

# Polímeros piezoelétricos:

## Caraterísticas, aplicações, perspetivas

A.C. Lopes<sup>†</sup>, P. Martins<sup>†</sup>, S. Lanceros-Mendez<sup>\*</sup>

Centro/Departamento de Física, Escola de Ciências, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga

\*lanceros@fisica.uminho.pt

<sup>†</sup>Igual contribuição

### Resumo

Os polímeros eletroativos estão a ganhar uma grande importância devido ao seu enorme potencial de aplicação na área biomédica, geração e armazenamento de energia, monitorização e controlo, entre outras. Estas aplicações incluem o desenvolvimento de sensores e atuadores, membranas de separação e filtração e *scaffolds* inteligentes e funcionais, para referir apenas alguns. Este artigo apresenta de uma forma sucinta a área dos polímeros eletroativos e exemplifica o seu potencial através dos polímeros piezoelétricos, focando-se no seu representante com melhores características: o polifluoreto de vinilideno. No final, apresentam-se algumas das aplicações mais interessantes atualmente já desenvolvidas ou em desenvolvimento, assim como uma reflexão sobre os desafios principais nesta área de crescente interesse e impacto.

*De todas (as coisas) o raio fulgurante dirige o curso*  
Heráclito (535 a.C. - 475 a.C.)

### 1. Introdução

Num mundo moderno onde a interatividade, o aproveitamento energético e a biomedicina estão a obter uma crescente relevância social e económica, tendo desta forma um papel central no desenvolvimento competitivo e sustentável da nossa sociedade, o desenvolvimento de novos materiais revela-se como fulcral para dar sustento a esta evolução tecnológica. Deste modo, a crescente necessidade de utilização de sensores e atuadores, de uma melhor integração dos mesmos em sistemas inovadores, assim como o melhoramento dos seus processos de produção tanto em termos económicos como ecológicos, levaram a um crescente interesse nos materiais inteligentes e funcionais. Estes materiais não desempenham somente um papel estrutural ou passivo, mas sim ativo nos sistemas nos quais são implementados.

Neste contexto, os materiais eletroativos e em particular os polímeros eletroativos estão-se a transformar numa

das classes de materiais com maior potencial no desenvolvimento de novas e desafiantes aplicações, sendo desta forma, uma das *enabling technologies* dos próximos anos.

### 2. Polímeros eletroativos

De todos os polímeros existentes, os polímeros eletroativos evidenciam-se uma vez que são capazes de realizar a conversão entre energia elétrica e energia mecânica. Por outras palavras, estes polímeros sofrem uma alteração do seu tamanho e/ou forma quando são sujeitos a um campo elétrico. Alguns materiais dentro desta família apresentam igualmente o efeito complementar: geram um sinal elétrico quando sujeitos a uma força. Devido a estas características, os polímeros eletroativos são ideais para a aplicação em sensores e atuadores, substituindo, em alguns casos, sistemas pesados e complexos, permitindo desta forma o desenho de novas aplicações devido a uma mais simples implementação e miniaturização [1]. Outras aplicações dos polímeros eletroativos incluem a produção de músculos artificiais [1], próteses inteligentes [2] ou o estímulo do crescimento e diferenciação celular [3], entre outras.

Os materiais eletroativos podem ser divididos em dois grandes grupos, de acordo com o mecanismo de ativação: polímeros eletroativos eletrónicos e polímeros eletroativos iónicos.

Nos *polímeros eletroativos eletrónicos* enquadram-se os polímeros ferroelétricos, os polímeros eletroativos dielétricos, os elastómeros eletrostritivos, o papel eletrostritivo, os elastómeros eletro-viscoelásticos e os materiais elastoméricos de cristais líquidos. Neste tipo de materiais é a orientação dos momentos dipolares pela aplicação de um campo elétrico que leva a uma alteração da sua forma. Em geral,

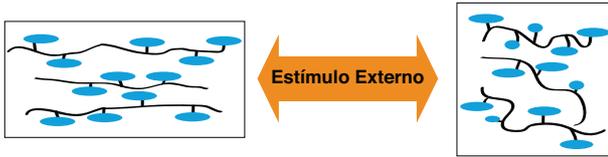


Fig. 1 - Esquema da atuação de um polímero eletroativo eletrônico quando se encontra sob um campo elétrico.

estes polímeros atuam rapidamente (milissegundos) e à temperatura ambiente, mantêm a deformação sob a aplicação de um campo elétrico DC e são capazes de aplicar forças com intensidade superior à dos polímeros eletroativos iônicos. Por outro lado, estes materiais requerem a aplicação de campos elétricos elevados, na ordem dos 150 MV/m. Os polímeros eletroativos eletrônicos são maioritariamente aplicados em mecanismos de deformação longitudinais e transversais como os descritos na Figura 1.

No grupo dos *polímeros eletroativos iônicos* enquadram-se os polímeros de gel iônicos, os compósitos polímero-metal ionoméricos, os polímeros condutores, os nanotubos de carbono e os fluidos eletorreológicos. Nos *polímeros eletroativos iônicos* a deformação do material é originada pela mobilidade ou difusão dos iões através do polímero quando é aplicado o campo elétrico. Estes têm a vantagem de requererem baixas voltagens, 1 V a 2 V, e promover processos de dobra (*bending*) mais eficazes (Figura 2). Por outro lado, a sua resposta é mais lenta e a força produzida é menor que no caso dos polímeros eletroativos eletrônicos [4].

## 2.1 Polímeros piezoelétricos

O fenómeno físico mais utilizado, até à data, em aplicações de polímeros eletroativos é a piezoelectricidade, fenómeno esse que está presente apenas num reduzido número de polímeros. Este fenómeno, inicialmente descoberto em alguns tipos de cristais, como quartzo, turmalina e sal de Rochelle, foi mais tarde descoberto em polímeros tais como nylon-11, ácido polilático (PLLA), ácido poli(lático-co-glicólico) (PLGA) e o polifluoreto de vinilideno (PVDF). A piezoelectricidade consiste na criação de um sinal elétrico quando o material é sujeito a uma tensão mecânica ao longo de um determinado eixo, bem como no efeito inverso, comum aos materiais eletroativos, isto é, na deformação do material em resposta a um sinal elétrico aplicado [5].

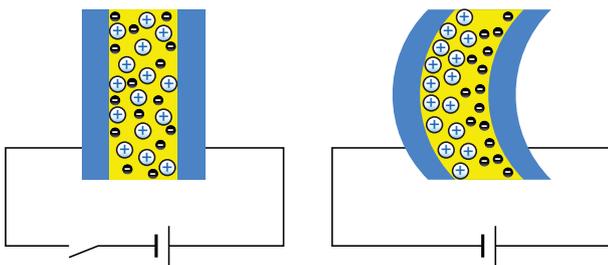


Fig. 2 - Mecanismo de dobra (*bending*) característico de um polímero eletroativo iônico.

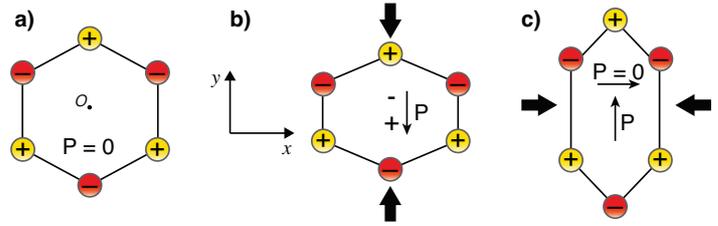


Fig. 3 - Representação esquemática do efeito piezoelétrico. Se a célula não está comprimida nem distendida (a), o centro das cargas positivas coincide com o centro das cargas negativas. Se o cristal for comprimido ao longo do eixo  $y$  (b), essa disposição é modificada. Essa separação de cargas com o mesmo valor e sinais opostos denomina-se dipolo elétrico. Portanto, o cristal comprimido continua neutro mas passa a apresentar uma polarização elétrica, com um dipolo em cada célula. Se, ao contrário, o cristal for distendido ao longo do eixo  $y$  (c), o dipolo que se forma em cada célula tem a orientação oposta.

Este fenómeno pode ser descrito por:

$$d = \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T$$

onde  $D$  é o deslocamento elétrico,  $E$  o campo elétrico,  $T$  a tensão mecânica e  $S$  é a deformação mecânica.

A piezoelectricidade, que está relacionada com a variação da polarização do material quando este é sujeito a uma tensão mecânica, é observada em materiais não-centrosimétricos (materiais cuja célula unitária não apresenta centro de simetria). Como se exemplifica esquematicamente na Figura 3, quando nenhuma tensão é exercida, o centro de massa das cargas negativas e positivas coincidem. No entanto, quando uma tensão é aplicada sobre a célula unitária, esta sofre uma deformação que leva ao deslocamento dos centros de massa das cargas positivas e negativas, originando a polarização da rede. A direção da deformação define a direção da polarização induzida. Geralmente, a aplicação de uma tensão numa determinada direção origina uma polarização induzida numa outra direção. Assim, considerando que  $T_j$  é a tensão mecânica aplicada na direção  $j$  e  $P_i$  é a polarização induzida ao longo da direção  $i$ , então as duas estão linearmente relacionadas por:

$$P_i = \sum_j d_{ij} T_j,$$

sendo  $d_{ij}$  designado por coeficiente piezoelétrico. Alterando a direção de aplicação da tensão mecânica, altera-se também a direção da polarização induzida.

O efeito piezoelétrico inverso ocorre quando uma deformação  $S_j$  é induzida, na direção  $j$ , por aplicação de um campo elétrico  $E_i$  na direção  $i$  [5]:

$$S_j = \sum_i d_{ij} E_i$$

A piezoelectricidade está presente numa grande diversidade de materiais, naturais e sintéticos, tais como os ossos, queratina, o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) ou o polímero PVDF. Os materiais com melhor resposta piezoelétrica são os monocristais ou cerâmicos, como é o caso do titanato zirconato de chumbo (PZT), no entanto o seu tamanho e rigidez limita bastante o seu leque de aplicações. Por outro lado, materiais tão comuns como os nossos ossos também apresentam piezoelectricidade devido à presença de colagénio na sua

estrutura. Atualmente é nos poucos polímeros piezoelétricos existentes que se tem centrado grande parte do interesse científico e tecnológico desta área. Estes polímeros, apesar de apresentarem uma resposta piezoelétrica mais modesta quando comparados com os cerâmicos, por exemplo, permitem uma muito maior e diferenciada gama de aplicações, uma vez que são leves, flexíveis, podem ser produzidos em larga escala e podem ser facilmente transformados na configuração desejada. Todas estas características são muito importantes para processos de microfabricação, e alguns destes polímeros até são biocompatíveis. De todos estes, o polímero com maior resposta piezoelétrica é o PVDF e os seus copolímeros.

### 3. Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

De todos os polímeros piezoelétricos aquele que tem atraído mais atenção da comunidade científica, tecnológica e industrial é o PVDF devido às suas boas propriedades mecânicas, baixo preço, resistência a solventes, ácidos, calor e radiação. No entanto, as suas características diferenciadoras mais relevantes, comparativamente com outros polímeros são a sua elevada resposta dielétrica, piezoelétrica, piroelétrica (criação de um potencial elétrico quando submetido a uma variação de temperatura) e ferroelétrica (polarização espontânea que pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo) o que lhe confere um elevado interesse científico e tecnológico [6].

Este polímero possui uma estrutura complexa com cinco fases cristalinas possíveis, cada uma delas relacionada com diferentes conformações da cadeia polimérica; designadas como totalmente *trans* (TTT) planar e em ziguezague para a fase  $\beta$ , TGTG' (*trans-gauche-trans-gauche*) para as fases  $\alpha$  e  $\delta$  e T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G' para as fases  $\gamma$  e  $\epsilon$ . De todas estas fases as mais conhecidas, investigadas e utilizadas em aplicações tecnológicas são as fases  $\alpha$  e  $\beta$  (Figura 4).

A fase  $\alpha$  é a fase termodinamicamente mais estável quando o polímero é arrefecido depois de fundido. A fase  $\beta$  é a mais ativa do ponto de vista elétrico e, desta forma, a mais interessante do ponto de vista das aplicações tecnológicas que dela podem resultar. Devido ao grande interesse que a fase  $\beta$  do PVDF tem despertado, são muitas as estratégias que têm sido desenvolvidas para a obter, tais como procedimentos experimentais específicos<sup>1</sup> e a inclusão de materiais nanométricos na matriz polimérica [6].

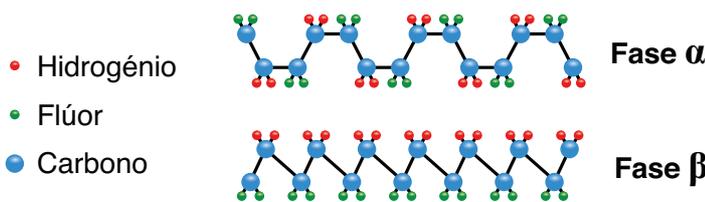


Fig. 4 - Representação esquemática da conformação da cadeia polimérica das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF.

<sup>1</sup> Tais procedimentos incluem a evaporação do solvente usado na sua dissolução a baixas temperaturas e o estiramento mecânico de material inicialmente obtido na fase  $\alpha$  a partir do polímero fundido.

São exemplos de materiais usados na nucleação da fase  $\beta$  o titanato de bário, o dióxido de titânio, as argilas, os sais iónicos hidratados, o polimetilmetacrilato ou as nanopartículas de ferrita, paládio ou ouro. Neste caso, a nucleação da fase  $\beta$  deve-se essencialmente ao efeito da interação eletrostática entre os momentos dipolares do polímero e a carga superficial dos materiais durante o processo de cristalização do polímero [6]. O desenvolvimento dos copolímeros como o polifluoreto de vinilideno-trifluoretileno (PVDF-TrFE), o polifluoreto de vinilideno-cloro-trifluoretileno (PVDF-CTFE) ou o polifluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP) contribuiu também para a obtenção do polímero na sua fase mais eletroativa através de estratégias de modificação do monómero, tais como a adição de um terceiro flúor no monómero de trifluoretileno, favorecendo desta forma a conformação totalmente *trans* da cadeia polimérica, independentemente do método de processamento [6].

No entanto a utilização de inclusões na matriz polimérica não se resume apenas à obtenção da fase  $\beta$  do PVDF. Muitas vezes a sua incorporação tem em vista trazer ao nanocompósito<sup>2</sup> novos efeitos que abrem um leque mais amplo de aplicações.

Por exemplo, com a incorporação de materiais magnetostritivos<sup>3</sup> numa matriz de PVDF é possível obter compósitos magnetoelétricos (ME)<sup>4</sup> [7]. Neste tipo de materiais (Figura 5), o efeito ME ocorre devido ao acoplamento elástico entre o componente piezoelétrico (PVDF) e um componente magnetostritivo, tal como a ferrita de cobalto ou a ferrita de níquel-zinco.

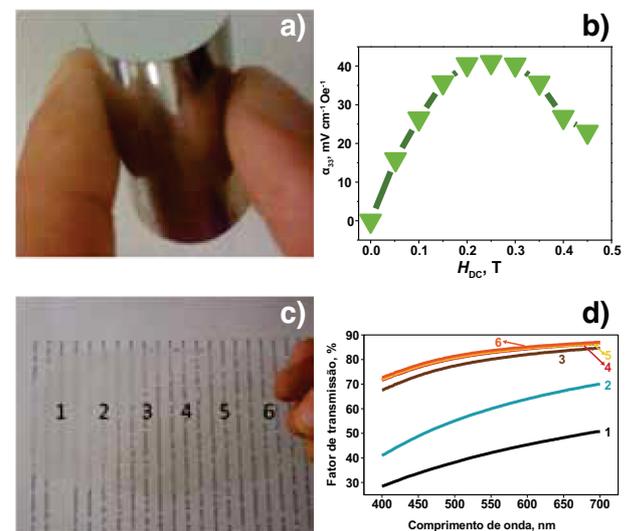


Fig. 5 - (a) Imagem de um compósito ME de base polimérica. (b) Resposta ME obtida num compósito de PVDF/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (c) Filme composto de PVDF/argilas com um gradiente de transmitância ótica e resposta piezoelétrica. (d) Transmitância ótica do compósito PVDF/argilas ao longo do filme (os números correspondem a medidas realizadas nos pontos indicados na imagem c).

<sup>2</sup> Material resultante da introdução de inclusões nanométricas na matriz polimérica.

<sup>3</sup> Materiais que deformam na presença de um campo magnético ou que variam a sua magnetização aquando deformados.

Quando o material é sujeito a um campo magnético, o componente magnetostritivo irá deformar, transmitir essa deformação ao componente piezoelétrico, e neste último será gerada uma diferença de potencial resultante de variações na polarização do material.

Na Figura 5(a) é possível constatar alguma das principais vantagens dos materiais ME de base polimérica: a sua flexibilidade e a possibilidade de os preparar em grandes áreas. Na Figura 5(b), é mostrada a resposta ME (coeficiente magnetoelétrico  $\alpha_{33}$ ) tipicamente obtida em compósitos de PVDF/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em função do campo magnético aplicado ( $H_{DC}$ ). Por outro lado, a incorporação de nanoargilas na matriz polimérica de PVDF juntamente com a variação da temperatura de cristalização durante a preparação dos compósitos, permite o controlo conjunto da resposta piezoelétrica e do fator de transmissão ótica num filme ou ao longo do mesmo [Figura 5(c) e 5(d)]. A conjugação destas duas propriedades desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de aplicações onde a leitura ótica é necessária, tais como certas áreas de aplicações biomédicas relacionadas com os *lab-on-a-chip* [6].

#### 4. Aplicações

A biomedicina, a geração e armazenamento de energia e os sensores/atuadores representam três das áreas que já usufruem das características únicas do PVDF e os seus compósitos.

Desde há muito tempo que os polímeros estão a ser explorados e têm sido usados na área biomédica devido à sua disponibilidade num grande conjunto de composições e propriedades e ainda devido à possibilidade de serem produzidos em formas e estruturas complexas. Mais recentemente os polímeros eletroativos têm sido utilizados nesta área como suportes (*scaffolds*) ativos para crescimento e diferenciação celular, bem como na fabricação de biossensores e/ou atuadores. Na primeira das áreas, a possibilidade do controlo das propriedades e, em particular, a microestrutura do PVDF (Figura 6), permitiu novas e interessantes aplicações na área de engenharia de tecidos. Neste sentido, membranas, micro e nanofibras e microesferas eletroativas estão a ser utilizadas como suportes ativos em novas estratégias de engenharia de tecidos baseadas na importância comprovada da mecanotransdução no desenvolvimento celular. Tal transdução tem ainda um papel crítico dos estímulos elétricos variáveis na funcionalidade de células específicas tais como osteoblastos, mioblastos ou fibroblastos, entre outros. Na área dos sensores e atuadores, abordagens inovadoras emergiram com o desenvolvimento de sensores de pressão flexíveis usados por diabéticos com pouca sensibilidade no pé, nanogeradores para

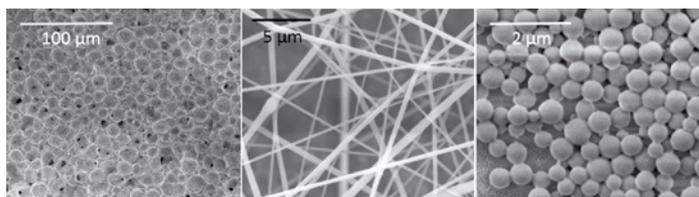


Fig. 6 - Imagens representativas de algumas microestruturas obtidas com o PVDF e os seus copolímeros.

o aproveitamento de energia biomecânica, sensores táteis para robótica, sistemas de micro agitação acústica para aplicações *lab-on-a-chip* e ainda como parte integrante do mecanismo de transdução de vários tipos de biossensores [6,7].

Na área da energética, os polímeros piezoelétricos tem gerado inequivocamente grande interesse no âmbito do *energy harvesting*, particularmente no desenvolvimento sensores autoalimentados [6]. Devido aos avanços na eficiência de conversão eletromecânica, através do desenvolvimento de compósitos e microestruturas inovadoras, aliados ao menor consumo energético dos dispositivos, micro e nanogeradores estão efetivamente a encontrar aplicação nesta área. Por outro lado, a área em que nos últimos anos, se tem visto um notório interesse em polímeros eletroativos como o PVDF, é no desenvolvimento de membranas/eletrólitos para separadores de baterias (Figura 7).

Neste tipo de aplicações o interesse nestes polímeros da família do PVDF não reside na sua capacidade de conversão eletromecânica, mas na sua elevada constante dielétrica e condutividade iónica controlável, assim como noutras propriedades físico-químicas interessantes [8]. Deste modo, através da incorporação de sais e iões, tais como o  $\text{LiBF}_4$ , na matriz polimérica conseguiu-se obter eletrólitos poliméricos com elevada condutividade iónica, boas propriedades mecânicas e excelente estabilidade térmica. Com a utilização destes eletrólitos espera-se o desenvolvimento de baterias mais seguras, com maior densidade energética e flexíveis com potencial único em eletrónica de uso pessoal e dispositivos biomédicos.

Finalmente, a área em que os polímeros eletroativos estão mais solidamente implementados a nível tecnológico é a área dos sensores, devido à sua flexibilidade, estabilidade, baixo custo, facilidade de processamento e piezoelectricidade.



Membrana porosa PVDF/Zeólito

Bateria

Fig. 7 - Membranas porosas de PVDF/Zeólitos incorporadas em baterias de ião-lítio.

<sup>4</sup> Materiais que se alteram a magnetização na presença de um campo elétrico e/ou que alteram a polarização na presença de um campo magnético.

Desta última característica, diferenciadora da maior parte dos polímeros, resultaram aplicações inovadoras tais como: i) sensores capazes de monitorizar a respiração e batimento cardíaco; ii) sensores táteis utilizados em aplicações tão distintas como teclados sensíveis ao toque ou bisturis que permitem ao cirurgião saber a força aplicada nos tecidos; iii) sensores de força e deformação, que detetam choque, explosão ou rápida deposição, permitem monitorizar de forma precisa, por exemplo, chuva ou granizo e até mesmo o número e massa de partículas de poeiras de cometas; iv) sensores e atuadores magnetoelétricos, que possibilitam, entre outros, a medição de campos magnéticos com uma tecnologia mais de acordo com as correntes exigências da indústria em termos de preço, dimensões, flexibilidade, limites de deteção e ruído.

### Considerações finais

Polímeros eletroativos, que permitem a conversão de sinais mecânicos em elétricos e/ou elétricos em mecânicos, estão entre os materiais mais desafiantes e interessantes para o desenvolvimento de aplicações avançadas em áreas tais como biomedicina, geração e armazenamento de energia, sensores e atuadores, entre outras. O desenvolvimento destas aplicações baseia-se num conhecimento profundo dos mecanismos físico-químicos de transdução e no controlo das condições de processamento destes materiais. Para uma implementação mais generalizada destes materiais, existem desafios para os quais já se procura dar resposta, tais como encontrar metodologias apropriadas que permitam a transferência para processos de produção industrial os desenvolvimentos considerados interessantes e promissores obtidos nos laboratórios, melhorar a estabilidade térmica, ambiental, reciclabilidade e o tempo de vida útil de alguns destes materiais, assim como no melhoramento da eficiência da conversão eletromecânica. Assim, pode-se concluir de forma perentória que devido às interessantes propriedades e áreas de aplicação promissoras, os polímeros eletroativos representam uma área de investigação de grande dinamismo e enorme potencial que vai suportar alguns dos mais interessantes desenvolvimentos tecnológicos, que nos próximos tempos virão a fazer parte do nosso quotidiano.

### Agradecimentos

Agradecemos aos colegas de grupo Electroactive Smart Materials (<http://esm.fisica.uminho.pt/>; <https://www.facebook.com/electroactivesmg>) por interessantes discussões, bons momentos e todo o trabalho conjunto. Igualmente agradecemos à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio através do projecto estratégico PEST-C/FIS/UI607/2013 e as bolsas SFRH/BPD/96227/2013 (PM) e SFRH/BD/62507/2009 (ACL).

### Referências

1. Y. Bar-Cohen, "Electroactive polymers as artificial muscles: A review", *Journal of Spacecraft and Rockets* 39(6), 822-7 (2002).
2. E. Biddiss e T. Chau, "Electroactive polymeric sensors in hand prostheses: Bending response of an ionic polymer metal composite", *Medical Engineering and Physics* 28(6), 568-78 (2006).
3. C. Ribeiro, S. Moreira, V. Correia, V. Sencadas, J. G. Rocha, F. M. Gama, et al. "Enhanced proliferation of pre-osteoblastic cells by dynamic piezoelectric stimulation", *RSC Advances* 2(30), 11504-9 (2012).
4. Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*, 2.<sup>a</sup> ed., Washington (2004).
5. S. O. Kasap, *Electronic Materials and Devices*, International Edition, 2.<sup>a</sup> ed, Boston (2000)
6. P. Martins, A.C. Lopes, e S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications", *Progress in Polymer Science* 39(4), 683-706 (2014).
7. P. Martins e S. Lanceros-Méndez, "Polymer-based magnetoelectric materials", *Advanced Functional Materials* 23(27), 3371-3385 (2013).
8. C. M. Costa, M. M. Silva, e S. Lanceros-Méndez, "Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications" *RSC Advances* 3(29), 11404-11417 (2013).



**Pedro Martins** licenciou-se em Física e Química (ensino) em 2006 e obteve o seu doutoramento em Física no ano de 2012, ambos na Universidade do Minho. Parte dos seus trabalhos no âmbito da sua

tese foram realizados na Universidade do País Basco e na Universidade de Cambridge e estavam relacionados com o desenvolvimento de materiais magnetoelétricos de base polimérica e respectiva incorporação em aplicações tecnológicas.



**Ana Catarina Lopes** licenciou-se em Física e Química (ensino) em 2006, finalizou o mestrado em Física (especialização em ensino) em 2009 e obteve o seu grau de Doutora em Física em 2013, na Universidade do Minho, Braga, Portugal.

Parte do seu trabalho de tese foi elaborado na Universidade Técnica de Valência, Espanha e na Universidade de Munster, Alemanha. A sua área de interesse na investigação consiste nos fundamentos e aplicações de compósitos poliméricos com estruturas porosas.



**Senentxu Lanceros-Mendez** licenciado em Física pela Universidad del País Vasco, Leioa, Espanha, em 1991. Obteve o doutoramento em 1996 no Instituto de Física da Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Alemanha. Foi investigador

na Montana State University, Bozeman, USA, de 1996 a 1998 e investigador visitante no A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, St. Petersburg, Rússia (1995), Pennsylvania State University, USA (2007) e Universidade de Potsdam (2008). Desde 1998 trabalha no Departamento de Física da Universidade do Minho, Portugal, onde é Professor Associado e desde 2012 é também Investigador Associado no INL – International Iberian Nanotechnology Laboratory. O seu trabalho é centrado em materiais inteligentes e funcionais de base polimérica para sensores e atuadores, assim como aplicações nas áreas da energias e biomédicas.