



Plásticos Inteligentes

Marco-A De Paoli

Neste artigo descreve-se esta classe de materiais mostrando a sua constituição química, dando algumas informações sobre a sua história e forma de obtenção. Descreve-se a razão pela qual eles são chamados de "inteligentes". Discutem-se ainda as aplicações mais importantes para estes materiais, ou seja, a montagem dos chamados dispositivos eletrocromicos, eletromecânicos e fotoeletroquímicos.

► polímeros, dispositivos, plásticos ◀

Introdução

Os polímeros convencionais estão em praticamente tudo o que usamos hoje em dia: tecidos, medicamentos, embalagens, meios de transporte, comunicações, armazenamento de informações etc. Existem em três grandes classes; homopolímeros, copolímeros e blendas. Os homopolímeros são constituídos de um único tipo de *meros* (unidades iguais que se repetem ao longo da cadeia polimérica) e os copolímeros são compostos de dois ou mais *meros* diferentes. Já as blendas são obtidas pela mistura de um ou mais homo ou copolímeros diferentes, produzindo um terceiro material polimérico com propriedades diferentes dos seus componentes isolados. Assim, por exemplo, a mistura do poli(p-oxi-fenileno) com poli(estireno) produz um plástico com alta resistência ao impacto e grande transparência, comercializado com o nome de Noryl® pela GE Plastics.

E os "plásticos inteligentes", o que os torna diferentes dos polímeros sintéticos convencionais? A resposta é, "eles respondem a um determinado estímulo de forma reprodutível e específica". Assim, um estímulo elétrico poderá provocar mudança de cor (dispositivos eletrocromicos), contração com movimento mecânico (dispositivos

eletromecânicos, músculos artificiais) ou uma reação de redução ou oxidação (armazenamento químico de energia - baterias ou capacitores). Um estímulo com luz poderá provocar o aparecimento de um potencial elétrico (células fotoeletroquímicas). Um estímulo com variação de acidez poderá provocar a mudança de cor (sensor de pH). A presença de um certo gás poderá provocar mudança de condutividade elétrica (sensor de gases). Um estímulo mecânico poderá provocar também mudança de condutividade elétrica (sensor mecânico - balanças).

O plástico inteligente mais antigo que conhecemos é a borracha. Os nativos sul e centro americanos conheciam-na muito antes da chegada de Colombo à América. Era chamada de "cauchou" e eles a extraíam das seringueiras e faziam bolas para se divertirem. Por que a borracha é um material inteligente? Porque na forma vulcanizada ela volta à sua forma original depois de ser deformada por um esforço mecânico, ou seja é um material com memória. Um pedaço de borracha "se lembra" da sua forma original, por isso pode ser chamado de inteligente. Além disso, ao ser estimulada por um esforço mecânico, a borracha re-

sponde com uma contração de forma. Só para lembrar, a vulcanização é um processo descoberto por Goodyear em 1839 onde as moléculas de poli(cis-isopreno) são interligadas por átomos de enxofre produzindo o que chamamos de borracha.

A classe de plásticos inteligentes mais estudada atualmente é constituída pelos chamados "polímeros eletroativos" ou "polímeros condutores eletrônicos", ou ainda "polímeros conjugados".

Aqui os chamaremos de polímeros eletroativos porque eles podem ser oxidados ou reduzidos reversivelmente em processos químicos ou eletroquímicos. Eles são constituídos de cadeias de átomos de carbono com ligações duplas (C=C) alternadas com ligações simples (C-C), chamadas de ligações duplas conjugadas. A estrutura protótipo desta classe de materiais é o poli(trans-acetileno), que contém somente átomos de carbono e de hidrogênio (Figura 1a). Ele foi preparado pela primeira vez por Natta em 1950, mas foi desprezado porque era um material muito sensível ao oxigênio do ar. Mais tarde o interesse no poliacetileno se renovou devido à possibilidade de se obter um material 100% conjugado que teria

O plástico inteligente mais antigo que conhecemos é a borracha. Os nativos sul e centro americanos conheciam-na muito antes da chegada de Colombo à América e chamavam-na de "cauchou"

condutividade elétrica. Em 1967 o poliacetileno foi obtido novamente, mas a condutividade ainda era muito baixa. Foi em 1977 que Shirakawa teve a idéia de oxidar o poliacetileno com hexafluoreto de arsênio, produzindo um material orgânico com condutividade igual à do mercúrio a temperatura ambiente. Dez anos mais tarde, Naarman e Theophilou, da BASF em Ludwigshafen, conseguiram sintetizar um poliacetileno com condutividade igual à do cobre a temperatura ambiente.

O modelo de bandas prevê para o poliacetileno a formação de uma banda semi-preenchida, o que lhe daria um comportamento metálico. No entanto, o Teorema de Peierls explica que a forma termodinamicamente mais estável de um sólido unidimensional é aquela na qual o material se comporta como semi-condutor. Na verdade, esse é o comportamento observado para o poliacetileno puro. Experimentalmente se observa que as distâncias interatômicas das ligações C-C têm valores alternados, mais curtas e mais longas. Com isto deve haver um desdobramento da banda semi-preenchida em uma banda de valência totalmente ocupada e uma banda de condução vazia, Figura 2, explicando o comportamento do poliacetileno como de um semi-condutor. A extraordinária idéia de Shirakawa foi de reduzir ou oxidar o poliacetileno, de modo a produzir um material com uma banda de valência ou de condução semi-preenchidas e com comportamento metálico (Figura 2). Naarman e Theophilou conseguiram aumentar ainda mais a condutividade eletrônica do poliacetileno porque produziram cadeias poliméricas orientadas.

O poliacetileno, no entanto, é muito pouco estável ao ambiente e reage rapidamente com o oxigênio do ar, oxidando-se. O interesse por ele foi diminuindo com o tempo. Mais ou menos na mesma época foram preparados outros polímeros eletroativos usando compostos heterocíclicos como monômeros, tais como o pirrol, o tiofeno e seus derivados. O polipirrol e o politiofeno, mostrados na Figura 1 (b e c, respectivamente), podem ser obtidos por polimerização química ou eletroquímica, produzindo em um caso filmes coloridos ou um pó de cor escura. O mesmo Naarman da

BASF de Ludwigshafen patenteou um método eletroquímico para preparar filmes de polipirrol de forma contínua em escala industrial.

Uma outra classe de polímeros inteligentes é constituída pela polianilina e seus derivados. Com o monômero anilina obtém-se um polímero eletroativo pela polimerização química ou eletroquímica em meio fortemente ácido. A estrutura da unidade repetitiva deste polímero também é mostrada na Figura 1d. O mais interessante é que os primeiros relatos da polimerização eletroquímica da anilina datam de 1846. E mais, este trabalho já descrevia a mudança de cor do material obtido com a aplicação de um potencial elétrico. Hoje em dia a polianilina já é produzida em escala industrial por diversas empresas em todo o mundo.

Estes materiais não passariam de curiosidades científicas se não tivessem despertado os pesquisadores para uma série de aplicações tecnológicas onde eles podem ser usados como alternativa a materiais tradicionais, com a vantagem de serem mais leves e possibilitarem a montagem de dispositivos flexíveis. A seguir descrevem-se algumas destas aplicações.

Aplicações para os plásticos inteligentes

Como podem-se utilizar as propriedades dos polímeros inteligentes na construção de dispositivos que possam ser usados para uma determinada finalidade? Como estes materiais são eletroativos, para usá-los é necessário construir um cela eletroquímica de um compartimento e dois eletrodos, como mostrado na Figura 3. Uma cela eletroquímica constituída de dois eletrodos (eletrodo de trabalho e contra eletrodo) e um eletrólito é como uma bateria de carro. No caso da cela da Figura 3, usam-se eletrodos sobre os quais os filmes dos polímeros são depositados por evaporação de uma solução ou por eletrodeposição. No caso de disposi-

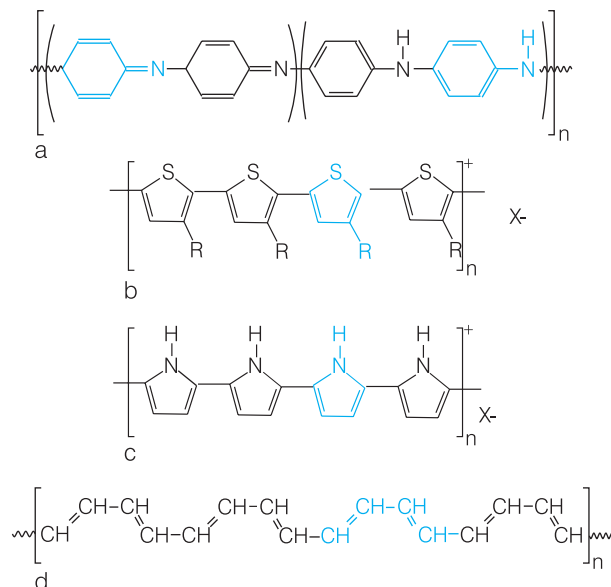


Figura 1: Estrutura química dos plásticos inteligentes mais comuns. As partes assinaladas em azul representam as unidades repetitivas.

tivos ópticos, estes eletrodos podem ser transparentes ou refletores. Os eletrodos transparentes mais usados são as placas de vidro ou filmes de poli(tereftalato de etileno) recobertos com uma camada bem fina de óxido de estanho. Uma destas placas será o eletrodo de trabalho e a outra o contra-eletrodo. Como nas outras celas eletroquímicas, este dispositivo deverá ter também um eletrólito para fechar o circuito interno da cela. O eletrólito pode ser uma solução de um sal de modo a ter uma certa condutividade iônica. De um modo geral usam-se soluções ou géis contendo sais inorgânicos (por exemplo, as baterias seladas de carro usam géis). Mais recentemente, tem-se usado eletrólitos poliméricos, ou seja, o complexo de um sal inorgânico com um polímero. Os polímeros mais usados para esta finalidade são os derivados do poli(óxido de etileno), como por exemplo o poli(óxido de etileno-co-epicloridrina). Em nosso laboratório, por exemplo,

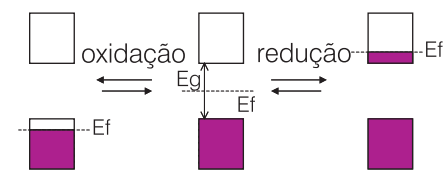


Figura 2: Modelo de Bandas para o poliacetileno e seu processo de oxidação ou redução.

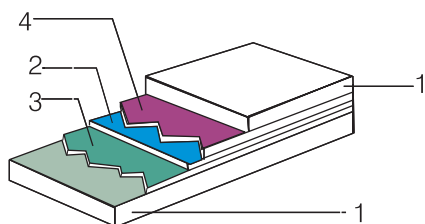


Figura 3: Esquema de uma cela eletroquímica ou dispositivo: 1 - eletrodos (vidro ou PET recoberto com óxido de índio), 2 - eletrólito (líquido ou polimérico) e 3 e 4 - polímeros eletroativos (dependendo da aplicação, somente um eletrodo é recoberto com um deles).

usamos um copolímero de óxido de etileno e epícloridrina produzido pela Daiso Co. Ltd. de Osaka, Japão. De um modo geral esse copolímero é usado para fazer guarnições de vidros em automóveis, mas se misturarmos a ele perclorato de lítio ou iodeto de sódio em proporções controladas, teremos um filme de um material que se comporta como eletrólito e pode ser usado nos dispositivos montados com os polímeros eletroativos.

Um dispositivo que muda sua cor ou sua transmitância de luz em um certo comprimento de onda a partir de um estímulo elétrico é chamado de dispositivo electrocrômico. Este dispositivo pode ser usado para construir janelas de edificações, de modo a controlar a quantidade de luz que entra em um cômodo, ou para construir mostradores ópticos do tipo de *displays*. Pode ser também um espelho retrovisor anti-escurecimento automático, como os espelhos externos usados em alguns mode-

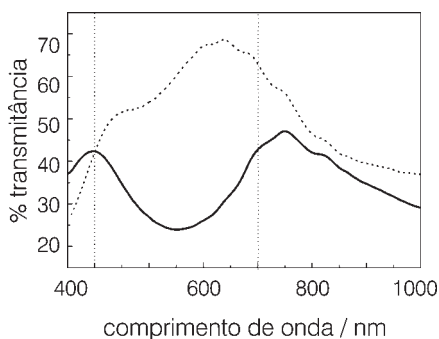


Figura 4: Curva de transmissão de luz em função do comprimento de onda para a forma transparente (linha tracejada) e para a forma opaca (linha cheia) de um dispositivo electrocrômico totalmente plástico. As linhas verticais delimitam a região espectral do visível.

los de automóveis produzidos no Brasil. Estes espelhos escurecem automaticamente quando uma luz muito forte incide sobre eles, pois o dispositivo electrocrômico é ativado por uma fotocélula. Para construir o dispositivo é necessário combinar dois materiais electrocrômicos complementares depositados em substratos transparentes e condutores. Os plásticos inteligentes mais comumente usados nestes dispositivos são o polipirrol, o politiofeno ou a polianilina. Um exemplo da variação espectral de um dispositivo deste tipo é mostrada na Figura 4. A curva correspondendo a maior transmissão de luz na região do visível é medida quando os polímeros eletroativos estão na sua forma clara (um está reduzido e o outro está oxidado) e a outra curva corresponde à situação inversa. Este dispositivo foi montado usando como eletrodos dois filmes de plástico transparente (poli(tereftalato de etileno, PET, o mesmo das garrafas de refrigerantes) recobertos com uma camada fina de óxido de índio dopado com estanho. Sobre um deles depositou-se um filme de um polímero derivado do poli(tiofeno) produzido pela Bayer como nome de Baytron-P® e sobre o outro um polímero derivado do poli(pirrol). Um deles torna-se escuro quando é oxidado e o outro escurece quando é reduzido, deste modo eles possuem uma ação complementar. Como eletrólito, no meio do dispositivo, usou-se um filme de poli(óxido de etileno-co-epícloridrina) complexado a perclorato de lítio. O lítio dissociado na forma de cátions atua como condutor iônico nesta célula eletroquímica. Ao se aplicar uma diferença de potencial neste dispositivo observamos uma mudança da transmitância de luz na região do visível de 20 para 70%. Esse é um exemplo de um dispositivo electrocrômico totalmente plástico e flexível.

Estes plásticos também podem ser usados em um dispositivo para converter luz em energia elétrica, uma cela fotoeletroquímica. Para isso é preciso combinar um conjunto de polímeros na seguinte seqüência: eletrodo transparente de poli(tereftalato de etileno) recoberto com InO_2 (chamado de ITO/PET), um filme de poli(3-metil tiofeno), um filme de poli(epícloridrina-co-óxido

de etileno) contendo NaI e I_2 , um outro eletrodo de ITO/PET recoberto com uma finíssima camada de platina. O poli(3-metil tiofeno) é um polímero que se comporta como um semi-condutor convertendo a energia luminosa em corrente elétrica que é transportada pelos outros materiais. Essa cela para conversão de energia é fácil de montar e flexível, como mostrado na Figura 5. A porcentagem de fótons convertidos em corrente elétrica é baixa (0,8%) em comparação com as fotocélulas de silício, mas a sua facilidade de montagem e o baixo custo poderão torná-las competitivas a médio prazo. Por outro lado, é possível aumentar a conversão usando um filme do Baytron-P® depositado no segundo eletrodo de ITO/PET. Com ele o rendimento da conversão de luz em corrente elétrica chega a 1,5%.

Se misturarmos um polímero condutor elétrico com um polímero convencional isolante teremos uma mistura binária, pois os dois materiais têm baixa miscibilidade. Desta forma teríamos partículas de material condutor distribuídas em uma matriz isolante. Imaginemos agora que esta matriz isolante seja suficientemente macia para ser deformada até um ponto onde estas partículas entrem em contato. Quanto maior a pressão, maior será a condutividade da mistura. Usando este princípio a Bridgestone (tradicional fabricante de pneus para veículos) desenvolveu um sensor para esteiras transportadoras que informa se as embalagens transportadas pela esteira contêm recipientes cheios de forma adequada, dispensando a inspeção visual dos mesmos (Figura 6).

Os LED de múltiplas cores são uma aplicação dos polímeros inteligentes que poderá mudar as nossas vidas no

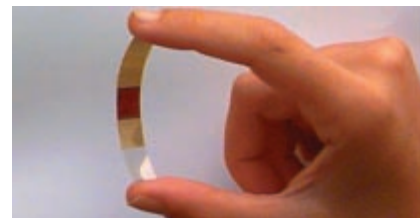


Figura 5: Foto de um dispositivo fotoeletroquímico totalmente de plástico. Este dispositivo é usado para converter luz em eletricidade.

futuro. LED é um dispositivo emissor de luz (do inglês “*light emitting diode*”). Eles funcionam ao contrário de uma cela fotoeletroquímica, emitem luz ao receber um impulso elétrico. A cor do LED depende da diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução do semicondutor usado em sua construção. Usando derivados substituídos do poli(p-fenileno vinileno) é possível alterar essa energia de forma controlada produzindo materiais que emitem em quase todas as cores do espectro visível. Combinando camadas destes materiais será possível fazer um aparelho de televisão de poucos centímetros de espessura e flexível. Esses LED já são produzidos pela empresa Uniax dos Estados Unidos e são mostrados na Figura 7.

Talvez uma das aplicações mais extraordinárias destes plásticos inteligentes seja a montagem de dispositivos onde o estímulo de uma corrente elétrica seja respondido com um movimento mecânico, da mesma forma como nos músculos de animais. Parece ficção científica, mas é realidade. Com estes materiais se poderia substituir os motores que movimentam os braços de robôs industriais, montar micro motores para veículos de exploração espacial e até pensar em montar próteses. Como eles funcionam? O processo de oxidação e redução de um polímero conjuga-

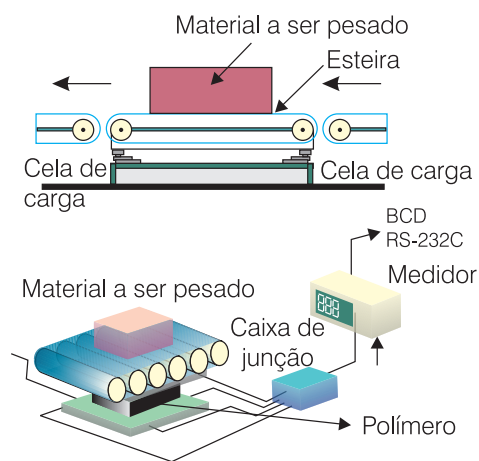


Figura 6: Esquema de um dispositivo eletromecânico montado em uma esteira transportadora. Dispositivo desenvolvido e comercializado pela Bridgestone.

do cria cargas positivas e/ou negativas no seio do material. Estas cargas têm que ser compensadas com a inserção ou expulsão de íons (cátions ou ânions). Esse “tráfego” de íons se dá com a expansão (inserção) e a contração (expulsão) dos íons do volume livre do polímero, originando seu movimento. Por exemplo, na Figura 8 os filmes representados em marrom são filmes de polipirrol e o filme representado em branco é um filme de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) contendo um sal inorgânico. Quando um filme de polipirrol se oxida, há a inserção de ânions para compensar a carga positiva deslocada no polímero e o filme se expande. Na outra face do dispositivo o filme de polipirrol se reduz, havendo a expulsão de ânions, pois não há mais carga a compensar, e o filme se contrai. O filme branco funciona como um “banco” emprestando ou recebendo íons conforme um filme se oxida ou se reduz. Como o movimento de expansão e contração fica restringido pela montagem tipo sanduíche, o sistema todo se movimenta de forma harmônica conforme mostrado na Figura 8. Estes músculos sintéticos ainda não tem a mesma estabilidade química e dimensional de um músculo natural, mas existem muitos laboratórios no mundo trabalhando para torná-los aplicáveis a dispositivos de todos os tipos e tamanhos, desde micro motores até roupas para astronautas.

Conclusão

Procurou-se demonstrar neste artigo que o universo dos materiais poliméricos, os chamados plásticos, ainda nos reserva grandes surpresas e materiais com propriedades cada vez mais admiráveis. Os polímeros eletroativos, aqui chamados de plásticos inteligentes, são usados atualmente em aplicações bastante especiais e no futuro serão cada vez mais utilizados. Artigos científicos recentes mostram que os circuitos eletrônicos do futuro serão montados usando camadas de polímeros, cada um com uma função específica. Há trabalhos mostrando que eles podem substituir com vantagens os semicondutores tradicionais. Cabe aos químicos, físicos e engenhei-



Figura 7: Mostruário de materiais eletroluminescentes usados pela Uniax para produzir LED multicoloridos.

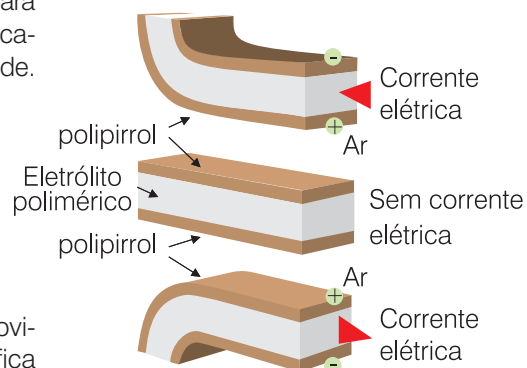


Figura 8: Esquema de funcionamento de um músculo artificial baseado em plásticos inteligentes.

ros usar a sua imaginação e habilidade para tornar realidade estas idéias.

Agradecimentos

À FAPESP por apoiar nossas pesquisas com auxílios financeiros e bolsas de pós-graduação e ao CNPq por nos apoiar por meio do Programa de Centros de Excelência, PRONEX.

Marco-A De Paoli, doutor em química, é professor do Instituto de Química da UNICAMP.

Para saber mais

1. MANO, E.B. e MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*, São Paulo: Editora Edgar Blücher, 1999.
2. TICIANELLI, E.A. e GONZALEZ, E.R. *Eletroquímica*, São Paulo: Editora da USP, 1998.
3. GIROTTO, E.M. e DE PAOLI, M.- A. *Quím. Nova*, v. 22, p. 358, 1999.
4. DE PAOLI, M.- A e MENESCAL, R.K. *Quím. Nova*, v. 9 p. 133, 1986.
5. ZIEMELIS, K. *Nature*, v. 393, p. 619, 1998.