



Universidade Federal do ABC

## Projeto de Pesquisa

Iniciação Científica

Modelagem, simulação e otimização estrutural de hidrogéis sensíveis a temperatura e pH: revisão da literatura e estudos de caso

Área: Engenharia de Materiais e Estruturas

Subárea: Modelagem de Materiais e Otimização Estrutural

**Junho de 2022**

## Resumo

Os hidrogéis são compósitos ativos com usos variados e com forte caráter interdisciplinar que vêm, nos últimos anos, cada vez mais se associando a manufatura aditiva como um material inteligente devido sua alta responsividade a determinados meios. A chamada impressão 4D busca incorporar esse comportamento inteligente dentro de uma estrutura, onde o próprio material se transforma em um mecanismo complexo com fonte de energia passiva. O objetivo do presente trabalho é, além de realizar uma revisão abrangente na literatura, modelar e simular o comportamento de hidrogéis sensíveis a temperatura e ao pH, sendo capaz de projetar sua correta distribuição para alcançar a forma ou atuação desejada.

**Palavras-chave:** hidrogéis, modelagem, simulação, impressão 4D, termossensibilidade, pH

## **1. Introdução e justificativa**

### **1.1 Hidrogéis**

Os hidrogéis são considerados compósitos ativos e são definidos como estruturas tridimensionais formadas por cadeias parcialmente hidrofílicas, podendo ser compostas por homopolímeros, copolímeros (com dois ou mais tipos de monômeros diferentes, sendo pelo menos um hidrofílico) ou macromônmeros interligados, sendo que essas cadeias formam uma matriz insolúvel que é capaz de absorver grandes quantidades de água, mantendo sua estabilidade dimensional. Esses materiais podem ser aplicados em diversas áreas como em cosméticos, na agricultura ou na medicina e essa capacidade se dá pela variação de suas propriedades químicas e físicas dependendo do tipo de cadeia polimérica utilizada, suas cadeias laterais, os agentes reticulantes e a densidade dessa reticulação (SEEFELDT, 2014).

A estrutura física desses materiais depende dos monômeros ou macromônmeros iniciais, do histórico de cargas mecânicas e dos métodos de síntese, e podem apresentar uma morfologia amorfa, semicristalina, supramolecular, constituída por agregados hidrocoloidais ou estrutura baseada em ligações de hidrogênio. Já em relação a possíveis mudanças em seu comportamento de inchamento, sabemos que os hidrogéis podem responder a diversos estímulos do meio como mudanças na força iônica, no pH, na temperatura, na radiação eletromagnética, entre outros (SEEFELDT, 2014).

Hidrogéis capazes de responder a mudanças de temperatura são chamados de termossensíveis. Eles podem apresentar grandes variações de volume mesmo com pequenas variações de temperatura. Nesse caso, para que o hidrogel obtenha essa propriedade é preciso que pelo menos um de seus componentes apresente uma mudança em sua solubilidade em função da temperatura. Assim, esse gel deverá ser insolúvel acima ou abaixo de uma determinada temperatura, sendo essa chamada de temperatura crítica inferior (LCST – lower critical solution temperature) quando o gel se torna insolúvel acima dela ou temperatura crítica superior (UCST – Upper critical solution temperature) quando o aumento da temperatura traz solubilidade ao material (SILVA, 2006). Essa temperatura crítica de transição pode variar de acordo com a composição do hidrogel, a composição do meio e de seu grau de reticulação. Sabe-se, por exemplo, que a introdução de comônmeros hidrofílicos desloca a LCST para maiores temperaturas, enquanto a introdução de grupos hidrofóbicos tem o efeito oposto. Portanto, é possível que exista um determinado controle sobre esse aspecto, dependendo do fim desejado (SEEFELDT, 2014).

Já em caso de hidrogéis responsivos ao pH do meio devem apresentar em sua formação polímeros com cadeias laterais contendo grupamentos ácidos ou básicos capazes de se ionizar com mudanças na acidez do meio. Hidrogéis com grupamentos ácidos são ionizados quando o pH do meio é maior que o  $pK_a$  do grupo ionizável. O oposto também é válido, isto é, quando o grupamento é básico, eles se ionizam quando o pH do meio está abaixo do seu  $pK_b$ . O grau de expansão e responsividade desses hidrogéis ao pH podem ser modificados utilizando comonômeros neutros. Diferentes comonômeros podem promover hidrofiliabilidade diferentes, levando a comportamentos distintos em função do pH. Com o aumento do grau de ionização, irá aumentar, em consequência, a repulsão eletrostática e sua hidrofiliabilidade, sendo esse um processo reversível (SEEFELDT, 2014).

Dessa forma, para se obter um hidrogel sensível ao pH e a temperatura ao mesmo tempo, basta que seja incorporado monômeros termossensíveis e monômeros ionizáveis no mesmo hidrogel, sendo que ao incorporar monômeros aniônicos em um polímero termossensível a sua LCST passa a depender também do pH do meio (SEEFELDT, 2014). Dessa forma, por possuírem componentes ambientalmente responsivos, que podem ser adaptados para produzirem os comportamentos desejados, esses compósitos ativos passam a ser de grande interesse na área de impressão 4D como um material inteligente (smart material) (HAMEL et al 2019).

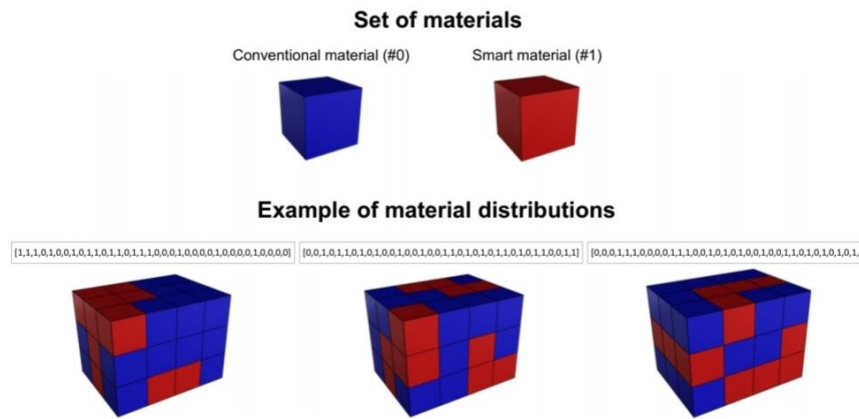
## **1.2. Impressão 4D e os materiais inteligentes**

Desde da sua descoberta em 1987, a manufatura aditiva (AM) evoluiu de um processo de prototipagem para um processo de fabricação totalmente estabelecido. Essa tecnologia foi amplamente elogiada por sua característica de produzir formas complexas, já que, de fato, ela poderia produzir formas que não eram viáveis pelos processos de fabricação convencionais. E, além complexidade de forma, algumas de suas características que foram os motores da revolução da impressão 3D são: a sua complexidade hierárquica (recursos em quase qualquer escala de comprimento podem ser realizados dentro da mesma peça), a sua complexidade funcional (mecanismos, as vezes com eletrônicos embutidos, podem ser fabricados sem qualquer operação de montagem) e complexidade material (peças com qualquer distribuição material). Essa última característica está expandindo ainda mais o espaço de design disponível. Atualmente, o espaço de design permitido vem aumentando graças a interação dessa manufatura aditiva com os chamados materiais inteligentes (SOSSOU et. al. 2019, 175).

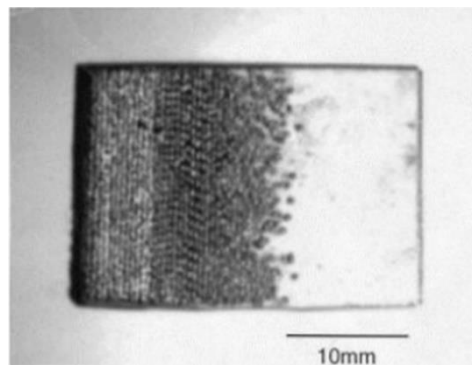
Não existe uma definição única para os materiais inteligentes, mas de acordo com a NASA eles seriam materiais que podem adquirir diferentes formas e são capazes de reagir com estímulos particulares, ou também podem ser definidos como materiais de alta engenharia que podem reagir de forma inteligente ao seu ambiente. Esses materiais inteligentes (SM – smart materials) pertencem a categoria de materiais avançados que podem sentir sinais particulares do meio externo e se acionar para cumprir uma determinada tarefa. Além disso, eles apresentam algumas características que os diferenciam dos demais materiais: transição (podem responder a diferentes estímulos e adquirir vários estados), imediatismo (respondem imediatamente aos estímulos), auto-atuação e seletividade (apresenta uma resposta diferenciada e previsível) (QADER et al, 2019).

A manufatura aditiva unida aos SMs é o que nomeamos como impressão 4D (4DP – 4D printing). Devido sua responsividade a estímulos do meio, o item assim impresso está sujeito a capacidade de mudar, portanto sua 4ª dimensão: o tempo. A literatura já destacou peças impressas em 4D que apresentam um amplo espectro de estímulos como o calor, eletricidade, umidade, luz e campo magnético. Na 4DP o que é buscado é basicamente maneiras de incorporar um comportamento inteligente dentro de uma estrutura, e isso é feito de tal forma que o material se torna o mecanismo e uma fonte passiva de energia (disponível no ambiente ou fornecida internamente) é o que move esse mecanismo para produzir o comportamento desejado. Mas poderia apenas um SM ser o suficiente para produzir esse comportamento? (SOSSOU et. al. 2019, 181).

Os ingredientes-chave para um composto ativo são um material ativo e outro material passivo. O material passivo é geralmente compatível para permitir uma grande atuação enquanto o material ativo, mediante um estímulo ambiental, sofre atuação, mas dentro do confinamento da matriz não ativa. Portanto, a mudança de forma ou a atuação depende do arranjo espacial (exemplificado na Fig.1) dos componentes ativos e não ativos dos compósitos (HAMEL et al 2019). Na manufatura aditiva mais de duas bases podem ser misturadas em qualquer proporção para gerar materiais com uma grande variedade de propriedade, incluindo cor, transparência, dureza e muitos outros. A complexidade material permitida pela impressão manufatura aditiva foi ainda demonstrada por Katsumi et al. que desenvolveu uma máquina de impressão 3D para depositar metal. Essa máquina foi usada para imprimir um material funcionalmente graduado indo de um metal para um polímero como mostrado na Fig.2 ((SOSSOU et. al. 2019, 175).

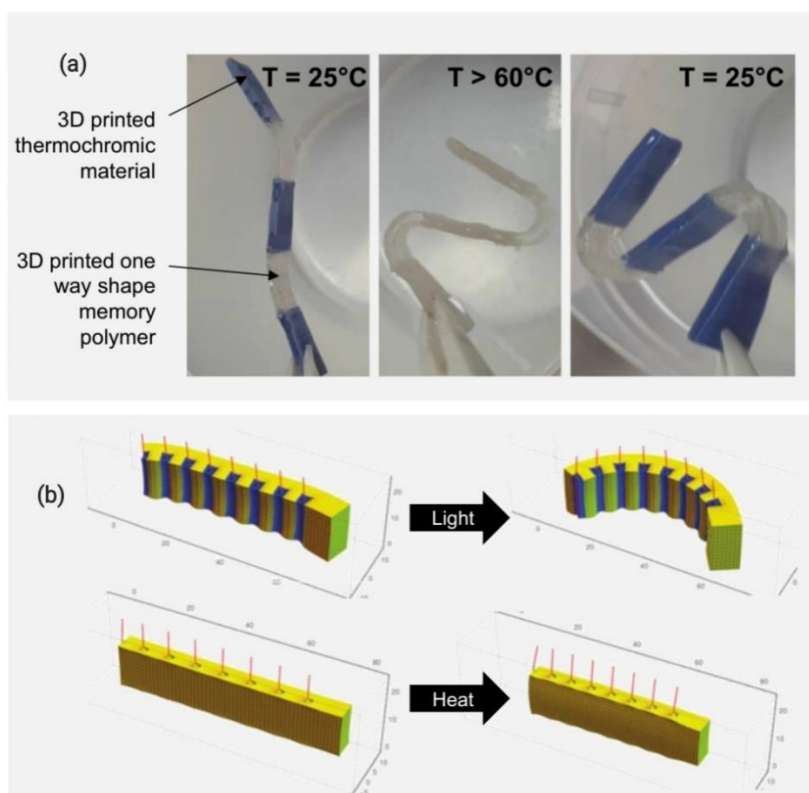


**Fig.1 – Ilustração de alguns exemplos de distribuição de materiais em uma matriz (SOSSOU et. al. 2019, 181).**



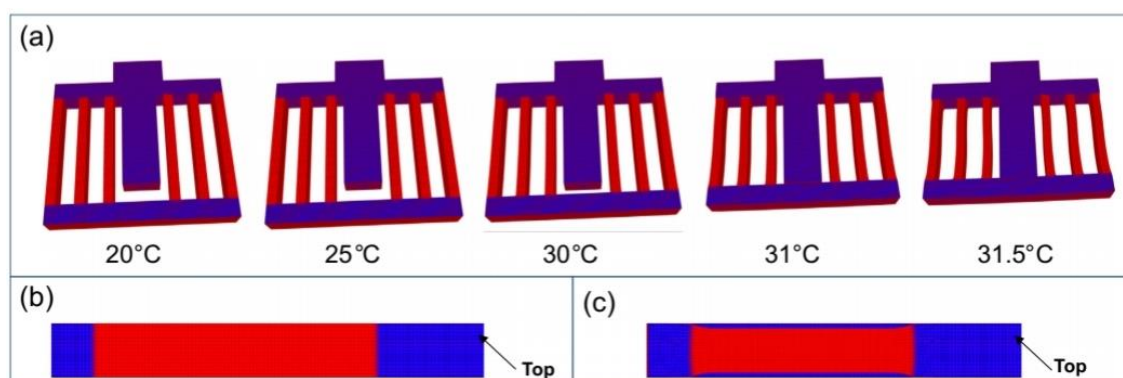
**Fig.2 – Material funcionalmente graduado feito de metal e polímero (SOSSOU et. al. 2019, 175).**

Um exemplo, mostrado na Fig.3 (a), de uma 4DP é uma peça impressa com um material de memória de forma e um material termocrômico. Usando a água como fornecedor de calor, a distribuição dos materiais é tal que o material termocrômico fica totalmente branco quando a recuperação da forma original está completa e volta a ficar azul quando o material está rígido novamente. Outro exemplo, agora usando o material de interesse para esse trabalho, é apresentado na Fig.3 (b). Esta parte hipotética combina hidrogel responsivo ao calor e fibras fotossensíveis. Quando o material das fibras é distribuído uniformemente no gel, calor e luz têm o efeito de contrair uniformemente o gel, mas quando as fibras são usadas e o compósito não é fixado em uma superfície, ele se contrai como uma sanfona sob o efeito do calor e se dobra quando iluminado (SOSSOU et. al. 2019, 181).



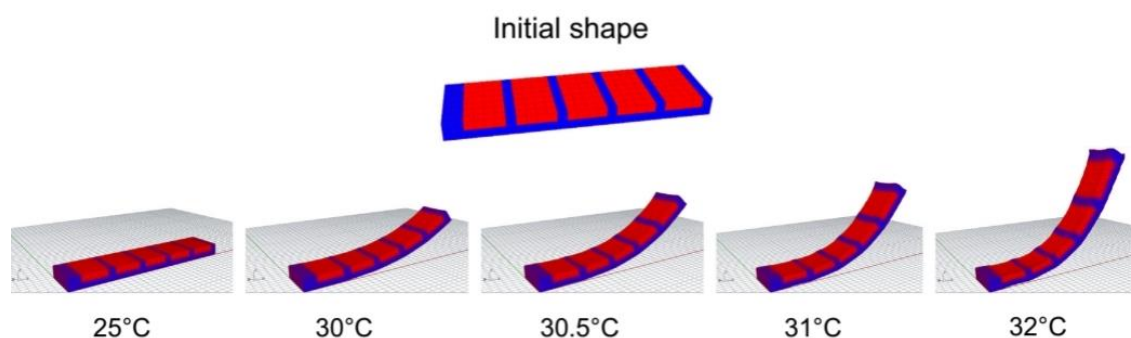
**Fig.3 – (a) Peça impressa com um material com memória de forma e um material termocrômico (SOSSOU et. al. 2019, 181).**

Outra atuação dos hidrogéis foi demonstrada pelo Bakarich et. al através da impressão 4D de uma válvula. O objetivo era que ela fosse capaz de regular o fluxo de água de acordo com a temperatura desta, e o SM responsável por esse comportamento é um hidrogel termicamente responsivo, como ilustrado na Fig. 4 (SOSSOU et. al. 2019, 175).



**Fig.4 – (a) Resultados de uma simulação de uma válvula inteligente em várias temperaturas. (b) Tamanho da válvula a  $20^{\circ}\text{C}$ . (c) Tamanho da válvula a  $31,5^{\circ}\text{C}$ . (SOSSOU et. al. 2019, 175).**

Nesse exemplo anterior, as seções de hidrogel funcionam principalmente em configurações homogêneas, e, por isso, são limitadas por movimentos unidimensionais. Já na atuação mostrada na Fig. 5, o hidrogel foi projetado para que seu encolhimento seja convertido em flexão. Tal movimento foi realizado padronizando o hidrogel (vermelho) em outro hidrogel não responsivo (azul) e o atuador foi simulado com a extremidade esquerda fixa (SOSSOU et. al. 2019, 175).



**Fig.5 – Atuador de hidrogel sofrendo flexão com a mudança de temperatura (SOSSOU et. al. 2019, 175).**

De forma geral, vemos que os estudos sobre a impressão 4D ainda são muito recentes, diferente da usual impressão 3D que já se consolidou no mercado a uns anos. Para que ocorra avanços nessa área é essencial que tenhamos a capacidade de modelar e simular o comportamento dos SMs, principalmente nas primeiras fases dos projetos. Além disso, devemos conseguir projetar uma distribuição correta de SMs para alcançar a forma ou a atuação desejada, e para isso ser feito de maneira mais rápida e fácil, é de extrema importância que haja mais estudos nas áreas de modelagem e simulação desses SMs, o que, em consequência, alavancaria a nova indústria da impressão 4D.



## **2. Objetivos Gerais do Projeto**

Os objetivos do presente projeto de pesquisa são:

- Etapa 1: primeiramente fazer uma revisão bibliográfica detalhada com as principais técnicas de modelagem e simulação envolvendo otimização de hidrogéis sensíveis a temperatura e pH para uso como smart material associado a manufatura aditiva.
- Etapa 2: na sequência, a partir dos modelos selecionados na Etapa 1, fazer estudos de casos envolvendo as técnicas de análise e otimização desses hidrogéis para diversos usos estruturais.

## **3. Recursos Computacionais e Infraestrutura**

Por se tratar de um projeto que visa aplicar métodos de otimização estrutural, em diversas condições de carregamento e propriedades de materiais, faz-se necessária a utilização de softwares de simulação e otimização estrutural baseados no MEF (Método dos Elementos Finitos), bem como computadores compatíveis para esse fim. Para este projeto pretende-se utilizar os aplicativos e computadores já disponíveis nos laboratórios computacionais da UFABC, como por exemplo, SolidWorks, Altair HyperWorks, Ansys Workbench, Matlab, entre outros. Ressalta-se também que os referidos aplicativos existem em versões estudantis, disponíveis gratuitamente para aplicações não comerciais e de pesquisa acadêmica garantindo, portanto, a viabilidade do projeto em termos de infraestrutura computacional.

## **4. Metodologia Proposta**

A partir da revisão bibliográfica preliminar para este projeto de pesquisa, a metodologia a ser aplicada será baseada – inicialmente – na combinação das referências (SOSSOU et. al. 2019, 175; SOSSOU et. al. 2019, 181), buscando aliar ao estado na arte nessa área de pesquisa, como relatado por exemplo em (LIU et al., 2018) e (MENG et al., 2019). Entretanto, dependendo dos resultados da Etapa 1 descrita nos objetivos (Seção 2), outras referências poderão ser selecionadas e combinadas para a realização dos estudos de caso previstos na Etapa 2.

## 5. Cronograma de execução

O projeto possui duração prevista de 1 (um) ano. A duração de cada etapa, separada em meses, está contida na Tabela 1.

**Tabela 1 - Calendário de Execução**

Atividades	out/22	nov/22	dez/22	jan/23	fev/23	mar/23	abr/23	mai/23	jun/23	jul/23	ago/23	set/23
I – Revisão bibliográfica												
II – Seleção de modelos da literatura												
III – Elaboração de modelos preliminares												
IV – Análise de resultados preliminares												
V – Simpósio UFABC 2022 (resultados preliminares)												
VI – Relatório parcial												
VII – Elaboração e atualização de modelos definitivos												
VIII – Análise de resultados e ajuste fino de modelos												
IX – Atualização bibliográfica												
X – Relatório final												
XI – Elaboração de artigo para congresso ou periódico												
XII – Apresentação para Simpósio UFABC 2023												

## Referências Bibliográficas

Craig M Hamel et al 2019 Smart Mater. Struct. 28 065005

K. Yamaguchi, et al., Generation of three-dimensional micro structure using metal jet, *Precis. Eng.* 24 (1) (2000) 2–8.

LIU, J. et al. Current and future trends in topology optimization for additive manufacturing. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, v. 57, n. 6, p. 2457–2483, 1 jun. 2018.

MENG, L. et al. From Topology Optimization Design to Additive Manufacturing: Today’s Success and Tomorrow’s Roadmap. **Archives of Computational Methods in Engineering**, 2019.

Qader I. N., Kok M., Dagdelen F., Aydogdu Y , “A review of smart materials: researches and applications”, *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 2019, 6(3); 755-788.

SILVA, F. P. Síntese e caracterização de hidrogéis de poli[N-isopropilacrilamida)-co-(ácido metacrílico)] e sua aplicação como sistemas de liberação controlada de medicamentos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2006.

S.E. Bakarich, et al., 4D printing with mechanically robust, thermally actuating hydrogels, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (12) (2015) 1211–1217

SEEFELDT, A. T. Síntese e caracterização de hidrogéis híbridos termo e pH sensíveis, baseados em acrilamida, APMA e NIPAM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

SOSSOU, G. et. al. Design for 4D printing: A voxel-based modeling and simulation of smart materials. Materials and Design 2019, 175.

SOSSOU, G. et. al. Design for 4D printing: Modeling and computation of smart materials distributions. Materials and Design 2019, 181.