movimento ondulante (Fig. 2.56), pode ser potencialmente utilizado em aplicações náuticas. É constituído por polímeros

electroactivos, que são actuados por uma tensão alternada de valor muito baixo (alguns pV).

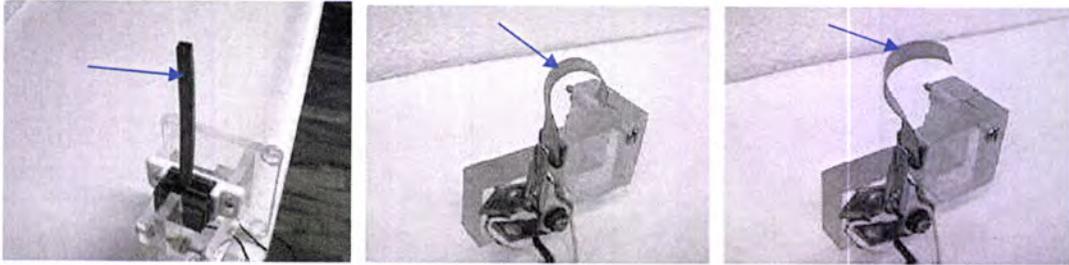


Figura 2.56 - Actuador ondulante. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

Este sistema pode trabalhar em circuito fechado e funcionar como um impulsor de um veículo náutico como apresentado na figura 2.57, ou como um peixe robótico que pode nadar a várias profundidades. Sinais de rádio podem ser enviados por controlo remoto para modular a propulsão, a velocidade e o dinamismo do robô.

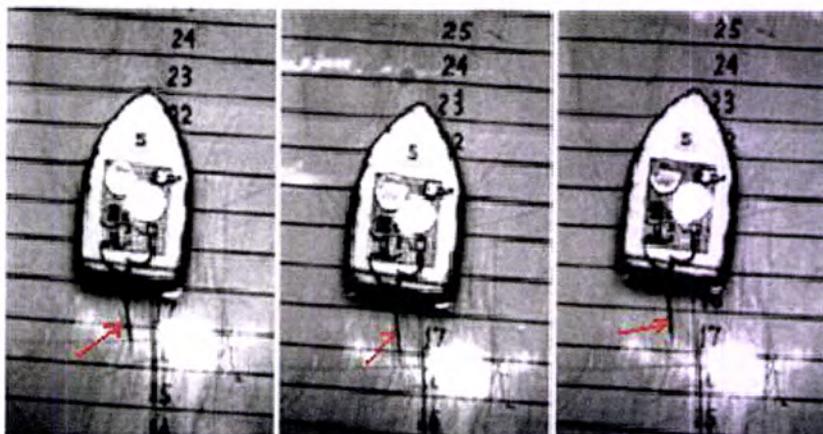


Figura 2.57 - Sistema robótico náutico impulsionado por actuador polimérico electroactivo. As setas indicam a localização do actuador (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.4.1.4. Peixe robótico biomimético

O peixe biomimético pode ser construído com tiras de um nanocompósito de polímero iónico-metal, dispostas longitudinalmente no corpo do “peixe” (Fig 2.58). Em alternativa, pode conceber-se um “peixe” em que apenas o músculo, da barbatana caudal, é feito de uma única peça do referido material nanocompósito (Fig 2.59). Em qualquer dos casos é possível mimetizar biologicamente a locomoção dum peixe, de um modo igualmente silencioso. A velocidade máxima alcançada é de 2 m/min, quando o material electroactivo é actuado por uma tensão alternada de 2 V. Como já foi referido anteriormente, estes sistemas podem ser controlados à distância.

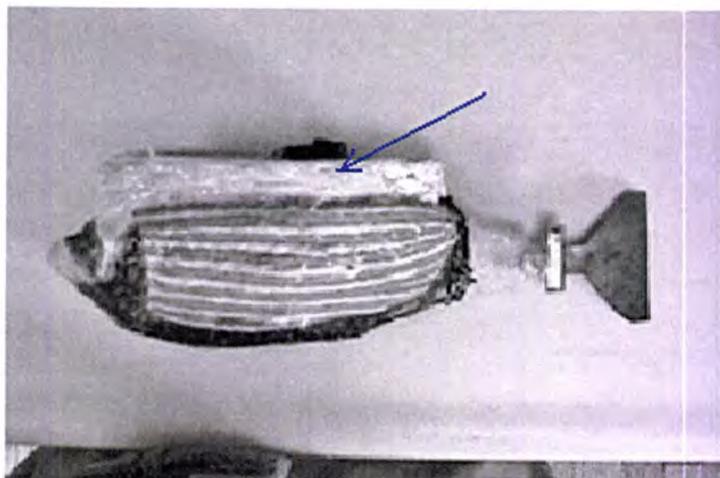


Figura 2.58 - Peixe robótico com corpo feito de tiras de nanocompósito electroactivo (indicado por seta azul) (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

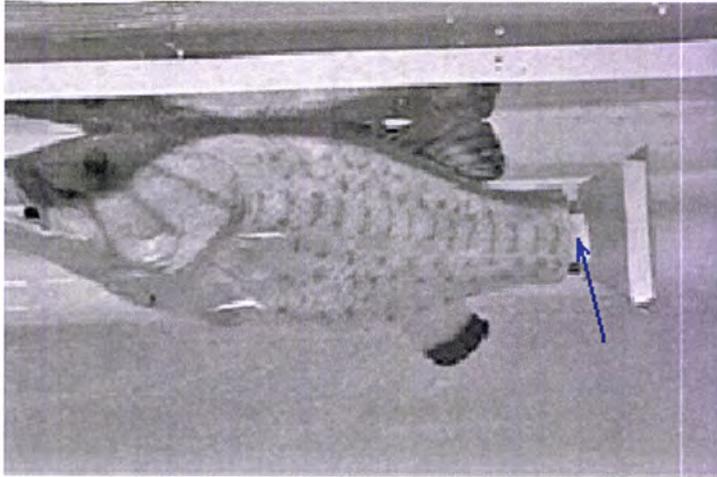


Figura 2.59 - Peixe robótico, com músculo de barbatana caudal feito com peça de nanocompósito electroactivo (indicado por seta azul) (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.4.1.5. Actuadores lineares

Os actuadores lineares são materiais mecaelectroquímicos que podem flectir e distender alternadamente de um modo controlado. Podem ser utilizados para produzir uma variedade de sistemas manipuladores verticais, do tipo plataforma como os apresentados nas figuras 2.60 e 2.61.

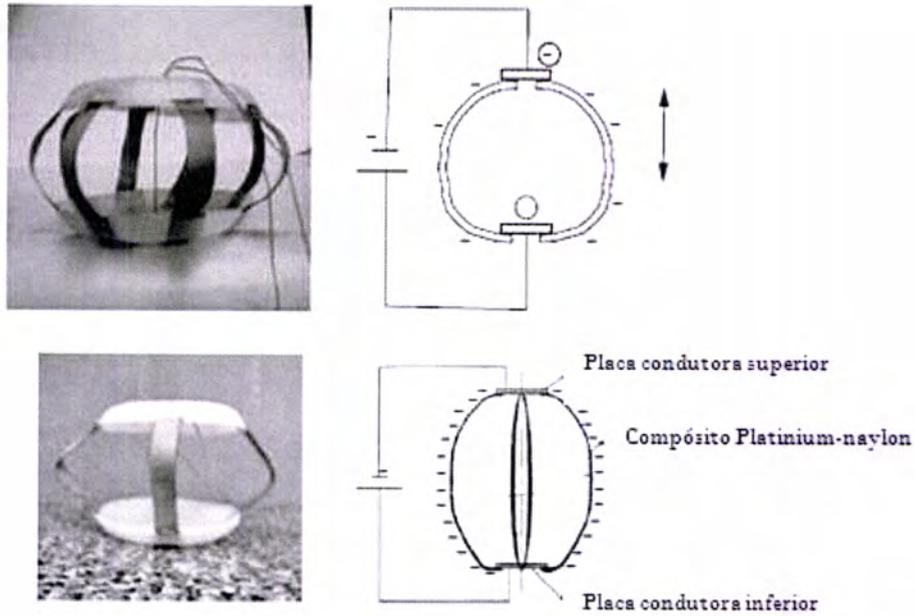


Figura 2.60 - Fotografias e esquemas de actuadores lineares em plataforma (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

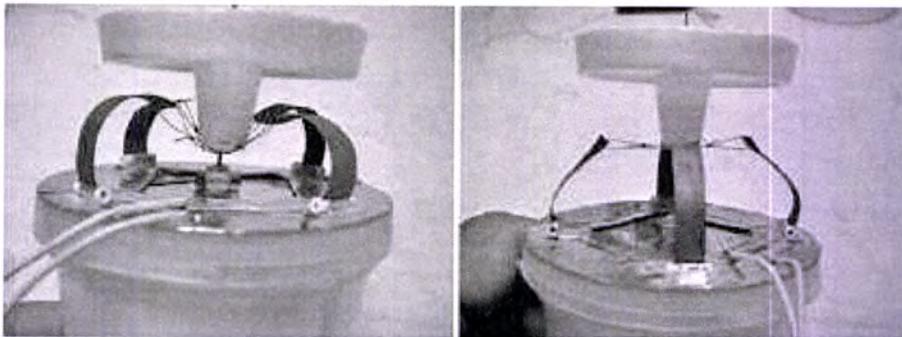


Figura 2.61 - Actuadores lineares a produzir 30% de deformação (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.4.1.6. Válvulas controladoras do fluxo de líquidos

Integrados em sistemas de fluxo de líquidos, os polímeros electroactivos podem ser utilizados como válvulas de controlo do fluxo. Colocados em forma

de tiras, numa secção transversal do tubo transportador de líquido, os materiais electroactivos podem ser actuados electricamente, de modo a alterarem a sua configuração e o fluxo de líquido através dos mesmos (Fig 2.62).

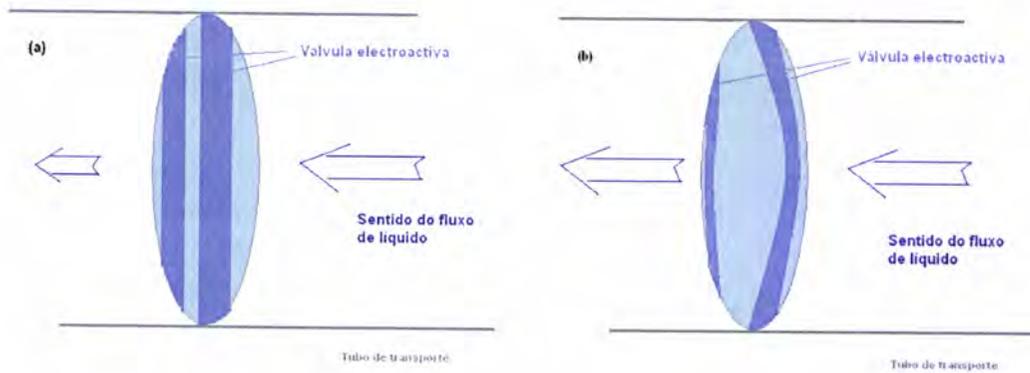


Figura 2.62 - Esquema a ilustrar o efeito de válvulas electroactivas no fluxo de um líquido. As válvulas são dispostas transversalmente à direcção do fluxo do líquido. Na figura (a) o material não é actuado electricamente e na figura (b) é actuado electricamente de modo a alterar a sua morfologia e a deixar passar um maior volume de líquido por unidade de tempo e área.

2.3.4.1.7. Sistemas microelectromecânicos

O desenvolvimento destes sistemas envolve o fabrico de sensores e actuadores descartáveis, capazes de integrar microdispositivos muito importantes em aplicações biomédicas. Como os dispositivos biomédicos se tornam cada vez mais pequenos, é necessário que os seus componentes possuam dimensões na gama dos 10-100 micrómetros. Actualmente, entre os vários produtos tecnológicos deste tipo, são fabricados várias ferramentas microcirúrgicas, microbombas, microválvulas e microactuadores. A figura 2.63 mostra polímeros condutores, fabricados com dimensões da ordem dos micrómetros.

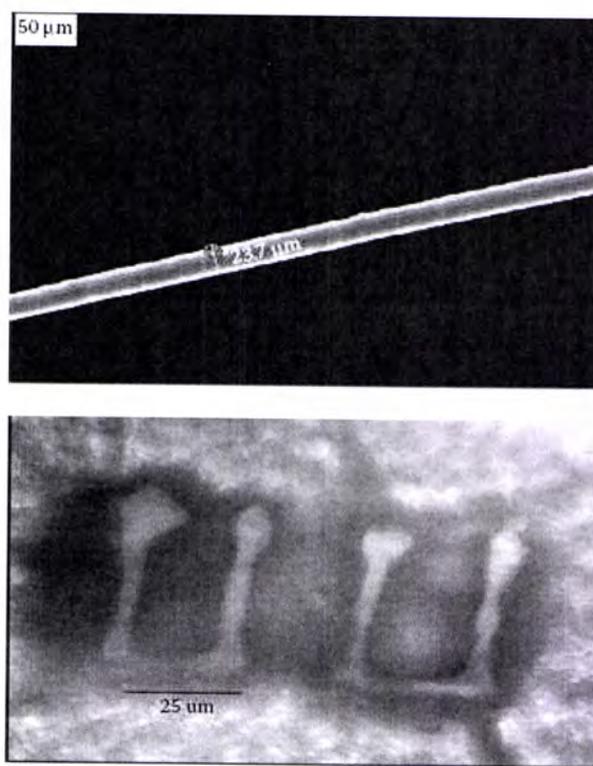


Figura 2.63 - Fotografias de materiais poliméricos condutores para aplicações à micro-escala (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

Presentemente a tecnologia ligada aos sistemas electromecânicos está mais ligada à manipulação robótica, bem como aos sensores e actuadores à micro-escala. Sensores, válvulas, bombas, actuadores, filtros e conectores são apenas alguns exemplos das aplicações dos sistemas electromecânicos.

Basicamente, estes sistemas integram os elementos electromecânicos, tais como os sensores e os actuadores, num substrato electrónico de silício, através de diferentes tecnologias de microfabricação.

2.3.4.1.8. Relé electromecânico

Fazendo uso da condutividade eléctrica dos polímeros condutores e das suas características electromecânicas (por exemplo, poderem flectir quando lhes é aplicada uma diferença de potencial e/ou são percorridos por uma corrente eléctrica), estes materiais podem ser utilizados, à semelhança dos relés eléctricos, para fechar ou abrir circuitos eléctricos. Por exemplo, quando percorridos por uma corrente eléctrica, com um dado valor de intensidade, podem alterar a sua forma de tal maneira, que abrem o circuito eléctrico de que fazem parte.

2.3.4.1.9. Instrumentos musicais

Devido à variabilidade flexiva dos polímeros (sobretudo os compósitos polímero iónico-metal) quando sujeitos a uma alteração do seu estado eléctrico, estes podem ficar mais ou menos tensos, podendo originar frequências diferentes ao serem percutidos. A figura 2.64 mostra um desses possíveis instrumentos, que funciona como um violoncelo, gerando sons musicais de baixa frequência.

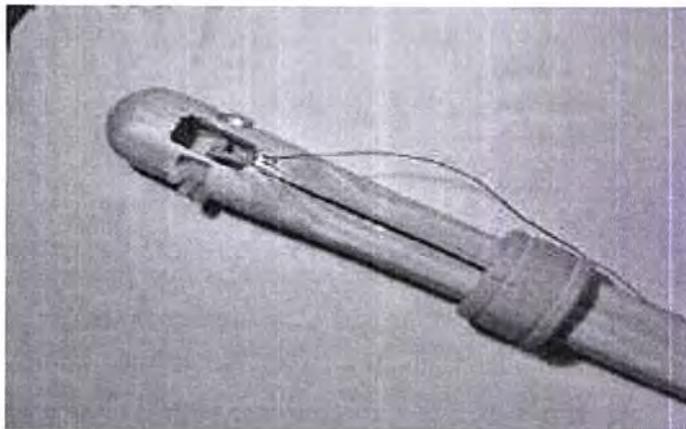


Figura 2.64 - Instrumento musical de uma só corda, feita à base de material polimérico. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.4.1.10. Teclados, Peças de vestuário e Alfabeto Braille

Teclados, luvas, botas e particularmente o alfabeto Braille, são aplicações dos polímeros condutores, nomeadamente os nanocompósitos polímero iónico-metal, que são bastante simples, já que o material é activo em qualquer lugar.

Na figura 2.65 é apresentada uma luva com um IPMC incorporado que permite a flexão dos dedos por aplicação de baixas tensões

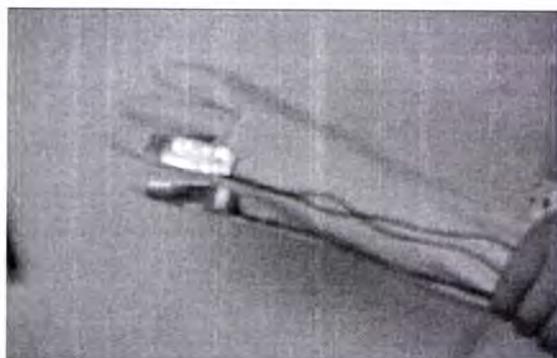


Figura 2.65 - Luva com um sensor de polímero condutor acoplado. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007)

Em relação ao sistema Braille, inicialmente era utilizado apenas com seis pontos por caractere, dispostos numa forma rectangular ao longo de duas colunas com três pontos cada uma (Fig. 2.66 a)). Uma versão posterior usa oito pontos com duas colunas de quatro pontos cada, aumentando a possibilidade de combinações de sinais (Fig. 2.66 b)) (Bar-Cohen, 2009).

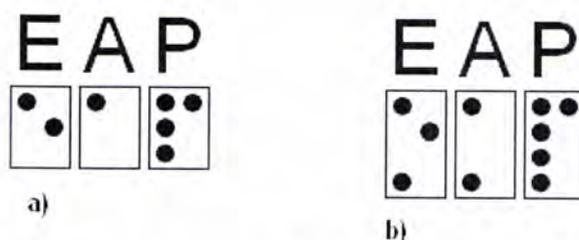


Figura 2.66 – Sistema de Braille a) usando anteriormente; b) usado actualmente.
(Adaptado de Bar-Cohen, 2009).

Em contraste com a forma impressa, uma nova apresentação do sistema Braille é fazer subir e descer uma variedade de pontos, permitindo a percepção táctil da leitura, de uma forma rápida. Geralmente, protótipos e produtos comerciais deste tipo são dispositivos electromecânicos que fazem elevar pontos através por buracos em superfícies planas. Ao longo de anos, os investigadores desenvolveram e testaram vários actuadores e mecanismos, como a electromagnética, piezoeléctrico, térmico, pneumático e polímeros com memória de forma (Bar-Cohen, 2009).

Nos últimos anos, muitos materiais de polímeros electroactivos surgiram com potencial para construir uma página de um ecrãs que permitisse alcançar o objectivo proposto num sistema de Braille (Bar-Cohen, 2009). Someya e colaboradores (Asaka *et al.*, 2009) desenvolveram uma superfície, flexível e leve, tipo visor Braille, que integra um actuador IPMC.

Estes sistemas são baseados na utilização de um campo activado por um actuador de polímeros electroactivos configurado em forma de matriz. Linhas de eléctrodos e colunas de um filme de polímero electroactivo formam a matriz. Cada elemento é montado para cada ponto de sistema Braille e que é reduzido pela aplicação de uma tensão em toda a espessura do elemento seleccionado, causando a diminuição da espessura (Fig. 2.67) (Bar-Cohen, 2009).

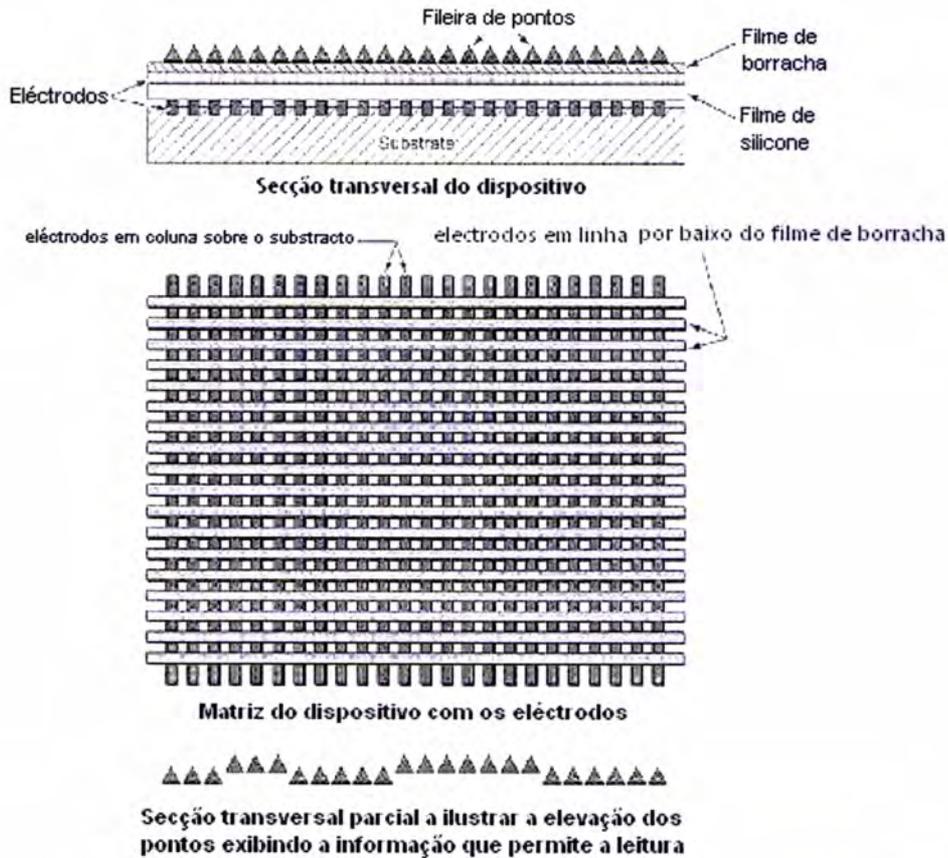


Figura 2.67 – Matriz de EAP com pontos móveis nos intervalos do cruzamento entre as linhas e as colunas de eléctrodos, quando lhe é aplicada uma pequena diferença de potencial.
(Adaptado de Bar-Cohen, 2009)

Produzir uma página inteira com um sistema Braille, requer muitos pequenos pontos (diâmetro de cerca de 1,65 mm) num pequeno arranjo e espaçados entre si e que se elevam à altura de cerca de 0,5 mm através de uma força de actuação de 0,15 N. A página de Braille padrão é de 28 cm x 30 cm e tem espaços para 25 linhas e 40 caracteres cada o que implica a exibição de entre 6000 a 8000 pontos. Utilizando um sistema computacional, os pontos seriam activados para criar padrões tácteis de altos e baixos que representam a informação a ser lida (Fig. 2.68) (Bar-Cohen, 2009).



Figura 2.68 - Uma pessoa invisual a utilizar um sistema Braille baseado num elastómero dieléctrico EAP, desenvolvido na Universidade Sungkyunkwan por Choi. (Bar-Cohen, 2009)

2.3.4.2 Potenciais Aplicações Biomédicas

O crescimento rápido da ciência básica dos biomateriais, conjuntamente com o aperfeiçoamento contínuo nos seus processos de fabrico e etapas de processamento, acentua a importância e as vantagens que este tipo de materiais apresenta no domínio das aplicações biomédicas. Na prática clínica e médica actual os biomateriais são cada vez mais utilizados, seja na forma de implantes, de sistemas protésicos, de sistemas de administração de medicamentos ou de microferramentas cirúrgicas, como os cateteres (Carpi *et al.*, 2008).

Idealmente, estes materiais biomiméticos devem ser biocompatíveis e serem capazes de trabalhar em condições idênticas e eficientes à dos materiais naturais.

No que diz respeito à produção de músculos artificiais, por exemplo, os polímeros electroactivos, são actualmente considerados a mais promissora

classe de materiais (Carpi *et al.*, 2008), a par dos polímeros piezoeléctricos (Shastri *et al.*, 1998). Os polímeros electroactivos possuem propriedades que podem mimetizar com eficácia as funções dos tecidos musculares naturais. Estes materiais podem ainda ser parte integrante de diversos dispositivos médicos. Quer seja como peças descartáveis, que são utilizadas numa intervenção cirúrgica, quer seja em dispositivos que são implantados permanentemente no corpo intervencionado (Ref. <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>).

Os polímeros condutores, do ponto de vista electrónico, têm particular interesse porque podem-se controlar o seu estado de oxidação de uma maneira reversível e previsível, aplicando uma pequena d.d.p. ou uma pequena corrente eléctrica. Por esta via pode-se controlar a densidade de carga na superfície do polímero e por sua vez, a adsorção de proteínas na superfície destes materiais. Este aspecto é muito importante porque pode constituir a chave para conhecer e determinar as interacções entre as células e os biomateriais poliméricos (Shastri *et al.*, 1998).

A seguir apresentam-se algumas das potenciais aplicações dos polímeros electroactivos, em domínios tão variados como o das ciências biomédicas e o das inovações tecnológicas.

2.3.4.2.1. Ventrículo ou músculo cardíaco artificial

Os materiais mecaelectroquímicos podem ser utilizados na assistência ventricular artificial, em doentes que têm anomalias associadas à função do músculo cardíaco. Com base nestes materiais pode construir-se um sensor biomimético para realizar a estimulação cardíaca e desfibrilhação, de modo a evitar uma trombose ou outras complicações semelhantes. Este pode ser parcialmente suturado ao coração, sem entrar em contacto ou interferir com o sangue interno da circulação. Além disso é electronicamente robusto e pode ser feito de materiais suaves de modo a não danificar o ventrículo. Na figura

2.69 apresenta-se um esquema que ilustra a sua implantação na caixa torácica do paciente.

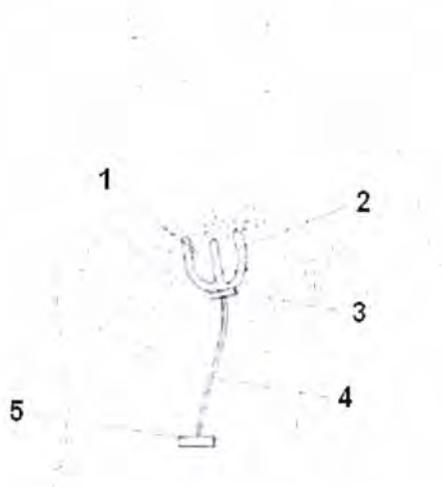


Figura 2.69 - Esquema do músculo cardíaco artificial, implantado no coração dum paciente com insuficiência cardíaca: (1) coração; (2) polímero mecaelectroquímico com configuração de três dedos, para realizar estimulação do coração; (3) suporte para o polímero; (4) tubo com fios eléctricos; (5) microprocessador que controla movimento do polímero. (Adaptado de (Shahinpoor *et al.*, 2007).

A figura 2.70 mostra um esquema mais detalhado do dispositivo cardíaco biomimético, em que se evidencia o tipo de contacto entre o material polimérico e o tecido do coração.

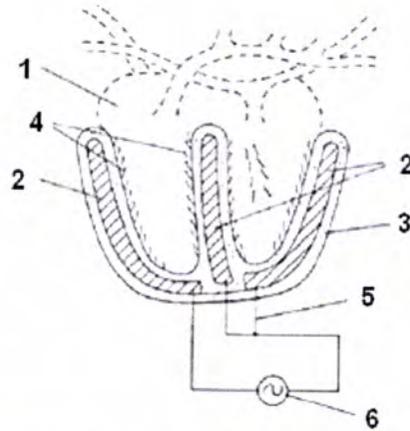
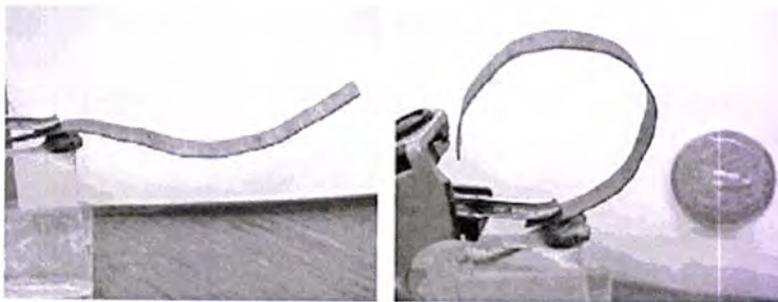


Figura 2.70 - Esquema do músculo cardíaco artificial implantado no coração dum paciente com insuficiência cardíaca: (1) coração; (2) polímero mecaelectroquímico; (3) membrana de encapsulamento, cujo interior está cheio de água para criar uma almofada macia aquando a compressão do sistema; (4) sensores cilíndricos de monocompósito polímero iónico-metal, para monitorizar continuamente as forças de compressão aplicadas ao coração; (5) fios eléctricos e (6) fonte de tensão alternada do microprocessador. (Adaptado de (Shahinpoor *et al.*, 2007).

Na figura 2.71 são apresentadas as fotografias de materiais mecaelectroquímicos, na forma electricamente actuada e não-actuada. Na figura 2.72 ilustra-se uma compressão simulada de um “coração”.



Compressão de bandas de IPMC nas configurações aberta e fechada, respectivamente

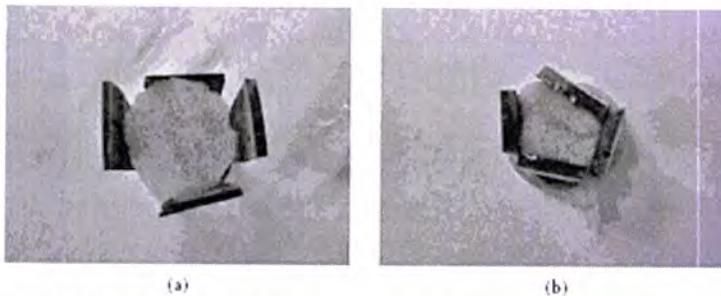


Figura 2.71 - Bandas de materiais mecaelectroquímicos para envolver o coração (a) antes da compressão e (b) depois da compressão (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

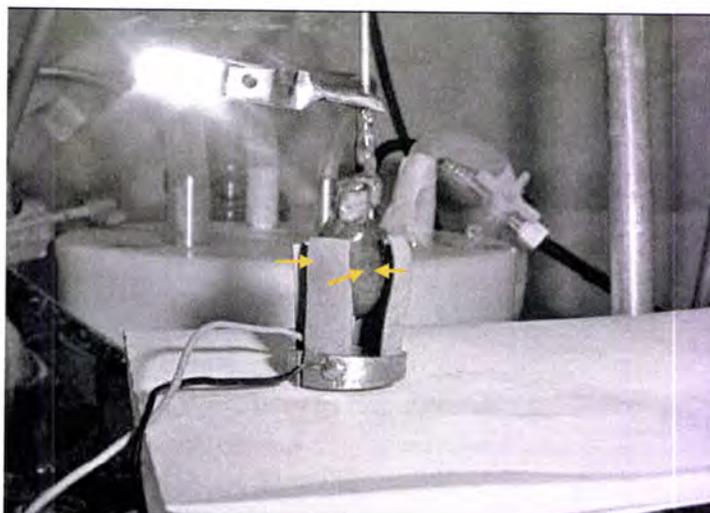


Figura 2.72 – Ilustração da compressão simulada de “coração”, envolto por músculos fabricados com polímeros condutores (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

Nos últimos anos, tem havido uma série de técnicas avançadas e totalmente satisfatórias para implantes do ventrículo esquerdo, sistemas de assistência (SAVE), tais como a Thoratec's HeartMate® (fig. 2.73a), o Baxter's Novacor® (Fig. 2.73b) ou Arrow International, Inc's LionHeart® (Figuras 2.73c e 2.73d). Todos são bastante invasivos, apenas dão uma ajuda temporária e ajudam apenas à compressão do ventrículo esquerdo e simplesmente estão longe de serem capazes de lutar contra esta doença mortal da humanidade. Recentemente, com o trabalho pioneiro de Shahinpoor, a ideia de apoiar um coração fraco, sem compactá-lo, a partir de uma forma *soft* e inteligente, utilizando implantes poliméricos mimetizando músculos artificiais, ganhou aceitação nos Estados Unidos e comunidade médica internacional (Asaka *et al.*, 2009).

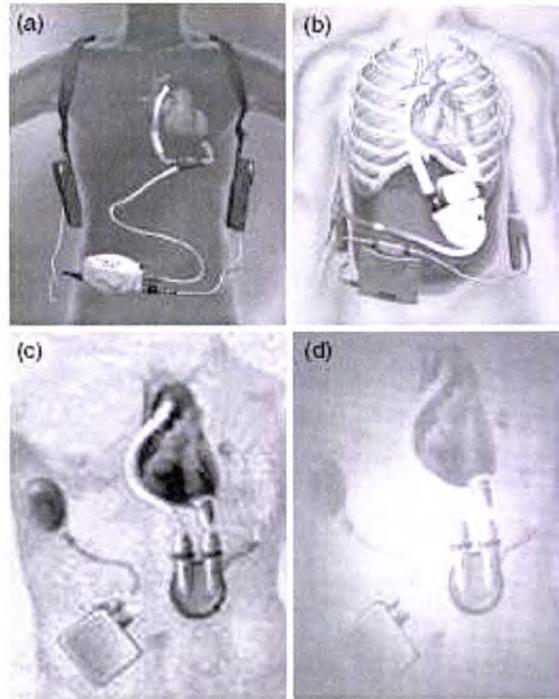


Figura 2.73 – Implantes SAVE. a) Thoratec's HeartMate®; b) Baxter's Novacor®; c) e d) Arrow International, Inc's LionHeart®. (Adaptado de Asaka *et al.*, 2009)

2.3.4.2.2. Tecidos e órgãos artificiais

Os materiais mecaelectroquímicos podem ser potencialmente utilizados para formar tecidos musculares e órgãos artificiais.

Por exemplo, podem conceber-se músculos biológicos artificiais, semelhantes à musculatura lisa, através da junção de várias secções, de segmentos tubulares de polímeros condutores, de modo a serem conjunta e sequencialmente activados. A activação eléctrica de cada segmento, realizada através da implantação de eléctrodos no próprio material, pode induzir a variação do seu volume, o que se traduz no conjunto dos vários segmentos, num movimento semelhante à de uma bomba peristáltica. Neste caso, pode

antever-se a concepção de veias artificiais, artérias e intestinos, feitos de polímeros condutores numa variedade de tamanhos.

Outra forma diferente, da aplicação dos polímeros condutores como material muscular artificial, consiste na concepção de próteses esqueléticas, capazes de melhorar a qualidade de vida de seres humanos, tais como os paraplégicos e tetraplégicos ou aqueles que possuem deficiências ósseas. Por exemplo, uma banda de polímero condutor flexível pode ser implantada num cotovelo, de modo a permitir o movimento articulado e controlado do braço. Outra aplicação semelhante pode ser a concepção de mãos artificiais (Figuras 2.74 e 2.75).

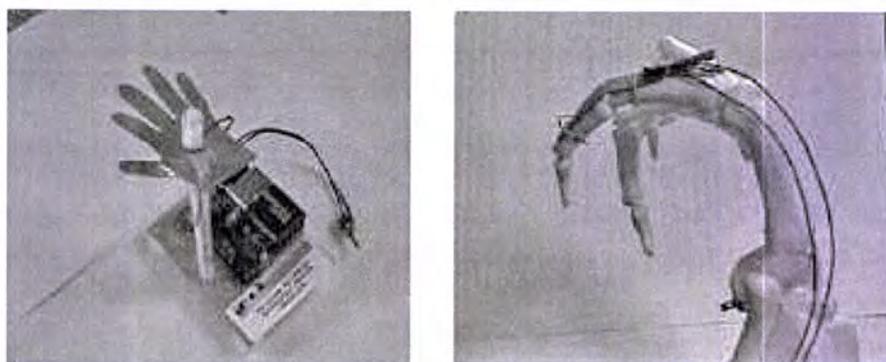


Figura 2.74 - Na imagem da esquerda é apresentado um dispositivo para mimetizar o movimento da mão humana. À direita apresenta-se uma imagem de um sistema articulado, construído com polímeros condutores, que mimetiza uma articulação humana (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

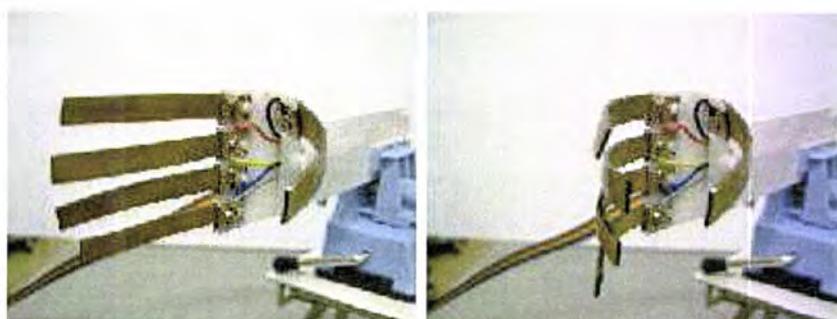


Figura 2.75 – Sistema construído com polímeros electroactivos, cujo movimento mimetiza o fechar de dedos de uma mão (Adaptado de Cohen, 2004).

2.3.4.2.3. Correção de erros refractivos na visão humana

Os polímeros condutores podem ser utilmente aplicados em correções ópticas estáticas ou dinâmicas. Uma banda de polímero pode ser colocada em torno do centro do globo ocular para proporcionar, por exemplo, o alívio das forças de tracção, nos casos de deslocamento de retina. Utilizando o mesmo tipo de banda, pode-se ainda alterar o comprimento axial do globo e da curvatura corneana, a fim de corrigir um erro refractivo.

Na figura 2.76 mostra-se um esquema proposto para a correção cirúrgica de erros refractivos. A banda está equipada com uma bobine, que fornece energia por indução magnética.

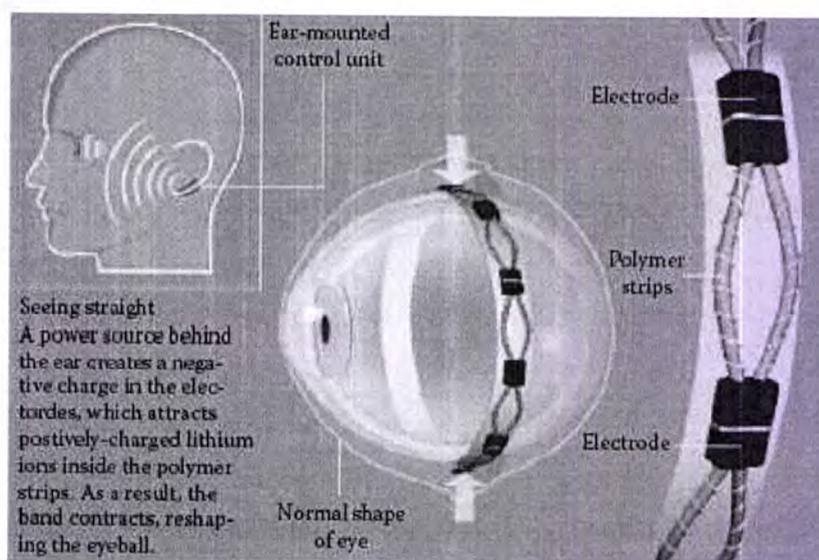


Figura 2.76 - Esquema proposto para operação de colocação da banda polimérica, para obter uma visão biónica (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

Nas figuras 2.77 e 2.78 apresentam-se os esquemas para a correção de miopia e hipermetropia, respectivamente.

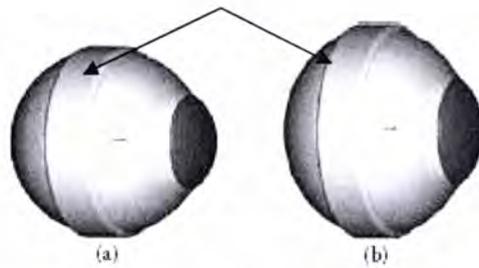


Figura 2.77 - (a) Olho míope (olho que forma a imagem antes da retina); (b) Olho míope corrigido com aumento da curvatura da córnea. As setas indicam a posição da banda polimérica. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

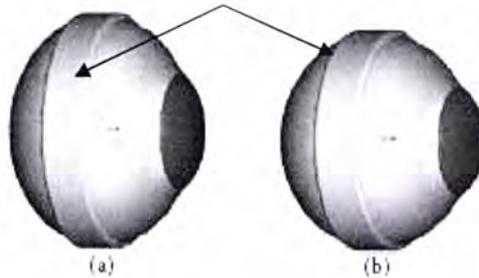


Figura 2.78 - (a) Olho hipermetrópe (olho que forma a imagem para lá da retina, pelo que a imagem vista apresenta-se desfocada); (b) Olho hipermetrópe corrigido, com diminuição da curvatura da córnea. As setas indicam a posição da banda polimérica. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.4.2.4. Dispositivos auxiliares para problemas urinários

À semelhança do caso referido anteriormente, as bandas de polímeros condutores podem ser também aplicadas para resolver problemas do aparelho urinário. Uma pessoa com problemas de incontinência urinária pode activar os músculos artificiais, colocados de um modo cirúrgico na bexiga, para evitar fugas de urina.

2.3.4.2.5. Fabrico de ferramentas cirúrgicas

Os actuadores à base de polímeros electroactivos, nomeadamente os nanocompósitos de polímeros iónicos-metal, podem ser usados como ferramentas cirúrgicas (p.e., guias ou microcatéteres) em várias aplicações biomédicas. Por exemplo, em exames diagnósticos ou cirurgias endoscópicas, estes materiais podem servir para manusear e guiar uma pequena câmara de vídeo, no interior do sistema digestivo, ou no interior do sistema arterial.

As aplicações na medicina vascular, em particular, podem ser muito variadas. Os cateteres utilizados nos exames invasivos (designados de cateterismos), por exemplo, podem ser modificados com polímeros electroactivos, de modo a tornarem-se ferramentas cirúrgicas mais activas e mais eficazes. Revestindo a extremidade de um cateter, com um polímero condutor, pode controlar-se o movimento deste em direcção ao alvo cirúrgico, através da aplicação de uma pequena diferença de potencial (Fig. 2.79). Em alguns segundos é possível passar de uma posição extrema a outra (Ref. <http://www.microcmuscle.com>). Em alternativa, pode utilizar-se um destes materiais electroactivos, para remover depósitos de material indesejável acumulado num interior de um vaso sanguíneo (Fig. 2.80).

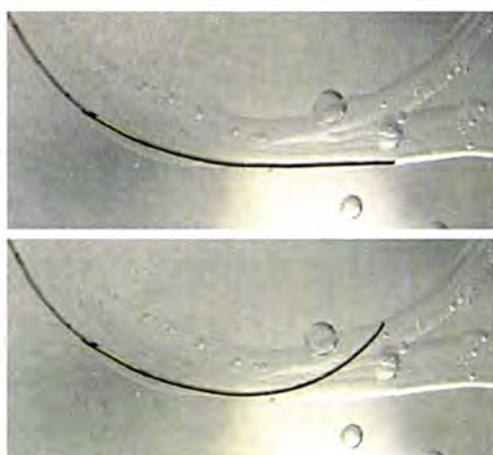


Figura 2.79 - Movimento orientado de cateter, construído com polímeros electroactivos, no interior de canais artificiais (Ref. <http://translate.google.pt/translate?hl=pt-PT&sl=en&u=http://www.micromuscle.com/technology/&sa=X&oi=translate&resnum=10&ct=result&prev=/search%3Fq%3Delectroactive%2Bpoly>)

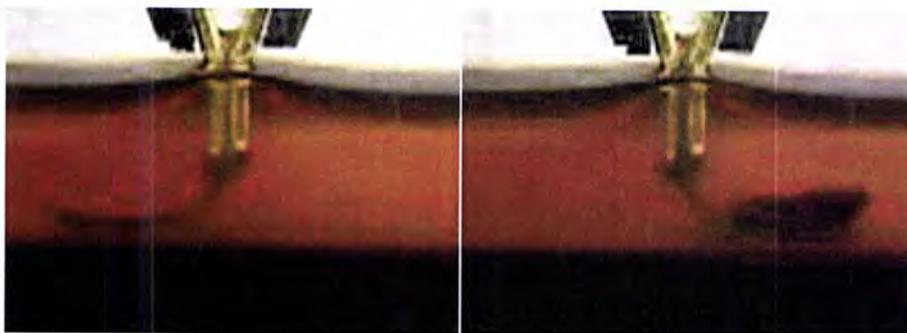


Figura 2.80 - Movimento de cateter no interior de vaso sanguíneo artificial, para remover material acumulado.

(Ref. <http://translate.google.pt/translate?hl=ptPT&sl=en&u=http://www.micromuscle.com/technology/&sa=X&oi=translate&resnum=10&ct=result&prev=/search%3Fq%3Delectroactive%2Bpolymers%26hl%3Dpt-PT%26sa%3DX>)

2.3.4.2.6. Administração de medicamentos

Os polímeros condutores podem ser usados na administração controlada de medicamentos, previamente incorporados no seu interior. A substância farmacológica, incorporada no filme polimérico durante a formação deste, libertar-se-á quando se aplica uma d.d.p. pequena ao material compósito electroactivo (Fig. 2.81). O valor da d.d.p. a aplicar é usado para controlar a quantidade de substância libertada (Ref. <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>). Normalmente usa-se um polímero na forma de gel (Carpi *et al.*, 2008).

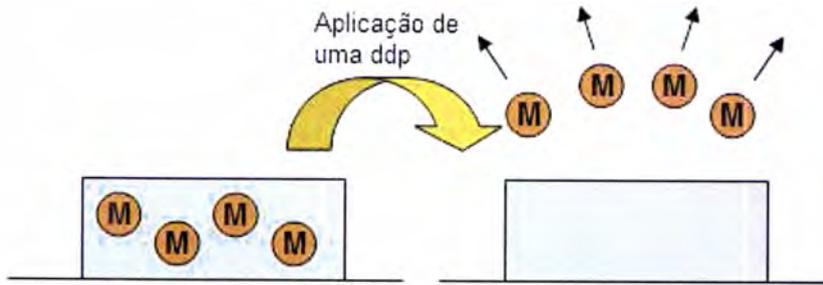


Figura 2.81 - Esquema de liberação de substâncias incorporadas num polímero condutor (representadas por M), por aplicação de uma pequena diferença de potencial (Adaptado de Ref. <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>).

A administração de fármacos por esta via não é o único modo a ser explorado. Outros materiais, conhecidos como hidrogéis, ao serem colocados no corpo incham devido à absorção de água ou de outros fluidos, ao mesmo tempo que libertam a substância (Carpi *et al.*, 2008), conforme representado na figura seguinte (Fig. 2.82).

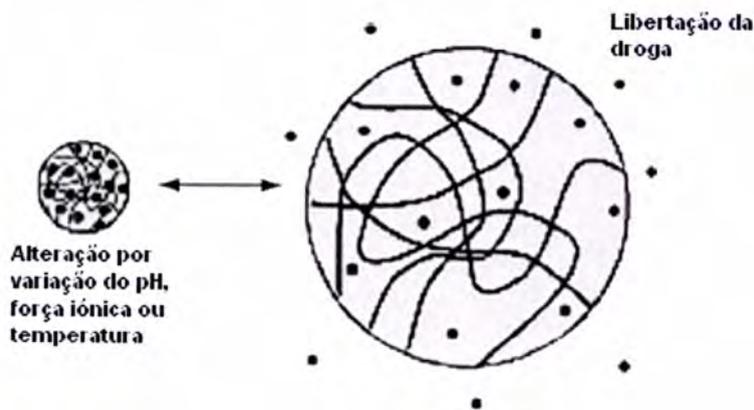


Figura 2.82 - Liberação de fármacos num polímero gel (Adaptado de Carpi *et al.*, 2008).

Entretanto, a administração de fármacos por via eléctrica continua a ser intensamente explorada. A aplicação de estímulos eléctricos a nanotubos de

poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (Fig. 2.83), mostraram ser uma técnica bastante promissora neste domínio.

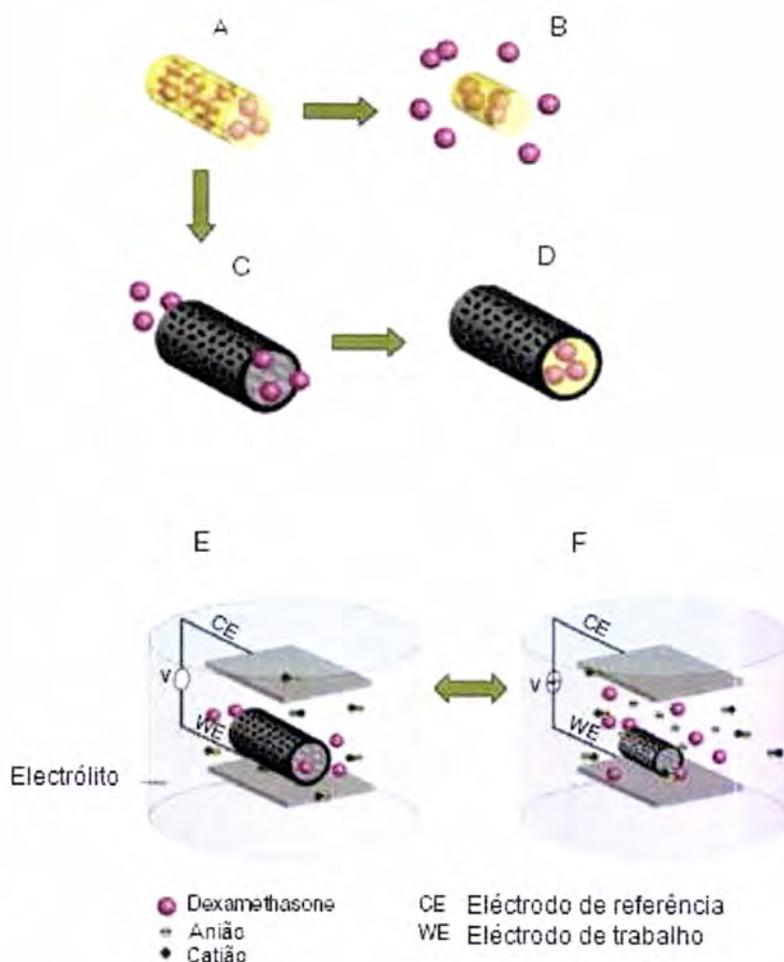


Figura 2.83 - Liberação controlada de fármacos a partir de nanotubos de polímeros.

Ilustração esquemática de liberação controlada de dexametasona (A) dexametasona carregada com PLGA; (B) degradação hidrolítica de fibras PLGA levando à liberação das drogas; e (C) deposição eletroquímica de PEDOT em torno da dexametasona carregado PLGA, a fibra retarda a liberação de dexametasona (D); (E) nanotubos de PEDOT em condições electricamente neutras; (F) a estimulação eléctrica externa controla a liberação de dexametasona a partir de nanotubos PEDOT devido à contracção ou expansão do PEDOT (Adaptado de Asaka *et al.*, 2009).

As principais vantagens que se afiguram nesta aplicação dos polímeros electroactivos são (Ref. <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>):

- A administração do medicamento pode ser iniciada, interrompida e retomada através de um simples comando eléctrico.
- Várias substâncias podem ser incorporadas e lançadas sequencialmente numa zona específica (Figuras 2.84, 2.85 e 2.86) e por diversas vezes.
- O polímero electroactivo pode ser integrado como um revestimento muito fino, sobre os dispositivos biomédicos que são utilizados no processo de administração das drogas.
- São utilizadas intensidades de correntes e d.d.p. muito pequenas.



Figura 2.84 - Libertação sequencial de diferentes substâncias, a partir de um polímero electroactivo que é actuado por valores de d.d.p. pequenos e diferentes (Adaptado de <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>).



Figura 2.85 - Libertação controlada de duas substâncias, a partir de um polímero electroactivo activado electricamente (Adaptado de <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>).

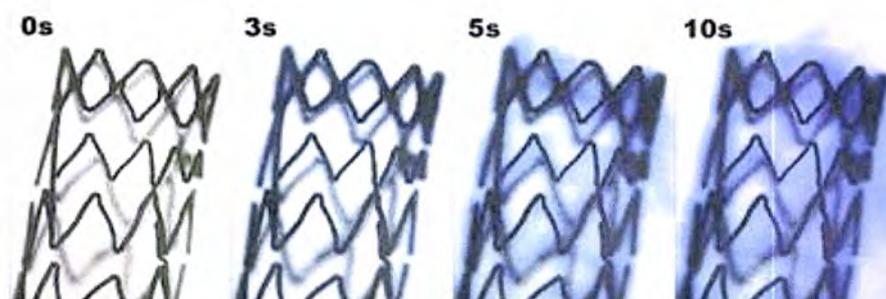


Figura 2.86 - Liberação de substância corada, ao longo do tempo, a partir de um polímero condutor, que é actuado por uma d.d.p. pequena (Adaptado de <http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>).

Na figura 2.87 apresenta-se um outro tipo de dispositivo, que pode ser convenientemente utilizado para administrar fármacos.

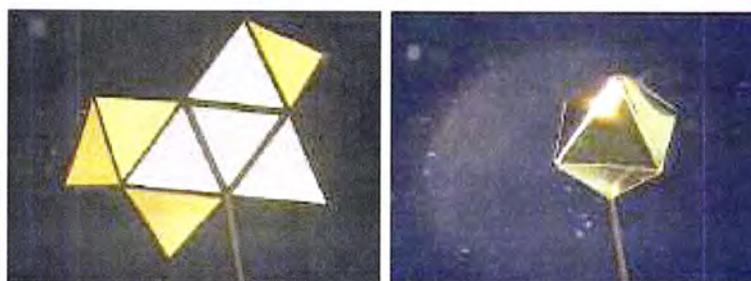


Figura 2.87 – Invólucro octaédrico construído com material electroactivo. Pode acomodar e libertar substâncias, como fármacos, no interior de organismos vivos (Adaptado de Wilson *et al.*,2007).

2.3.4.3 Aplicações Aeroespaciais e Militares

Nesta secção são mostrados alguns exemplos de aplicações aeroespaciais e militares.

2.3.4.3.1. Compósitos para a construção de asas

Uma série de bandas de polímeros condutores independentes (identificadas por A, na figura 2.88), com comprimentos diferentes, são empilhadas de um modo apropriado, de modo a formar uma estrutura idêntica a uma asa.

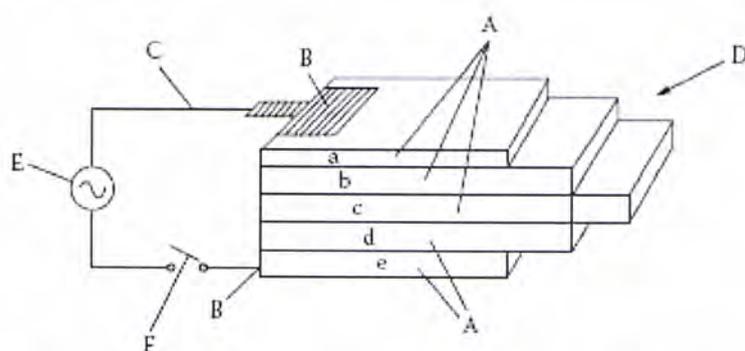


Figura 2.88 - Esquema de asa construída com polímeros condutores. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

As bandas mais externas (a,e) são directamente ligadas a um circuito eléctrico (com cabos C, fonte de tensão alterna E, e interruptor F), através dos terminais B. Quando o circuito é ligado, as bandas de polímeros condutores são actuadas modificando a respectiva configuração. Devido à diferença de comprimento de cada banda, o conjunto no seu todo apresenta propriedades mecânicas que variam de zona para zona e que podem ser controladas. Para este caso em particular, a rigidez da asa pode ser localmente modificada, de modo a reagir ao esforço mecânico a que essa zona é submetida. Além da variabilidade na resistência mecânica, uma asa construída com estes materiais apresenta também a vantagem de ser mais leve, que as asas convencionais utilizadas hoje em dia nos aviões.

2.3.4.3.2. Estruturas voadoras

A figura 2.89 mostra uma máquina voadora ressonante, construída com uma só folha de um polímero condutor.

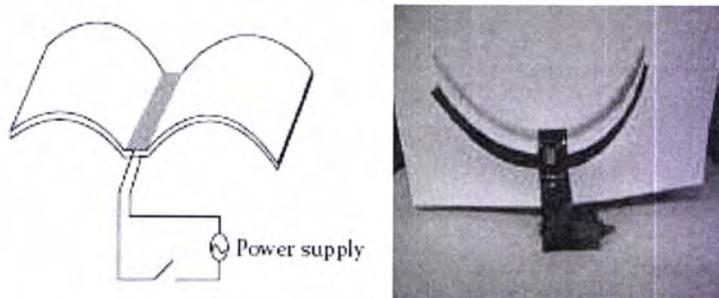


Figura 2.89 - Máquina voadora feita de folha de polímeros condutores. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

Outra estrutura semelhante (Fig. 2.90), consiste numa membrana de polímero condutor com o formato de asa. Esta é actuada por uma frequência ressonante, capaz de provocar a vibração da própria membrana.

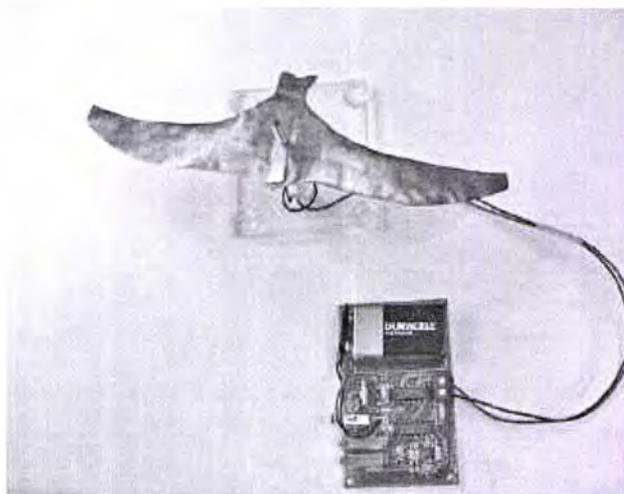


Figura 2.90 - Asa vibrante construída com membrana de polímero condutor. (Adaptado de Shahinpoor *et al.*, 2007).

2.3.4.4 Produção De Energia Eléctrica

Os polímeros electroactivos, cujas propriedades mecânicas estejam directamente relacionadas com as suas propriedades eléctricas, também podem ser utilizados para gerar electricidade. Isto é, a deformação mecânica destes materiais, em vez de ter origem numa corrente eléctrica que os percorre (como acontece nos músculos artificiais), pode ser utilizada para gerar a passagem de corrente nos mesmos. Neste caso, os polímeros condutores flexíveis constituem um sistema de eléctrodos, com cargas eléctricas opostas, separados e presos por uma folha de um material isolador elástico. Quando montados num sistema naturalmente oscilante, tal como uma bóia marítima na superfície do oceano, os eléctrodos poliméricos distendem e relaxam alternadamente, alterando a distribuição e a condução de carga eléctrica no seu interior. Esta alteração do estado eléctrico, de cada par de eléctrodos, induz no circuito eléctrico externo uma corrente eléctrica.

De acordo com Brandell (2008), quando um conjunto de “músculos” é actuado por ondas com uma média de altura de 0,8m, pode gerar uma energia de 20 J. No entanto, uma vez que as ondas tendem a acontecer a cada 4 segundos, a potência equivalente é de 5 Watts (Brandell, 2008).

Outras fontes bibliográficas referem que o salto do calçado, quando feito de polímeros condutores, pode funcionar como um gerador de energia eléctrica quando actuado pelo impacto no solo (Fig. 2.91). Este modo de produção de energia pode ser aproveitado para recarregar as baterias de um telemóvel, ou de dispositivos eléctricos portáteis de entretenimento.



Figura 2.91 – Representação de uma bota cujo salto permite a produção de energia por compressão com o solo.
(http://www.artificialmuscle.com/assets/pdf/SciAm_oct2003.pdf)

2.3.4.5 Sensores

2.3.4.5.1. Sentido do olfacto e narizes artificiais

O sentido do olfacto está relacionado com a biodeteção química de moléculas existentes no ar. Entre outros efeitos importantes, permite o reconhecimento de situações de perigo. Estima-se que o nariz humano consegue distinguir cerca de 10000 cheiros diferentes (Cohen, 2006).

A imitação das células sensoriais do nariz constitui por isso uma área de interesse científico, de onde podem emergir aplicações importantes. Vários esforços para fabricar sensores deste tipo têm sido explorados desde meados da década de 80. A tecnologia actual encontra-se agora num nível, em que os narizes electrónicos disponíveis comercialmente são usados a nível ambiental, para monitorizar e controlar a qualidade do ar, e em áreas como a transformação dos alimentos (Cohen, 2006). Entretanto, polímeros condutores como a polianilina ou o polipirrol podem ser usados como transdutores condutimétricos de um sensor. A capacidade dos polímeros condutores pode detectar uma grande variedade de compostos e pode ser aumentada por mistura de outros polímeros (Freund e Lewis, 1995 citados por Cohen, 2006).

Um filme fino do polímero condutor absorve moléculas de vapor em matrizes compósitas, verificando-se mudanças relativas à forma e orientação das partículas condutoras. Esta mudança resulta numa alteração da resistência, que é utilizado para formar o padrão de resposta. A magnitude da resposta pode estar relacionada com a concentração de vapor. A biblioteca de compostos padrão que o Nariz Artificial contém, depende do espaço em que é utilizada e os perigos desse espaço. Novos compostos podem ser adicionados à biblioteca. Narizes Artificiais em diferentes espaços podem ser equipados com diferentes polímeros na matriz, e, portanto, uma diferente biblioteca (Cohen, 2006).

2.3.4.5.2 Sentido do paladar e línguas artificiais

O sentido do paladar é outro foco de interesse e análise em Biologia. Cada paladar é detectado por um tipo de poro que se abre na superfície da língua. Geralmente existem cinco sensações principais do sabor: salgado, azedo, doce, amargo e agradável. Cada célula epitelial tem receptores dos sabores na sua superfície, formados por membranas proteicas que se ligam às moléculas e aos iões que dão origem aos cinco sabores. As várias células receptoras, que por sua vez estão ligadas ao cérebro através de sinapses de neurónios sensoriais, convertem o fenómeno de reconhecimento químico da substância “saborosa” num sinal eléctrico que é decodificado no próprio cérebro. (Cohen, 2006; Cho *et al.*, 2007)

A forma encontrada de imitar a língua artificial tem-se centrado na utilização de vários sensores, tais como os sensores electroquímicos (por exemplo, potenciométricos, condutimétricos e voltamétricos), que sejam capazes de reconhecer quimicamente as várias substâncias das amostras e de converter estes eventos químicos num sinal eléctrico mensurável.

Na indústria alimentar e de bebidas, o uso de sensores para avaliar sabores artificialmente pode ser uma ferramenta muito importante para melhorar o controlo da qualidade (Cho *et al.*, 2007).

2.3.5 Resumo das classes deste tipo de materiais

Em conclusão, na figura 2.93. são apresentadas, de forma resumida, as classes de materiais poliméricos electroactivos mais importantes, o tipo de estudo que actualmente é realizado com estes, os vários tipos de processamento a que são sujeitos e algumas das formas, através das quais estes materiais são integrados em ferramentas e dispositivos com aplicações científico-tecnológicas importantes.

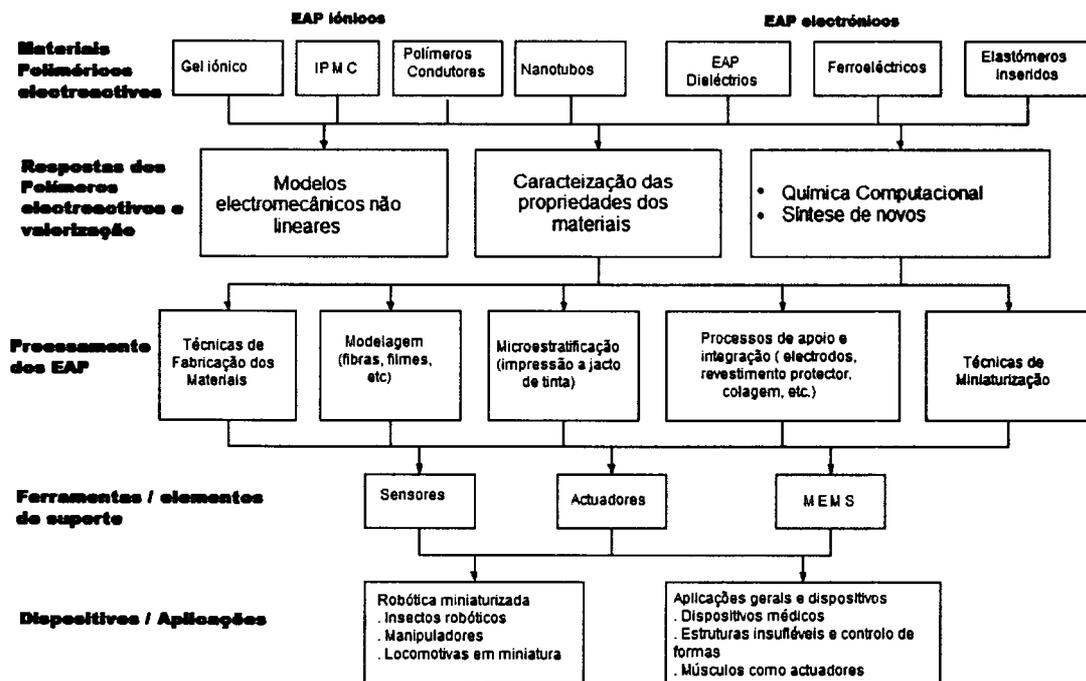


Figura 2.92 – Classes de polímeros electroactivos, tipos de estudo, formas de processamento e áreas de interesse científico-tecnológico dos respectivos materiais (Adaptado de Cohen, 2000).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS ELECTROCRÓMICOS E MECALECTROQUÍMICOS NA SALA DE AULA

3.1 Introdução

Reconhecendo a investigação sobre novos materiais como um domínio científico de ponta, fortemente articulado com a investigação tecnológica, condicionada e condicionante de interesses sociais, económicos, ambientais e políticos (Martins *et al.*, 2004), é importante que se desenvolvam para a sala de aula, estratégias e recursos didácticos que aproximem os alunos dos progressos científico-tecnológicos alcançados e, que ao mesmo tempo, lhes desperte a vontade de aprender.

Neste sentido apresenta-se a seguir o tema, a integrar numa aula de Química do 12º Ano, mais precisamente no âmbito da Unidade 3 do respectivo Programa. O tema, *Materiais Electrocrómicos e Mecalectroquímicos*, inclui uma das classes de materiais com maior importância na actualidade, os polímeros. Em especial, os Polímeros Condutores. Neste capítulo são apresentados os respectivos objectivos, propostas de experiências e estratégias a utilizar.

3.2 Contextualização do tema no programa de Química de 12º Ano

A disciplina de Química de 12º Ano é uma disciplina terminal do Plano de Estudos do Ensino Secundário e por isso, deve propiciar uma visão actual

dos aspectos relevantes do conhecimento químico. A Química evoluiu substancialmente nas últimas décadas. Das divisões clássicas evoluiu-se para domínios mais específicos como por exemplo, Nanotecnologia, a Ciência dos Materiais e a Química Computacional, sendo que alguns dos grandes desafios que actualmente se colocam aos químicos (Martins *et al.*, 2004) consistem em:

- Sintetizar e produzir novas substâncias com interesse científico ou prático, através de processos altamente selectivos;
- Desenvolver novos materiais e sistemas de identificação altamente sensíveis;
- Conceber e produzir novas substâncias com propriedades determinadas, para fins específicos.

Um dos campos que tem vindo a ganhar uma importância crescente é a relação entre a Química, a Biologia e a Medicina. Com esta triângulo relacional, pretende-se inventar ou desenvolver medicamentos que permitam tratar de doenças vitimadoras e materiais biocompatíveis que permitam substituir partes do corpo humano, ou que fazendo parte do organismo possam de alguma forma ajudar à sua manutenção ou melhoria.

Neste contexto, é necessário que os alunos do 12º ano de Química saiam com esta noção de “Nova Química” e aprendam os fundamentos acerca de alguns assuntos, que são essenciais para perceber e resolver os desafios que se nos colocam hoje em dia.

A Unidade 3, do referido Programa, aborda o tema “Plásticos, Vidros e Novos materiais”. É feita uma abordagem aos polímeros, sobretudo sob o ponto de vista dos plásticos. É abordado o conceito de polímero, a sua origem, utilização e classificação, o tipo de polimerização e em função disso, o tipo de polímeros que são originados. A ligação de conceitos acerca dos polímeros é apresentada na figura 3.1.

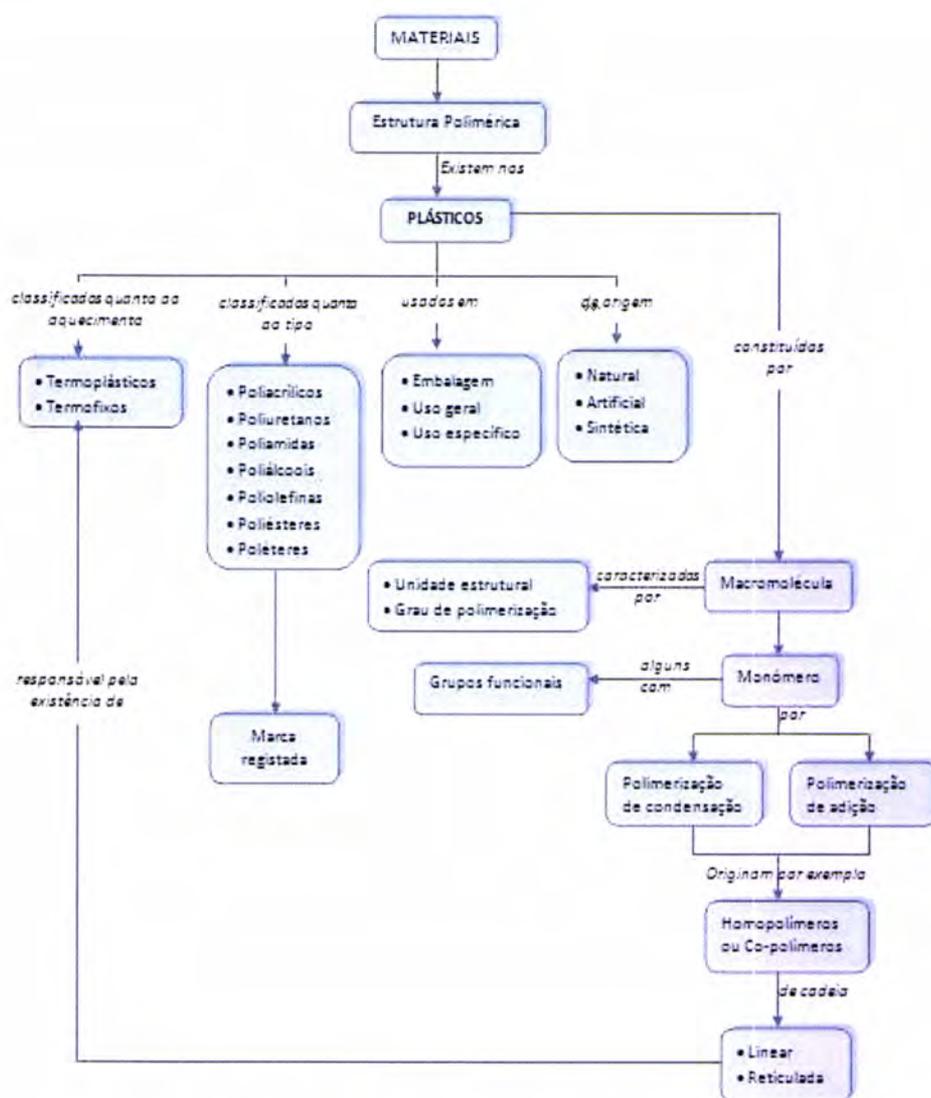


Figura 3.1 - Esquema conceptual da matéria referente aos polímeros, do programa de 12ºAno de Química. (Adaptado de Martins *et al.*, 2004).

Com este trabalho pretendemos ir um pouco mais além. Sendo hoje em dia, de grande importância para o homem, o desenvolvimento de determinado tipo de materiais, *Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos*, consideramos que a abordagem a estes se integrava adequadamente no Programa de Química em vigor de 12º Ano, daí a definição do nosso principal objectivo.

Assim, o esquema conceptual apresentado na figura 3.1 poderia, à partida, ser integrado num esquema mais abrangente, que se propõe na figura 3.2.

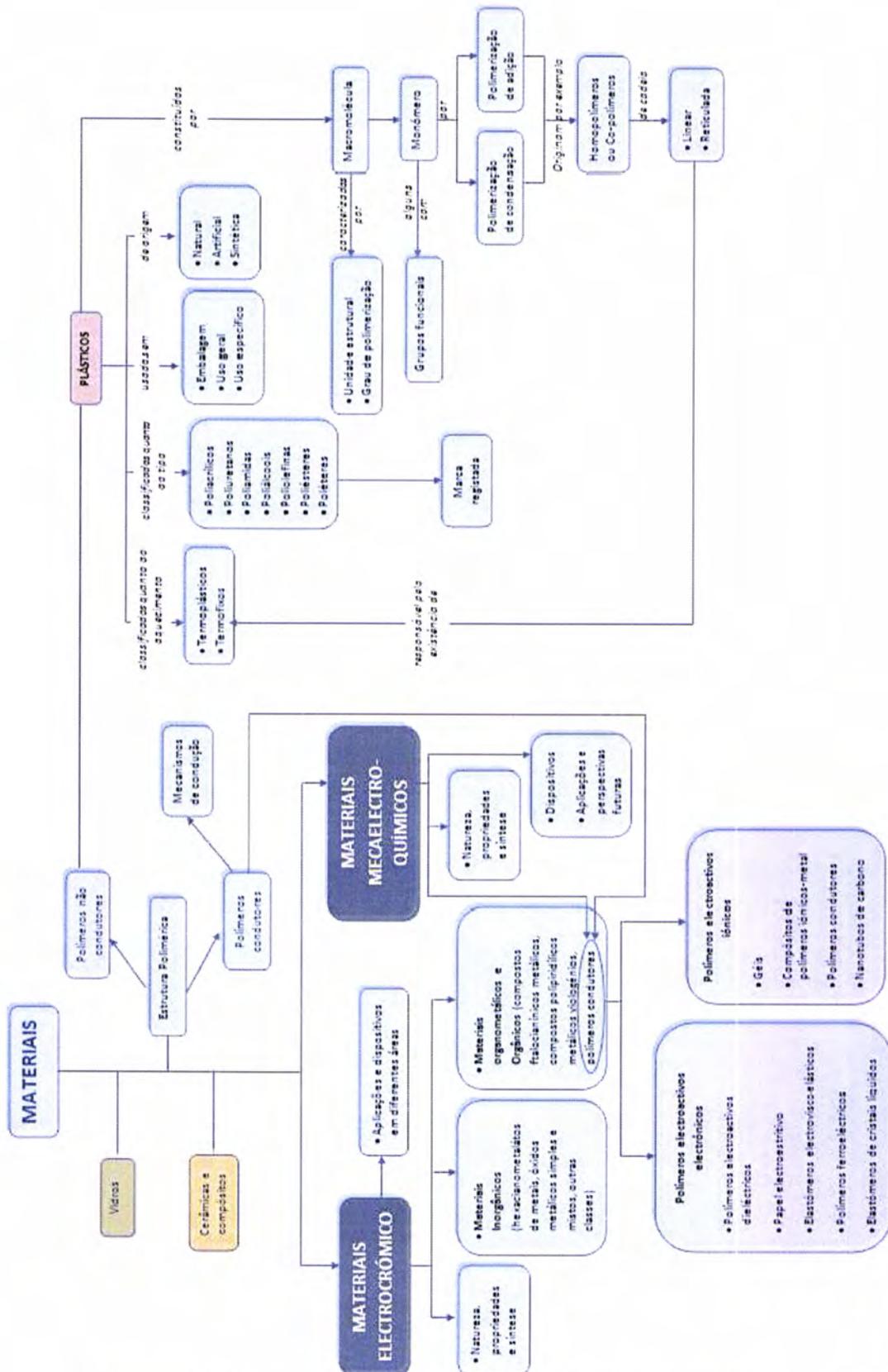


Figura 3.2 – Esquema conceitual da matéria referente ao tema dos “Plásticos, Vidros e Novos Materiais”, do programa de 12º ano de Química.

3.2.1 Objecto de ensino

O intuito do objecto de ensino é saber exactamente, no contexto do programa em vigor, o que se pretende ensinar aos alunos.

Segundo o Programa, a Unidade 3 está dividida em 5 subunidades. A saber:

- 3.1. Os plásticos e os estilos de vida das sociedades actuais
- 3.2. Os plásticos e os materiais poliméricos
- 3.3. Os plásticos como substituintes dos vidros
- 3.4. Polímeros sintéticos e a indústria dos polímeros
- 3.5. Novos materiais: os biomateriais, os compósitos e os materiais de base sustentada.

Atendendo a estes conteúdos programáticos e ao desenvolvimento e uso actual de materiais inovadores, com propriedades tecnologicamente importantes (e.g., vidros e têxteis de coloração variável, polímeros condutores que mimetizam funções de seres vivos e dos seus órgãos), propomos um novo tema para uma aula:

***“Materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos:
Importância, estudo e experimentação”***

Objecto de ensino

Materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos:

- O que são?
- Qual a sua natureza e estrutura química?
- Como se obtêm?
- Como se controlam as suas propriedades?
- Onde se aplicam?

- Materiais electrocrómicos (Actividade Laboratorial 3.7 (Segundo a ordem do Programa em vigor)).
- Músculos artificiais electroquímicos (Actividade Laboratorial 3.8 (Segundo a ordem do Programa em vigor)).

3.2.2 Objectivos de aprendizagem

De seguida, apresentamos os objectivos de aprendizagem. Pretendemos mostrar os objectivos específicos, que se pretendem que o aluno adquira com a leccionação do tema proposto.

Objectivos de aprendizagem

- Reconhecer a importância dos novos materiais e suas propriedades, nomeadamente dos vidros modificados e dos polímeros electroactivos, na alteração dos estilos de vida das sociedades.
- Reconhecer que a ciência dos novos materiais está em constante evolução.
- Compreender os conceitos de electrocromismo e mecaelectroquímica, reconhecendo que são propriedades exclusivas de alguns materiais.
- Conhecer a evolução histórica dos materiais com propriedades electrocrómicas e/ou mecaelectroquímicas, com especial relevo para os polímeros electroactivos.
- Conhecer os materiais electrocrómicos e/ou mecaelectroquímicos mais utilizados e os seus precursores (e.g., monómeros dos polímeros electroactivos).
- Classificar os materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos em diferentes tipos.
- Estabelecer comparações nas propriedades destes materiais e as propriedades dos plásticos, vidros, materiais cerâmicos e compósitos.

- Conhecer a estrutura dos vários materiais electrocrómicos e/ou mecaelectroquímicos.
- Relacionar a estrutura dos materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos com as suas propriedades eléctricas e redox.
- Explicar o efeito electrocrómico com base em reacções de oxidação-redução.
- Explicar as propriedades mecaelectroquímicas (e.g., variação de volume ou forma) dos polímeros electroactivos com base em reacções de oxidação-redução.
- Conhecer os métodos de preparação/síntese dos materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos.
- Preparar/sintetizar no laboratório materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos, por via electroquímica.
- Observar na sala de aula, as propriedades electrocrómicas de uma série de materiais inorgânicos (e.g., azul da Prússia e óxido de tungsténio) e orgânicos (e.g., polipirrol).
- Observar na sala de aula, as propriedades mecaelectroquímicas de um polímero electroactivo - o polipirrol, estabelecendo comparações com as propriedades dos músculos naturais.
- Reconhecer os polímeros electroactivos como materiais importantes na construção de músculos artificiais.
- Conhecer diferentes tipos de músculos artificiais (que diferem quanto à constituição (e.g., monocamada ou bicamada) ou modo de actuação (e.g., expansão/compressão ou flexão)).
- Conhecer os modos de utilização dos materiais electrocrómicos e mecaelectroquímicos, reconhecendo o que são dispositivos electrocrómicos e dispositivos mecaelectroquímicos.
- Distinguir os dispositivos electrocrómicos quanto à constituição e modo de funcionamento.
- Distinguir os dispositivos mecaelectroquímicos quanto à constituição e modo de funcionamento.

- Conhecer as aplicações mais importantes dos dispositivos electrocrómicos e/ou mecaelectroquímicos.

Como recurso didáctico, para facilitar a leccionação destes conteúdos programáticos e motivar ao mesmo tempo os alunos, é proposta a apresentação de um *Power Point* (Anexo 3). Além disso, faz-se uso das novas tecnologias já existentes na maioria das escolas.

3.2.3 Actividades Práticas de Sala de Aula

Sendo uma disciplina terminal, e com uma vertente CTSA, é relevante propor actividades práticas de sala de aula com o intuito de despertar o interesse dos alunos pela química e sobretudo pela investigação e evolução dos novos materiais.

Actividades Práticas de Sala de Aula

1. Organizar artigos de revistas ou jornais sobre o desenvolvimento e aplicação de materiais electrocrómicos e de materiais mecaelectroquímicos (músculos electroquímicos artificiais), com especial destaque para os polímeros electroactivos.
2. Organizar artigos de jornal para edição no jornal da escola ou em jornais de parede.
3. Recolher informação histórica sobre a evolução dos materiais electrocrómicos e dos materiais mecaelectroquímicos.
4. Organizar uma apresentação, a nível de escola, sobre a importância dos materiais electrocrómicos e materiais mecaelectroquímicos, com especial atenção para os polímeros electroactivos e suas aplicações.

3.2.4 Actividades Laboratoriais

Neste trabalho também propomos actividades laboratoriais. Segundo o Programa em vigor, na Unidade 3, estão propostas seis actividades laboratoriais, sendo três delas de carácter obrigatório, e das restantes três deve-se seleccionar uma. Propomos mais duas actividades laboratoriais de carácter obrigatório, uma relacionada com o fabrico de um material electrocrômico, útil no fabrico de vidros de coloração variável e a outra, a síntese do polipirrol para poder ser utilizado como músculo artificial, ou seja, material mecaelectroquímico, e observação das suas propriedades electroquímico-mecânicas.

As actividades laboratoriais foram planificadas com base nos artigos de Jason Marmon (1998), Maria Hepel (2008), T. Otero *et al.* (1995), T. Otero *et al.* (2003), T. Otero *et al.* (1998) e J.N.Yao *et al.* (1996).

Os protocolos das actividades laboratoriais constam nos Anexo 1 e 2.

Estas experiências podem ser executadas com materiais existentes na escola, sem que seja necessário equipamento muito sofisticado, como se pode demonstrar nas fotos seguintes, que apresentam as experiências.



Figura 3.3 - Soluções e reagentes necessários à execução das experiências.

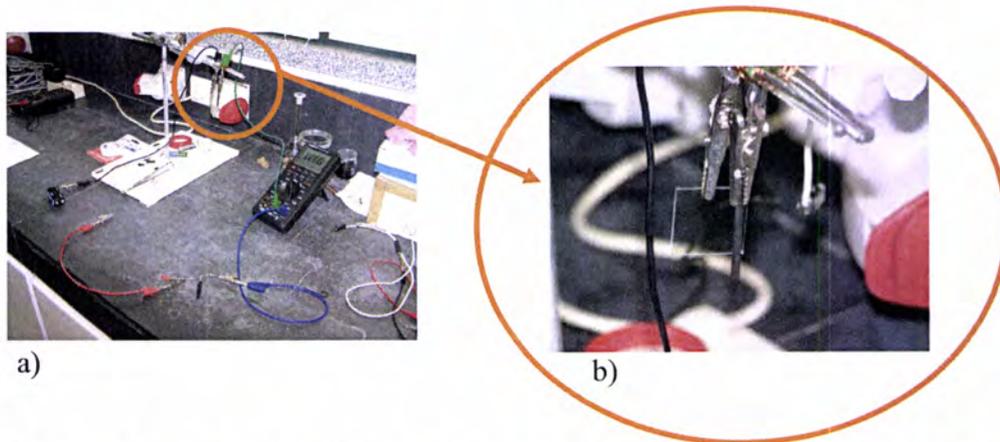


Figura 3.4 - a) Circuito eléctrico para deposição do material electrocrómico; b) Montagem do ITO e do eléctrodo de grafite



Figura 3.5 - a) Solução ácida de iões ferro (III) e ferricianeto, onde são introduzidos os eléctrodos; b) Valor da intensidade da corrente aplicada na electrodeposição catódica do azul da Prússia; c) Azul da Prússia electrodepositado no vidro condutor de ITO.



Figura 3.6 - Circuito elétrico utilizado para observação das propriedades electrocrômicas do Azul da Prússia.

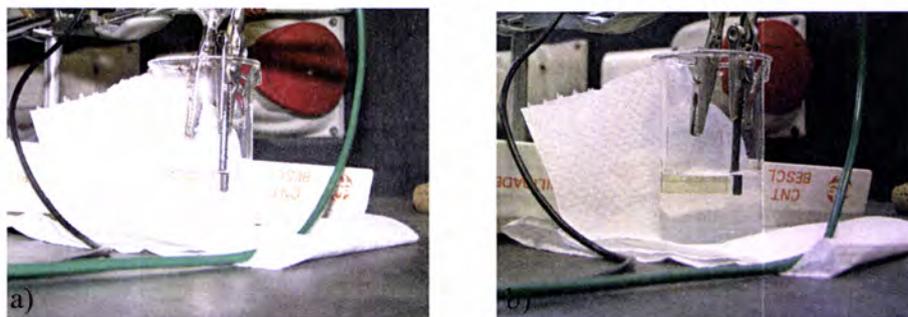


Figura 3.7 - Electrochromismo do óxido de tungstênio a) forma oxidada; b) forma reduzida.

No que diz respeito à experiência proposta, acerca da síntese electroquímica do polipirrol e observação das suas propriedades electroquímico-mecânicas, esta requer material simples existente na escola, ou de fácil aquisição, sem que seja necessário equipamento muito sofisticado, como se demonstra nas fotos seguintes.



Figura 3.8 - Material de fácil aquisição, em aço inoxidável, que se pode utilizar como substrato para electrodepositar anodicamente o polipirrol.

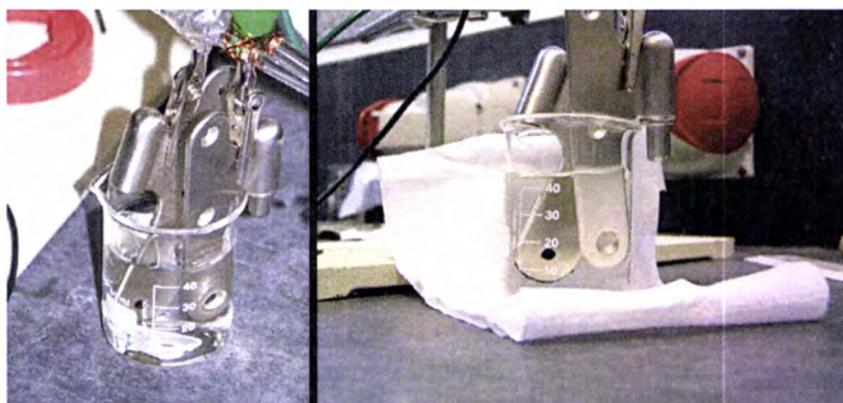


Figura 3.9 - Montagem para síntese electroquímica do polipirrol. Cada um dos eléctrodos é uma das partes de uma dobradiça de aço inoxidável. Um dos eléctrodos, considerado o eléctrodo de trabalho, tem colada, num dos lados, uma fita auto-colante isoladora, para que a deposição de polipirrol se faça apenas no outro lado da dobradiça.



Figura 3.10 - Polipirrol depositado num gancho de aço inoxidável e pronto a ser retirado para ser utilizado como músculo artificial.

3.2.4.1 Actividade laboratorial 3.7 (O protocolo é apresentado no anexo 1)

AL 3.7 - Preparação laboratorial de materiais electrocrómicos e observação das suas propriedades electrocrómicas (Azul da Prússia e Óxido de Tungsténio).

Questão Problema

Como se pode sintetizar electroquimicamente um material electrocrómico e observar as suas propriedades ópticas?

Objecto de ensino

- Materiais electrocrómicos
- Síntese electroquímica de um material electrocrómico
- Variação das propriedades ópticas de um material electrocrómico

Objectivos de aprendizagem

- Aplicar procedimentos adequados para sintetizar electroquimicamente um material electrocrómico
- Explicar a função do contra eléctrodo
- Identificar a face condutora da lamela de vidro revestida com óxido de estanho-índio (*ITO*)
- Explicar a variação de cor no material electrocrómico
- Associar aplicações a materiais electrocrómicos em função da variação das propriedades do material

Sugestões metodológicas

Nesta actividade pretende-se que os alunos obtenham um material electrocrómico numa lamela de vidro revestida com óxido de estanho-índio (*ITO*), e observem, utilizando um circuito eléctrico adequado, a variação da cor do material electrocrómico.

Aconselha-se a formação de grupos com não mais de quatro alunos, para poderem, em grupo, investigar, preparar e executar o trabalho.

Apresentamos três protocolos referentes a esta actividade. Pode ser escolhido um deles para ser executado por todos os grupos, ou cada um dos protocolos pode ser seguido por cada um dos grupos, permitindo assim que haja um conhecimento mais alargado de vários materiais electrocrómicos e suas propriedades.

No final, deverão comparar a variação da cor em cada um dos materiais electrocrómicos e analisar as condições que podem otimizar a alteração dessa propriedade, quer em termos de tempo, quer em termos de intensificação da cor.

Sugestões para avaliação

- Responder à questão problema, elaborando uma justificação da alteração da cor do material electrocrómico e as condições que optimizam a alteração dessa propriedade.

3.2.4.2 Actividade laboratorial 3.8 (O protocolo é apresentado no anexo 2)

AL 3.8 – Síntese do Polipirrol e observação das suas propriedades electroquímico-mecânicas

Questões problema

Como se pode sintetizar electroquimicamente o polipirrol e observar as suas propriedades electroquímico-mecânicas?

Como é que o polipirrol pode funcionar como um músculo artificial?

Objecto de ensino

- Polipirrol
- Síntese electroquímica do Polipirrol
- Variação das propriedades electroquímico-mecânicas do polipirrol

Objectivos de aprendizagem

- Aplicar procedimentos adequados para sintetizar o polipirrol, por via electroquímica
- Explicar a função do contra eléctrodo
- Explicar como é que o polipirrol pode funcionar como um músculo artificial
- Testar, de forma adequada, as propriedades electroquímico-mecânicas do polipirrol
- Associar aplicações a materiais mecaelectroquímicos em função das propriedades do material

Sugestões metodológicas

Nesta actividade pretende-se que os alunos obtenham o polipirrol sobre um material condutor (por exemplo, aço inoxidável). Utilizando um circuito eléctrico adequado, podem observar como este material também possui propriedades electrocrómicas.

De seguida, os alunos deverão testar de forma adequada, as propriedades do polipirrol com o intuito de ser utilizado como músculo artificial.

Aconselha-se a formação de grupos com não mais de quatro alunos, para poderem, em grupo, investigar, preparar e executar o trabalho.

É apresentado um protocolo referente a esta actividade.

No final, deverão comparar a performance mecaelectroquímica dos filmes de polipirrol obtidos e analisar as condições que podem influenciar o comportamento (por exemplo, tempo de reacção) dos mesmos.

Sugestões para avaliação

- Responder à questão problema, elaborando uma justificação da alteração da cor dos materiais electrocrómicos e as condições que optimizam a obtenção do material.
- Apresentar um trabalho de pesquisa para demonstrar a importância do polipirrol e de outros polímeros, na construção de dispositivos mecaelectroquímicos.

3.3 Lista de endereços electrónicos com relevância didáctica

<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=885>

<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/aa-hp.htm>

<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/ndeaa-pub/SPIE-2002/SPIE-02-EAP-4695-02-challenges.pdf>

<http://eap.jpl.nasa.gov/>

<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-p02-elact-pol.htm>

<http://spie.org/x37076.xml?ArticleID=x37076>

<http://www.micromuscle.com/technology/micromuscle/>

http://www.electronics.ca/reports/materials_polymers/actuators.html

<http://polimeros.no.sapo.pt/poconduct.htm>

<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>

http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/respostas/polim_cond.htm

<http://www.pucp.edu.pe/congreso/cibim8/pdf/15/15-42.pdf>

<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/WW-EAP-Newsletter.html>
(muito interessante)

<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/nde-aa-l/clipping/Scientific-Ameican-article-Oct-03.pdf>

CAPÍTULO 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentadas as conclusões e as possíveis implicações no ensino da química e na aquisição de conhecimentos por parte dos alunos. A seguir são apresentadas algumas sugestões.

4.2. Considerações finais

O presente trabalho pretende dar uma contribuição ao programa de química de 12º ano, com a introdução de um subtema como um prolongamento da Unidade 3 do referido programa. Aborda conceitos que requerem conhecimentos adquiridos ao longo do ano, como oxidação-redução, electrões de valência e de condução, hibridização, substâncias orgânicas e seus grupos funcionais, polímeros, suas características, tipos e reacções de polimerização.

Tendo sido o Programa de Química do 12º Ano homologado em 2004, reconhece-se no contexto do desenvolvimento científico-tecnológico actual a necessidade de ir renovando os conteúdos programáticos, através da integração de assuntos inovadores, com importância crescente e mais apelativos para os alunos. Todos os dias somos confrontados com notícias nos jornais, em revistas científicas, artigos científicos ou mesmo pelo telejornal, de novos avanços na ciência, Prémios Nobel e respectivas investigações, que constantemente alteram a nossa forma de viver.

Consideramos que a Unidade três do programa de química do 12º ano aborda muitos dos temas perfeitamente actuais e explora materiais que todos os dias nos rodeiam. Uns desses tipos de materiais são os polímeros. No programa é feita uma abordagem em termos de caracterização, reacção e aplicação dos polímeros. Gostaríamos de ir mais além e introduzir o conceito de *Materiais Electrocrómicos e Mecaelectroquímicos*, onde se incluem várias classes de Novos Materiais, tais como polímeros electroactivos. Na introdução deste sub-tema é proposta uma abordagem o mais adequada possível ao plano programático da disciplina de Química de 12º Ano, e que inclui a evolução histórica, natureza, propriedades, funcionamento e aplicações surpreendentes destes novos materiais.

É necessário ir modificando e actualizando os conceitos e estratégias de ensino e aprendizagem, de modo a proporcionar aos alunos oportunidades de desenvolvimento do pensamento crítico e raciocínio científico, que lhes permita no futuro fazer escolhas informadas, desenvolver a capacidade de relacionar os conteúdos aprendidos com as situações e problemas reais que se lhes deparam no dia-a-dia, e serem indivíduos esclarecidos, responsáveis e activos na construção da Sociedade e Mundo a que pertencem.

A inovação, a actualidade e a revolução científico-tecnológica que se configuram na exploração deste tema, despertam facilmente a atenção e curiosidade dos alunos para o Mundo que os rodeia e para as transformações e avanços que nele se vão realizando. A exploração do tema, além de proporcionar aos alunos conhecimentos que os podem ajudar a compreender e a interagir melhor com o Mundo, também pode contribuir para a literacia científica.

Com a abordagem deste tema, e em complementaridade com os conteúdos do programa, a Química deixa de ser uma ciência isolada, mas em permanente interacção com outras ciências, e tal como o programa preconiza, esta interface da Química com a Biologia e a Medicina, tem vindo a ganhar uma importância crescente, sendo importante despertar este interesse nos alunos.

Foi deixado em aberto, propositadamente, a forma como o tema poderá ser abordado. Tal como o programa em vigor, é deixada uma certa liberdade ao professor, de poder abordar o tema em função das suas limitações, do espaço físico, dos meios químicos e instrumentais ao seu dispor e até dos alunos a quem se destina a informação. No entanto, propõe-se que se utilize uma metodologia que privilegie a pesquisa e discussão, assim como a colaboração entre os alunos, que haja debates e apresentação à comunidade do trabalho feito pelos alunos, sendo considerados momentos de ciência e de trabalho científico dos alunos. Assim se desenvolvem competências comunicativas, capacidade para usar e compreender linguagem científica, registar, ler e argumentar, usando informação científica. Neste sentido, é proposta uma apresentação gráfica animada em formato Power-Point, como forma de abordagem do tema e que ajuda a apresentar experiências e aplicações que de outra forma seria impossível apresentá-las.

As actividades práctico-laboratoriais, são consideradas, por nós, de extrema importância, sobretudo quando centradas numa *questão problema*. Consideramos que as actividades práctico-laboratoriais nesta perspectiva são conduzidas sob a forma de trabalho científico, desenvolvendo a compreensão de procedimentos próprios de questionamento com o intuito de resolver problemas num contexto real. É com o recurso às actividades práctico-laboratoriais que o aluno aplica os conhecimentos adquiridos e verifica na prática, de uma forma motivadora, o interesse do tema abordado e a sua aplicabilidade. Estas actividades permitem o crescimento do aluno desenvolvendo-lhe competências tão importantes e diversificadas como: de conteúdo, epistemológicas, sociais, processuais e comunicativas.

Como nota final, é de realçar a importância que teria a aplicação futura do tema, a uma turma de Química do 12º ano. Essa experiência foi-nos impossível por dificuldades que nos foram alheias.

BIBLIOGRAFIA

Abraham, T. (2008) Inovative Research and Products (iRAP), Inc. Jornal Electrónico: *WW-EAP Newsletter*, **10 (1)**.

Disponível em <http://ndea.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/WW-EAP-Newsletter.html>

[Consultado em 6-4-2009]

Armand, M. (1990). Polymers With Ionic Conductivity. *Advanced Materials*, **2 (6/7)**: 278-286.

Asaka, K. e Oguro, K. (2009). Active Microcatheter and Biomedical Soft Devices Based on IPMC Actuators. Em *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*. Editado por F. Carpi e E. Smela. John Wiley & Sons Ltd. Reino Unido

Ashley, S. (2003). Artificial Muscles. *Scientific American*. Outubro. : 53-59.

Disponível em

http://www.artificialmuscle.com/assets/pdf/SciAm_oct2003.pdf

[Consultado em 10-9-2008]

Audebert, P. e Miomandre, F. (2007). Electrochemistry of Conducting Polymers. *Conjugated Polymers – Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. Vol.I, 3ª edição. Editado por Terje Reynolds. CRC Press, Taylor & Francis Group. USA.

Bamfield, P. (2001). *Chromic Phenomena - The Technological Applications of Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry. Reino Unido

Bamfield, P., e Utchings, M.G., (2010). *Chromic Phenomena - Technological Applications of Colour Chemistry*, 2ª edição. RSC Publishing, Cambridge, p.83.

Bar-Cohen, Y. (2000). *Electroactive Polymers as artificial muscles – Capabilities, Potentials and Challenges. Robotics 2000 and space 2000*. NM, USA, de 28 de Fevereiro a 2 de Março de 2000.

Disponível em www.spaceandrobotics.org

Bar-Cohen, Y. (2001). *Transition of EAP from novelty to practical applications – are we there yet?*. Em *EAPAD, SPIE's 8th Annual International Symposium on Smart Structure and Materials*, 5-8 March

Bar-Cohen, Y. (2002). *Biologically-Inspired Intelligent Robots using EAP as Biomimetic Actuation Materials*.

Disponível em: <http://www.mech.kuleuven.be/ams/events/proceedings/Bar-Cohen-JPL-Biomimetic-Robots.pdf>

[Consultado em 18-12-2008]

Bar-Cohen, Y. (2004). *Electroactive Polymers (EAP)*.

Disponível em: <http://ndea.jpl.nasa.gov>

[Consultado em 18-12-2008]

Bar-Cohen, Y. (2004b). *Electroactive Polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potencial, and challenges*. 2ª edição. Edição SPIE Press. Bellingham.

Bar-Cohen, Y. (2005). *ELECTROACTIVE POLYMERS AS ARTIFICIAL MUSCLES REALITY, POTENTIAL AND CHALLENGES*.

Disponível em:

<http://trs-new.jpl.nasa.gov/dspace/bitstream/2014/37531/1/05-0308.pdf>

[Consultado em 18-12-2008]

Bar-Cohen, Y. (2006). *Biomimetics – Biologically inspired Technologies*. Taylor e Francis Group, LLC. USA.

Bar-Cohen Y. (2009). Electroactive polymers for refreshable Braille displays.
Disponível em: <http://sie.org/x37076.xml?ArticleID=x37076>
[Consultado em 22-12-2009]

Bay, L., West, K., Sommer-Larsen, P., Skaarup, S. e Benslimane, M. (2003). A Conducting Polymer Artificial Muscle With 12% Linear Strain. *Advanced Materials*, **15 (3)**: 310-313.

Beaujuge, P., Ellinger, S. e Reynolds, J. (2008). Spray Processable Green to Highly Transmissive Electrochromics via Chemically Polymerizable Donor-Acceptor Heterocyclic Pentamers. *Advanced Materials*. **20**: 2772-2776.

Berdichevsky, Y. e Lo, Y. (2008). Polypyrrole Nano-and Microsensors and Actuators for Biomedical Applications. Em *Biomaterials Fabrication and Processing*. Editado por P. Chu e X. Liu. CRC Press, Taylor & Francis Group. USA.

Brace, K., Hayden, B., Russell, A. e Owen, J. (2006). A Parallel Optical Screen for the Rapid Combinatorial Electrochromic Analysis of Electrochemical Materials. *Advanced Materials*. **18**: 3253-3257.

Brandell, D. (2008). *EAPs for artificial muscles*
Disponível em: http://www.mkem.uu.se/Forskning/Struktur/Angstrom_Adv_Battery/polymer_simulations/EAPs.shtml Project Group Information

- Cabeza, M. e Anzo, R. (2007). *Estudio Experimental de Generación y Propiedades Físicas de Polímeros Conductores*. Proyecto Final de Carrera. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona. Barcelona.
- Cañadas, J. (2006). *Estúdio de procesos de intercalación en materiales electrocrômicos (α -WO₃, polímeros conductores e viológenos)*. Tesis Doctoral. Universitat Jaume I, Departament de Ciències Experimentals. Castellón de la Plana
- Carpi, F. e Rossi, D. (2008). *Electroactive Polymers as Smart arterials With Intrinsic Actuation Properties: New Funcionalities for Biomaterials*. Em *Biomaterials Fabrication and Processing*. Editado por P. Chu e X. Liu. CRC Press, Taylor & Francis Group. USA
- Chang, R. (2005). *Química*. 8ª Edição, McGraw-Hill. Lisboa
- Chen, A. (2006). *Large Displacement Fast Conducting Polymer Actuator*. Submitted to de Department of Mechanical Engineering of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering. Massachusetts Institute of Techology.
- Cho, S., Kwon W., Choi, S., Kim, P., Park, S., Kim, P., Son, S., Xiao, R., Kim, S. e Lee, S. (2005). *Nanotube-Based Ultrafast Electrochromic Display*. *Advanced Materials*. **17(2)**: 171-175.
- Cho, S., Song, K. e Lee, J. (2007). *Recent Advances in Polypyrrole*. Em *Conjugated Polymers – Theory, Synthesis, Properties, and Charateization*. Vol.I, 3ª edição. Editado por T. Reynolds. CRC Press, Taylor & Francis Group. USA

Díaz, J., Alonso, A. e Mas, M. (2003). Papel de la educación CTS en una alfabetización científica y tecnológica para todas las personas, in *Revista electrónica de Enseñanza de las Ciências*, 2 (2).

Disponível em <http://www.saum.uvigo.es/reec>

[Consultado em 18-12-2007]

Duek, E., Paoli, M. e Mastragostino, M. (1992). An Electrochromic Device Based on Polyaniline and Prussian Blue. *Advanced Materials*. **4(4)**: 287-291.

Duek, E., Paoli, M. e Mastragostino M. (1993). A Solid-State Electrochromic Device Based on Polyaniline, Prussian Blue and an Elastomeric Electrolyte. *Advanced Materials*. **5(9)**: 650-652.

Electrocromismo: Qué es y para qué sirve. (2001). CIDETEC, Centro de Investigación Tecnológica en Electroquímica. Boletim Informativo nº3.

Disponível em:

<http://www.cidetec.es/media/archivos/Boletin%20CIDETEC%203.pdf>.

[Consultado em 20-12-2008]

Europeans, Science and Technology. (2005). *Special Eurobarometer* . European Commission

Ferraris, J. e Guerrero D. (1998). Recent Advances in Hereroaromatic Copolymers. Em *Handbook of Conducting Polymers*. 2ª edição. Editado por T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynold. Marcel Dekker. New York

Freitas, L. (2005). *Mudança Conceptual no Tema “Terra no Espaço” com base na Interdisciplinariedade em Ciências Físicas e Naturais no 3º ciclo*. Tese de Mestrado em Ciências da Educação. Universidade do Minho

- Freund, M. e Deore, B. (2007). *Self-Doped Conducting Polymers*. Wiley. West Sussex.
- George P., LaVan, D., Burdick, J., Chen, C., Liang, E. e Langer R. (2006). Electrically Controlled Drug Delivery from Biotin-Doped Conductive Polypyrrole. *Advanced Materials*. **18**: 577-581.
- Granqvist C. (2002). *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier. Holanda
- Gunbas, G., Durmus, A. e Toppare, L. (2008). Could Green be Greener? Novel Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers: Toward Excellent Neutral Green Materials With Exceptional Transmissive Oxidized States for Completion of RGB Color Space. *Advanced Materials*. **20**: 691-695.
- Ha, S., Yuan, W., Pei, Q., Pelrine, R. e Stanford, S. (2006). Interpenetrating Polymer Networks for High-Performance Electroelastomer Artificial Muscle. *Advanced Materials*. **18**: 887-891
- Han, F., Higuchi, M. e Kurth, D. (2007). Metallo-Supramolecular Polymers Based on Functionalized Bis-terpydines as Novel Electrochromic Materials. *Advanced Materials*. **19**: 3928-3931.
- Hepel, M. (2008). Electrochromic WO₃ films: Nanotechnology Experiments in Instrumental Analysis and Physical Chemistry Laboratories. *Journal of Chemical Education*. **85** (1): 125-127.
- Horton, D. (2009). *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*-Volume 62. Academic Press. U.S.A.

- Inzelt, G., (2008). *Conducting polymers – A new era in Electrochemistry*. Springer. Berlim
- Jager, E. e Carlsson, D. (2007) Electro-active Polymer Microactuators. Em *New Materials for Micro-scale Sensors and Actuators – An Engineering Review. Materials Science and Engineering Reports*. Editado por S. Wilson and C. Bowen. **56 (1-6):** 1-129
- Jager, E., Inganäs, O. e Lundström, I. (2001) Perpendicular Actuation with Individually Controlled Polymer Microactuators. *Advanced Materials*, **13 (1):** 76-79.
- Jang, S., Seshadri, V., Khil, M., Kumar, A., Marquez, M., Maher, P e Sotzing, G. (2005). Welder Electrochromic Conductive Polymer Nanofiber by Electrostatic Spinning. *Advanced Materials*. **17:** 2177-2180
- Kim, K. (2007). Ionic Polymer-Metal Composite as a New Actuator and Transducer. Em *Electroactive Polymers for Robotic Application – Artificial Muscles and Sensors*. Editado por K. Kim e S. T. Tadokoro. Springer, London
- Ko, H., Kang, M., Moon, B. e Lee, H. (2004). Enhancement of Electrochromic Contrast of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) by Incorporating a Pendant Viologen. *Advanced Materials*. **16(19):** 1712-1716.
- Laszlo, P. (2007). On the Self-Image of Chemists, 1950-2000. Em *The Public Image of Chemistry*. Editado por J. Schummer, B. Bensaude-Vicent, B. Tiggelen. World Scientific. New Jersey.

Lee, S., Deshpande, R., Parilla, P., Jones, K., To, B., Mahan, A. e Dillon, A. (2006). Crystalline WO₃ Nanoparticles for Highly Improved Electrochromics Applications. *Advanced Materials*. **18**: 763-766.

Luo, J., Li, X., Hou, Q., Peng, J., Yang, W. e Cao, Y. (2007). High-Efficiency White-Light Emission from a Single Copolymer: Fluorescent Blue, Green, and Red Chromophores on a Conjugated Polymer Backbone. *Advanced Materials*, **19**: 1113-1117

Ma, C., Taya, M. e Xu, C. (2007) *Smart Sunglasses and Goggles Based on Electrochromic Polymers*. Disponível em http://uwnews.org/relatedcontent/2007/March/r_parentID31522_thisID31528.pdf

Magalhães, I. e Vieira, C. (2006). Educação em Ciências para uma articulação Ciência, Tecnologia, Sociedade e Pensamento crítico. Um programa de formação de professores. *Revista Portuguesa de Educação*, 19(2), pp. 85-110
Disponível em <http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/rpe/v19n2/v19n2a05.pdf>

Madden, J. (2007). Polypyrrol Actuators: Properties and Initial Applications. Em *Electroactive Polymers for Robotic Application – Artificial Muscles and Sensors*. Editado por K. Kim e S. T. Tadokoro. Springer, London

Maia, D., Paoli, M., Alves, O., Zarbin, A. e Neves, S. (2000) Síntese de Polímeros Condutores em Matrices Sólidas Hospedeiras. *Química Nova*, **23** (2): 204-215

Marmon, J. e Lisensky, G. (1998) Electrochromic Prussian Blue Thin Films, adaptado de Electrochemical Behavior of Electrodeposited Prussian Blues Film on ITO Electrodes. *Journal of Chemical Education*, **75**: 881-884.

- Martins, I. (2002). Problemas e perspectivas sobre a integração CTS no sistema português. *Revista electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 1(1). Disponível em <http://www.saum.uvigo.es/reec/volumenes/volumen1/Numero1/Art2.pdf> [Consultado em 20-12-2007]
- Martins, I., Costa, J., Lopes, J., Simões, M., Claro, P. e Simões, T. (2004). *Programa de Química-12º ano*, Ministério de Educação. Direcção Geral de Inovação e de Desenvolvimento Curricular
- Martins, J. *Polímeros Especiais* (aula 5). Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho Disponível em: http://www.dep.uminho.pt/jam/index_files/Teaching.htm [Consultado em 20-12-2008]
- Masterton, W.L. e Hurley, C.N. (2009). *Chemistry– Principles and Reactions*. 6ª edição. Brooks/Cole Cengage Learning. p. 92
- Mirfakhrai, T., Madden, J. e Baughman, R. (2007). Polymer artificial muscles. *Materials today*. **10(4)** : 30-38.
- Miyata, M. (2007). *Síntese caracterização de eléctrodos modificados por nanopartículas, visando materiais electrocrómicos de alto desempenho*. Tese de Doutoramento para obtenção do título de Doutor em Química. Universidade de S. Paulo. Brasil
- Möller, M., Aaftei, S., Corr, D., Ryan, M. e Walder, (2004). Switchable Electrochromics Images Based on a Combined Top-Down Bottom-Up Approach. *Advanced Materials*. **16**: 1558-1562.

- Monk, P., Mortimer, R. e Rosseinsky, D. (1995). *Electrochromism – Fundamentals and Application*. VCH. Weinheim, Federal Republic of Germany.
- Monk, P., Mortimer, R. e Rosseinsky, D. (2007). *Electrochromism and Electrochromic Devices*. Cambridge University Press. New York
- Oliveira, S. e Torresi, R. (2000) Uma visão das tendências e Perspectivas em Electrochromismo: A Busca de Novos Materiais e Desenhos Mais Simples. *Química Nova*, **23(1)**: 79-87.
- Osborne, J. (2003) Attitudes towards science: a review of the literature and its implications. *International Journal of Science Education*, **25(9)**: 1049-1079
Disponível em <http://www.tandf.co.uk/journals>
- Otero, T. e Sansiñena, J. (1996). Artificial muscles based on conducting polymers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **38**: 411-414
- Otero, T. e Sansiñena, J. (1998). Soft and Wet Conducting Polymers for Artificial Muscles. *Advanced Materials*. **10(6)**: 491-494.
- Otero, T. e Grande, H. (1998b). Electrochemomechanical Devices: Artificial Muscles Based on Conducting Polymers. Em *Handbook of Conducting Polymers*. 2ª edição. Editado por T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynold. Marcel Dekker. New York
- Otero, T. e Cortés, M. (2003). Artificial Muscles with Tactile Sensitivity. *Advanced Materials*, **15(3)**: 279-282.

- Otero, T. (2007). Artificial Muscles. Em *Conjugated Polymers – Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. Vol.II, 3ª edição. Editado por T. Skotheim e J. Reynolds. CRC Press, Taylor & Francis Group. USA.
- Otero, T. (2008). Artificial Muscles, Sensing and Multifunctionality. Em *Intelligent Materials*. Editado por M. Shahinpoor, H. Schneider. Cap. 6., RSC Publishing, Cambridge
- Paoli, M. e Gazotti, W.(2000). Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic devices: A Combination with a Future. *J. Braz. Chem. Soc.* **13(4)**: 410-424.
- Parulkar, W. (2005). *Electromechanical Characterization of Poly(dimethylsiloxane) based Electroactive Polymer*. A siddertation submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Engineering. Virginia Commonwealth University.
- Perepichka, I., Perepichka, D., Meng, H. e Wudl, F. (2005). Light-Emitting Polythiophenes. *Advanced Materials*. **17**: 2281-2305.
- Projecto Faraday (2003). Funcionamento dos músculos. Departamento de Física , Faculdade de Ciências, Universidade do Porto. Disponível em <http://faraday.fc.up.pt/Faraday/Recursos/webfisica/artigos/musculos.pdf>
w
[Consultado em 10-08-2009]
- Rios,E. e Solbes, J. (2007). Las Relaciones CTSA en la enseñanza de la tecnología y las ciencias: una propuesta com resultados. *Revista electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 6 (1). Disponível em http://www.saum.uvigo.es/reec/volumenes/volumen6/ART3_Vol6_N1.pdf
[Consultado em 18-12-2007]

Salvadego, W. (2007). *A Actividade experimental no ensino da química: uma relação com o saber profissional do professor da Escola Média*. Tese de Mestrado em Ensino de Ciências e Educação Matemática. Universidade Estadual de Londrina, Brasil.

Samatham, R., Kim, K., Dogruer, D., Choi, H., Konyo, M., Madden, J., Nakabo, Y., Nam, J., Su, J., Tadokoro, S., Yim, W. e Yamakita, M. (2007). Active Polymers: Na Overview. Em *Electroactive Polymers for Robotic Application – Artificial Muscles and Sensors*. Editado por K. Kim e S. T. Tadokoro. Springer, London

Shahinpoor, M., Kim, K. e Mojarrad, M. (2007). *Artificial Muscles – Applications of Advanced Polymeric Nanocomposites*. Taylor e Francis Group, LLC. USA.

Shahinpoor, M. e Schneider, H. (2008) *Intelligent Materials*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.

Shastri, V. e Pishko, M. (1998). Biomedical Application of Electroactive Polymers. Em *Electrical and Optical Polymer Systems*. Editado por Donald Wise. CRC Press. USA

Smela, E. (2003). Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications. *Advanced Materials*. **15(6)**: 481-494.

Sonmez, G., Sonmez, H., Shen, C. e Wudl, F. (2004). Red, Green and Blue Colors in Polymeric Electrochromics. *Advanced Materials*. **16(21)**: 1905-1908.

Sonmez, G., (2005). Polymeric electrochromics. ChemComm.

Disponível em: <http://www.rsc.org/chemcomm>

[Consultado em 20-2-2008]

Sonmez, G. e Sonmez, H. (2006). Polymeric electrochromics for data storage. *Journal of Materials Chemistry*. **16**: 2473–2477.

Disponível em: www.rsc.org/materials

[Consultado em 20-2-2008]

Soussan, G. (2003). Como ensinar as Ciências Experimentais – Didáctica e Formação. Edições UNESCO. Brasil.

Ueno, K., Matsubara, K., Watanabe, M. e Takeoka, Y. (2007). An Electro- and Thermochromic Hydrogel as a Full-Color Indicator. *Advanced Materials*. **19**: 2807-2812.

Ventura, Mello. *Recensão*. INUAF STUDIA, 1 (1)

Disponível em

http://cie.fc.ul.pt/membros/edusantos/fich1/desafiospedagogicos_recensao.doc

[Consultado em 20-12-2007]

Vieira, C. e Vieira, R. (2006). Produção e Validação de Actividades de Laboratório Promotoras do Pensamento Crítico dos Alunos. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgacion de las Ciências*, 3 (3) pp.452-466.

Disponível em <http://www.apac-eureka.org/revista>

Wallace, G. e Kane-Maguire, L. (2002). Manipulating and Monitoring Biomolecular Interactions with Conducting Electroactive Polymers. *Advanced Materials*. **14(13-14)**: 953-960.

Wallace, G., Spinks, G., Maguire, L. e Teasdale P. (2009). *Conductive Electroactive Polymers – Intelligent Materials Systems*. 3ª edição, Taylor e Francis Group, LLC. USA.

- Wilson, S. e Bowen, C. (2007). New Materials for Micro-scale Sensors and actuators – na Engineering Review. Publicado em *Science and Engineering Reports*, **56(1-6)**: 1-129.
- Yao, J., Chen, P. e Fujishima, A. (1996). Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **406**: 223-226
- Yuan, W., Hu, L., Yu, Z., Lam, T., Bigs, J., Ha, S., Xi, D., Chen, B., Senesky, M., Grüner, G. e Pei, Q. (2008). Fault-Tolerant Dielectric Elastomer Actuators using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Materials*. **20**: 621-625
- Zoppi R. e Paoli, M. (1993). Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas actuais. *Química Nova*. **16(6)**: 560-569
- Zubay, G.L., Parson, W.W. e Vance, D.E.. (1995). *Principles of Biochemistry*. Wm. C. Brown Publishers. Dubuque.

**Endereços electrónicos consultados
(activos em Janeiro de 2010)**

<http://cidetec.es/media/archivos/Boletin%20CIDETEC%203.pdf>
<http://eap.jpl.nasa.gov/>
<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-p02-elact-pol.htm>
<http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/Chromism.pdf>
<http://innovationguy.com>
http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/respostas/polim_cond.htm
<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/aa-hp.htm>
<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/EAP-video/gripper-s.mov>
<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/WW-EAP-Newsletter.html>
<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/nasa-nde/nde-aa-l/clipping/Scientific-Ameican-article-Oct-03.pdf>
<http://ndeaa.jpl.nasa.gov/ndeaa-pub/SPIE-2002/SPIE-02-EAP-4695-02-challenges.pdf>
<http://polimeros.no.sapo.pt/poconduct.htm>
<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>
<http://spie.org/x37076.xml?ArticleID=x37076>
<http://translate.google.pt/translate?hl=pt-PT&sl=en&u=http://www.micromuscle.com/technology/&sa=X&oi=translate&resnum=10&ct=result&prev=/search%3Fq%3Delectroactive%2Bpolymers%26hl%3Dpt-PT%26sa%3DX>
<http://unit.aist.go.jp/mrisus/cie/group-e/ecttg-e/ecttg-e.html>
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=885>
http://www.btinternet.com/~a.jackson/echrom_v.htm
http://www.ceramicindustry.com/CDA/Articles/Glass/BNP_GUID_9-5-2006_A_1000000000000110392
http://www.dep.uminho.pt/jam/index_files/Teaching.htm
http://www.electronics.ca/reports/materials_polymers/actuators.html

<http://www.hhmi.org/news/2004nobel.html>

<http://www.kentoptronics.com/switchable.html>

http://www.lx.it.pt/~alcacer/Tutorial_1.pdf

<http://www.micromuscle.com/technology/micromuscle/>

<http://www.moonwatch.com/article.html>

<http://www.mse.ntu.edu.sg/homepages/ma/group-ss.html>

<http://www.physorg.com/news89369874.html>

<http://www.pucp.edu.pe/congreso/cibim8/pdf/15/15-42.pdf>

[http://www.sc.ehu.es/gpwebem/PRINCIPAL/INDICE/INVESTIGACION/ELECTR
OCROMISMO/ECaplicaciones.htm](http://www.sc.ehu.es/gpwebem/PRINCIPAL/INDICE/INVESTIGACION/ELECTR
OCROMISMO/ECaplicaciones.htm)

<http://www.sciencealert.cpm.au/opinions/20081707-17666.html>

<http://www.youtube.com/watch?v=FLUnxSVnKQ>

<http://www.youtube.com/watch?v=evhsRxLEzD8>

<http://www.youtube.com/watch?v=EiQV1ilPIdY&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=6Hd5oMslbHg>

<http://www.youtube.com/watch?v=MVn8kOfEC1o>

<http://www.youtube.com/watch?v=z9U9tFI3z4M>

ANEXOS

Anexo 1
Protocolo experimental A.L. 3.7.

ACTIVIDADE LABORATORIAL – AL 3.7

Preparação laboratorial de materiais electrocrómicos e observação das suas propriedades electrocrómicas (Azul da Prússia, Óxido de Tungsténio e Polipirrol).

PROBLEMA

Como se pode sintetizar um material electrocrómico e observar as suas propriedades?

Objecto de ensino

- Materiais electrocrómicos
- Síntese electroquímica de um material electrocrómico
- Variação das propriedades ópticas de um material electrocrómico

Objectivos de aprendizagem

- Aplicar procedimentos adequados para sintetizar, por via electroquímica, um material electrocrómico
- Explicar a função do contra eléctrodo
- Identificar a face condutora do eléctrodo de vidro revestida com óxido de estanho-índio (*ITO*)
- Explicar a variação de cor no material electrocrómico
- Associar aplicações a materiais electrocrómicos, em função da variação das propriedades do material

Informação

Os materiais electrocrómicos são materiais cromogénicos e são conhecidos pela sua capacidade de mudar as suas propriedades ópticas, como resposta a uma mudança das condições eléctricas do meio. Entre estas condições inclui-se, a aplicação de um potencial eléctrico ou de uma corrente eléctrica, capaz de alterar o estado de oxidação do material. Nos casos em que os materiais apresentam mais de dois estados redox e de colorações diferentes, estes são denominados de polielectrocrómicos (Miyata, 2007). Os materiais electrocrómicos não devem ser confundidos com outros materiais cromogénicos, tais como os fotocrómicos, termocrómicos, barocrómicos, ionocrómicos e solvatocrómicos (Bamfield, 2001), em que a cor dos materiais é alterada, em resposta a um estímulo diferente do eléctrico.

AL 3.7

Na maior parte das aplicações destes materiais, os quais aparecem integrados nos chamados dispositivos electrocrómicos (célula electroquímica, constituída por: um eléctrodo principal, onde ocorre o fenómeno redox fundamental; pelo menos um contra-eléctrodo, que completa o circuito eléctrico e onde ocorrem os fenómenos redox secundários; por um condutor iónico), o respectivo material electrocrómero é estimulado electricamente no eléctrodo principal. Este é normalmente transparente à radiação e feito de vidros recobertos com uma fina camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou com flúor (FTO) (Miyata, 2007).

Dependendo do tipo de material e da aplicação do dispositivo electrocrómico, o electrocrómero pode estar numa forma solúvel, em solução, ou numa forma insolúvel (filme sólido) depositada no eléctrodo transparente. Num primeiro grupo, o produto da reacção redox de electrocrómeros solúveis, mantém-se dissolvido em solução; num segundo grupo, o produto da reacção redox de electrocrómeros solúveis é insolúvel, formando uma película muito fina sobre o eléctrodo; e num terceiro grupo, o produto da reacção redox de electrocrómeros insolúveis é também insolúvel. O primeiro grupo é por exemplo utilizado, em espelhos retrovisores anti-encadeamento de automóveis. O segundo grupo, em superfícies espelhadas de maior dimensão e o terceiro grupo, em janelas inteligentes.

Na actividade laboratorial que aqui se propõe sobre os materiais electrocrómicos, é sugerida a realização do seguinte conjunto de experiências:

3.7.1 – Electrocromismo do Azul da Prússia

3.7.2 – Electrocromismo do Óxido de Tungsténio

3.7.3 – Electrocromismo do Polipirrol

SEGURANÇA



APARELHAGEM

- Fonte de tensão
- Multímetro
- Cronómetro

AL 3.7

- placa de agitação magnética (facultativo)

A 3.7.1 Electrochromismo do Azul da Prússia

MATERIAL

- pilha de 1,5 V (ou Fonte de tensão)
- interruptor
- cabos eléctricos e pinças metálicas (crocodilos)
- 2 copos de vidro de 50 mL
- 1 pipeta marcada de 5 mL
- 2 pipetas marcadas de 10 mL
- pompete
- vareta de vidro
- vareta de grafite (mina de lapiseira)
- magnete
- lamela de vidro revestida com filme condutor de óxido de estanho-índio (*ITO*)

REAGENTES E SOLUÇÕES

- Solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Transferir 0,2 mL de ácido clorídrico comercial 37% em massa e $d = 1,19$, para um balão volumétrico de 50 mL que contém cerca de 25 mL de água bidestilada; Homogeneizar e perfazer com água bidestilada, até à marca; Identificar o balão).
- Solução aquosa de ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 0,05 M (Pesar rigorosamente cerca de 0,8231 g do sal e dissolver para um volume final de 50 mL; Identificar o balão volumétrico de 50 mL).
- Solução aquosa de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,05 M (Pesar rigorosamente cerca de 0,6758 g do sal e dissolver para um volume final de 50 mL; Adicionar 1-2 gotas de HCl comercial, antes de perfazer até à marca do balão; Identificar o balão volumétrico de 50 mL).
- Solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) 1 M pH ~ 2 (Pesar cerca de 7,46 g do sal e dissolver para um volume final de 100 mL; Adicionar 2-3 gotas de HCl comercial, antes de perfazer até à marca do balão; Identificar o balão volumétrico de 100 mL).

AL 3.7

- Solução de amónia comercial (25% em massa, $d = 0,682$).
- Acetona

PROCEDIMENTO

Preparação do eléctrodo de trabalho e montagem do circuito eléctrico

1. Identificar a face condutora da lamela de vidro revestida com óxido de estanho-índio (*ITO*), medindo a resistência eléctrica de cada face com um multímetro. A face condutora será aquela que apresenta uma resistência eléctrica (ohm) inferior.
2. Fixar uma pinça metálica a um dos lados da lamela, utilizando uma ponta de apenas 5 mm.
3. Lavar a área da lamela, livre da pinça, com acetona. Deixar secar, lavando de seguida com água bidestilada. Secar depois com um papel fino.
4. Montar o circuito eléctrico esquematizado na Fig. 1, tendo o cuidado de virar a face condutora da lamela de vidro revestida com *ITO* (eléctrodo de *ITO*) para o eléctrodo de grafite. Notar que o terminal negativo da fonte de tensão (ou pilha de 1,5 V) deverá ser ligado ao eléctrodo de *ITO*, enquanto o eléctrodo de grafite deverá ser ligado ao terminal positivo da mesma fonte. Nesta fase pode manter-se a fonte de tensão desligada.

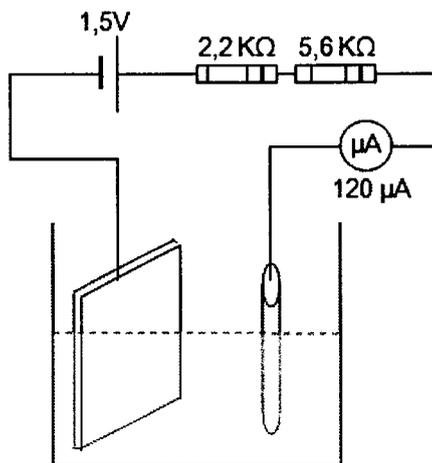


Figura 1. Esquema da montagem, a utilizar na electrodeposição catódica do azul da Prússia.

AL 3.7

Electrodeposição do Azul da Prússia no eléctrodo de ITO

1. Transferir 5 mL da solução de HCl $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ para um copo de vidro de 50 mL. Adicionar a esta solução, 10 mL de solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.
2. Homogeneizar e adicionar de seguida 10 mL de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Homogeneizar novamente. (Esta solução deve ser preparada e usada imediatamente).
3. Colocar o copo de vidro, com a solução preparada no ponto anterior, sobre uma placa de agitação magnética. Introduzir um ímã no copo. Agitar a solução.
4. Imergir o eléctrodo de ITO e o eléctrodo de grafite, do circuito eléctrico anteriormente montado (Fig. 1), na solução em agitação. Evitar o contacto das pinças metálicas, de ambos os eléctrodos, com a solução. (Nota: Tendo em conta que a lamela de vidro condutor de ITO possui uma secção quadrada de 2,5 cm x 2,5 cm, a imersão vertical de 1,5 cm corresponderá a uma área de eléctrodo paralelepédica de $3,75 \text{ cm}^2$).
5. Ligar a fonte de tensão ou a pilha de 1,5 V ao circuito. Manter a electrólise durante 3-5 minutos. Observar e registar o que acontece na superfície do eléctrodo de ITO. Desligar a fonte de tensão, após os 3-5 minutos.
6. Retirar os eléctrodos da solução. Lavar os eléctrodos com água bidestilada, secando-os de seguida.

Electrocromismo do Azul da Prússia

1. Transferir 25 mL da solução de KCl $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pH ≈ 2 para um copo de vidro de 50 mL.
2. Introduzir o eléctrodo de ITO e o eléctrodo de grafite, ligados a fios condutores através das respectivas pinças metálicas, na solução anterior. Ter o cuidado de manter as pinças metálicas de ambos os eléctrodos, acima da solução de KCl.
3. Montar o circuito eléctrico, esquematizado na Fig. 2. Ligar o eléctrodo de ITO ao terminal negativo do milivoltímetro e o eléctrodo de grafite, ao terminal positivo deste.

AL 3.7

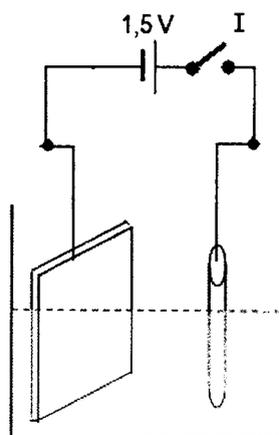


Figura 2. Esquema da montagem, a utilizar na observação das propriedades electrocrómicas do azul da Prússia.

4. Ligar o interruptor I, mantendo a d.d.p. aplicada entre os eléctrodos, até observar uma mudança de cor na superfície do eléctrodo de *ITO*. Registrar as observações.
5. Desligar o interruptor I. Observar a superfície do eléctrodo de *ITO* e registar.
6. Repetir os pontos 4 e 5, pelo menos mais duas vezes.
7. Ligar os eléctrodos à fonte de tensão, invertendo a polaridade dos mesmos (Ligar o eléctrodo de *ITO* ao terminal positivo e o eléctrodo de grafite ao terminal negativo). Ligar o interruptor I, mantendo a d.d.p. aplicada entre os eléctrodos, até observar uma mudança de cor na superfície do eléctrodo de *ITO*. Registrar as observações.
8. Desligar o interruptor I. Observar a superfície do eléctrodo de *ITO* e registar.
9. Repetir os pontos 7 e 8, pelo menos mais duas vezes.
10. Depois de dar por terminada a experiência, passar o eléctrodo de *ITO* por água destilada e de seguida, por um pouco de solução de amónia concentrada, de modo a dissolver o sal da Prússia e a recuperar o eléctrodo. Repetir o procedimento as vezes que julgar necessário.

B 3.7.2 Electrocromismo do Óxido de Tungsténio

MATERIAL

- 2 pilhas de 1,5 V (ou Fonte de tensão)
- cabos eléctricos e pinças metálicas (crocodilos)

AL 3.7

- 2 copos de vidro de 50 mL
- 2 pipetas marcadas de 25 mL
- pompete
- espátula
- vareta de vidro
- vareta de grafite (mina de lapiseira)
- magnete
- lamela de vidro revestida com filme condutor de óxido de estanho-índio (*ITO*)

REAGENTES E SOLUÇÕES

- Ácido oxálico
- Solução aquosa de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Pesar rigorosamente cerca de 16,4925 g do sal e dissolver para um volume final de 100 mL; Identificar o balão volumétrico de 100 mL).
- Solução de ácido sulfúrico $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

PROCEDIMENTO

Preparação do eléctrodo de trabalho e montagem do circuito eléctrico

1. Identificar a face condutora da lamela de vidro revestida com óxido de estanho-índio (*ITO*), medindo a resistência eléctrica de cada face com um multímetro. A face condutora será aquela que apresenta uma resistência eléctrica (ohm) inferior.
2. Fixar uma pinça metálica a um dos lados da lamela, utilizando uma ponta de apenas 5 mm.
3. Lavar a área da lamela, livre da pinça, com acetona. Deixar secar, lavando de seguida com água bidestilada. Secar depois com um papel fino.
4. Montar um circuito eléctrico idêntico ao esquematizado na Fig. 2 (utilizar duas pilhas de 1,5 V ou uma de 9 V), tendo o cuidado de virar a face condutora da lamela de vidro revestida com *ITO* (eléctrodo de *ITO*) para o eléctrodo de grafite. Notar que o terminal negativo da fonte de tensão (ou pilha) deverá ser ligado ao eléctrodo de *ITO*, enquanto o eléctrodo de grafite deverá ser ligado ao terminal positivo da mesma fonte. Nesta fase pode manter-se o interruptor desligado.

AL 3.7

Electrodeposição do WO_3 no eléctrodo de ITO

1. Transferir 25 mL da solução de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para um copo de vidro de 50 mL. Adicionar a esta solução, alguns miligramas de ácido oxálico, de modo a ajustar o pH para o intervalo 1 – 8 (p.e., pH 6). Homogeneizar.
2. Colocar o copo de vidro, com a solução preparada no ponto anterior, sobre uma placa de agitação magnética. Introduzir um ímã no copo. Agitar a solução.
3. Imergir o eléctrodo de ITO e o eléctrodo de grafite, do circuito eléctrico anteriormente montado, na solução em agitação. Evitar o contacto das pinças metálicas, de ambos os eléctrodos, com a solução. (Nota: Tendo em conta que a lamela de vidro condutor de ITO possui uma secção quadrada de 2,5 cm x 2,5 cm, a imersão vertical de 1,5 cm corresponderá a uma área de eléctrodo paralelepípedica de $3,75 \text{ cm}^2$).
4. Ligar o interruptor. Manter a electrólise durante 5 minutos. Observar e registar o que acontece na superfície do eléctrodo de ITO. Desligar a fonte de tensão, após os 5 minutos.
5. Retirar os eléctrodos da solução. Lavar os eléctrodos com água bidestilada, secando-os de seguida.

Electrocromismo do WO_3

1. Transferir 25 mL da solução de ácido sulfúrico $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para um copo de vidro de 50 mL.
2. Introduzir o eléctrodo de ITO e o eléctrodo de grafite, ligados a fios condutores através das respectivas pinças metálicas, na solução anterior. Ter o cuidado de manter, as pinças metálicas de ambos os eléctrodos, acima da solução de H_2SO_4 .
3. Montar um circuito eléctrico, idêntico ao esquematizado na Fig. 2. Ligar o eléctrodo de ITO ao terminal negativo do milivoltímetro e o eléctrodo de grafite, ao terminal positivo deste. Ligar o interruptor, mantendo a d.d.p. aplicada entre os eléctrodos (3 a 9 V), até observar uma mudança de cor na superfície do eléctrodo de ITO. Registar as observações.
4. Desligar o interruptor. Observar a superfície do eléctrodo de ITO e registar.
5. Repetir os pontos 4 e 5, pelo menos mais duas vezes.
6. Ligar os eléctrodos à fonte de tensão, invertendo a polaridade dos mesmos (Ligar o eléctrodo de ITO ao terminal positivo e o eléctrodo de grafite ao terminal negativo).

AL 3.7

Ligar o interruptor, mantendo a d.d.p. aplicada entre os eléctrodos, até observar uma mudança de cor na superfície do eléctrodo de *ITO*. Registrar as observações.

7. Desligar o interruptor. Observar a superfície do eléctrodo de *ITO* e registar.
8. Repetir os pontos 6 e 7, pelo menos mais duas vezes.
9. Depois de dar por terminada a experiência, passar o eléctrodo de *ITO* por água destilada. Guarde-o para outras experiências.

C 3.7.3 Electrochromismo do Polipirrol

MATERIAL

- pilha de 9 V (ou Fonte de tensão)
- cabos eléctricos e pinças metálicas (crocodilos)
- 2 copos de vidro de 50 mL
- 2 pipetas marcadas de 25 mL
- vareta de vidro
- vareta de grafite (mina de lapiseira)

- fita plástica com face autocolante
- magnete
- fios e chapas de aço inoxidável

REAGENTES E SOLUÇÕES

- Solução aquosa de perclorato de lítio (LiClO_4) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Pesar cerca de 5,32 g do sal e dissolver para um volume final de 50 mL; Identificar o balão volumétrico de 50 mL).
- Solução $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pirrol + $0,1 \text{ M LiClO}_4$ em acetonitrilo (Pesar cerca de 0, 5320 g de LiClO_4 num copo de vidro de 25 mL; Adicionar 10-15 mL de acetonitrilo e agitar

AL 3.7

até dissolver; Adicionar 0.7 mL de pirrol ($d = 0.967$) e homogeneizar. Transferir quantitativamente a solução do copo, para um balão volumétrico de 50 mL, utilizando as sucessivas alíquotas de lavagem; Perfazer até à marca com acetonitrilo; Identificar o balão volumétrico de 50 mL).

- Acetonitrilo.

PROCEDIMENTO

Preparação do eléctrodo de trabalho e montagem do circuito eléctrico

1. Lavar os eléctrodos de aço *inoxidável* (eléctrodo de trabalho (T) e auxiliar (A)) com solução de H_2SO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e com água bidestilada. Deixar secar. Passar por acetona e deixar secar. Montar um circuito eléctrico idêntico ao esquematizado na Fig. 2, sem interruptor e utilizando como fonte de alimentação, uma pilha de 4,5 V. Nesta fase pode manter-se a fonte desligada. (Nota: O eléctrodo de trabalho pode ser um simples fio ou uma pequena chapa de aço inoxidável).

Electropolimerização e electrocromismo do Pirrol

1. Transferir 25 mL da solução $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pirrol + $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiClO_4 em acetonitrilo para um copo de vidro de 50 mL. (Esta solução deve ser preparada e usada imediatamente).
2. Imergir os eléctrodos que fazem parte do circuito montado, na solução anterior.
3. Ligar o terminal positivo da pilha de 4,5 V ao eléctrodo de trabalho e o terminal negativo da mesma pilha ao eléctrodo auxiliar. Manter a ligação durante 5 s, invertendo de seguida a polaridade dos eléctrodos, durante 2 s. Repetir este procedimento mais quatro vezes. Desligar os eléctrodos da pilha. Observar o que acontece durante os cinco ciclos de polarização e registar.

Anexo 2
Protocolo experimental A.L. 3.8.

ACTIVIDADE LABORATORIAL – AL 3.8

Síntese do polipirrol e observação das suas propriedades electroquímico-mecânicas

PROBLEMA

Como se pode sintetizar electroquimicamente o polipirrol e observar as suas propriedades electroquímico-mecânicas?

Como é que o polipirrol pode funcionar como um músculo artificial electroquímico?

Objecto de ensino

- Polipirrol
- Síntese do polipirrol por via electroquímica
- Variação das propriedades electroquímico-mecânicas do polipirrol

Objectivos de aprendizagem

- Aplicar procedimentos adequados para sintetizar o polipirrol por via electroquímica
- Explicar a função do contra eléctrodo
- Explicar como é que o polipirrol pode funcionar como um músculo artificial electroquímico
- Testar, de forma adequada, as propriedades electroquímico-mecânicas do polipirrol
- Associar aplicações a materiais mecaelectroquímicos em função das propriedades do material

Informação

Quando se tenta mimetizar artificialmente músculos naturais, compreende-se naturalmente a importância de se considerarem sistemas que são constituídos por cadeias poliméricas condutoras e que ao mesmo tempo possam ser actuados por impulsos eléctricos. Alguns dispositivos pioneiros foram construídos na década de 1950, através de filmes de géis poliméricos imersos em soluções aquosas.

Materiais poliméricos que podem ser estimulados, de modo a mudarem de forma e tamanho são conhecidos há anos. A activação de tais polímeros pode ser eléctrica, química, pneumática, óptica e magnética. A activação eléctrica constitui um

AL 3.8

dos meios de estimulação mais atraentes, no que diz respeito à produção de deformação elástica em polímeros (Bar-Cohen, 2006).

Os músculos artificiais electroquímicos podem ser estruturas formadas por uma monocamada ou bicamada. Neste processo ocorrem processos de oxidação e de redução, em que há absorção ou expulsão de iões. A construção de um dispositivo mecaelectroquímico exige que estas alterações conformacionais se traduzam em movimentos macroscópicos.

Ao longo do ciclo completo de oxidação a extremidade livre da bicamada, descreve um movimento angular em relação à posição vertical. Durante a oxidação, a expansão do material policonjugado empurra a camada flexível não condutora para a parte côncava da curva. Durante a redução, a extremidade livre recupera a posição vertical original, descrevendo o movimento no sentido contrário. Assim, o encolhimento do polímero condutor promove a contracção da camada não condutora (Otero et al., 1998b).

SEGURANÇA



APARELHAGEM

- fonte de tensão
- multímetro
- Cronómetro
- placa de agitação magnética

MATERIAL

- pilha de 9 V (ou Fonte de tensão)

AL 3.8

- cabos eléctricos e pinças metálicas (crocodilos)
- 2 copos de vidro de 50 mL
- 2 pipetas marcadas de 25 mL
- vareta de vidro
- vareta de grafite (mina de lapiseira)
- fita plástica com face autocolante
- magnete
- fios e chapas de aço inoxidável

REAGENTES E SOLUÇÕES

- Solução aquosa de perclorato de lítio (LiClO_4) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Pesar cerca de 5,32 g do sal e dissolver para um volume final de 50 mL; Identificar o balão volumétrico de 50 mL).
- Solução $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pirrol + $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiClO_4 em acetonitrilo (Pesar cerca de 0,5320 g de LiClO_4 num copo de vidro de 25 mL; Adicionar 10-15 mL de acetonitrilo e agitar até dissolver; Adicionar 0,7 mL de pirrol ($d = 0,967$) e homogeneizar. Transferir quantitativamente a solução do copo, para um balão volumétrico de 50 mL, utilizando as sucessivas alíquotas de lavagem; Perfazer até à marca com acetonitrilo; Identificar o balão volumétrico de 50 mL).
- Acetonitrilo.

PROCEDIMENTO

Preparação do eléctrodo de trabalho e montagem do circuito eléctrico

1. Lavar os eléctrodos de *aço inoxidável* (eléctrodo de trabalho (T) e auxiliar (A)) com solução de H_2SO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e com água bidestilada. Deixar secar. Passar por acetona e deixar secar. Montar o circuito eléctrico esquematizado na Fig. 1, utilizando como fonte de alimentação, uma pilha de 4,5 V. Nesta fase pode manter-se a fonte de alimentação desligada. (Nota: O eléctrodo de trabalho deve ser uma chapa de aço inoxidável com uma área de 5 cm^2).

AL 3.8

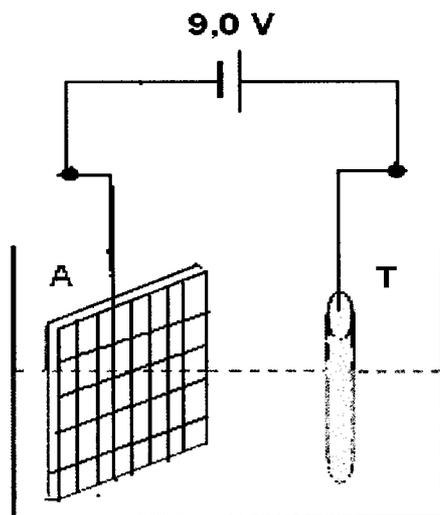


Figura 1 – Esquema do circuito eléctrico para electrodeposição anódica do polipirrol (no eléctrodo T).

Electropolimerização do Pirrol no eléctrodo de trabalho de aço inoxidável

1. Transferir 25 mL da solução $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pirrol + $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiClO_4 em acetonitrilo para um copo de vidro de 50 mL. (Esta solução deve ser preparada e usada imediatamente).
2. Imergir todos os eléctrodos, que fazem parte do circuito esquematizado na Fig. 1, na solução anterior.
3. Ligar o terminal positivo da pilha de 9 V ao eléctrodo de trabalho e o terminal negativo da mesma pilha ao eléctrodo auxiliar. Manter a ligação durante 25 s, invertendo de seguida a polaridade dos eléctrodos, durante 5 s. Repetir este procedimento durante 15 minutos.
4. Desligar os eléctrodos da pilha de 9 V, ligando-os de seguida a uma fonte de alimentação de 1,5 V (O eléctrodo T deverá ser ligado ao terminal positivo e o eléctrodo A, ao terminal negativo da fonte). Manter as ligações durante 5 minutos, e depois desligar.
5. Retirar os eléctrodos da solução. Lavar todos os eléctrodos com acetonitrilo e deixar secar.
6. Juntar a face autocolante da fita plástica, ao filme de polipirrol formado no eléctrodo T. Separar a fita plástica, com o filme de polipirrol colado, do eléctrodo.
7. Estabelecer um contacto metálico com o filme de polipirrol da fita plástica.

AL 3.8

Electroquímico-mecânica do Polipirrol

1. Montar o circuito eléctrico esquematizado na Fig. 1, tendo o cuidado de virar a face da fita plástica com o filme de polipirrol para o eléctrodo auxiliar de *aço inoxidável*. Notar que o terminal positivo da fonte de alimentação (ou pilha de 9 V) deverá ser ligado ao eléctrodo de polipirrol, enquanto o eléctrodo auxiliar deverá ser ligado ao terminal negativo da mesma fonte. Nesta fase pode manter-se a fonte de tensão desligada.
2. Transferir 25 mL da solução de LiClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para um copo de vidro de 50 mL.
3. Imergir o eléctrodo de polipirrol e o eléctrodo auxiliar, na solução anterior. Evitar o contacto das pinças metálicas, de ambos os eléctrodos, com a solução.
4. Ligar a fonte de alimentação ao circuito, durante alguns segundos. Observar e registar o que acontece ao eléctrodo de polipirrol. Desligar a fonte de alimentação.
5. Inverter a polaridade dos eléctrodos, mantendo-os ligados à fonte de tensão durante alguns segundos.
6. Repetir os pontos 4 e 5, duas vezes.

Anexo 3
Proposta de um Power Point

MATERIAIS ELECTROCRÓMICOS E MATERIAIS MECAELECTROQUÍMICOS

O que são e aplicações

12º ano

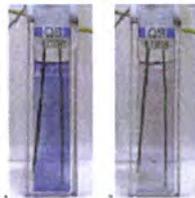
2009/2010

Maria José Romão

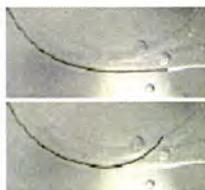
O que são?

Electrocrómicos

Materiais inorgânicos
Por ex: óxidos metálicos



Materiais organometálicos e orgânicos
Por ex: polímeros condutores e viologéneos



Mecaelectroquímicos

Músculos artificiais
Por ex: polímeros condutores, IPMC e Géis



Evolução histórica

Os primeiros trabalhos a descreverem a síntese de um polímero condutor foram publicados no século XIX, cerca de 1862 (Monk, *et al.*, 2007). Nessa altura a "anilina negra" foi obtida por oxidação da anilina, não tendo sido estabelecidas, contudo, as suas propriedades electrónicas (Freund *et al.*, 2007).

No ano 1880, Roentgen parece ter sido o primeiro a sintetizar um polímero electroactivo (Shahinpoor *et al.*, 2007; Cohen, 2004b). Usou uma tira de borracha que poderia mudar a sua forma e estar electricamente carregada ou descarregada.

Mais tarde, Sacerdote (1899) conseguiu obter uma resposta de um polímero quando nele era criado um campo eléctrico (*id ibiden*).

Em 1925, Eguchi relatou a descoberta de polímeros piezoeléctricos (descrição), que ele chamou uma "Electret" (*id ibiden*). Eguchi fundiu cera de carnaúba, resina cera de abelha, deixando solidificar a mistura, a frio, na presença de um campo eléctrico de corrente contínua, originando um material piezoeléctrico (*id ibiden*), (Cohen, 2004).

Em 1958, o poliacetileno foi sintetizado pela primeira vez por Natta *et al.*, na forma de pó negro, com uma condutividade que variava dependendo de como o polímero foi processado e manipulado (Freund *et al.*, 2007).

Desde a década de 60, é conhecido que moléculas orgânicas que apresentam duplas ligações conjugadas, ligações duplas alternadas com simples, podem exibir propriedades semicondutoras (Maia *et al.*, 2000).

3

Maria José Romão

Evolução histórica

Os maiores progressos nos materiais poliméricos electroactivos ocorreu nos últimos 15 anos, culminando na entrega do Prémio Nobel, em 2000 a três investigadores, já citados anteriormente, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, pela descoberta do poliacetileno, dopado com iodo, o primeiro polímero condutor sintetizado



Estrutura do poliacetileno (Shahinpoor, 2007)



4

Maria José Romão

Evolução histórica

“Acreditamos que os polímeros electroactivos (...) continuaram a desempenhar o papel central no desenvolvimento científico dos materiais inteligentes nas próximas décadas.”

Wallace et al., (2009)



<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/exemplar14.html> 5

Maria José Romão

Mecanismo de condução

No caso dos polímeros condutores, para dar mobilidade aos electrões deve haver electrões livres ou buracos, sendo isto conseguido com a adição de impurezas, que se denomina **dopagem**. O objectivo de introduzir um agente dopante para conseguir novas características electrónicas é muito semelhante ao caso dos semicondutores.

Esta dopagem pode ser de dois tipos. A adição de impurezas que fornecem electrões, e por isso são denominadas *impurezas doadoras*, origina dopagem tipo n (n significa negativa, carga do electrão adicional), reduzindo o polímero. A adição de impurezas deficientes em electrões, e que são chamadas *impurezas aceitadoras*, originam dopagem tipo p (p significa positiva), oxidando o polímero (Chang, 2005).

Distorcem a estrutura conjugada do polímero

formação de estados energéticos discretos entre a banda de valência e a banda de condução, o que facilita a transição de electrões entre estas

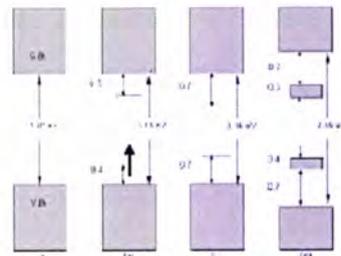
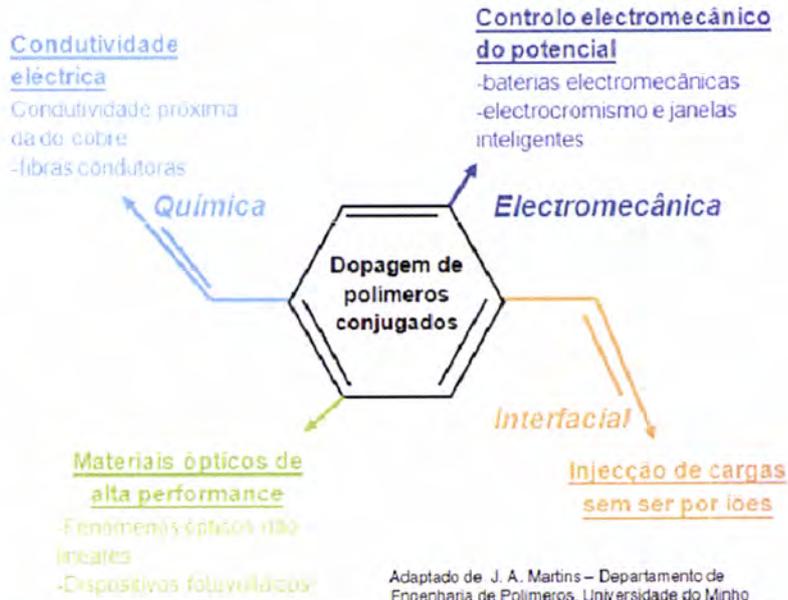


Diagrama de energias electrónicas para (a) polipirrol neutro, (b) polarão, (c) bipolarão e (d) polipirrol completamente dopado (Cho et al., 2007)

Maria José Romão

Mecanismo de condução

A escolha do processo de síntese e dopagem depende da aplicação que se pretende do polímero condutor



Maria José Romão

7

Materiais electrocrómicos

Estes materiais são chamados cromogénicos e são conhecidos pela sua capacidade de mudar as suas propriedades ópticas, como resposta a uma mudança das condições do meio. Entre estas condições inclui-se, por exemplo, a aplicação de um potencial eléctrico, capaz de alterar o estado de oxidação do material (Miyata, 2007).

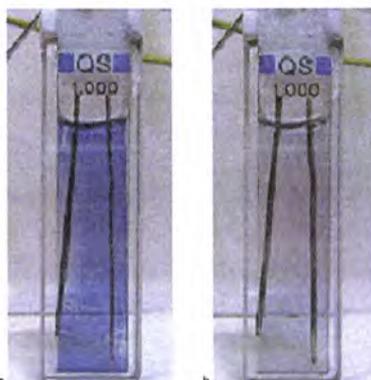
O electrocromismo pode ser explorado em dispositivos ópticos de utilização importante, tais como os espelhos retrovisores e viseiras, na indústria automóvel, e em janelas inteligentes, na arquitectura, de modo a controlar a luminosidade e economizar energia na construção de edifícios (Paoli *et al.*, 2002).

Maria José Romão

8

Materiais electrocrómicos

Platt foi o inventor do termo electrocromismo em 1995 (Monk *et al.*, 2007), no entanto foram Franz e Keldysh que interpretaram a mudança de absorção, como sendo causada por um campo eléctrico, quando estudavam um campo induzido que provocava um aumento de densidade óptica (Oliveira *et al.*, 2000).



Mudança de cor de um filme de um polímero condutor (PENBTE) sobre vidro condutor ITO. (a) Estado reduzido (até $-0.4V$), e (b) estado oxidado (até $0.6V$ vs. $Ag/AgCl$) (Inzelt, 2008).

9

Maria José Romão

Materiais electrocrómicos

Para a construção de um dispositivo electrocrómico, o material electrocrómico activo utilizado deve possuir coloração catódica (ser colorido quando reduzido) e outros devem ter coloração anódica (ser colorido quando oxidado). Originalmente, os dispositivos electrocrómicos foram construídos utilizando óxidos de metais de transição ou líquidos electrolíticos e géis em eléctrodos transparentes e rígidos, normalmente de vidro ITO (vidro com um filme de óxido de estanho dopado com índio) (Paoli, *et al.*, 2002, Sonmez, 2005).



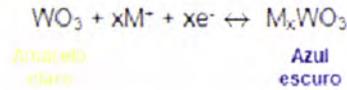
Varição da cor do Azul da Prússia em ITO

10

Maria José Romão

Materiais electrocrómicos

O material mais importante e mais estudado, nesta classe de materiais, é o óxido de tungsténio, WO_3 . De acordo com o esquema geral seguinte, o processo electrocrómico é a inserção reversível de iões do tipo M^+ , dentro da rede do óxido de tungsténio (Miyata, 2007):



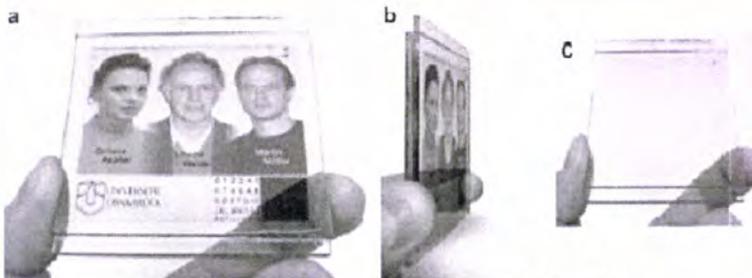
onde M^+ pode ser H^+ , Li^+ ou Na^+ (Oliveira *et al.*, 2000). Em regra, é utilizado o ião lítio.



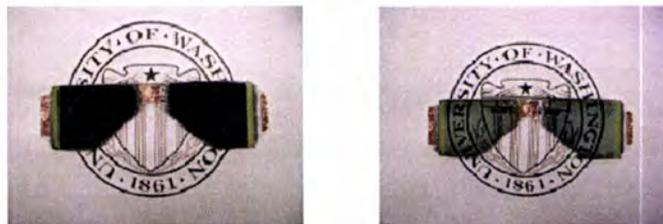
11

Maria José Romão

Materiais electrocrómicos



Ecrã electrocrómico: (a) e b) ligado e (c) desligado (Möller, 2004).

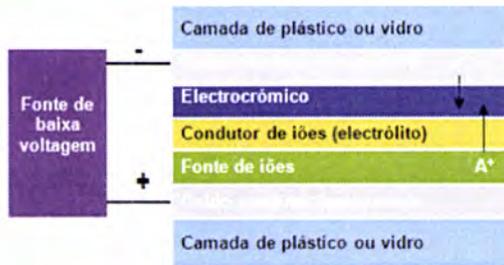


Lentes electrocrómicas de uns óculos inteligentes, alimentados com uma bateria (Ma *et al.*, 2007).

12

Maria José Romão

Materiais electrocrómicos



Esquema ilustrativo de uma janela inteligente
Fonte: <http://www.cidetec.es/media/archivos/Boletin%20CIDETEC%203.pdf>



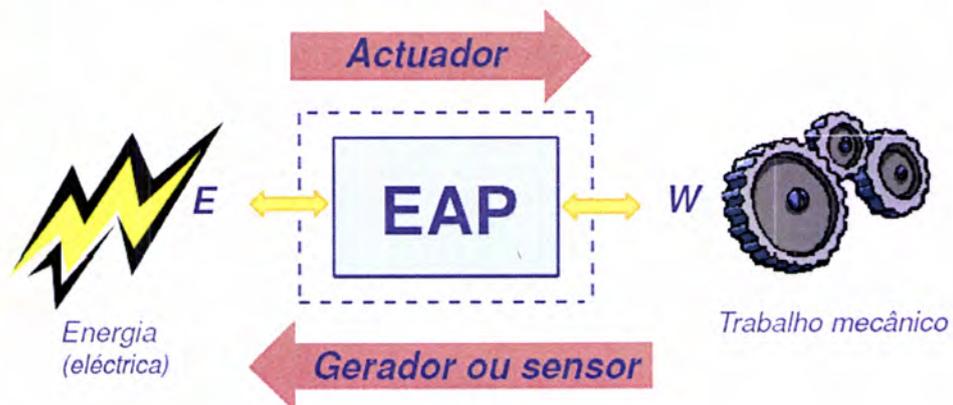
<http://www.youtube.com/watch?v=z9U9tF13z4M>

Maria Jose Romão

13

Polímeros electroactivos

- Existem vários tipos de polímeros com diferentes propriedades activamente controláveis, devido a uma variedade de estímulos. Podem produzir as respostas de forma permanente ou reversível.



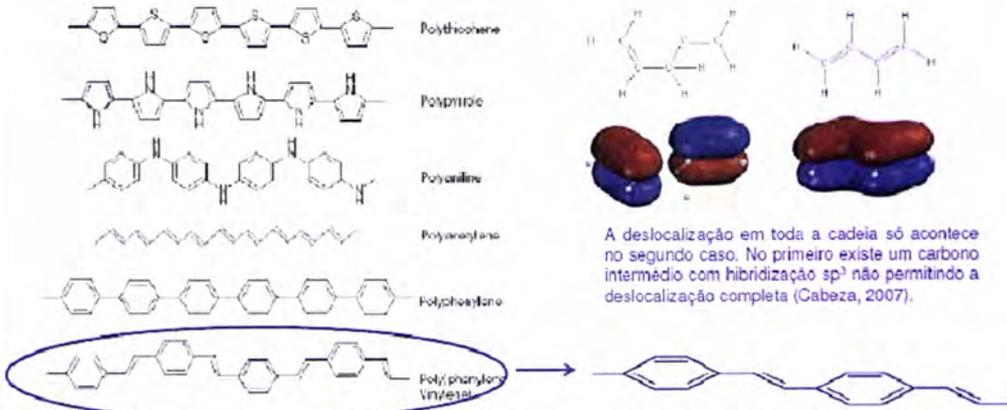
(Adaptado de Kornbluh, 2003).

Maria Jose Romão

14

O que são?

- Os membros desta nova classe de materiais possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia



A deslocalização em toda a cadeia só acontece no segundo caso. No primeiro existe um carbono intermédio com hibridização sp^3 não permitindo a deslocalização completa (Cabeza, 2007).

Estrutura de alguns polímeros conjugados (Freund et al., 2007)

<http://www.qmc.br/qmcweb/exemplar14.html>

15

Maria José Romão

Polímeros electroactivos

- Os polímeros que mudam de forma ou tamanho, em resposta a estímulos eléctricos são classificados em função do mecanismo responsável pela actuação como os polímeros electroactivos electrónicos, que são movidos por campos eléctricos ou forças de Coulomb ou polímeros electroactivos iónicos, que mudam de forma devido à mobilidade e difusão de iões

Tipo de EAP	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Electrónicos	<ul style="list-style-type: none"> Pode operar nas mesmas condições durante muito tempo Respostas rápidas (ao nível dos ms) Pode-se manter em esforço abaixo da corrente contínua de activação Induz forças relativamente elevadas 	<ul style="list-style-type: none"> Requer altas tensões ($\approx 150\text{MV/m}$) Requer um compromisso entre stress e tensão Temperatura de transição vítrea insuficiente para baixas temperaturas a que devem trabalhar
Iónicos	<ul style="list-style-type: none"> Grandes deslocamentos de flexão Oferece essencialmente actuação de aumento de volume Requer baixas tensões 	<ul style="list-style-type: none"> Excepto para polímeros condutores, não se mantém sob tensão abaixo de determinado valor de corrente contínua Resposta lenta (uma fracção de segundo) Os desvios dos EAP's induzem a forças de actuação fracas Excepto para polímeros condutores é difícil produzir um material consistente Em sistemas aquosos pode existir a hidrólise a tensões superiores a 1,23V

16

Maria José Romão

O que são?

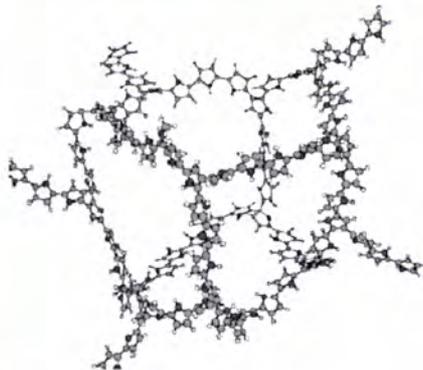
EAP electrónicos	EAP iónicos
<p>EAP dieléctricos</p> <p>Papel electroestritivo</p> <p>Elastómeros electro-viscoelásticos</p> <p>Polímeros ferroelétricos</p> <p>Elastómeros cristais líquidos (LCE)</p>	<p>Géis de polímeros iónicos (IPG)</p> <p>Compósitos de polímeros iónicos- metal (IPMC)</p> <p>Polímeros condutores (CP)</p> <p>Nanotubos de carbono (CNT)</p>

Lista de materiais constituídos por polímeros electroactivos (adaptado de Kim, *et al.*, 2007).

17

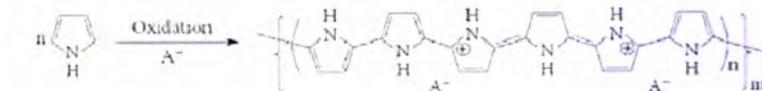
Maria José Romão

Polipirrol



Ligações cruzadas da estrutura do Polipirrol (Otero, 2007)

Os polímeros de polipirrol (ppy) são formados pela oxidação do pirrol, através da aplicação de um potencial ou quimicamente pela polimerização em solução através de agentes oxidantes, ou por substituição de monómeros de pirrol (Chen, 2006; Wallace *et al.*, 2009)



18

Maria José Romão

Músculos artificiais



http://www2.uol.com.br/sciam/rep/ortagens/musculos_artificiais.html

Quando um filme de um polímero condutor, com estado de oxidação nulo, é electroquimicamente oxidado através de uma diferença de potencial anódica suficiente, cargas eléctricas positivas são geradas na "espinha dorsal" do polímero e iões dopantes de carga contrária, que solvatam o polímero, são obrigados a entrar de forma a manter a electroneutralidade do sólido. Isto faz com que haja um significativo aumento do volume (Otero *et al.*, 1998b, 2003). O processo oposto ocorre com a redução, em que electrões são injectados no polímero e cargas negativas são eliminadas do polímero, sendo expulsas para a solução. Isto tem dois resultados:

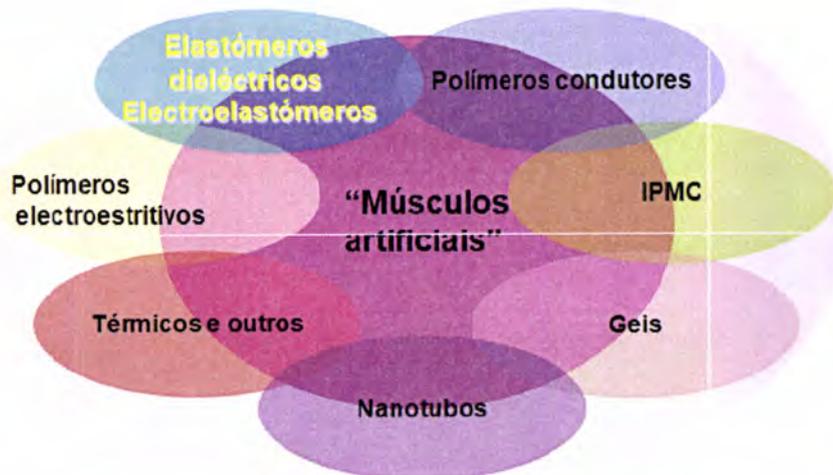
A) o polímero recupera o estado de oxidação inicial;

B) o volume do filme diminui (Otero *et al.*, 1998b).

19

Maria José Romão

Músculos artificiais



Actuadores de polímeros electroactivos (EAP)

Adaptado de Kornbluh, (2003).

20

Maria José Romão

Músculos artificiais

Semelhança com os músculos naturais

Um impulso eléctrico é enviado a partir do cérebro através do sistema nervoso e dá início a reacções químicas nas células do músculo, promovendo mudanças no seu volume e nas forças mecânicas que é capaz de produzir

Nos músculos artificiais fabricados a partir de polímeros condutores, um impulso eléctrico origina reacções electroquímicas que produzem alterações no volume que são transformadas em movimentos macroscópicos.

Em ambos:

- as reacções químicas induzidas necessitam de correntes eléctricas;
- uma variação de volume traduz-se na realização de trabalho mecânico;
- um movimento mecânico é produzido a partir da energia química, sem auxílio de qualquer outra transformação ou componente mecânico;
- é necessária uma solução aquosa de sais iónicos, para os músculos realizarem trabalho mecânico;
- durante a realização de trabalho existe fluxo iónico;

21

Maria José Romão

Músculos artificiais

Diferenças com os músculos naturais

-A potência motriz na musculatura natural é energia química natural.

-Trabalham apenas sob contracção, devido à irreversibilidade das reacções químicas.

-A potência motriz é devido à carga eléctrica consumida nas reacções redox

-Trabalham sob contracção e expansão, devido a reversibilidade das reacções electroquímicas e sempre que o sentido da corrente é alterado.



Representação de um músculo artificial
<http://www.studiolighting.net/artificial-muscle-inc-releases-smartmove-actuators-for-camera-modules/>

22

Maria José Romão

Aplicações

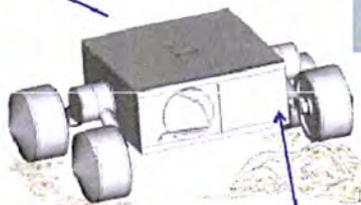
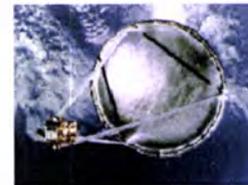
- **Mecânicas**
 - Lentes com configuração controlada
 - Bloqueio mecânico
 - Redução de ruído
 - Superfícies de controlo de voo
 - Fatos anti-gravidade
- **Robot e brinquedos**
 - Robot biologicamente inspirados
 - Brinquedos e animatrónicos
- **Interfaces meânicas usadas pelo homem**
 - Interfaces tácteis
 - Indicadores de orientação
 - Voo inteligente/fatos de mergulho
 - Narizes artificiais
 - Ecrãs de Braille (para invisuais)
- **Aplicações espaciais**
 - Actuadores de limpeza ou de gancho
 - Controlo de estruturas desdobráveis
- **Aplicações médicas**
 - Músculos biológicos de AEP
De complemento ou substituição
 - Robot miniaturizados de EAP para diagnóstico e microcirurgia
 - Catéteres
 - Engenharia dos tecidos
 - Interfaces de neurónios para dispositivos Eletrónicos utilizando EAP
- **Control de líquidos e gases por membranas**
- **Controlador de ondas**
 - Vestuário e roupas
- **MEMS**
- **Sensores**

23

Adaptado de Bar-Cohen, 2002, 2005)

Maria Jose Romão

Aplicações espaciais

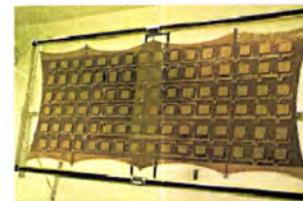


<http://ndaaa.jpl.nasa.gov/nasandee/lommas/EAP-video/gripper-s.mov>

Antena desdobrável



<http://www.youtube.com/watch?v=6Hd5cMslbHg>



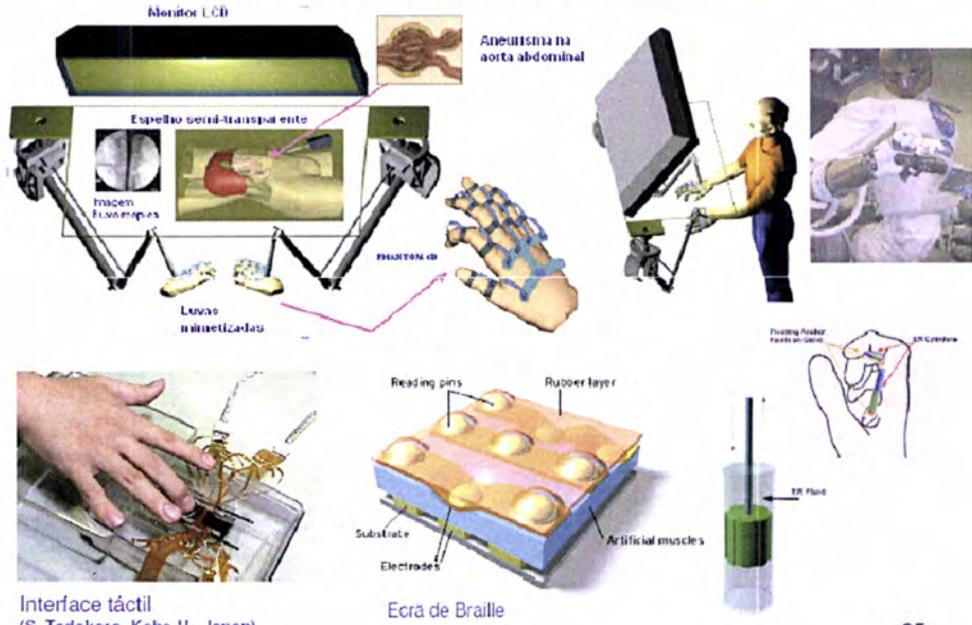
Radar desdobrável

24

Adaptado de Bar-Cohen, 2005)

Maria José Romão

Interfaces humanas



Interface táctil (S. Tadokoro, Kobe U., Japan)

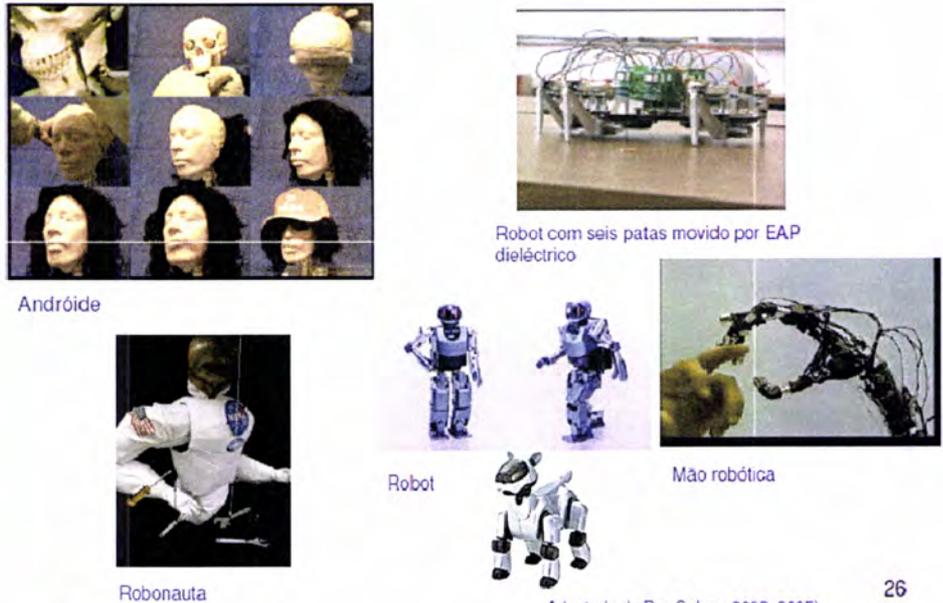
Ecrã de Braille

25

Maria José Romão

Adaptado de Bar-Cohen, 2002, 2005)

Robótica



Andróide

Robot com seis patas movido por EAP dielétrico

Robonauta

Robot

Mão robótica

26

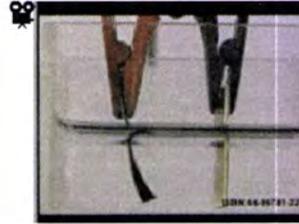
Maria José Romão

Adaptado de Bar-Cohen, 2002, 2005)

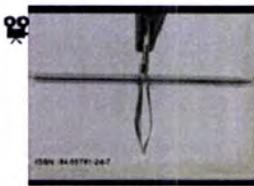
Músculos artificiais



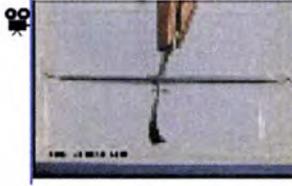
Braço wrestling conduzido pelo EAP poliacrilonitrilo (PAN-C)
Bar-Cohen PP e PDF



Princípio do músculo artificial-
Bicapa (1992)
<http://www.youtube.com/watch?v=FLUnxSVnKQ>



<http://www.youtube.com/watch?v=evhsRxLEzD8>



Músculo artificial tricapa
<http://www.youtube.com/watch?v=MVn8kOIEC1g>



<http://www.youtube.com/watch?v=EiQV1iPldY&feature=related>

27

Maria José Romão

Produção e utilização de energia



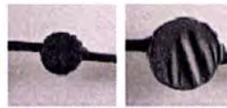
Gerador



Produção de energia a partir da compressão do salto



Produção de energia pelo vento e ondas



Bombas

Válvulas



Bombas e válvulas para controle de ar ou fuel

(Adaptado de Kornbluh, 2003)

28

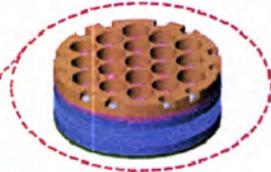
Maria José Romão

Aplicações

Fins militares



- Produção de energia através das botas – botas inteligentes



Produz até 0,8J por passada

- A suspensão da mochila pode gerar, por segundo, energia de 0,5 a 5J



-A camuflagem pode-se adaptar ao meio através de fibras com materiais electrocrómicos



29

(Adaptado de Kombluh, 2003)

Maria José Romão

Aplicações

Sensores



Podem ser usados em:

- Imitação de emoções humanas (Plethysmography, Kinesiology).
- Sistemas computacionais para realidades virtuais, etc.
- Detectores e medidores para instrumentação de baixo custo.
- Sensores ,de baixo custo, de força ou pressão e sensores para actuadores ou geradores.

30

Adaptado de Kombluh, (2003).

Maria Jose Romão

Aplicações

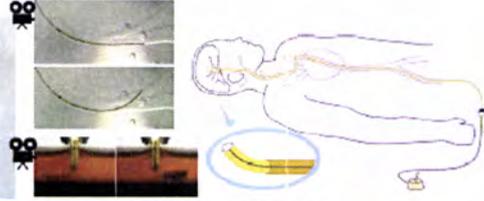
Aplicações médicas



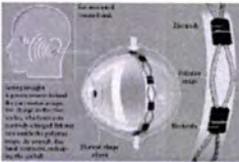
Esqueleto
G. Whiteley, Sheffield
Hallam U., UK



Esófago inteligente, para
colocar dentro do esófago
humano



Cateter guia usando IPMC
K. Oguro, ONRI, Japan



Colocação de bandas
poliméricas para
correção da visão



Músculo cardíaco



Ecrã de Braille em EAP
Choi, et al, Sungkyunkwan
University, Korea, 2004

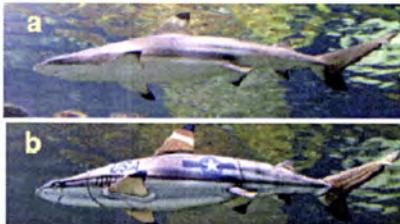
Maria José Romão

Adaptado de Bar-Cohen, 2002, 2005)

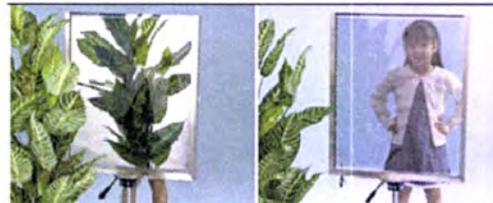
31

Aplicações

Outras aplicações



Peixes mimetizados



Janelas inteligentes



Utilização de materiais electrocrómicos
nos espelhos retrovisores

Maria José Romão

32

Nada pode parar a automatização

