



APLICAÇÃO BIOMÉDICA A PARTIR DO ESTUDO DE COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE.

Luana Bendo^{1*}, Daniela Mattos², Susana C. Domenech², Valdir Soldi¹, Valtencir Zucolotto³, Luiz H. C. Mattoso⁴, Noé G. Borges Jr.²

¹Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos, Depto. de Química, Universidade Federal de Santa Catarina . 88040-900 Florianópolis, SC; ²Labin, CEFID, Universidade do Estado de Santa Catarina. Rua Pascoal Simone 358 – 88 Florianópolis – SC; ³IFSC – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP; ⁴CNPDIA/EMBRAPA – São Carlos, SP
*luabendo@yahoo.com.br

Biomedical Application based on Conducting Elastomeric Composites of Electricity.

Thermally stable elastomeric composites based on rubber EPDM (poly(ethylene-co-propylene-co-2-ethylidene-5-norbornene)) and additive carbon black modified with intrinsic conducting polymers (Eeonomer[®]) were prepared by solution and crosslinked by molding to the compression. Thermogravimetric analyses (TGA) showed that the composites are thermally stable with loss of mass in ca. 300°C. The incorporation of the Eeonomer[®] additives facilitated the processing of the composites, as it illustrates the morphologic analysis. These materials possess a percolation threshold around 5 the 10 phr, and values of electrical conductivity dc in the range of 10^{-3} - 10^{-1} S.cm⁻¹, above of the percolation threshold. The mechanical analyses was valued. The results gotten in this study show the versatility of the method adopted in producing conducting, electrically thermally stable composites and with elastomeric characteristics, used in the manufacture of an prototype of digit-pressure sensor. The prototype is constituted of three parts: the sensing element, the system of acquisition of signals and the mechanical system, connected to a microcomputer for acquisition of data.

Introdução

Uma das técnicas de avaliação clínica empregadas por profissionais da área da saúde é a dígito-pressão, a qual consiste em pressionar com a ponta dos dedos determinados pontos anatômicos. Esta técnica permite mapear áreas dolorosas, identificar pontos-gatilho, flacidez, contraturas, limitações da movimentação articular e das estruturas osteoarticulares. Estes são achados clínicos presentes no diagnóstico de disfunções como a disfunção têmporo-mandibular, lesões pós traumáticas, doenças inflamatórias (epicondilites, tendinites) e reumáticas (fibromialgia, síndrome de dor miofascial)¹⁻³. A técnica requer a participação do paciente que deve informar verbal ou fisicamente ao examinador que a palpação está provocando dor. Este procedimento, no entanto, não quantifica a dígito-pressão aplicada, provocando limitações como: ausência de protocolos padronizados impossibilitando discussão inter-examinadores e a subjetividade na determinação da evolução do paciente. O objetivo deste projeto é construir um protótipo de sensor resistivo com design específico e com propriedades eletro-mecânicas apropriadas para medição quantitativa da dígito-pressão. Para tanto, foi desenvolvido primeiramente um “elemento sensor” que consistiu de um compósito elastomérico condutor baseado em borracha de EPDM e aditivos de negro de fumo modificados com polímeros condutores intrínsecos (PCI). A otimização das

condições de preparação do compósito e sua caracterização são apresentadas. A seguir, foi elaborado o protótipo de sensor de dígito-pressão, constituído de um sistema mecânico e um sistema eletrônico de aquisição de sinais, conectado a um microcomputador para aquisição de dados. São apresentados os resultados da calibração e medições mecânico-dinâmicas com o protótipo montado.

Experimental

Elemento Sensor

Para a construção do elemento sensor foram utilizados aditivos de negro de fumo modificado com polímeros condutores (Eeonomer[®]), terpolímero de EPDM e resina fenólica. Os Eeonomer[®] foram produzidos por Eeonix[®] Co. (EUA) via polimerização “*in situ*” de polianilina (PANI) ou polipirrol (PPY) nas partículas de negro de fumo. A Tabela 1 ilustra as características dos Eeonomer[®] utilizados neste trabalho. O aditivo KPO não contém PCI em sua formulação. Aditivos contendo a abreviação KP correspondem às partículas de negro de fumo recobertas com PANI, e aqueles com a abreviação KPY indicam que as partículas de negro de fumo estão recobertas com PPY.

Tabela 1 - Eeonomer[®] utilizados na fabricação dos compósitos juntamente com suas composições e valores de área superficial específica⁴.

Eeonomer [®]	Tipo de PCI /%p/p de PCI no Eeonomer [®]	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)
KPO	-	1.400
KP3,5	PANI/3,5	**
KP10	PANI/10	700
KP20	PANI/20	570
KP40	PANI/40	400
KPY20	PPY/20	390

A borracha de EPDM (terpolímero de etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno contendo 70.0 %p/p etileno, 25.4 %p/p propileno, 4.6 %p/p etilideno norborneno) foi utilizada como matriz polimérica e a resina fenólica foi usada como agente de reticulação.

Os compósitos foram preparados em solução utilizando clorofórmio como solvente. Após a formação da solução, esta foi colocada em placa de Petri para secagem numa capela de exaustão. Posteriormente, os compósitos obtidos foram reticulados numa prensa hidráulica à quente.

Caracterização do Elemento Sensor

O elemento sensor foi caracterizado por meio das seguintes análises: morfologia, em um microscópio MEV (Philips XL30), análise térmica, em um equipamento TGA 50 Shimadzu, a uma taxa de 20°C/min sob fluxo de N₂ a 50 mL/min; tensão-deformação em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânico EMIC DL 2000; e condutividade elétrica específica dc pelo método 4 pontas, numa fonte 224 e eletrômetro 617, ambos da Keithley, a 20°C.

Construção do Protótipo de Sensor

Para a construção do protótipo foram utilizados: uma base cilíndrica (nylon[®]) contendo o sistema mecânico (usinado em alumínio); o elemento sensor (compósito polimérico condutor) e um circuito elétrico (método das duas pontas).

Calibração da Célula de Carga

Objetiva determinar o coeficiente de conversão dos valores de mV para N obtidos durante a caracterização do protótipo de sensor resistivo. Os ensaios consistiram na colocação de 6 massas sobre a célula de carga posicionadas em ordem crescente de massa (de 0 a 12,8 kg). Cada massa permaneceu sobre a célula de carga durante 20 s (5 s de colocação, 10 s de coleta e 5 s de retirada), sendo que o mesmo procedimento foi adotado para a retirada. Foi calculada a média de 5 repetições.

Funcionamento e Caracterização do Protótipo de Sensor

A partir de uma compressão exercida na ponteira retrátil, ocorre variação na condutividade do “elemento sensor”. O circuito elétrico conduz o sinal ao condicionador de sinais montado com o circuito integrado INA 114, onde é amplificado. O sinal é convertido de A/D pela placa de aquisição de dados multicanal (PCMCIA PC - CARD - DAS 16/16 – AD - *Computer Board*). Os dados são armazenados e processados no computador pelo software SAD 32[®]. Os valores são convertidos de mV para N através do coeficiente de calibração. Para a caracterização do protótipo foram realizados ensaios de compressão e descompressão programados na Máquina Universal de Ensaio Mecânico (EMIC, Modelo DL 3000) em diferentes velocidades, conforme ilustrado na Fig. 1.

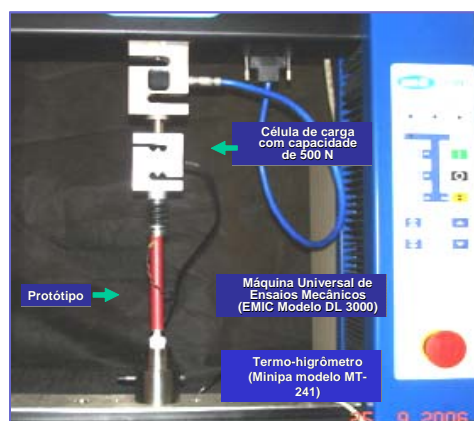


Figura 1. Montagem do sistema para os ensaios de condutividade em relação à pressão aplicada.

Resultados e Discussão

Caracterização do Elemento Sensor

De acordo com os termogramas apresentados na Figura 2, foi possível avaliar a estabilidade térmica dos componentes puros (Fig. 2-A) e dos compósitos contendo aditivo Eeonomer[®] em diferentes concentrações em relação ao compósito sem os aditivos (Fig. 2-B).

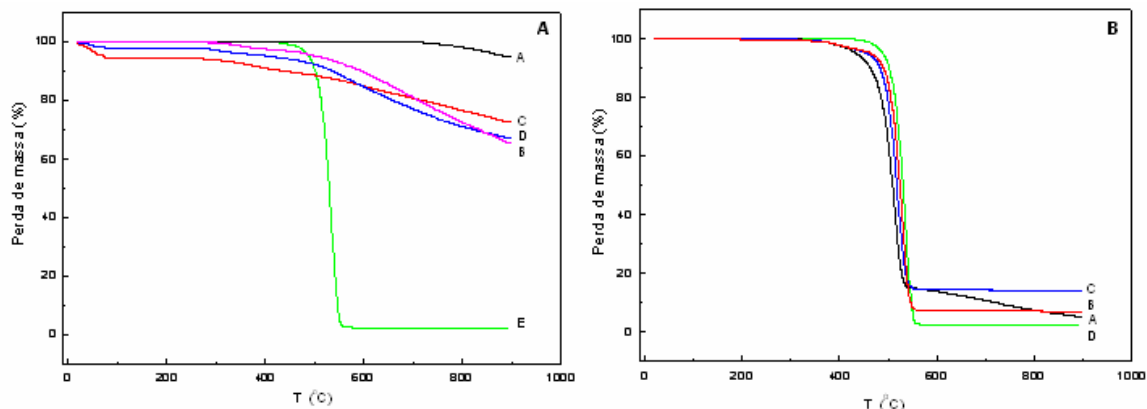


Figura 2. (A) Curvas TGA para: A) KPO; B) KP3,5; C) KP20; D) KPY20; E) EPDM e (B) compósitos (contendo 20 phr de aditivo): A) EPDM/KPO; B) EPDM/KP20; C) EPDM/KPY20; D) EPDM

Na Fig. 2-A foi possível observar uma perda de massa em, aproximadamente, 100°C para os componentes puros KP20 e KPY20, que possivelmente está relacionado à perda de água nos mesmos. A borracha de EPDM reticulada mostrou uma perda de massa em torno de 419°C, indicando a perda de hidrocarbonetos voláteis, os quais são formados pela presença de radicais livres formados durante o processo de aquecimento^{5,6}. Os componentes KP20 e KPY20 têm outro estágio de perda de massa por volta de 300°C, relacionada à decomposição da cadeia principal dos polímeros condutores e o negro de fumo. No caso do KPO, uma perda de massa ocorreu em torno de 630°C, onde iniciou um processo de degradação contínuo.

Estes resultados indicam um aumento na estabilidade térmica dos Eeonomer[®], quando comparados com os dados de estabilidade térmica da PANI e do PPY encontrados na literatura.

Foi observado um processo de degradação em um único estágio para a borracha de EPDM bem como dos compósitos (Fig. 2-B). A presença de Eeonomer[®] causou um leve decréscimo na estabilidade térmica dos compósitos, quando comparado ao termograma da borracha de EPDM puro. Compósitos à base de KP e KPY tiveram uma melhor estabilidade térmica em relação aos compósitos contendo KPO, provavelmente devido à presença de PANI ou PPY na formulação dos aditivos, os quais indicam que foi promovido um efeito de ancoragem entre os polímeros condutores e a matriz da borracha de EPDM. É importante notar que todos compósitos são estáveis

termicamente e se nenhuma perda de massa detectável até 300°C, o que viabiliza o método de reticulação adotado (moldagem por compressão à quente).

A análise morfológica dos compósitos está ilustrada na Fig. 3 e a condutividade elétrica na Fig. 4. Para preservar as propriedades elétricas do material, é necessário que seja adicionado uma quantidade de negro de fumo mínima o suficiente para promover condutividade elétrica e que, conseqüentemente, possa preservar as propriedades mecânicas da matriz polimérica.

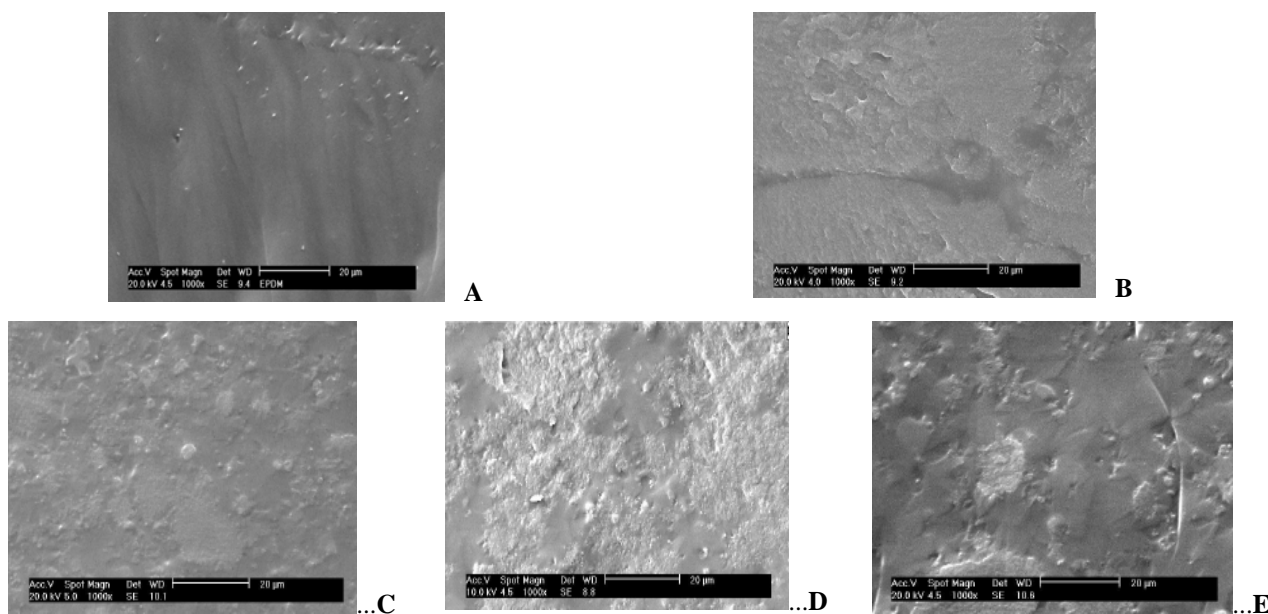


Figura 3. Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal de diferentes compósitos: A) EPDM puro, B) KPO, C) KPY20, D) KP3,5, E) KP20 (Eeonomer[®] contendo 15phr de aditivo).

Nestas micrografias, foi observado um caráter essencialmente amorfo para a borracha de EPDM reticulada. Também foram observados uma melhor dispersão e melhores tamanhos de partículas para os compósitos contendo KPY20 em relação aqueles contendo KPO, KP3,5 e KP20.

O limite de percolação é usualmente definido como a quantidade mínima de negro de fumo a ser adicionada na matriz polimérica capaz de promover condutividade elétrica. O menor valor de limite de percolação encontrado foi para os compósitos a base de KPO (5-10 phr). Nos compósitos EPDM/KP3,5 foram encontrados limites de percolação similares aos encontrados para KPO, devido à baixa quantidade de PANI no aditivo. Nos compósitos de EPDM/KPY20 e EPDM/KP20 os limites de percolação ocorreram acima de 10 phr de aditivo no compósito.

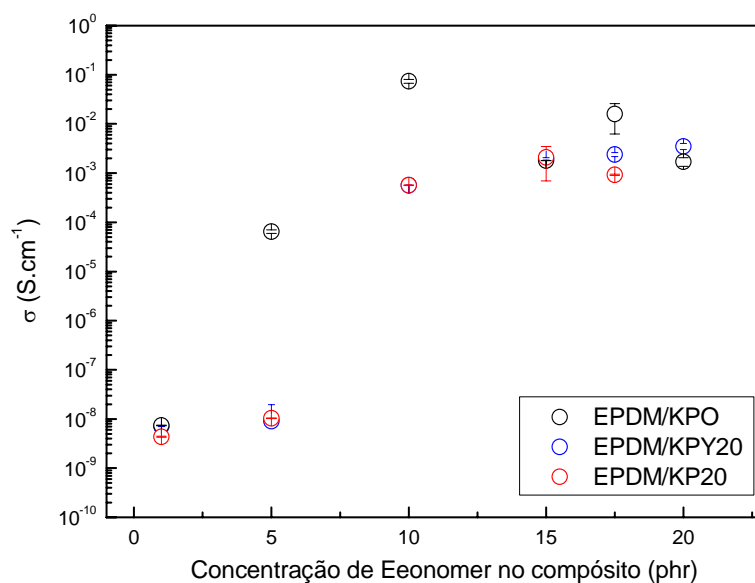


Figura 4. Condutividade elétrica específica em função da concentração de Eeonomer[®] nos compósitos.

Todos os compósitos poliméricos possuem valores de condutividade elétrica em torno de 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (após terem atingido o limite de percolação) indicando que um caminho contínuo de condutividade foi formado dentro da matriz da borracha. É importante notar que a condutividade elétrica dos compósitos não foi afetada pelo processo de reticulação, o qual sugere que a alta temperatura não causou a desdopagem do polímero condutor presente no Eeonomer[®].

O aumento na tensão de resistência máxima (Fig. 5-A) e o decréscimo na ruptura (Fig. 5-B) com o aumento da concentração de KPO nos compósitos, indicam um efeito de reforço promovido pela adição de partículas na matriz polimérica.

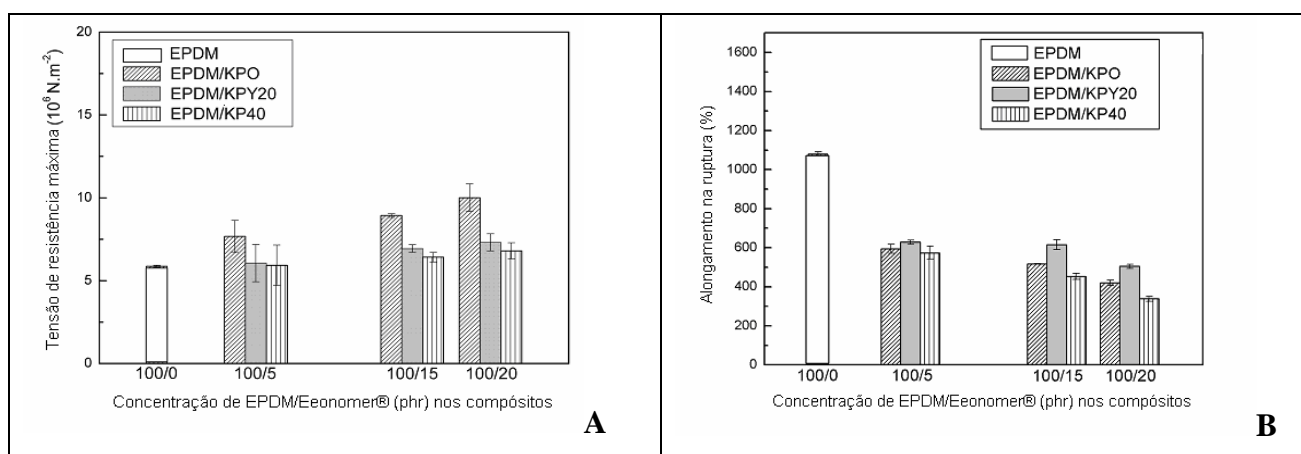


Figura 5. Ensaios de tensão-deformação A) tensão de resistência máxima e B) alongamento na ruptura para compósitos em diferentes composições.

No caso de elastômeros contendo negro de fumo, ocorre um aumento na viscosidade do sistema como resultado de interações entre a matriz polimérica e as partículas de negro de fumo, ocasionando um efeito de ancoragem, onde a matriz elastomérica reage com a superfície das partículas⁷.

Em estudos de Zucolotto⁸ *et. al.* sobre processamento à quente de borracha de EPDM⁹ e PVDF⁴ contendo Eeonomer[®] foram observados resultados semelhantes aos encontrados no presente trabalho. Nos estudos reportados pelos autores, foi observado um decréscimo na tensão de resistência máxima e alongamento na ruptura com o aumento da quantidade de PANI na formulação dos Eeonomer[®]. Isto deve estar relacionado ao fato de que aditivos contendo PANI ou PPY, com pequenas áreas superficiais específicas, possuem um baixo número de sítios de ancoragem nas moléculas do polímero, minimizando assim o efeito de reforço.

Caracterização do Protótipo de Sensor

Na Tabela 2 estão ilustrados os resultados de calibração da célula de carga posteriormente empregada nos ensaios de condutividade elétrica do sensor *versus* pressão dinâmica. A partir destes valores, foram montados gráficos de tensão *versus* massa aplicada, e efetuada uma regressão linear.

A Figura 6 mostra as curvas de regressão linear da etapa de colocação e da retirada das massas da célula de carga, durante a calibração. Adicionalmente é indicada a equação da reta, o coeficiente de regressão linear com o respectivo desvio-padrão e probabilidade de significância.

Tabela 2. Valores médios de tensão (mV) em função da massa (kg) posicionada sobre a célula de carga, durante o ensaio de calibração.

Etapa de Callibração	Massa (kg)	Tensão (mV)
Ordem de colocação das massas	0,000	0,0000
	1,175	237,0125
	2,338	468,5027
	3,545	707,3502
	4,690	938,8878
	7,870	1573,6702
	12,870	2571,8981
Ordem de retirada das massas	7,870	1574,2550
	4,690	934,3207
	3,545	708,3116
	2,338	466,8186
	1,175	234,8285
	0,000	0,000

O coeficiente de regressão linear ($r^2 = 0,99995$) mostra que a célula de carga apresenta alta linearidade. Considerando um intervalo de 95 % de confiança, não foram

observadas variações acima de 1×10^{-4} no coeficiente de regressão linear, nos quatro ensaios de calibração realizados.

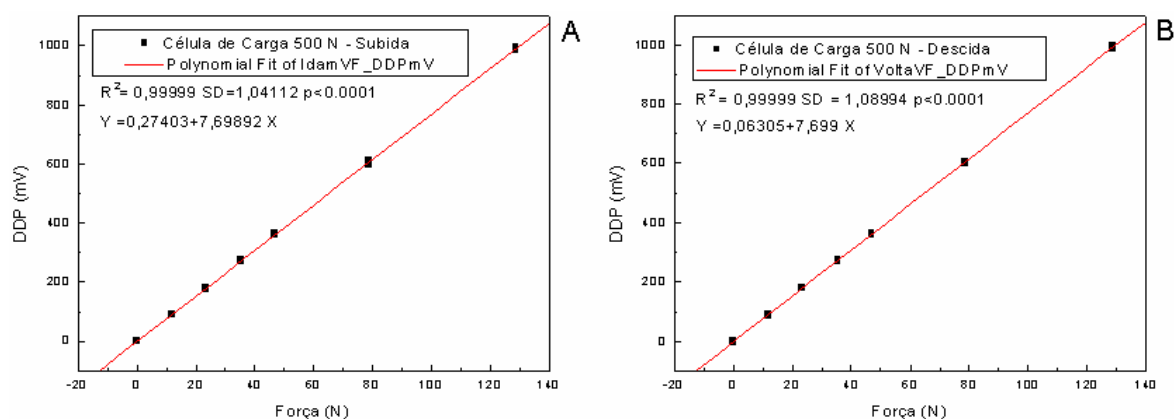


Figura 5. Gráficos relativos à regressão linear efetuada com os valores obtidos nos quatro ensaios de calibração da célula de carga: A) Etapa de colocação das massas sobre a célula de carga; B) Etapa de retirada das massas da célula de carga.

O protótipo de sensor apresenta um circuito elétrico e, ao ser pressionado, emite um sinal pela diferença de potencial gerada no composto condutivo Eeonomer[®]. O sinal é enviado a um condicionador de sinal, montado com o circuito integrado INA 114 onde é amplificado. Posteriormente é enviado para uma placa de aquisição de dados PCMCIA PC – CARD – DAS 16/16 – A0 – *Computer Boards*[®] com conversor analógico/digital com resolução de 16 bits e tensão de entrega bipolar ± 10 V a $\pm 1,25$ V, com taxa de aquisição de 100 kHz. Essa placa de aquisição é instalada em um microcomputador que registra o sinal (em mV) em um computador pelo software SAD32[®] o qual possibilita que os dados sejam adquiridos, armazenados e processados. O sinal é convertido para unidade de força (N) através do coeficiente de calibração e apresentado em gráficos de força (N) x tempo (s), permitindo a leitura e interpretação dos dados.

Desta forma, para efetuar as medidas, estabeleceu-se como critério a resposta da condutividade elétrica em função da pressão dinâmica aplicada, adquiridos simultaneamente.

As diferentes velocidades testadas abrangem diferentes variações da taxa de pressão e, desta forma, pode ser comparada a pressão aplicada pelo examinador durante os diagnósticos de pontos álgicos. Na Figura 6 é ilustrada a forma como o sensor é utilizado pelo examinador em uma avaliação clínica.

As Fig. 7 mostram a resposta dinâmica do sensor e da célula de carga (como referência) obtidas numa simulação de diferentes velocidades de ensaio, baseadas nas diferenças de pressão pela técnica de dígito-pressão.



Figura 6. Metodologia do uso do sensor durante a avaliação clínica de disfunção têmporo-mandibular.

Através destes ensaios, observou-se que o sensor apresenta uma resposta similar à da célula de carga, porém com maior sensibilidade. Esta constatação é razoável, tendo em vista que a célula de carga utilizada foi de 490 N, e a força aplicada foi baixa (até 122,5 N), considerando a aplicação a que se destina o sensor. Foi também observado que o protótipo apresenta melhor resposta em velocidades altas do que em baixas (em relação à resposta da célula de carga), considerando que utilizando velocidades de deformação do sensor acima de 50 mm/min a resposta dinâmica do sensor praticamente não é influenciada pelo efeito da histerese mecânica do elastômero constituinte do elemento sensor.

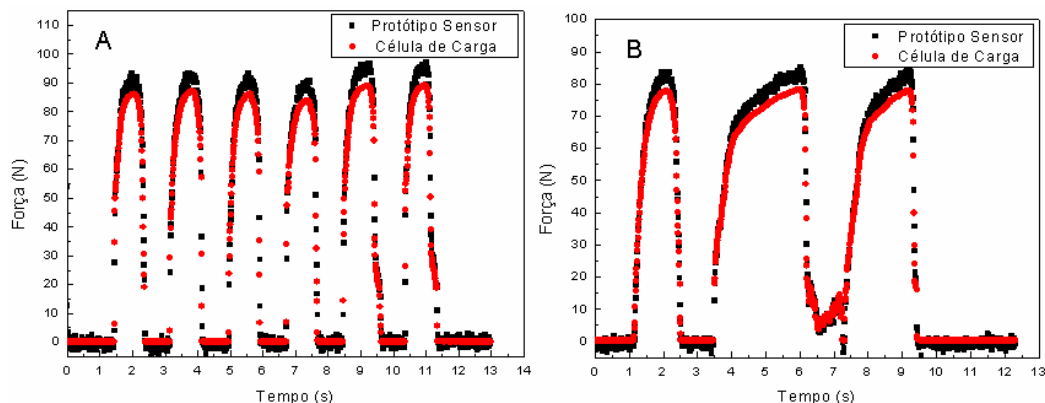


Figura 7. Resposta dinâmica do sensor e da célula de carga na simulação de diferentes velocidades de ensaio: A) velocidade rápida e B) velocidade lenta.

Conclusões

Em relação ao elemento sensor, conclui-se que:

O uso de aditivos a base de negro de fumo modificados com polímeros condutores intrínsecos é vantajoso para a produção de compósitos elastoméricos quando comparado ao uso de negro de fumo, devido à diminuição da viscosidade do sistema durante o processamento por fusão. A análise morfológica dos compósitos contendo aditivos modificados com PCI indicou a ocorrência de uma melhor dispersão e maior afinidade entre a borracha de EPDM e as partículas de aditivo. Os compósitos preparados com aditivos contendo PCI apresentaram estabilidade térmica até 308 °C e

perda de massa em um único estágio. As curvas de tensão-deformação indicam um efeito de reforço observado nos compósitos devido à presença da carga. Este efeito é menos pronunciado quando do uso de aditivos contendo PCI. Os compósitos produzidos com aditivos modificados com PPY ou PANi apresentaram valores de condutividade elétrica específica de $\sim 10^{-3}$ a 10^{-2} S.cm⁻¹ e ponto de percolação em 5-10 phr.

Em relação ao protótipo para medição de dígito-pressão:

O protótipo possui design específico para medição de dígito-pressão e características eletromecânicas apropriadas para quantificar a dígito-pressão. As respostas de caracterização do protótipo são compatíveis com a aplicação clínica. Torna-se possível, desta forma, o re-exame utilizando mesmos parâmetros, discussão inter-examinadores, elaboração de protocolos padronizados para dígito-pressão, o que confere maior confiabilidade no diagnóstico de pontos algícos. O protótipo possibilita também, realização de pesquisas de mapeamento de pontos localizados.

Agradecimentos

À UFSC, UDESC, USP, Embrapa e ao apoio financeiro do CNPq.

Referências Bibliográficas

- 1- K. J. Ambroggio; *Terapia de Liberação Posicional (PRT): Avaliação e Tratamento da Disfunção Musculoesquelética*. G. B. Roth, Ed.; 1º ed. Manole, São Paulo, 2001.
- 2- L. Chaitow, Ed., *Síndrome da Fibromialgia: um guia para o tratamento*, Manole, São Paulo, 2002.
- 3- T. L. Skare, Ed. *Reumatologia: princípios e prática*. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1999.
- 4- V. Zucolotto; J. Avlyanov; R. Gregório Jr.; L. H. C. Mattoso. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 94, 2, 553-557.
- 5- S. C. Domenech; J. Bortoluzzi; V. Soldi; C. V. Franco; W. Gronski; H. J. Radush. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2004, 42, 9, 1767-1782.
- 6- R. Faez; W. A. GAZotti; M. A. dePaoli. *Polymer*. 1999, 40, 5497-5503.
- 7- M. Morton, ED. *Rubber Technology*. 3º ed., Kluwer Academic Publishers, 1981.
- 8- V. Zucolotto, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- 9- V. Zucolotto; J. Avlyanov; L. H. C. Mattoso. *Polym. Composites*. 2004, 25, 6, 617-621.