

**FILMES ESPESSOS DE
PEDOT:PSS/KDP/PVA PARA USO EM
ATUADORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS**

SAMUEL RIBEIRO CASTRO

ORIENTADORA: ARTEMIS MARTI CESCHIN

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica – PGEE

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEZEMBRO 2022

Soli DEO Gloria

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela misericórdia e GRAÇA demonstradas para comigo na CRUZ DO CALVÁRIO.

Aos meus pais Carlos Castro e Silvia Tereza Ribeiro Castro pela paciência, carinho, perdão e amor.

À minha família pela compreensão e apoio em momentos nos quais estive ausente.

Aos missionários da AMIDE pelo apoio em momentos ímpares.

Aos amigos pelos momentos de descanso proporcionados.

Ao pastor e amigo Ciro Pirajá com sua família.

À professora Artemis Marti Ceschin pelo apoio, paciência, dedicação e dicas ao longo desses anos.

À professora Nizamara por integrar a banca.

Ao professor Adson Ferreira da Rocha por fazer parte da banca.

Ao professor Alexandre Romariz por fazer parte da banca.

Aos funcionários do SG11

À secretaria e funcionários do PPGEE.

À Coordenação do PPGEE.

Ao prof. Allyson Martins e ao técnico Ivan que colaboraram para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. Aos técnicos da Central de Análises pelo apoio na caracterização dos filmes. Aos funcionários do Laboratório Multiusuário de Microscopia e Microanálise

Ao CNPq, à Capes e à FUB pela bolsa de pesquisa.

FICHA CATALOGRÁFICA

CASTRO, SAMUEL RIBEIRO

Filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA para uso em atuadores orgânicos flexíveis [Distrito Federal] 2022.

x, 77p., 210 x 297 mm (ENE/FT/UnB, Mestre, Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1. PEDOT:PSS

2. atuador

3. polímero eletroativo

4. EAP

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CASTRO, S. R. (2022). Filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA para uso em atuadores orgânicos flexíveis. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação PPGEE DM 798/22 Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 77p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: SAMUEL RIBEIRO CASTRO

TÍTULO: Filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA para uso em atuadores orgânicos flexíveis.

GRAU: Mestre

ANO: 2022.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Samuel Ribeiro Castro

SQN 208 G 408.

70853-070 Brasília– DF – Brasil.

RESUMO

FILMES ESPESSOS DE PEDOT:PSS/KDP/PVA PARA USO EM ATUADORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS

Autor: Samuel Ribeiro Castro

Orientadora: Artemis Marti Ceschin

Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica

Brasília, mês de Dezembro 2022.

Como alternativa para os atuadores convencionais são utilizados atuadores poliméricos. Eles podem apresentar características como leveza, boa mimetização, biocompatibilidade e suavidade, não encontradas nos atuadores convencionais. A confecção de atuadores poliméricos, entretanto, muitas vezes apresenta processos de fabricação que utilizam solventes agressivos ao meio ambiente. Além disso, uma das dificuldades encontradas na fabricação e uso de atuadores poliméricos é a desagregação das partes. Isso acontece principalmente no caso dos atuadores depositados sobre substratos.

Neste trabalho é apresentado o processo de fabricação de um filme espesso de poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) poli (estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), dihidrogeno fosfato de Potássio (KDP) e álcool polivinílico (PVA) para possível uso em atuadores. Todos os componentes são solúveis em água.

A partir da investigação dos componentes da solução para um atuador polimérico com as características desejadas sete metodologias de preparação distintas para observar-se qual o grau de influência da ordem de adição dos componentes na solução no desempenho final dos filmes. Assim, foi possível elaborar um método de construção aliado às análises do filme espesso formado. Foram buscadas características como: simplicidade de reagentes e processos, não toxicidade de solventes, autossustentação do filme espesso.

Os filmes formados a partir da deposição da solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA foram caracterizados em sua morfologia, espessura, resistência de folha, composição e deslocamento.

Ao fim do trabalho pode-se obter um filme capaz de deslocar 2 mm sob tensão DC de até 4,2 V.

ABSTRACT

PEDOT:PSS/KDP/PVA THICK FILMS FOR USE IN FLEXIBLE ORGANIC ACTUATORS

Author: Samuel Ribeiro Castro

Advisor: Artemis Marti Ceschin

Postgraduate Program in Electrical Engineering

Brasilia, December 2022.

Polymeric actuators are used as an alternative to conventional actuation processes. They can present characteristics such as lightness, good mimicry, biocompatibility and softness, not found in conventional actuators. The manufacture of polymeric actuators, however, often presents environmentally aggressive solvents. In addition, one of the difficulties encountered in the manufacture and use of polymeric actuators is the disaggregation of the parts. This happens mainly in the case of actuators deposited on substrates.

This work presents the manufacturing process of a thick film of poly (3, 4 - ethylene dioxythiophene) poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), potassium dihydrogen phosphate (KDP) and polyvinyl alcohol (PVA) for possible use in actuators. All components are water soluble.

From the investigation of the components of the solution for a polymeric actuator with the desired characteristics, seven different preparation methodologies were developed to observe the degree of influence of the addition order of the components in the solution. Thus, it was possible to perform a construction method combined to the analysis of the formed thick film. Characteristics such as: simplicity of reagents and processes, non-toxicity of solvents, self-sustaining of the thick film were sought.

The films formed from the deposition of the PEDOT:PSS/KDP/PVA solution were characterized in terms of their morphology, thickness, sheet resistance, composition and displacement.

At the end of the work, it was possible to obtain a thick film capable of displacing 2 mm under 4.2 V DC voltage.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1	Justificativa	3
1.2	Objetivo Geral.....	3
1.3	Objetivos Específicos	3
1.4	Estrutura do trabalho.....	3
2.	Fundamentação teórica	5
2.1	Atuadores	5
2.2	PEDOT:PSS.....	8
2.3	PVA	9
2.4	KDP	10
2.5	Piezeletricidade	11
2.6	Métodos de análise.....	12
2.6.1	Resistência de folha	12
2.6.2	Método das quatro pontas.....	13
2.6.3	Ultra Som.....	15
2.6.4	Difração de Raios – X	15
2.6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	16
3.	Materiais e métodos.....	17
3.1	Materiais	17
3.2	Métodos	17
3.2.1	Metodologias	19
3.3	Análises.....	21
3.3.1	Espessura	21
3.3.2	Morfologia.....	22
3.3.3	Resistência de folha	22

3.3.4	Análise MEV	23
3.3.5	Deslocamento	23
4.	Resultados & Discussões.....	25
4.1	Análises.....	25
4.1.1	composição	25
4.1.2	Espessura	29
4.1.3	Resistência de Folha	30
4.1.4	Análise MEV	31
4.1.5	Desempenho de atuação	36
5.	Conclusão.	38
6.	Referências	40
7.	Apêndice.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelagem molecular da mistura PEDOT:PSS + KDP em meio aquoso [7].	2
Figura 2 – Atuador de polímeros eletroativos (EAP) ferroelétrico.a) ativo e b)repouso [2].	6
Figura 3 – Exemplo de atuador com elastômero dielétrico multicamadas. Em repouso, esquerda, ativo, à direita.[2]	6
Figura 4 – Esquemático estrutural do PEDOT. [13]	8
Figura 5 – Molécula da blenda PEDOT:PSS [19]	9
Figura 6 – Modelo estrutural do monômero álcool polivinílico.....	9
Figura 7 – Estrutura química da célula unitária do dihidrogeno fosfato de potássio [24]	10
Figura 8 – Estrutura do cristal de KDP [27].....	11
Figura 9 – Modelo da disposição das sondas adaptado de [30]	13
Figura 10 – Esquema difração de Raios X. Adaptado [32]	16
Figura 11 – Amostra 4 - Filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA depositado por <i>casting</i> e seco sobre substrato de Si. Com indicações de regiões e corte para análises de desempenho e composição.	18
Figura 12 – Metodologia 1 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.....	19
Figura 13 – Metodologia 2 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.....	19
Figura 14 – Metodologia 3 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.....	20
Figura 15 – Metodologia 4 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.....	20
Figura 16 – Metodologia 5 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.....	20
Figura 17 – Metodologia 6 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.....	21
Figura 18 – Metodologia 7para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.....	21
Figura 19 – Equipamento Instrutherm 240 ME layer meter.....	22
Figura 20 – Equipamento Jandel RM 3000.	23
Figura 21 – Setup de medição do processo de atuação [25].....	24
Figura 22 – Difratoograma de Raios – X para amostra 1 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.	25
Figura 23 – Difratoograma de Raios – X para amostra 2 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.	26
Figura 24 – Difratoograma de Raios – X para amostra 3 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.	27

Figura 25 – Difratoograma de Raios – X para amostra 4 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.	27
Figura 26 – Difratoograma de Raios – X para amostra 5 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.	28
Figura 27 – Difratoograma de Raios – X para amostra 6 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.	28
Figura 28 – Difratoograma de Raios – X para Amostra 7 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.	29
Figura 29 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura para ampliação 2200 vezes. a) amostra 1, b) amostra 2, c) amostra 3, d) amostra 4, e) amostra 5, f) amostra 6, g) amostra 7, h) amostra Controle	34
Figura 30 – Localização dos pontos de análise Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X para a amostra 7.	35
Figura 31 – Teste de atuação. A esquerda sem tensão aplicada e a direita com uma tensão DC de 4,2 V.	36
Figura 32 – Deslocamentos medidos para 7 amostras do filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características de atuadores poliméricos eletroativos.	8
Tabela 2 – Valores das medidas de espessura. As regiões de borda e meio são mostradas na Figura 12.	30
Tabela 3 – Resistência de folha para amostras de filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA.	31
Tabela 4 – Resistência de folha para amostras de filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA em função dos diferentes tempos de agitação.	31
Tabela 5 – Composição química EDS nos pontos 1 a 4.	35
Tabela 6 – Valores de espessura medida e campo calculado para cada amostra de filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA.	37

ACRÔNIMOS E ABREVIACÕES

PEDOT:PSS – poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) poli (estireno sulfonado)

KDP– dihidrogeno fosfato de Potássio

PVA – álcool polivinílico

EAP – Electroactive polymer

IPMC– Ionomeric polymer-metal composites

ZT – Figura de mérito.

PEDOT– poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno)

PSS – poli (estireno sulfonado)

J – Joule

K – Kelvin

MEV– Microscopia Eletrônica de Varredura

tensão DC – tensão contínua

OLEDs – organic light emmiting device

°C– graus Celsius

Hz– Hertz

pH – Potencial hidrogenionico

KH_2PO_4 – dihidrogeno fosfato de Potássio

K_2CO – carbonato de potássio

H_3PO_4 – ácido fosfórico

HCl – ácido clorídrico

DRX– difração de raios – X

Pa – Pascal

1. INTRODUÇÃO

Os atuadores estão presentes na vida das pessoas tanto em processos de fábricas, quanto em centros cirúrgicos em robôs aplicados à medicina. Assim, suas características são variadas dependendo da aplicação na qual estão inseridos.

Um atuador é um dispositivo capaz de alterar sua forma ou tamanho quando acionado por um estímulo, sendo o estímulo mais utilizado o elétrico. Havendo, ainda, a possibilidade de se captar sinais externos e convertê-los em cargas elétricas, dessa forma tendo a função de sensor [1].

Os atuadores convencionalmente utilizados são, em sua maioria, barulhentos, pesados, rígidos e volumosos, tornando-os um tanto quanto limitados em aplicações como, por exemplo, na mimetização de músculos reais. Os mecanismos responsáveis por executar esse processo de atuação precisam ser leves, silenciosos e flexíveis. Atualmente não há nenhum mecanismo capaz de reproduzir com exatidão o processo de movimentação que ocorre nas fibras musculares [2], pois a mimetização carece de movimentos precisos e suaves.

Dessa forma, uma opção a se considerar na fabricação de dispositivos que possuem as características como leveza, precisão, suavidade e biocompatibilidade são atuadores feitos de polímeros. Por isso, recentemente, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para a construção de um atuador polimérico eletroativo (*Electroactive polymer*) – EAP [1-5].

A fabricação de atuadores poliméricos eletroativos (EAP), entretanto, muitas vezes ocorre com a utilização de solventes que são nocivos e agressivos para o meio ambiente [6], como o HCl. Uma outra limitação, muitas vezes, é o descolamento das camadas de filmes finos que compõem a camada ativa do EAP quando estas são depositadas sobre um substrato que fornece a sustentação mecânica dos dispositivos.

Neste trabalho é proposto, portanto, o processo de fabricação de um filme espesso a partir da solução de poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) poli (estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), dihidrogeno fosfato de potássio (KDP) e álcool polivinílico (PVA). O PEDOT:PSS é o polímero condutor que será responsável pela condução das cargas elétricas injetadas, o sal de KDP é o componente que sofrerá o efeito das cargas e será tensionado/estressado e o PVA dará sustentação mecânica ao filme espesso sem a

necessidade de deposição sobre um substrato. Todos os componentes são solúveis em água.

Após seleção de materiais para compor o atuador de filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA foi buscada uma metodologia de preparo que pudesse atender às necessidades do projeto, a saber, simplicidade de preparação, não toxicidade e desempenho satisfatório. Houve, então, a elaboração, com base em pesquisa bibliográfica e análise de resultados, de metodologias que pudessem diferir entre si pela ordem de mistura. Essa análise teve como base um trabalho de dissertação de mestrado de Felipe Azevedo Rios Silva [7], que mostrou usando dinâmica molecular que o sal (KDP) pode causar uma separação entre as cadeias dos polímeros (PEDOT:PSS) além de uma curvatura das mesmas. A figura 1 mostra ambos efeitos, onde as esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio, em branco, os átomos de hidrogênio, em cinza, os de carbono, em azul, os átomos de potássio, em rosa, os átomos de fósforo e em amarelo os de enxofre.

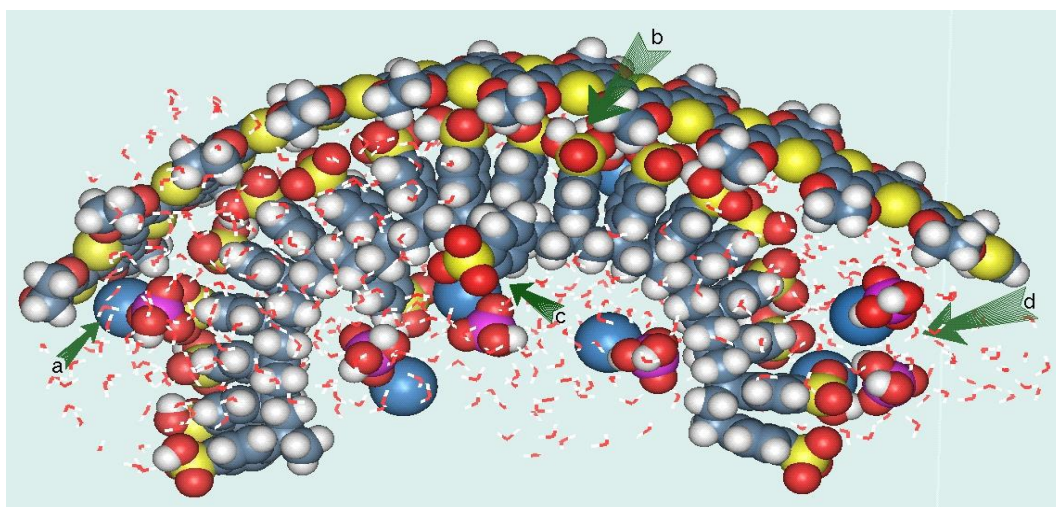


Figura 1 – Modelagem molecular da mistura PEDOT:PSS + KDP em meio aquoso [7].

As setas em a, b, c e d indicam algumas das regiões nas quais é possível perceber certas características de interação entre os reagentes. A seta indicada por a representa a região na qual é possível deduzir que há uma maior afinidade das moléculas de água pela estrutura do sal. A seta em b mostra que é possível perceber a linearização do PEDOT. Em c houve uma modificação da cadeia PSS. E, por fim, a letra d revela o possível efeito do sal no afastamento entre as cadeias PEDOT:PSS.

Assim as amostras, depois de secas para formação dos filmes, foram caracterizados quanto a morfologia, espessura, resistência de folha, composição e deslocamento.

A partir dos testes de atuação é apresentado um composto capaz de deslocar sob campo elétrico DC e que opera no ar. As caracterizações contribuíram para classificar o dispositivo como EAP ativado por campo.

1.1 JUSTIFICATIVA

A importância de atuadores poliméricos eletroativos (EAP) é crescente. Porém, algumas limitações fazem com que eles ainda não sejam escolhidos como atuadores preferenciais em aplicações cotidianas. Uma vez que apresentam, em geral, uma menor força de atuação, menor tempo de resposta e necessidade de maior estudo em relação as suas propriedades e estrutura, uma vez que são novos materiais.

Este trabalho visa desenvolver um composto capaz de atuar sob tensão DC que não possua substrato e preencha a carência de dispositivos que sejam fáceis de processar, simples, baratos e biocompatíveis.

1.2 OBJETIVO GERAL

Construção e análise de um atuador polimérico eletroativo de filme espesso constituído da mistura PEDOT:PSS/KDP/PVA.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver uma combinação de polímeros e sal capaz de realizar uma atuação mecânica;
2. Descrever um método de construção;
3. Caracterizar o dispositivo quanto à morfologia, espessura, resistência de folha, composição e deslocamento.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é constituído do Capítulo 1, introdutório, no qual estão as seções de Introdução, Justificativa, Objetivo, Objetivos Específicos e Estrutura do trabalho. Na Introdução é colocado o plano de fundo do assunto e as expectativas do leitor do texto com uma breve descrição dos resultados

Após o capítulo introdutório, vem o capítulo de Fundamentação Teórica, Capítulo 2. São abordados assuntos pertinentes ao trabalho no que tange à essência do que é relevante com base em revisão bibliográfica na área de polímeros condutores, atuadores, piezeletricidade e metodologias de análise empregadas neste texto.

O terceiro capítulo é a parte de Materiais e Métodos, ou metodologia, no qual é descrito o processo de escolha dos materiais utilizados, bem como o processo da fabricação do dispositivo e análises.

Logo em seguida está o Capítulo 4 de Resultados e discussões. Neste capítulo são abordadas as cinco análises realizadas nos filmes espessos. Além de apresentar os resultados, também são discutidas as possíveis causas deles.

A conclusão no Capítulo 5 aborda um resumo dos principais resultados.

As Referências utilizadas no trabalho são apresentadas logo em seguida, na ordem que aparecem.

No apêndice estão listados os trabalhos completos publicados em congresso e em periódico com Qualis Capes B2.

2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ATUADORES

Atuadores são dispositivos capazes de alterar sua forma ou tamanho quando acionados por um estímulo, sendo o estímulo elétrico de maior conveniência para a maioria das aplicações. Sua operação pode ser vista em indústria, por exemplo, no acionamento de equipamentos como motores, válvulas, cancelas e caldeiras. Na operação em sistemas do cotidiano eles podem ser encontrados no acionamento de vidros elétricos em automóveis, compressores em equipamentos domésticos. Já na medicina podem estar em robôs que operam diversos equipamentos. Dentre eles, o ultrassom pode ser citado como um exemplo que converte um estímulo elétrico em ondas sonoras.

Um atuador baseado em polímeros é um dispositivo que, devido a sua formação estrutural, é capaz de alterar seu formato ou tamanho a fim de promover um deslocamento. Ele é capaz de responder a estímulos elétricos, químicos, pneumáticos, ópticos e magnéticos. Sendo que o mais utilizado é o elétrico. Assim, esses dispositivos colocam-se como uma alternativa para diversas aplicações, como: sensores mecânicos [7] - quando em função inversa, captação energética [8], emulação de músculos reais [9], característica biocompatível [10] [11] e sensibilidade tátil [12].

Dessa forma, eles são classificados como atuadores eletroativos de polímeros. Havendo, ainda, a possibilidade de se captar sinais externos e convertê-los em cargas elétricas, dessa forma tendo um sensor.

A figura 2 ilustra a aplicação de um atuador de polímeros ferroelétrico. Um exemplo de atuador EAP com elastômero dielétrico é apresentado na figura 3.s

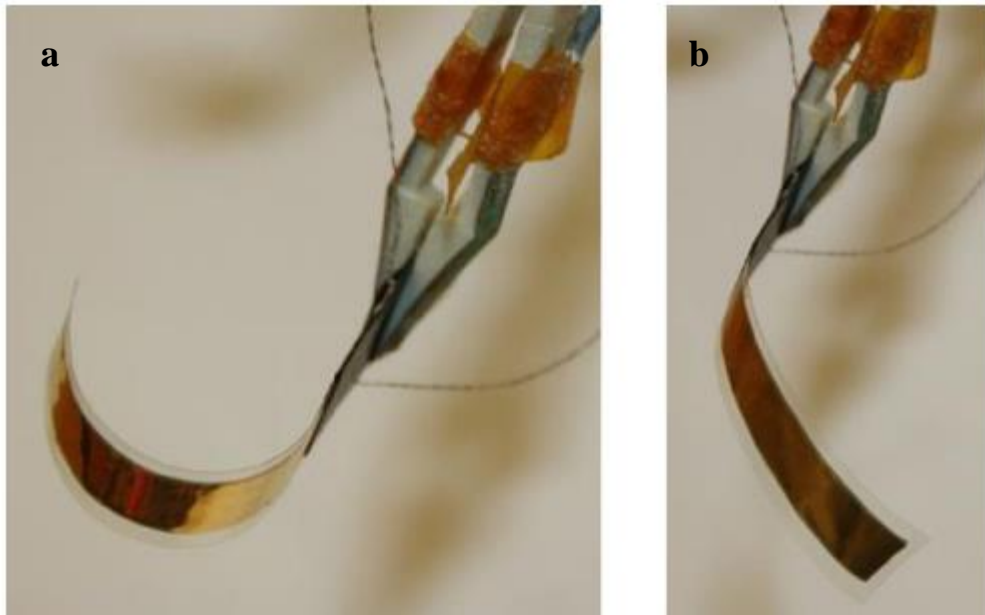


Figura 2 – Atuador de polímeros eletroativos (EAP) ferroelétrico.a) ativo e b)repouso [2].



Figura 3 – Exemplo de atuador com elastômero dielétrico multicamadas. Em repouso, esquerda, ativo, à direita.[2] .

Os atuadores baseados em polímeros podem apresentar características como: leveza e biocompatibilidade; bem como atuação bidirecional, capacidade de operação no ar, manutenção de inclinação sob tensão DC, boa inclinação com baixa tensão de operação. Os atuadores de polímeros eletroativos podem ser classificados quanto ao princípio de operação em atuadores de polímeros eletroativos iônicos (EAP iônico) e EAP ativado por campo (*field activated EAP*). Os atuadores EAPs podem ser subdivididos em atuadores iônicos e ativados por campo, conforme mostra Tabela 1.

Tipo	Atuação	Características
Iônico	<p>São formados por uma matriz estática de íons negativos e uma dispersão móvel de íons positivos. Dessa forma, quando um campo externo é aplicado, os íons positivos migram pelos canais formados pelos negativos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bom dobramento à baixas tensões; - Necessita de eletrólito; - Reposta relativamente lenta (< 10 Hz).
	<p>Um sanduíche de dois polímeros condutores com um enchimento de eletrólito faz com que no processo de oxirredução íons sejam adicionados ou expulsos do polímero, fazendo-o, assim, agir.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Possuem uma boa densidade de energia mecânica (> 20 J/cm³); Podem atuar tipicamente entre 1 e 5 V; a velocidade de resposta aumenta com a tensão aplicada. Baixa eficiência (~1%, caso não haja reaproveitamento da energia);
	<p>É construído pela laminação de duas tiras de nanotubos de Carbono com um preenchimento adesivo isolante entre elas; aí, o conjunto é posto em um meio eletrólito.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Dobramentos de ~1%; - leve. - ciclo de trabalho elevado; - baixa tensão; - bidirecional; - Necessita eletrólito; - alta frequência.
	<p>Responde variação de pH.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Capaz de produzir alto dobramento com relativa baixa tensão – força.
Ativado por campo	<p>Possui polarização elétrica, modificada pela ação de um campo elétrico externo; possuem cristalinidade parcial; possuem uma fase não cristalina. Os "<i>electrostrictive graft elastomers</i>" consistem em uma estrutura de um eixo com moléculas pendentes, que se alteram conforme o alinhamento do campo elétrico externo. Esses tipos de polímeros podem ser constituídos de um eixo flexível, composto por uma macromolécula, e um <i>grated polymer</i> feito de moléculas polarizáveis. É possível combinar os dois tipos de polímeros ferroelétricos (polímeros piezoelétricos e <i>grafted polymers</i>) para formar uma combinação com maior <i>performance</i>.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Capazes de produzir dobramentos entre 4 e 5% e pressão entre 24 e 45 MPa.
	<p>O mecanismo de atuação desses atuadores é operado inserindo cargas na superfície de dielétricos finos. O mecanismo é matematicamente expresso pela "equação de pressão de maxwell", que é calculada a partir das permissividades absoluta e relativa.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Atuação em ~24V

Eletrostática pode ser combinada com o elastômero dielétrico para aumentar a capacidade.

Tabela 1 – Principais características de atuadores poliméricos eletroativos.

2.2 PEDOT:PSS

Em meados da década de 1980 a empresa Bayer AG apresentou um polímero derivado do tiofeno com o nome de Baytron P. Esse polímero era poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) figura 4. Esse composto apresentava uma boa condutividade, 300 S/cm. Além de produzir filmes de baixa turbidez. Esse polímero satisfaz a maioria dos anseios dos pesquisadores em polímeros condutores, porém havia uma significativa limitação. O poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) é insolúvel em água. Tal limitação foi resolvida com a adição de um polímero solúvel em água, o poliestireno sulfonado (PSS).

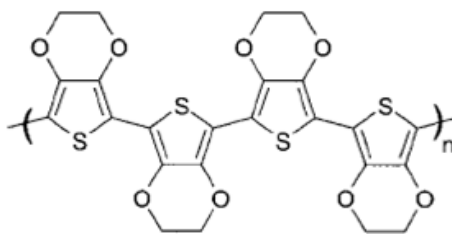


Figura 4 – Esquemático estrutural do PEDOT. [13]

A partir da blenda de PEDOT:PSS, obteve-se um composto solúvel em H₂O, biodegradável e condutor, figura 5. Atualmente é comercializado em diversas concentrações e quantidades. O PEDOT:PSS passou a ser uma blenda polimérica muito difundida e com diversas aplicações como: eletrodo transparente em telas sensíveis a toque (*touch screen*), OLEDs (*organic light emitting device*) [14], energia solar [15] [16], além de apresentar aplicações em atuadores e sensores [17] [7]. Ele, também, possui um dos maiores índices de eficiência entre os materiais orgânicos termoelétricos condutivos (ZT ~ 0,42) [18].

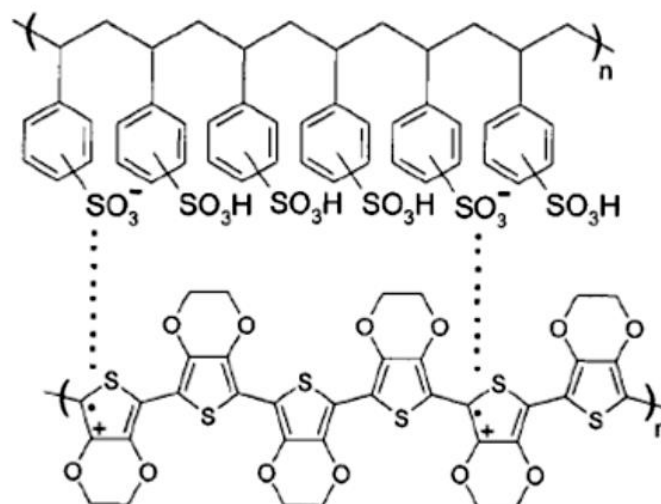


Figura 5 – Molécula da blenda PEDOT:PSS [19] .

2.3 PVA

A fim de exercer a função de sustentação mecânica aliado a função de condução da blenda PEDOT:PSS, o álcool polivinílico foi utilizado. O álcool polivinílico é um polímero capaz de ser solubilizado em H₂O. Ele é obtido pela hidrólise do acetato de polivinila, ao invés da polimerização do seu monômero. Sua fórmula química é (C₂H₄O)_n. Sua fórmula estrutural é apresentada em figura6.

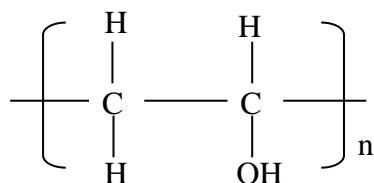


Figura 6 – Modelo estrutural do monômero álcool polivinílico.

Esse polímero já é conhecido por sua aplicação em diversas áreas. Na química, esse polímero pode ser utilizado em óxidos condutores transparentes. Na indústria farmacêutica ele é empregado principalmente no uso tópico e oftalmológico.

Na indústria de plásticos ele é utilizado como revestimento de superfícies, formação resistente a solventes orgânicos esponjas artificiais, composição de tintas.

Ele apresenta boa tração mecânica, biocompatibilidade, não toxicidade, pode ser utilizado para sistemas de ministração medicamentosa [20] .

Na indústria papelreira ele age como protetor a óleo e oxigênio. No ramo têxtil, pode ser empregado como engomante em tecidos Ainda na indústria petrolífera é utilizado no controle de perda de fluidos [21] .

2.4 KDP

Tendo o polímero condutor para transporte de cargas e o PVA como constituintes da mistura, o KDP atua como o responsável por prover o efeito piezelétrico. O dihidrogeno fosfato de potássio, KDP, é um sal formado pela reação do ácido fosfórico, H_3PO_4 , com o carbonato de potássio, K_2CO_3 , formando o KH_2PO_4 . Ele possui larga aplicação na agricultura como agente tamponante em fertilizantes [22]. Esse sal possui propriedades interessantes decorrentes, também, da sua anisotropia, que é a propriedade de materiais sólidos que descreve a variação de uma característica em função da direção.

Abaixo de 122 K (-151° C, "temp. Curie") ele apresenta simetria ortorrômbica além de ferroeletricidade [23]. Porém, acima dessa temperatura, passa para a fase tetragonal escalenoedro e é paraelétrico [24]. Sua aparência é como a de um sal de cozinha hidratado, branco e esfarinhado. A solubilidade é de 22 g/100 mL de H_2O . A massa molar é 136,09 g/mol. E densidade de 2,34 g/cm³. A sua estrutura química da célula unitária é apresentada na figura 7.

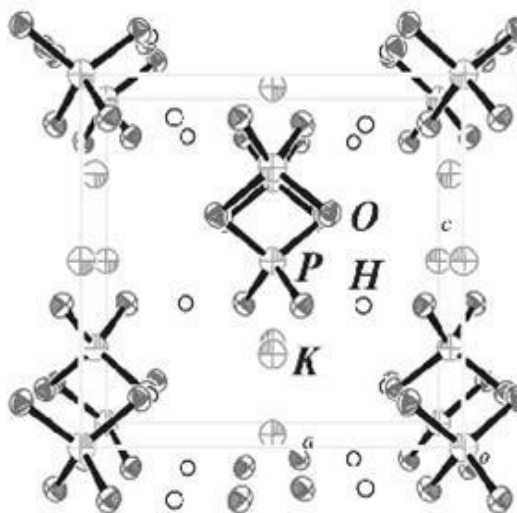


Figura 7 – Estrutura química da célula unitária do dihidrogeno fosfato de potássio [24].

O sal dihidrogeno fosfato de potássio é utilizado em várias aplicações, tanto em conversores de frequência e comutadores ópticos [16], até à captação de energia [25], e em sensores de pressão flexíveis quando misturado com o PEDOT:PSS [7] e em aplicações como Hidroponia [26].

À temperatura ambiente, o sal apresenta propriedades piezelétricas. Devido à sua assimetria estrutural, esse sal, quando pressionado no eixo z , libera cargas elétricas no que seriam os eixos x e y de simetria. De acordo com a figura 8.

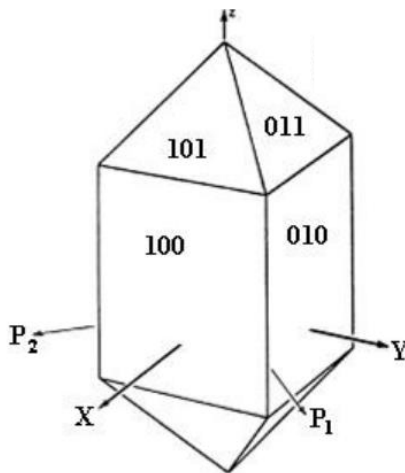


Figura 8 – Estrutura do cristal de KDP [27].

Porém, como ambos eixos apresentam as mesmas propriedades perpendiculares à face, fica a cargo do analisador definir qual é x e qual é y . Já, em relação aos eixos diagonais P_1 e P_2 , estes podem ser identificados a partir da pressão exercida sobre o eixo z . Sendo P_1 o eixo no qual surgem cargas positivas para pressões positivas ao longo da parte superior do eixo z .

2.5 PIEZELETRICIDADE

A propriedade piezoelétrica, ou piezelétrica, é entendida como a correlação entre as forças mecânicas e as cargas elétricas em um material cristalino que possui assimetria em sua estrutura. Ainda, pode ser entendida como a alteração da magnitude ou direção do momento de dipolo elétrico P na situação polar.

A piezoelectricidade, por sua vez, é uma propriedade presente em vários materiais. Alguns exemplos de materiais que possuem essa propriedade são o quartzo, o sal KDP, o “sal de Rochelle” e o titanato zirconato de chumbo. Ela pode ter um efeito direto ou inverso. O efeito piezoelétrico direto ocorre quando um material libera cargas elétricas em resposta a uma pressão mecânica. Já o efeito piezoelétrico inverso é aquele no qual um material deforma-se sob um campo elétrico .

Neste trabalho, será dada maior ênfase ao efeito piezoelétrico inverso, ou seja, aquele no qual um material se deforma sob a ação de um campo elétrico. Os efeitos direto e inverso podem ser descritos pelas equações 1 e 2, nessa ordem [28] .

$$D = \epsilon E + eS \quad (1)$$

$$T = cS - eE \quad (2)$$

Onde, D é o deslocamento elétrico, ϵ é a permissividade elétrica do material, e é a constante de stress do material, E é o campo elétrico, S é a deformação, c , o coeficiente elástico e T é a tensão mecânica.

A mistura do KDP com o PEDOT:PSS já foi estudada por Felipe Azevedo na referência[7]. Nela é mostrada a interação e a possível reação química entre os componentes da mistura. Através da modelagem molecular e análise laboratorial ficou mostrado que o sal de KDP não se dissocia em íons na mistura. Este é um resultado importante, pois para o trabalho apresentado aqui, ele confirma que o EAP de filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA não é do tipo iônico e sim do tipo ativado por campo elétrico.

2.6 MÉTODOS DE ANÁLISE.

2.6.1 Resistência de folha

O fato dos elétrons encontrarem oposição a sua movimentação em materiais faz com que surja uma propriedade inerente a todo material que é a resistência elétrica. Associada a resistência está a resistividade. Esta, por sua vez, é característica de cada material. O cálculo da resistência é relativamente simples e pode ser feito com as medidas de tensão e corrente sobre uma impedância, conforme a equação 3.

$$V = Z \cdot I \quad (3)$$

Onde V é a tensão elétrica aplicada sobre a impedância Z e I é a corrente. A impedância em circuitos DC compreende apenas a parte real. Dessa forma, passamos a ter a parte real denotada por R . A resistência e resistividade se relacionam conforme a equação 4:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} \quad (4)$$

Onde ρ é a resistividade, l é o comprimento e S é a área. Assim, cada material possui a sua resistividade característica, que é dada em $\Omega \cdot m$.

Porém, considerando que a área S pode ser dada pela equação 5.

$$S = t \cdot w \quad (5)$$

Onde t é a espessura e w a largura. Pode-se, então, definir R_s , resistência de folha, como na equação 6.

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (6)$$

Em que t é a espessura do material[29].

Nesse caso, é uma propriedade muito útil para caracterizar-se, principalmente, filmes finos. Essa grandeza é conhecida como resistência de folha.

Para semicondutores não dopados de forma homogênea, é possível utilizar a equação 7 para calcular a resistência de folha.

$$R_s = \frac{\bar{\rho}}{x_j} = (\bar{\sigma}x_j)^{-1} = \frac{1}{\int_0^{x_j} \sigma(x)dx} \quad (7)$$

Em que $\bar{\rho}$ é a resistividade média, x_j é a profundidade, $\bar{\sigma}$ é a condutividade média.

2.6.2 Método das quatro pontas

No entanto, para medir a resistência de folha é necessário utilizar uma metodologia diferente da usualmente empregada para medirem-se resistências volumétricas.

O método das 4 pontas, ou 4 sondas, é o normalmente mais indicado para essa finalidade, pois é relativamente simples e preciso. O método consiste em posicionar sobre a amostra a ser medida 4 sondas, sendo 2 para injetar corrente e as outras 2 para medir tensão. Nesse método é possível posicionar as sondas de várias formas. A maneira mais usual e que foi aplicada aqui é colocar as sondas monoespaçadas em linha, conforme pode ser visto na Figura 9.

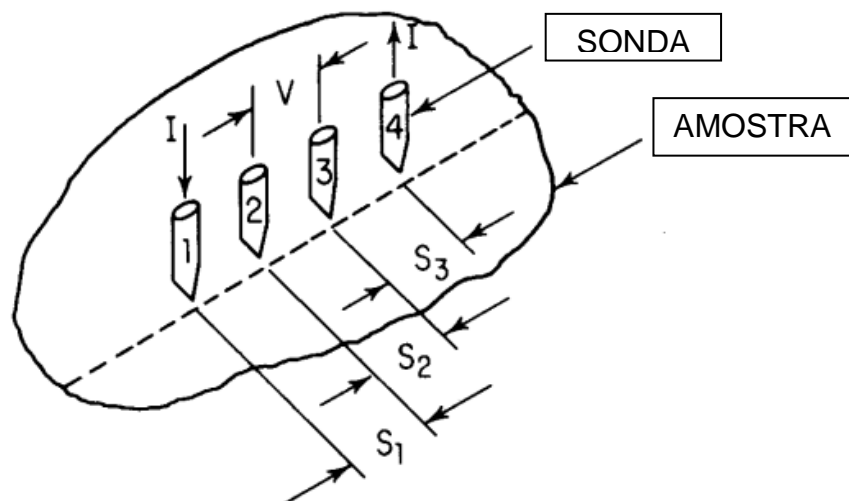


Figura 9 – Modelo da disposição das sondas adaptado de [30].

As sondas externas 1 e 4 são responsáveis por proporcionar um caminho para a corrente, enquanto as sondas internas 2 e 3 são responsáveis por medir a tensão entre os

terminais delas. Assim, é possível ter uma medida acurada, sem a preocupação com as resistências de contato, por exemplo, mesmo para valores baixos de resistência.

Assim, a dedução das equações para se calcular a resistência de folha considera uma amostra semi-infinita e que possui contatos sem resistência. A uma distância r do eletrodo o potencial pode ser descrito pela equação 8 como:

$$V = \frac{\rho \cdot I}{2\pi r} \quad (8)$$

Onde, V é o potencial, I é a corrente, ρ é a resistividade do material.

Porém, para a tensão na sonda 2 da Figura 10, a equação para o potencial é dado pela equação 9.

$$V_2 = \frac{\rho \cdot I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (9)$$

Para a sonda 3 temos Equação 10:

$$V_3 = \frac{\rho \cdot I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (10)$$

Dessa forma, temos $V_2 - V_3$ na Equação 11.

$$V = \frac{\rho \cdot I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (11)$$

Assim, Considerando $s_1 = s_2 = s_3$, temos a Equação 12.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi s} \quad (12)$$

Nas deduções foi considerada uma amostra semi-infinita, contudo, como as amostras são finitas é necessário aplicar correções em, pelo menos, três aspectos. O primeiro, chamado normalmente, F_1 é aplicado em relação à espessura. O segundo, F_2 , em relação às bordas. E o terceiro, F_3 , é relacionado à interação entre as sondas e as bordas.

Os três efeitos se relacionam para alinhamento colinear ou em linha de acordo com a Equação 13:

$$F = F_1 F_3 * \frac{\ln(2) F_2}{\pi} \quad (13)$$

Quando o espaçamento entre as sondas é o mesmo, os três efeitos podem ser abordados de forma independente.

Ainda, sobre as distorções que a espessura pode causar nas medições, é conveniente notar o substrato no qual a amostra está apoiada. Pois quando a espessura da amostra é menor que o espaçamento entre as sondas há uma diferença quando ele é condutor ou não.

Para amostras nas quais $t \ll s$, é possível reduzir as equações para a Equação 14:

$$\rho = \frac{\pi t V}{\ln 2 I} \quad (14)$$

A partir da equação 6, temos, R_s de acordo com Equação 15:

$$R_s = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad (15)$$

Assim, surge uma grandeza análoga à resistência, porém independente da espessura do material.

2.6.3 Ultra Som

A técnica de medida por ultrassom é não destrutiva. Ela pode ser usada na prevenção de acidentes e inspeção de qualidade em produtos. Ela pode ser empregada de maneira direta, i.e., para medir a espessura de algum material ou para detectar falha e trincas em equipamentos ou peças. É um método que substituiu em grande parte a radiografia industrial

2.6.4 Difração de Raios – X

A difração de Raios X é o principal método para se analisar materiais cristalinos [31]. Um material cristalino é aquele no qual os átomos estão arrançados de maneira periódica no espaço. O tipo de análise está intimamente ligada a existência de uma ordenação periódica dos átomos no material, pois as análises levam em conta, entre outras coisas, o espaçamento entre os planos do cristal para poder caracterizar o material.

A lei de Bragg na Equação 16 mostra que a diferença de caminho percorrido pelos raios refletidos por planos adjacentes deve ser igual ao número inteiro n de comprimentos de onda:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (16)$$

Onde, n é 1, 2, 3..., λ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo e d_{hkl} é a separação dos planos da rede cristalina.

Embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores do ângulo θ somar-se-ão as reflexões provenientes de todos os planos paralelos, por estarem elas em fase, e fornecerão um forte feixe refletido. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes dos planos paralelos produzem interferência construtiva, conforme indicado na figura 10. A partir dos valores de θ para um λ padrão, é possível encontrar a distância entre os planos e, assim, por meio de valores padronizados, analisar a composição a partir dos picos característicos.

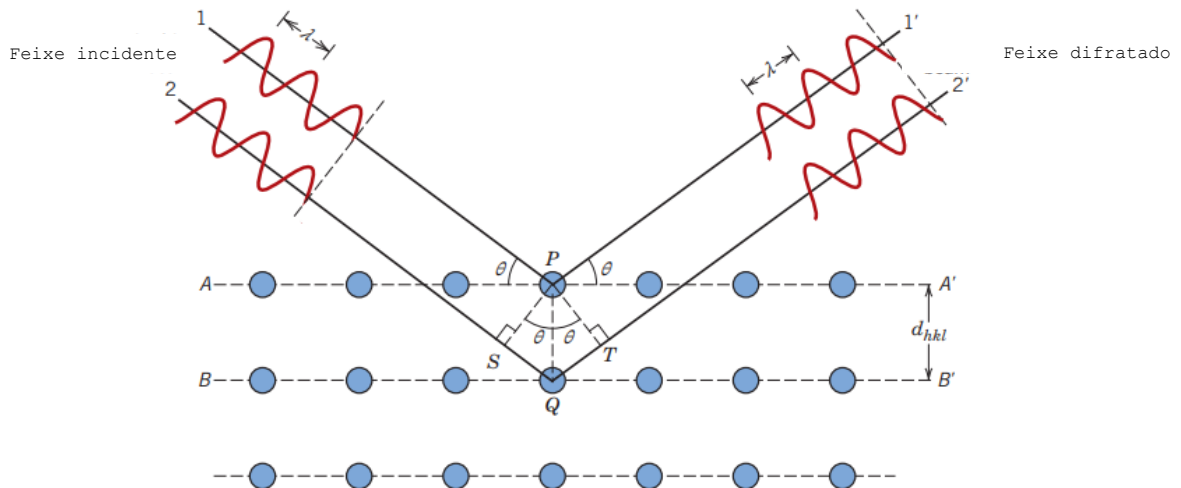


Figura 10 – Esquema difração de Raios X. Adaptado [32] .

2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica por meio da qual é possível observar a superfície de materiais em até nanômetros. No equipamento, o sinal é obtido por meio de elétrons no feixe primário, que permite a observar o material com aparência 3D. Porém, o feixe pode ocasionar retroespalhamento. Esses podem formar o contraste da imagem. Quando o material a ser analisado não for condutor é necessário evaporar sobre sua superfície um filme de carbono ou metalizar com ouro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram experimentados diversos materiais que pudessem compor o filme espesso pretendido. Foi verificado que o melhores resultados foram obtidos com o álcool polivinílico como agente estrutural, a blenda PEDOT:PSS como polímero condutor e o sal KDP como responsável piezoelétrico.

Técnicas de análise da composição microestrutural e para observação da superfície do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA foram utilizadas em colaboração com a Central Analítica da Química do Instituto de Química da UnB e com Laboratório Multiusuário de Microscopia e Microanálise e com Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e confocal laser do Departamento de Engenharia Mecânica da UnB.

As medidas de espessura e resistividade dos filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA foram realizadas no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI) do Departamento de Eng. Elétrica da UnB.

Os filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA foram obtidos através da técnica de derramamento (*drop casting*).

3.1 MATERIAIS

O PEDOT:PSS foi adquirida da Sigma Aldrich a 1,3% wt em solução aquosa.

Já o álcool polivinílico foi obtido da empresa Dinâmica sob o código 10.0051.024.00.

O KDP é um sal piezelétrico que foi adquirido da empresa Sigma Aldrich.

Os materiais utilizados, com exceção do PVA, não precisaram de preparação prévia. O PVA foi solubilizado em água deionizada para algumas amostras, enquanto para outras, ele foi solubilizado diretamente na solução de PEDOT:PSS.

3.2 MÉTODOS

Dois conjuntos de amostras foram feitos para se ter uma noção da influência da adição de água deionizada na preparação prévia do PVA.

Na busca por polímeros para fazer o papel de polímero estrutural foi testado o álcool polivinílico, PVA. O PVA é solubilizado em água deionizada na concentração de 0,1 g / mL. A mistura de PVA com PEDOT:PSS é feita na proporção 3/1 v/v, respectivamente. O KDP é solubilizado em PEDOT:PSS na concentração de 7,5 mg / ml.

A concentração de KDP de 7,5 mg / ml da solução de PEDOT:PSS foi observada em um trabalho[25] anterior como sendo o valor ótimo.

Foram feitas soluções de PEDOT:PSS/KDP/PVA utilizando-se diferentes sequências de mistura entre os componentes da solução. Vamos chamar as sequências de metodologias. A metodologia 1 se refere à amostra 1, a metodologia 2 se refere à amostra 2 e assim por diante. As metodologias de 1 a 4 utilizam água deionizada para a diluição do PVA, enquanto nas metodologias de 5 a 7 não há prévia dissolução do PVA em água deionizada. Nessas o PVA é solubilizado diretamente na solução de PEDOT:PSS com ou sem o KDP. As metodologias visam a verificação da influência da ordem de mistura dos reagentes no processo de composição das amostras.

Foram depositados 4 mL de cada solução por drop casting sobre um suporte de Si. Para formar o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA deixou-se secar em condições ambientes sobre a bancada, coberto com uma placa de Petri durante 48 horas. O filme foi removido do substrato com o auxílio de pinça e saiu completo uma vez que não houve nenhuma aderência com o substrato.

Na figura 11, pode-se observar um dos filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA já formado. A amostra é metodologia 4. Pode-se observar que a região do meio da amostra é mais fina que a região de borda. Isto fica mais evidente quando as medidas de espessuras forem realizadas. Não se sabe a causa da amostra não ter ficado mais homogênea , uma vez que foi usado um substrato de Si bastante plano.

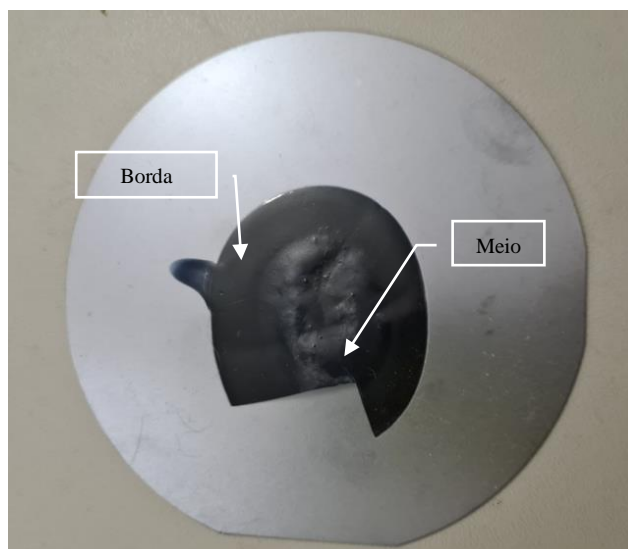


Figura 11 – Amostra 4 - Filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA depositado por *casting* e seco sobre substrato de Si. Com indicações de regiões e corte para análises de desempenho e composição.

3.2.1 Metodologias

Metodologia 1

A figura 12 mostra a sequência utilizada para a metodologia 1. Foram pesados 499 mg de PVA e adicionados a 5 ml de água deionizada. Foi feita agitação por 22 horas sem aquecimento. 3 mL de PVA e água foram adicionados a 1 mL de polímero condutor. Agitou-se por 10 horas. O KDP foi pesado e adicionado a mistura. Como 1 mL de polímero condutor foi adicionado a solução, o sal foi agitado por 30 minutos sendo pesados 7,5 mg de sal. São depositados 4 mL de solução sobre um *wafer* de Si por *casting*. A amostra foi seca sobre bancada.

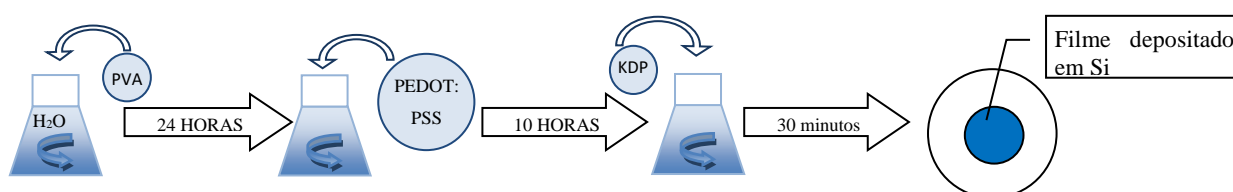


Figura 12 – Metodologia 1 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Metodologia 2

Foram pesados 507 mg de PVA e adicionados a 7,5 mg de kdp. Após isso, 5 mL de água deionizada foram adicionados. A mistura é agitada por 24 horas. 3 mL da solução são adicionados a 1 mL de polímero condutor e agitados por 10 horas. Após agitação a solução é derramada sobre wafer de Si.

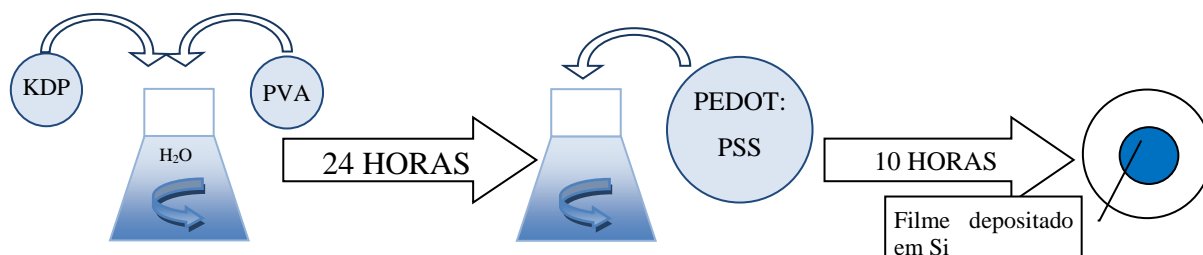


Figura 13 – Metodologia 2 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Metodologia 3

A figura 14 mostra a sequência realizada para a metodologia 3. Foram pesados 499 mg de PVA e medidos 5 mL de água deionizada. A solução foi então misturada por 24 horas sem aquecimento. Após, 7,5 mg de KDP são adicionados e agitados por 30 minutos na solução. 1 mL de polímero condutor e 3 mL de solução são misturados por 10 horas. A deposição é feita no *wafer* de Si.

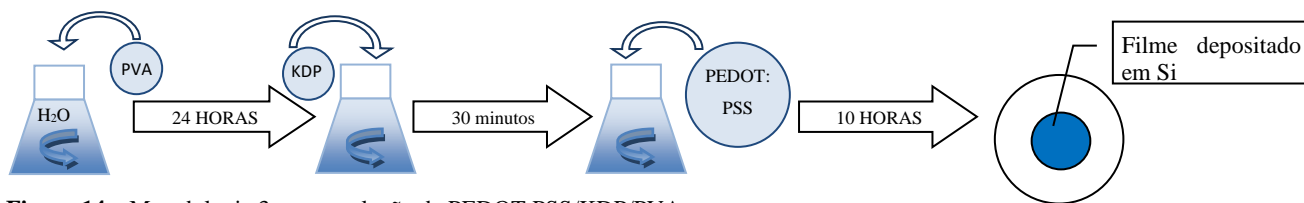


Figura 14 – Metodologia 3 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Metodologia 4

A figura 15 mostra a sequência realizada para a metodologia 4. Cerca de 500 mg de PVA foram adicionados a 5 mL de água. A agitação da mistura durou 24 horas. Em um béquer separado foram misturados 2 mL de polímero condutor com 15,8 mg de sal. A agitação de foi 30 minutos. Com esta solução 3 mL de água e PVA foram agitados por cerca de 10 horas. A solução é então posta por *drop casting* sobre *wafer* de Si

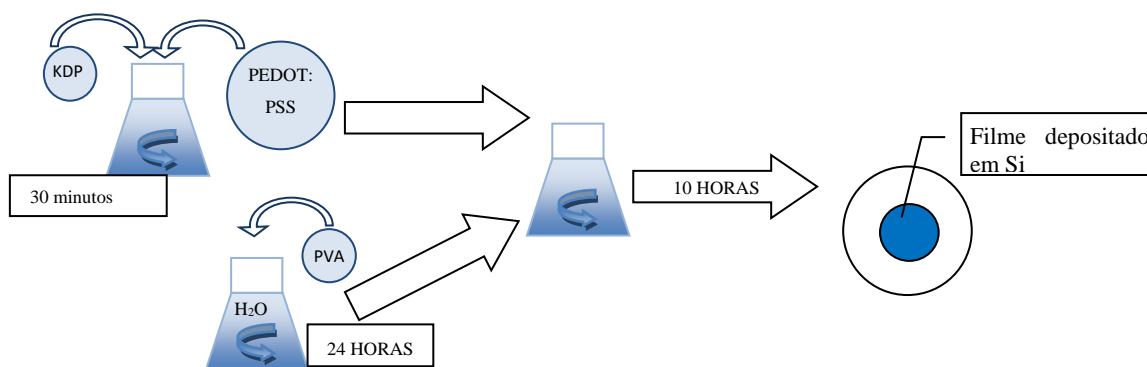


Figura 15 – Metodologia 4 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Metodologia 5

A figura 16 mostra a sequência realizada para a metodologia 5. A amostra 5 foi preparada com 2mL de polímero condutor misturado com 205 mg de PVA por 24 horas. Após a mistura por 24 horas, foi adicionado o KDP, 14,2 mg, e agitado por 1 hora. A deposição por *casting* foi realizada sobre *wafer* de Si.

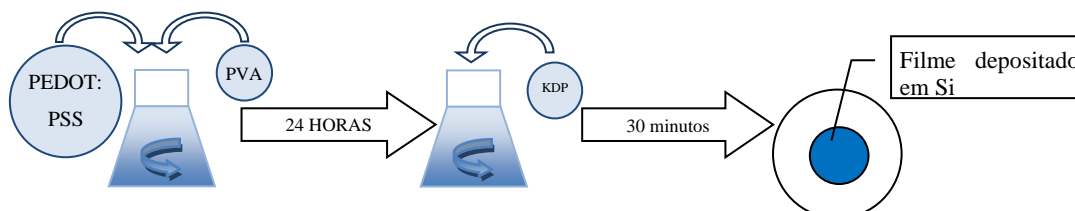


Figura 16 – Metodologia 5 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Metodologia 6

A figura 17 mostra a sequência realizada para a metodologia 6. Para a amostra 6 foram pesados 15,8 mg de sal e misturados com 201 mg de PVA em pó. Depois foi adicionado 2 mL de polímero condutor e promovida agitação magnética por 24 horas. A deposição por *casting* foi realizada sobre *wafer* de Si.

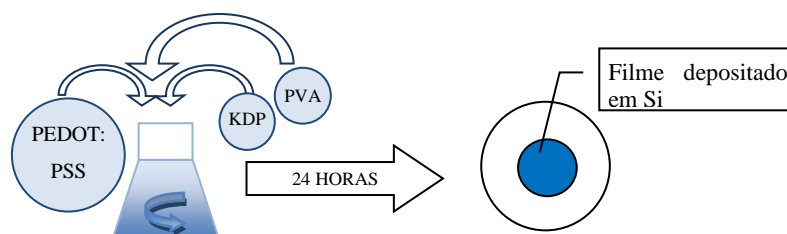


Figura 17 – Metodologia 6 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Metodologia 7

A figura 18 mostra a sequência realizada para a metodologia 7. A amostra 7 foi feita com 15 mg de KDP adicionados a 2 mL de polímero condutor e agitados por 30 minutos. Após agitação, 200 mg de PVA, aprox., são acrescentados e o conjunto fica em agitação por mais 24 horas.

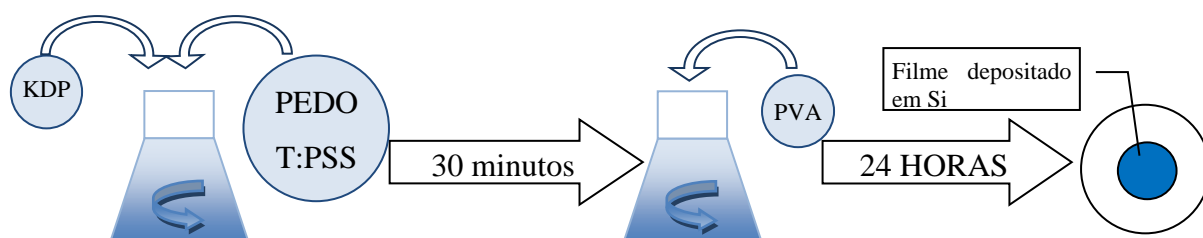


Figura 18 – Metodologia 7 para a solução de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

3.3 ANÁLISES

3.3.1 Espessura

As espessuras das amostras foram medidas por um equipamento de ultrassom *Instrutherm* modelo 240 ME *layer meter*, figura 19. Os dados do equipamento mostram uma precisão de ± 1 a 3 % ou 2,5 μm . Foram realizadas medidas tanto nas bordas quanto no meio dos filmes espessos. Em cada uma das regiões foram tomadas as médias de 5 medidas.



Figura 19 – Equipamento Instrutherm 240 ME layer meter.

3.3.2 Morfologia

A análise de raios X foi realizada com o intuito de se verificar a presença de cristais de KDP. A partir dos resultados da análise é possível perceber se os cristais estão presentes na solução depois de seca. O equipamento usado foi o difratômetro *D8 FOCUS* (Bruker), pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. O equipamento foi programado para varrer uma faixa de 5° a 60° , a um passo de $0,02^\circ$.

Foi utilizado anodo de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda \sim 1,5418 \text{ \AA}$) como fonte de emissão de radiação. As distâncias interplanares são comparadas aos valores de referência dos planos (101) e (200) do KDP, que são os valores de 17° e 24° [33].

3.3.3 Resistência de folha

As medidas de resistência de folha foram obtidas com o uso do equipamento *Jandel RM 3000*, figura 20. Foram realizadas 5 medidas em cada amostra e feitas as médias. As medições foram realizadas em sua maioria na borda das amostras.



Figura 20 – Equipamento Jandel RM 3000.

3.3.4 Análise MEV

Pôde-se estudar a superfície das amostras por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens topográficas foram obtidas com um equipamento no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e confocal laser do Departamento de Engenharia Mecânica da UnB e Laboratório Multiusuário de Microscopia e Microanálise. Não foi necessário recobrir as amostras com material metálico. Em conjunto com o Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada a análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva. Essa análise, aqui, tem o objetivo de se avaliar as presenças dos elementos dos reagentes.

3.3.5 Deslocamento

Para verificar o desempenho da atuação dos filmes foi elaborado um sistema que consiste basicamente em uma caixa de isopor que isola térmica e fisicamente o ambiente de teste, conforme pode ser vista na figura 21. As amostras são presas com um grampo com dois contatos metálicos ligados à fonte de tensão (DC). No fundo da caixa de isopor há um papel milimetrado que serve para a medição do deslocamento das amostras quando submetidas a uma tensão elétrica.

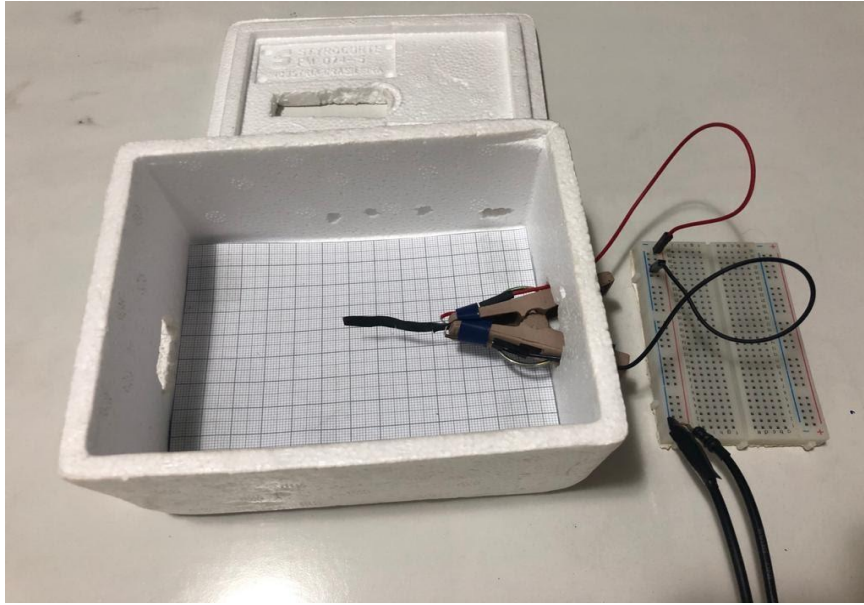


Figura 21 – Setup de medição do processo de atuação [25].

4.RESULTADOS & DISCUSSÕES.

Neste capítulo são apresentados os Resultados das análises feitas nos 7 filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA. São apresentadas nessa ordem as análises de composição, espessura, resistência de folha, morfologia e performance. Elas são discutidas nas respectivas seções levando em consideração as metodologias apresentadas.

4.1 ANÁLISES

4.1.1 composição

As amostras foram analisadas por difração de raios – X. As Figuras de 22 a 28 mostram os resultados para as amostras de 1 a 7, nessa ordem.

A figura 22 mostra o difratograma de DRX obtido para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA construído conforme a metodologia 1. Como pode ser visto na figura 22, este difratograma está com muito ruído e o que se pode observar é uma aparência de banda entre 13° e 23°.

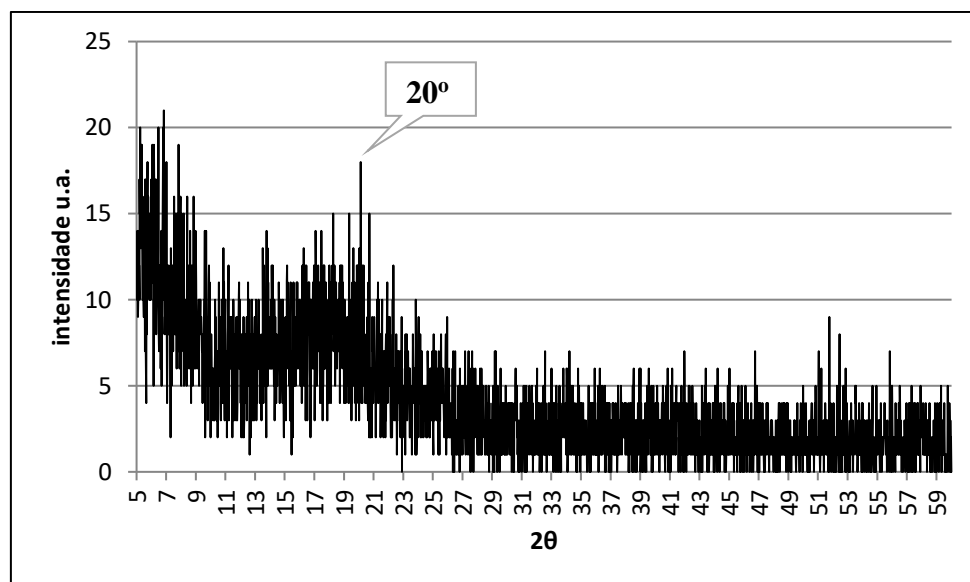


Figura 22 – Difratograma de Raios – X para amostra 1 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

A figura 23 mostra o difratograma de DRX obtido para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA construído conforme a metodologia 2. Da mesma forma que o filme anterior, este mostra uma banda larga entre 13° e 23° com um valor de pico máximo em 17° que pode estar relacionado ao plano (101) do cristal de KDP. Contudo

para esta amostra o ruído parece ter sido um pouco menor do que para a primeira amostra.

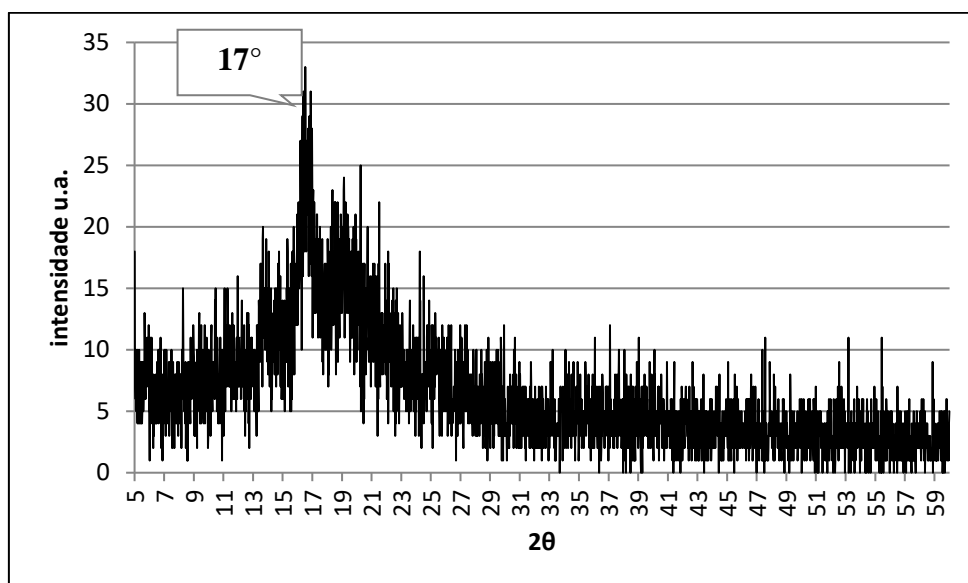


Figura 23 – Difratograma de Raios – X para amostra 2 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

A figura 24 mostra o difratograma de DRX obtido para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA construído conforme a metodologia 3. Para esta amostra o difratograma aparece com menos ruídos e cinco picos distintos podem ser observados. O pico em 17° que pode estar relacionado ao plano (101) do cristal de KDP é o de maior intensidade neste difratograma. O pico em 20° é associado ao PVA [34] e o pico em 26° é associado ao PEDOT:PSS[7]. O pico em 24° é devido ao plano (200) do KDP conforme [36]. O pico em 14° não foi identificado. Nesta amostra a intensidade do pico relativo ao plano (101) do KDP é maior do que aquele relativo ao plano (200).

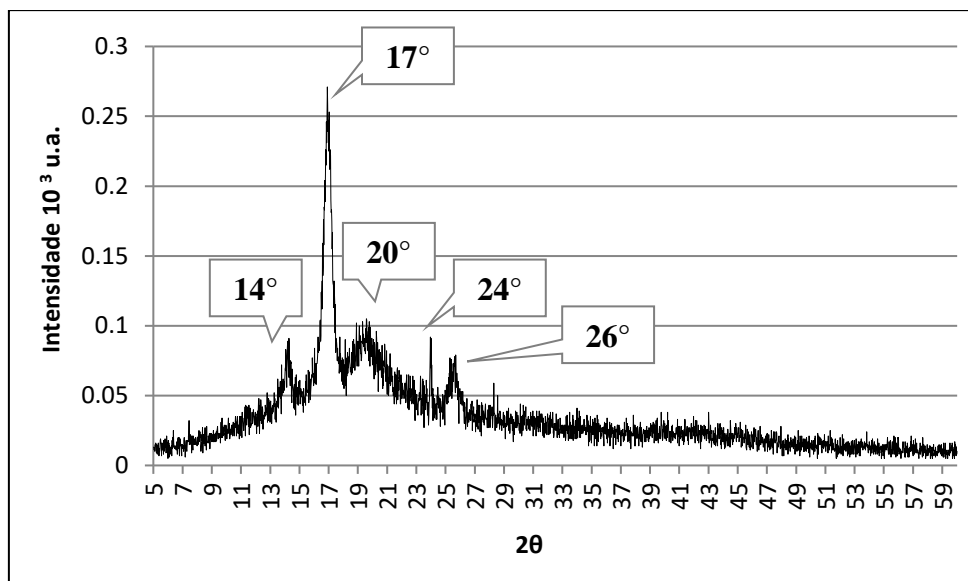


Figura 24 – Difratoograma de Raios – X para amostra 3 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

A figura 25 mostra o difratograma de DRX obtido para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA construído conforme a metodologia 4. Da mesma forma que para amostra 3, cinco picos distintos são bem observados. Todos os picos são os mesmos descritos para amostra 3. A única diferença é na intensidade entre os picos de 17° e 24° que representam os planos (101) e (200) respectivamente. Nesta amostra a intensidade de cristais com planos (200) é maior do que aqueles com o plano (101).

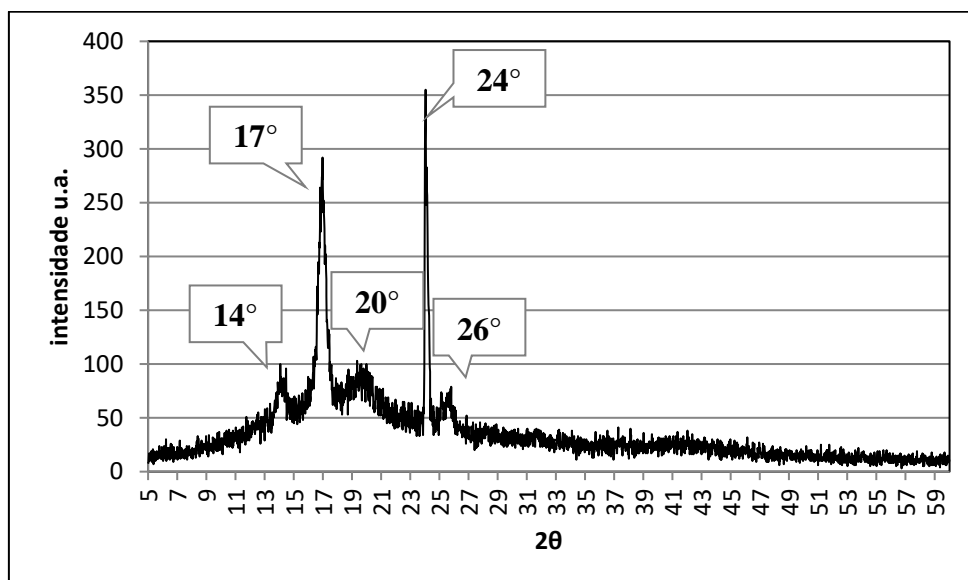


Figura 25 – Difratoograma de Raios – X para amostra 4 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

A figura 26 mostra o difratograma de DRX obtido para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA construído conforme a metodologia 5. De um modo geral este

difratograma aparece quase sem ruídos e mostra um pico bem definido e único em 24° que é atribuído ao plano (200) do KDP.

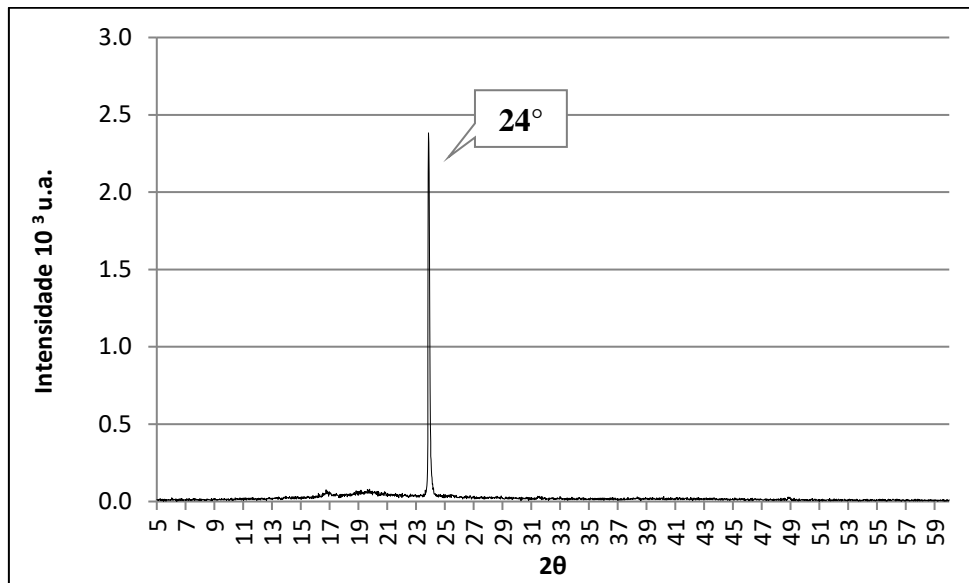


Figura 26 – Difratograma de Raios – X para amostra 5 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

A figura 27 mostra o difratograma de DRX obtido para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA construído conforme a metodologia 6. Para esta amostra 6 podemos ver no difratograma que apesar de estar com muito ruído é possível observar que dois picos se sobressaem, o de 17° relativo ao plano (101) do KDP e o pico em 24° do plano (200) do KDP.

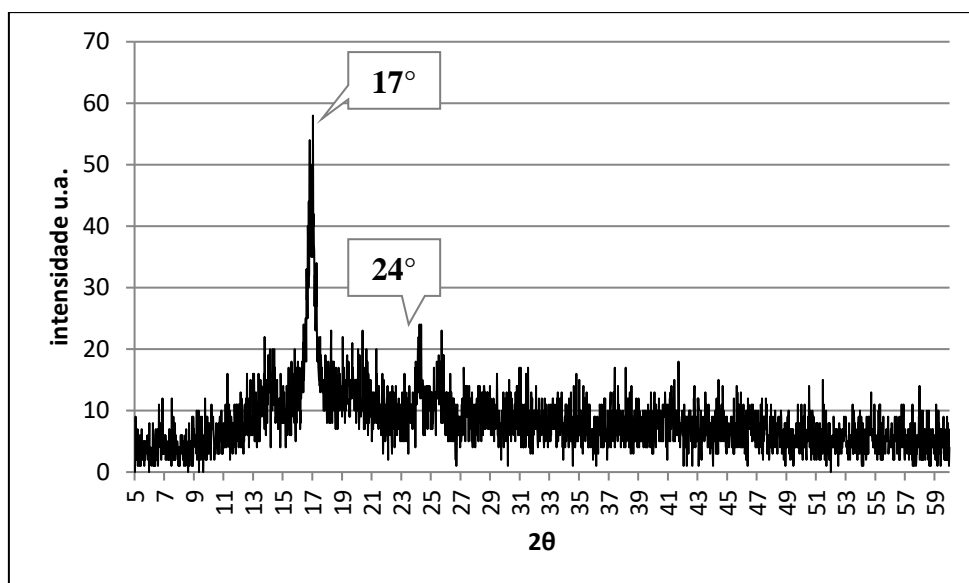


Figura 27 – Difratograma de Raios – X para amostra 6 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

A figura 28 mostra o difratograma de DRX obtido para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA construído conforme a metodologia 7. O difratograma mostrado para esta amostra 7 também está com muito ruído, contudo ainda assim é possível se observar três picos se sobressaindo, 17° , 20° e 24° . Todos eles já conhecidos. O que vale ressaltar para este difratograma é que as intensidades dos picos 17° e 24° são muito parecidas.

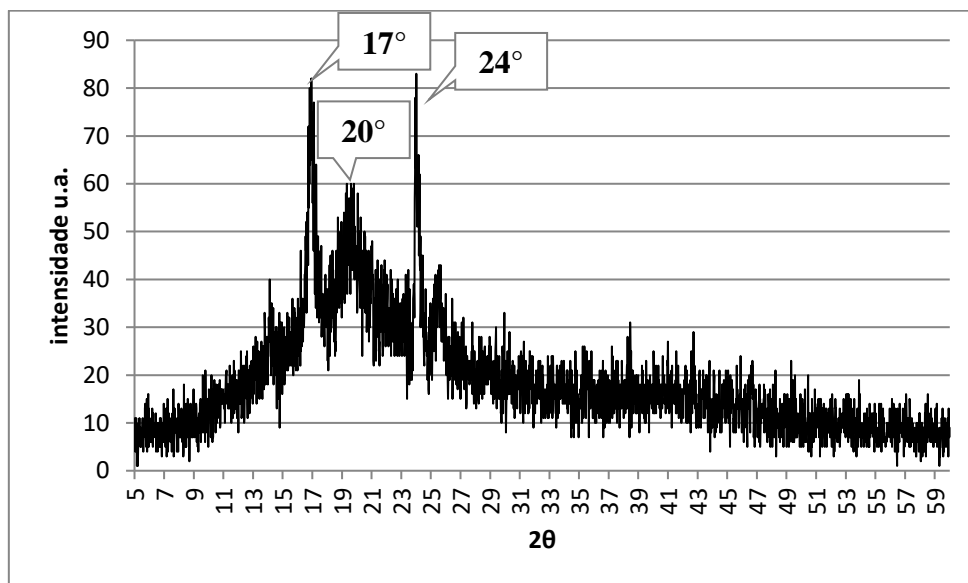


Figura 28 – Difratograma de Raios – X para Amostra 7 do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA

Pode-se notar que para todas as amostras os picos do cristal de KDP em 17° e/ou 24° estiveram presentes. Isto mostra que o sal de KDP não foi dissociado em íons e portanto o tipo de atuadores EAP que nós fabricamos não é o EAP iônico.

4.1.2 Espessura

As espessuras das amostras apresentaram valores não uniformes, variando de 53 a $567 \mu\text{m}$.

Filmes com espessura da ordem de $50 \mu\text{m}$ ou mais são caracterizados como espessos. Os filmes obtidos não possuem espessura uniforme, sendo mais espessos nas bordas e mais finos no meio, contudo são flexíveis.

Esses filmes são flexíveis mesmo após secos. É notável uma sensibilidade dos filmes com o ar. Assim, em meses nos quais a região apresenta clima mais seco, os filmes ficam notavelmente menos flexíveis, mas ainda conservando uma boa flexibilidade.

A Tabela 2 apresenta os valores das espessuras medidas conforme apresentado na seção 3.3.1. Assim, os resultados estão discriminados por regiões de borda e meio.

amostras	borda μm		meio μm	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão
1	104,00	54,05	70,98	5,02
2	160,30	64,55	65,96	8,03
3	171,00	23,01	104,68	10,41
4	92,38	21,96	53,18	15,08
5	227,00	39,51	126,20	4,60
6	567,80	71,36	513,80	30,02
7	340,20	23,03	179,60	26,03

Tabela 2 – Valores das medidas de espessura. As regiões de borda e meio são mostradas na Figura 12.

Nota-se que os valores das espessuras das amostras para regiões de borda são superiores àqueles da região de meio. Aliado a esse fato podemos ver que as espessuras das amostras 5 a 7 são maiores do que as das amostras de 1 a 4 tanto no meio quanto na borda. Nas metodologias 5, 6 e 7 o PVA não foi previamente solubilizado em água, deixando as soluções mais viscosas e portanto menos fluídas para escorrer quando são depositadas no suporte de Si.

Os desvios padrões indicam uma baixa uniformidade de espessura no filme. A baixa uniformidade do filme está ligada diretamente ao processo de *drop casting*, sendo inerente a ele.

4.1.3 Resistência de Folha

As medidas de resistência de folha foram obtidas majoritariamente na borda das amostras. Para as medidas nas regiões próximas ao meio do filme espesso foi necessário diminuir muito a corrente para se obter um sinal no equipamento. O valor para a resistência entre a ponta e amostra fica muito alto para esta corrente e fica difícil de se realizar a medida com correntes baixas. Os valores obtidos para a resistência de folha do filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA podem ser vistos na tabela 3 .

Amostra	Média – kOhm/sq.	Desvio padrão – kOhm/sq.
1	363,4	6,377
2	351,5	8,709
3	360,4	3,904
4	372,2	7,277
5	4,1	0,005
6	3,8	0,315
7	3,4	0,096

Tabela 3 – Resistência de folha para amostras de filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Um dos aspectos interessantes nos valores de resistência é o maior valor das resistências de folha nas amostras 1 a 4. Uma possível causa para o aumento das resistências de folha para as amostras 1, 2, 3 e 4 pode estar relacionada ao tempo de agitação do KDP com as soluções PEDOT:PSS e com o PVA de acordo com a Tabela 4 correlacionado com adição água. É importante notar que as amostras 1 a 4 foram aquelas nas quais o PVA foi solubilizado previamente em água. Assim, o sal, apesar de solubilizado, pode ter formado aglomerados menores. Não se trata da dissociação em íons do KDP, conforme já relatado no item de resultados 4.1.1. Esses cristais menores podem ser facilmente incorporados na cadeia molecular do PEDOT:PSS curvando-a de modo que a condutividade seja reduzida [7]. Na Tabela 4 é possível observar os valores de resistência de folha com os tempos de agitação do KDP na mistura.

amostra	Média – kOhm/sq.	tempo agitação – horas
1	363,4	0,5
2	351,5	34
3	360,4	10,5
4	372,2	10,5
5	4,1	0,5
6	3,8	24
7	3,4	24,5

Tabela 4 – Resistência de folha para amostras de filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA em função dos diferentes tempos de agitação.

4.1.4 Análise MEV

A morfologia das amostras 1 a 7 são mostradas nas Figuras de 29a a 29h.

A Figura 29a mostra a morfologia obtida para o filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA da amostra 1 com um aumento de 2200 vezes. Nesta amostra é possível visualização dos cristalitos de KDP.

Quando relacionado com a figura 22 do difratograma de Raios – X dessa mesma amostra, nota se que apresentou característica de material sem estrutura cristalina,

amorfa. Porém, quando comparado com a figura 29a, é possível notar que os cristais de KDP se apresentam espalhados e não aglomerados. O tamanho médio dos cristais é da ordem 2 μm .

Assim, como visto na Figura 29a, a aparência da superfície é escura no fundo devido aos polímeros e cristais aparecem na superfície.

A Figura 29b mostra a morfologia obtida para o filme espesso da amostra 2 de PEDOT:PSS/KDP/PVA com um aumento de 2200 vezes. Nesta amostra é possível visualização dos cristalitos de KDP. Os cristalitos estão bem espalhados, mais quebrados que anterior e não aglomerados. O tamanho médio dos cristais é da ordem 2 μm . A aparência dos cristalitos é quase triangular, lembrando o plano (101) mostrado na figura 8 para o cristal de KDP.

Quando relacionado com o difratograma figura 23 dessa mesma amostra, nota-se que o pico em 17° relativo ao plano (101) é o de maior intensidade. Porém, esse plano ainda não se sobressai em relação ao ruído presente.

A Figura 29c mostra a morfologia obtida para o filme espesso da amostra 3 de PEDOT:PSS/KDP/PVA com um aumento de 2200 vezes.

Nesta amostra é possível visualização dos cristalitos de KDP. Os cristalitos estão bem espalhados e não aglomerados. O tamanho médio dos cristais é da ordem 2 μm . A aparência dos cristalitos é quase triangular, lembrando o plano (101) mostrado na figura 8 para o cristal de KDP, assim como na amostra anterior.

Quando relacionado com o difratograma figura 24 dessa mesma amostra, nota-se que o pico em 17° relativo ao plano (101) é o de maior intensidade. Na amostra 2 o pico em 17° também aparece, Porém nessa amostra o plano no ângulo de 17° fica mais nítido.

A Figura 29d mostra a morfologia obtida para o filme espesso da amostra 4 de PEDOT:PSS/KDP/PVA com um aumento de 2200 vezes.

Nesta amostra é possível visualização dos cristalitos de KDP bem espalhados e não aglomerados. Os cristalitos apresentam tamanho médio de $3,5\mu\text{m}$. A maior parte dos cristalitos apresenta aparência quase retangular, lembrando o plano (200) mostrado na figura 8 para o cristal de KDP.

Quando relacionado com o difratograma figura 26 dessa mesma amostra, nota-se que o pico em 17° relativo ao plano (101) ainda está presente, porém possui intensidade menor que o pico em 24° , relativo ao plano (200).

A Figura 29e mostra a morfologia obtida para o filme espesso da amostra 5 de PEDOT:PSS/KDP/PVA com um aumento de 2200 vezes. É possível observar cristallitos na forma de palitos com tamanho médio de 10 μm . Quando relacionado com o difratograma figura 26 dessa mesma amostra, nota-se que o pico em 24° , relativo ao plano (200) é muito mais intenso que os observados para outras amostras.

A Figura 29f mostra a morfologia obtida para o filme espesso da amostra 6 de PEDOT:PSS/KDP/PVA com um aumento de 2200 vezes.

Nesta amostra é possível visualização dos cristallitos de KDP. Os cristallitos estão espalhados e aglomerados depois do filme seco. O tamanho médio dos cristais é da ordem 3 μm . A aparência dos cristallitos é retangular, lembrando o plano (200) mostrado na figura 8 para o cristal de KDP.

Quando relacionado com o difratograma figura 27 dessa mesma amostra, nota-se que o pico em 17° relativo ao plano (101) é o de maior intensidade. Mas, há o plano (200) que não aparece na amostra 5, anterior. O que pode ser corroborado pelas análises dos cristais na figura 29f. Que apresentam uma aparência de faces dos ângulos 17° e 24° .

A Figura 29g mostra a morfologia obtida para o filme espesso da amostra 7 de PEDOT:PSS/KDP/PVA com um aumento de 2200 vezes.

Nesta amostra é possível visualização dos cristallitos de KDP. Os cristallitos não estão espalhados de maneira regular. O tamanho médio dos cristais é da ordem 2 μm . A aparência dos cristallitos é quase triangular, lembrando o plano (101) mostrado na figura 8 para o cristal de KDP.

Quando relacionado com o difratograma figura 28 dessa mesma amostra, nota-se que o pico em 17° relativo ao plano (101) e o em 24° apresentam uma intensidade parecida, o que é sustentado pela figura 29g, que apresenta o KDP com os planos dos ângulos 17° e 24° com a mesma distribuição.

A partir dos resultados obtidos acima, pode-se dizer sem dúvidas que o cristal de KDP foi bem incorporado nos filmes espessos

Além disso, pode-se observar boa concordância com os DRX para todas as amostras onde fica evidenciado que os picos em 17° e 24° estão relacionados ao KDP.

Um filme espesso de PEDOT:PSS/PVA sem o sal KDP na figura 29h foi feito para comparação com as amostras de 1 a 7. Nessa figura 29h é possível ver o fundo escuro, observado nas amostras com o sal, porém, sem a presença dos cristais do sal. Isso corrobora os resultados comentados nas figuras de 29a a 29h.

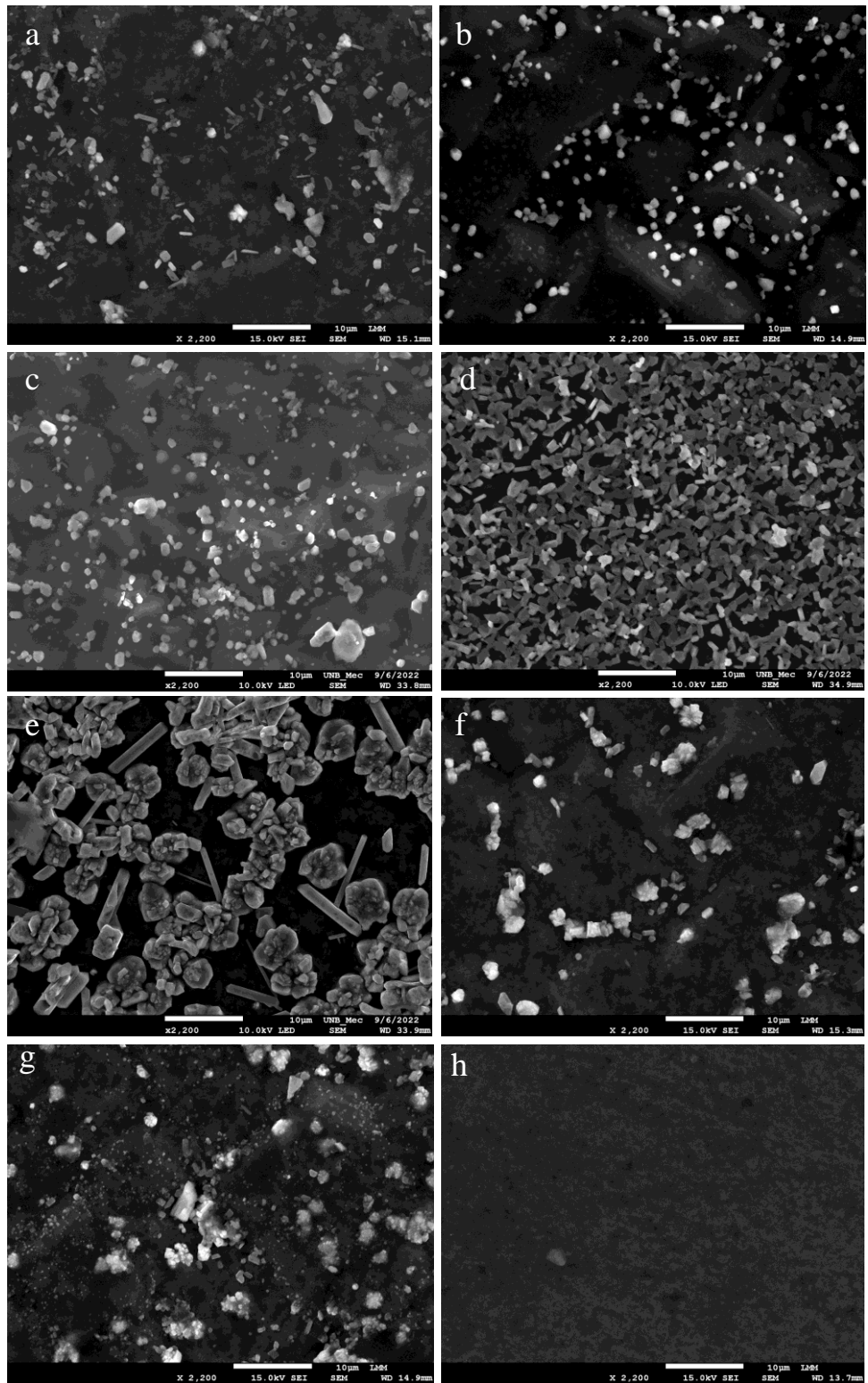


Figura 29 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura para ampliação 2200 vezes. a) amostra 1, b) amostra 2, c) amostra 3, d) amostra 4, e) amostra 5, f) amostra 6, g) amostra 7, h) amostra Controle

4.1.4.1. Análises de EDS

A análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X foi feita para a amostra 7, conforme a figura 30 uma vez que ela visa, neste caso, apenas averiguar a composição para pontos específicos. Essa composição não sofreu alteração das metodologias. A análise permite a confirmação, na região, do elemento específico. A composição foi medida em 4 pontos distintos da amostra, conforme mostrado na Tabela 5. Os pontos 1 e 2 apresentam valores relativos aos elementos potássio e fósforo, presentes apenas no sal. Os pontos em 3 e 4 mostram valores relativos ao oxigênio e enxofre. Esses elementos estão presentes em maior concentração nos polímeros utilizados que no sal.

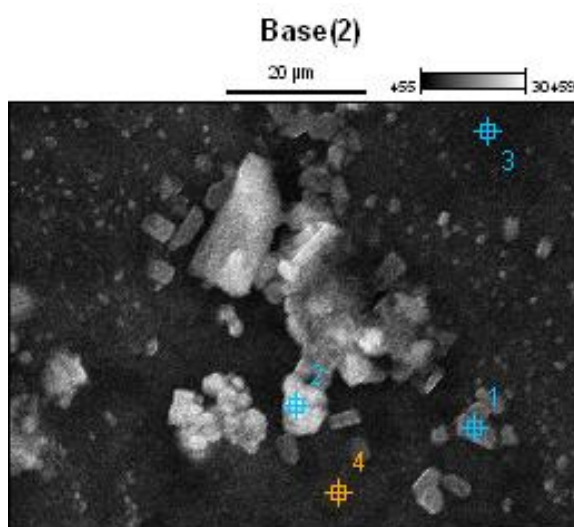


Figura 30 – Localização dos pontos de análise Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X para a amostra 7.

Ponto	Composição – %					
	C	N	O	P	S	K
1	0.00	0.69	67.47	9.11	11.78	10.95
2	0.15	0.00	62.61	14.19	5.83	17.22
3	0.35	0.00	73.49	3.59	5.48	2.16
4	0.00	0.00	68.73	3.37	20.93	6.97

Tabela 5 – Composição química EDS nos pontos 1 a 4.

Assim, as análises feitas para os filmes das amostras de 1 a 7 podem ser validadas quanto à presença e aspecto dos reagentes do filme.

4.1.5 Desempenho de atuação

As amostras foram ensaiadas pelo procedimento descrito no item 3.3.1

A Figura 31 apresenta a amostra 1 em repouso mostrada na parte esquerda e depois da aplicação de aproximadamente 4 V mostrada na parte direita. O deslocamento de 2 mm neste caso permanece enquanto houver tensão aplicada na amostra. Observou-se que a deflexão ocorre somente em uma direção, independente do sinal da tensão DC usada para todas as amostras. Ou seja, o dispositivo é do tipo monopolar.

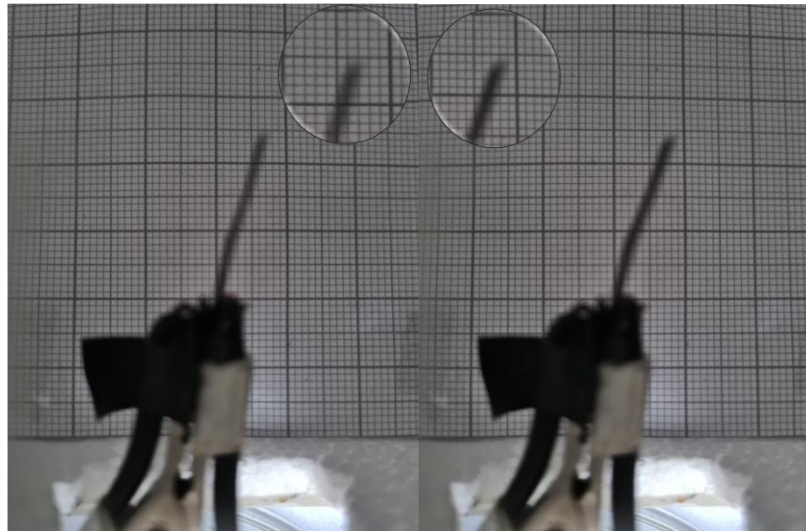


Figura 31 – Teste de atuação. A esquerda sem tensão aplicada e a direita com uma tensão DC de 4,2 V.

Na figura 32 é mostrado o valor de deslocamento obtidos para as 7 amostras com tensão aplicada de aproximadamente 4 VDC.

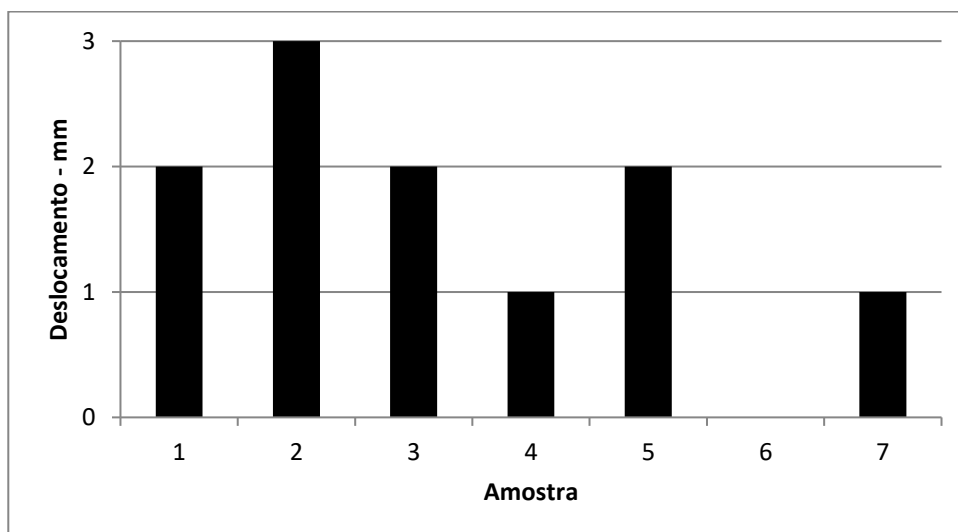


Figura 32 – Deslocamentos medidos para 7 amostras do filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA.

As amostras apresentaram deflexão na ordem de milímetros. As amostras que se destacaram foram a 2, por apresentar 3 mm de atuação, e a amostra 6, que não apresentou atuação. As amostras 4 e 7 apresentaram 1 mm de atuação. Para se obter os valores das deflexões como mostrada na figura 32 foi esperado um tempo de, pelo menos, 2 min. com tensão de 4,2 V.

Com base nesses resultados podemos ver, ainda, que praticamente não houve mudanças significativas no efeito de atuação em função das diferentes metodologias usadas. Dessa forma ainda se fazem necessários mais trabalhos a fim de melhorar os valores já obtidos. Os valores encontram-se em uma faixa aceitável, uma vez que o atuador aqui apresentado não possui suporte mecânico.

Em comparação com gels poliméricos iônicos o atuador apresenta uma tensão relativamente alta, uma vez que gels poliméricos iônicos podem operar com tensões de 1 – 2 V, por exemplo apresentando um grande deslocamento [2]. Porém, esses atuadores necessitam de meio eletrólito para sua operação.

Para efeito de comparação, a Tabela 6 é apresentada com os cálculos de campo elétrico feitos com o deslocamento apresentado na figura 32.

Amostra	Espessura – μm	Campo – $\text{V}/\mu\text{m}$
1	104	0,040
2	160,3	0,026
3	171	0,025
4	92,38	0,045
5	227	0,019
6	567,8	0,007
7	340,2	0,009

Tabela 6 – Valores de espessura medida e campo calculado para cada amostra de filme espesso PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Os EAPs ativados por campo apresentados na literatura costumam operar com tensões na ordem de 10 $\text{V}/\mu\text{m}$, superiores as apresentadas. A revisão [2] apresenta para EAPs ativados por campo tensões de 24 V, por exemplo.

5. CONCLUSÃO.

O presente texto apresentou a confecção de um atuador polimérico autossustentável de filme espesso baseado nos seguintes materiais: PEDOT:PSS, PVA e KDP, todos eles solúveis em água. Cada um deles tem uma função bem específica no dispositivo. O PEDOT:PSS é o condutor de cargas elétricas. O KDP é responsável pelo efeito de atuação com base na sua piezoelectricidade. O PVA dá o suporte mecânico necessário para substituir um substrato cuja única função de sustentação mecânica torna o dispositivo mais pesado.

Foram realizadas 7 metodologias para fazer as misturas das soluções. Principalmente alterando-se a sequência da mistura dos componentes.

A presença do KDP na forma cristalina foi comprovada em todas as amostras. Isto é importante, pois se pode notar que o nosso dispositivo não é um EAP iônico e sim EAP ativado por campo elétrico. Através das análises de DRX, podemos ver que a amostra 5 foi a que apresentou um difratograma mais limpo, sugerindo que os cristais de KDP estão todos alinhados em uma direção e mostram um plano (200).

As análises de espessura foram fundamentais para caracterizar o filme como espesso. Uma vez que os filmes apresentam espessuras maiores que 50 μm

A análise de Resistência de Folha apresentou valores maiores para as amostras 1 a 4. O que revelou que o KDP influencia nas resistências de folha. A diferença para os valores das resistências de folha das amostras pode ser devido a uma maior dispersão dos cristalitos de KDP naquelas que ficaram por mais tempo no processo de agitação com água. Isto pode ter diminuído o livre caminho médio dos portadores de carga e desta forma aumentado a resistência de folha. Bem como a inserção de KDP entre as cadeias poliméricas curvando-as.

As imagens da microscopia eletrônica das amostras mostram os cristais de KDP bem como seus planos (101) e (200). As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que as amostras de 1 a 4 tiveram uma melhor uniformidade no espalhamento superficial do sal que as amostras de 5 a 7. Tal resultado pode estar relacionado com a água adicionada durante a confecção das quatro primeiras amostras.

Quanto mais leves forem os dispositivos de atuação, maior será o efeito de atuação mesmo para valores baixos de tensão aplicada. É isto que torna o dispositivo bastante atraente para a sua utilização como atuador. Atuadores que são feitos

/depositados sobre substratos não conseguem manter os filmes por muito tempo sem descolar da sua superfície, uma vez que o movimento requer um stress/deformação de todo o dispositivo.

Os testes de deslocamento validaram os filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA como atuadores. Nesses resultados, pôde se perceber que todas as amostras com exceção das amostras 6, responderam com um deslocamento em relação a uma tensão aplicada e baixo valor de campo elétrico.

O atuador de filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA apresentado neste trabalho também tem como vantagem sua operação em condições ambientes sem a necessidade de nenhum eletrólito, ele operando no ar.

6. REFERÊNCIAS

- [1] F. A. R. Silva, L. M. Silva, A. M. Ceschin, M. J. A. Sales, S. G. C. Moreira, e C. E. Viana, “KDP/PEDOT:PSS mixture as a new alternative in the fabrication of pressure sensing devices”, *Applied Surface Science*, vol. 255, n° 3, p. 734–736, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.034>.
- [2] Y. Bar-Cohen e I. A. Anderson, “Electroactive polymer (EAP) actuators—background review”, vol. 1, dez. 2019, Acessado: 14 de fevereiro de 2022. [Online]. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s42558-019-0005-1>
- [3] D. Wang, C. Lu, J. Zhao, S. Han, M. Wu, e W. Chen, “High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrode”, *RSC Adv.*, vol. 7, n° 50, p. 31264–31271, 2017, doi: 10.1039/C7RA05469F.
- [4] Y. Bar-Cohen, Org., *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*. 2004.
- [5] F. Hu, Y. Xue, J. Xu, e B. Lu, “PEDOT-Based Conducting Polymer Actuators”, *Frontiers in Robotics and AI*, vol. 6, 2019, doi: 10.3389/frobt.2019.00114.
- [6] Y.-F. Zhang *et al.*, “Flexible, stretchable and conductive PVA/PEDOT:PSS composite hydrogels prepared by SIPN strategy”, *Polymer Testing*, vol. 81, p. 106213, jan. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106213.
- [7] FELIPE AZEVEDO RIOS SILVA, “ESTUDO DA MISTURA PEDOT:PSS + KDP PARA O DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE PRESSÃO FLEXÍVEL”, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, Brasília, DF, 2009. Acessado: 25 de novembro de 2022. [Online]. Disponível em: https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/4148/1/2009_FelipeAzevedoRiosSilva.pdf
- [8] Y. Wang, X. Zhou, Q. Chen, B. Chu, e Q. Zhang, “Recent Development of High Energy Density Polymers for Dielectric Capacitors”, *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 17, p. 1036–1042, set. 2010, doi: 10.1109/TDEI.2010.5539672.
- [9] E. Acome *et al.*, “Hydraulically amplified self-healing electrostatic actuators with muscle-like performance”, *Science*, vol. 359, n° 6371, p. 61–65, 2018, doi: 10.1126/science.aao6139.
- [10] M. T. Chorsi *et al.*, “Piezoelectric Biomaterials for Sensors and Actuators”, *Advanced Materials*, vol. 31, n° 1, p. 1802084, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201802084>.
- [11] Yagmur Akin Yildirim, A. Toprak, e O. Tigli, “Piezoelectric Membrane Actuators for Micropump Applications Using PVDF-TrFE”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. PP, p. 1–9, nov. 2017, doi: 10.1109/JMEMS.2017.2773090.
- [12] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, e T. Sakurai, “A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 101, n° 27, p. 9966–9970, 2004, doi: 10.1073/pnas.0401918101.
- [13] Michael S. Freund, Nick Svenda, e Bhavana A. Deore, “INSITU POLYMERIZATION OF CONDUCTING POLY(3,4-ETHYLENE DIOXYTHIOPHENE)”, EP2451850A1 Acessado: 28 de outubro de 2022. [Online].

- Disponível em:
<https://patentimages.storage.googleapis.com/55/72/a1/3d7c24179789d6/US20120202039A1.pdf>
- [14] Y. H. Kim, J. Lee, S. Hofmann, M. C. Gather, L. Mueller-Meskamp, e K. Leo, “Achieving High Efficiency and Improved Stability in ITO-Free Transparent Organic Light-Emitting Diodes with Conductive Polymer Electrodes”, *Advanced Functional Materials*, vol. 23, n° 30, p. 3763–3769, ago. 2013, doi: 10.1002/adfm.201203449.
- [15] T. Saleh, A. Kösemen, S. E. San, e M.K. El Mansy, “Preparation and characterization of CuI/PVA–PEDOT:PSS core–shell for photovoltaic application”, *Optik*, vol. 125, p. 2014.
- [16] Y. Park *et al.*, “Flexible, light trapping substrates for organic photovoltaics”, *Applied Physics Letters*, vol. 109, n° 9, p. 093301, 2016, doi: 10.1063/1.4962206.
- [17] F. B. Ribeiro *et al.*, “All solid-state ionic actuators based on polymeric ionic liquids and electronic conducting polymers”, em *Proceedings of the EAPAD Conference*, Denver, CO, 2018, p. 10594–51.
- [18] Norifusa Satoh *et al.*, “Organic π -type thermoelectric module supported by photolithographic mold: a working hypothesis of sticky thermoelectric materials”, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 19, n° 1, p. 517–525, 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1487239.
- [19] Volker Serini, Dieter Freitag, e Ulrich Grigo, “High molecular weight polyester based on 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-alkylcycloalkanes and thermoplastic blends thereof”, EP0469403A2
- [20] “Poly(vinyl alcohol)”, *chemicalbook*.
https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7264573_EN.htm#Uses (acessado 20 de outubro de 2022).
- [21] “KURARAY POVAL™ / ELVANOL™ EXCEVAL™ / MOWIFLEX™ (RESINA DE PVA)”, KURARAY. <https://www.kuraray.com.br/produtos/kuraray-poval-elvanol-exceval-mowiflex-resina-de-pva> (acessado 29 de outubro de 2022).
- [22] US EPA. Office of Pesticide Programs, “Biopesticides Fact Sheet for Potassium dihydrogen phosphate”. [Online]. Disponível em: https://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/ingredients/factsheets/factsheet_076413
- [23] V. SANGAWAR, R. BHAGAT, M. C. GOLCHHA, e S. BHAD, “The effect of polymer on structural and dielectric properties of KDP”, vol. 3, n° 2, abr. 2010.
- [24] W. Kaminsky, E. Haussühl, L. D. Bastin, J. A. Subramony, e B. Kahr, “Correlation of KH₂PO₄ hillock chirality with absolute structure”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, n° 2, p. 523–528, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01591-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01591-3).
- [25] A. M. Ceschin, Samuel Ribeiro Castro, e Luan Barreto, “Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrene sulfonate)(PEDOT/PSS)/ Potassium dihydrogen phosphate (KDP) composite thick film for use in an actuator device”, *Brazilian Journal of Development*, vol. 7, n° 3, p. 29411–29426, mar. 2021.
- [26] N. Ross, *Hydroponics: the complete guide to hydroponics for beginners*. North Charleston, S.C.: CreateSpace, 2016.
- [27] L N Rashkovich e Olga Shlakhova, *KDP-family Single Crystals*, 1st Edition. New York: CRC Press, 1991.
- [28] N. T. Nguyen *et al.*, “Nonlinear dynamic modeling of ultrathin conducting polymer actuators including inertial effects”, *Smart Mater. Struct.*, vol. 27, n° 11, p. 115032, nov. 2018, doi: 10.1088/1361-665X/aae456.

- [29] P. Van Zant, *Microchip fabrication: a practical guide to semiconductor processing*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2004.
- [30] Mauricio Massazumi Oka, “Medida de Quatro Pontas”, janeiro de 2000.
- [31] Lis, “AULA TEÓRICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS – X”. agosto de 2016. Acessado: 3 de novembro de 2022. [Online]. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4530782/mod_resource/content/1/Apostila%20Difratometria%20de%20Raios%20X_DRX.pdf
- [32] W. D. Callister e D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 10th edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- [33] S. Gates-Rector e T. Blanton, “The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database”, *Powder Diffraction*, vol. 34, n° 4, p. 352–360, 2019, doi: 10.1017/S0885715619000812.
- [34] X. Hong, L. Zou, J. Zhang, e L. Wang, “Preparation of high molecular weight polyvinyl alcohol by emulsifier-free emulsion polymerization”, *E3S Web Conf.*, vol. 206, p. 02023, 2020, doi: 10.1051/e3sconf/202020602023.

7. APÊNDICE

Aqui são apresentados os trabalhos completos publicados em congresso e em periódico com Qualis Capes B2.



FILMES ESPESSOS DE PEDOT:PSS/KDP/PVA PARA USO EM ATUADORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS

Samuel R. Castro^{1*} e Artemis M. Ceschin¹

*1 - Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília (UnB), Brasília,
Campus Universitário Darcy Ribeiro, CEP 70910-900, DF.*

samrc27@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o processo de fabricação e análise de um filme espesso de poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) poli (estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), álcool polivinílico (PVA) e dihidrogeno fosfato de Potássio (KDP) para possível confecção de atuadores orgânicos flexíveis. Os três materiais que compõem a blenda são solúveis em água e cada um desempenha uma função diferente. O PEDOT:PSS é o responsável pelo transporte de cargas elétricas. O PVA dá a sustentação mecânica à blenda. O sal KDP gera cargas elétricas quando submetido à pressão mecânica (sensor de pressão) ou uma deflexão quando submetido a uma tensão elétrica (efeito atuador). Esses materiais são solúveis em água e apresentam biocompatibilidade. São, também, bons candidatos para a fabricação de músculos artificiais. Os filmes espessos foram caracterizados estruturalmente (difração de raios X) e eletricamente (resistência de folha). Os deslocamentos medidos no teste de atuação são da ordem de milímetros para uma tensão DC aplicada de 1 a 4 Volts.

Palavras-chave: PEDOT:PSS, eletrônica orgânica, KDP, PVA, atuador.

INTRODUÇÃO

Os atuadores, desde os normalmente utilizados em indústrias até os do dia a dia, são, em sua maioria, barulhentos, pesados, rígidos e volumosos. Por isso, recentemente, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para a construção de atuadores poliméricos⁽¹⁻⁵⁾.

Os polímeros possuem facilidade de produção, praticidade em processos de deposição e lida laboratorial, além de baixo custo e capacidade de cobrir grandes áreas.

Um atuador baseado em polímeros é um dispositivo capaz de alterar sua forma ou tamanho quando acionado por um estímulo devido a sua formação estrutural, sendo o estímulo mais utilizado o elétrico. Havendo, ainda, a possibilidade de se captar sinais externos e convertê-los em cargas elétricas, dessa forma tendo um sensor. Assim, esses dispositivos colocam-se como uma alternativa para diversas aplicações, como: sensores mecânicos⁽⁴⁾, captação energética⁽⁶⁾, emulação de músculos reais⁽⁷⁾, característica biocompatível^(8,9) e sensibilidade tátil⁽¹⁰⁾. Eles podem ser classificados quanto ao princípio de operação em atuadores de polímeros eletroativos iônicos (EAP iônico) e ativados por campo, EAP ativado por campo (*field activated EAP*). Os atuadores baseados em polímeros podem apresentar características como: leveza e biocompatibilidade; bem como atuação bidirecional, capacidade de operação no ar, manutenção de inclinação sob tensão DC, boa inclinação com baixa tensão de operação.

Neste trabalho apresentamos filmes espessos de poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) poli (estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), álcool polivinílico (PVA) e dihidrogeno fosfato de Potássio (KDP) para possível uso em atuadores.

As soluções de PEDOT:PSS, KDP e PVA possuem dois processos distintos de preparação. O primeiro (rota 1) consiste em utilizar previamente água deionizada para solubilizar o PVA. Já o segundo processo (rota 2), tem o PVA sendo adicionado diretamente à solução aquosa de PEDOT:PSS com KDP.

MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero condutor PEDOT:PSS foi adquirido da Sigma Aldrich a 1,3% wt em solução aquosa.

O PVA foi obtido da empresa Dinâmica sob o código 10.0051.024.00.

O KDP foi adquirido da empresa Sigma Aldrich. Os 3 materiais são solúveis em água.

A solubilização do PVA na rota 1 foi realizada com uma concentração de 10 g de PVA para cada 100 ml de água deionizada. A solução de PVA e água permaneceu em agitação por 24 horas. Em seguida foi preparada uma solução de PEDOT:PSS com KDP, de 7,5 mg de KDP para cada 1 ml de PEDOT:PSS. A solução foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente. Após esse processo, ambas soluções são misturadas por um período de 10 horas, na proporção de 1 ml de PEDOT:PSS/KDP para cada 3 ml de PVA com água.

Na rota 2, foram misturados o PVA e PEDOT:PSS/KDP na concentração de 10 g de PVA para 100 ml de PEDOT:PSS/KDP e colocado para agitar por 24 horas. A mistura de PEDOT:PSS com KDP foi preparada anteriormente adicionando-se 7,5 mg de KDP para cada ml de PEDOT:PSS e agitada por 30 minutos à temperatura ambiente.

As soluções obtidas nas duas rotas foram depositadas por *casting* separadamente sobre substratos de Silício (Si). Os substratos de Si foram previamente limpos com álcool isopropílico e secos. Os filmes espessos foram deixados secar em temperatura ambiente e, depois de secos, foram retirados dos substratos com o auxílio de uma pinça.

Os filmes espessos obtidos a partir da rota 1 são denominados como amostra 1, 2, 3 e 4. Os filmes espessos obtidos a partir da rota 2 são denominados de amostras 5 e 6.

Na Figura 1, pode-se observar um dos filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA já formado. A amostra representada é a 4.

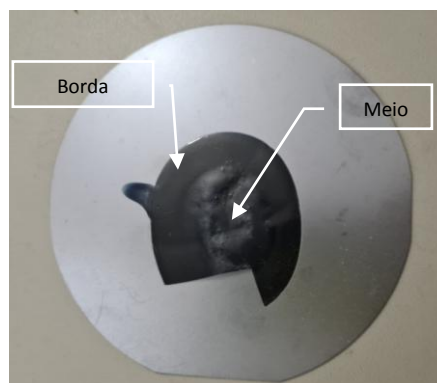


Figura 1: Amostra 4 - Filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA depositado por *casting* e seco sobre substrato de Si. Com indicações de regiões e corte para análises de desempenho e composição.

Observa-se maior intensidade da cor azul escuro nas bordas das amostras devido a uma maior espessura e o meio do filme ficou com um aspecto mais transparente.

Para realização dos testes de atuação foi elaborado um *setup* caseiro feito de caixa de isopor de forma a ter isolamento mecânico e térmico. O *setup* é composto por um papel milimetrado

no fundo da caixa para permitir a medição da distância de deslocamento. Além disso, a amostra é sustentada por um conector tipo jacaré. Para permitir a chegada da tensão elétrica, uma fonte DC foi adicionada ao conjunto no conector tipo jacaré. Durante as medições a caixa é fechada. O conjunto ainda possui uma janela para alocação de um celular.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de composição

As amostras 3 (rota 1) e 5 (rota 2) das bordas dos filmes espessos foram caracterizadas por difração de raios X. A Figura 2 mostra o difratograma de raios X em função de 2θ em graus para a borda da amostra 3. Pode-se observar que existem 5 picos distintos. Os picos em 17° e 24° são definidos como sendo respectivamente os planos (101) e (200) do cristal de KDP conforme ICDD PDF 35-0807⁽¹¹⁾. Isto mostra que o sal foi bem incorporado ao filme espesso. Os outros 3 picos em 14° , 20° e 26° não foram identificados como sendo do sal. O pico em 26° bem como a faixa de 20° a 26° são referidos ao PEDOT:PSS⁽⁴⁾. Já o pico em 20° é entendido como sendo devido ao PVA⁽¹²⁾. O pico em 14° não foi identificado.

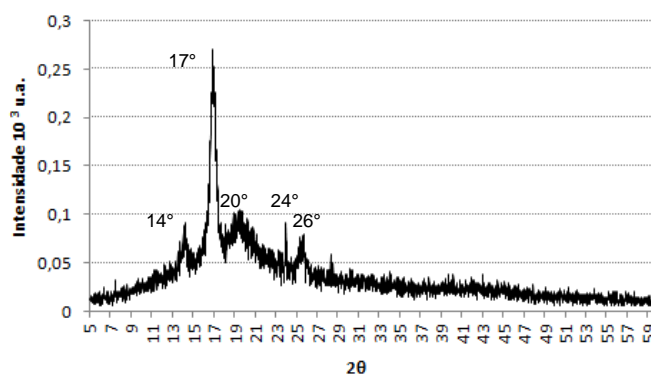


Figura 2: Difratograma de raios X para amostra 3 da rota 1.

A Figura 3 mostra o espectro de raios X em função de 2θ para a borda da amostra 5. Observa-se um pico bem fino e intenso em 24° .

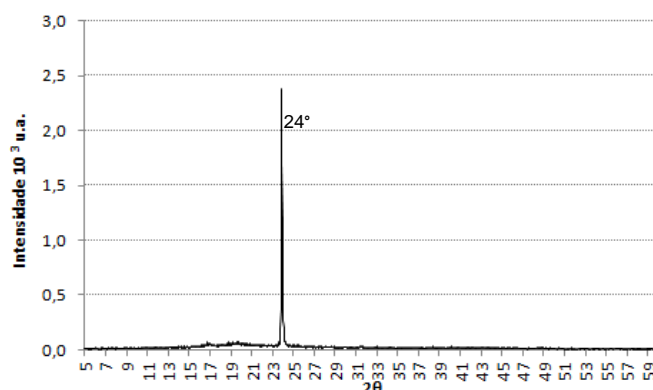


Figura 3: Difratograma de raios X para amostra 5 da rota 2. É possível observar um pico destacado em 24° .

Como, em ambas amostras, os planos correspondentes ao cristal de KDP podem ser percebidos no difratograma, conclui-se que o sal manteve sua estrutura.

Medidas de Espessura

As espessuras das amostras foram medidas por um equipamento de ultrassom Instrutherm modelo 240 ME layer meter.

Os filmes obtidos não possuem espessura uniforme, sendo mais espessos nas bordas e mais finos no meio, contudo são flexíveis.

Foram realizadas medidas tanto nas bordas quanto no meio dos filmes espessos. Em cada um dos pontos foram tomadas as médias de 5 medidas. Filmes com espessura da ordem de 50 μ m ou mais são caracterizados como filmes espessos.

Os valores médios das espessuras são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores médios de espessura, Resistência de folha e deslocamento observado com tensão aplicada de 4 V para os filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Amostra	Espessura - μ m		Resistência de folha kOhm /sq.	Deslocamento mm
	Borda	Meio		
1	104,00	70,98	10,3	2
2	160,30	65,96	351,5	3
3	171,00	104,68	360,4	2
4	92,38	53,18	372,2	1
5	227,00	126,20	4,1	2
6	465,20	513,8	3,8	-

Podemos notar que as amostras 1, 2, 3 e 4 apresentam espessuras menores, tanto na borda quanto no meio, em relação àquelas das amostras 5 e 6. As espessuras das amostras 5 e 6 (rota 2) são maiores em relação às outras devido ao fato de que as soluções foram mais viscosas, escoando menos sobre o substrato de Si.

Medidas de Resistência de folha

As medidas de resistência de folha foram obtidas com o uso do equipamento Jandel RM 3000. Foram realizadas 5 medições em cada amostra e feitas as médias. As medições foram realizadas em sua maioria na borda das amostras.

Na Tabela 1, é mostrado o valor da resistência de folha de cada amostra.

Sendo PVA um mal condutor (isolante) os valores de resistência de folha estão em uma faixa aceitável quando comparada com um trabalho semelhante⁽¹³⁾ que utilizou substrato de Alumínio ao invés do polímero PVA para sustentação .

Análise de performance

Os testes foram realizados em condições normais de temperatura e pressão. Foi utilizado o setup descrito na seção de Materiais e Métodos. As amostras foram presas com garras do tipo "jacaré" por onde foi aplicada uma tensão elétrica DC que variou de 1 a 4 V.

A Figura 4 mostra que há na amostra 1 um deslocamento de 2 mm entre o estado em repouso mostrada na Figura 4a e a aplicação de aproximadamente 4 V mostrada na Figura 4b. A distância máxima observada foi de 3 mm na amostra 2. A amostra 4 movimentou 1 mm e a Amostra 6 não movimentou. As demais movimentaram aproximadamente 2 mm. Foi observada uma deflexão em apenas um sentido.

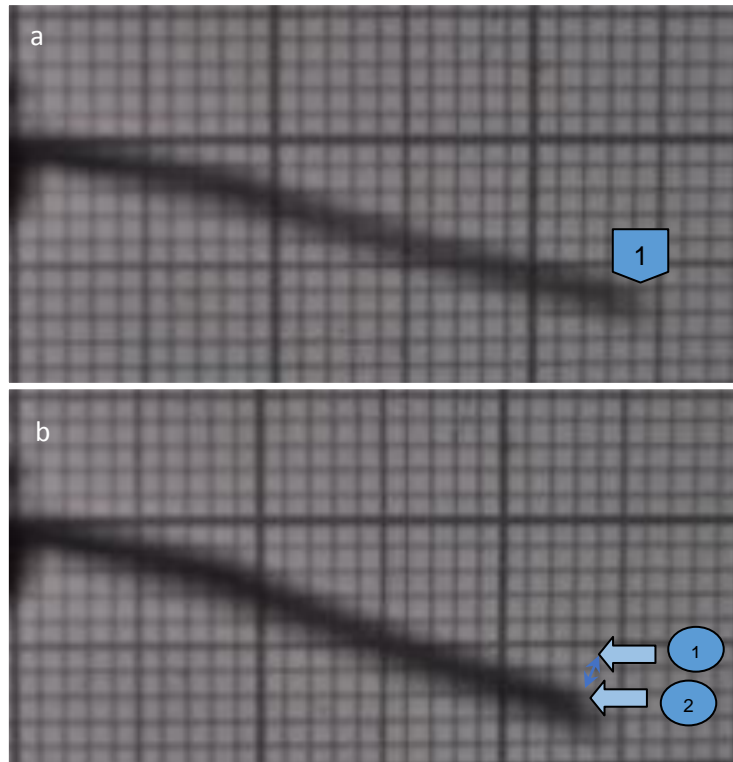


Figura 4: Fotografia dos Testes de performance da amostra 1. a) Sem tensão aplicada. b) com tensão de 4 V.

CONCLUSÕES

Podemos ver que, como o KDP não dissociou em íons na solução, a condução nos filmes não pode ser atribuída ao deslocamento de íons pelo material. Dessa forma, já não o classificando como polímero eletroativo, EAP, iônico

Podemos verificar que as amostras que não tiveram água na preparação do PVA também tiveram maiores valores médios de espessura.

A resistência de folha foi maior naquelas amostras nas quais o sal ficou um menor tempo no processo de mistura. Isso mostra que os cristais de sal podem causar uma resistência de folha maior quanto maior o tempo de mistura.

Com exceção da Amostra 6, as demais amostras tiveram uma movimentação sob tensão DC. O deslocamento é sustentado sob tensão contínua. As amostras movimentam apenas em uma direção.

Os resultados das análises sugerem que a mistura de PEDOT:PSS, KDP e PVA oferece um material com possibilidade de uso em atuadores orgânicos que necessitem de biocompatibilidade. O material, também, apresenta estabilidade quanto a sua operação no ar. Não há necessidade de uso de solventes químicos tóxicos, sendo a água o solvente utilizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil.

REFERÊNCIAS

1. WANG, D. et al. High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrode. **RSC Advances**, v. 7, n. 50, p. 31264–31271, 2017.

2. BAR-COHEN, Y.; ANDERSON, I. A. Electroactive polymer (EAP) actuators—background review. **Mechanics of Soft Materials**, v. 1, n. 1, p. 1–14, 2019
3. BAR-COHEN, Yoseph (Ed.). **Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges**. SPIE press, 2004.
4. SILVA, F. A. R. et al. KDP/PEDOT:PSS mixture as a new alternative in the fabrication of pressure sensing devices. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 3, p. 734–736, 2008.
5. HU, F.; XUE, Y.; LU, B. PEDOT-Based Conducting Polymer Actuators. **Frontiers in Robotics and AI**, v. 6:114 2019.
6. WANG, Y. et al. Recent Development of High Energy Density Polymers for Dielectric Capacitors. **Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on**, v. 17, p. 1036–1042, set. 2010.
7. ACOME, E. et al. Hydraulically amplified self-healing electrostatic actuators with muscle-like performance. **Science**, v. 359, n. 6371, p. 61–65, 2018..
8. CHORSI, M. T. et al. Piezoelectric Biomaterials for Sensors and Actuators. **Advanced Materials**, v. 31, n. 1, p. 1802084, 2019.
9. AKIN YILDIRIM, Y.; TOPRAK, A.; TIGLI, O. Piezoelectric Membrane Actuators for Micropump Applications Using PVDF-TrFE. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. PP, p. 1–9, nov. 2017.
10. SOMEYA, T. et al. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 27, p. 9966–9970, 2004.
11. GATES-RECTOR, S.; BLANTON, T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. **Powder Diffraction**, v. 34, n. 4, p. 352–360, 2019.
12. HONG, Xinqiu et al. Preparation of high molecular weight polyvinyl alcohol by emulsifier-free emulsion polymerization. In: **E3S Web of Conferences**. EDP Sciences, 2020. p. 02023.
13. CESCHIN, A. M.; BARRETO, L. S.; CASTRO, S. R. Poly (3, 4-ethylene dioxythiophene):Poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) / Potassium dihydrogen phosphate (KDP) composite thick film for use in an actuator device **Brazilian journal of development**. v. 7, n. 3, 2021.

PEDOT:PSS/KDP/PVA THICK FILM FOR USE IN ORGANIC FLEXIBLE ACTUATORS

ABSTRACT

In this work is presented the fabrication process and analysis of a poly (3, 4 - ethylenedioxythiophene) poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), polyvinyl alcohol (PVA) and dihydrogen phosphate (KDP) thick film. The thick film can be used for the fabrication of organic flexible actuators. The three reagents are water soluble and each one has a specific function The PEDOT:PSS is the conducting polymer. The KDP liberates electric charges when under tension (pressure sensor) and deforms when voltage is applied (actuator). The PVA is responsible for mechanically sustain the film. The three components together can perform an actuator (artificial muscle) and the three present biocompatibility. The thick films after being dried were structurally (DRX) and electrically (sheet resistance) characterized The measured displacement in the displacement test were in mm order under 1 to 4 VDC.

Keywords: PEDOT:PSS, KDP, PVA, actuator, organic.

Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrene sulfonate)(PEDOT/PSS) / Potassium dihydrogen phosphate (KDP) composite thick film for use in an actuator device

Poli (3,4-etilenodioxiotiófeno): Película espessa composta de poli (sulfonato de estireno)(PEDOT/PSS) / Di-hidrogenofosfato de potássio (KDP) para utilização num dispositivo actuador

DOI:10.34117/bjdv7n3-587

Recebimento dos originais: 08/02/2021

Aceitação para publicação: 01/03/2021

Artemis Marti Ceschin

Doutora

Instituição de atuação atual: Universidade de Brasília

Endereço completo : Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Dep. Eng. Elétrica

Capus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília - DF , CEP: 70904-970

E-mail: artemis@pgea.unb.br

Luan Silva Barreto

Aluno de Graduação em Engenharia Elétrica – Iniciação Científica

Instituição de atuação atual: Universidade de Brasília

Endereço completo : Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Dep. Eng. Elétrica

Capus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília - DF , CEP: 70904-970

E-mail: luanbarreto1998@gmail.com

Samuel Ribeiro Castro

Aluno de Mestrado do PPGEE

Instituição de atuação atual: Universidade de Brasília

Endereço completo : Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Dep. Eng. Elétrica

Capus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília - DF , CEP: 70904-970

E-mail: samrc27@gmail.com

ABSTRACT

An actuator based on a thick film of the composite Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrene sulfonate) (PEDOT: PSS) / Potassium dihydrogen phosphate (KDP) is proposed in this work. Both materials are water-soluble and easy to purchase. The composite is easy to produce and is very reproducible. Three different types of substrates were used for the mechanical support of the thick film: polyethylene terephthalate (PET) covered with tin and indium oxide (ITO) (PET / ITO), polyester and aluminium foil. Film thicknesses ranged from 6.9 μm to 43.2 μm . The concentration of KDP in the films varied between 2 mg and 10 mg per mL of PEDOT: PSS. The thick films were electrically characterised and then subjected to performance tests. Displacements were observed in all the samples tested, for which DC voltages from 1 to 6 V were applied. Measurements of displacement as a function of the voltage application time, and as a function of the applied

voltage, were collected. The former showed linear behaviour while the latter showed non-linear behaviour. It was observed that the actuator effect is monopolar in these samples. The observed displacement was of the order of 5 mm. The samples sustain displacement while the voltage is applied. All samples operate in an ambient condition. The strain (ϵ) value calculated, using the data obtained experimentally, was 2.6%.

Keywords: PEDOT:PSS/KDP, thick films, actuator device, flexible

RESUMO

Um actuador baseado num filme espesso de Poli (3,4-etilenodioxiotiófeno) composto: Poli (sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS) / Di-hidrogenofosfato de potássio (KDP) é proposto neste trabalho. Ambos os materiais são solúveis em água e fáceis de adquirir. O composto é fácil de produzir e é muito reprodutível. Foram utilizados três tipos diferentes de substratos para o suporte mecânico da película espessa: tereftalato de polietileno (PET) coberto com estanho e óxido de índio (ITO) (PET / ITO), poliéster e folha de alumínio. A espessura da película variava entre 6,9 μm a 43,2 μm . A concentração de KDP nos filmes variou entre 2 mg e 10 mg por mL de PEDOT: PSS. As películas espessas foram caracterizadas electricamente e depois submetidas a testes de desempenho. Foram observados deslocamentos em todas as amostras testadas, às quais foram aplicadas tensões DC de 1 a 6 V. Foram recolhidas medidas de deslocamento em função do tempo de aplicação da tensão, e em função da tensão aplicada. As primeiras mostraram um comportamento linear, enquanto que as segundas mostraram um comportamento não linear. Observou-se que o efeito do actuador é monopolar nestas amostras. O deslocamento observado foi da ordem de 5 mm. As amostras sustentam o deslocamento enquanto a tensão é aplicada. Todas as amostras funcionam em condições ambientais. O valor da tensão (ϵ) calculado, utilizando os dados obtidos experimentalmente, foi de 2,6%.

Palavras-chave: PEDOT:PSS/KDP, filmes espessos, dispositivo actuador, flexível

1 INTRODUÇÃO

Research on new materials and methods for the manufacture of actuators for use in robotics, artificial muscles, applications in bioelectronic devices, etc. has developed a lot in the last decade [1-3]. The main objective is to find materials that are compatible with human tissue, and that are light, soft, have mechanical flexibility, easy processing, low cost, large-scale production and use manufacturing methods that do not harm the environment. Polymers are materials that have the characteristics and properties listed above. At the time of writing, the type of actuator that draws the most attention is the electroactive polymer actuator (EAP). This type of actuator is either an ionic EAP or a field-activated EAP [4-5]. The ionic EAP works by ion diffusion and operates at low voltages (1-2 V), while the field-activated EAP operates from Coulomb force and operates at higher voltages. There are advantages and disadvantages to these two groups of actuators and these have been well-summarised in the work of Yoseph Bar-Cohen and collaborators

[6]. The requirements for a good actuator are: production of displacements with great inclination, need for low voltage for its use, bidirectional actuation that depends on the polarity of the applied voltage, operation in ambient conditions, fast response and that is able to maintain the displacement with inclination under A.D. activation. The field-activated EAP can still be of two types: ferroelectric polymer actuator and dielectric elastomer actuator [7-8]. In the case of the ferroelectric polymer actuator, the most used material is Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) [8]. PVDF is a polymer that has piezoelectricity, however, it needs to be stretched to orient the chains, in addition to being polarised with a relatively high voltage. It is also an expensive material. An actuator using composite material with an organic filler that has a high electrical permittivity value (greater than 10) mixed in a polymeric matrix, was developed by Zhang et al. [9]. Currently, conductive polymers (CP) have been considered as an alternative to the actuator based on piezoelectric materials [10]. A sandwich of two conductive polymer electrodes (polypyrrole, or PEDOT:PSS) with an electrolyte between them forms an EAP actuator [11], also called a three-layer actuator. As for the manufacturing techniques for these EAP actuators, a wide variety (such as spin coater, casting, micro contact printing and syringe-based printing [12-14]) have been used. It has already been observed that, in addition to the mechanical response to electricity, some EAP materials also exhibit the ability to transform a mechanical strain into electrical energy [15].

In this work, we present an actuator based on the thick film of a composite of a conductive polymer: Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): Poly (Styrene Sulfonate) (PEDOT: PSS) and the piezoelectric salt Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP). Both materials are soluble in water. We must make it clear here, that the use of liquid electrolytes is not necessary for the operation of this actuator. (KDP) is a salt of minimal formula KH_2PO_4 with a solubility coefficient equal to 22 g / 100 g of H_2O) is used as a fungicide, a food additive in isotonic drinks, a food source of phosphorus and potassium, and a buffering agent in fertiliser mixtures [16], which shows its non-toxicity. In addition, it has applications in the areas of electronics and physics, due to its interesting optical and piezoelectric properties. This composite has already been used to make a pressure sensor [17-18]. The advantage of using this composite is in the synergy that appears between the conductive polymer and the piezoelectric salt. When the composite was used to build the pressure sensor, it was observed that the charges generated by the salt when the sample was pressed were better conducted by the polymer to the external circuit. Now, the application of a voltage to the film produces an expansion / reduction in the salt crystals and its

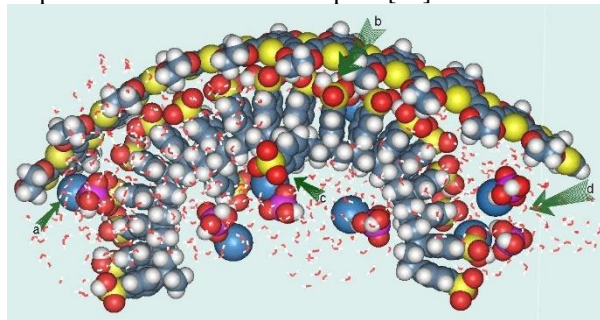
rearrangement within the polymer matrix causes a displacement in the film. Through the molecular modelling performed in reference [19] it can be seen that KDP does not dissociate into ions, as might be expected. Thus, this actuator cannot be classified as an ionic EAP or as a polymer - ionic metal (IPMC) composite [20]. Nor can it be classified as an EAP, since the polymer itself is not electroactive. In this way we have a new type of actuator that is based on polymer but is not an EAP. In this study, the field-activated composite actuator is not manufactured with a ferroelectric polymer but with a salt that is piezoelectric and, therefore, does not require prior polarisation. The developed actuator consists of a substrate for mechanical support that can also be an electrode and the thick layer (micrometres in size) of PEDOT: PSS / KDP being another electrode. The casting technique was used to form the thick film. Performance tests were performed on the samples. The displacements under DC voltages ranging from 1 to 6 V were measured. The manufacture of this type of actuator is very easy and fast and does not require any expensive equipment or a long preparation time. The actuator proposed in this work operates in an ambient condition and does not require an aqueous environment (it is not based on an electrolyte).

2 EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALS

KDP (molar mass of 136.09g / mol) in the form of crystals was purchased from Sigma Aldrich Chemical. PEDOT: PSS with 1.3% by weight of conductive water dispersion was also purchased from Sigma Aldrich Chemical. It was decided that the KDP solubilisation would be carried out in the PEDOT: PSS solution itself, without adding more water. The solubility of KDP in PEDOT: PSS has been tested and amounts of KDP below 40 mg / mL are fully solubilised. For the complete homogenisation of the composite, the PEDOT: PSS / KDP solution was stirred for 30 min at 50°C. In a previous work [19], to observe the interactions of the composite components with each other and with water, dynamic molecular modelling was performed, as shown in Figure 1. The arrows a, b, c and d show the KDP crystals. It can be noted that the crystal does not dissociate into ions, which indicates that our film is not of the ionic type. On the other hand, it can be observed that, when submitted to an electric voltage, the expansion or reduction of the crystals tends to cause movement of the PEDOT: PSS chains.

Figure 1. Representation of the PEDOT: PSS / KDP mixture in aqueous medium after molecular dynamics calculations [19]. Sulphur atoms (S) are yellow, oxygen (O) red, hydrogen (H) white, carbon (C) grey, potassium (K) blue and phosphorus atoms are shown as pink [19].



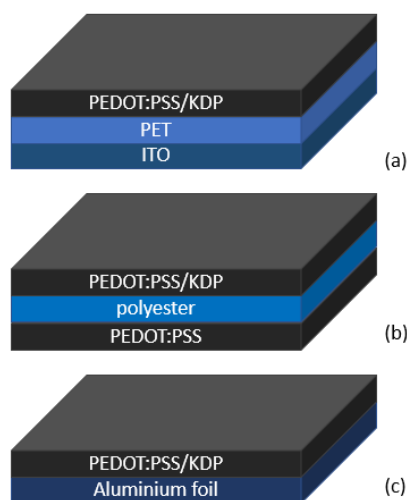
The substrates used for the mechanical support of the composite film are all flexible and light: polyethylene terephthalate (PET) covered with tin and indium oxide (ITO) with a resistance of $60 \Omega / \square$ purchased from Sigma Aldrich. The polyester foil and aluminium foil was purchased from local stores. The choice to use aluminium foil was made for two reasons: 1) it can be used as an electrode to improve the electrical conductivity of the actuator and, 2) it reduces manufacturing cost, since it can replace electrodes made of precious materials like gold, silver and platinum. The PET / ITO sheet also fulfils the role of an electrode. All substrates were cleaned with isopropyl alcohol. 7 mm wide, 45 mm long strips were cut for PET / ITO and polyester substrates before depositing the composite. The aluminium substrate was cut to the dimensions: 5 mm wide and 30 mm long, only after the deposition of the composite.

2.2 SAMPLE PREPARATION

For samples with PET / ITO substrate, three concentrations of KDP in PEDOT: PSS were used: sample 1 with 2 mg of KDP for each mL of PEDOT: PSS, sample 2 with 6 mg of KDP for each mL of PEDOT : PSS and sample 3 with 10 mg KDP for each mL of PEDOT: PSS. To obtain films with different thicknesses, three different amounts of composite were deposited by drop casting on the substrates. For samples 1.1, 2.1, and 3.1, 0.4 mL of the composite solution was deposited by casting. 0.8 ml of composite solution was deposited by drop casting for samples 1.2, 2.2 and 3.2 and 1.3 ml for the third set of samples (1.3, 2.3 and 3.3). The structure made for these samples is shown in Figure 2a, a substrate and a thick composite film PEDOT: PSS / KDP deposited by casting on its surface. Samples were made by replicating the quantities used in samples 1 to 3 only with PEDOT: PSS, to verify that the actuator effect is only due to the addition of KDP.

In the polyester samples, a layer of PEDOT: PSS was deposited by casting on the underside of the substrate to function as an electrode. After drying, the PEDOT: PSS / KDP composite solution was deposited on top of the substrate. For samples with polyester substrate, the concentration of the composite used was 7.5 mg KDP for each mL of PEDOT: PSS. Three samples were taken: sample 4.1 with a solution of 0.1 mL, sample 4.2 with a solution of 0.2 mL and sample 4.3 with a solution of 0.4 mL. Figure 2b shows the structure for these samples.

Figure 2: Sample structure with a) PET / ITO substrate; b) polyester substrate and c) aluminium substrate.



As the samples on a polyester substrate proved to be light and flexible, another type of light substrate that is a good conductor was tested: aluminium foil. This structure can be seen in Figure 2c. Aluminium foil, in addition to serving as a substrate, is also an accessible and inexpensive electrode that can replace more expensive electrodes such as gold, silver and copper. Two samples were produced: sample 5.1 was produced by casting the composite at a concentration of 7.5 mg KDP for each 1 mL of PEDOT: PSS on the surface of the aluminium foil in the amount of 0.2 mL; sample 5.2 is only aluminium foil, used as a reference, to ensure that the movement/displacement observed in sample 5.1 was not caused by the thermal effect (expansion of the aluminium foil by a large current).

All samples were placed in the oven at 40° C for 24 h.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 THICKNESS MEASUREMENTS

The thickness measurements of each substrate and each of the samples were performed using an Instrutherm model ME-240 layer thickness gauge. This equipment has calibration tapes for some thickness ranges whose errors are about 0.05 μm . The errors in the measurements taken are expected to be of this order. The measurements were made at five different positions of the substrate / sample and the values were averaged. The thickness of each of the three substrates was measured. The PET / ITO substrate thickness was 125.4 μm ; for the polyester substrate it was 85.5 μm and for the aluminium substrate it was 16.6 μm . The thickness of the samples was then measured (substrate plus film). The thickness of the substrate was removed from the total thickness so that the thickness of the composite film was obtained. The thickness of the thick film is important for determining the conductivity of the films. As expected, it was observed that the greater the amount of composite deposited on the substrate, the greater the thickness of the film.

The values of the thickness of the films for all samples made are shown in Table I. The thickness obtained varies from 6.9 to 43.2 μm . These values characterise the films as thick. Note that for samples 4 (polyester substrate) and 5 (aluminium substrate), the thicknesses were smaller because the deposited PEDOT: PSS / KDP solutions were smaller.

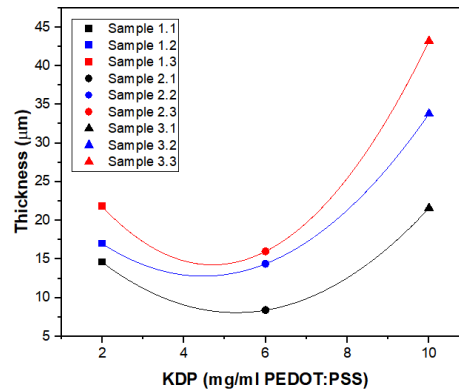
Table I. Thickness and resistance measurements for PEDOT:PSS/KDP thick film samples on different substrates.

Sample	Film resistance (k Ω /cm ²)	Total device average thickness (μm)	Film average thickness (μm)
1.1	12.3	142.4	14.6
1.2	7.6	147.2	17.0
1.3	9.7	140.0	21.8
2.1	9.9	133.8	8.4
2.2	6.5	139.8	14.4
2.3	8.8	141.4	16.0
3.1	37.8	147.0	21.6
3.2	26.5	159.2	33.8
3.3	38.3	168.6	43.2
4.1	1063.0	97.7	6.1
4.2	1411.0	109.6	12.0
4.3	1730.0	115.8	15.1
5	1411.0	23.5	6.9

Figure 3 shows the thickness of films with different KDP concentrations for samples made on PET / ITO substrate. We can see that, for a concentration of 6 mg of

KDP, the thicknesses of samples 2 are lower than those of samples 1 and 3. This is because the amount of KDP solubilised in PEDOT: PSS was excellent, i.e. the KDP crystals are distributed so as not to form agglomerates and spread evenly over the substrate surface.

Figure 3: Thick film thickness of PEDOT: PSS / KDP composite on PET / ITO substrate as a function of KDP concentration. The lines are only guides for the eyes.

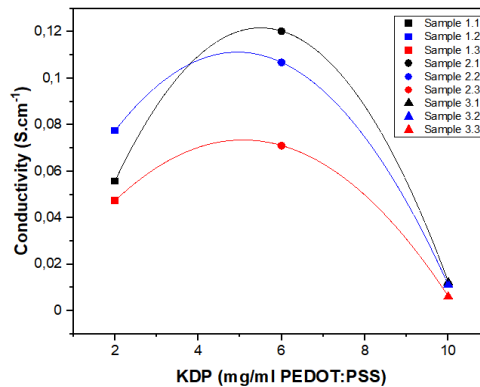


3.2 RESISTANCE MEASUREMENTS

The sheet resistance of the samples was determined using a conventional multimeter. The measurement tips were positioned to guarantee sections of the same area in the order of 1 cm². Ten measurements were taken for each sample and the average values obtained, see Table 1. It should be noted that, in general, the higher the concentration of KDP in the film, the greater its resistance. For example, sample 1.1 has a resistance of 12.3 kΩ / cm² and sample 3.1 has a resistance of 37.8 kΩ / cm². Samples made on PET / ITO substrate showed the lowest resistance. This is due to the fact that the films deposited on the PET / ITO substrate are more uniform / homogeneous and, possibly, have a less rough interface. In addition, the composite film shows greater adhesion to the PET / ITO substrate

Figure 4 shows the values of the conductivity of the samples on PET / ITO substrate as a function of the KDP concentration. The conductivity of films with 6 mg of KDP is higher than for samples 1 and 3. This result is in line with that observed in Section 3.1, which showed sample 2 with less thickness.

Figure 4: Conductivity of thick films of the PEDOT: PSS / KDP composite as a function of the KDP concentration for all samples. The lines are only guides for the eyes.



3.3 PERFORMANCE TEST SYSTEM

Figure 5 shows the measurement system used for the performance test. It is a home-made system consisting of a styrofoam box, to thermally and physically isolate the test environment. The sample is held by a clamp with two metal contacts. At the bottom of the box is graph paper that serves to measure the displacement of the sample. During measurement, the box is closed but there are holes for measuring temperature and also for capturing images. Externally, there is a protoboard where the DC source is connected. The displacement/movement was recorded with a cell phone camera. The precision of the measurements and the values obtained are of the order of 0.025 mm and it was obtained through the measurements in the own captured images (each real 1 mm measured in the image corresponds to 40 mm measured through the image with a conventional ruler).

Figure 5: System for sample displacement measurements due to the actuator effect.

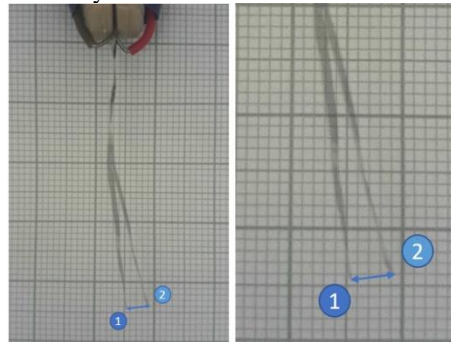


For all types of substrates, it was verified that the displacement of the samples was caused by the presence of KDP. Three displacement measures were taken for each sample and it was found that the values are the same, confirming the reproducibility of the effect. Samples that were manufactured only with PEDOT: PSS did not show any displacement

when subjected to voltages from 1 to 6 V. The temperature during the measurements was monitored by a laser thermometer and the maximum variations reached 0.1°C , insufficient variation to cause the displacement in the sample.

Figure 6 shows the observed displacement for sample 5.1. The images of the sample were superimposed without applying voltage (position 1) and with an applied voltage of 6 V (position 2). When the voltage is removed, the sample returns to position 1.

Figure 6: Superposition of two photographs showing state 1 with no voltage applied and state 2 with an applied voltage of 6V. See supplementary video.



Although PET / ITO samples showed the lowest resistance, the measured displacements were smaller than those obtained for samples with polyester and aluminium substrates. This is because the PET / ITO substrate is thicker and heavier than the other two. The samples with polyester and aluminium substrate showed displacements up to ten times greater, as can be seen in Table 2. The effect of the amount of KDP in the composite can also be seen in Table 2. For sample 1.1, which contains 2 mg of KDP, the displacement for an applied voltage of 6 V (applied for 60 s) is 0.250 mm. For sample 2.1, containing 6 mg, the displacement was 0.575 mm. However, when the amount of KDP was increased to 10 mg (as in sample 3.1), the displacement decreased again and was only 0.075 mm. This suggests that there must be an optimal concentration of KDP that should be between these values. Not so low that it is not possible to observe the effects of displacement and not too high so that salt does not hinder the conduction of loads.

Voltages of 1 to 6 V were applied to the samples for 60 s. During this time the sample position was photographed every 10 s. With an image editing program, the sample displacement positions were collected from the beginning to the end of the voltage application. Table II shows the relationship between the applied voltage (V) and the displacement (mm) for the different samples at times of 10 s and 60 s. It can be seen that, with the exception of sample 3.3, all of the others presented displacement when subjected

to voltages of 1 and 6 V. Despite having the highest resistance, sample 5.1 presented a displacement of 5.000 mm. Certainly, the low weight and the smaller thickness of the aluminium substrate were responsible for this better performance.

Table II. Displacement values obtained for PEDOT:PSS/KDP thick film samples on different substrates. Applied voltage of 1 V and 6 V for 10 s and 60 s.

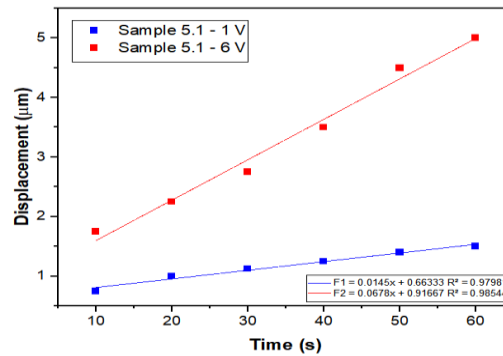
Sample	Voltage (V)	Displacement t = 10 s (mm)	Displacement t = 60 s (mm)
1.1	1.0	0.025	0.175
1.1	6.0	0.050	0.250
1.2	1.0	0.175	0.400
1.2	6.0	0.200	0.575
1.3	1.0	0.025	0.150
1.3	6.0	0.025	0.200
2.1	1.0	0.050	0.225
2.1	6.0	0.075	0.275
2.2	1.0	0.125	0.425
2.2	6.0	0.200	0.600
2.3	1.0	0.025	0.200
2.3	6.0	0.025	0.250
3.1	1.0	0.000	0.075
3.1	6.0	0.025	0.125
3.2	1.0	0.025	0.125
3.2	6.0	0.050	0.275
3.3	1.0	0.000	0.050
3.3	6.0	0.000	0.100
4.1	1.0	0.050	0.200
4.1	6.0	0.175	0.525
4.2	1.0	0.100	0.425
4.2	6.0	0.125	0.850
4.3	1.0	0.100	0.600
4.3	6.0	0.500	2.000
5.1	1.0	0.750	1.500
5.1	6.0	1.750	5.000

Figure 7 shows displacement versus time for the voltage application to sample 5.1 (for the voltages of 1 V and 6 V). For higher voltages, the displacement was greater. It can also be observed that, for a voltage of 1 V, the displacement tends to saturation while, for a voltage of 6 V, the displacement presents almost linear growth. Linear regression of the data reported in Figure 7 show a good linearity with $R^2 = 0.98544$, for the line voltage of 6 V, and $R^2 = 0.97981$, for the line voltage of 1 V.

Figure 7: displacement of sample 5.1 (composite film with 7.5 mg of KDP on aluminium substrate) when subjected to voltages of 1 V and 6 V in the time interval of 10 to 60 s.

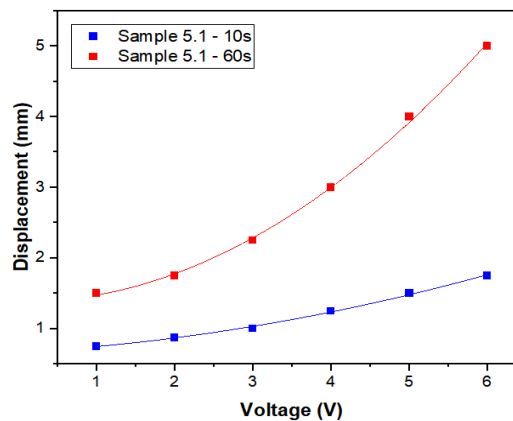
Figure 7: displacement of sample 5.1 (composite film with 7.5 mg of KDP on aluminium substrate) when subjected to voltages of 1 V and 6 V in the time interval of 10 to 60 s.

Figure 7: displacement of sample 5.1 (composite film with 7.5 mg of KDP on aluminium substrate) when subjected to voltages of 1 V and 6 V in the time interval of 10 to 60 s.



When we observe the variation of the displacement as a function of the voltage applied to sample 5.1, both during 10,s and for 60,s, we observe non-linear behaviour, as shown in Figure 8. The polynomial adjustment resulted in the coefficients $R^2 = 0.99744$ for the 10 s curve and $R^2=0.99880$ for the 60 s curve.

Figure 8: Displacement of sample 5.1 (composite film with 7.5 mg of KDP on aluminium substrate) as a function of the voltage applied during the 10 to 60 s time interval.



For sample 5.1, with a length $L = 30\text{mm}$, a strain (ϵ) of approximately 2.6% was calculated, using the equation (1) [21]:

$$\epsilon(x) = 2 \frac{[h(L-x)^2]}{L^4} y_{tip} \quad (1)$$

where the value of x is equal to zero at the point where the actuator is fixed, h is the thickness of the actuator and y_{tip} is the displacement of the actuator. This value is in good agreement with that obtained for polymeric films with thicknesses between 70 and 100 μm , reported in the literature [3].

Table III summarises the displacement values measured for the three substrates with applied voltages of 1 and 6 V. It was observed that the samples with the thick films deposited on the polyester and aluminium substrates present greater displacement: 2 mm for polyester and 5 mm for aluminium.

Table III. Comparative summary of the displacement values of the samples with thick PEDOT:PSS films

Substrate	Voltage (V)	Maximum displacement (mm)
ITO-PET	1.0	0.425
ITO-PET	6.0	0.600
Polyester	1.0	0.600
Polyester	6.0	2.000
Aluminium	1.0	1.500
Aluminium	6.0	5.000

It was observed that the actuator effect is monopolar for all studied samples, i.e. it is independent of the polarity of the applied voltage. The response is considered slow because the time to move is approximately 10 s. The required voltage is low. The samples sustain displacement under the applied DC voltage and all samples operate under ambient conditions. The PEDOT: PSS / KDP composite is easy to produce and highly reproducible. The results obtained in this work are compared to the work of references [3] and [20]. The findings in [3] show a displacement / inclination of the order of 10 mm for the voltage of 1 V, for a sample with a thickness of approximately 100 μm after being immersed in an ionic liquid solution. The results presented in this work are relevant, since the thick film actuators of the PEDOT: PSS / KDP composite operate in a non-aqueous environment.

4 CONCLUSION

For all types of substrate, it was observed that the movement was caused by the presence of KDP. Samples made only with PEDOT: PSS showed no displacement. In addition, the temperature of the samples was monitored using a laser thermometer and the maximum temperature variations reached 0.1°C. This reinforces the conclusion that the KDP is responsible for the displacement. In this work, actuators were developed using three types of substrate, whose performance responses were of the order of millimetres. For the

voltage level applied, the results are satisfactory and for a fast action of up to 10 seconds, they are capable of producing noticeable displacements.

The three actuator models show that the displacement of the actuator is proportional to the salt concentration up to an optimal concentration of 7.5 mg KDP for each 1 mL of PEDOT: PSS. It was observed that there is a linear relationship between the voltage application time and the displacement. On the other hand, the relationship between displacement and applied voltage is not linear. It was verified that the displacement is always in the same direction and does not depend on the applied voltage signal. The weight of the substrate strongly influences the response.

Organic actuators can be manufactured using simple manufacturing methods and without the need to use materials that are toxic or difficult to access. Finally, it can be concluded that the PEDOT: PSS / KDP mixture can comprise the active layer of an organic actuator and that, using an aluminium foil substrate, there can be displacements of up to 5 mm using voltage levels of the order of 6 V. Research with the aim of making thick films of the PEDOT: PSS / KDP composite without the need for a substrate for mechanical support is ongoing.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Federal District research Support Foundation (FAP / DF) for their financial support.

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

- [1] D.L. Wang, Z. Chao, H.S. Jingsing, High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrode. *RSC Advances* v.7 (2017)
- [2] E. Acome, S.K. Mitchell, T.G. Morrissey, M.B. Emmett, C. Benjamin, M. King, M. Radakovitz, C. Keplinger, Hydraulically amplified self-heating electrostatic actuators with muscle-like performance. *Science* 359, 61 (2018)
- [3] A. Khaldi, D. Falk, K. Bengtsson, A. Maziz, D. Filippini, N.D. Robinson, E.W.H. Jager, Patterning highly conducting conjugated polymer electrodes for soft and flexible microelectrochemical devices. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01059>
- [4] Y. Wang and S. Takushi, *Ionic Polymer Actuators: Principle, Fabrication and Applications*. 10.5772/intechopen.75085 (2018)
- [5] F. Hu, Y. Xue, B. Lu, PEDOT-Based Conducting Polymer Actuators “Frontiers in Robotics and AI. v. 6, 114 (2019)
- [6] Y. Bar-Cohen, I.A. Anderson, Electroactive polymer (EAP) actuators background review. *Mech.Soft. Mater* 1, 5 (2019)
- [7] M.T. Chorsi, E.J. Curry, H.T. Chorsi, R. Das, J. Baroody, P.K. Purohit, H. Ilies and T.D. Nguyen, Piezoelectric biomaterials for sensors and polymers actuators. *Adv. Materials*, 31, 1802084 (2019)
- [8] Y.A. Yildirim, A. Toprak, O. Tigli, Piezoelectric membrane actuators for micropump applications using PVDF-TrFE. *Microelectromech. Syst.* 27 (1), 86 (2018)
- [9] Q.M. Zhang, H. Li, M. Poh, F. Xia, Z.Y. Cheng, H. Xu and C. Huang, An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant. *Nature* v.419, 284 (2002)
- [10] G. Inzelt, J. Electrochem. Conducting polymers: past, present, future. *SCI.Eng.* 8(1), 3 (2018)
- [11] S. Naficy, N. Stoboi, P.G. Whitten, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Evaluation of encapsulating coatings on the performance of polypyrrole actuators. *Smart Materials and Structures*, v 22 (7) (2013)
- [12] Y. Wang, S. Takushi, *Ionic Polymer Actuators: Principle, Fabrication and Applications*. 10.5772/intechopen.75085. (2018)
- [13] O. Pabst, E. Beckert, J. Perelaer, U. Schubert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, All inkjet-printed electroactive polymer actuators for microfluidic lab-on-chip systems. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*. 8687. 10.1117/12.2009605. (2013)
- [14] G. Wang, T. Cheng, Y. Do, H. Yang, Y. Tao, J. Gu, B. An, L. Yao, Printed Paper Actuator: A Low cost Reversible Actuation and Sensing Method for Shape Changing Interfaces 1-12.10.1145/3173574.3174143. (2018)

[15] T. Wang, M. Farajollahi, Y.S. Choi, I.T. Lin, J.E. Marshall, N.M. Thompson, S. Kar-Narayan,

J.D.W. Madden, S.K. Smoukov, Electroactive polymers for sensing. *Interface Focus*, Royal Society Publishing 4), 2016 <https://doi.org/10.1098/rsfs.2016.0026>

[16] U.S. Environmental Protection Agency – EPA .http://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/ingredients/factsheets/factsheet_076413.htm;

[17] F.A.R. Silva; L. Silva ; A.M. Ceschin ; M.J.A. Sales ;S. Moreira; C. Viana, KDP/PEDOT:PSS

mixture as a new alternative in the fabrication of pressure sensing devices. *Applied Surface Science*, v. 255, 734 (2008)

[18] F.A.R. Silva, M.J.A. Sales, E.R. Maia, R.S. Angélica, A.M. Ceschin, Characterization of the PEDOT/PSS/KDP mixture on a flexible substrates and the use in pressure sensing devices. *Applied Surface Science*, v. 257, 8594 (2011)

[19] Silva, F.A.R (2009). Estudo da mistura KDP/PEDOT:PSS para o desenvolvimento de sensor de pressão flexível. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica, publicação PPGENE.DM

386A/09, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília

[20] II-Seok Park, K.Jung, D. Kim, S-M. Kim,K.J. Kim, Physical principles of ionic polymer-metal composites as electroactive actuators and sensors. *MRS Bulletin V. 33*,190 (2008)

[21] B.Alici, An effective modelling approach to estimate nonlinear bending behaviour of cantilever type conducting polymer actuators. *Sens. Actuators B* 141, 284 (2009)