



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**Desenvolvimento de Compósito Responsivo à Base de PDMS, NiTi e
Cílios Artificiais Magnéticos para Uso na Robótica Mole**

Cristian Padilha Fontoura

Caxias do Sul

2024

CRISTIAN PADILHA FONTOURA

**Desenvolvimento de Compósito Responsivo à Base de PDMS, NiTi e
Cílios Artificiais Magnéticos para Uso na Robótica Mole**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, cumprindo um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Caxias do Sul, 28 agosto de 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

F684d Fontoura, Cristian Padilha

Desenvolvimento de compósito responsivo à base de PDMS, NiTi e cílios artificiais magnéticos para uso na robótica mole [recurso eletrônico] / Cristian Padilha Fontoura. – 2024.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2024.

Orientação: Cesar Aguzzoli.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Robótica. 2. Robótica - Fatores humanos. 3. Materiais. 4. Biomimética. I. Aguzzoli, Cesar, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 007.52

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

Cristian Padilha Fontoura

Desenvolvimento de Compósito Responsivo a Base de PDMS, NiTi e Cílios Artificiais Magnéticos para Uso na Robótica Mole

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, cumprindo um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof.^a Dr.^a Fabiana Lopes da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul –
Campus Caxias do Sul

Dr. Fernando Bonatto
Universidade de Saskatchewan

Prof.^a Dr.^a Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos A. Figueroa
Universidade de Caxias do Sul

Caxias do Sul, 28 de agosto de 2024

“Eu sou apenas um rapaz latino-americano [...]”

(Belchior)

Agradecimentos

Aos meus pais, Dalvaci e Ademir, por terem sempre me apoiado e fornecido condições para que eu continuasse a minha educação em todas as etapas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cesar Aguzzoli, pela paciência de ensinar e sempre colaborar na execução dessa pesquisa. Principalmente, por acreditar em mim quando nem eu mais acreditava. Aprendi, no LESTT, lições que vou levar para o resto da vida.

À minha segunda família Rogerio, Rafael, Rômulo e Rômulo (felino) por sempre estarem comigo, nas situações boas e nas ruins – quando eu precisava desabafar sobre uma tese que parecia não ter fim. Serei eternamente grato.

Aos professores do PPGMAT, por sempre contribuírem para que o programa alcançasse e mantivesse a excelência. Um agradecimento especial à Prof.^a Dr.^a Janete Zorzi, que é uma das pessoas mais iluminadas que eu já conheci; à Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Moré Farias pela ajuda com as medições de perfilometria óptica e por ser uma grande inspiração; por fim, à secretária do programa Cristina Rech, por sempre nos dar apoio e resolver nossas dezenas de dúvidas.

Aos professores que fizeram parte da banca de avaliação e sugeriram contribuições que positivamente contribuíram na versão final deste trabalho.

Aos colegas de laboratório e de pós-graduação, em especial Ana Elisa e Melissa. Sempre lembrarei de vocês com um sorriso no rosto.

Aos funcionários do Laboratório de Magnetismo da UFRGS, pelas análises de caracterização magnética. Aos funcionários do Laboratório de Ensaios Mecânicos do IFRS, pela ajuda com alguns dos ensaios mecânicos.

Ainda, agradeço à Universidade de Caxias do Sul, onde passei meus últimos 13 anos e recebi uma formação de excelência.

Por fim, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro durante a execução deste trabalho e por acreditar que a educação é a melhor forma de transformar o mundo.

Lista de Figuras

Figura 1 – Capacidades de mecanismos rígidos e flexíveis: (a) destreza, (b) detecção de posição, (c) manipulação e (d) carregamento	24
Figura 2 – Exemplo de um componente mecânico inspirado em um tentáculo de polvo, composto de fibras de PEAMM e molas de LEMF.....	25
Figura 3 – Robô desamarrado em condições severas	26
Figura 4 – Hidrogel inspirado na pele humana com capacidade de enrijecimento	28
Figura 5 – Traje-robô para assistência muscular	29
Figura 6 – Dois tipos de luvas robótica	30
Figura 7 – Unidade estrutural do polidimetilsiloxano	31
Figura 8 – Cadeia polimérica do PDMS	33
Figura 9 – Resumo das estruturas cristalinas e microestruturas da liga NiTi	34
Figura 10 – A temperatura inicial da martensita M_s em relação ao conteúdo em % atômico de níquel	35
Figura 11 – Esquema bidimensional mostrando o efeito de memória de forma em operação, quando a temperatura de teste está abaixo de M_f . (a) A fase martensita é observada na temperatura do teste. (b) Com um carregamento mecânico, a fase martensita não maclada surge. (c) Com a remoção do carregamento, permanece a fase martensita não maclada. (d) Com a aplicação de aquecimento a uma temperatura acima de A_f , o material se torna austenítico. (e) Com o resfriamento abaixo de M_f (a temperatura de teste), retorna à fase martensita maclada	36
Figura 12 – Esquema bidimensional mostrando o efeito de superelasticidade, quando a temperatura de teste está abaixo de A_f . (a) A fase austenita é observada na temperatura do teste. (b) Com um carregamento mecânico e subsequente deformação, a fase martensita é induzida. (c) Com a remoção do carregamento, permanece, a liga superelástica retorna à fase austenítica.....	37
Figura 13 – Diagrama mostrando onde os elastômeros e géis reforçados podem ser aplicados, o <i>design</i> das estruturas possível e as propriedades potencialmente obtidas..	39
Figura 14 – As características de magnetização de (i) materiais magnéticos moles e (ii) materiais magnéticos duros; (iii) e (iv) as estratégias de magnetização correspondentes	42
Figura 15 – Esquema de crescimento de filmes finos baseados na técnica de <i>sputtering</i> DC. O processo inicia com (a) a migração de átomos isolados ao substrato, que então se agregam (b) e iniciam o processo de nucleação (c). Então, ocorre a formação de nanopartículas (d), que conforme o tempo, iniciam a coalescer (e) e, finalmente, formam um filme contínuo (f).....	45
Figura 16 – Sistema PVD construído para a deposição de revestimentos em pós metálicos, apresentando um tambor rotatório.....	46
Figura 17 – Montagem da placa de concussão e do recipiente de revestimento; o suporte da placa é inclinado com o ângulo α e a própria lâmina é conectada a um eixo que é acionado por um motor elétrico	47
Figura 18 – Produção científica anual de artigos relacionados à robótica mole e palavras-chave associadas	49
Figura 19 – Gráfico de três campos (diagrama de Sankey) de palavra-chave, país e autor para os artigos na biblioteca criada	49

Figura 20 – Nuvem de palavras com as principais palavras-chave encontradas na biblioteca de documentos	50
Figura 21 – Resumo de algumas das principais estratégias apontadas na biblioteca de documentos analisados, em termos de biomimetismo e atuação baseada em estímulos	53
Figura 22 – Fluxograma descritivo do trabalho	57
Figura 23 – Forno elétrico para ativação de memória de forma da liga de NiTi e modelo da rampa utilizada nos tratamentos	59
Figura 24 – Dobra aplicada à fita de NiTi.....	60
Figura 25 – Fotografia do equipamento para deposição de filmes finos e nanopartículas via <i>magnetron sputtering</i> modificado para substratos em forma de pó	60
Figura 26 – Exemplo de curva para uma liga de NiTi, apresentado as temperaturas de transformação de fase	62
Figura 27 – Esquema do ensaio de arrancamento	64
Figura 28 – Moldes para geração de estruturas ciliadas com acomodação para a fita de NiTi (a) e para o arame (b).....	66
Figura 29 – Dimensões dos cílios em mm.....	66
Figura 30 – Análise adimensional da razão entre comprimento e espaçamento.....	67
Figura 31 – Rota A de fabricação dos compósitos.....	68
Figura 32 – Rota B de fabricação dos compósitos	69
Figura 33 – Malha gerada para um único cílio.....	70
Figura 34 – Exemplo de malha gerada no Ansys para o PDMS/NiTi_2.....	70
Figura 35 – Espectro de infravermelho para o PDMS puro	71
Figura 36 – Comparativo visual entre NiTi antes e após recozimento.....	73
Figura 37 – Tempo de resposta na memória de forma em função da corrente com inserção de ajuste de decaimento exponencial	73
Figura 38 – Termograma obtido para o PDMS puro e para o compósito PDMS@SiO ₂	74
Figura 39 – Curvas de DSC para o PDMS	75
Figura 40 – Curvas de DSC para (a) SE-NiTi e (b) MF-NiTi.....	76
Figura 41 – Curva tensão-deformação do PDMS virgem	77
Figura 42 – Curva tensão-deformação das misturas (a) PDMS@SiO ₂ e (b) PDMS@ZrO ₂	78
Figura 43 – Ensaio de tração para a liga NiTi	79
Figura 44 – Difrátogramas para SE-NiTi e MF-NiTi.....	80
Figura 45 – Topografia das amostras (a) SE-NiTi e (b) MF-NiTi	81
Figura 46 – Micrografias da superfície com 10× de magnificação para (a) SE-NiTi e (b) MF-NiTi, e com 40× de aumento para (c) SE-NiTi e (d) MF-NiTi	82
Figura 47 – Resistência ao cisalhamento na adesão ao PDMS para a condição (a) MF-NiTi e (b) SE-NiTi.....	83
Figura 48 – Fotografia e micrografia mostrando segmentos de silicone aderidos ao MF-NiTi.....	83
Figura 49 – Relação entre o tempo de deposição e a fração mássica de Fe no pó de quartzo	85
Figura 50 – Mapas de distribuição para o Fe sobre o pó de quartzo nos três tempos (a) SiO ₂ @Fe10 (b) SiO ₂ @Fe20 (c) SiO ₂ @Fe30 e (d) SiO ₂ @Fe60	86
Figura 51 – Micrografias para: SiO ₂ @Fe10 (a) e (b); SiO ₂ @Fe20 (c) e (d); SiO ₂ @Fe30 (e) e (f); SiO ₂ @Fe60 (g) e (h).	87

Figura 52 – Tipos de cílios obtidos	88
Figura 53 – Ângulo de contato para (a) PDMS puro e (b) PDMS/SiO ₂ @Fe.....	89
Figura 54 – Ângulo de contato na ponta dos cílios artificiais PDMS/SiO ₂ @Fe.....	90
Figura 55 – Curvas de histerese para as diversas condições dos compósitos Fe@SiO ₂	90
Figura 56 – Curvas de histerese isoladas: (a) SiO ₂ @Fe10, (b) SiO ₂ @Fe20, (c) SiO ₂ @Fe30 e (d) SiO ₂ @Fe60	91
Figura 57 – Curva de histerese para a amostra Si@Fe30.....	92
Figura 58 – Simulação de flexão de um cílio, em escala real e gráfico de força vs deformação máxima	93
Figura 59 – Simulação de um cílio com carga axial, em escala real e gráfico força vs deformação axial.....	94
Figura 60 – Flexão aplicada à estrutura ciliada, com carga gradual de 5 N: (a) PDMS, (b) PDMS/NiTi_1 (c) PDMS/NiTi_2 e (d) PDMS/NiTi_3	95

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação entre materiais ferromagnéticos tradicionais	43
Tabela 2 – Artigos encontrados separados por palavras-chave e base de dados	48
Tabela 3 – Composição química da liga de NiTi comercial	58
Tabela 4 – Parâmetros de deposição de Fe em SiO ₂	61
Tabela 5 – Parâmetros de deposição de filmes de Fe no PDMS	61
Tabela 6 – Denominação das simulações e estatística das malhas geradas	70
Tabela 7 – Principais bandas de absorção para o espectro de infravermelho do PDMS e suas atribuições	72
Tabela 8 – Dados do ensaio de tração para o PDMS	78
Tabela 9 – Dados do ensaio de tração para a liga NiTi	79
Tabela 10 – Rugosidade R_a para as fitas de NiTi	81
Tabela 11 – Composição química da liga NiTi	84
Tabela 12 – Composição química do pó de quartzo	84
Tabela 13 – Composição química do pó de Fe	85
Tabela 14 – Propriedades magnéticas dos compósitos Fe@SiO ₂	91

Lista de Equações

Equação 1 – Número de Graus de Liberdade (–)	24
Equação 2 – Espessura de Filme Fino (nm)	63
Equação 3 – Tensão de Cisalhamento (MPa).....	65
Equação 4 – Tempo de Resposta (s).....	74

Lista de Abreviaturas e Siglas

3D	tridimensional
ABS	acrilonitrila butadieno estireno
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ATR	<i>attenuated total reflectance</i> (reflexão total atenuada)
CAD	<i>computer-aided design</i> (desenho assistido por computador)
CC	corrente contínua
CNT	<i>carbon nanotube</i> (nanotubo de carbono)
DC	<i>direct current</i> (corrente contínua)
DRX	difração de raios X
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (calorimetria exploratória diferencial)
EDS	espectroscopia por dispersão em energia
Fe-P	pó de ferro
Fe-FF	filme fino de ferro
FF	filme fino
FIB	<i>focused ion beam</i> (feixe de íons focalizado)
FRX	fluorescência de raios X
FTIR	<i>Fourier-transform infrared</i> (infravermelho por Transformada de Fourier)
GDL	graus de liberdade
GO	<i>graphene oxide</i> (óxido de grafeno)
IFRS	Instituto Federal do Rio Grande do Sul
LabEM	Laboratório de Ensaios Mecânicos
LCE	<i>light crystal elastomer</i> (elastômero de cristal líquido)
LCMAT	Laboratório de Caracterização de Materiais
LCMic	Laboratório Central de Microscopia
LDPE	<i>low density polyethylene</i> (polietileno de baixa densidade)
LEMF	liga com efeito de memória de forma
LESTT	Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos
LPOL	Laboratório de Polímeros
MAE	<i>magnetoactive elastomer</i> (elastômero magnetoativo)

MSE	<i>magneto-sensitive elastomer</i> (elastômero magneto-sensível)
MEF	método dos elementos finitos
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MF	memória de forma
MP	micropartículas
NIR	<i>near-infrared</i> (luz infravermelha próxima)
NiTi	níquel-titânio
NP	nanopartícula
NW	<i>nanowire</i> (nanofio)
PAAc	poli (ácido acrílico)
PAAm	poliacrilamida
PDMS	polidimetilsiloxano
PDMS@SiO ₂	polidimetilsiloxano incorporado com pó de quartzo
PEAMM	polietileno de alta massa molar
PET	polietileno-tereftalato
PETG	polietileno tereftalato glicol
PMMA	polimetilmetacrilato
PVD	<i>physical vapor deposition</i> (deposição física de vapor)
RTV	<i>room temperature vulcanizing</i> (cura à temperatura ambiente)
SE	superelástico
SiO ₂ @Fe	quartzo incorporado com ferro
SMA	<i>shape memory alloy</i> (liga com memória de forma)
SPS	<i>strain-perception strenghtening</i> (endurecimento por percepção de deformação)
TGA	<i>thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	ultravioleta
VSM	magnetômetro de amostra vibrante

Lista de Símbolos

A_f	temperatura final da fase austenita (°C)
Ag	prata
Al	alumínio
A_s	temperatura inicial da fase austenita (°C)
B	campo magnético transversal (Gauss)
B	boro
B19'	estrutura cristalina martensita monoclnica da liga níquel-titânio
B2	estrutura cristalina austenita cúbica da liga níquel-titânio
B2'	estrutura cristalina romboédrica da liga níquel-titânio
C	carbono
Ca	cálcio
Cl	cloro
Cu	cobre
E	campo elétrico (V)
Eu	europio
F_d	força de descolamento (N)
Fe	ferro
H	campo magnético (Oe)
H	hidrogênio
H_c	força coerciva (Oe)
H_s	campo de saturação (Oe)
J	densidade de corrente ($A\ mm^{-2}$)
K	potássio
λ	índice de esbeltez
L/S	razão comprimento por espaçamento (-)
M	magnetização (meu) ou (emu/g)
M_f	temperatura final da fase martensita (°C)
Mn	manganês
M_s	temperatura inicial da fase martensita (°C)

M_R	remanência (A/m)
M_S	magnetização de saturação (emu) ou (emu/g)
Na	sódio
Nd	neodímio
Ni	níquel
O	oxigênio
P	fósforo
S	enxofre
Si	silício
τ_d	tensão de cisalhamento (MPa)
T_c	temperatura de recristalização (°C)
T_g	temperatura de transição vítrea (°C)
T_m	temperatura de fusão (°C)
Ti	titânio
χ_m	suscetibilidade magnética molar (-)
W	tungstênio
Zr	zircônio

Resumo

O aumento na idade média da população global faz com que novos empenhos na engenharia de materiais sejam direcionados ao desenvolvimento de dispositivos que facilitem e auxiliem as atividades humanas. Neste contexto, a robótica mole visa criar dispositivos e sensores capazes de gerar movimentos e forças, de forma a mimetizar a destreza e a deformabilidade presentes em entidades orgânicas, como a pele humana ou os braços de um polvo. Um dos grandes desafios dentro deste campo de atuação é a indisponibilidade de sistemas flexíveis, com alta mobilidade e controle. Para suprir a deficiência de materiais insuficientes em alguma das funções estabelecidas, a criação de compósitos responsivos se faz necessária, mesclando, dessa forma, a flexibilidade de um material com a controlabilidade de outro. Com base nisso, este trabalho visou desenvolver um compósito a base de polidimetilsiloxano (PDMS) reforçado com uma liga possuindo memória de forma níquel-titânio (NiTi), apresentando atuação termicamente responsiva e contendo cílios artificialmente gerados enriquecidos em Fe – o que possibilita a atuação magneticamente responsiva em uma estrutura bioinspirada. A liga NiTi nos formatos de arame e fita ativados para executar uma movimentação por memória de forma térmica foi envolta no silicone, formando um atuador flexível e provendo rigidez controlada. O Fe, por sua vez, foi incorporado por meio da deposição física de vapor por *magnetron sputtering* por meio de duas rotas: deposição em quartzo (SiO₂) para aglutinação nos cílios e deposição direta nos cílios. Para compreender o *design* do compósito responsivo, foram realizadas técnicas de caracterização físico-químicas como FTIR, DSC, ensaios de tração, simulação mecânica, MEV, magnetometria, entre outras. A presente tese apresenta uma revisão bibliográfica contemplando os assuntos relevantes para a realização prática do trabalho, o atual estado-da-arte, a metodologia que foi utilizada e resultados obtidos. Da hipótese inicialmente gerada, pôde-se concluir que o NiTi é um reforço promissor para a geração de uma rigidez controlada e possui a capacidade de ser incorporado em estruturas complacentes, fornecendo mobilidade apropriada. A técnica de *magnetron sputtering* também é uma forte aliada nas aplicações pensadas, como a da robótica mole, fornecendo a modificação superficial necessária em diversos substratos, como na forma de pó ou em materiais sólidos complacentes. O futuro desse estudo é promissor, bem como a gama de aplicações que podem se beneficiar no efeito sinérgico de uma rigidez sintonizável por meio térmico e uma atuação controlada por aplicação de campo magnético externo.

Palavras-chave: robótica mole, PDMS, níquel-titânio, *magnetron sputtering*, compósitos responsivos, biomimetização, cílios artificiais, atuação magnética, atuação térmica.

Abstract

The increase in the average age of the global population drives new efforts in materials engineering to develop devices that facilitate and assist human activities. In this context, soft robotics aims to create devices and sensors capable of generating movements and forces, mimicking the dexterity and deformability found in organic entities such as human skin or octopus' arms. One of the major challenges in this field is the unavailability of lightweight systems with high mobility and control. To address the deficiency of materials that are insufficient in some of the established functions, the creation of responsive composites is necessary, thus combining the flexibility of one material with the controllability of another. Based on this, this work aimed to develop a composite based on polydimethylsiloxane (PDMS) reinforced with a nickel-titanium shape memory alloy (NiTi), exhibiting thermally responsive actuation and containing artificially generated cilia enriched with Fe, enabling magnetically responsive actuation in a bioinspired structure. The NiTi alloy, in wire and ribbon forms, activated to perform thermally induced shape memory movement, was embedded in the silicone, forming a flexible actuator and providing controlled stiffness. Fe, in turn, was incorporated through physical vapor deposition by magnetron sputtering via two routes: deposition on quartz (SiO₂) for aggregation on the cilia and direct deposition on the cilia. To understand the design of the responsive composite, physical-chemical characterization techniques such as FTIR, DSC, tensile testing, mechanical simulation, SEM, magnetometry, among others, were performed. This thesis presents a literature review covering the relevant topics for the practical realization of the work, the current state-of-the-art, the methodology used, and the results obtained. From the initially generated hypothesis, it was concluded that NiTi is an interesting reinforcement for generating controlled rigidity and can be incorporated into compliant structures, providing appropriate mobility. The magnetron sputtering technique is also a strong ally in the envisioned applications, such as soft robotics, providing the necessary surface modification on various substrates, whether in powder form or solid compliant materials. The future of this study is promising, as is the range of applications that can benefit from the synergistic effect of thermally tunable stiffness and controlled actuation through the application of an external magnetic field.

Keywords: soft robotics, PDMS, nickel-titanium, magnetron sputtering, responsive composites, biomimetics, artificial cilia, magnetic actuation, thermal actuation.

Sumário

1	Introdução.....	20
1.1	OBJETIVOS.....	21
1.1.1	Objetivo geral.....	21
1.1.2	Objetivos específicos.....	21
2	Referencial Teórico.....	23
2.1	ROBÓTICA MOLE.....	23
2.1.1	Atuação mole.....	26
2.1.2	Órgãos e músculos artificiais.....	27
2.1.3	Vestíveis.....	28
2.2	MATERIAIS DE USO COMUM NA ROBÓTICA MOLE.....	30
2.2.1	Borrachas de silicone.....	30
2.2.2	Ligas com efeito de memória de forma (LEMF).....	33
2.2.3	Compósitos de matriz polimérica.....	38
2.2.4	Materiais magnéticos.....	41
2.3	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VIA <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>	43
2.4	ESTADO DA ARTE.....	47
2.4.3	Biomimética na robótica mole.....	50
2.4.4	Compósitos.....	51
2.4.5	Atuação mole e resposta.....	51
2.5	CONSIDERAÇÕES.....	55
3	Materiais e Métodos.....	56
3.1.	BORRACHA DE SILICONE.....	57
3.1.1	Produção de filmes de silicone.....	58
3.2	NITINOL.....	58
3.2.1	Ativação da memória de forma.....	59
3.3	DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS E FILMES.....	60
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	61
3.4.1	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	61
3.4.2	Análise termogravimétrica – TGA.....	62
3.4.3	Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	62
3.4.4	Ensaio de tração.....	63
3.4.5	Técnicas de composição química elementar e microscopia.....	63
3.4.6	Difração de raios X.....	64

3.4.7	Perfilometria óptica	64
3.4.8	Ensaio de adesão entre o PDMS e a liga NiTi.....	64
3.4.9	Caracterização magnética.....	65
3.5	PRODUÇÃO DOS MOLDES VIA IMPRESSÃO 3D	65
3.6	CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	67
3.7	ANÁLISE DA FLEXIBILIDADE DO COMPÓSITO	69
4	Resultados e Discussão.....	71
4.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	71
4.2	VERIFICAÇÃO DA MEMÓRIA DE FORMA.....	72
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	74
4.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	75
4.4.1	Curvas de DSC para o PDMS	75
4.4.2	Curvas de DSC para a liga NiTi	76
4.5	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	77
4.5.1	Curvas tensão-deformação para o PDMS.....	77
4.5.2	Curvas tensão-deformação para o NiTi	79
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	80
4.7	PERFILOMETRIA ÓPTICA	80
4.8	ENSAIOS <i>PULLOUT</i>	82
4.9	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	84
4.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA	85
4.13	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	90
4.14	SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS.....	92
4.15	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	95
5	Considerações Finais	97
5.1	TRABALHOS FUTUROS	98
	Referências Bibliográficas.....	100
	ANEXOS	111
	Anexo A – Certificação de biocompatibilidade do silicone Silpuran®	111
	Anexo B – Certificação de biocompatibilidade do silicone Silpuran®.....	112
	Anexo C – Certificação da liga NiTi disponibilizado pelo fornecedor	113
	APÊNDICES	114
	Apêndice A – Quadro comparativo entre os diferentes métodos de atuação.....	114
	Apêndice B – Redes de co-ocorrência para as palavras-chave das bases de dados (a) e para as palavras-chave dos autores	115

Apêndice C – Espectro de infravermelho para o PETG	116
Apêndice D – Difractogramas para (a) SiO ₂ e (b) ZrO ₂	117
Apêndice E – Micrografias para (a) e (b) SiO ₂ e (c) e (d) ZrO ₂	118
Apêndice F – Espectros obtidos via EDS, junto do mapa composicional para (a) SiO ₂ @Fe10, (b) SiO ₂ @Fe20, (c) SiO ₂ @Fe30 e (d) SiO ₂ @Fe60	119
Apêndice G – Artigos publicados no período vigente do doutoramento, como autor principal e como co-autor, separados por ano	120

Capítulo 1

Introdução

Muitas tecnologias disruptivas possuem grandes lacunas no desenvolvimento de materiais que possam servir como base para uso em projetos. É por esse motivo que a Ciência e Engenharia de Materiais busca desenvolver novos materiais, que sejam viáveis economicamente e oportunizem o avanço necessário – seja no ramo industrial, como a manufatura automatizada, a constante busca por aumento de resistência e durabilidade de componentes e materiais mais eficientes tribologicamente, ou em outros ramos fronteiriços à engenharia, como a biomedicina e a nanotecnologia.

De encontro com isso, a engenharia tem hoje, entre suas prioridades, adaptar-se às condições que a vida humana exige em conforto, segurança e praticidade. Dispositivos robóticos, por exemplo, já são a realidade e podem ser utilizados em diversas situações na assistência de tarefas manuais. Neste contexto, a robótica constituída de componentes flexíveis ganha espaço constantemente em diversas áreas do conhecimento para facilitar a vida humana, aumentar a produtividade na indústria e executar tarefas que não estão ao alcance de forças inteiramente orgânicas. A integração entre a robótica e o ser humano, porém, depende de estruturas capazes de se adaptar às condições biológicas, ambientais e ergonômicas.

Robótica mole (do inglês *soft robotics*) é um termo amplamente inclusivo que trata do uso de estruturas moles ou semi-moles para realizar uma determinada tarefa. Inclui, mas não está limitado a: atuadores macios, pinças macias, músculos artificiais, peles artificiais e eletrônicas (*e-skin*), robôs biomiméticos, roupas inteligentes, dispositivos hápticos, sensores e até materiais autocurativos [1–8]. Sendo um assunto tão abrangente e desafiador, a robótica mole requer conhecimento de mecânica contínua, eletrônica, pneumática, ciência dos materiais, biologia, anatomia e outros tópicos. A maioria dos esforços até hoje tentou superar as limitações no desenvolvimento de atuadores macios, pinças macias, vestíveis¹, sensores, robôs bioinspirados e outros dispositivos, que buscam mimetizar entidades biológicas ou ser integrados a elas,

¹ Em tradução livre do termo inglês *wearables*

juntamente com propriedades mecânicas ajustáveis. As principais características procuradas são: destreza [9], flexibilidade, alta flexibilidade, alta relação carga/peso e controlabilidade de enrijecimento [10] ou amolecimento [11].

No campo de materiais, os esforços hoje se detêm em encontrar materiais ou estruturas capazes de suprir a necessidade de materiais responsivos, com complacência e atuação controlada. Materiais facilmente deformados de forma reversível se encontram no centro das atenções em robótica mole, entre eles elastômeros, hidrogéis e ligas com efeito de memória de forma (LEMF), além do uso da nanotecnologia na criação de estruturas com alto controle. A fim de preencher certas lacunas, o presente trabalho buscou fazer uma busca minuciosa na literatura existente e realizar o desenvolvimento de um compósito com propriedades que se enquadram no campo de materiais responsivos.

1.1 OBJETIVOS

Abaixo estão expostos o objetivo geral e os objetivos específicos necessários para a execução do trabalho proposto.

1.1.1 **Objetivo geral**

Desenvolver um compósito responsivo composto de matriz elastomérica, reforçado com uma liga com efeito de memória de forma e cílios magneticamente atuados.

1.1.2 **Objetivos específicos**

1. Identificar as variáveis e materiais críticos para o desenvolvimento de um compósito com atuação controlada, estabelecendo as bases para sua otimização.
2. Explorar a integração do NiTi com memória de forma em uma matriz elastomérica, visando desenvolver um mecanismo de atuação eficiente e investigar as propriedades da interface entre os materiais.
3. Efetuar um estudo do sistema de deposição de nanopartículas magnéticas via *magnetron sputtering*, para subsequente incorporação na matriz elastomérica. Paralelamente, investigar a deposição de filmes finos magnéticos no PDMS.
4. Testar a eficácia das nanopartículas magnéticas incorporadas ao silicone, bem como dos filmes depositados.

5. Investigar as propriedades físico-químicas e mecânicas das amostras, visando identificar as condições ideais para sua atuação e potenciais limitações.

A partir da perspectiva proposta nesta breve introdução, o trabalho continua com um referencial teórico que visa contextualizá-lo dentro da linha de pesquisa já consolidada, bem como nos esforços atuais da Ciência dos Materiais.

Capítulo 2

Referencial Teórico

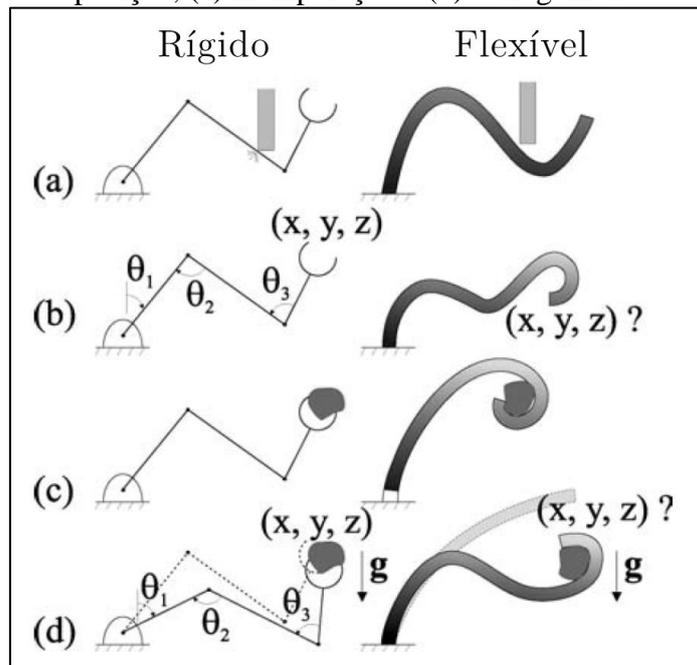
O presente capítulo tem como objetivo apresentar um compêndio dos principais tópicos abordados ao longo do trabalho, de modo generalista, com o intuito de embasar as metodologias escolhidas e aplicadas. Além disso, é apresentada uma análise do estado-da-arte, a fim de nortear a pesquisa e encontrar sua posição no cenário atual. Ao término deste capítulo, é esperado que o leitor tenha um melhor entendimento dos conceitos que são o fio condutor deste estudo.

2.1 ROBÓTICA MOLE

A **robótica mole** (conhecida como *soft robotics* em inglês, literalmente robótica mole) é um subcampo do grande campo da robótica. O termo foi deliberadamente cunhado ao mesmo tempo que a área que desenvolve formas flexíveis e macias, que muito se assemelham e se inspiram em entidades biológicas, estava emergindo. A robótica mole surge como uma alternativa para mimetizar certos aspectos que necessitam gerar movimento, mas também precisam ter a destreza que um componente orgânico teria [12,13]. Em comparação aos robôs convencionais ou rígidos, os robôs moles são continuamente deformáveis, resilientes e possuem uma complacência relativamente alta – isto é, flexibilidade, que garante com que esses mecanismos possam se adaptar a novos ambientes e se movimentar em espaços confinados [14].

Robôs moles e tradicionais usam diferentes mecanismos para permitir mobilidade com destreza, como visto na **Figura 1-a**. Robôs tradicionais tem o controle de um determinado ponto (como a extremidade em um braço robótico), com base na posição de diversos pontos articulados, seguindo a cinemática clássica (**Figura 1-b**). Em robôs moles, o braço envolve um objeto e, com aperto forte e contato de alto atrito, é possível erguer um objeto; robôs rígidos só conseguem segurar e manipular objetos com um tamanho específico, de acordo com o que foi projetado (**Figura 1-c**). Carregamentos causam movimentações nas posições de braços robóticos, mas de forma diferente: um braço robótico tradicional sofre movimentações nas articulações móveis, enquanto um robô mole sofre deformações contínuas (**Figura 1-d**).

Figura 1 – Capacidades de mecanismos rígidos e flexíveis: (a) destreza, (b) detecção de posição, (c) manipulação e (d) carregamento



Fonte: adaptado de [15].

Os robôs flexíveis possuem um número de graus de liberdade (GDL) maiores do que mecanismos rígidos e, muitas vezes, precisam prever restrições nos movimentos para a execução de tarefas com um número de GDL estipulado. A mão humana, por exemplo, tem 27 graus de liberdade: 4 graus em cada dedo (3 para extensão e flexão e 1 para abdução e adução), o polegar, por ter movimentos mais complexos, possui 5 graus de liberdade. Os movimentos de rotação e translação do pulso exigem 6 GDL [16].

A quantidade de GDLs de um robô ou mecanismo convencional de articulações comuns, tal como visto em Norton [17], pode ser definido pela sua mobilidade, que é dada pela **Equação 1**:

$$\text{GDL} = M = 3L - 2J - 3G \quad \text{Equação 1}$$

A quantidade de GDLs se restringe, portanto, a L , que é a quantidade de elos, J , que é a quantidade de articulações e G , o número de elos fixos.

A necessidade de utilizar materiais macios na robótica surgiu da necessidade cada vez maior de conversar com a natureza, em robôs que exerçam a atividade de animais e plantas e até mesmo de movimentos físicos controlados por inteligência artificial [18]. O grande problema, atualmente, é encontrar materiais com alta deformabilidade e complacência – além de boa variabilidade e controle. Algumas estruturas de robótica

mole com rigidez variável encontradas na natureza, por exemplo, são os braços de um polvo [19], os tentáculos em uma lula, a trompa de um elefante e os lábios humanos – todas são capazes de transmitir altas forças e adaptar-se em termos de rigidez quando submetidos a algum esforço [20]. A sintonização da rigidez é a maneira como as estruturas podem interagir com o ambiente e a maciez inerente permite destreza e interações seguras, evitando danos ao ambiente e à entidade.

A **Figura 2** ilustra um dispositivo desenvolvido com o intuito de simular um hidróstato muscular encontrado nos braços de um polvo, sendo composto com base em uma rede polimérica trançada de fibras de polietileno de alta massa molar (PEAMM) e restrito usando atuadores espirais de liga com efeito de memória de forma (LEMF) [19]. O protótipo de braço é mole e complacente quando relaxado, sendo capaz de executar flexão em todas as direções, contrações longitudinais e transversal e altas deformações.

Figura 2 – Exemplo de um componente mecânico inspirado em um tentáculo de polvo, composto de fibras de PEAMM e molas de LEMF



Fonte: adaptado de [19].

Além das aplicações industriais e de manufatura mais triviais, as aplicações biomédicas fazem parte do escopo da robótica mole em grande proporção. Cianchetti *et al.* [21] mencionam no artigo de revisão as principais aplicações nas quais robôs e estruturas robóticas podem se encaixar: estimuladores corporais, órgãos artificiais, próteses, robôs vestíveis, dispositivos de assistência, dispositivos cirúrgicos e liberação de fármacos. Materiais responsivos elétrica e dinamicamente com complacência similar ao de sistemas biológicos são importantes em interações homem-máquina, computadores vestíveis, monitoramento de saúde e robôs fisicamente assistidos, fornecendo segurança e conforto ao usuário [22].

Em tradução livre, Iida e Laschi (2011) resumem a importância e o atual estado da robótica mole:

“A pesquisa da robótica mole tem muitas ‘faces’: a robótica mole é um campo da pesquisa que investiga materiais não convencionais e morfologias de sistemas autônomos, explica a relação entre morfologias e funcionalidades, aborda os problemas desafiadores de auto-organização, autoestabilidade e automontagem com termos concretos de engenharia, além de prever o desenvolvimento do mundo real e a robótica evolucionária. É um campo em estágio nascente [...] que também provê novos conceitos e metodologias científicas que contribuem para nossa compreensão de inteligência incorporada.” (Iida e Laschi, 2011)

Para um sistema mole ser útil em vestíveis ou em robótica, seus componentes essenciais (processamento, atuação e potência) devem estar integrados ou incorporados em sua própria estrutura. Sistemas totalmente moles frequentemente precisam de uma conexão “amarrada” a um suporte pneumático ou *hardware* elétrico, enquanto sistemas desamarrados² (como o visto na **Figura 3**) dependem de componentes incorporados, como baterias, microprocessadores, bombas e motores [23].

Figura 3 – Robô desamarrado em condições severas



Fonte: adaptado de [22].

2.1.1 Atuação mole

A atuação é o ponto central em robôs autônomos e são utilizados diversos métodos de atuação, incluindo atuação pneumática, térmica, foto-atuação, atuação bio-híbrida e atuação de campo elétrico. O **Apêndice A** traz um breve resumo dos métodos de atuação e suas particularidades, categorizando entre baixo (B), médio (M) e alto (A) alguns critérios da robótica mole.

² Em tradução livre do termo inglês *untethered*

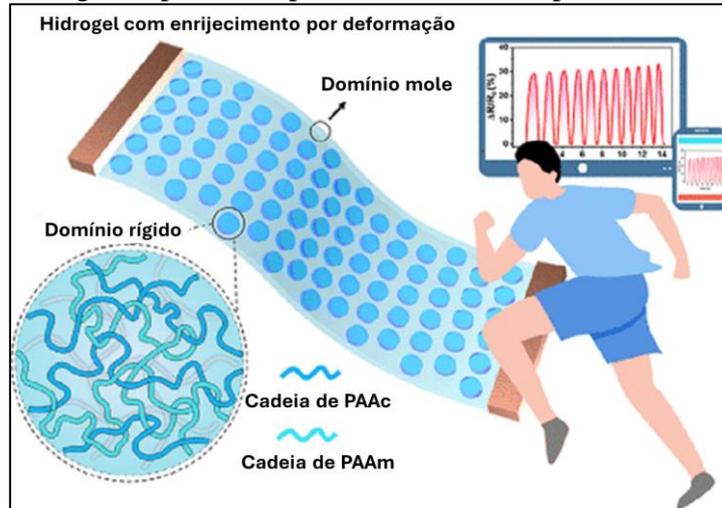
Existem dois tipos gerais de atuação, a atuação total e a sub atuação. Em um sistema sub-atuado, há um maior número de graus de liberdade do que há atuadores. Se o número de atuadores é igual ao número de GDL, diz-se que o sistema é completamente atuado. Outra definição importante referente aos atuadores é em relação a seus requisitos de energia: o atuador pode ser ativo ou passivo. Atuadores ativos dependem de fontes externas de energia, tal como uma bateria, para operar. Por outro lado, sistemas passivos não necessitam de uma fonte contínua de energia para operar [24,25].

2.1.2 Órgãos e músculos artificiais

Um termo amplamente utilizado é *órgão artificial*, que é definido como um dispositivo sintético ou um tecido que é integrado e faz interface com um organismo vivo para substituir, recuperar, regenerar ou aprimorar sua estrutura ou função. O termo abrange, mas não se limita, a aplicações cardíacas, pulmonares, renais, hepáticas, pancreáticas, sanguíneas, neurológicas, musculoesqueléticas (implantes de articulação, atuadores, substituição de músculo e reparo ósseo) e de tecidos moles (pele artificial, suporte dérmico e implantes, regeneração da pele).

Outro termo, amplamente utilizado e que abrange uma classe específica, é músculo artificial, que é um termo para descrever uma classe de materiais e dispositivos que podem, de maneira reversível, contrair, expandir, ou rotacionar em um componente devido a um estímulo externo (tensão, corrente, pressão, temperatura, luz etc.). O campo de músculos artificiais é altamente interdisciplinar e se sobrepõe com outros campos além da ciência dos materiais [26].

Um exemplo é a pele, o maior órgão do corpo humano é um sistema complexo, de estrutura multicamadas e com propriedades mecânicas diversas, flexíveis o suficiente para permitir a flexão de juntas, mas forte o suficiente para prevenir danos em deformações fortuitas excessivas. Experimentalmente, a pele mostra boa extensibilidade quando afetada por pequenas forças, mas se torna muito mais rígida com o aumento das forças [27]. A **Figura 4** mostra uma estrutura inspirada na estrutura hierárquica da pele, com um hidrogel biomimético com capacidade de enrijecimento por deformação (*strain-stiffening*), composto de um arranjo rígido de poli (ácido acrílico) (PAAc) na matriz macia de hidrogel de poliacrilamida (PAAm). A arquitetura desse compósito mostrou-se eficaz no uso como sensor de movimento em tempo real, conforme os autores mostraram [28].

Figura 4 – Hidrogel inspirado na pele humana com capacidade de enrijecimento

Fonte: adaptado de [28].

Intensifica-se, portanto, a busca por desenvolvimento de órgãos artificiais, estimulantes físicos e demais dispositivos implantáveis de assistência. Em um abrangente artigo de revisão, Zrinscak *et al.* [29] afirmam que a combinação de materiais elastoméricos com propriedades sintonizáveis e movimentos tipo-músculo abriu o caminho para tais mecanismos.

2.1.3 Vestíveis

Robôs vestíveis constituem uma tecnologia que auxilia e melhora as funções físicas de membros humanos, a fim de exibir grandes cargas com o uso de pequenas forças. Por exemplo, um vestível pode melhorar a força muscular em idosos ou pacientes com dificuldades de movimentação no cotidiano; no campo industrial, eles podem auxiliar trabalhadores a mover peso com mais facilidade e ergonomia [30]. Os vestíveis podem servir como indumentárias customizadas para uma finalidade específica: luvas de reabilitação, dispositivos que funcionam como órteses para partes específicas do corpo como pulso, ombro e dedos [21]. Também podem servir como sensores, incluindo monitores de doenças respiratórias – uma aplicação que emergiu nos últimos anos [31].

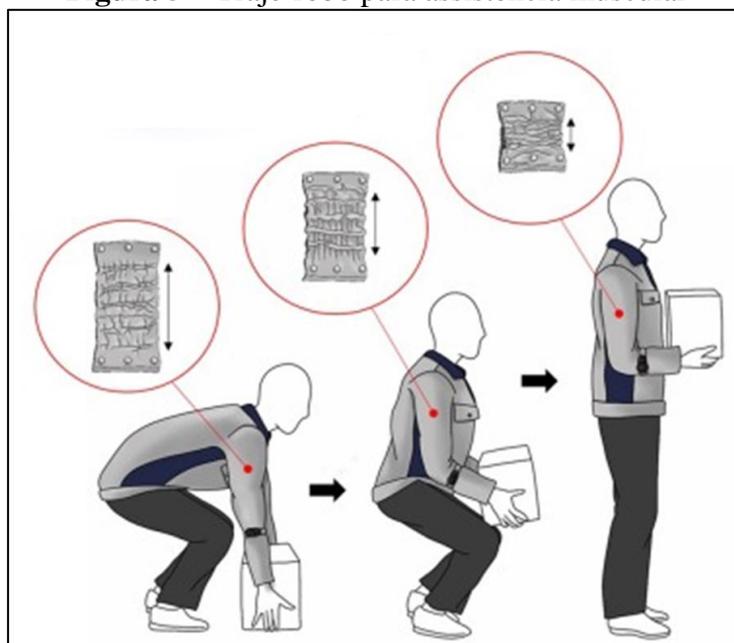
No campo dos vestíveis, Park & Park[30] apresentaram um traje-robô³ composto de um tecido-músculo a base de LEMF, cuja atuação assiste na resistência muscular de quem o veste. O dispositivo, que pode ser visto na **Figura 5**, é capaz de assistir a resistência muscular de quem o veste, pois pode ser usado como uma vestimenta comum

³ Traduzido livremente de *suit-type wearable robot*

(projetado como uma jaqueta). Quando alguém que veste o traje-robô levanta um objeto e o segura, a LEFM relaxada dentro do músculo-tecido do traje contrai e auxilia a força muscular nos braços.

Ainda no campo de vestíveis, dispositivos similares como exo-trajes de corpo inteiro vêm sendo desenvolvidos, para assistência em caminhada, ao se explorar materiais têxteis que transmitem torque assistivo sem a necessidade de estruturas rígidas externas. Tais vestimentas geram, passivamente, forças para tarefas partícidas devido ao movimento natural e podem se estender em resposta ao movimento do usuário, sem restringi-lo [21].

Figura 5 – Traje-robô para assistência muscular



Fonte: adaptado de [30].

Outro tipo de estrutura com grande importância são as luvas robóticas, dispositivos capazes de gerar movimentos na mão do usuário através de um sistema de cabos que auxiliam a flexão e a extensão. Nesse tipo de sistema, cada dedo da luva é atuado individualmente, a fim de manter a flexibilidade. Para exemplificar as luvas robóticas, a **Figura 6** mostra dois tipos de sistema.

Figura 6 – Dois tipos de luvas robótica

Fonte: Adaptado de [21].

2.2 MATERIAIS DE USO COMUM NA ROBÓTICA MOLE

A engenharia de materiais se preocupa em desenvolver materiais com capacidades mecânicas para sustentar a deformação requerida em robôs moles. Um breve resumo de materiais utilizados na literatura que serão utilizados no escopo deste trabalho é dado nas subseções a seguir.

2.2.1 Borrachas de silicone

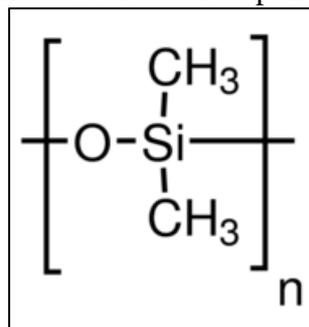
Elastômeros são comumente utilizados em aplicações robóticas que necessitam de uma resposta hermética, flexível e inerte ao calor, água ou outros químicos [32]. Os silicones pertencem a uma classe de compostos sintéticos, cujas moléculas consistem em cadeias poliméricas conectadas alternadamente com átomos de silício e oxigênio. Suas aplicações principais são no uso prolongado a altas temperaturas. Eles são polímeros, uma vez que a ligação básica silício-oxigênio (o “mero”) é repetido ao longo da cadeia principal do polímero centenas ou milhares de vezes [33]. A estrutura de siloxano (Si–O) os torna diferentes de polímeros orgânicos típicos, cuja cadeia principal consiste em átomos de carbono ligados. As ligações no silicone são similares às estruturas que se repetem em materiais inorgânicos, como minerais de silicatos (quartzo, vidro e areia) – o que dá origem às boas propriedades em altas temperaturas das borrachas de silicone. Além disso, essa configuração química permite uma boa inércia dos silicones frente à ação do tempo e radiação, por exemplo.

Outro contribuinte para a inércia química do silicone é a ausência de ligações duplas na cadeia polimérica, um estado chamado de saturação. Quando o polímero é insaturado (isto é, contém ligações duplas na cadeia principal como a maioria das borrachas naturais), ele pode ser atacado por íons ou radicais como ozônio (O₃). O ozônio pode abrir ou clivar um dos dois pares de elétrons da ligação dupla, um processo chamado de clivagem oxidativa e, assim, enfraquecer o polímero [34].

A alta energia de ligação covalente (ligação do par de elétrons) também contribui com a inércia dos silicões. A energia de ligação para Si-O é 452 kJ/mol, muito mais alta do que a energia de 346 kJ/mol para as ligação carbono-carbono de borrachas orgânicas. No geral, as borrachas de silicone possuem maiores resistência ao calor, isolamento elétrico, estabilidade química, entre outras propriedades.

Cada átomo de silicone da ligação Si-O, tal como o carbono possui uma valência igual a 4 e se liga não apenas aos dois átomos adjacentes de oxigênio, mas também a outros dois átomos, que formam pendentas a partir da cadeia principal [33]. Essa estrutura é apresentada por [R₂SiO]_n, onde *n* é o número de vezes que a estrutura R₂SiO é repetida. Os dois Rs representam os grupos pendentas que se estendem dos átomos de silicone ao longo da cadeia polímero. O grupo “R” normalmente é metila (CH₃), fenila (C₆H₁₁), propil (C₃H₇) ou alguma combinação destes [35]. A unidade estrutural do polidimetilsiloxano pode ser visualizada na **Figura 7**.

Figura 7 – Unidade estrutural do polidimetilsiloxano



Fonte: Adaptado de Buyl [36].

As cadeias poliméricas são conectadas uma à outra (a uma cadeia adjacente ou cadeias) por ligações covalentes e então formam uma estrutura tridimensional por ligações cruzadas. Todas as ligações cruzadas acontecem nos extremos das cadeias poliméricas. Os grupos reativos nos extremos das cadeias são ou hidroxila (-OH) ou vinila

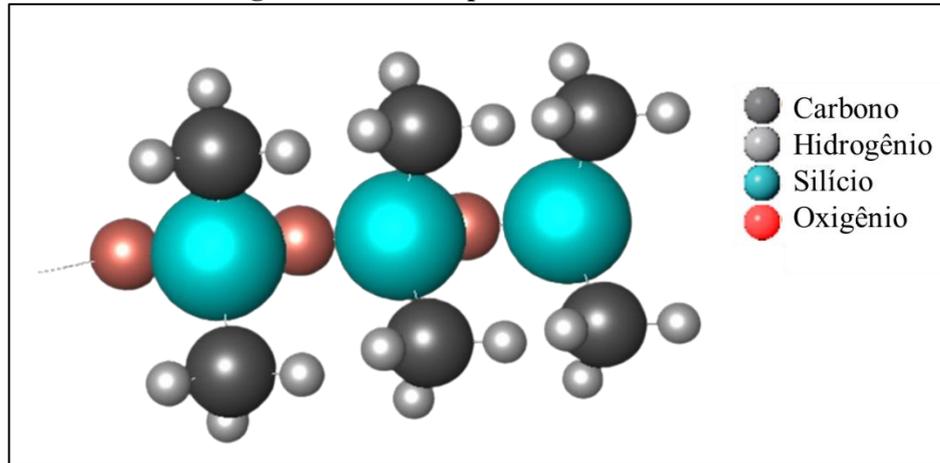
(-CH=CH₂), sendo que eles reagem com o agente reticulador e às vezes com o catalisador em um elastômero curado [33].

O Si é menos eletronegativo do que o carbono, o que significa que as ligações com carbono e oxigênio são menos covalentes e parcialmente iônicas. Essa natureza polar das ligações, além do tamanho maior do átomo de silício são responsáveis em parte pela maior liberdade de movimento e flexibilidade da ligação -Si-O-Si.

Os elastômeros de silicone, ou borrachas de silicone são elastômeros baseados em polímeros lineares de alta massa molar, geralmente polidimetilsiloxano (PDMS), que pode ser modificado com a introdução covalente de grupos funcionais.

Os silicones RTV (do inglês *room-temperature-vulcanizing*, ou seja, de cura à temperatura ambiente) podem ser de 1 ou de 2 componentes [35]. Os silicones RTV de dois componentes tem uma vantagem sobre os sistemas de um único componente, uma vez que não precisam de umidade para curar. A cura pode ser por condensação ou adição. A cura por condensação consiste em um composto base que pode ser misturado com outros agentes de cura intercambiáveis em proporções variadas, de acordo com o método empregado (manualmente ou de forma automatizada) e o tempo de cura. Após a adição do agente de cura a cura ocorre a temperatura ambiente de modo a formar uma borracha de silicone de resistência moderada, durável e resiliente.

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero que consiste em uma cadeia principal inorgânica ligada com silício e oxigênio, como mostra a representação na **Figura 8**. Grupos metila são ligados aos átomos de silício e estabelecem uma unidade de repetição na cadeia polimérica. O PDMS tem características físico-químicas notáveis, como ser um material ópticamente transparente, inerte quimicamente, não tóxico e não inflamável. Suas aplicações incluem, mas não limitam-se a: dispositivos médicos, agentes antiespumantes, lubrificantes resistentes ao calor, retardantes de chama, cosméticos e outras aplicações domésticas [37,38]. Uma aplicação simples das borrachas de silicone é no uso de palmilhas ortopédicas de correção de marcha para pés com pronação excessiva [39,40].

Figura 8 – Cadeia polimérica do PDMS

Fonte: o autor.

Adesivos a base de silicone que necessitam de contato direto com a pele também podem ser utilizados em aplicações médicas ou farmacêuticas [41]. Além disso, são diversas as instâncias nas quais silicones são utilizados na robótica mole [42], devido à sua disponibilidade em baixos módulos, isto é, que podem ser deformados com cargas baixas [32,43]. Em muitos casos, o silicone é usado como invólucro para outros materiais, tais como metal líquido para fiação de circuitos e atuadores feitos em ligas com efeito de memória de forma [20]. A flexibilidade e inércia dos silicones permitem grandes deformações acompanhada de uma baixa probabilidade de rompimento, ao mesmo tempo que protege a mecatrônica incorporada de danos provenientes do contato com o ambiente [32].

2.2.2 Ligas com efeito de memória de forma (LEMF)

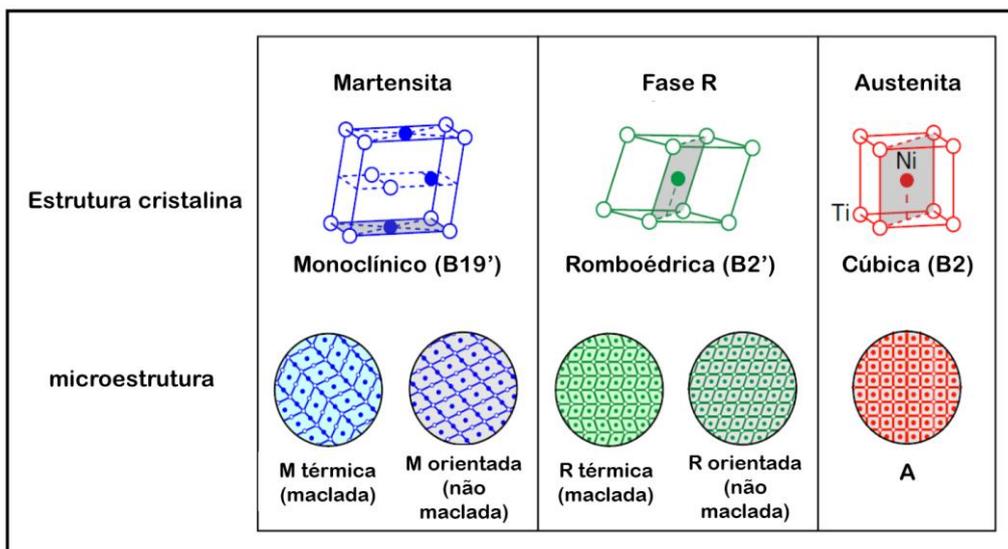
As ligas com memória de forma possuem a capacidade de recuperar sua forma originalmente pré-programada por ação térmica ou mecânica. O estudo dessas ligas iniciou nos anos 30, mas foi apenas em 1941 que o termo “liga com memória de forma” foi cunhado [44] e, desde então, muitos materiais com memória de forma foram desenvolvidos, entre eles as ligas NiTi, Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si e Cu-Zn-Al [45].

O termo Nitinol[®] (que é uma abreviação de *Nickel-Titanium Naval Ordnance Laboratory*, local onde o material foi desenvolvido no ano de 1962) ou simplesmente NiTi se refere ao grupo de ligas intermetálicas formadas pela razão quase equiatômica de níquel e titânio [46]. As ligas de Nitinol[®] se destacam por serem materiais que possuem memória de forma e propriedades de superelasticidade, com um grau aceitável de

biocompatibilidade, além de serem menos frágeis e apresentarem excelente performance termomecânica do que LEMFs contendo Fe ou Cu [44].

As ligas de NiTi podem ser austeníticas ou martensíticas, sendo que a estrutura cristalina define o comportamento mecânico da liga frente a mudanças de temperatura e aplicações de carga [45]. A fase martensita é altamente elástica, macia e dúctil, sendo facilmente deformada e apresentando boa resistência à fadiga. Normalmente é a fase que se encontra em NiTi com memória de forma. A fase austenita, por sua vez, é dura e resistente, necessitando de mais carga para ser deformada. NiTi em condições superelásticas comumente é austenítico. Há ainda a fase intermediária, chamada de fase R, que possui memória de forma e superelasticidades limitadas e é, portanto, indesejada. As estruturas cristalinas e microestruturas possíveis para as ligas de NiTi são resumidas na **Figura 9**.

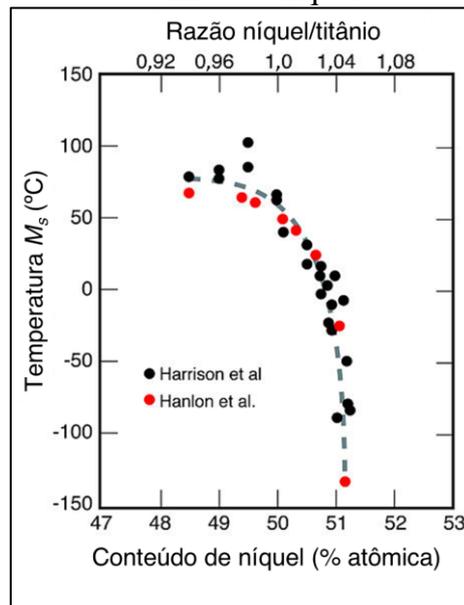
Figura 9 – Resumo das estruturas cristalinas e microestruturas da liga NiTi



Fonte: adaptado de Shaw [45].

A memória de forma no NiTi depende da razão equiatômica e do tipo de tratamento térmico pelo qual a liga é submetida. Tratamentos de recozimento e têmpera são comumente aplicados para ajustar ou ativar propriedades de ligas de NiTi. A **Figura 10** ilustra de que forma o conteúdo de níquel na liga influencia na temperatura inicial da martensita (M_s), que dita se o material terá propriedades de memória de forma ou de superelasticidade a uma dada temperatura.

Figura 10 – A temperatura inicial da martensita M_s em relação ao conteúdo em % atômico de níquel

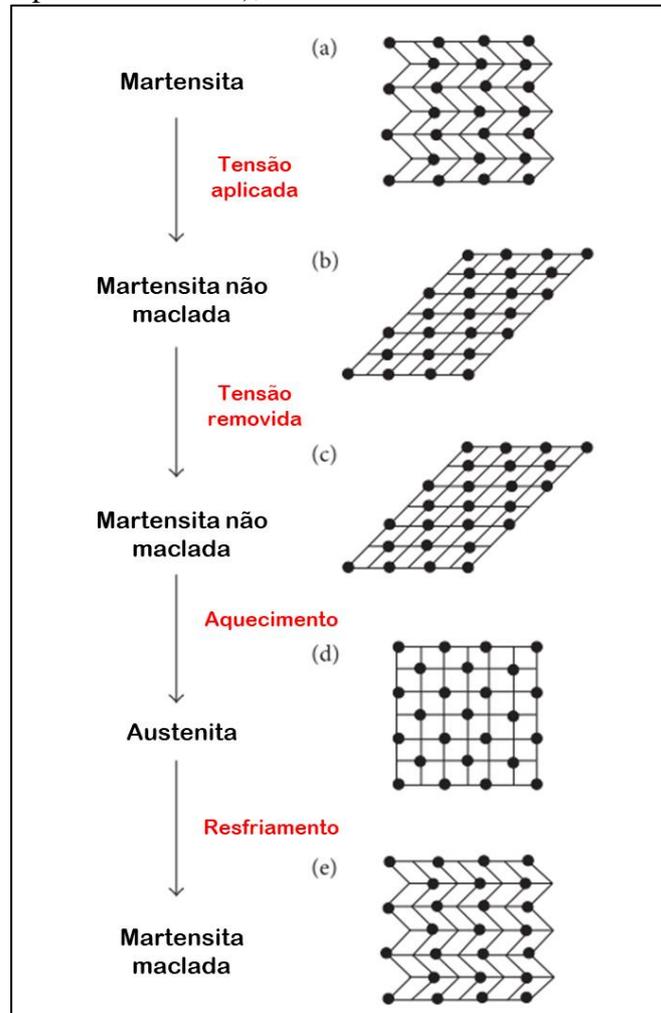


Fonte: adaptado de Duerig[47].

A fim de elucidar como a microestrutura da liga NiTi influencia em suas propriedades termomecânicas, as **Figuras 10 e 11** resumem como se comportam as ligas NiTi nas condições de memória de forma e superelasticidade, respectivamente.

Na **Figura 11**, a liga NiTi é testada a uma temperatura abaixo da temperatura final da martensita (M_f) e a fase austenita é estável acima da temperatura final da austenita (A_f). Inicialmente, a liga possui uma estrutura martensítica maclada, que ao receber um esforço mecânico externo e gerando deformação, se transforma em martensita não maclada, que permanece mesmo após o esforço ser removido. Com a ação do calor a partir de uma fonte térmica que passa da temperatura A_f , a microestrutura se reorganiza na fase austenita e o material macroscopicamente recupera seu formato pré-programado. Retirada a fonte de calor, o material retorna à fase martensita maclada.

Figura 11 – Esquema bidimensional mostrando o efeito de memória de forma em operação, quando a temperatura de teste está abaixo de M_f . (a) A fase martensita é observada na temperatura do teste. (b) Com um carregamento mecânico, a fase martensita não maclada surge. (c) Com a remoção do carregamento, permanece a fase martensita não maclada. (d) Com a aplicação de aquecimento a uma temperatura acima de A_f , o material se torna austenítico. (e) Com o resfriamento abaixo de M_f (a temperatura de teste), retorna à fase martensita maclada

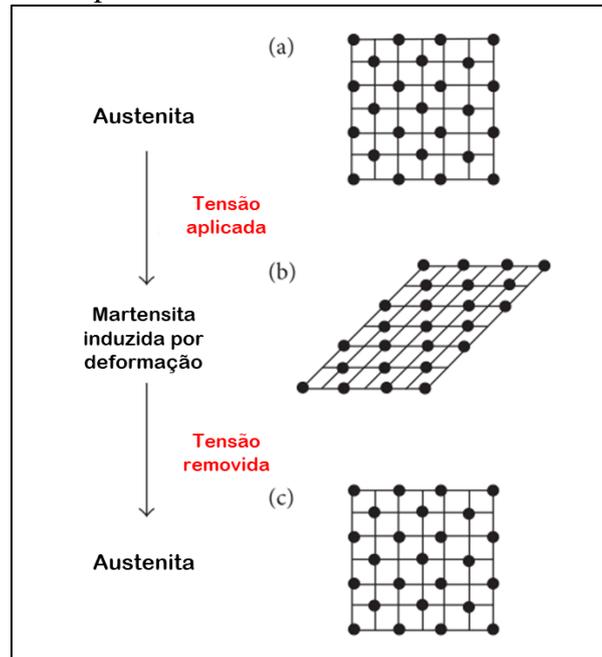


Fonte: adaptado de [46].

A superelasticidade, também chamada de pseudoelasticidade é explicada em termos microestruturais na **Figura 12**. Para uma liga NiTi ser superelástica, ela deve estar em uma temperatura acima da temperatura final da austenita ou entre as temperaturas inicial e final da austenita. Na Figura 8, portanto, o teste é realizado nessas condições e a liga NiTi apresenta microestrutura austenítica. Com a aplicação de um carregamento mecânico e subsequente deformação, a microestrutura se altera para uma microestrutura martensita induzida por tensão. Quando o carregamento é removido, a microestrutura retorna à fase inicial austenítica. Macroscopicamente, a liga é deformada com aplicação

de uma carga, mas imediatamente após a carga ser removida, o material retorna a sua forma e a sua microestrutura original.

Figura 12 – Esquema bidimensional mostrando o efeito de superelasticidade, quando a temperatura de teste está abaixo de A_f . (a) A fase austenita é observada na temperatura do teste. (b) Com um carregamento mecânico e subsequente deformação, a fase martensita é induzida. (c) Com a remoção do carregamento, permanece, a liga superelástica retorna à fase austenítica



Fonte: Adaptado de [46].

Tanto a memória de forma, quanto a superelasticidade são propriedades que tornam as ligas NiTi interessantes para o campo da robótica. Para ajustar as propriedades de ligas NiTi, como a memória de forma de uma liga NiTi, tratamentos térmicos são muito utilizados. É possível elevar a temperatura A_f de uma liga [48] com propriedades de superelasticidade realizando recozimento ou têmpera e, dessa forma, conferir o efeito de memória de forma a temperaturas acima da temperatura ambiente.

No abrangente artigo revisão realizada por Sreekumar *et al.* [49], afirma-se que quando uma LEMF é utilizada na incorporação de um atuador robótico, pelo menos uma de suas características o tornam competentes para uma aplicação particular, tais como a memória de forma, superelasticidade, alta capacidade de amortecimento, boa resistência química e a biocompatibilidade. Além disso, são citados alguns dos fatores mais importantes que devem ser considerados são:

- Forma do atuador (arame, mola, fita, diafragama);
- Força necessária para deformar o atuador;

- Técnicas de aquecimento e resfriamento adotadas.

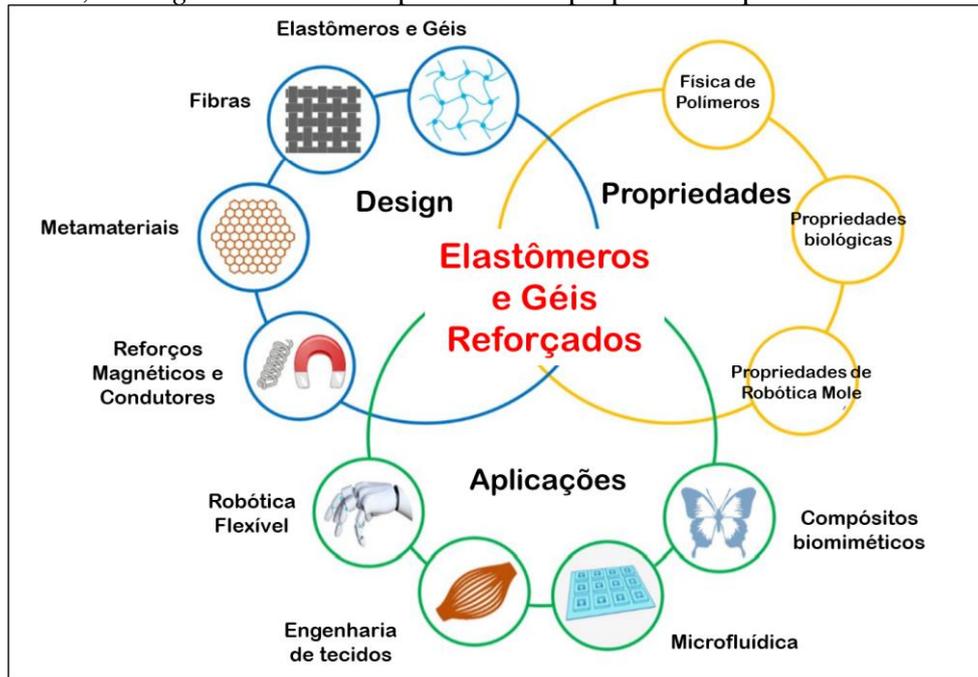
Nesse contexto, ligas com memória de forma se tornam opções viáveis no uso de atuadores. Um dos principais focos é o tipo de sistema de aquecimento e resfriamento para melhorar o tempo de resposta, acurácia do posicionamento, frequência e componentes de *software* e *hardware*. Um dos derradeiros objetivos da robótica é desenvolver dispositivos com todos os tipos de inteligência artificial. Membros artificiais, como dedos, mãos e braços e outros manipuladores com atuadores de LEMF estão em desenvolvimento atualmente.

2.2.3 Compósitos de matriz polimérica

Apesar de materiais com características inteligentes, como as ligas com memória de forma, terem propriedades interessantes, normalmente deve-se adequar um mecanismo flexível fazendo uso de outros tipos de materiais trabalhando em conjunto. O Nitinol[®], por exemplo, tem uma crescente aplicação em atuadores devido à sua resiliência, alta densidade de energia e escalabilidade para uma infinidade de máquinas e aplicações robóticas. Entretanto, a temperatura de atuação elevada e o tempo de resfriamento prolongado tornam a liga menos atraente em uso comercial [50]. Hidrogéis, por sua vez, são materiais hidrofílicos que pode servir como um refrigerante, retendo energia térmica sem mudanças em sua temperatura de superfície, tornando-se uma alternativa para uso aliado às propriedades mecânicas do Nitinol[®] [50].

O reforço de elastômeros e hidrogéis é uma prática cada vez mais encontrada na literatura, a fim de obter uma sinergia entre a deformabilidade de materiais poliméricos com uma contrastante rigidez de materiais metálicos ou cerâmicos. Como a **Figura 13** mostra, elastômeros e géis reforçados podem ter vários tipos de design, podendo ter reforços magnéticos, ser projetado como um metamaterial (tal como os auxéticos), entre outros, além de encontrarem aplicações em diversas áreas do conhecimento, inclusive na robótica flexível.

Figura 13 – Diagrama mostrando onde os elastômeros e géis reforçados podem ser aplicados, o *design* das estruturas possível e as propriedades potencialmente obtidas



Fonte: Adaptado de Zhalmuratova[51].

Conforme a **Figura 13**, diversas áreas podem se beneficiar da criação de compósitos constituídos de elastômeros e outros materiais. A robótica, a engenharia de tecidos e outras áreas emergentes da ciência têm se preocupado em criar sensores, próteses, órgãos e músculos artificiais, vestíveis e outros dispositivos que possam auxiliar não somente em tarefas do cotidiano humano, mas também em atividades antes não concebidas.

2.2.3.1 Compósitos com silicone e liga com memória de forma

A combinação das propriedades de biocompatibilidade dos silicones com o efeito de memória de forma se torna um forte candidato para aplicações biomédicas e/ou inteligentes. Diversos trabalhos já lidaram com a síntese de compósitos de silicone incorporado com ligas de memória de forma. Song et al [52] desenvolveu um atuador capaz de realizar quatro modos de atuação em um *scaffold* gerado por manufatura aditiva, com camadas de fios de uma LEMF envoltos em PDMS.

Para conseguir estruturas robustas nas quais seja possível aproveitar as propriedades de mais de um material, como uma liga de NiTi incorporada em uma matriz polimérica, é necessário que a adesão entre os dois componentes seja satisfatória – uma vez que os deslocamentos devem ser transferidos da LEMF para a matriz flexível [53]. A

adesão entre polímeros e metais e suas ligas é naturalmente pobre, portanto, é comum que tratamentos sejam aplicados na superfície de um ou de ambos os componentes. Para citar algumas metodologias utilizadas, a aplicação de agentes de acoplamento de silano pode melhorar a interface de arames de NiTi com uma matriz de PMMA [54], o jateamento de areia em NiTi pode aumentar significativamente a força de descolamento em compósitos NiTi/epóxi e o rompimento do óxido superficial no NiTi gera aumento na rugosidade, que por conseguinte melhora a força de adesão com resinas epóxi [55]. A associação de borrachas de silicone com NiTi é comumente utilizada em estruturas inteligentes ou em atuadores, e a interface é, *a priori*, melhorada com ataques químicos e oxidação dos arames de NiTi [55,56], sendo comum a aplicação de tratamentos a plasma. O uso de *primers* vem sendo desencorajado, uma vez que alguns dos componentes presentes nesse tipo de formulação apresenta agentes carcinogênicos [57].

2.2.3.2 *Compósitos reforçados com particulados*

No universo dos compósitos, há uma vasta variedade de combinações possíveis, sendo o reforço com fibras um dos mais comuns. Além disso, o reforço com materiais particulados é uma opção viável, pela facilidade na miscibilidade com materiais elastoméricos.

No artigo de revisão de Hsissou et al. [58] a sílica, em suas diversas cristalinidades, origens e tamanhos de partículas, é dita como o principal *filler* de silicones, como areias de sílica, quartzo ou em forma sintetizada. Além disso, a incorporação de sílica (SiO_2) é capaz de gerar eficiência de combustíveis, propriedades dielétricas, tração em superfícies molhadas, propriedades mecânicas [59], resistência à abrasão e resistência ao calor e à umidade de objetos moldados.

2.2.3.3 *Nano e micropartículas incorporadas em silicone*

Uma outra forma de criar compósitos inteligentes é aliar-se à nanotecnologia para obter materiais com propriedades magnéticas específicas. Lu et al [60] criaram um milirobô (robô em escala milimétrica) de múltiplas pernas capaz de se movimentar e superar obstáculos em condições secas e molhadas. Os autores utilizaram uma metodologia similar à de criação de cílios biomiméticos. Foram adicionadas partículas

magnéticas e hexano ao pré-polímero de PDMS e, com a aplicação de um ímã permanente, foram geradas as múltiplas pernas do robô. Após, o composto foi levado ao processo de cura, para a solidificação do silicone. Além disso, ferro pode ser incorporado ao PDMS visando melhorias nas propriedades térmicas e taxa de cura [61].

2.2.4 Materiais magnéticos

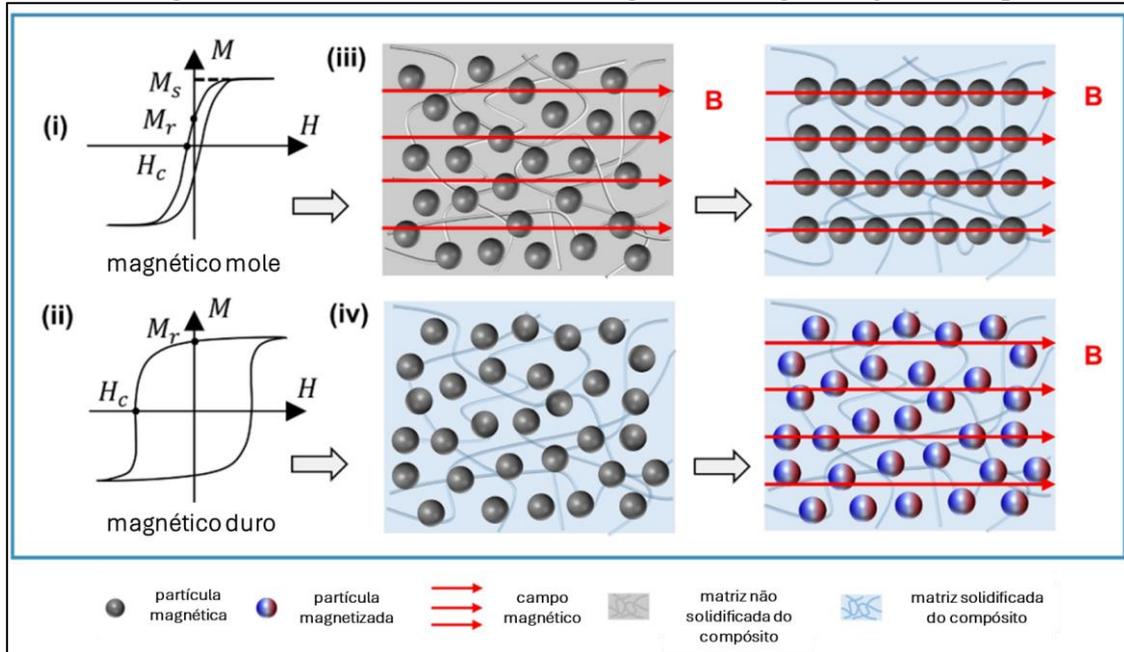
Os materiais magnéticos podem ser categorizados de acordo com a sua susceptibilidade magnética (χ_m), sendo ferromagnéticos quando $\chi_m \gg 0$, paramagnéticos quando $\chi_m > 0$ e diamagnéticos quando $\chi_m < 0$ [62]. A susceptibilidade magnética reflete o grau de magnetização dos materiais magnéticos, ou a razão de magnetização \mathbf{M} pelo campo magnético aplicado \mathbf{H} . Ainda, dentro dos materiais ferromagnéticos – que são fortemente atraídos por campos magnéticos – há os materiais duros e moles.

Materiais magnéticos moles, tais como o ferro, óxido de ferro e ligas ferro-níquel possuem baixa coercividade (H_c), que representa a resistência a ser desmagnetizado. Isso significa que esses materiais podem ser desmagnetizados e remagnetizados sob relativamente baixos campos magnéticos [62,63]. Materiais magnéticos duros, por sua vez, são também conhecidos como materiais magnéticos permanentes e desmagnetizam e magnetizam com mais dificuldade, possuindo alta coercividade. Um exemplo de material magnético duro são as ligas neodímio-ferro-boro (NdFeB), utilizadas na fabricação de ímãs.

Materiais moles com resposta magnética consistindo em partículas magnéticas e matriz polimérica têm atraído diversas pesquisas na última década, devido à atuação livre, reversível e rápida sob campos magnéticos externos. A atuação e a performance com resposta magnética dependem da magnetização das partículas, do campo aplicado e da estrutura em si sob atuação [63]. Materiais magnéticos na robótica mole possuem diversos métodos de aplicação. Eles podem ser ímãs rígidos em materiais flexíveis, partículas magnéticas em materiais flexíveis, estruturas com múltiplos ímãs, entre outros. A **Figura 14**, adaptada do artigo de revisão de Miao e Sun [64] ilustra as características de magnetização e estratégias de magnetização correspondentes em materiais flexíveis com partículas magnéticas incorporadas: em (i) é possível observar a curva de histerese magnética para um material magnético mole, apresentando alta magnetização de saturação (M_s), baixa coercividade (H_C) e baixa remanência (M_R), formando curvas de

histerese estreitas; em (ii), ilustra-se a característica de magnetização em materiais magnéticos duros, com curvas de histerese largas, devido a altos valores de H_C e M_R ; em (iii) e (iv) são ilustradas estratégias na produção de robôs moles, com um arranjo magnético fixo ao longo de linhas de campo magnético após a solidificação para materiais magnéticos moles e partículas uniformemente distribuídas na matriz, solidificadas e então magnetizadas sob um forte campo magnético.

Figura 14 – As características de magnetização de (i) materiais magnéticos moles e (ii) materiais magnéticos duros; (iii) e (iv) as estratégias de magnetização correspondentes



Fonte: adaptado de [64].

A fim de revisar conceitos estabelecidos e elucidar o momento atual dos materiais ferromagnéticos, Rasaili, Sharma e Bhattarai [65] elencaram no artigo de revisão “*Comparison of Ferromagnetic Materials: Past Work, Recent Trends, and Applications*” os materiais ferromagnéticos, cuja apresentação parcial encontra-se na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Comparação entre materiais ferromagnéticos tradicionais

Material	Magnetização de saturação (emu/g)	Observação	Origem do ferromagnetismo
Fe	217,9	Mudança induzida por campo no domínio magnético	Interações entre elétrons no orbital d mais externo
Co	162,7	Mudança induzida por campo no domínio magnético	Interações entre elétrons no orbital d mais externo
Ni	57,5	Mudança induzida por campo no domínio magnético	Interações entre elétrons no orbital d mais externo
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	90,92	Menos fortemente magnetizado do que os materiais de origem	Domínio magnético dos materiais de origem
Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)	84-88	Menos fortemente magnetizado do que os materiais de origem	–
CoFe ₂ O ₄	~75	Apesar de os materiais de origem serem ferromagnéticos, apresenta menor propriedades ferromagnéticas	Magnetismo dos materiais de origem

Fonte: adaptado de [65].

2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING*

A deposição de filmes finos é uma das técnicas de modificação de superfície mais amplamente utilizadas na indústria e na tecnologia de ponta, para a obtenção de superfícies funcionais e resistentes. Na indústria dos semicondutores, por exemplo, os filmes finos constituem a tecnologia chave do processo de manufatura. Além disso, são inúmeras as aplicações em que se os filmes finos são encontrados, tendo destaque na indústria metalmeccânica (por exemplo, ferramentas de usinagem revestidas com filmes de alta dureza), em dispositivos de eletrônica avançada, no setor fotovoltaico e na indústria biomédica. Os filmes finos podem apresentar propriedades antirreflexivas, resistentes ao risco e ao desgaste, decorativas, tribológicas, auto-limpantes, resistentes à corrosão, biocompatíveis, hidrofílicas, hidrofóbicas, entre outras.

Um fenômeno físico amplamente utilizado na confecção de filmes finos é o *sputtering* (ou pulverização catódica). Quando uma superfície sólida é bombardeada com íons energéticos, átomos da superfície do sólido são espalhados para fora da superfície devido às colisões entre estes e as partículas energéticas [66,67]. Os átomos removidos da superfície sólida são depositados em outra superfície (substrato, ou ânodo) e formam, eventualmente, filmes finos.

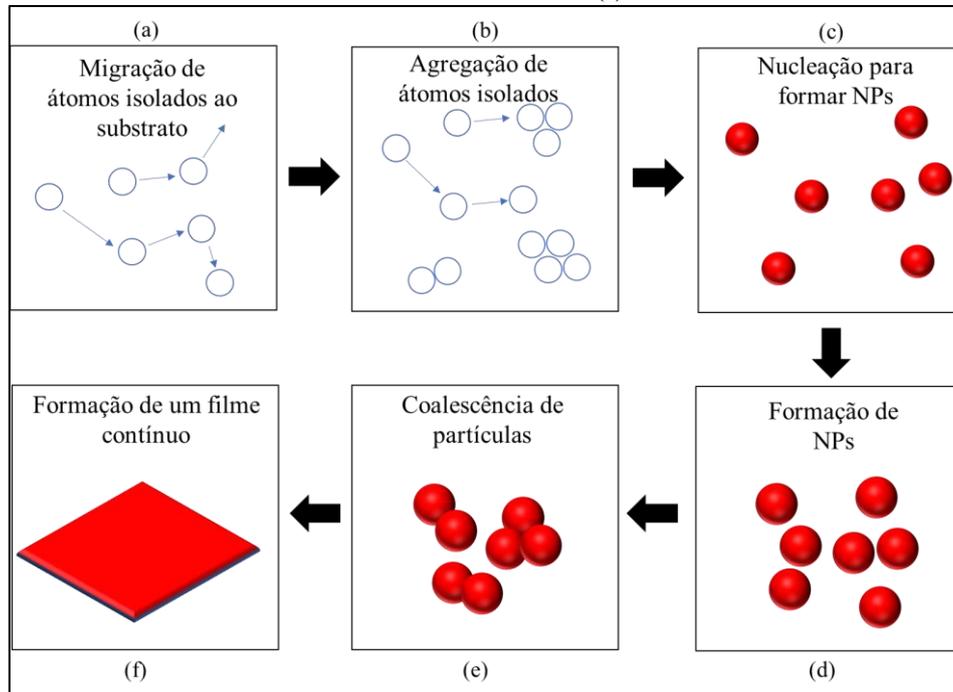
O *magnetron sputtering* entra na categoria de métodos de deposição física de vapor (PVD, do inglês *physical vapour deposition*) é um dos métodos mais populares de

deposição de filmes finos, podendo ser utilizado na fabricação de quase todo tipo de revestimento metálico ou compósito metálico, bem como nitretos e óxidos [68]. Convencionalmente, no sistema de *magnetron sputtering*, um campo magnético é paralelamente sobreposto no cátodo. Os elétrons na descarga luminescente mostram movimentação cicloide e o centro da órbita deriva em uma direção $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ com uma velocidade de deriva igual a \mathbf{E}/\mathbf{B} , onde \mathbf{E} e \mathbf{B} denotam o campo elétrico na descarga e o campo magnético transversal sobreposto, respectivamente. O campo magnético é orientado para que os caminhos de deriva para os elétrons formem um circuito fechado; o aprisionamento de elétrons aumenta a taxa de colisões entre os elétrons e as moléculas de gás pulverizadas. O efeito é responsável por permitir baixar a pressão de gás até 10^{-1} Pa, mas tipicamente fica entre 0,5 e 1 Pa. O campo magnético no *magnetron sputtering* aumenta a densidade do plasma, levando a um aumento na densidade de corrente no alvo do cátodo.

Historicamente, o físico neerlandês Frans Penning estudou o *sputtering* em baixa pressão em 1936, no qual um campo magnético transversal foi sobreposto a um tubo de descarga luminescente de corrente contínua; foi descoberto que a sobreposição de um campo magnético de 300 G diminuiu a pressão do gás por um fator de dez e aumentou a taxa de deposição de filmes pulverizados [66,69]. Entretanto, somente nos anos 70 que o *magnetron sputtering* se tornou um processo altamente difundido [33].

A formação de filmes finos de todos os materiais criados por técnicas de deposição inicia com um processo aleatório de nucleação, seguido dos estágios de nucleação e crescimento (ver **Figura 15**). As propriedades de filmes finos são governadas pelo método de deposição. A microestrutura, a espessura do filme, as tensões residuais nos filmes, a fase cristalina e sua orientação dependem das condições de deposição, tal como temperatura, taxa de deposição e química do substrato. Os filmes finos possuem propriedades ímpares resultantes do processo de crescimento atômico, que não podem ser observados no *bulk* de materiais, como os efeitos de tamanho, que incluem efeitos quânticos de tamanho, caracterizados pela espessura, orientação cristalina e aspectos de multicamadas.

Figura 15 – Esquema de crescimento de filmes finos baseado na técnica de *sputtering* DC. O processo inicia com (a) a migração de átomos isolados ao substrato, que então se agregam (b) e iniciam o processo de nucleação (c). Então, ocorre a formação de nanopartículas (d), que conforme o tempo, iniciam a coalescer (e) e, finalmente, formam um filme contínuo (f)

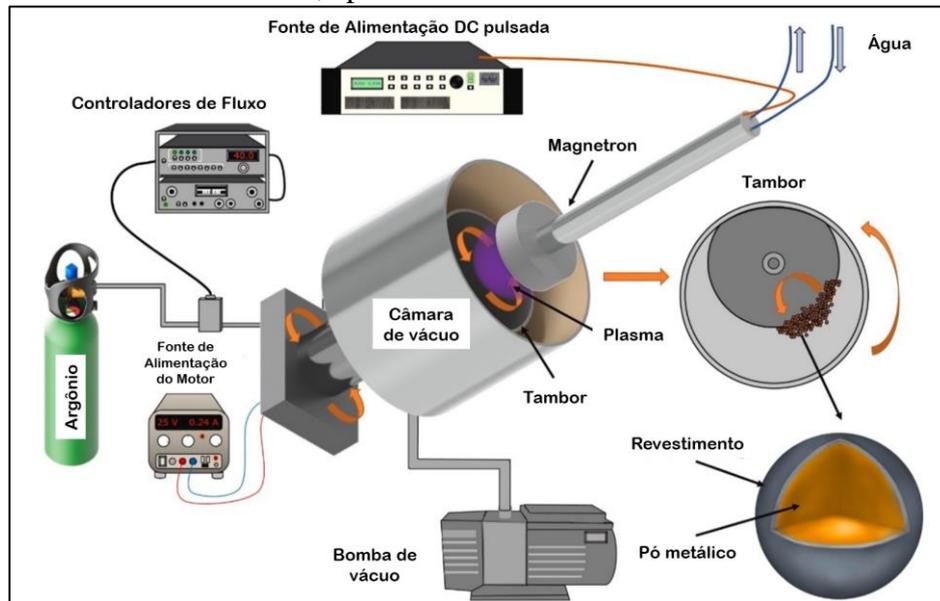


Fonte: adaptado de [70].

Embora a deposição de revestimentos em áreas planas esteja consolidada, a deposição em substratos na forma de pós, granulados e partículas ainda segue sendo uma tarefa complicada. Schmid e Eisenmenger-Sittner (2013) [68] citam que a dificuldade surge devido a três motivos. O primeiro é que cada partícula deve ser exposta ao feixe de pulverização, para que a deposição seja uniforme – surge então a necessidade de um sistema de mistura ou rotação para as partículas. O segundo é o fato de que partículas menores de tamanhos e formatos distintos são encaixadas, evitando que haja uma exposição da maior parte delas. O terceiro é que, no vácuo, as partículas tendem a se aderir à medida que o revestimento é aplicado, especialmente quando o pó é revestido com um metal puro.

As estruturas de pós com revestimentos metálicos são referidas na literatura como núcleo-casca. A casca atua como um protetor ao núcleo, permitindo que as propriedades do núcleo sejam acessadas, ou ainda pode atuar como um fornecedor de recursos adicionais [71]. Esse tipo de estrutura encontra aplicações em diversas áreas, como a catálise, administração de fármacos, tribologia, baterias etc.

Figura 16 – Sistema PVD construído para a deposição de revestimentos em pós metálicos, apresentando um tambor rotatório

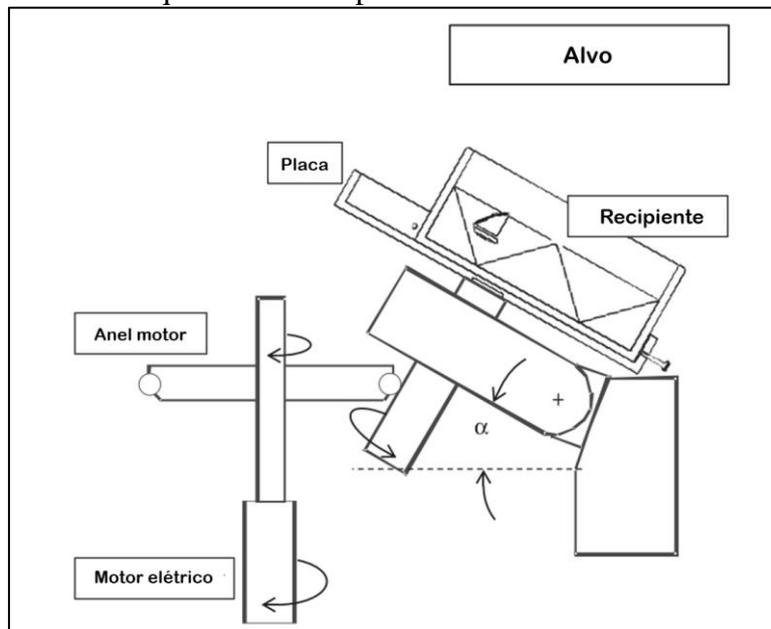


Fonte: adaptado de [72].

Speidel *et al.* [72] utilizaram um tambor rotatório movido por um motor para gerar a movimentação do pó de cobre e, assim, depositar zinco sobre o mesmo. O tambor foi instalado em uma angulação de 45° para auxiliar na agitação das partículas e movimentado com uma velocidade de 24 rpm provida pelo motor DC, alimentado com uma potência de 100 W. O esquema pode ser observado na **Figura 16**, que apresenta com o sistema de deposição foi montado.

Schmid e Eisenmenger-Sittner [68] fizeram uso de um dispositivo composto de um recipiente e de um mecanismo de concussão. O recipiente específico para o pó foi montado também a 45° em relação ao alvo do *sputtering*, permitindo que, por período de rotação, todas as superfícies nele se tornassem verticais, permitindo o fácil deslizamento do pó. A fim de quebrar *clusters* de partículas e evitar a aderência durante a deposição, um mecanismo de concussão foi adicionado, com o intuito de fornecer momento adicional às partículas. O mecanismo de concussão consiste em uma placa rotatória com borda externa na qual o recipiente de revestimento se move e desliza, rolando ao longo dela. O esquema pode ser visualizado na **Figura 17**.

Figura 17 – Montagem da placa de concussão e do recipiente de revestimento; o suporte da placa é inclinado com o ângulo α e a própria lâmina é conectada a um eixo que é acionado por um motor elétrico



Fonte: adaptado de [68].

2.4 ESTADO DA ARTE

Neste trabalho foi realizada uma revisão sistemática da literatura com o auxílio do Bibliometrix [73], um pacote R para análise bibliométrica, e sua extensão de interface gráfica baseada na *web* Biblioshiny [74] para compreender algumas das tendências mais relevantes, ao mesmo tempo que foram filtrados dados sobre o campo de quebra de fronteiras da robótica mole. A busca foi realizada em duas bases de dados distintas – Web of Science e Scopus – e os filtros aplicados restringiram a busca a trabalhos publicados nos anos de 2013 e 2022. A fonte dos trabalhos escolhida foi *journal* (periódico) e o tipo de publicação foi *paper* (artigo). Foram filtrados apenas trabalhos escritos na língua inglesa e os campos filtrados foram *materials science* (Ciência dos Materiais) e *engineering* (engenharia). Na busca foram utilizadas as seguintes palavras-chave, todas associadas ao termo *soft robotics* (robótica mole) por meio do operador booleano “AND”: *biomimetics* (biomimética), *wearables* (vestíveis), *SMA* (*shape memory alloy*, *liga com memória de forma*), *magnetic particles* (partículas magnéticas) e PDMS. As duas bibliotecas geradas nas bases citadas foram fundidas no R Studio, e foram encontrados um total de 1.291 artigos. Após isso, todas as duplicatas foram removidas e o número de artigos restantes foi reduzido para 909. A **Tabela 2** mostra a quantidade de trabalhos por

palavra-chave. Dos 909 artigos, foi realizada uma filtragem minuciosa dos trabalhos e eles foram classificados em três categorias distintas: vermelho para trabalhos não relevantes para esta revisão; amarelo para trabalhos que poderiam ser relevantes e verde para trabalhos que demonstraram relevância. Os artigos vermelhos não foram considerados para leitura posterior, os artigos amarelos foram lidos em detalhes e os artigos verdes estavam prontos para serem lidos. Nessa perspectiva inicial, 575 obras foram consideradas vermelhas, 248 amarelas e 86 verdes. Após isso, após uma leitura cuidadosa dos artigos classificados como amarelos, o número de artigos marcados como verdes subiu para 146. Destes, 64 acabaram sendo referenciados neste trabalho. Tanto uma análise qualitativa, por meio da avaliação da qualidade geral e do impacto dos artigos, quanto uma análise quantitativa, por meio da análise de dados obtidos pela Biblioshiny, foram consideradas para este artigo.

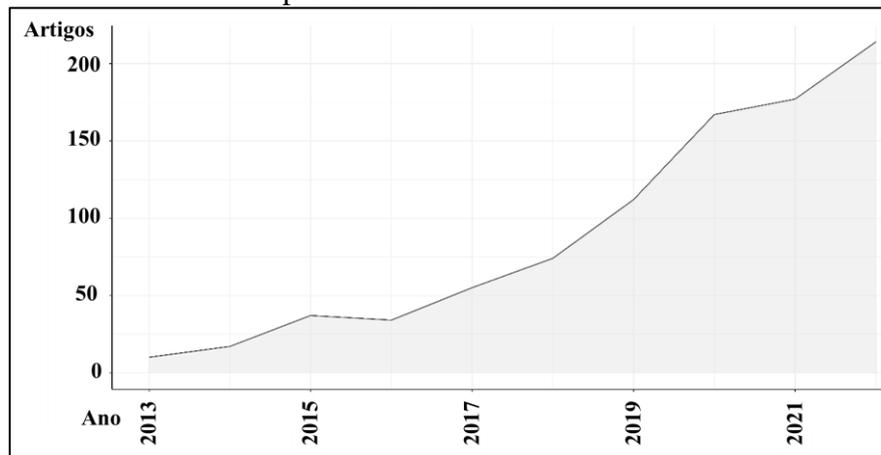
Tabela 2 – Artigos encontrados separados por palavras-chave e base de dados

Filtros			
Palavras-chave	Base de dados	Total de artigos	Removendo as duplicatas
soft robotics AND biomimetics	Web of Science	136	540
	Scopus	485	
magnetic particles AND soft robotics	Web of Science	59	87
	Scopus	71	
PDMS AND soft robotics	Web of Science	149	173
	Scopus	145	
wearables AND soft robotics	Web of Science	45	62
	Scopus	53	
SMA AND soft robotics	Web of Science	67	98
	Scopus	81	
Todas as palavras-chave		1291	960

Fonte: o autor.

No primeiro ano da faixa selecionada, havia menos de 50 documentos nas bases de dados escolhidas. Até o ano de 2022, mais de 200 documentos correspondiam à pesquisa. Essa tendência pode ser observada na **Figura 18**, que retrata a produção científica anual em termos de número de artigos dos anos de 2013 a 2022. Foi encontrada uma taxa de crescimento anual da produção científica de 40,55% para o período relatado. O ano de 2020 apresentou um grande aumento no número de publicações. De acordo com o gráfico, o aumento anual ocorreu em 9 dos 10 anos selecionados.

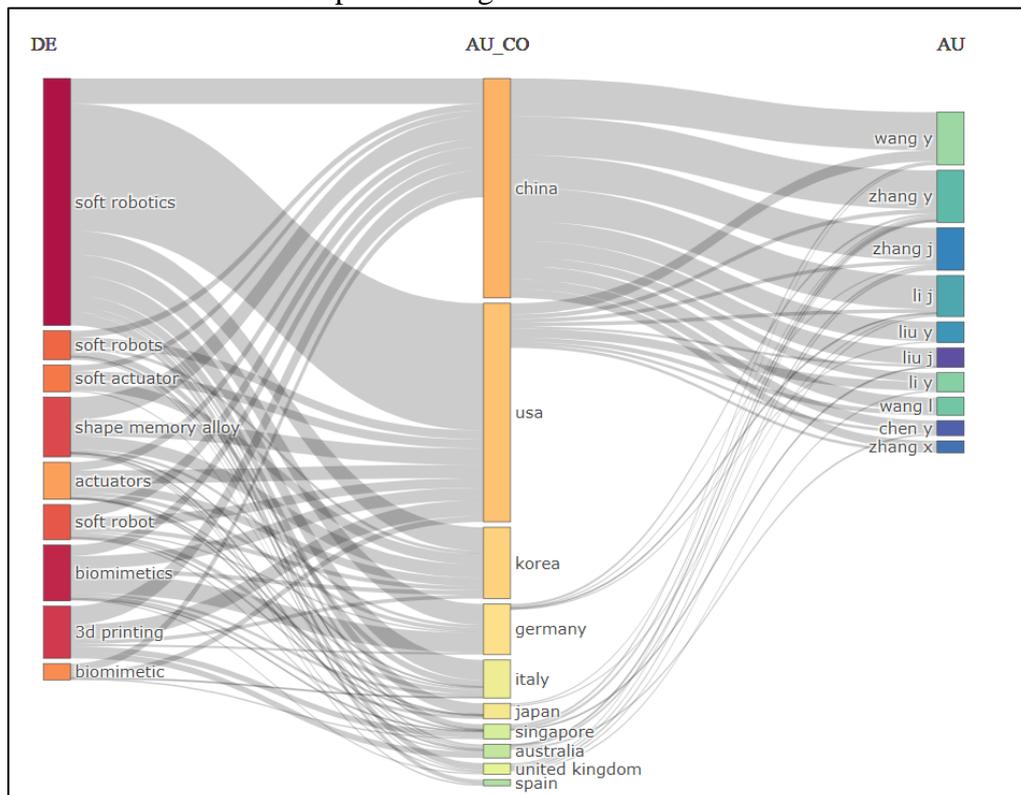
Figura 18 – Produção científica anual de artigos relacionados à robótica mole e palavras-chave associadas



Fonte: adaptado do Biblioshiny pelo autor.

Para melhor compreender como os autores mais relevantes se relacionam com os temas e o país de origem, foi traçado um gráfico de três campos (diagrama de Sankey), que é mostrado na **Figura 19**. O gráfico considerou 10 palavras-chave, 10 países e 10 autores. China e Estados Unidos da América (EUA) são os países que mais produzem artigos de investigação sobre o tema.

Figura 19 – Gráfico de três campos (diagrama de Sankey) de palavra-chave, país e autor para os artigos na biblioteca criada

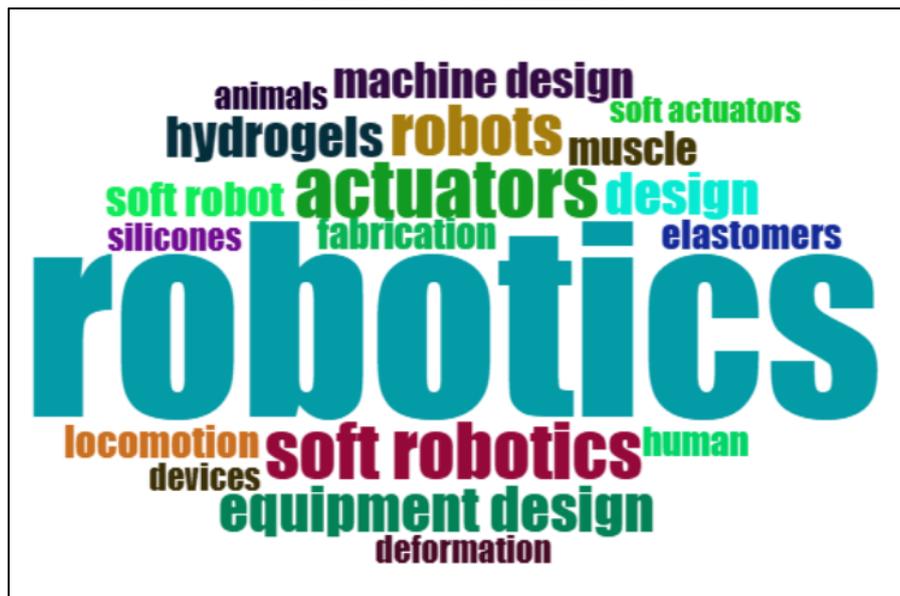


Fonte: adaptado do Biblioshiny pelo autor.

Além disso, a contagem do fluxo de saída dos países para os autores é de 10 em 10 para a China e 9 em 10 para os EUA, o que significa que os autores mais relevantes estão afiliados de alguma forma a ambos os países. O gráfico também mostra as palavras-chave mais relevantes. Robótica mole/robôs/atuador são as principais escolhas dos autores e variações desses termos também aparecem. Memória de forma, biomimética e impressão 3D também aparecem, completando as 10 principais palavras-chave.

A rede de co-ocorrência é útil para visualizar como os tópicos são divididos em *clusters* – as redes de co-ocorrência podem ser visualizadas no **Apêndice B** deste documento. A **Figura 20** traz uma nuvem de palavras que resume as principais palavras-chave vistas nos *clusters* das redes de co-ocorrência; destacam-se as palavras *robotics*, *actuators*, *hydrogels*, *equipment desing*, *soft robotics*.

Figura 20 – Nuvem de palavras com as principais palavras-chave encontradas na biblioteca de documentos



Fonte: adaptado do Biblioshiny pelo autor.

2.4.3 Biomimética na robótica mole

A biomimética para robótica mole tem sido explorada de forma abrangente, uma vez que entidades vivas podem ajustar seus corpos, regenerar, reconfigurar e transformar-se diante de diferentes condições físicas, a fim de suportar mudanças ambientais e exibir um desempenho robusto. Shah *et al.* [75] pesquisaram as tendências atuais e o estado da arte dos robôs que mudam de forma, incluindo a prevenção de danos em robôs flexíveis. No campo inspirado em sistemas de camuflagem, Shang *et al.* [76] criaram um atuador

de organohidrogel biomimético que combina rápida transformação de forma e variação de cor fluorescente, em decorrência de um estímulo singular, através da resposta de íons Eu^{3+} ao calor e à luz infravermelha próxima (NIR). Para adesão, a adesividade das patas de uma lagartixa (da família *Gekkonidae*) pode melhorar o desempenho de pega em robôs macios, como visto em estudos como o de Hoang *et al.* [77].

2.4.4 Compósitos

Muitos trabalhos recorreram a propriedades mecânicas sinérgicas, a fim de melhor imitar a arquitetura dos organismos vivos. Os aspectos macios de materiais como polímeros e elastômeros combinados com propriedades magnéticas ou de memória de forma de metais são uma combinação comum. Como esperado, os materiais compósitos constituem uma grande parte de todos os esforços em atuadores suaves. Segmentos rígidos, como o uso de costelas delgadas, em conjunto com um material hiperplástico, foram montados por Wiersinga *et al.* [78]– esse tipo de estrutura é frequentemente encontrado na literatura. Os polímeros eletroativos (EAP) também se tornaram uma escolha bastante popular para tais aplicações [79], sendo os compósitos polímero-metal iônicos (IPMC) um importante representante da classe [80]. O polidimetilsiloxano (PDMS), um composto polimérico de organossilício aparece com bastante frequência na literatura como matriz para portadores responsivos [81].

Nesta mesma categoria, Chang *et al.* [82] incorporaram nanofios de cobre (Cu NWs) entre dois substratos flexíveis – polietileno-tereftalato (PET) e polietileno de baixa densidade (LPDE) – para obter um atuador eletrotérmico mole. De forma semelhante, compósitos AgNW/PDMS foram fabricados por Wu *et al.* [83], resultando em uma velocidade de flexão de até $28,7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Os elastômeros magnetoativos (MAEs) também são uma escolha convencional para o projeto de robôs leves. Por esse motivo, folhas elastoméricas com partículas magnéticas em nano ou microescala aparecem como combinações de materiais promissoras [81,84,85] para alcançar a atuação magnética. Zhang *et al.* [86] alcançaram flexão/torção, mimetismo digital e mimetismo morfológico com seus robôs de origami macios.

2.4.5 Atuação mole e resposta

Atuadores suaves responsivos à luz e robôs acionados por luz são uma parte crescente do campo da robótica mole, já que robôs desse tipo não requerem amarração,

ou seja, alimentação remota pode ser usada. Compósitos MXene($Ti_3C_2T_x$)/PDMS foram construídos para obter um atuador saltitante por Xu *et al.* [87], inspirado em larvas de insetos.

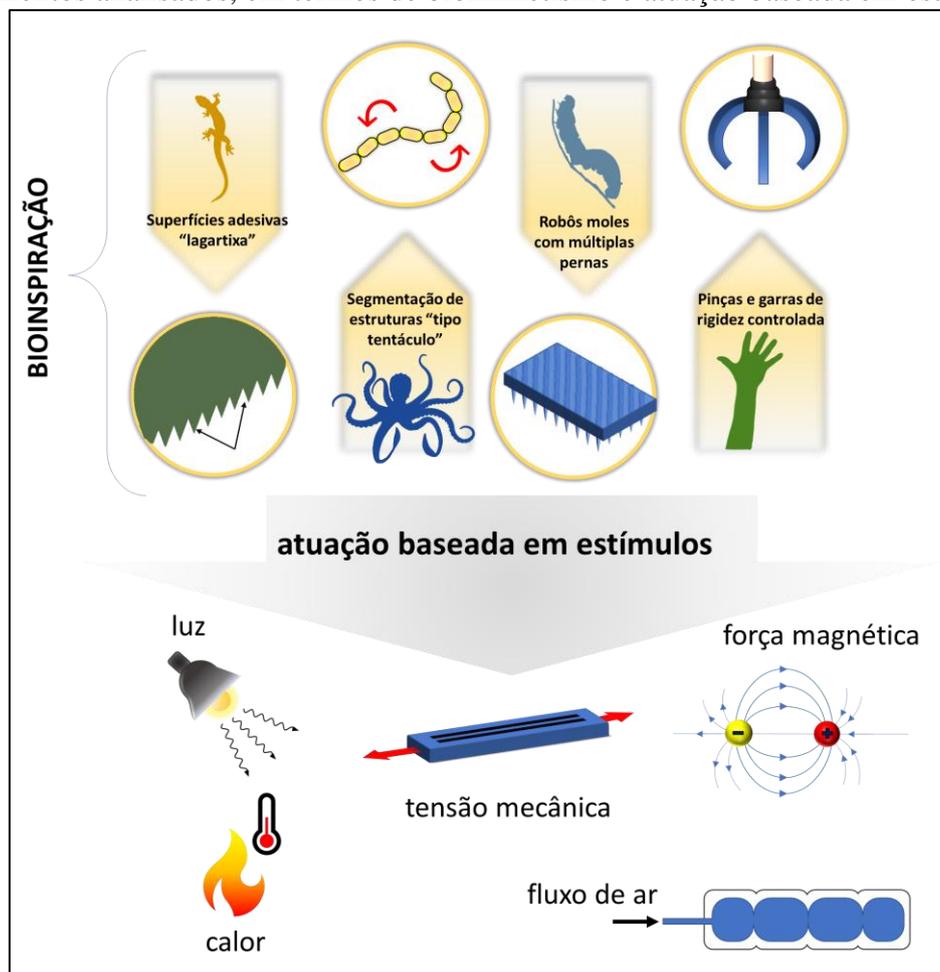
Li *et al.* [88], por exemplo, desenvolveram um fotoatuador de hidrogel de bicamada – cuja ativação (expansão-contração) é ocasionada por estímulos luminosos. Recentemente, a dependência da luz UV é um dos objetivos mais procurados, uma vez que a luz UV pode limitar a vida útil de um dispositivo devido à degradação do seu entorno – tendo isto em conta, Saifi *et al.* [89] sintetizaram um corante de antraceno fotorresponsivo funcionalizado, que absorve luz na região visível e misturaram-no em uma matriz de PVA para obter um atuador mole. O óxido de grafeno (GO) também é conhecido por sua atuação responsiva à luz, como é o caso de alguns trabalhos encontrados na literatura, incluindo a membrana baseada em PDMS enriquecida com GO e nanotubos de carbono (CNT).

Dispositivos para rastejar, escalar ou deslizar também são frequentemente discutidos na literatura. Esses dispositivos semelhantes a vermes inspiram-se em minhocas, cobras, lagartas, etc. [90]. Niu *et al.* [91] incorporaram *patches* magnéticos rígidos em borracha de silicone e o dispositivo projetado foi denominado MagWorm. O deslocamento do MagWorm foi obtido por uma série de ímãs permanentes que criam um campo magnético em movimento periódico. A atuação magnética é uma das abordagens mais interessantes em novas aplicações, devido à deformação programável, resposta rápida e atuação remota [92]. Os elastômeros magneto-sensíveis (MSE) são capazes de fornecer transformação e locomoção reversíveis e, portanto, são inerentemente relevantes. Notavelmente, Zhang *et al.* [93] investigaram as MSEs desenvolvendo estruturas anisotrópicas e bianisotrópicas capazes de melhorar a deformabilidade em comparação com amostras isotrópicas de material equivalente. Para uma condição magnética ultrabaixa, Dai *et al.* [92] fabricaram um atuador magnético macio incorporando ímãs NdFeB em filmes de PDMS. Elastômeros responsivos ao magnetismo e responsivos à luz podem fornecer excelentes propriedades de autocura em estruturas hierárquicas, como é o caso das estruturas desenvolvidas por Wang *et al.* [94] usando nanocristais de celulose de óxido férrico (Fe_3O_4).

Para resumir as principais descobertas, a **Figura 21** mostra alguns usos de estruturas bioinspiradas e as maneiras pelas quais a engenharia se apropria de suas propriedades inerentes, como estruturas adesivas inspirado em patas de lagartixa ou pinças de reforço de inspiração humana. Além disso, a maioria das aplicações desamarradas utiliza

estímulos externos para obter atuação em suas estruturas. Numa análise quantitativa nominal baseada apenas nos títulos dos documentos, 6 documentos tratam de estruturas adesivas de lagartixas ou bioinspiração relacionada; 17 documentos são estudos baseados em cefalópodes; 31 documentos possuem estruturas inspiradas em minhocas ou lagartas e robôs rastejantes/escaladores com corpo multipernas e/ou atuação longitudinal, enquanto as pinças macias acumulam um total de 35 documentos. Em termos de atuação baseada em estímulos, o número de documentos encontrados é o seguinte: luz (26), magnético (104), térmico (23), pneumático (41).

Figura 21 – Resumo de algumas das principais estratégias apontadas na biblioteca de documentos analisados, em termos de biomimetismo e atuação baseada em estímulos



Fonte: o autor.

2.4.6 Superfícies e interfaces

As propriedades da superfície desempenham um papel fundamental em muitas aplicações de robótica mole, mas especialmente quando ocorre contato biológico. Chen et al[95], por exemplo, investigaram as propriedades de molhabilidade em membranas de hidrogel para peles biomiméticas e descobriram que NaCl e poliacrilamida enriquecida

com sericina de seda apresentavam propriedades anti-sépticas, que podem estar relacionadas à inibição da absorção de água. Além disso, a hidrofobicidade ou ultra-hidrofobicidade pode ser interessante na obtenção de propriedades únicas, como separação de óleo e água, autolimpeza, anticongelamento e redução de arrasto [96]. Zhang *et al.* [97] investigaram ilhas hidrofílicas em substratos hidrofóbicos (impostos pelo tratamento com plasma de oxigênio no PDMS) – uma estratégia biomimética copiada da anatomia do dorso de um besouro – e descobriram que a integração entre elastômeros e hidrogéis é melhorada.

Uma maneira conveniente de se livrar de problemas de marcha e locomoção é o *design* de robôs macios com múltiplas pernas – as pernas ou cílios podem superar obstáculos e se mover mais suavemente em terrenos acidentados do que robôs com pernas rígidas – ou aqueles com apenas quatro pernas[98]. Cílios ou arranjos de pilares podem ser obtidos com o auxílio de gradiente de campo magnético externo para atrair partículas magnéticas e, assim, formar as cristas na superfície de silicones ou géis pré-curados [85,99].

Abordagens recentes promissoras, como moldar os atuadores em novos formatos – cavatappi [100], por exemplo – surgiram na literatura. Li *et al.* [101], por outro lado, recorreram ao uso de mesoestruturas tridimensionais para obter elastômeros de cristal líquido (LCE) com comportamento de mudança de forma, além de resposta a estímulos magnéticos e térmicos. Sistemas sofisticados também têm sido dedicados à percepção de tensão, semelhante à percepção de dor na pele humana, como o trabalho de Xiao *et al.* [102], no qual uma película fina elastomérica enriquecida com nanofolhas de grafeno com uma estrutura interligada serviu como um sistema sensorial de endurecimento por percepção de deformação (*strain-percetion strenghtening*, SPS).

2.4.7 Modificação da superfície

Aprofundando-se no campo de superfícies e interfaces, engenheiros e cientistas têm trabalhado consistentemente com a modificação de superfícies para desenvolver propriedades de materiais mais novas e melhoradas durante décadas. As aplicações de robótica suave não são exceção.

Muitos materiais exigem que suas propriedades sejam ajustadas para determinados usos, como ligas com memória de níquel-titânio e PDMS. Osmani, Gerganova e Müller [103] investigaram tratamentos assistidos por plasma de oxigênio de

PDMS para a obtenção de um padrão de enrugamento biomimético controlado, fornecido pela camada rígida semelhante a sílica formada após o tratamento com plasma de oxigênio[104]. Também usando plasma de oxigênio, Mazaltari *et al.* [105] induziram gradientes de molhabilidade no silicone, que variam com o estímulo mecânico (neste caso – alongamento), propriedade que pode ser aplicável em materiais adaptáveis.

Kim *et al.* [106] também fizeram uso da modificação de superfície para desenvolver um músculo de íris artificial fotossensível baseado em uma LEMF, que responde ao reflexo pupilar do olho. Em seu trabalho, um nanopadrão foi fabricado por meio de um processo de feixe de íons focalizado (FIB) e a pulverização catódica também foi usada para ajudar na caracterização das geometrias dos furos.

2.5 CONSIDERAÇÕES

Considerando todos os pontos expostos na revisão bibliográfica deste trabalho, é possível ter uma visão panorâmica do atual cenário da robótica mole e áreas fronteiriças, além de suas principais atribuições, bem como o uso de materiais específicos para obter a flexibilidade e complacência exigidos em aplicações de atuadores. Ademais, o presente capítulo serviu para elucidar alguns dos processos e metodologias do estado-da-arte que podem servir como ferramenta no desenvolvimento de compósitos responsivos.

A inovação deste trabalho reside na utilização da tecnologia de *magnetron sputtering* como método de obtenção de partículas magnéticas, visando sua incorporação em uma matriz elastomérica para síntese de cílios artificiais. Além disso, o uso de uma liga níquel-titânio com memória de forma foi considerado como reforço mecânico, visando a sintonia de rigidez do compósito e permitir sua atuação termomecânica.

Capítulo 3

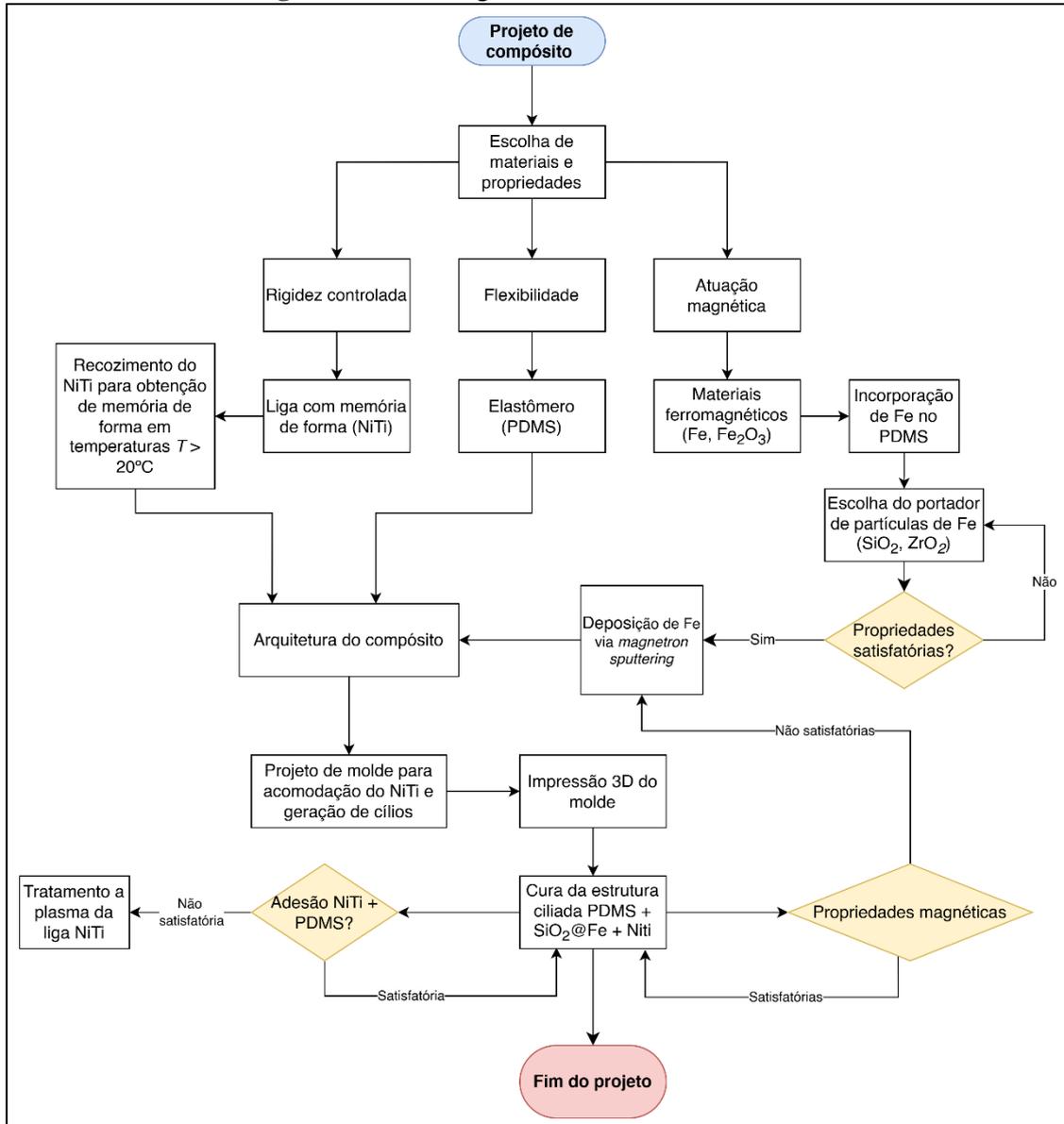
Materiais e Métodos

Dando continuidade ao trabalho, este capítulo visa apresentar a metodologia adotada, com intuito de utilizá-la como meio de alcançar os objetivos apresentados e propostos no Capítulo I (*Introdução*) desta tese. O Capítulo III, portanto, traz um panorama geral do trabalho, do início ao fim, tratando dos materiais utilizados ao longo de sua execução e das técnicas de processamento utilizadas, bem como as técnicas de caracterização para verificação de hipóteses levantadas.

Devido à complexidade da existência de diversos processos e etapas em projetos, utilizam-se ferramentas de gestão de informações. Uma das maneiras mais interessantes de se apresentar um sequenciamento de dados é utilizar fluxogramas que indiquem a operação, quais as etapas que levam até ela e quais etapas seguem após ela. Neste contexto, o fluxograma da **Figura 22** indica o fluxo de operação utilizado na execução do presente trabalho.

O fluxograma para o projeto do compósito inicia pela escolha de materiais, que é sustentada pela revisão da literatura realizada e divide-se em 3 caminhos, devido às propriedades: rigidez controlada, flexibilidade e propriedades magnéticas. NiTi, PDMS e Fe/Fe₂O₃ são elencados, respectivamente, a fim de cumprir essas funções no compósito. A partir dessas decisões, são mostrados os processamentos necessários para induzir as propriedades de acordo com o necessário – recozimento para a liga NiTi, a arquitetura do PDMS e escolha do método de incorporação dos materiais magnéticos no compósito. Pontos de tomada de decisão são mostrados no fluxograma pela simbologia correspondente, destacando o cumprimento das propriedades satisfatórias após as etapas de processamento e estruturação do compósito.

Figura 22 – Fluxograma descritivo do trabalho



Fonte: o autor.

Os pontos mostrados no fluxograma são explorados e discutidos em detalhe nas próximas seções da presente tese.

3.1. BORRACHA DE SILICONE

Para a produção dos filmes de silicone, foi utilizado o polidimetilsiloxano (PDMS) com grupos vinílicos e agentes auxiliares de nome comercial Silpuran 2420 A/B, que possui cura à temperatura ambiente, adquirido da empresa Wacker Química do Brasil Ltda. O material é certificado de acordo com a norma ISO 10993-1 e USP Classe VI para biocompatibilidade (citotoxicidade e sensibilidade) que se encontram anexados ao fim deste documento como **Anexo** e **Anexo**. Este silicone é utilizado na ortopedia para

produção de órteses e próteses e no tratamento de ferimentos como curativo oclusivo para feridas.

3.1.1 Produção de filmes de silicone

Os filmes e demais estruturas que fizeram uso do PDMS foram preparadas misturando-se duas partes, A (que contém o pré-polímero) e B (que contém o reticulador e um catalisador ou agente de cura), na proporção mássica de 1:1, com uso de balança analítica. A solução foi homogeneizada e vertida em moldes pelo método de *casting* para obtenção de filmes e corpos de prova nos formatos necessários para as análises. Os filmes foram curados a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) durante o período de 24 horas.

3.2 NITINOL

Foram utilizadas amostras da liga com memória de forma NiTi ASTM F2063 recozida e polida via trefilação nas formas de arame com diâmetro de 0,48 mm e fita com largura de 1,5 mm e espessura de 0,30 mm, fornecido pela empresa Sandinox com certificação de biomaterial. A composição química fornecida pelo fornecedor e sua respectiva porcentagem em massa está apresentada na **Tabela 3** e foi posteriormente verificada via FRX. Mais detalhes da matéria-prima estão disponíveis ao término deste documento, no **Anexo C**.

Tabela 3 – Composição química da liga de NiTi comercial

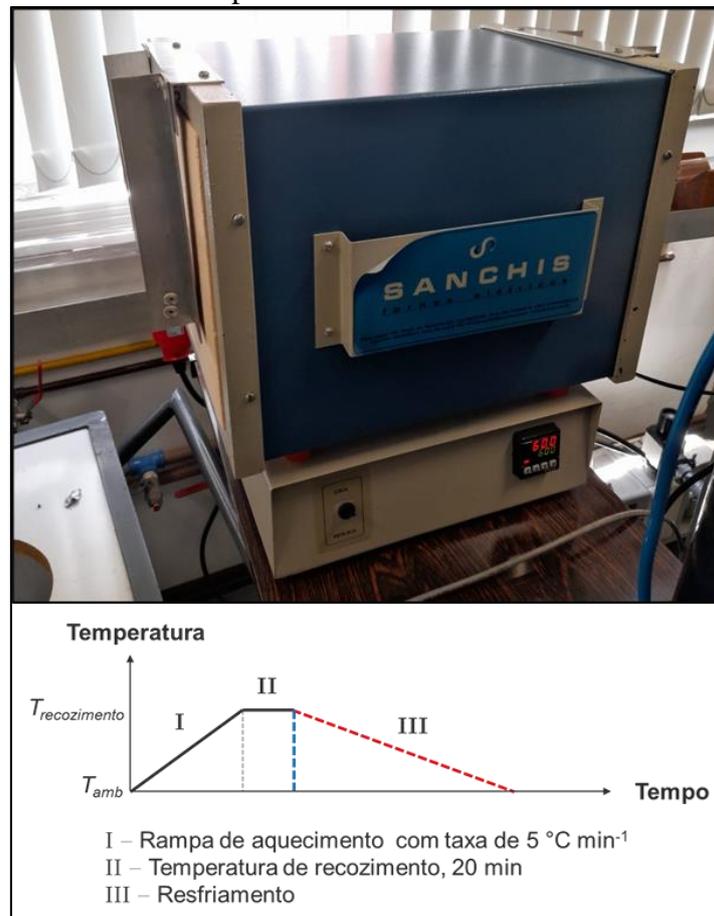
Elemento	Ni	Ti	Cr	Cu	Fe	Nb
% em massa	55,93	43,991	0,0002	0,0006	0,012	0,0001
Elemento	O	C	H	N	Co	
% em massa	0,035	0,0293	0,0001	0,0016	0,0001	

A matéria-prima em condições recebidas apresenta, à temperatura ambiente, propriedades de superelasticidade, tendo sua transformação martensítica ativada em temperaturas mais baixas do que a temperatura ambiente, facilitadas em situação criogênicas.

3.2.1 Ativação da memória de forma

A liga NiTi sem tratamento, na condição superelástica (SE-NiTi) foi transformada em NiTi com memória de forma (MF-NiTi) após o tratamento de recozimento (*annealing*) realizado em forno elétrico Sanchis, visto na **Figura 23** e localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT), na Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Figura 23 – Forno elétrico para ativação de memória de forma da liga de NiTi e modelo da rampa utilizada nos tratamentos

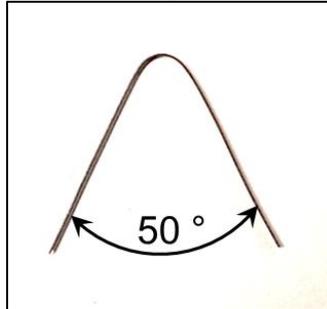


Fonte: o autor.

Testes preliminares foram conduzidos para investigar as condições de tratamento térmico da liga NiTi. Foram variadas a pressão (6,50 Pa em vácuo e pressão atmosférica), as temperaturas (entre 450 e 580 °C) e a aplicação de resfriamento rápido. A condição mais apropriada foi determinada com base na deformabilidade das amostras e na obtenção da fase martensita, conforme demonstrado nos resultados. A temperatura ideal para o processo foi de 515 °C, mantida a pressão atmosférica e com resfriamento lento.

A ativação da memória de forma e sua eficácia foram avaliadas com a aplicação de corrente elétrica, cronometrando-se o tempo da resposta de uma condição conhecida, mostrada na **Figura 24**, onde é mostrada uma dobra permanente em uma fita de NiTi, pós recozimento, com ângulo de 50° e comprimento de 60 mm.

Figura 24 – Dobra aplicada à fita de NiTi



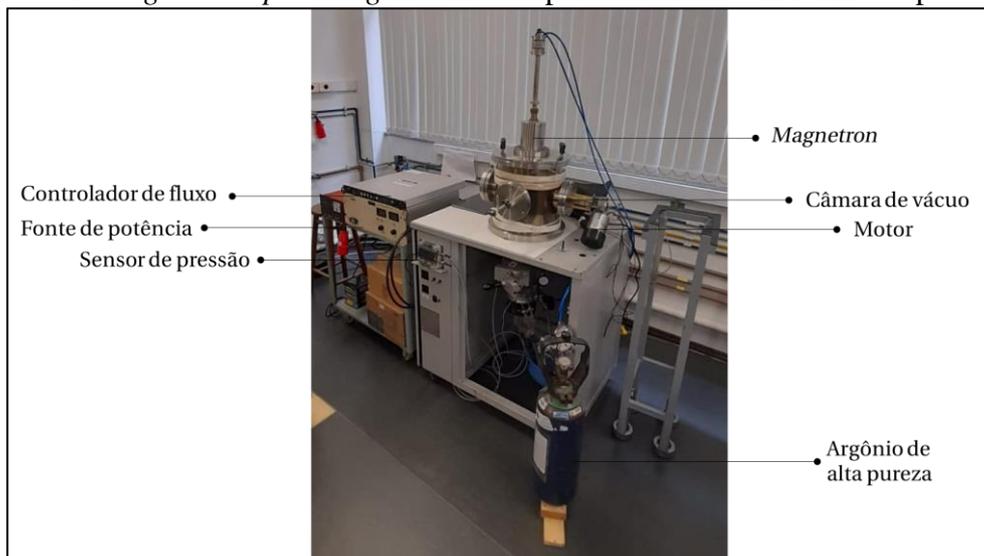
Fonte: o autor.

Utilizou-se uma fonte de potência de corrente contínua (CC) Minipa MPL 3305M, foram aplicados diferentes valores de corrente e cronometrados os tempos de retorno ao formato original, sem a dobra.

3.3 DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS E FILMES

As nanopartículas e os filmes foram depositados em um equipamento próprio para deposição física de vapor via *magnetron sputtering* modificado para prover também a deposição em substratos em forma de pó, localizado no LESTT.

Figura 25 – Fotografia do equipamento para deposição de filmes finos e nanopartículas via *magnetron sputtering* modificado para substratos em forma de pó



Fonte: O autor.

A **Figura 25** mostra o equipamento para deposição de filmes finos, que é composto de uma câmara de vácuo, na qual está inserido o porta-amostra inclinado a 45° . O porta-amostra é acoplado a um motor, que é responsável pela movimentação do porta amostras e eventual movimentação do substrato. O *magnetron* se encontra disposto na parte superior da câmara, ocorrendo a deposição de cima para baixo. No equipamento, foram depositadas NPs ou ilhas de ferro em um substrato de α -SiO₂ (na forma cristalina quartzo), que posteriormente foram adicionados ao processo de cura do PDMS. O alvo utilizado foi de aço AISI 1020. A **Tabela 4** resume os parâmetros de deposição do Fe em SiO₂. O parâmetro variado nas condições foi o tempo de deposição (10, 20, 30 e 60 min).

Tabela 4 – Parâmetros de deposição de Fe em SiO₂

Amostra	Tempo (min)	Potência (W)	Rotação do porta-amostra (rpm)	Pressão de base (mbar)	Pressão de trabalho (mbar)
SiO ₂ @Fe10	10	50	26	3×10^{-6}	3×10^{-3}
SiO ₂ @Fe20	20				
SiO ₂ @Fe30	30				
SiO ₂ @Fe60	60				

Fonte: o autor.

Para a deposição dos filmes finos, utilizou-se o porta-amostra de modo estático, sem a movimentação do motor. Foi mantida uma distância entre alvo e porta-amostra de aproximadamente 13 cm, onde tanto a estrutura curada do PDMS, com máscara produzida via impressão 3D, quanto *wafers* de Si₍₁₀₀₎ foram posicionados. Os parâmetros de deposição dos filmes encontram-se na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Parâmetros de deposição de filmes de Fe no PDMS

Amostra	Tempo (min)	Potência (W)	Pressão de base (mbar)	Pressão de trabalho (mbar)
PDMS/Si@Fe-FF15	15	150	3×10^{-6}	4×10^{-3}
PDMS/Si@Fe-FF30	30			

Fonte: o autor.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada para verificar os grupos funcionais presentes no

PDMS. O espectrofotômetro utilizado foi o modelo Spectrum 400, PerkinElmer, com o módulo ATR acoplado, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução nominal de 4 cm^{-1} e em 32 varreduras.

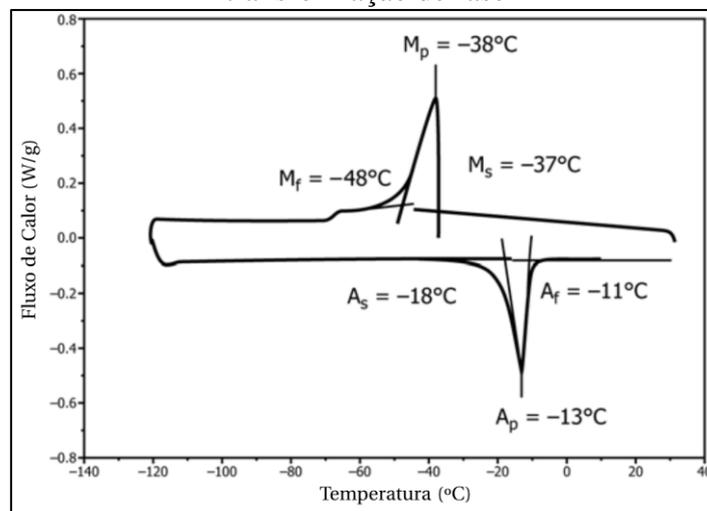
3.4.2 Análise termogravimétrica – TGA

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica da borracha de silicone, foram realizadas análises termogravimétricas de acordo com a norma ASTM E1131, realizando varredura desde a temperatura ambiente até 800 °C. A análise foi conduzida no Laboratório de Polímeros (LPOL), da UCS.

3.4.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada na caracterização tanto da borracha de silicone, quanto do arame de NiTi. As curvas de DSC para o silicone foram obtidas em duas varreduras sucessivas, de -130 a 200 °C a 10 °C/min, seguindo o protocolo da norma ASTM D3418. As curvas de DSC para o arame de NiTi foram obtidas seguindo a norma ASTM F2004-17, cuja metodologia define procedimentos para determinação das temperaturas de transformação de ligas com efeito de memória de forma de níquel-titânio, produzidas de acordo com a especificação F2063 por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que demonstra a **Figura 26** como exemplo de resultado a ser obtido. As análises foram realizadas no LPOL.

Figura 26 – Exemplo de curva para uma liga de NiTi, apresentado as temperaturas de transformação de fase



Fonte: Adaptado de [107].

3.4.4 Ensaios de tração

Os ensaios de tração para o silicone e para o arame de NiTi foram realizados em uma máquina universal de tração EMIC DL2000 com as garras e mordentes apropriados para cada situação. Para o ensaio de tração do silicone foram seguidos os protocolos de acordo com a norma ASTM D412-16 [108], designada para ensaios de tração em borracha vulcanizada e elastos entômeros termoplásticos. Para os ensaios de tração no arame de NiTi, foram utilizados protocolos da norma ASTM F2516–18 [107], que é designada para ensaios de tração de materiais superelásticos de níquel-titânio. Os ensaios foram realizados no LPOL e no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LabEM) do Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Caxias do Sul.

3.4.5 Técnicas de composição química elementar e microscopia

Foram utilizadas duas técnicas de composição química elementar: a fluorescência de raios X (FRX) e a espectroscopia por dispersão em energia (EDS), sendo a última realizada juntamente à microscopia eletrônica de varredura (MEV). O enriquecimento de ferro no PDMS foi medido por FRX, utilizando um equipamento Shimadzu EDX-6000, localizado no LCMAT. Uma curva relacionando a fração mássica com o tempo de deposição foi construída a partir dos dados obtidos sob diferentes condições de deposição (10, 20, 30 e 60 minutos).

A espessura dos filmes finos também foi medida por FRX, no mesmo equipamento. O resultado desta análise foi lido em $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para obtenção da espessura do filme em nm foi utilizada a **Equação 2**:

$$\text{Espessura [nm]} = \frac{\text{Resultado em } \mu\text{g}/\text{cm}^2}{\text{Densidade teórica do filme (g}/\text{cm}^3) \cdot 10^6} \cdot 10^7 \quad \text{Equação 2}$$

As microscopias e a análise elementar por EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Mira 3, Tescan equipado com um detector (X-act, Oxford Instruments, Reino Unido), presente no Laboratório de Microscopia Central (LCMic-UCS). As microscopias foram realizadas em diversas situações e magnificações específicas.

3.4.6 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada para caracterizar o NiTi e os pós de SiO₂ e ZrO₂ testados, utilizando um difratômetro localizado no LCMic (Modelo XRD-6000, Shimadzu, Japão) e uma radiação Cu-K α de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, em diferentes faixas. Para verificação dos difratogramas, foram utilizados o *software* gratuito Vesta e as fichas cristalográficas da base de dados *open-source* Crystallography Open Database (COD).

3.4.7 Perfilometria óptica

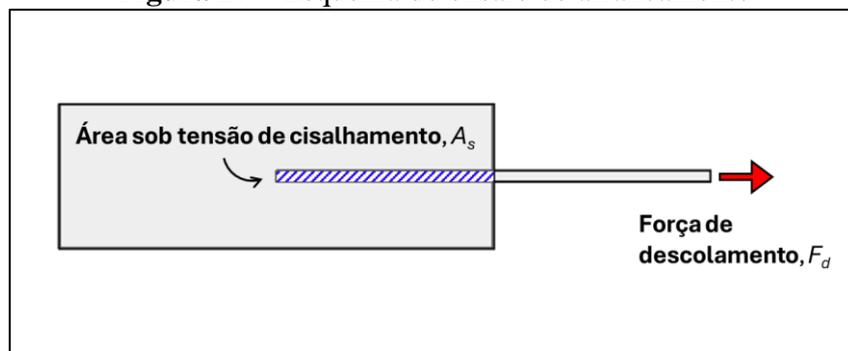
A fim de compreender acerca da topografia em termos de rugosidade da liga de NiTi, foram analisados os perfis de superfície das duas condições estudadas (SE-NiTi e MF-NiTi). A investigação da topografia de superfície foi conduzida através de um perfilômetro óptico (CountouGT-K, Bruker, EUA), localizado no LPOL. As medições serão feitas em áreas de varredura de 1 mm² (magnificação de 10 \times) e 0,2 mm² (ampliação de 50 \times), com *cut-offs* de 0,8 mm e 0,08 mm, respectivamente.

3.4.8 Ensaio de adesão entre o PDMS e a liga NiTi

Para testar a adesão mecânica entre o arame metálico e a borracha de silicone, ensaios mecânicos serão realizados. Metodologias que testaram este tipo de compósito fizeram uso de dispositivos adaptados para uso em máquina universal de ensaios [53,54,56] e, como outras técnicas para medir forças de adesão, obteve dados através de ensaios no modo *pull-out*⁴.

Foram testadas as condições contendo o arame e a fita de NiTi nas condições SE e SMA no mesmo equipamento descrito em 3.4.4. A **Figura 27** ilustra o esquema do ensaio.

Figura 27 – Esquema do ensaio de arrancamento



Fonte: o autor.

⁴ Literalmente “arrancamento” ou “descolamento”

A tensão de cisalhamento, τ_d foi calculada com a força máxima obtida no descolamento F_d dividida pela área de contato A_s entre reforço (NiTi) e matriz (PDMS), conforme a **Equação 3**:

$$\tau_d = \frac{F_d}{A_s} \quad \text{Equação 3}$$

3.4.9 Caracterização magnética

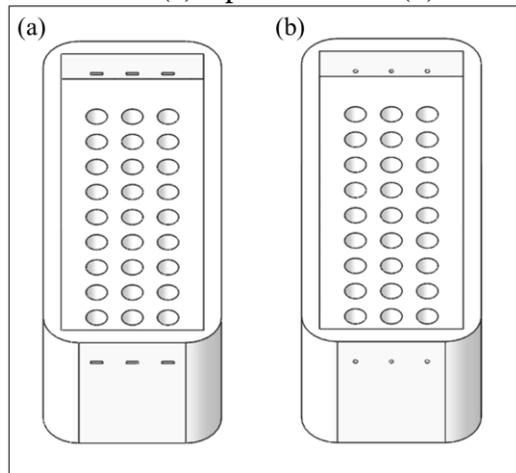
A caracterização magnética foi realizada por meio da obtenção de curvas de magnetização um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo EZ9 da MicroSense, localizado no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Foram obtidas as curvas de histerese à temperatura ambiente para 4 condições de Fe@SiO₂ nos diferentes tempos de deposição (10, 20, 30 e 60 min) e também para o filme fino de Fe depositado em Si₍₁₀₀₎ (30 min), de acordo com as condições expostas na seção 3.3.

3.5 PRODUÇÃO DOS MOLDES VIA IMPRESSÃO 3D

A fabricação de cílios artificiais se deu pelo método de *template*, no qual o material é produzido através de um molde. Os moldes foram impressos por uma impressora 3D, acomodando não apenas as estruturas ciliadas, mas também os vazios para as travessas de NiTi (nos formatos de fita e arame). Os moldes foram impressos em uma impressora 3D modelo K1 Max Creality, com camadas de 0,2 mm de altura e preenchimento de 100% em polietileno tereftalato glicol (PETG) e em acrilonitrila butadieno estireno (ABS). O espectro de infravermelho para o PETG encontra-se no **Apêndice C**. A **Figura 28** ilustra a modelagem dos moldes em *software* CAD.

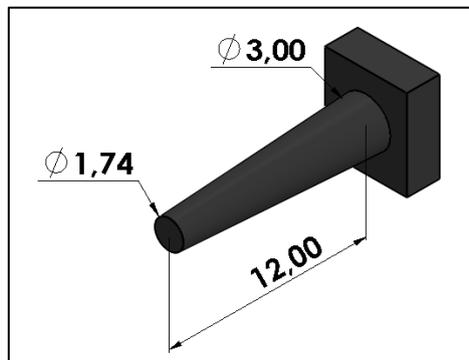
Figura 28 – Moldes para geração de estruturas ciliadas com acomodação para a fita de NiTi (a) e para o arame (b)



Fonte: o autor.

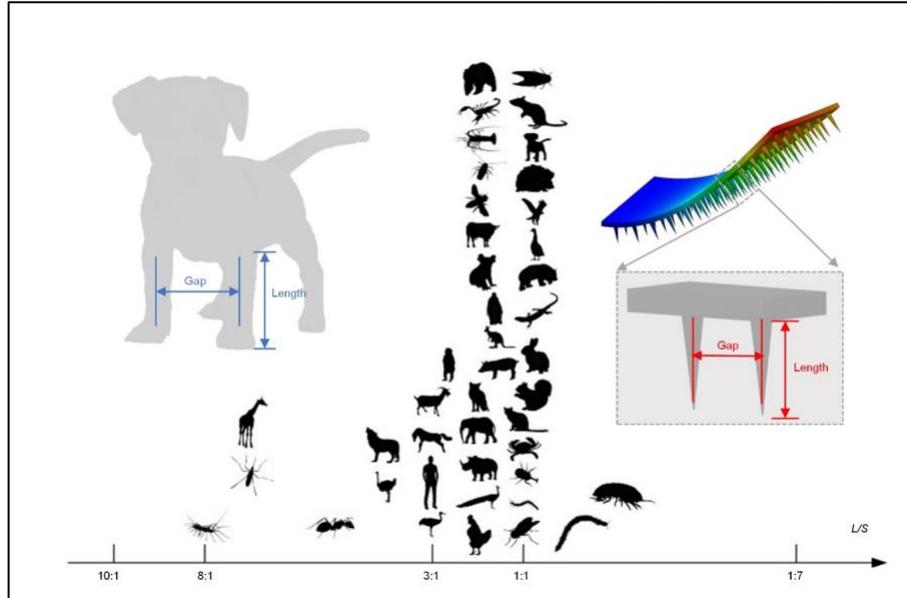
Os moldes foram projetados para suportar 27 cílios no total, distribuídos em um filme de 45 mm × 20 mm. Os cílios foram desenhados conforme as configurações vistas na **Figura 29**, que apresenta cílios de seção transversal variável em formato cônico, com um comprimento $l = 12,00$ mm e diâmetros inicial $d_{inicial} = 3,00$ mm e final $d_{final} = 1,74$ mm, resultando num índice de esbelte de $\lambda = 13,79$.

Figura 29 – Dimensões dos cílios em mm



Fonte: o autor.

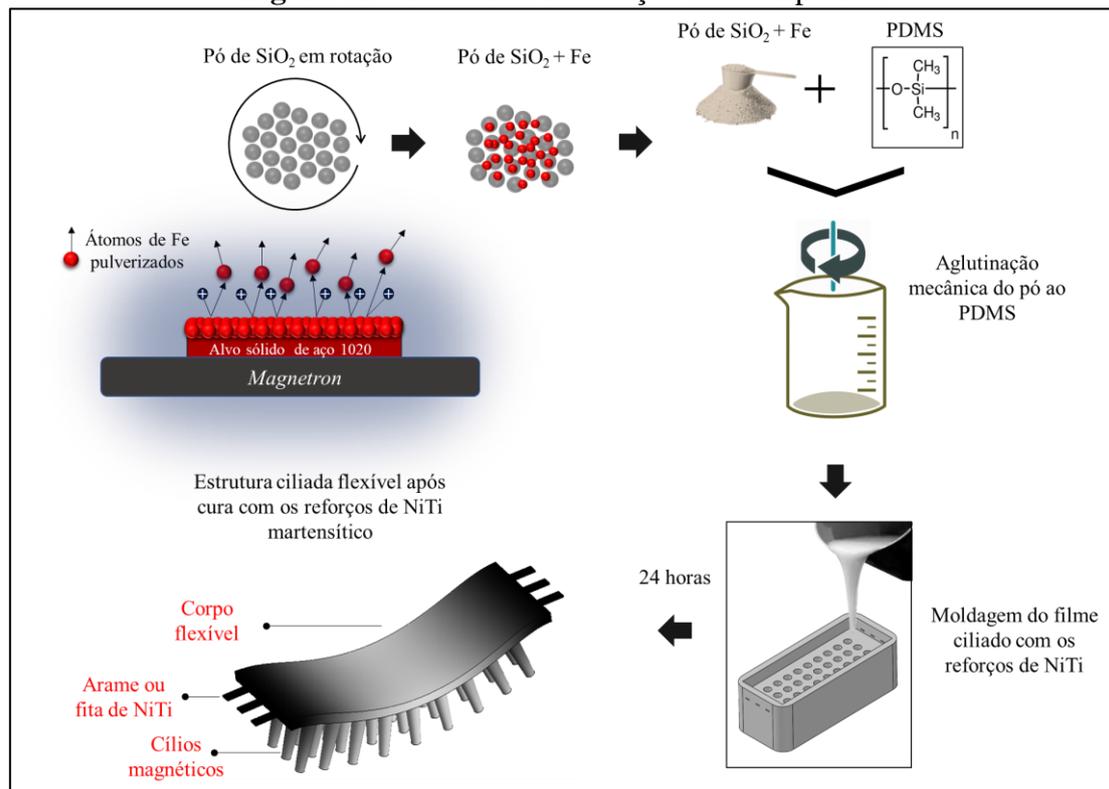
A dimensão do cílio e sua distribuição é importante, pois como relatado por Lu *et al.* [60], a relação entre o espaçamento e o comprimento de um cílio (ou pata, ou perna), pode ser considerada como L/S . A **Figura 30**, extraída do trabalho de Lu *et al.*, mostra essa relação e o valor médio para diversos organismos. A relação adimensional L/S utilizada neste trabalho, portanto, é de 2,4, em uma faixa que compreende boa parte dos seres incluídos na pesquisa supracitada.

Figura 30 – Análise adimensional da razão entre comprimento e espaçamento

Fonte: [60].

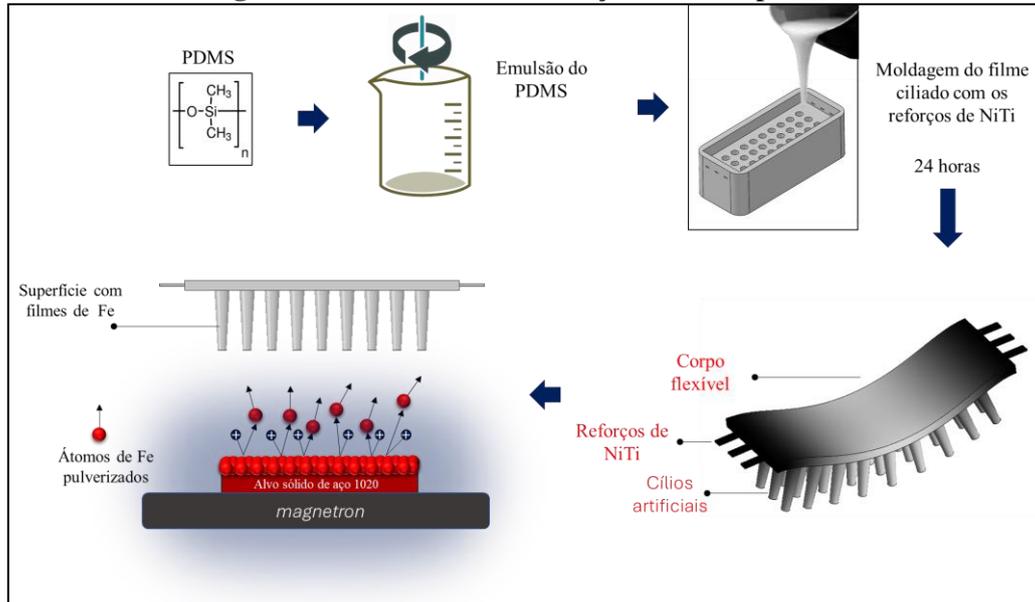
3.6 CONFECÇÃO DOS COMPÓSITOS

A confecção dos compósitos de $(\text{SiO}_2@\text{Fe})@\text{PDMS}/\text{NiTi}$ seguiu a rota que é apresentada no esquema da **Figura 31** (Rota A). Inicialmente, o pó de quartzo foi enriquecido com Fe através do processo de PVD. Após, o compósito $\text{SiO}_2@\text{Fe}$ foi adicionado ao PDMS em proporção mássica de 1:9, que foi obtido através da mesma metodologia supracitada (em 3.1.1 – *Produção de filmes de silicone*). Através de agitação manual, obteve-se a mistura homogênea, que em seguida, foi adicionada aos moldes a fim de preencher as cavidades formadoras dos cílios. A emulsão contendo o PDMS com a incorporação do compósito $\text{SiO}_2@\text{Fe}$ apresentou uma viscosidade muito mais baixa, facilitando a penetração nos canais do molde. Em seguida, foram posicionadas nos orifícios laterais do molde as fitas/arames de NiTi, e na sequência completou-se a estrutura do molde com o PDMS virgem. Foram geradas duas condições, uma com um conjunto de 20 ímãs permanentes de NdFeB de $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ abaixo do molde, e a outra sem os ímãs.

Figura 31 – Rota A de fabricação dos compósitos

Fonte: o autor.

A confecção dos compósitos de Fe@PDMS/NiTi seguiu a rota que é apresentada no esquema da **Figura 32** (Rota B). Inicialmente, o PDMS foi obtido conforme a descrição da seção 3.1.1, através de agitação manual de seus componentes. A mistura homogênea foi adicionada aos moldes a fim de preencher as cavidades formadoras dos cílios. Os reforços de NiTi foram então posicionados nos canais próprios do molde e o PDMS foi vertido para completar a estrutura. A deposição de Fe foi um processo posterior, realizando-a diretamente nos cílios gerados no molde, fazendo uso de uma máscara impressa em ABS para deposição direcionada somente aos cílios.

Figura 32 – Rota B de fabricação dos compósitos

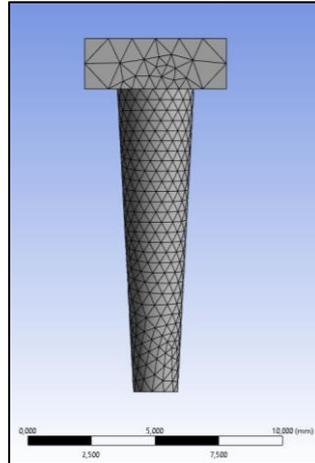
Fonte: o autor.

Ainda, foi utilizado pó de Fe puro como controle para a magnetização dos cílios, seguindo uma síntese análoga à da rota A de fabricação do compósito, adicionando-se o pó de Fe ao silicone previamente à cura.

3.7 ANÁLISE DA FLEXIBILIDADE DO COMPÓSITO

Com o intuito de averiguar a flexibilidade do compósito, simulações mecânicas foram realizadas através do *software* de elementos finitos Ansys Mechanical. Foram adicionados dois materiais à biblioteca do software, com dados hiperelásticos e de elasticidade isotrópica implementados para o PDMS e para a liga NiTi. Foram criadas análises através do sistema *Static Structural*.

Uma simulação para a movimentação isolada de uma unidade de cílio foi realizada, com as condições de carga uniaxial no cílio e com carga de flexão, a fim de verificar a mobilidade dos cílios artificiais. O Método dos Elementos Finitos (MEF) faz a discretização de sistemas contínuos através de malhas. A malha gerada foi composta de 3.980 nós e 1.871 elementos, com refinamento de malha aplicado no corpo do cílio (**Figura 33**).

Figura 33 – Malha gerada para um único cílio

Fonte: o autor.

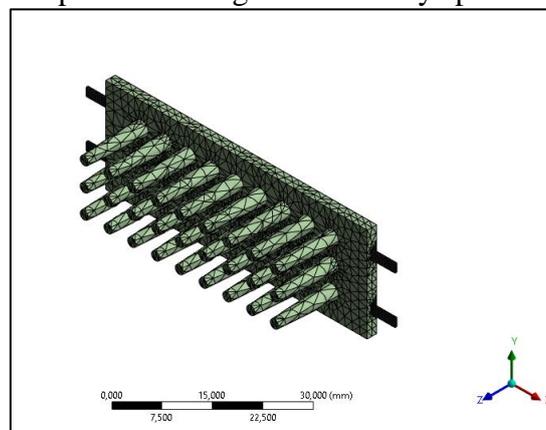
Com a geometria do corpo ciliado + fitas de NiTi, foram adicionadas condições com arranjo de uma, duas e três fitas, para simular diferentes carregamentos mecânicos de flexão e as deformações resultantes. A **Tabela 6** traz a denominação e a estatística das diferentes malhas geradas.

Tabela 6 – Denominação das simulações e estatística das malhas geradas

Amostra	Montagem	Nós	Elementos
PDMS	PDMS	6.284	2.816
PDMS/NiTi_1	PDMS + fita central de NiTi	13.237	6.160
PDMS/NiTi_2	PDMS + 2 fitas de NiTi em lados opostos	20.252	9.537
PDMS/NiTi_3	PDMS + 3 fitas de NiTi	27.266	12.935

Fonte: o autor.

A malha utilizada nas simulações foi gerada com refinamento aplicado nas fitas de NiTi. Um exemplo pode ser verificado na **Figura 34**.

Figura 34 – Exemplo de malha gerada no Ansys para o PDMS/NiTi_2

Fonte: o autor.

Capítulo 4

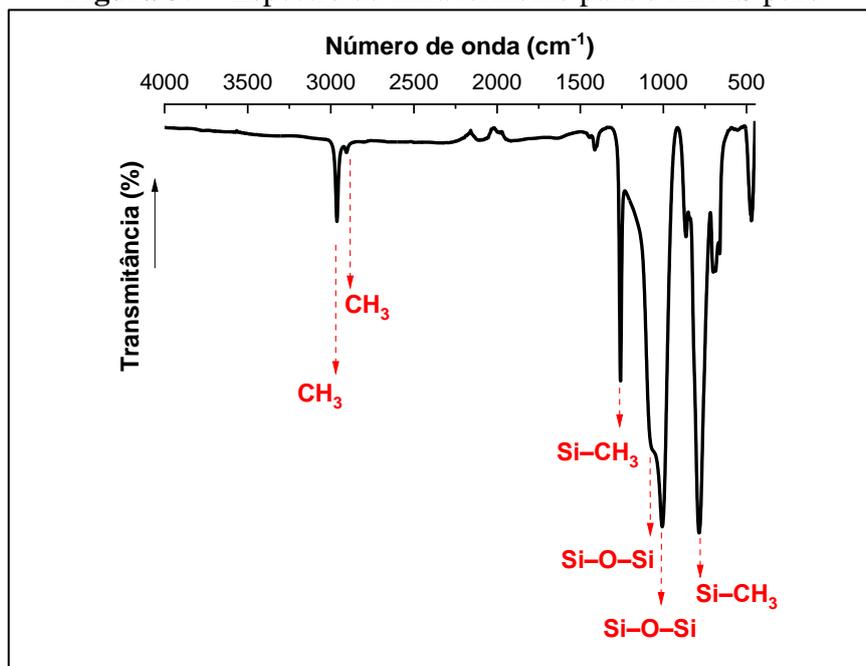
Resultados e Discussão

Como forma de constatar a eficácia da metodologia abordada no Capítulo III (*Materiais e Métodos*), o Capítulo IV traz os resultados obtidos – apresentados e discutidos de acordo com a literatura, considerando o estado da arte previamente consultado no Capítulo II (*Referencial Teórico*), bem novas fontes de consulta. O presente capítulo, em suma, aborda as caracterizações físico-químicas e mecânicas dos materiais desenvolvidos e as implicações que esses dados trazem para o campo da Ciência e Engenharia de Materiais.

4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O espectro de FTIR-ATR foi responsável por elucidar a características das bandas de absorção que o PDMS exhibe e, conseqüentemente, grupos funcionais presentes, conforme visto na **Figura 35**. Em um comparativo com espectros realizados previamente na literatura [109–111], observou-se uma correspondência notável com os espectros dos filmes de PDMS produzidos.

Figura 35 – Espectro de infravermelho para o PDMS puro



Fonte: o autor.

As atribuições às bandas de absorção encontradas para o PDMS estão dispostas na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Principais bandas de absorção para o espectro de infravermelho do PDMS e suas atribuições

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referências
2963 e 2904	Estiramentos assimétrico e simétrico de Si-CH ₃	
1265	Deformação angular de Si-CH ₃	[109–111]
1000-1100	Estiramentos simétrico e assimétrico de Si-O-Si	
785	Deformação angular de Si-CH ₃	

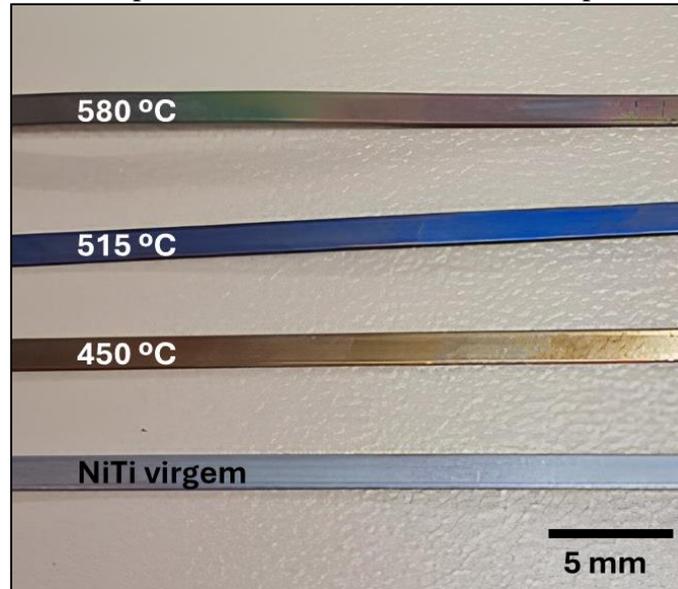
Fonte: o autor.

A ligação Si-O-Si, que é a principal ligação da cadeia polimérica no PDMS, possui uma flexibilidade muito mais elevada que ligações C-C, o que ajuda a explicar a elasticidade elevada de silicones. É notório observar que os elastômeros compõem uma grande parte do universo da biomimética e da robótica mole, sendo passível de sintonização de suas propriedades por intermédio de uma nova fase ou componente incorporado a sua matriz, fato suportado pelo artigo de revisão de Zrinscak *et al.* [29], que examina diversos exemplos.

4.2 VERIFICAÇÃO DA MEMÓRIA DE FORMA

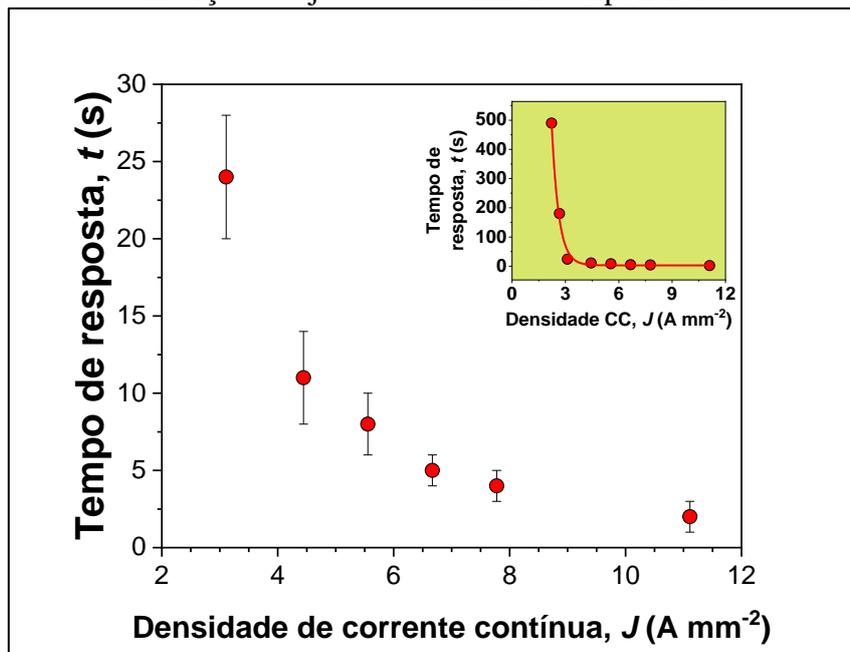
Em um primeiro momento, foram observados dois aspectos qualitativos: a maleabilidade do material e a mudança no aspecto visual do material. NiTi tratado em temperaturas abaixo de 500 °C e acima de 545 °C exibiram deformabilidade limitada. Temperaturas mais baixas transformaram o SE-NiTi em uma MF-NiTi, e temperaturas mais elevadas transformaram o NiTi com retorno limitado após estímulos térmicos.

A coloração é o primeiro indício de mudança no NiTi, que sai de uma coloração cinza metálica, na condição SE, e vai para uma cor próxima a um tom dourado após recozimento a 450 °C, próxima ao azul real após recozimento a 515 °C e um tom esverdeado após recozimento 580 °C – fato que pode ser observado na **Figura 36**. A coloração varia de acordo com a temperatura do tratamento térmico [112] e têm relação com a formação de óxidos na superfície [113,114].

Figura 36 – Comparativo visual entre NiTi antes e após recozimento

Fonte: o autor.

A temperatura de 515 °C forneceu os melhores resultados em termos de deformabilidade, portanto foi a escolhida para uso na arquitetura do compósito. Aspectos qualitativos foram então avaliados. A verificação da eficácia do efeito de memória foi realizada com base no tempo de resposta para retorno total [9,50,115], conforme os resultados da **Figura 37**. É evidenciado que a corrente elétrica é capaz de retornar o material ao seu formato original através de uma curva de decaimento exponencial.

Figura 37 – Tempo de resposta na memória de forma em função da corrente com inserção de ajuste de decaimento exponencial

Fonte: o autor.

Na inserção da figura, obteve-se a aproximação desse decaimento, que foi modelado por uma função, mostrada na **Equação 4**, onde J representa a densidade de corrente, em $A \cdot mm^{-2}$ e a resposta $t(J)$ é a função do tempo de resposta, em segundos, para recuperação total da forma.

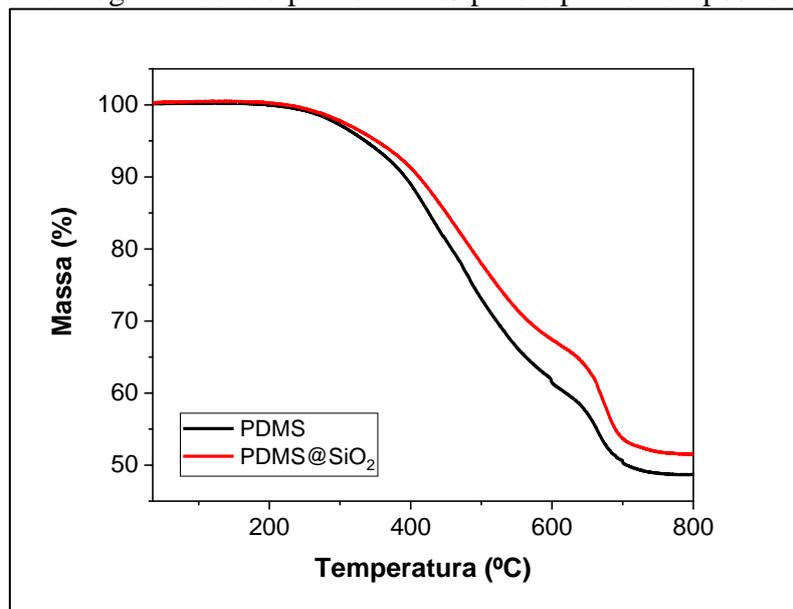
$$t(J) = 139868,71211e^{-\left(\frac{J}{0,17688}\right)} + 2,83573 \quad \text{Equação 4}$$

Vale ressaltar que o efeito Joule é responsável pelo fenômeno, uma vez que o arame ou fita atua como uma resistência que sofre aquecimento [116,117]. Correntes muito elevadas aumentam a temperatura e, nesse ínterim, a perda da memória de forma pode ocorrer. Outra questão levantada na literatura é o retorno à temperatura inicial, que pode tornar a atuação mais lenta [115]. O uso de correntes elétricas abre diversas oportunidades, inclusive a aplicação como músculo artificial em diversas situações [115,118,119].

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A análise termogravimétrica, apresentada na **Figura 38**, mostra que o PDMS puro apresenta uma estabilidade térmica até aproximadamente 195 °C. O PDMS apresenta duas perdas de massa notáveis. A primeira ocorre na faixa de temperatura de 195 a 600 °C e a segunda na faixa de temperatura de 665 a 770 °C.

Figura 38 – Termograma obtido para o PDMS puro e para o compósito PDMS@SiO₂



Fonte: o autor.

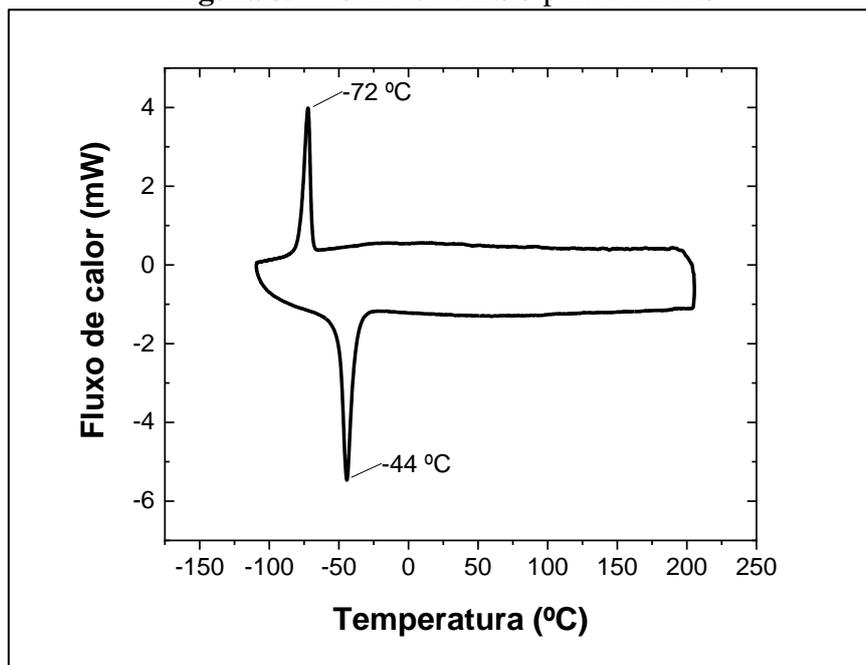
O PDMS apresenta uma boa estabilidade térmica, podendo ser aplicado a diversas situações em que seja necessária a indução de calor, sem ter sua estrutura química e integridade afetadas até aproximadamente a temperatura de 195 °C. Com isso, tem-se uma faixa ampla de temperaturas de ativação da fase austenita no NiTi, para quando for empregado em conjunto ao PDMS. O compósito PDMS@SiO₂ (10% em fração mássica de SiO₂) apresenta uma decomposição completa, mas posterior ao PDMS puro. As curvas são similares às encontradas na literatura, como o trabalho de Sethy *et al.* que testou a incorporação de NPs de SiO₂ em PDMS [120]. Nota-se um ombro mais alto no decaimento da massa na amostra que contém SiO₂, uma vez que a perda de massa é menos acentuada.

4.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

4.4.1 Curvas de DSC para o PDMS

Através da calorimetria exploratória diferencial é possível explorar temperaturas de transição em diversos materiais. Para o PDMS foram avaliadas duas principais temperaturas de transição, a temperatura de recristalização (T_c), aproximadamente a -72 °C e a temperatura de fusão (T_m) a -44 °C. A temperatura de transição vítrea (T_g) não pode ser observada devido às limitações do equipamento. As curvas obtidas podem ser visualizadas na **Figura 39**.

Figura 39 – Curvas de DSC para o PDMS



Fonte: o autor.

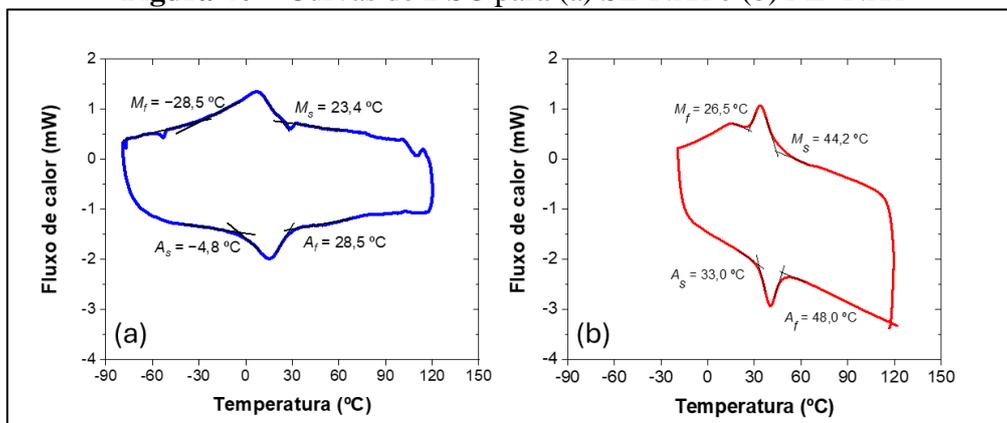
É importante frisar que, como um polímero amorfo, o PDMS tem uma T_m referente a uma pequena parcela cristalina residual.

4.4.2 Curvas de DSC para a liga NiTi

O uso da técnica de DSC para as ligas com memória de forma são interessantes, pois elas fornecem dados a respeito da transformação de fases que ocorrem nesses materiais. Para a liga NiTi, foram observadas as temperaturas iniciais e finais para as fases martensita e austenita. Conforme o esperado, o material possui propriedades que o tornam superelástico à temperatura ambiente, apresentado a temperatura final de martensita em aproximadamente $-28,5$ °C. A varredura feita para a liga NiTi pode ser observada na **Figura 40a**.

Após o recozimento, a alteração nas propriedades físicas é facilmente observável pela mudança na maleabilidade da liga, que se torna deformável à temperatura ambiente devido à estabilidade da fase martensítica nessas condições. A varredura em função da temperatura, com o intuito de mostrar as transformações de fase, pode ser observada na **Figura 40b**. As temperaturas M_f e A_f indicam as transformações completas da liga NiTi para martensita e austenita, respectivamente. Observa-se que a M_f é de $26,5$ °C, enquanto a A_f está em 48 °C. Isso indica que, (i) a liga é completamente martensítica à temperatura ambiente⁵ e abaixo dela, e (ii) é necessário fornecer calor para que ocorra a transformação martensita→austenita.

Figura 40 – Curvas de DSC para (a) SE-NiTi e (b) MF-NiTi



Fonte: o autor.

⁵ Considerando uma temperatura ambiente $T_{amb} = 20$ °C

A ativação do reforço do compósito, por meio dos reforços de NiTi, é altamente controlável, podendo ser por meio de corrente elétrica por efeito Joule ou contato com meio em temperatura acima do limite de 48 °C, o que provoca a transformação de fase B19'→B2. Essa condição permite o vislumbre de aplicações em diversos campos, como em interfaces humanas, o que exigiria um estímulo para seu funcionamento correto, ou aplicações em meios líquidos.

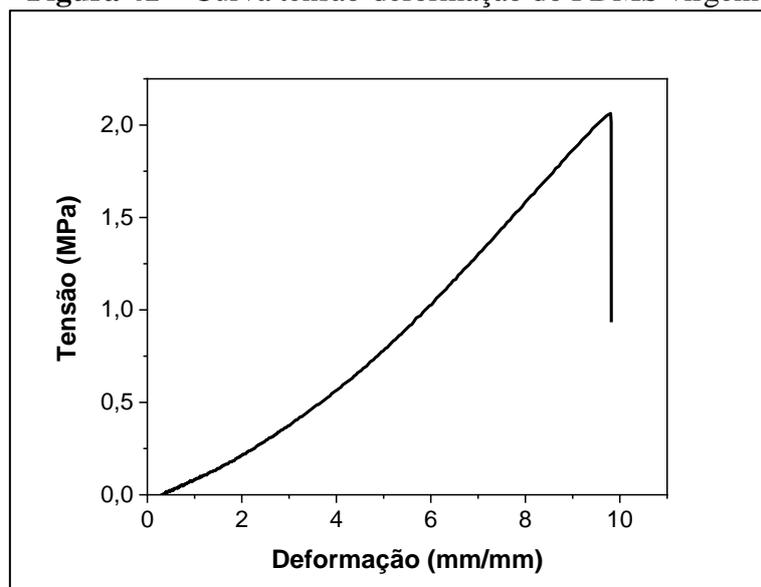
4.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração é o ensaio mecânico fundamental para prover dados sobre a resistência do material, além de informações como o módulo de elasticidade (E). Esses dados foram implementados, inclusive nas simulações computacionais realizadas e mostradas na *Seção 4.9*.

4.5.1 Curvas tensão-deformação para o PDMS

O ensaio de tração de PDMS foi realizado a fim de entender o comportamento mecânico do silicone. A **Figura 41** mostra uma das curvas obtidas e a **Tabela 8** mostra as médias para o limite de resistência à tração, o alongamento na ruptura e o módulo elástico.

Figura 41 – Curva tensão-deformação do PDMS virgem



Fonte: o autor.

Tabela 8 – Dados do ensaio de tração para o PDMS

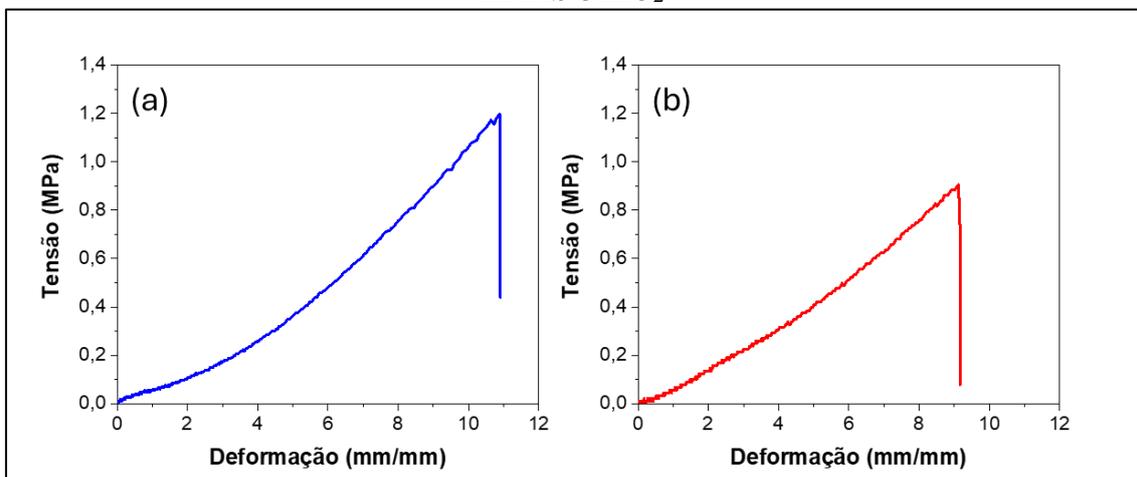
Amostra	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)	Módulo Elástico (kPa)
PDMS	$2,00 \pm 0,05$	$9,52 \pm 0,24$	$210,17 \pm 2,30$

Fonte: o autor.

Para as amostras incorporadas com SiO_2 , o comportamento notado foi de uma perda na resistência à tração, com aumento da tenacidade – que pode ser visualizado no gráfico da **Figura 42-a**. A diminuição da resistência pode ser explicada devido à presença do grupo hidroxila ($-\text{OH}$) na superfície do quartzo, que absorve umidade e faz com que as partículas sejam aglomeradas, o que diminui a capacidade de dispersão na matriz [121]. De forma geral, a agregação/aglomeração de partículas tende a diminuir a resistência mecânica [122]

Para fins comparativos, um compósito constituído de zircônia (ZrO_2) e PDMS foi também testado, conforme pode ser observado na **Figura 42-b**, no qual observou-se uma redução tanto na tenacidade quanto na resistência à tração, sendo a última bastante acentuada em relação ao PDMS virgem, provando a incompatibilidade interfacial da ZrO_2 com o PDMS nas condições estudadas.

Figura 42 – Curva tensão-deformação das misturas (a) PDMS@ SiO_2 e (b) PDMS@ ZrO_2



Fonte: o autor.

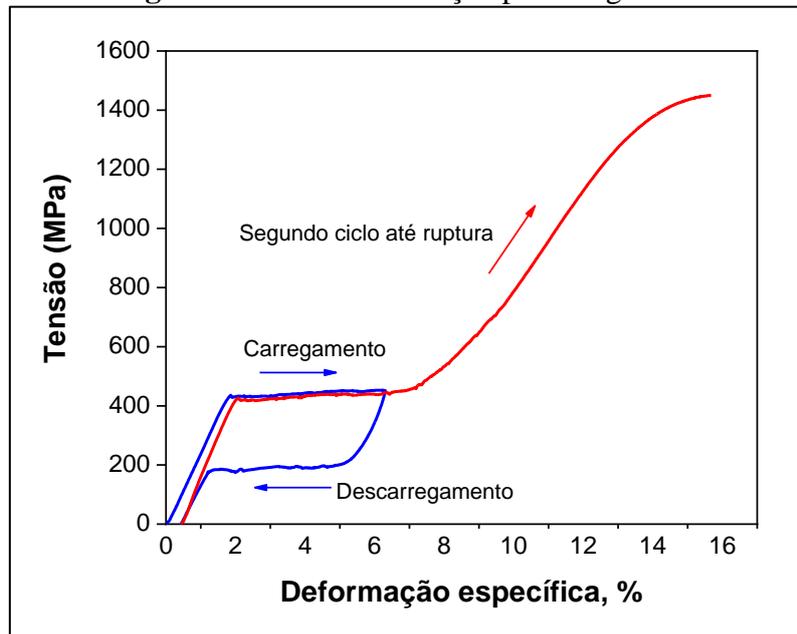
Desta forma, optou-se por utilizar o SiO_2 como *filler* e suporte para a deposição de Fe, uma vez que tanto a resistência (ruptura a 1,2 MPa *versus* 0,9 MPa), quanto a tenacidade (deformação na ruptura cerca de 1100% *versus* 900%) se sobressaem frente a ZrO_2 . Os difratogramas para o SiO_2 e para o ZrO_2 encontram-se no **Apêndice D**. Evidências adicionais que corroboram a perda mais acentuada em resistência e tenacidade para o ZrO_2 como elemento particulado estão no **Apêndice E**, onde micrografias dos dois

compósitos revelam uma maior aglomeração do ZrO_2 , em comparação ao SiO_2 – fato que desencadeia a presença de concentradores de tensão.

4.5.2 Curvas tensão-deformação para o NiTi

Para o NiTi, o ensaio de tração no sem tratamento mostra o caráter superelástico da liga. O primeiro ciclo, com um carregamento até 6% de deformação específica seguido do descarregamento da carga mostra os dois platôs característicos do ciclo de histerese, conforme visto na **Figura 43**.

Figura 43 – Ensaio de tração para a liga NiTi



Fonte: o autor.

O segundo ciclo, realizado na sequência, mostra a tração do arame até sua ruptura, que ocorre em uma tensão próxima a 1450 MPa. Os dados da

Tabela 9 resumem a média para os dados de resistência à tração e as tensões dos patamares superior e inferior do ciclo de histerese da liga de NiTi.

Tabela 9 – Dados do ensaio de tração para a liga NiTi

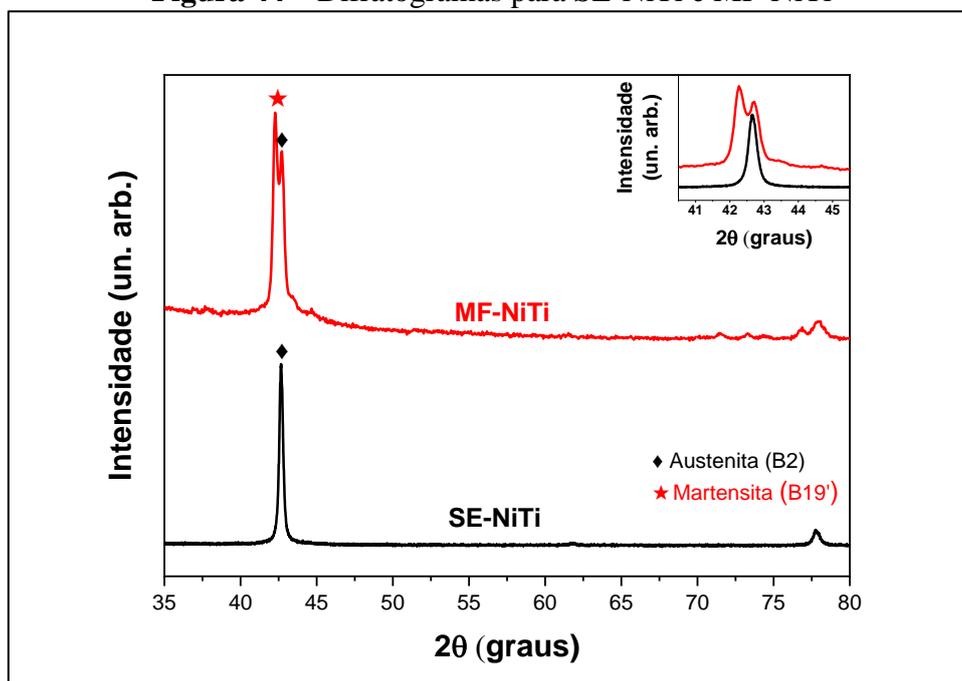
Limite de Resistência à Tração (MPa)	Tensão do Patamar Superior (MPa)	Tensão do Patamar Inferior (Mpa)
1448,41 ± 3,72	431,12 ± 2,67	184,93 ± 1,84

As curvas vistas nas **Figuras 38 e 40** foram implementadas nas bibliotecas das simulações executadas no Ansys, que estão discutidas na *seção 4.14*.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Através da difração de raios X foi exposta a modificação que ocorreu na cristalografia da liga NiTi. Observa-se pela **Figura 44** que a amostra virgem apresenta um único pico bem definido em aproximadamente $2\theta = 42^\circ$, que é indicativo da fase austenítica B2 [123]. Para a amostra após recozimento, nota-se o surgimento de picos em torno do pico principal, que são correspondentes à fase martensítica B19', indicando assim que, a temperatura ambiente, a liga sofreu uma transformação de fases – a qual possui implicações em suas propriedades, conforme o exposto na *seção 2.2.2*.

Figura 44 – Difratogramas para SE-NiTi e MF-NiTi



Fonte: o autor.

4.7 PERFILOMETRIA ÓPTICA

O controle e estimativa da rugosidade é um bom indicativo de modelos que preveem a adesão em uma interface, especialmente adesividades entre superfícies que apresentam pouca afinidade química, como a união de metais de diferentes classes. A interface PDMS-NiTi é complexa, pois depende de alguns fatores.

Uma boa previsão sobre a adesividade é a área de contato entre duas superfícies. Para isso, a perfilometria óptica foi utilizada a fim de comparar a rugosidade das fitas na condição pré e pós recozimento. A **Tabela 10** traz os dados de rugosidade para as fitas

de NiTi, medidos em regiões distintas, na qual é possível observar que o recozimento por si só eleva a rugosidade da liga em cerca de 18%.

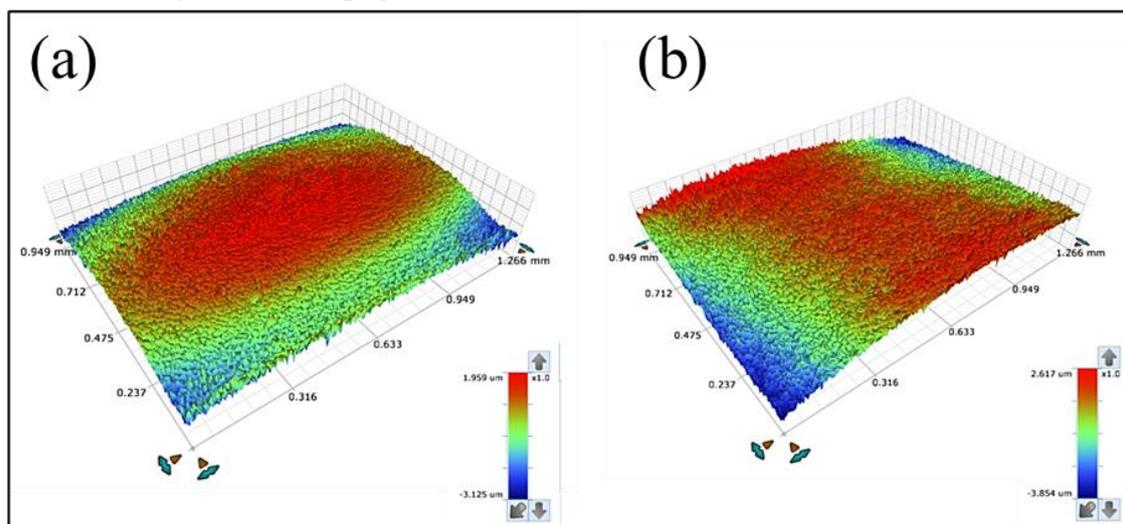
Tabela 10 – Rugosidade R_a para as fitas de NiTi

Condição	Rugosidade (μm)
SE-NiTi	$0,512 \pm 0,035$
MF-NiTi	$0,603 \pm 0,054$

Fonte: o autor.

A topografias de ambas as condições pode ser visualizada na **Figura 45**, em varreduras de aproximadamente 1 mm^2 .

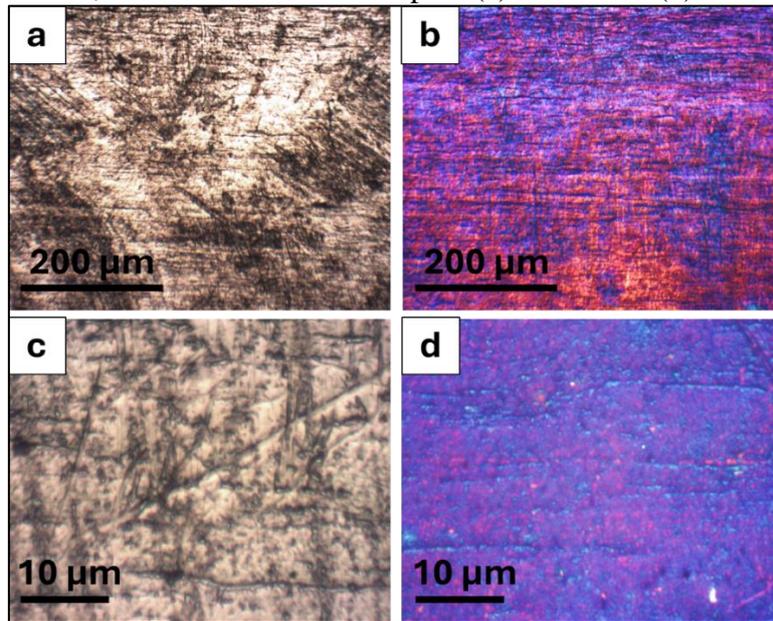
Figura 45 – Topografia das amostras (a) SE-NiTi e (b) MF-NiTi



Fonte: o autor.

Micrografias obtidas via microscopia óptica (**Figura 46**) evidenciam algumas características da superfície, como a alteração de cor das fitas de NiTi. Nota-se que há um recobrimento de algumas das linhas de aspereza para a condição MF-NiTi, o que fornece indícios de uma oxidação uniforme.

Figura 46 – Micrografias da superfície com 10× de magnificação para (a) SE-NiTi e (b) MF-NiTi, e com 40× de aumento para (c) SE-NiTi e (d) MF-NiTi



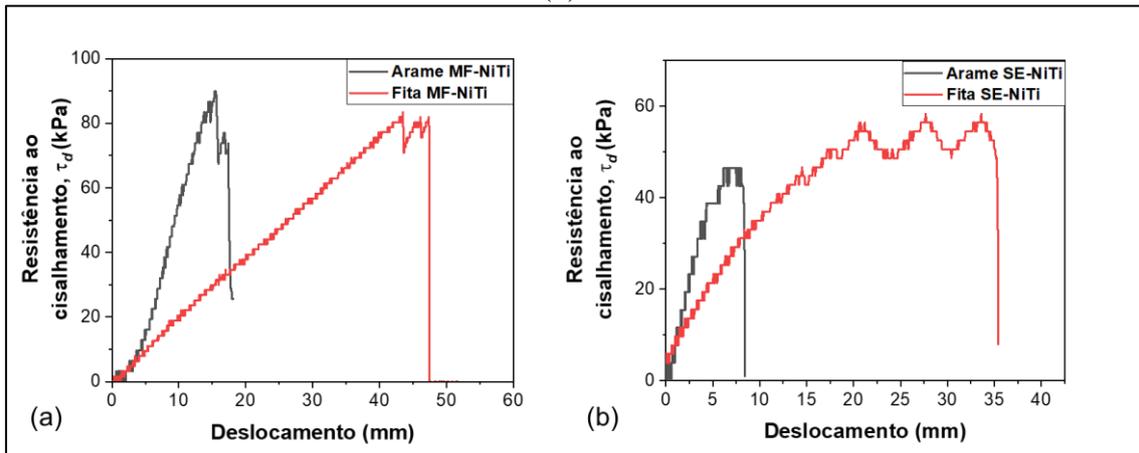
Fonte: o autor.

O recozimento, especialmente por ser feito em um forno à pressão ambiente, faz com que a oxidação do NiTi ocorra. Assim, a oxidação a plasma inicialmente planejada pode não ser estritamente necessária. As camadas de óxido obtidas por processos de oxidação a plasma exibem tendência à delaminação [124], o que resulta em um efeito temporário devido à instabilidade físico-química dessas camadas.

4.8 ENSAIOS *PULLOUT*

A adesão foi estimada através de testes de arrancamento (*pullout*). Tanto o fio quanto a fita foram testados, pois cada tipo de reforço de NiTi proporciona uma área de contato diferente. A **Figura 47** mostra duas curvas médias, tanto para o fio quanto para a fita, para a condição SMA (a) e para a condição SE (b). Pode-se observar que em ambos os casos a resistência ao cisalhamento τ_d apresenta pouca variação. A curva mostra um padrão serrilhado, sugerindo a presença de forças de atrito entre as superfícies.

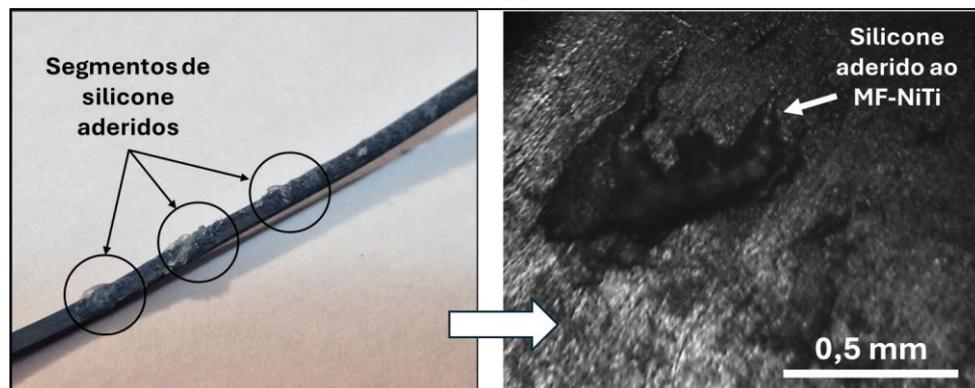
Figura 47 – Resistência ao cisalhamento na adesão ao PDMS para a condição (a) MF-NiTi e (b) SE-NiTi



Fonte: o autor.

Foi encontrada uma resistência ao cisalhamento média de $86,14 \pm 4,00$ kPa para os testes de adesão de arrancamento para interface MF-NiTi/PDMS. Em comparação, a resistência ao cisalhamento na interface SE-NiTi/PDMS foi de $53,35 \pm 7,66$ kPa. A melhor compatibilidade dessas superfícies é explicada por diversos fatores, como a maior flexibilidade do MF-NiTi, que proporciona sinergia mecânica; além disso, a maior rugosidade, observada nos resultados da perfilometria óptica, proporciona um aumento da área de contato, assim como a oxidação proporciona melhor afinidade entre as superfícies unidas. Outra observação feita, que corrobora a melhor adesão do MF-NiTi em comparação ao SE-NiTi, foi a presença de PDMS aderido ao MF-NiTi após o descolamento, algo que não ocorreu nas amostras de SE-NiTi. A **Figura 48** ilustra a forma como esse fenômeno foi visto.

Figura 48 – Fotografia e micrografia mostrando segmentos de silicone aderidos ao MF-NiTi



Fonte: o autor.

No geral, a adesão do NiTi e de uma matriz polimérica é uma propriedade dependente de vários fatores [125] e depende de características físicas, químicas e mecânicas. Vale ressaltar que o uso de funcionalização, como o uso de *primer*, é frequentemente aplicado a tais interfaces, o que pode melhorar significativamente a força de adesão entre PDMS e NiTi [53]. No entanto, os potenciais efeitos carcinogênicos de alguns *primers* levantam preocupações [57].

4.9 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise de FRX foi utilizada em cinco instâncias: para verificar a composição química do NiTi utilizado, do SiO₂, do pó de SiO₂ enriquecido com Fe, do PDMS com filmes finos de Fe e do pó de Fe.

A **Tabela 11** evidencia a composição química para a liga NiTi. Observa-se que o níquel possui uma fração mássica de 56,26%, enquanto o titânio de 42,22%, o que resulta em uma fração atômica de níquel de aproximadamente 51%, o que é consonante com a **Figura 10**, na qual a razão atômica de níquel nesta faixa apresenta temperaturas para a M_s que são negativas.

Tabela 11 – Composição química da liga NiTi

Elemento	Concentração (% mássica)
Ni	56,26 ± 0,08
Ti	42,22 ± 0,08
P	0,64 ± 0,01
S	0,57 ± 0,04
Ca	0,21 ± 0,02
K	0,09 ± 0,13

Fonte: o autor.

Com o intuito de quantificar também o Fe presente no SiO₂ após a deposição via *sputtering*, a análise via FRX também foi realizada nos três pós resultantes. A **Figura 49** mostra a dependência entre o tempo de deposição e a quantidade, em massa, de ferro no pó de quartzo. A **Tabela 12** indica a composição do pó de SiO₂ comercializado com pureza de 99,6%.

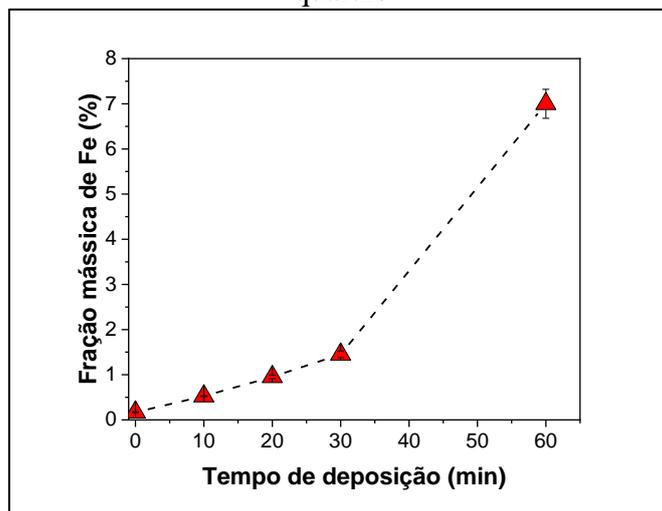
Tabela 12 – Composição química do pó de quartzo

Óxido	Concentração (% mássica)
SiO ₂	97,53 ± 0,06
P ₂ O ₅	1,26 ± 0,08
SO ₃	0,85 ± 0,03
Fe ₂ O ₃	0,17 ± 0,01
CaO	0,14 ± 0,01
Demais óxidos	Balanço

Fonte: o autor.

Observa-se pela **Figura 49** um aumento dependente do tempo de deposição, com uma linearidade entre as deposições nos tempos 10, 20 e 30 min e um aumento mais acentuado quando a deposição foi realizada com 60 min, elevando a fração mássica de Fe no pó de aproximadamente 1% para 7%.

Figura 49 – Relação entre o tempo de deposição e a fração mássica de Fe no pó de quartzo



Fonte: o autor.

A presença de ferro também foi avaliada, de forma qualitativa, via espectroscopia por dispersão em energia e pode ser visualizada no **Apêndice F**.

Ainda, o pó puro de Fe foi caracterizado, resultando na composição mostrada na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Composição química do pó de Fe

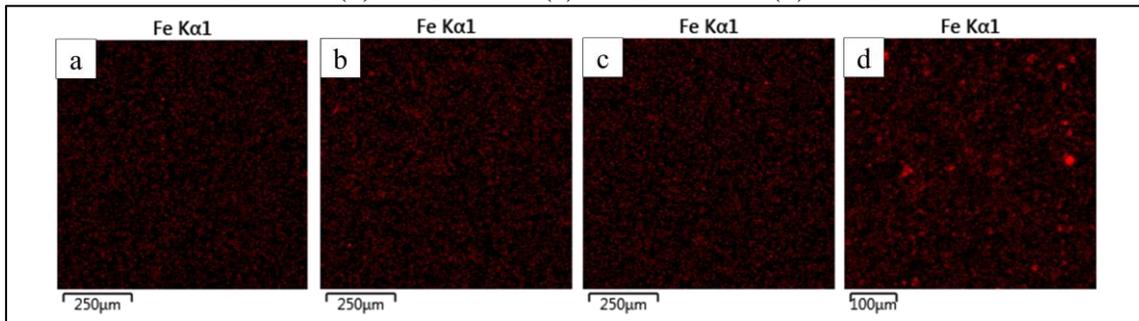
Elemento	Concentração (% mássica)
Fe	$89,51 \pm 2,05$
Si	$3,53 \pm 0,57$
Al	$2,50 \pm 0,96$
Ca	$1,19 \pm 0,73$
S	$0,73 \pm 0,07$
Mn	$0,72 \pm 0,02$

Fonte: o autor.

4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A fim de avaliar a distribuição e tamanho das partículas depositadas sobre o quartzo, foi realizada a análise do compósito $\text{SiO}_2@Fe$. A **Figura 50** ilustra os mapas de distribuição obtidos por EDS para o Fe sobre o pó de quartzo nas condições de deposição supracitadas. Observa-se uma homogeneidade na presença e distribuição do Fe em todas as condições de deposição, com os pontos vermelhos indicando o Fe sobre o SiO_2 .

Figura 50 – Mapas de distribuição para o Fe sobre o pó de quartzo nos três tempos (a) SiO₂@Fe10 (b) SiO₂@Fe20 (c) SiO₂@Fe30 e (d) SiO₂@Fe60



Fonte: o autor.

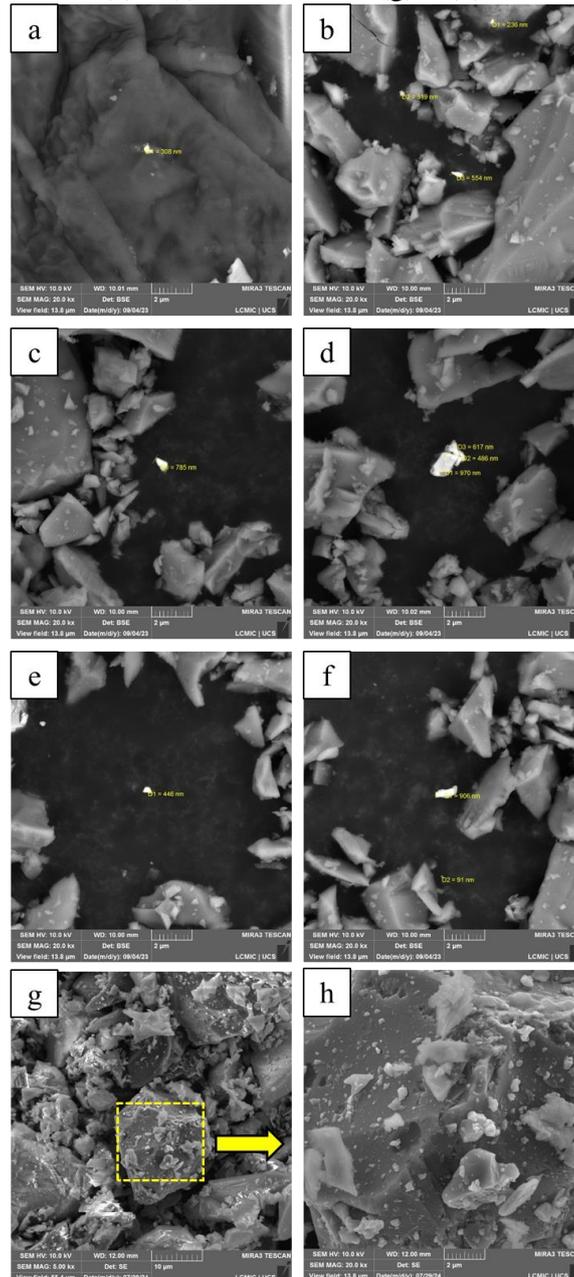
Também com o intuito de avaliar a morfologia da deposição de Fe sobre o quartzo, a microscopia eletrônica de varredura ajudou a elucidar as dimensões das partículas obtidas durante a deposição. Foi possível observar, por meio das análises das micrografias obtidas por MEV-FEG, que o Fe se encontra distribuído tanto em nano partículas (dimensões < 100 nm), quanto em micropartículas, acima de 100 nm de dimensão. As micrografias relevam, ainda, que os grãos de quartzo se tornaram recobertos de Fe em suas superfícies, indicando que a deposição com o sistema de giro ocorre uniformemente e sem formar um filme contínuo. Outra característica interessante para as propriedades desejadas é a dispersão das partículas em formatos não contínuos, o que reduz a anisotropia magnética do Fe.

Na literatura, relata-se que o Fe, bem como os óxidos de ferro, como o Fe₃O₄, possui propriedades magnéticas. Entretanto, o grande empecilho para seu uso mais difundido em certas aplicações encontra-se na biocompatibilidade, o que o inibe seu uso discriminado em aplicações biológicas. A *Food and Drug Administration* (FDA), por exemplo, não permite o uso de Fe puro em biomateriais para uso clínico. Trabalhos relatam que implantes de ferro puro obtidos por metalurgia do pó apresentam boa biocompatibilidade e hemocompatibilidade, tanto *in vitro*, quanto *in vivo* [126], enquanto que implantes de ferro obtidos por manufatura aditiva mostraram propriedades promissoras em termos de biocompatibilidade em condições dinâmicas [127]. Nesse sentido, faz-se interessante ter cautela na dosagem de ferro presente em materiais que possam ter aplicações biológicas. A **Figura 51** mostra a deposição de Fe no pó de SiO₂, nas diversas condições estudadas, indicando o recobrimento uniforme e a presença de dimensões nano e microscópica.

Quando se trata de aplicações magnéticas de micro e nanopartículas de Fe, diversos trabalhos focaram em avaliar a biocompatibilidade; no artigo de revisão

“*Magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review*”, os autores comentam que uma infinidade de artigos foi publicada sobre a aplicação biomédica de materiais magnéticos, geralmente cobrindo os seguintes aspectos: dispositivos de hidrogel para aplicações biomédicas, nos quais questões práticas surgem durante a síntese, modelagem e uso; estudos detalhados sobre a síntese, propriedades magnéticas das partículas em hipertermia, liberação de drogas, engenharia de tecidos e *lab-on-a-chip* [128].

Figura 51 – Micrografias para: SiO₂@Fe10 (a) e (b); SiO₂@Fe20 (c) e (d); SiO₂@Fe30 (e) e (f); SiO₂@Fe60 (g) e (h).



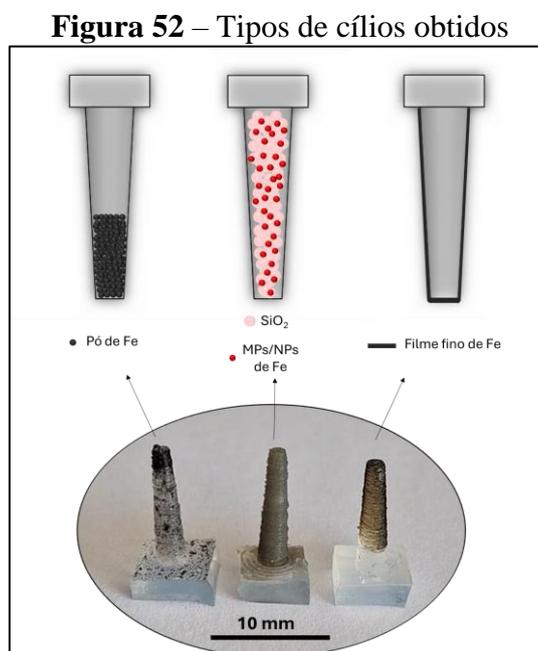
Fonte: o autor.

O caminho oposto ao explorado no presente trabalho também se faz presente na literatura, com alguns trabalhos avaliando revestimentos de SiO₂ ao Fe ou ao Fe₃O₄ através de processos químicos, tal como o sol-gel [129]. Particularmente, Glaria *et al.*

[130] conseguiram envolver NPs de Fe em SiO₂ sem alterar sua magnetização, em um meio não alcóolico. Ainda, Ali, Andreassen e Bandyopadhyay [131] desenvolveram um método de sintonização fina no tamanho de partícula e morfologia das NPs de Fe revestidas de SiO₂.

4.11 ESTRUTURA DOS CÍLIOS

Três estruturas resultantes de cílios puderam ser obtidas, vistas na **Figura 52**. Algumas observações foram realizadas: a condição controle, com pó de Fe puro mostrou uma tendência mais acentuada à sedimentação do pó no fundo do molde, devido à disparidade nas densidades, do que na condição com o pó SiO₂@Fe.



Fonte: o autor.

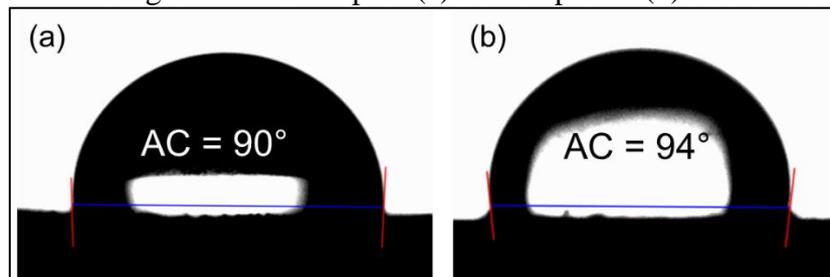
A deposição direta nos cílios apresenta uma tendência de deposição preferencial na ponta dos cílios, devido à sua conicidade e uma área relativamente grande próxima a base sem o recobrimento, devido ao uso de uma máscara. A resposta à campos magnéticos, como na presença de um ímã permanente é dependente da dosagem de Fe, sendo mais acentuada na seguinte ordem: (i) PDMS@Fe-P, (ii) PDMS@Fe-FF e (iii) PDMS/SiO₂@Fe.

4.12 ENSAIO DE MOLHABILIDADE

A análise de molhabilidade foi realizada com a aplicação de gotas em diferentes pontos dos filmes produzidos. A **Figura 53** ilustra os ângulos de contato para as

superfícies dos filmes em seus estados puro e com o pó de quartzo adicionado. Nota-se que praticamente não há modificação entre os estados de molhabilidade, com o filme de PDMS apresentado um ângulo de contato com a água de $90 \pm 2^\circ$ e o composto PDMS@SiO₂ um ângulo de $94 \pm 3^\circ$. Diversas pesquisas sugerem que a incorporação de SiO₂ ao PDMS contribui para aprimorar sua hidrofobicidade [132–134], inclusive na fabricação de materiais superhidrofóbicos – que apresentam elevados ângulos de contato e repelem água com extrema eficácia.

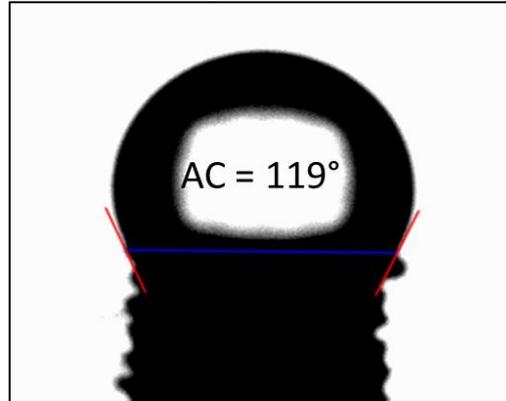
Figura 53 – Ângulo de contato para (a) PDMS puro e (b) PDMS/SiO₂@Fe



Fonte: o autor.

A molhabilidade é uma propriedade interfacial dos materiais e prediz como a interação entre sólidos e líquidos ocorre; em termos gerais, uma superfície hidrofílica possui afinidade com água, enquanto a hidrofóbica repele água. No contexto de materiais, a alteração na molhabilidade é encontrada em diversas aplicações e atrai muito interesse na pesquisa, sendo que outros líquidos além da água são investigados, como óleos e fluidos corporais. As teorias de Cassie-Baxter e Wenzel, por exemplo, propõem como a morfologia de um material afeta a molhabilidade [135,136], embora a afinidade química da superfície também desempenhe um papel nessa propriedade. Em estruturas ciliadas, por exemplo, a molhabilidade pode ser ajustada – fato concebido quando os cílios estão curvados ou retos. Além disso, uma forma de propulsar gotículas se baseia na deformação local dos cílios – o alongamento e a relaxação dos arranjos ciliares modificam os pontos de contato, podendo capturar uma gotícula, transportá-la e liberá-la em outro substrato, por exemplo, através de atuação magnética [137].

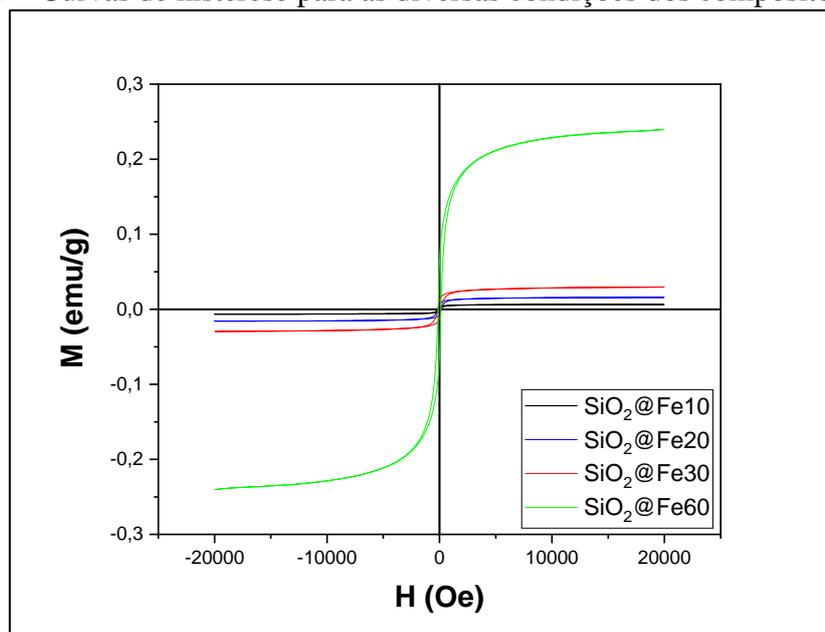
Para o transporte de líquidos, por exemplo, o interessante é que a superfície possua características hidrofóbicas, justamente para que as gotículas não se espalhem ao longo do substrato e possam seguir o fluxo necessário. Os cílios artificiais resultantes após a desmoldagem apresentaram características hidrofóbicas, com ângulo médio de $120 \pm 4^\circ$, conforme o visto na **Figura 54**, que apresenta uma medição de 119° .

Figura 54 – Ângulo de contato na ponta dos cílios artificiais PDMS/SiO₂@Fe

Fonte: o autor.

4.13 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

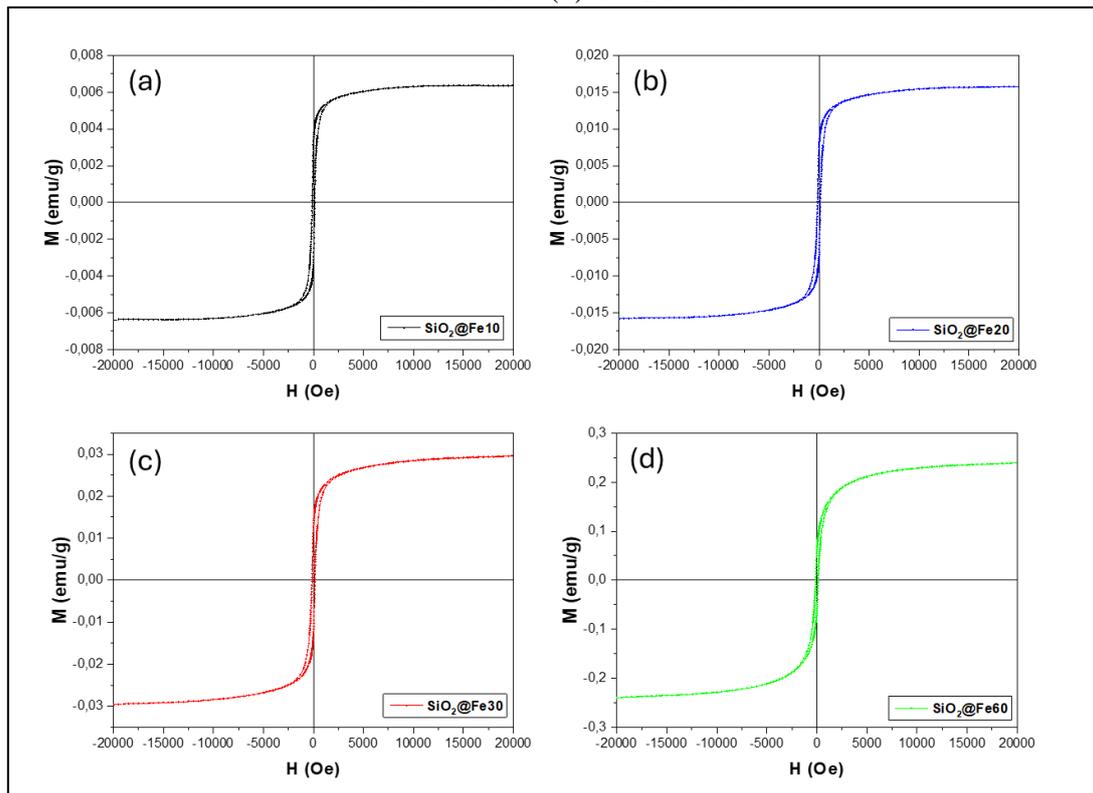
A magnetometria à temperatura ambiente evidenciou as propriedades magnéticas das amostras produzidas. A **Figura 55** mostra as curvas de histerese para as diversas condições produzidas para os compósitos SiO₂@Fe. Nota-se que as condições apresentam um laço estreito, corroborando tratar-se de materiais com características superparamagnéticas [138], com características tanto ferromagnéticas, quanto paramagnéticas – algo esperado em materiais em pequena escala. Em materiais particulados, os momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos se alinham prontamente quando expostos a campos externos e os domínios magnéticos retornam aleatoriamente após a remoção do campo – característica paramagnética [62].

Figura 55 – Curvas de histerese para as diversas condições dos compósitos Fe@SiO₂

Fonte: o autor.

Em detalhe, a **Figura 56** mostra as curvas de histerese para as quatro condições estudadas. O comportamento é praticamente igual em todas as condições, com mudanças perceptíveis na magnetização das amostras, cuja tendência está de acordo com o esperado para as dosagens [139] em configurações do tipo casca-núcleo.

Figura 56 – Curvas de histerese isoladas: (a) SiO₂@Fe10, (b) SiO₂@Fe20, (c) SiO₂@Fe30 e (d) SiO₂@Fe60



Fonte: o autor.

As medidas médias de campo coercivo (H_C), magnetização de saturação (M_S) e campo de saturação (H_S) estão dispostas na **Tabela 14**. Conforme a dosagem de Fe foi aumentada, houve um aumento tanto na M_S , quanto no H_S , algo que era esperado [139]. A força coerciva é próxima a zero, o que indica a característica paramagnética ou superparamagnética dos pós devido à alta suscetibilidade de magnetização e desmagnetização.

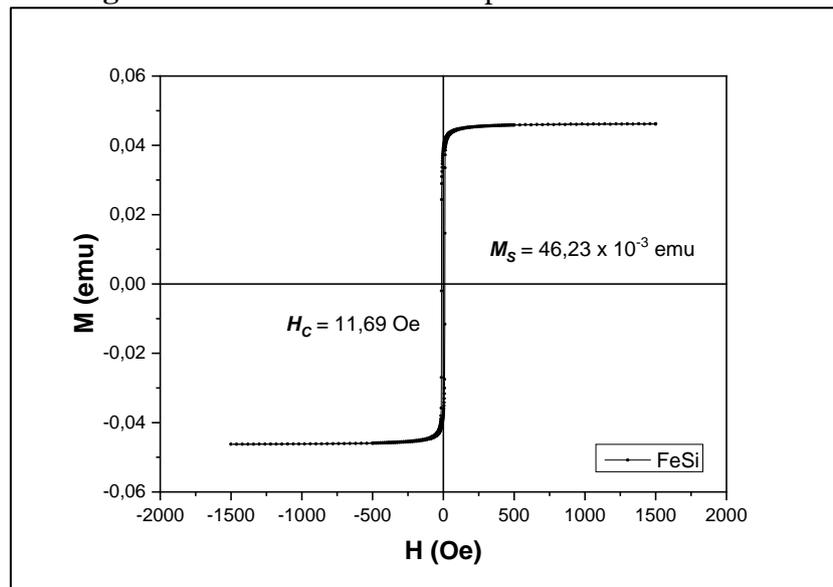
Tabela 14 – Propriedades magnéticas dos compósitos Fe@SiO₂

Amostra	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	H_S (Oe)
SiO ₂ @Fe10	122,33	$3,04 \times 10^{-3}$	5275,36
SiO ₂ @Fe20	141,01	$9,82 \times 10^{-3}$	6870,37
SiO ₂ @Fe30	145,89	$13,24 \times 10^{-3}$	9047,22
SiO ₂ @Fe60	121,43	$109,33 \times 10^{-3}$	9929,53

Fonte: o autor.

O Si₍₁₀₀₎ com filme fino de Fe com aproximadamente 511 nm apresentou a curva de histerese vista na **Figura 57**. A força coerciva para o filme fino é ainda mais baixa do que para os compósitos SiO₂@Fe, uma média de 11,69 Oe, indicando que o filme fino é mais facilmente magnetizado e desmagnetizado, enquanto a magnetização de saturação é de $46,23 \times 10^{-3}$ emu.

Figura 57 – Curva de histerese para a amostra Si@Fe30



Fonte: o autor.

As curvas de histerese asseguram que a deposição de Fe no SiO₂, bem como a deposição de filmes finos de Fe gera materiais com características magnéticas interessantes para aplicações na atuação magnética, exigindo campos não muito elevados para magnetização e desmagnetização e baixa perda de energia – algo inferido pela baixa área no laço de histerese.

A deposição de NPs e MPs em um substrato na forma de pó mostrou-se eficaz, revelando uma boa uniformidade em termos de distribuição e variabilidade. A baixa dosagem e o invólucro de PDMS pode ser entendida como uma alternativa à baixa biocompatibilidade do Fe. Como alternativa, os filmes finos de Fe também demonstraram uma rota para prover a atuação magnética desejada em compósitos baseados em elastômeros.

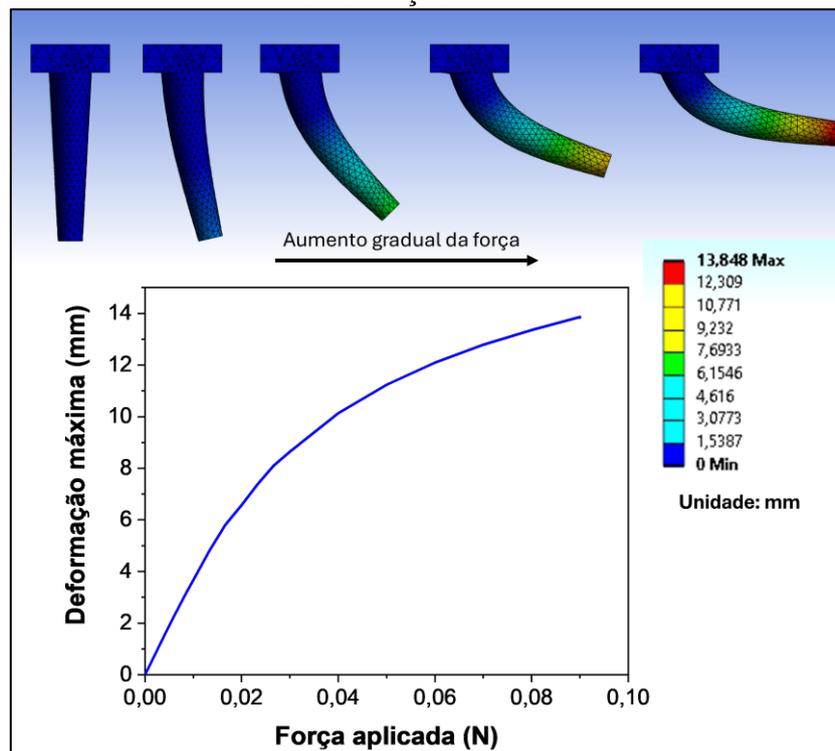
4.14 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

As simulações mecânicas são valiosas para realizar ensaios de geometrias complexas que, em condições experimentais, exigiriam configurações customizadas,

especialmente em aplicações de robótica mole [140]. Nesse contexto, as simulações computacionais puderam demonstrar a funcionalidade e a flexibilidade dos cílios frente a aplicação de carregamentos, bem como a quantidade de força necessária nas deformações dos cílios, que em contrapartida serão atuados por meio de magnetismo. Na análise de elementos finitos, as cores quentes indicam os maiores valores, enquanto as cores frias indicam os menores valores. Os resultados obtidos para o PDMS na **Figura 41** e para o NiTi na **Figura 43** foram implementados nos modelos dentro da biblioteca do Ansys.

Na **Figura 58**, tem-se a simulação para a flexão do cílio, no qual a carga gradualmente aplicada resultou em uma deformação da estrutura. Em uma carga máxima de 0,09 N, a deformação aproxima-se de 14 mm. A figura também indica que a deformação acontece na parte inferior do cílio – o que na aplicação de uma força atuante, como a aplicação de um campo magnético, também se reflete.

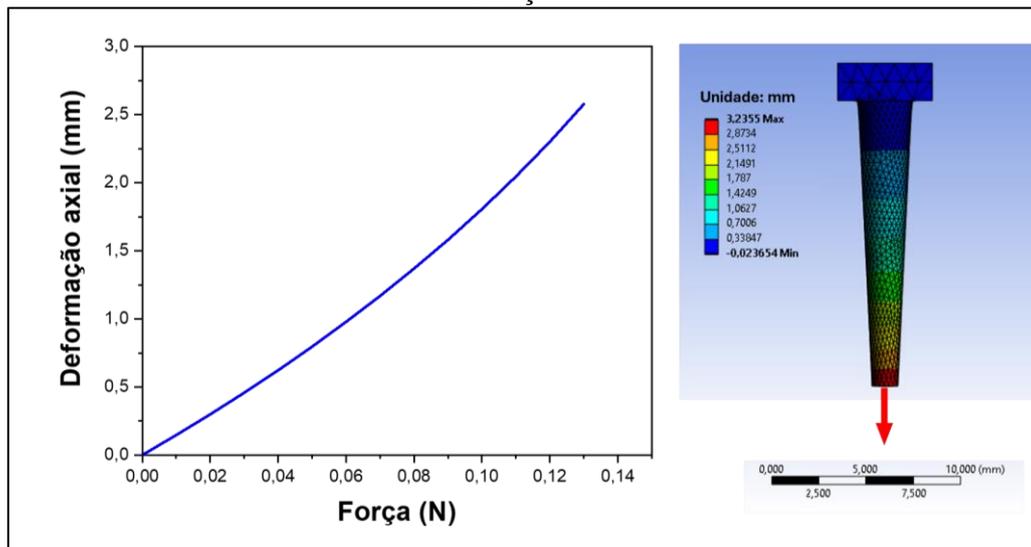
Figura 58 – Simulação de flexão de um cílio, em escala real e gráfico de força vs deformação máxima



Fonte: o autor.

Já a **Figura 59** demonstra a aplicação de uma carga axial no cílio. A deformação em níveis menores exige muito mais carga aplicada. Em uma carga de 0,13 N, a deformação axial do cílio passa de pouco mais de 3 mm.

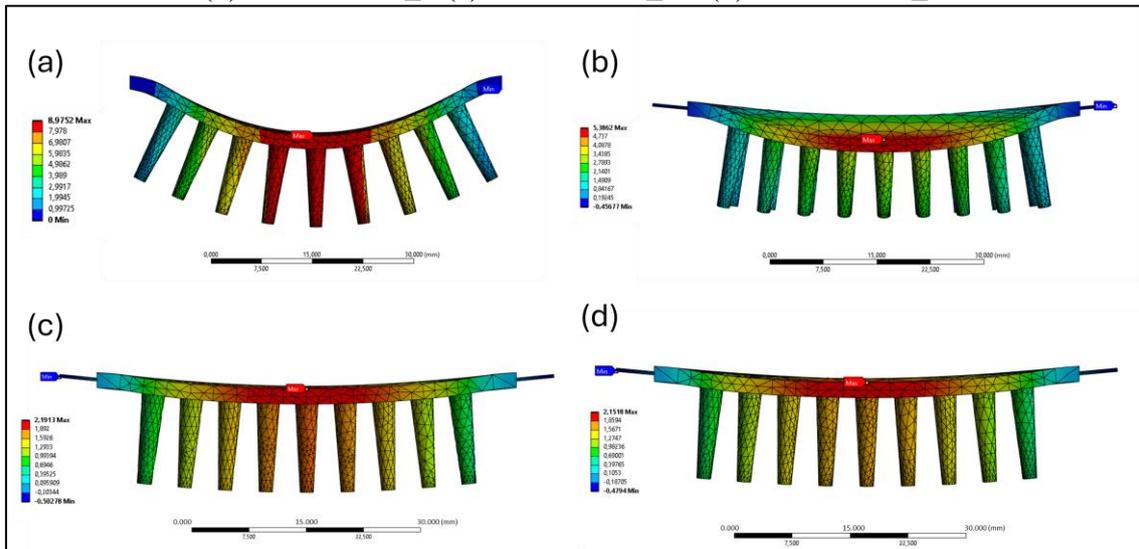
Figura 59 – Simulação de um cílio com carga axial, em escala real e gráfico força vs deformação axial



Fonte: o autor.

As simulações forneceram condições similares às reais, nas quais os cílios são mais suscetíveis a deformações laterais, uma vez que estão engastados na base, do que a cargas axiais. Uma outra forma de avaliar a deformabilidade da estrutura foi aplicar uma força central gradual de 5 N, com ambas as extremidades engastadas e analisar a deformação axial em 4 configurações diferentes. A **Figura 60** ilustra as deflexões resultantes. O reforço de NiTi é capaz de aumentar a rigidez no compósito de forma significativa. A **Figura 60a** mostra o PDMS sem reforço com um deslocamento máximo de 9,2 mm. A **Figura 60b** apresenta o PDMS/NiTi_1, com um deslocamento máximo de 5,2 mm. Na **Figura 60c** PDMS/NiTi_2 e um deslocamento máximo de 2,6 mm. Por fim, a **Figura 60d** exibe o PDMS/NiTi_3 com um deslocamento máximo de 2,4 mm. Entre 2 e 3 fitas longitudinais, há pouca variação na rigidez, indicando que o sistema PDMS/NiTi pode ser otimizado.

Figura 60 – Flexão aplicada à estrutura ciliada, com carga gradual de 5 N: (a) PDMS, (b) PDMS/NiTi_1 (c) PDMS/NiTi_2 e (d) PDMS/NiTi_3



Fonte: o autor.

Em outras palavras, uma pinça ou garra com estruturas do tipo podem ter sua rigidez manipulada de acordo com a necessidade, uma vez que esforços maiores são necessários para efetuar uma movimentação. Outra propriedade interessante observada nas simulações é o aumento da estabilidade da estrutura, uma vez que o PDMS/NiTi_1 apresenta deformações nas extremidades muito mais acentuadas.

4.15 CONCLUSÕES PARCIAIS

Ao término deste trabalho, se fazem algumas considerações. Inicialmente, foram delimitadas as condições para a execução do trabalho e os materiais elencados para uso nas aplicações especificadas. O PDMS, por ser um elastômero com alta flexibilidade é um material apropriado em aplicações no campo da robótica mole; o NiTi, por sua atuação térmica é um material interessante para controle de rigidez e forma; as partículas e os filmes de Fe, por sua vez, são capazes de gerar deformações em estruturas ciliadas devido ao seu ferromagnetismo – fato que proporciona mobilidade aumentada.

As caracterizações físico-químicas forneceram a base para a comprovação de algumas das hipóteses levantadas ao longo do trabalho – como a eficácia da deposição das NPs em substrato de pó no sistema apresentado, comprovada por FRX, MEV e EDS. As análises de FTIR, DSC, TGA e ensaios de tração puderam fornecer fundamentos para justificar o uso do PDMS nas aplicações supracitadas, uma vez que o material possui

estabilidade química e térmica, requeridos em aplicações de tal âmbito e flexibilidade relativamente alta. Similarmente, o NiTi teve sua verificação por intermédio de ensaios de tração, aplicação de fontes térmicas, perfilometria óptica, DRX e DSC – o que pode evidenciar a existência das duas fases em diferentes temperaturas. A molhabilidade limitada do compósito, uma propriedade interessante para aplicações em interações com líquidos, proporciona uso das estruturas em ambientes úmidos, como em meios biológicos. A caracterização da interface PDMS/NiTi, como intuito de estimar as forças de adesão presentes, foi feita via ensaios de *pullout*, que forneceram a tensão de cisalhamento máxima experimentada nesses compósitos. Notou-se que o NiTi após o recozimento, mostrou-se superior ao NiTi virgem.

Capítulo 5

Considerações Finais

Com a finalização deste estudo, o presente capítulo visa realizar uma sumarização dos conteúdos abordados na presente tese, relacionando a metodologia adotada e os resultados encontrados com os objetivos visados inicialmente. Além de traçar um panorama geral, o capítulo permeia o estado-da-arte e sugere futuros estudos a serem empregados no campo.

Em suma, os objetivos – geral e específicos – estipulados no Capítulo I foram atingidos com êxito. A revisão da literatura forneceu o embasamento teórico necessário para a condução do estudo, direcionando-o para o campo da robótica/biomimética, impactando diretamente nos demais objetivos, como a escolha dos materiais. A caracterização físico-química e mecânica forneceu o suporte na comprovação de hipóteses levantadas. O NiTi pôde ter sua memória de forma controlada através de tratamento térmico e sua incorporação à matriz de PDMS mostrou-se eficaz, especialmente em sintonizar a rigidez do compósito. Por fim, a deposição em substratos na forma de pó para geração de NPs e MPs com características magnéticas via *magnetron sputtering* resultou em um aditivo propício para incorporação em cílios artificiais.

O uso de Fe na forma de material particulado como aditivo a materiais flexíveis já foi explorado em alguns trabalhos na literatura, que inclusive foram citados ao longo desta tese. Entretanto, a sintetização de NPs e MPs através da técnica de *magnetron sputtering* é uma novidade. O pioneirismo nesse avanço pode ser ainda mais bem sintonizado, com controle nos tamanhos de partícula e na quantidade em relação a um determinado material hospedeiro, que aqui foi o quartzo. A deposição física em substratos particulados é um campo ainda pouco explorado, mas o vislumbre que a técnica proporcionou neste trabalho é significativo para o avanço de novos materiais. Além de possibilitar a deposição de uma ampla variedade de aditivos, essa técnica se destaca por ser ambientalmente sustentável, reforçando sua relevância no contexto atual de busca por métodos mais ecológicos na ciência de materiais.

O controle de rigidez realizado com reforços metálicos em materiais elastoméricos já foi vastamente explorado. Entretanto, a simulação por método dos elementos finitos permite a configuração de diversas estruturas, contendo reforços de geometrias variáveis e matrizes complexas, algo bastante comum na robótica mole e demais áreas correlatas. Estruturas costuradas contendo a liga NiTi em aplicações têxteis – para ganho mecânico ou até mesmo para uniformes usados por combatentes a incêndios vem ganhando espaço. Devido a alta complexidade dessas estruturas, faz-se interessante sua investigação por métodos computacionais que possam reduzir custos com prototipagens. A atuação térmica, via corrente elétrica, também pode ser interessante no sentido de reabilitação, com a integração em sistemas que possam servir de auxílio na movimentação de pessoas com dificuldades motoras.

A viabilidade de compósitos com controle magnético pode ser interessante em interfaces humanas, como no auxílio de carregamento de fármacos, ou no auxílio em cirurgias de alta complexidade. Cílios ou pernas artificiais podem superar obstáculos e se locomover em condições severas. Nesses contextos, o PDMS serve como um invólucro protetivo contra a corrosão da liga NiTi e até mesmo das NPs de Fe. Além disso, no caso do uso de correntes elétricas, seu isolamento elétrico e térmico permite que a troca térmica não aconteça diretamente com o organismo em questão.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Dentro do amplo contexto que este trabalho vislumbrou, puderam ser observadas inúmeras oportunidades de estudos futuros, tanto dentro do campo da robótica mole, quanto da engenharia de superfícies, da biomedicina, da microfluídica, do desenvolvimento de novos nanocompósitos, entre outros.

- Aprimoração dos moldes para a confecção de estruturas complexas, como as ciliadas e com pilares atuantes, incluindo com relações L/S variadas e configurações diferentes.
- Uso da tecnologia de *magnetron sputtering* para decorar outros substratos na forma de pó, como agentes bactericidas, materiais com propriedades fotocatalíticas, fotorresponsivas e bioativas e sua inclusão em dispositivos vestíveis ou tecnologia háptica. Revestimento de pós magnéticos, visando o uso em aplicações biológicas.

- Miniaturização das estruturas ciliadas para aplicações em áreas que exijam dimensões menores e maximização para escalas maiores, com atuação magnética e auxiliada por estruturas de NiTi.
- Uso de NiTi nos cílios, promovendo esforços maiores e controlados por temperatura.
- Uso de redes auxéticas de NiTi no projeto de robôs moles em associação com materiais flexíveis como o PDMS, obtendo deformações não convencionais frente a carregamentos.
- Modificações na superfície das estruturas, visando controle de molhabilidade, rugosidade e outras propriedades, a fim de sintonizar com as mais diversas interfaces.
- Sintonização de propriedades magnéticas, como a anisotropia, coercividade e magnetização de saturação, além de testes com outros tipos de materiais magnéticos incorporados ao PDMS.
- Aplicação das estruturas ciliadas em aplicações como transporte de fluidos, microfluídica, sistemas de liberação de fármacos, biossensores, locomoção de cargas, purificação e filtragem da água, limpeza de superfícies, controle biológico e celular, entre outras.

Referências Bibliográficas

- [1] Besse N, Rosset S, Zarate JJ, Shea H. Flexible Active Skin: Large Reconfigurable Arrays of Individually Addressed Shape Memory Polymer Actuators. *Adv Mater Technol* 2017;2. <https://doi.org/10.1002/admt.201700102>.
- [2] Xia Y, Wu Y, Yu T, Xue S, Guo M, Li J, et al. Multifunctional Glycerol-Water Hydrogel for Biomimetic Human Skin with Resistance Memory Function. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:21117 – 21125. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05554>.
- [3] Mitchell SK, Martin T, Keplinger C. A Pocket-Sized Ten-Channel High Voltage Power Supply for Soft Electrostatic Actuators. *Adv Mater Technol* 2022;7. <https://doi.org/10.1002/admt.202101469>.
- [4] Zeng H, Wani OM, Wasylczyk P, Priimagi A. Light-Driven, Caterpillar-Inspired Miniature Inching Robot. *Macromol Rapid Commun* 2018;39. <https://doi.org/10.1002/marc.201700224>.
- [5] Aguzzi J, Costa C, Calisti M, Funari V, Stefanni S, Danovaro R, et al. Research trends and future perspectives in marine biomimicking robotics. *Sensors* 2021;21. <https://doi.org/10.3390/s21113778>.
- [6] Ryu J, Mohammadifar M, Tahernia M, Chun H, Gao Y, Choi S. Paper Robotics: Self-Folding, Gripping, and Locomotion. *Adv Mater Technol* 2020;5. <https://doi.org/10.1002/admt.201901054>.
- [7] Fang B, Xia Z, Sun F, Yang Y, Liu H, Fang C. Soft Magnetic Fingertip With Particle Jamming Structure for Tactile Perception and Grasping. *IEEE Trans Ind Electron* 2022:1–10. <https://doi.org/10.1109/TIE.2022.3201305>.
- [8] Thalman C, Artemiadis P. A review of soft wearable robots that provide active assistance: Trends, common actuation methods, fabrication, and applications. *Wearable Technol* 2020;1:1–27. <https://doi.org/10.1017/wtc.2020.4>.
- [9] Zuo Z, He X, Wang H, Shao Z, Liu J, Zhang Q, et al. A Nitinol-Embedded Wearable Soft Robotic Gripper for Deep-Sea Manipulation: A Wearable Device for Deep-Sea Delicate Operation. *IEEE Robot Autom Mag* 2024;31:96–107. <https://doi.org/10.1109/MRA.2024.3351477>.
- [10] Zhang J, Liu M, Pearce G, Yu Y, Sha Z, Zhou Y, et al. Strain stiffening and positive piezoconductive effect of liquid metal/elastomer soft composites. *Compos Sci Technol* 2021;201. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108497>.
- [11] Hoang TT, Phan PT, Thai MT, Lovell NH, Do TN. Bio-Inspired Conformable and Helical Soft Fabric Gripper with Variable Stiffness and Touch Sensing. *Adv Mater Technol* 2020;5. <https://doi.org/10.1002/admt.202000724>.
- [12] Schmitt F, Piccin O, Barbé L, Bayle B. Soft robots manufacturing: A review. *Front Robot AI* 2018;5. <https://doi.org/10.3389/frobt.2018.00084>.
- [13] Cho KJ, Koh JS, Kim S, Chu WS, Hong Y, Ahn SH. Review of manufacturing

- processes for soft biomimetic robots. *Int J Precis Eng Manuf* 2009;10:171–81. <https://doi.org/10.1007/s12541-009-0064-6>.
- [14] Banerjee H, Tse ZTH, Ren H. Soft robotics with compliance and adaptation for biomedical applications and forthcoming challenges. *Int J Robot Autom* 2018;33:69–80. <https://doi.org/10.2316/Journal.206.2018.1.206-4981>.
- [15] Trivedi D, Rahn CD, Kier WM, Walker ID. Soft robotics: Biological inspiration, state of the art, and future research. *Appl Bionics Biomech* 2008;5:99–117. <https://doi.org/10.1080/11762320802557865>.
- [16] Rahman A, Al-Jumaily A. Design and development of a bilateral therapeutic hand device for stroke rehabilitation. *Int J Adv Robot Syst* 2013;10:1–12. <https://doi.org/10.5772/56809>.
- [17] Norton RL. *Cinemática e dinâmica dos mecanismos*. 1st ed. 2010.
- [18] Nguyen CT, Phung H, Nguyen TD, Jung H, Choi HR. Multiple-degrees-of-freedom dielectric elastomer actuators for soft printable hexapod robot. *Sensors Actuators, A Phys* 2017;267:505–16. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.010>.
- [19] Laschi C, Cianchetti M, Mazzolai B, Margheri L, Follador M, Dario P. Soft robot arm inspired by the octopus. *Adv Robot* 2012;26:709–27. <https://doi.org/10.1163/156855312X626343>.
- [20] Majidi C. Soft-Matter Engineering for Soft Robotics. *Adv Mater Technol* 2019;4:1–13. <https://doi.org/10.1002/admt.201800477>.
- [21] Cianchetti M, Laschi C, Menciassi A, Dario P. Biomedical applications of soft robotics. *Nat Rev Mater* 2018;3:143–53. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0022-y>.
- [22] Tolley MT, Shepherd RF, Mosadegh B, Galloway KC, Wehner M, Karpelson M, et al. A Resilient, Untethered Soft Robot. *Soft Robot* 2014;1:213–23. <https://doi.org/10.1089/soro.2014.0008>.
- [23] Rich SI, Wood RJ, Majidi C. Untethered soft robotics. *Nat Electron* 2018;1:102–12. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0024-1>.
- [24] Mansourizadeh K, Golahmadi A, Paoletti IM, Anishchenko M. Design of a passive mechanical system actuated by the nitinol helical springs for shading and sustainable development purposes of the buildings☆. *Build Environ* 2021;187:107385. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.107385>.
- [25] dos Santos EG, Richter H. Design and analysis of novel actuation mechanism with controllable stiffness. *Actuators* 2019;8. <https://doi.org/10.3390/act8010012>.
- [26] Mirvakili SM, Hunter IW. *Artificial Muscles : Mechanisms , Applications , and Challenges* 2017;1704407:1–28. <https://doi.org/10.1002/adma.201704407>.
- [27] Daly CH, Odland GF. Age-related changes in the mechanical properties of human skin. *J Invest Dermatol* 1979;73:84–7. <https://doi.org/10.1111/1523-1747.ep12532770>.
- [28] Cui J, Xu R, Dong W, Kaneko T, Chen M, Shi D. Skin-Inspired Patterned Hydrogel with Strain-Stiffening Capability for Strain Sensors. *ACS Appl Mater*

- Interfaces 2023;15:48736–43. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c12127>.
- [29] Zrinscak D, Lorenzon L, Maselli M, Cianchetti M. Soft robotics for physical simulators, artificial organs and implantable assistive devices. *Prog Biomed Eng* 2023;5:0–39. <https://doi.org/10.1088/2516-1091/acb57a>.
- [30] Park SJ, Park CH. Suit-type Wearable Robot Powered by Shape-memory-alloy-based Fabric Muscle. *Sci Rep* 2019;1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45722-x>.
- [31] Liu Y, Shukla D, Newman H, Zhu Y. Progress in Biomedical Engineering Soft wearable sensors for monitoring symptoms of COVID-19 and other respiratory diseases : a review *Progress in Biomedical Engineering Soft wearable sensors for monitoring symptoms of COVID-19 and other respiratory disea* n.d.
- [32] Wang Y, Gregory C, Minor MA, Al WET. Improving Mechanical Properties of Molded Silicone Rubber for Soft Robotics Through Fabric Compositing 2018;00:1–19. <https://doi.org/10.1089/soro.2017.0035>.
- [33] Dodiuk H, Goodman SH. *Handbook of Thermoset Plastics*. 2013. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09694-1>.
- [34] Huang Z, Guan R, Shanmugam M, Bennett EL, Robertson CM, Brookfield A, et al. Oxidative Cleavage of Alkenes by O₂ with a Non-Heme Manganese Catalyst. *J Am Chem Soc* 2021;143:10005–13. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05757>.
- [35] Shit SC, Shah P. A review on silicone rubber. *Natl Acad Sci Lett* 2013;36:355–65. <https://doi.org/10.1007/s40009-013-0150-2>.
- [36] Buyl F de. Silicone sealants and structural adhesives. *Int J Adhes Adhes* 2001;21:411–22. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(01\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(01)00018-5).
- [37] Souza A, Sousa P, Castanheira EMS, Lima R. Properties and Applications of PDMS for Biomedical Engineering : A Review 2022.
- [38] Zaman Q, Zia KM, Zuber M, Mabkhot YN, Almalki F, Hadda T Ben. A comprehensive review on synthesis, characterization, and applications of polydimethylsiloxane and copolymers. *Int J Plast Technol* 2019;23:261–82. <https://doi.org/10.1007/s12588-019-09259-y>.
- [39] Pratt J. Technical note RTV silicone insoles 1984:54–5.
- [40] Kulcu DG, Yavuzer G, Sarmer S, Ergin S. Immediate effects of silicone insoles on gait pattern in patients with flexible flatfoot. *Foot Ankle Int* 2007;28:1053–6. <https://doi.org/10.3113/FAI.2007.1053>.
- [41] Liu L, Kuffel K, Scott DK, Constantinescu G, Chung HJ, Rieger J. Silicone-based adhesives for long-term skin application: Cleaning protocols and their effect on peel strength. *Biomed Phys Eng Express* 2018;4. <https://doi.org/10.1088/2057-1976/aa91fb>.
- [42] Sun Y, Song YS, Paik J. Characterization of Silicone Rubber Based Soft Pneumatic Actuators 2013:4446–53.
- [43] Kim S, Laschi C, Trimmer B. Soft robotics : a bioinspired evolution in robotics. *Trends Biotechnol* 2013;31:287–94. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.03.002>.

- [44] Mohd J, Leary M, Subic A, Gibson MA. A review of shape memory alloy research , applications and opportunities. *Mater Des* 2014;56:1078–113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>.
- [45] Shaw JA, Churchill CB, Iadicola MA. Tips and tricks for characterizing shape memory alloy wire: Part 1-differential scanning calorimetry and basic phenomena. *Exp Tech* 2008;32:55–62. <https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.2008.00410.x>.
- [46] Wadood A. Brief overview on nitinol as biomaterial. *Adv Mater Sci Eng* 2016;2016. <https://doi.org/10.1155/2016/4173138>.
- [47] Duerig T. The metallurgy of Nitinol as it pertains to medical devices. Elsevier Inc.; 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812456-7.00025-1>.
- [48] Drexel MJ, Selvaduray GS, Peltan AR. The effects of cold work and heat treatment on the properties of nitinol wire. *SMST-2006 - Proc Int Conf Shape Mem Superelastic Technol* 2008:447–54. <https://doi.org/10.1361/cp2006smst447>.
- [49] Sreekumar M, Nagarajan T, Singaperumal M, Zoppi M, Molfino R. Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots. *Ind Rob* 2007;34:285–94. <https://doi.org/10.1108/01439910710749609>.
- [50] Sivaperuman Kalairaj M, Banerjee H, Lim CM, Chen PY, Ren H. Hydrogel-matrix encapsulated Nitinol actuation with self-cooling mechanism. *RSC Adv* 2019;9:34244–55. <https://doi.org/10.1039/c9ra05360c>.
- [51] Zhalmuratova D, Chung H-J. Reinforced Gels and Elastomers for Biomedical and Soft Robotics Applications. *ACS Appl Polym Mater* 2020;2:1073–91. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01078>.
- [52] Song S, Lee H, Lee J, Lee J, Cho M, Ahn S. Design and analysis of a smart soft composite structure for various modes of actuation. *Compos Part B* 2016;95:155–65. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.087>.
- [53] Gomes da Silva GT, Nobre Dantas Grassi E, de Amorim WF, de Araújo CJ. Pull-out resistance of shape memory alloy nickel-titanium ribbons embedded in silicone matrix for development of flexible composites. *J Intell Mater Syst Struct* 2021;32:430–41. <https://doi.org/10.1177/1045389X20957106>.
- [54] Smith NA, Antoun GG, Ellis AB, Crone WC. Improved adhesion between nickel – titanium shape memory alloy and a polymer matrix via silane coupling agents 2004;35:1307–12. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.03.025>.
- [55] Rey T, Razan F, Robin E, Faure S, Cam J Le, Chagnon G, et al. Mechanical characterization and comparison of different NiTi / silicone rubber interfaces. *Int J Adhes Adhes* 2014;48:67–74. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.028>.
- [56] Khatiboleslam S, Hassanzadeh N, Bagheri R. Improved adhesion of NiTi wire to silicone matrix for smart composite medical applications. *Mater Des* 2009;30:3667–72. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.02.016>.
- [57] Gapeeva A, Vogtmann J, Zeller-Plumhoff B, Beckmann F, Gurka M, Carstensen J, et al. Electrochemical Surface Structuring for Strong SMA Wire-Polymer Interface Adhesion. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:21924–35.

- <https://doi.org/10.1021/acsami.1c00807>.
- [58] Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, Hilali M, Rafik M, Elharfi A. Polymer composite materials: A comprehensive review. *Compos Struct* 2021;262:0–3. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- [59] Kopylov VM, Kostyleva EI, Kostylev IM, Koviazin A V. Silica fillers for silicone rubber. *Int Polym Sci Technol* 2011;38:35–47. <https://doi.org/10.1177/0307174x1103800408>.
- [60] Lu H, Zhang M, Yang Y, Huang Q, Fukuda T, Wang Z, et al. A bioinspired multilegged soft millirobot that functions in both dry and wet conditions. *Nat Commun* 2018;9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06491-9>.
- [61] Al-Harbi LM, Darwish MSA, Khowdiary MM, Stibor I. Controlled preparation of thermally stable Fe-poly(dimethylsiloxane) composite by magnetic induction heating. *Polymers (Basel)* 2018;10. <https://doi.org/10.3390/polym10050507>.
- [62] Wang H, Zhu Z, Jin H, Wei R, Bi L, Zhang W. Magnetic soft robots: Design, actuation, and function. *J Alloys Compd* 2022;922:166219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166219>.
- [63] Lu L, Sim J, Zhao RR. Mechanics of hard-magnetic soft materials: A review. *Mech Mater* 2024;189. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2023.104874>.
- [64] Miao J, Sun S. Design, actuation, and functionalization of untethered soft magnetic robots with life-like motions: A review. *J Magn Magn Mater* 2023;586:171160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171160>.
- [65] Rasaili P, Sharma NK, Bhattarai A. Comparison of Ferromagnetic Materials: Past Work, Recent Trends, and Applications. *Condens Matter* 2022;7:1–20. <https://doi.org/10.3390/condmat7010012>.
- [66] Keifer G, Effenberger F. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. vol. 6. 1967.
- [67] Chapman B. *Glow Discharge Processes*. 1980.
- [68] Schmid GHS, Eisenmenger-Sittner C. A method for uniformly coating powdery substrates by magnetron sputtering. *Surf Coatings Technol* 2013;236:353–60. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.012>.
- [69] Wasa K, Kitabatake M, Adachi H. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. vol. 95. 1997. [https://doi.org/10.1016/s0026-0576\(97\)81517-6](https://doi.org/10.1016/s0026-0576(97)81517-6).
- [70] Asanithi P, Chaiyakun S, Limsuwan P. Growth of silver nanoparticles by DC magnetron sputtering. *J Nanomater* 2012;2012. <https://doi.org/10.1155/2012/963609>.
- [71] Priedeman JL, Thompson GB. Conformal coating of powders by magnetron sputtering. *Surf Coatings Technol* 2022;436:128242. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128242>.
- [72] Speidel A, Wadge MD, Gargalis L, Cooper TP, Reynolds W, Grant D, et al. The interaction of volatile metal coatings during the laser powder bed fusion of copper. *J Mater Process Technol* 2022;299:117332. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117332>.

- [73] Aria M, Cuccurullo C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *J Informetr* 2017;11:959–75. <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007>.
- [74] Moral-muñoz JA, Herrera-viedma E, Santisteban-espejo A, Cobo MJ, Herrera-viedma E, Santisteban-espejo A, et al. Software tools for conducting bibliometric analysis in science : An up- to-date review 2020:1–20.
- [75] Shah D, Yang B, Kriegman S, Levin M, Bongard J, Kramer-Bottiglio R. Shape Changing Robots: Bioinspiration, Simulation, and Physical Realization. *Adv Mater* 2021;33. <https://doi.org/10.1002/adma.202002882>.
- [76] Shang H, Le X, Si M, Wu S, Peng Y, Shan F, et al. Biomimetic organohydrogel actuator with high response speed and synergistic fluorescent variation. *Chem Eng J* 2022;429. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132290>.
- [77] Hoang TT, Quek JJS, Thai MT, Phan PT, Lovell NH, Do TN. Soft robotic fabric gripper with gecko adhesion and variable stiffness. *Sensors Actuators, A Phys* 2021;323. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112673>.
- [78] Wiersinga P, Sleavin A, Boom B, Masmeyer T, Flint S, Habtour E. Hybrid Compliant Musculoskeletal System for Fast Actuation in Robots. *Micromachines* 2022;13. <https://doi.org/10.3390/mi13101783>.
- [79] Barpuzary D, Ham H, Park D, Kim K, Park MJ. Smart Bioinspired Actuators: Crawling, Linear, and Bending Motions through a Multilayer Design. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:50381 – 50391. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c15573>.
- [80] Olsen ZJ, Kim KJ, Oh I-K. Developing next generation ionic polymer–metal composite materials: perspectives for enabling robotics and biomimetics. *Polym Int* 2021;70:7 – 9. <https://doi.org/10.1002/pi.6128>.
- [81] Gao Y, Wei F, Chao Y, Yao L. Bioinspired soft microrobots actuated by magnetic field. *Biomed Microdevices* 2021;23. <https://doi.org/10.1007/s10544-021-00590-z>.
- [82] Chang C, Zhao L, Song Z, Zhou Y, Yu S. Transparent Soft Electrothermal Actuators with Integrated Cu Nanowire Heater for Soft Robotics. *Macromol Mater Eng* 2022;307. <https://doi.org/10.1002/mame.202100638>.
- [83] Wu S, Baker GL, Yin J, Zhu Y. Fast Thermal Actuators for Soft Robotics. *Soft Robot* 2021;0:1–9. <https://doi.org/10.1089/soro.2021.0080>.
- [84] Lin D, Yang F, Gong D, Lin Z, Li R, Qian W, et al. Magnetoactive Soft Drivers with Radial-Chain Iron Microparticles. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:34935 – 34941. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08525>.
- [85] Joyee EB, Szmelter A, Eddington D, Pan Y. 3D Printed Biomimetic Soft Robot with Multimodal Locomotion and Multifunctionality. *Soft Robot* 2022;9:1–13. <https://doi.org/10.1089/soro.2020.0004>.
- [86] Zhang S, Ke X, Jiang Q, Ding H, Wu Z. Programmable and reprocessable multifunctional elastomeric sheets for soft origami robots. *Sci Robot* 2021;6. <https://doi.org/10.1126/SCIROBOTICS.ABD6107>.

- [87] Xu L, Xue F, Zheng H, Ji Q, Qiu C, Chen Z, et al. An insect larvae inspired MXene-based jumping actuator with controllable motion powered by light. *Nano Energy* 2022;103. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107848>.
- [88] Li C, Xue Y, Han M, Palmer LC, Rogers JA, Huang Y, et al. Synergistic photoactuation of bilayered spiropyran hydrogels for predictable origami-like shape change. *Matter* 2021;4:1377 – 1390. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.016>.
- [89] Saifi A, Negi C, Kumar K. Visible light responsive soft actuator based on functional anthracene dye. *Eur Polym J* 2022;171. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111176>.
- [90] Su M, Guan Y, Huang D, Zhu H. Modeling and analysis of a passively adaptive soft gripper with the bio-inspired compliant mechanism. *Bioinspiration and Biomimetics* 2021;16. <https://doi.org/10.1088/1748-3190/ac07f7>.
- [91] Niu H, Feng R, Xie Y, Jiang B, Sheng Y, Yu Y, et al. MagWorm: A Biomimetic Magnet Embedded Worm-Like Soft Robot. *Soft Robot* 2021;8:507 – 518. <https://doi.org/10.1089/soro.2019.0167>.
- [92] Dai K, Zhu Z, Jin H, Ma X, Duan W, Wang J, et al. Bionic Soft Multimodal Actuators for Fast, Large Deformation under Ultralow Magnetic Conditions. *Adv Mater Interfaces* 2022;9. <https://doi.org/10.1002/admi.202200351>.
- [93] Zhang J, Wang Y, Deng H, Zhao C, Zhang Y, Liang H, et al. Bio-Inspired Bianisotropic Magneto-Sensitive Elastomers with Excellent Multimodal Transformation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2022;14:20101 – 20112. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03533>.
- [94] Wang Y, Guo Q, Su G, Cao J, Liu J, Zhang X. Hierarchically Structured Self-Healing Actuators with Superfast Light- and Magnetic-Response. *Adv Funct Mater* 2019;29. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906198>.
- [95] Chen S, Xie J, Liu J, Huang X, Wang C. Transparent, highly-stretchable, adhesive, and ionic conductive composite hydrogel for biomimetic skin. *J Mater Sci* 2021;56:2725 – 2737. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05382-z>.
- [96] Zheng L, Li H, Huang W, Lai X, Zeng X. Light Stimuli-Responsive Superhydrophobic Films for Electric Switches and Water-Droplet Manipulation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:36621 – 36631. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c10482>.
- [97] Zhang P, Li Q, Xiao Y, Yang C. Biomimetic Hydrophilic Islands for Integrating Elastomers and Hydrogels of Regulable Curved Profiles. *ACS Appl Electron Mater* 2021;3. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00830>.
- [98] Mahkam N, Özcan O. Gait and locomotion analysis of a soft-hybrid multi-legged modular miniature robot. *Bioinspiration and Biomimetics* 2021;16. <https://doi.org/10.1088/1748-3190/ac245e>.
- [99] Miao J, Sun S, Zhang T, Li G, Ren H, Shen Y. Natural Cilia and Pine Needles Combinedly Inspired Asymmetric Pillar Actuators for All-Space Liquid Transport and Self-Regulated Robotic Locomotion. *ACS Appl Mater Interfaces* 2022. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c12434>.

- [100] Higuera-Ruiz DR, Feigenbaum HP, Shafer MW. Material-based modeling of cavatappi artificial muscles. *Smart Mater Struct* 2022;31. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aca264>.
- [101] Li Y, Yu H, Yu K, Guo X, Wang X. Reconfigurable Three-Dimensional Mesostuctures of Spatially Programmed Liquid Crystal Elastomers and Their Ferromagnetic Composites. *Adv Funct Mater* 2021;31. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100338>.
- [102] Xiao P, Zhou W, Liang Y, Kuo S-W, Yang Q, Chen T. Biomimetic Skins Enable Strain-Perception-Strengthening Soft Morphing. *Adv Funct Mater* 2022;32. <https://doi.org/10.1002/adfm.202201812>.
- [103] Osmani B, Gerganova G, Müller B. Biomimetic nanostructures for the silicone-biosystem interface: Tuning oxygen-plasma treatments of polydimethylsiloxane. *Eur J Nanomedicine* 2017;9:69 – 77. <https://doi.org/10.1515/ejnm-2017-0002>.
- [104] Osmani B, Deyhle H, Töpfer T, Pfohl T, Müller B. Gold Layers on Elastomers near the Critical Stress Regime. *Adv Mater Technol* 2017;2. <https://doi.org/10.1002/admt.201700105>.
- [105] Mazaltarim AJ, Taylor JM, Konda A, Stoller MA, Morin SA. Mechanically Induced Hydrophobic Recovery of Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) for the Generation of Surfaces with Patterned Wettability. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:33452 – 33457. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10454>.
- [106] Kim MS, Lee HS, Cho Y, Heo JK, Quan YJ, Lee SW, et al. Surface Nanopatterned Shape Memory Alloy (SMA)-Based Photosensitive Artificial Muscle. *Adv Opt Mater* 2022;10. <https://doi.org/10.1002/adom.202102024>.
- [107] ASTM Designation: F2516-18. Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials 2018:1–8. <https://doi.org/10.1520/F2516-18.2>.
- [108] Astm. D412-98a: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic rubbers and thermoplastic elastomers - Tension. *Annu B ASTM Stand* 1998:1–14. <https://doi.org/10.1520/D0412-16E01.2>.
- [109] Lee J, Kim J, Kim H, Bae YM, Lee KH, Cho HJ. Effect of thermal treatment on the chemical resistance of polydimethylsiloxane for microfluidic devices. *J Micromechanics Microengineering* 2013;23. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/3/035007>.
- [110] Chen C, Bu X, Feng Q, Li D. Cellulose nanofiber/carbon nanotube conductive nano-network as a reinforcement template for polydimethylsiloxane nanocomposite. *Polymers (Basel)* 2018;10:4–13. <https://doi.org/10.3390/polym10091000>.
- [111] Wang L, Lu K, Ma R. Effects of different polymer precursors on the characteristics of SiOC bulk ceramics. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2019;125:1–13. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2680-z>.
- [112] ALMEIDA BC de, ELIAS CN. Influence of heat treatment on color and flexibility of nickel-titanium endodontic instruments. *RGO - Rev Gaúcha Odontol* 2020;68:1–6. <https://doi.org/10.1590/1981-86372020000443683>.
- [113] Sullivan SJL, Dreher ML, Zheng J, Chen L, Madamba D, Miyashiro K, et al.

- Effects of Oxide Layer Composition and Radial Compression on Nickel Release in Nitinol Stents. *Shape Mem Superelasticity* 2015;1:319–27. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0028-x>.
- [114] Abidi IH, Cagang AA, Tyagi A, Riaz MA, Wu R, Sun Q, et al. Oxidized nitinol substrate for interference enhanced Raman scattering of monolayer graphene. *RSC Adv* 2016;6:7093–100. <https://doi.org/10.1039/c5ra24842f>.
- [115] Kim MS, Heo JK, Rodrigue H, Lee HT, Pané S, Han MW, et al. Shape Memory Alloy (SMA) Actuators: The Role of Material, Form, and Scaling Effects. *Adv Mater* 2023;35:1–22. <https://doi.org/10.1002/adma.202208517>.
- [116] Kim S, Gu S, Kim J. Variable Shape and Stiffness Feedback System for VR Gloves Using SMA Textile Actuator. *Fibers Polym* 2022;23:836 – 842. <https://doi.org/10.1007/s12221-022-3349-3>.
- [117] Dauksher R, Patterson Z, Majidi C. Characterization and Analysis of a Flexural Shape Memory Alloy Actuator. *ACTUATORS* 2021;10. <https://doi.org/10.3390/act10080202>.
- [118] Mestre O, Riofrio J, Shin M. Characterization of Nitinol as a Servo-Biomimetic for Facial Muscles. Vol. 14 *Emerg. Technol. Eng. Manag. Safety, Ethics, Soc. Educ. Mater. Genet. to Struct.*, American Society of Mechanical Engineers; 2014, p. 1–7. <https://doi.org/10.1115/IMECE2014-37684>.
- [119] Allen EA, Taylor LD, Swensen JP. Smart material composites for discrete stiffness materials. *Smart Mater Struct* 2019;28. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab1ec9>.
- [120] Sethy NK, Arif Z, Mishra PK, Kumar P. Synthesis of SiO₂ nanoparticle from bamboo leaf and its incorporation in PDMS membrane to enhance its separation properties. *J Polym Eng* 2019;39:679–87. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0120>.
- [121] Liu J, Wu S, Zou M, Zheng X, Cai Z. Surface modification of silica and its compounding with polydimethylsiloxane matrix: Interaction of modified silica filler with PDMS. *Iran Polym J (English Ed)* 2012;21:583–9. <https://doi.org/10.1007/s13726-012-0062-x>.
- [122] Ashraf MA, Peng W, Zare Y, Rhee KY. Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites. *Nanoscale Res Lett* 2018;13. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2624-0>.
- [123] Mohammad Sharifi E, Kermanpur A, Karimzadeh F, Esmaili A. Formation of the nanocrystalline structure in an equiatomic NiTi shape-memory alloy by thermomechanical processing. *J Mater Eng Perform* 2014;23:1408–14. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0856-9>.
- [124] Campeol DA, Fontoura CP, Rodrigues MM, Aguzzoli C. Assessment of mechanical and corrosion properties of plasma oxidized medical grade NiTi wire. *Vacuum* 2020;171. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109013>.
- [125] Neuking K, Abu-Zarifa A, Eggeler G. Surface engineering of shape memory alloy/polymer-composites: Improvement of the adhesion between polymers and

- pseudoelastic shape memory alloys. *Mater Sci Eng A* 2008;481–482:606–11. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.118>.
- [126] Paim TC, Wermuth DP, Bertaco I, Zanatelli C, Naasani LIS, Slaviero M, et al. Evaluation of in vitro and in vivo biocompatibility of iron produced by powder metallurgy. *Mater Sci Eng C* 2020;115:111129. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111129>.
- [127] Li Y, Pavanram P, Bühring J, Rütten S, Schröder KU, Zhou J, et al. Physiomimetic biocompatibility evaluation of directly printed degradable porous iron implants using various cell types. *Acta Biomater* 2023;169:589–604. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2023.07.056>.
- [128] Materón EM, Miyazaki CM, Carr O, Joshi N, Picciani PHS, Dalmaschio CJ, et al. Magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review. *Appl Surf Sci Adv* 2021;6. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100163>.
- [129] Andrade AL, Souza DM, Pereira MC, Fabris JD, Domingues RZ. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Cerâmica* 2009;55:420–4. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132009000400013>.
- [130] Glaria A, Soulé S, Hallali N, Ojo WS, Mirjolet M, Fuks G, et al. Silica coated iron nanoparticles: Synthesis, interface control, magnetic and hyperthermia properties. *RSC Adv* 2018;8:32146–56. <https://doi.org/10.1039/c8ra06075d>.
- [131] Ali Z, Andreassen JP, Bandyopadhyay S. Fine-Tuning of Particle Size and Morphology of Silica Coated Iron Oxide Nanoparticles. *Ind Eng Chem Res* 2023;62:4831–9. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03338>.
- [132] Xie J, Hu J, Lin X, Fang L, Wu F, Liao X, et al. Robust and anti-corrosive PDMS/SiO₂ superhydrophobic coatings fabricated on magnesium alloys with different-sized SiO₂ nanoparticles. *Appl Surf Sci* 2018;457:870–80. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.250>.
- [133] Jia L, Sun J, Li X, Zhang X, Chen L, Tian X. Preparation and Anti-frost Performance of PDMS-SiO₂/SS Superhydrophobic Coating. *Coatings* 2020;10:1051. <https://doi.org/10.3390/coatings10111051>.
- [134] Gong X, He S. Highly Durable Superhydrophobic Polydimethylsiloxane/Silica Nanocomposite Surfaces with Good Self-Cleaning Ability. *ACS Omega* 2020;5:4100–8. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03775>.
- [135] Jothi Prakash CG, Prasanth R. Approaches to design a surface with tunable wettability: a review on surface properties. *J Mater Sci* 2021;56:108–35. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05116-1>.
- [136] Padilha Fontoura C, Dotta Maddalozzo AE, Machado Rodrigues M, Barbieri RA, da Silva Crespo J, Figueroa CA, et al. Nitrogen Incorporation into Ta Thin Films Deposited over Ti6Al4V: A Detailed Material and Surface Characterization. *J Mater Eng Perform* 2021;30:4094–102. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05879-x>.
- [137] Zhang X, Guo J, Fu X, Zhang D, Zhao Y. Tailoring Flexible Arrays for Artificial Cilia Actuators. *Adv Intell Syst* 2021;3:1–18.

<https://doi.org/10.1002/aisy.202000225>.

- [138] Ke P, Zeng D, Wu J, Cui J, Li X, Wang G. Preparation and Characterization of Sulfonated Magnetic SiO₂ Microspheres as the Solid Acid Catalysts for Esterification. *ACS Omega* 2019;4:22119–25. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03262>.
- [139] Zeng W, Yang Q, Shao B, Guo D, Li C, Ma Y, et al. Synthesis of monodisperse Fe@SiO₂ core-shell nanocapsules and investigation of their magnetic behaviour. *Micro Nano Lett* 2019;14:976–9. <https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0063>.
- [140] Ding L, Niu L, Su Y, Yang H, Liu G, Gao H, et al. Dynamic Finite Element Modeling and Simulation of Soft Robots. *Chinese J Mech Eng (English Ed)* 2022;35. <https://doi.org/10.1186/s10033-022-00701-8>.

ANEXOS

Anexo A – Certificação de biocompatibilidade do silicone Silpuran®



CERTIFICATE OF COMPLIANCE USP BIOLOGICAL TESTS CLASSIFICATION VI

Material: SILPURAN® 2420 Batch No.: WE07800

Manufacturer: WACKER Chemie AG, Germany
WACKER Chemical Corporation, USA
WACKER Asahikasei Silicone Co. Ltd., Japan

Studies performed:

ACUTE SYSTEMIC TOXICITY (USP)

The saline, alcohol in saline, polyethylene glycol 400 and vegetable oil extracts of the test item injected into mice did not produce a significantly greater systemic reaction than the blank extractant.

INTRACUTANEOUS TOXICITY (USP)

The saline, alcohol in saline, polyethylene glycol 400 and vegetable oil extracts of the test item injected intracutaneously in rabbits did not produce a significantly greater tissue reaction than the blank extractant.

IMPLANTATION TEST (USP)

The macroscopic reaction of the test item was not significant as compared to the USP negative control plastic after one weeks implantation.

The sample of the test item extracted at a ratio of 60 cm²/20mL and at a temperature of 121 ± 2°C for 1 hour met the requirements of a USP Class VI Plastic.

Suitable for use in manufacturing of medical devices for short term (no longer than 30 days) implant applications in accordance with the Wacker Health Care Letter and Guidelines.

BIOSERVICE Scientific Laboratories GmbH Munich
Behringstraße 6/8
D-82152 Planegg


Dr. Ingrid Haist
Biological Safety Testing

Date: January 30, 2008



BIOCOMPATIBILITY CERTIFICATE

Material tested: SILPURAN® 2420 Batch No.: WE07800

Manufacturer: WACKER Chemie AG, Germany
WACKER Silicones Corporation, USA
WACKER Asahikasei Silicone Co. Ltd., Japan

Studies performed: The following studies were performed in order to determine the biocompatibility of the test item according to ISO 10993-1:

CYTOTOXICITY SENSITIZATION

Results: The product did not show any adverse effects in the studies performed.

BSL BIOSERVICE Scientific Laboratories GmbH

Behringstraße 6
D-82152 Planegg


Dr. Ingrid Haist
Biological Safety Testing
Date: January 31, 2008



Anexo C – Certificação da liga NiTi disponibilizado pelo fornecedor



Cliente : CESAR AGUZZOLI - PRÊMIO CAPES
Pedido Cliente : Ana Elisa Dotta
Referências Internas: SANDINOX **Nota Fiscal Nº.:** 16254
Certificado de Origem Nº.: 1354890 -

Liga / Material: Níquel-Titânio	Especificações: ASTM F2063	Tratamento Térmico: Recozido	
Acabamento: Polido trefilação	Produto (Estado Físico): Arame	Dimensões (mm): 0,48	Tolerância: +/- 0,01016
Comprimento (mm):	Peso: 0,061 KG	Quantidade: 50,00 metros	

Composição Química (%) **Corrida :** C911741

Cr	Cu	Fe	Nb	N+O	O	C	Co	H
0,0002	0,0006	0,012	0,0001	0,0366	0,035	0,0293	0,0001	0,0001
Ni	N							
55,93	0,0016							

Propriedades Mecânicas

Alongamento: 15 %
Escoamento: 566 MPa
Resistência a Tração: 1448 MPa
Tamanho de Grão - Conforme norma ASTM E112:
Obtido: 8

Obs :
 Alguns dados foram extraídos do certificado de origem do fabricante da matéria prima.

Emitido por Vinicius Pierote / Departamento de qualidade. **Data** 28/05/2021 08:10:08

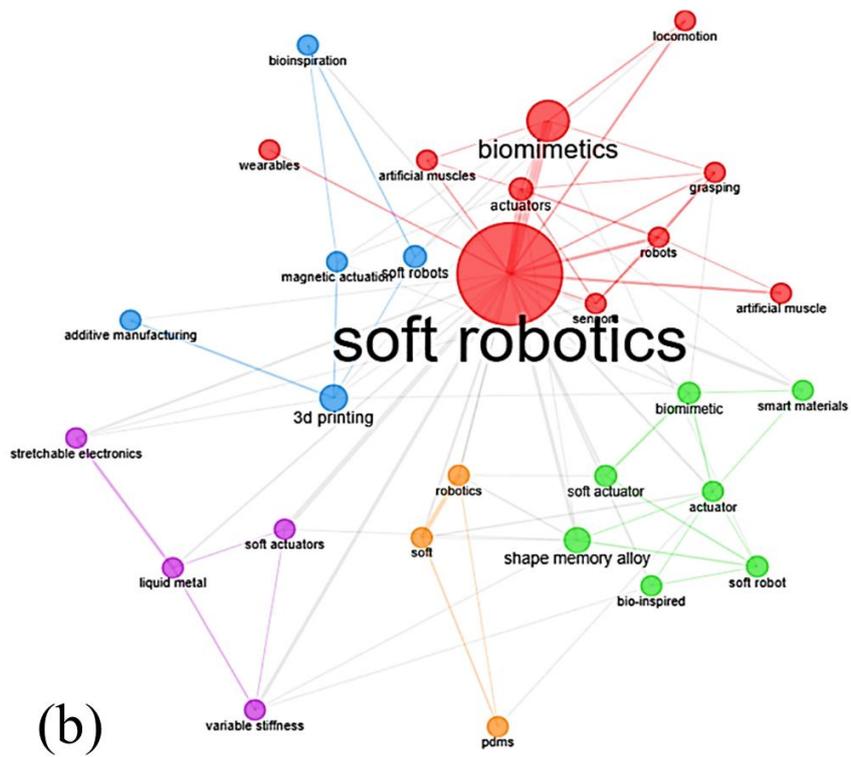
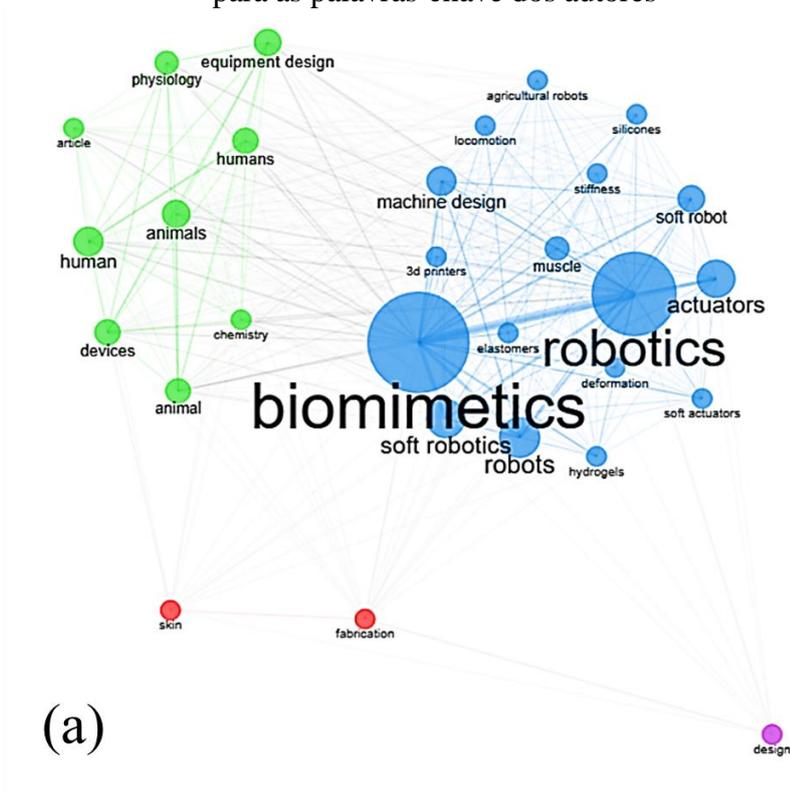
SANDINOX Comércio, Importação e Exportação Eireli * Rua Pedro de Almeida Lima, nº 700 - Éden - CEP 18103-040
 SOROCABA (SP) * Fone/Fax: +55.15.3335-3565 * e.mail: sandinox@sandinox.com.br * www.sandinox.com.br
 Este documento e suas informações são de uso exclusivo para seus fins, não podendo ser cedido, reproduzido ou divulgada qualquer informação (Lei 13709/18 - LGPD).

APÊNDICES

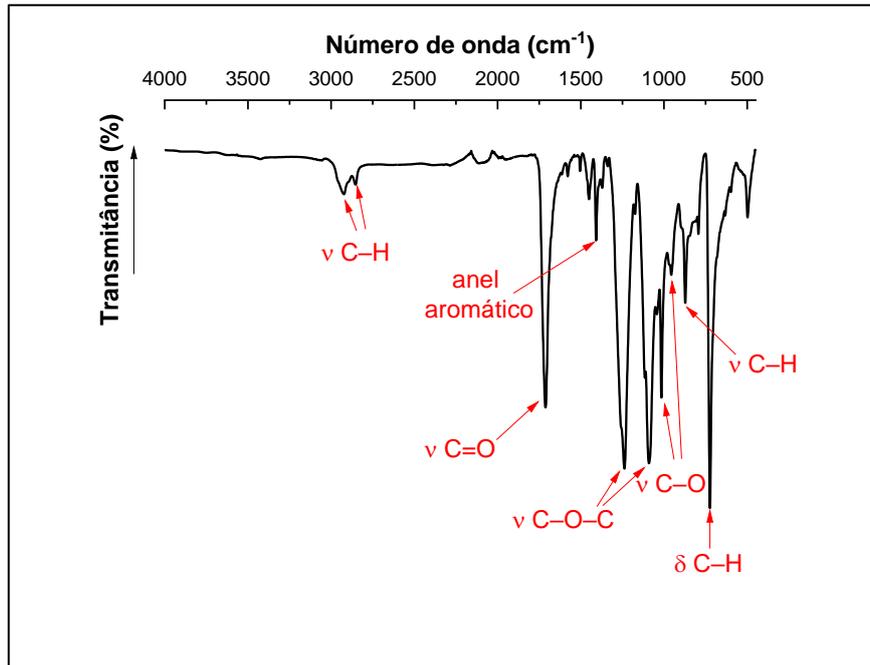
Apêndice A – Quadro comparativo entre os diferentes métodos de atuação

Método de atuação	Materiais usados	Física de operação	Tensão	Deformação	Densidade de Potência	Dimensões de Escala	Velocidade de resposta
Motor	Metais e ligas	Cabos para dobra flexível	M/B	A	M	B	A
LEMF	CuAlNi e NiTi	Efeito Joule induzido por corrente elétrica	Arames: A, Molas: M/B	M	A	A	B
Polímero com memória de forma	Termoplásticos baseados em poliuretano	Polímero	M	M	M/B	A	B
Atuador de elastômero dielétrico	Silicones e elastômeros acrílicos	Aplicação de força eletrostática	M	A	M/B	M/B	A
Músculos artificiais pneumáticos McKibben	Fibras trançadas	Câmara de ar	M	A	M/A	M/B	A
Atuador fluídico elastomérico	Filmes sintéticos de elastômeros	Rede de câmeras de ar	A	A	A	M/A	M/A

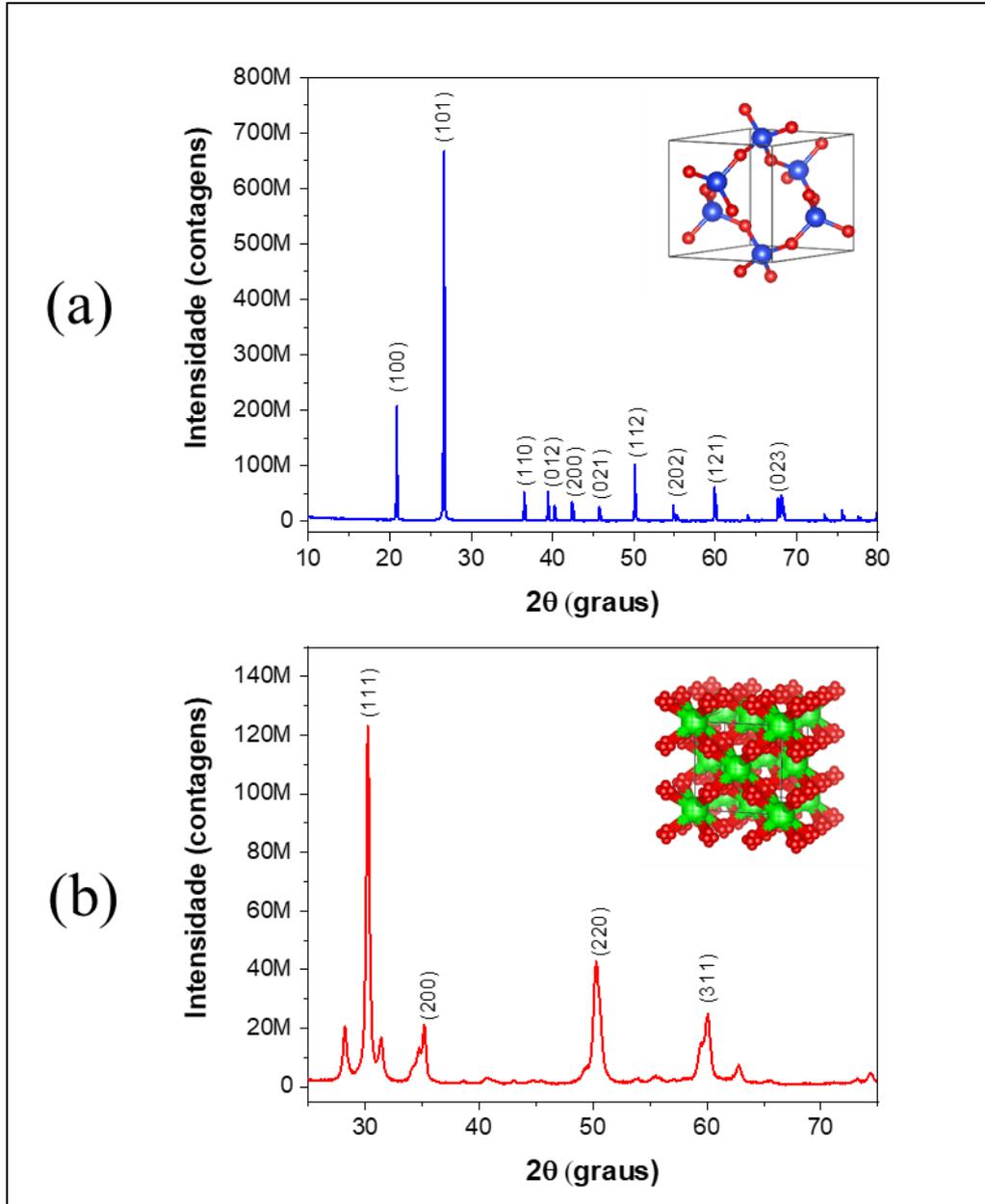
Apêndice B – Redes de co-ocorrência para as palavras-chave das bases de dados (a) e para as palavras-chave dos autores



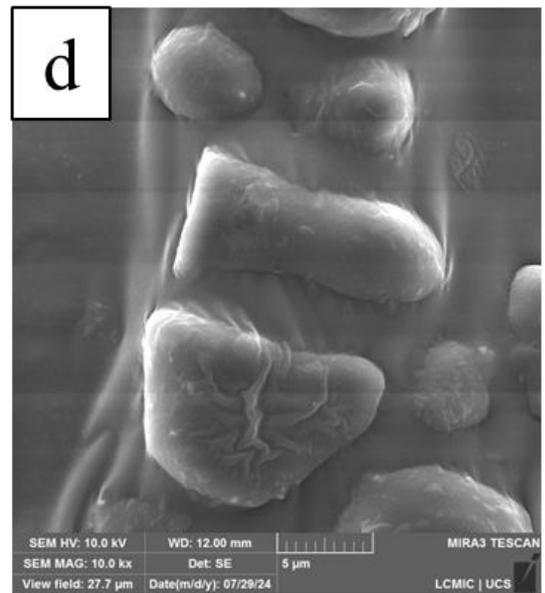
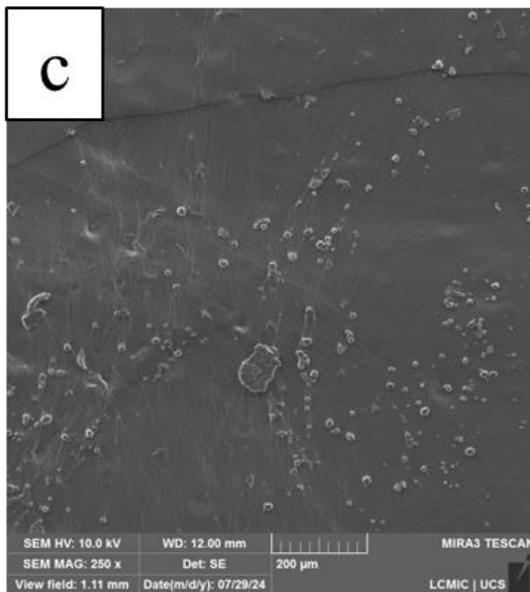
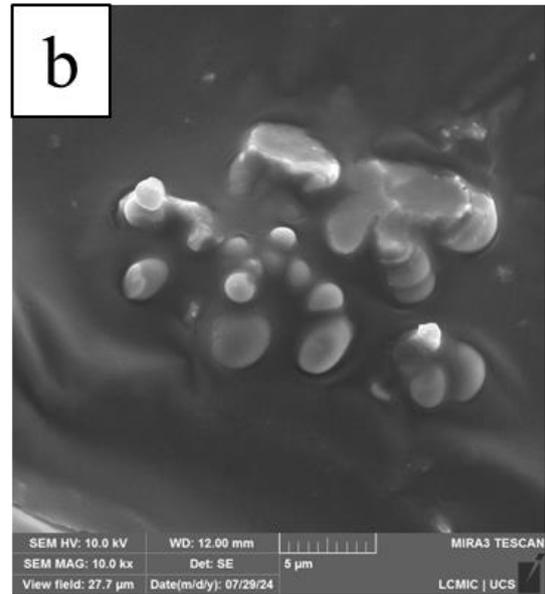
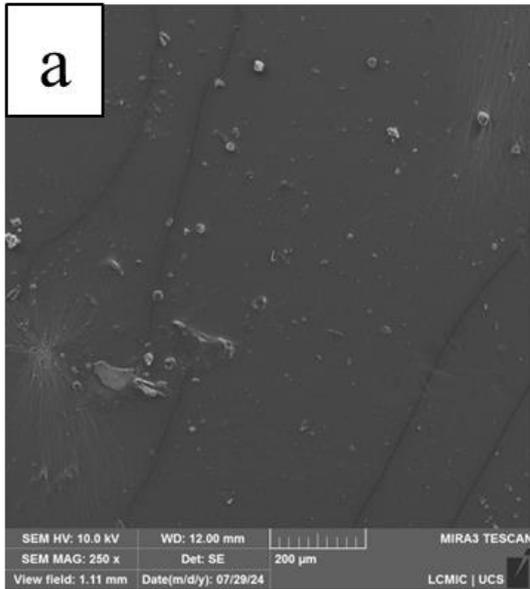
Apêndice C – Espectro de infravermelho para o PETG



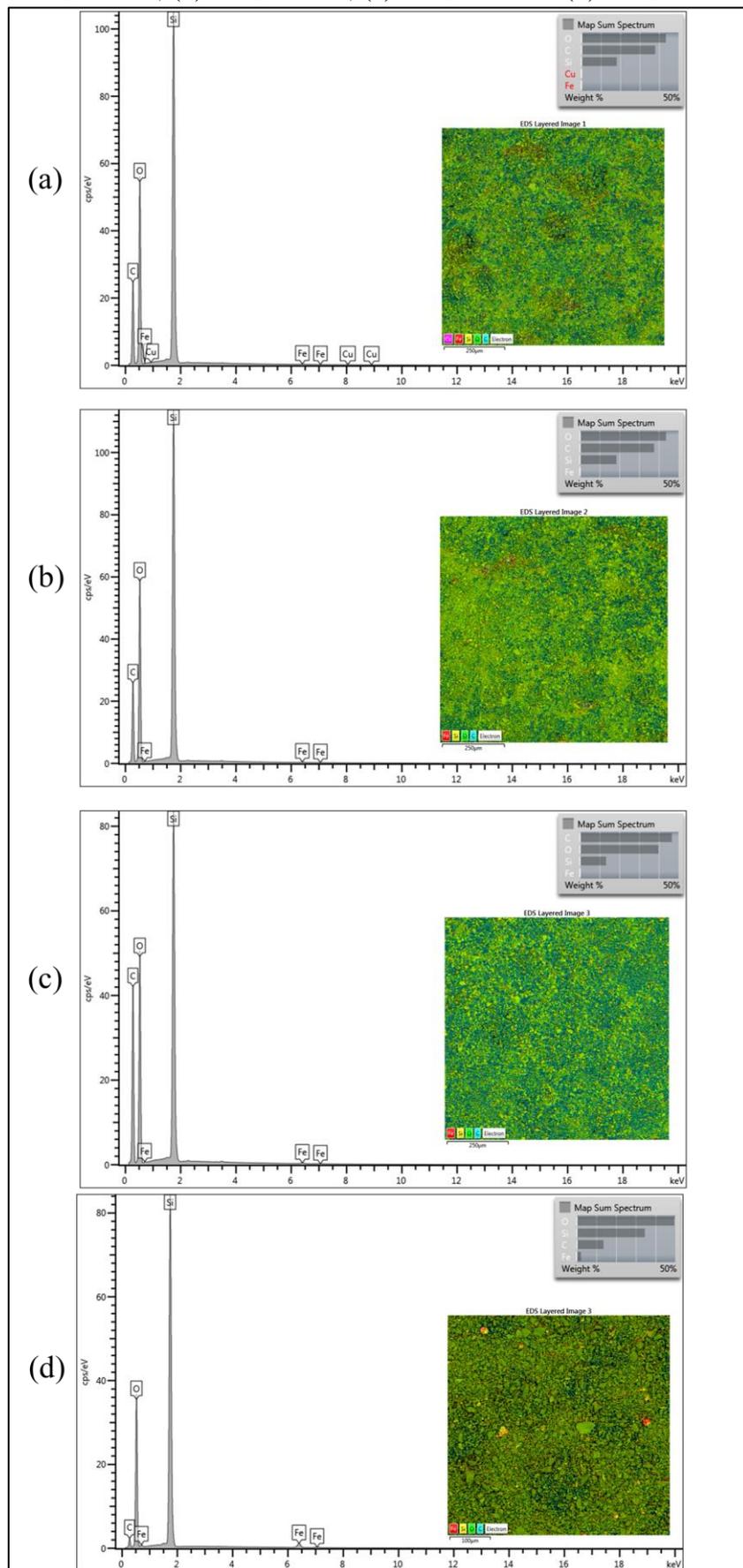
Apêndice D – Difratogramas para (a) SiO₂ e (b) ZrO₂



Apêndice E – Micrografias para (a) e (b) SiO₂ e (c) e (d) ZrO₂



Apêndice F – Espectros obtidos via EDS, junto do mapa composicional para (a) $\text{SiO}_2@Fe_{10}$, (b) $\text{SiO}_2@Fe_{20}$, (c) $\text{SiO}_2@Fe_{30}$ e (d) $\text{SiO}_2@Fe_{60}$



Apêndice G – Artigos publicados no período vigente do doutoramento, como autor principal e como co-autor, separados por ano

2020

- (1) **Título:** *Hollow cathode plasma nitriding of medical grade Ti6Al4V: A comprehensive study*
Autores: C.P. Fontoura, M.M. Rodrigues, C.S.C. Garcia, K.S. Souza, J.A.P. Henriques, J.E. Zorzi, M.R. Ely e C. Aguzzoli
Periódico: Journal of Biomaterials Applications, v. 35, p. 353-370, 2020.
- (2) **Título:** *Overview of sterilization methods for UHMWPE through surface analysis*
Autores: M.M. Rodrigues, C.P. Fontoura, A.E.D. Maddalozzo, L.M. Leidens, H.G. Quevedo, K.S. Souza, J.S. Crespo, A.F. Michels, C.A. Figueroa e C. Aguzzoli
Periódico: Materials Advances, v. 1, p. 3243-3255, 2020.

2021

- (1) **Título:** *Natural Rubber Films Incorporated with Red Propolis and Silver Nanoparticles Aimed for Occlusive Dressing Application*
Autores: C.S.C. Garcia, A.E.D. Maddalozzo, P.M.C. Garcia, C.P. Fontoura, M.M. Rodrigues, M. Giovanela, J.A.P. Henriques, C. Aguzzoli, J.S. Crespo e M.R. Ely
Periódico: Materials Research, v. 24, p. e20200415, 2021.
- (2) **Título:** *Nitrogen Incorporation into Ta Thin Films Deposited over Ti6Al4V: A Detailed Material and Surface Characterization*
Autores: C.P. Fontoura, A.E.D. Maddalozzo, M.M. Rodrigues, R.A. Barbieri, J.S. Crespo, C.A. Figueroa e C. Aguzzoli
Periódico: Journal of Materials Engineering and Performance, v. 30, p. 4094-4102, 2021.
- (3) **Título:** *Comparative Study of Physicochemical Properties and Biocompatibility (L929 and MG63 Cells) of TiN Coatings Obtained by Plasma Nitriding and Thin Film Deposition*
Autores: C.P. Fontoura, P.L. Bertele, M.M. Rodrigues, A.E.D. Maddalozzo, C.S.C. Garcia, S.T. Martins, J.S. Crespo, C.A. Figueroa, M.R. Ely, C. Aguzzoli
Periódico: ACS Biomaterials Science & Engineering, v. 7, p. 3683-3695, 2021.

2022

- (1) **Título:** *Development and characterization of natural rubber latex wound dressings enriched with hydroxyapatite and silver nanoparticles for biomedical use*
Autores: A.E.D. Maddalozzo, R. Frassini, C.P. Fontoura, M.M. Rodrigues, C.O. da Silva Frozza, C.A. Figueroa, M. Giovanela, C. Aguzzoli, M.R. Ely e J.S. Crespo
Periódico: Reactive & Functional Materials, v. 117, p. 105316, 2022.

2023

- (1) **Título:** *Letter to editor - Reply to concerns on Rodrigues et al., -Investigation I of plasma treatment on UHMWPE surfaces: Impact on physicochemical properties, sterilization and fibroblastic adhesion-*
Autores: M.M. Rodrigues, C.P. Fontoura, C.S.C. Garcia, S.M. Martins, J.A.P. Henriques, C.A. Figueroa, M.R. Ely e C. Aguzzoli
Periódico: Biomaterials Advances, v. 156, p. 213704, 2023.

2024

- (1) **Título:** *Scratch Response of Hollow Cathode Radiofrequency Plasma-Nitrided and Sintered 316L Austenitic Stainless Steel. Coatings*
Autores: M. Broch, C.P. Fontoura, A.O. Lima, M.F.C. Ordoñez, I.F. Machado, C. Aguzzoli e M.C.M. Farias.
Periódico: Coatings, v. 14, p. 334, 2024.

Artigos submetidos

- (1) *Scientific mapping of advances in soft robotics within materials science over the last decade*
(2) *Development of Magnetically Actuated Artificial Cilia with NiTi-PDMS Integration for Advanced Mobility in Soft Robotics*