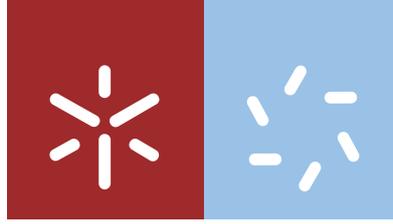


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Tiago André Rodrigues Marinho

**Desenho de microestruturas  
eletromagnetoativas de base polimérica  
para aplicação em sistemas biomédicos  
miniaturizados**



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Tiago André Rodrigues Marinho

**Desenho de microestruturas  
eletromagnetoativas de base polimérica  
para aplicação em sistemas biomédicos  
miniaturizados**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Física

Trabalho realizado sob orientação do  
**Doutor Senentxu Lanceros-Méndez**  
e da  
**Doutora Vanessa Cardoso**

**Nome:** Tiago André Rodrigues Marinho

**Número de Bilhete de Identidade:** 14553668

**Endereço eletrónico:**

tiagoarmarinho@gmail.com

**Telefone:**

+351 917 075 309

**Título da dissertação de mestrado:**

“Desenho de microestruturas eletromagnetoativas de base polimérica para aplicação em sistemas biomédicos miniaturizados”

**Orientadores:**

Doutor Senentxu Lanceros-Méndez

Doutora Vanessa Cardoso

**Designação do Mestrado:**

Mestrado Física

**Ano de conclusão:**

2017

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO, APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, 20 de Novembro de 2017

---

# Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer à minha família e à minha namorada Mariana pelos valores que me inculcaram, fizeram de mim a pessoa que sou hoje tornando possível chegar a este ponto na vida académica. A todos, obrigada pelo amor e apoio incondicionais e por acreditarem sempre, mesmo quando eu duvidava. Este trabalho também é vosso.

Ao coordenador do Mestrado em Física, Professor Doutor Ricardo Ribeiro, agradeço a oportunidade e o privilégio em frequentar este Mestrado que muito contribuiu para o enriquecimento da minha formação quer académica, quer científica.

Uma palavra especial à Dra. Vanessa Cardoso, pelo inestimável apoio e orientação. Obrigada pelos ensinamentos, por estar sempre presente e disponível durante esta jornada. Foi um prazer trabalhar com uma pessoa assim.

É imprescindível agradecer também a todo o grupo *Electroactive Smart Materials* da Universidade do Minho, pelo ambiente de trabalho fantástico proporcionado. Em especial ao Daniel Miranda, Clarisse Ribeiro, Carlos Costa, Renato Gonçalves, Nelson Pereira, Daniela Correia, Teresa de Almeida e Filipe Machado. Agradeço também ao Pedro Martins, Sylvie Ribeiro e Margarida Fernandes pela revisão final da tese.

Um obrigada a todos os meus amigos pela partilha dos bons (e menos bons) momentos.

Ao Dr. Senentxu Lanceros-Méndez expresse o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicionais que muito elevaram os meus conhecimentos científicos, estimulando o meu desejo de querer, sempre, saber mais. Agradeço a oportunidade que me proporcionou ao integrar o seu Grupo de Investigação e reconhecimento, com gratidão, não só a confiança que depositou em mim, como o sentido de responsabilidade que me inculuiu em todas as fases do projeto.

Por fim, correndo o risco de injustamente não mencionar algum dos contributos, deixo aqui um sentido e profundo sentimento de gratidão a todos aqueles que, de uma forma direta ou indireta, tornaram possível a realização da presente dissertação.



## Resumo

Nos últimos anos, os materiais tradicionais têm vindo a ser substituídos por materiais de base polimérica em diferentes aplicações. Dentro destes, os polímeros inteligentes têm a capacidade de variar uma determinada propriedade perante um estímulo externo. Um dos polímeros com elevado interesse científico e tecnológico é o poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)). Além de possuir propriedades eletrotivas, o P(VDF-TrFE) apresenta elevada resistência mecânica, fácil processamento, maleabilidade e baixo custo de produção. Paralelamente, o desenvolvimento de nanoestruturas magnéticas tem sido crescente, por serem facilmente manipuladas através de campos externos.

Na presente dissertação, nanoestruturas compósitas magnetoelatroativas foram desenvolvidos. Numa primeira abordagem, foi realizado um estudo teórico de forma a entender e prever as respostas mecânicas das amostras a estímulos externos. De seguida, filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) assim como filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com nanopartículas magnéticas (NMs) foram produzidos pelo método de infiltração por fusão assistido por moldes. Moldes de óxido de alumínio anódico (OAA) foram fabricados pelo método de anodização e o processo otimizado de forma a fabricar estruturas nanoporosas bem definida e com diferentes tamanhos de nanoporos. Após a devida caracterização morfológica dos moldes de OAA, os filmes nanoestruturados foram obtidos. No caso dos filmes compósitos, NMs de óxido de ferro foram sintetizadas por coprecipitação, caracterizadas e introduzidas na matriz polimérica.

Os resultados obtidos demonstram que o método de infiltração por fusão foi eficiente no fabrico de filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) tanto sem como com NMs. Os mesmos apresentam uma superfície hidrofóbica constituída por estruturas complexas de nanopilares, cujo tamanho dos mesmos é controlado pelos moldes de OAA. A presença de NMs nos nanopilares foi confirmada assim como conformação da matriz polimérica que se mantém eletroativa. Além disso, as amostras não se revelaram citotóxicas. Após polarização das amostras, foi obtida uma constante piezoelétrica  $d_{33}$  de  $-20 \pm 2$  pC. N<sup>-1</sup> para os filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) e  $-19 \pm 2$  pC.N<sup>-1</sup> para os filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs.

Consequentemente, o presente trabalho constitui um contributo significativo no desenvolvimento de novos materiais inteligentes com propriedades inovadores e passíveis de serem aplicados na área da biomedicina.



## ***Abstract***

In recent years, traditional materials have been replaced by polymer-based materials in an increasing number of applications. Among them, smart polymers have the ability to vary a given property when subjected to an external stimulus. A polymer with high scientific and technological interest is poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)). Together with its electroactive properties, P(VDF-TrFE) shows high mechanical strength, easy processing, malleability and low production cost. Further, the development of magnetic nanostructures shows increasing interest, for being easily manipulated through external fields.

In the present dissertation, nanostructures with magnetoelectroactive properties were developed. In a first approach, a theoretical study was carried out in order to understand and predict the mechanical responses of the samples when subjected to external stimuli. Then, P(VDF-TrFE) nanostructured films as well as P(VDF-TrFE) nanostructured composite films with magnetic nanoparticles (MNs) were produced by mold-assisted melt infiltration. Anodic aluminium oxide (AAO) molds were manufactured by electrochemical oxidation (anodization) and the process optimized in order to fabricate well-defined nanoporous structures with different nanopores sizes. After the proper morphological characterization of the AAO molds, the nanostructured films were obtained. In the case of composite films, iron oxide MNs were synthesized by coprecipitation, characterized and introduced in the polymer matrix.

The results show that the melt infiltration method was efficient for the fabrication of P(VDF-TrFE)-based nanostructured films both without and with MNs. They feature hydrophobic surfaces consisting of complex structures of nanopillars, whose size is controlled by the AAO molds. The presence of MNs in the nanopillars was confirmed as well as the conformation of the polymer matrix that remains electroactive. In addition, the samples were not cytotoxic. After electrical poling of the nanostructured films, a piezoelectric constant  $d_{33}$  of  $-20 \pm 2$  pC. N<sup>-1</sup> for nanostructured P(VDF-TrFE) films and  $-19 \pm 2$  pC.N<sup>-1</sup> for nanostructured composites P(VDF-TrFE) films with NMs was obtained. Thus, the present work represents a significant contribution to the development of smart material that can be applied in biomedicine.



# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice</b> .....	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Lista de tabelas</b> .....	<b>xvii</b>
<b>Lista de Acrónimos e Termos</b> .....	<b>xix</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Enquadramento e motivação .....	3
1.2. Objetivos .....	5
1.3. Planificação do trabalho e estruturação da dissertação .....	5
<b>2. Nanoestruturas de base polimérica: Enquadramento e revisão bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
2.1. Introdução .....	5
2.2. Moldes de óxido de alumínio anódico .....	7
2.3. Filmes nanoestruturados baseados em PVDF .....	11
2.3.1. O polímero PVDF e o seu copolímero P(VDF-TrFE) .....	11
2.3.2. Incorporação de nanopartículas magnéticas em matrizes poliméricas baseadas em PVDF .....	15
2.3.3. Fabrico de filmes nanoestruturados baseados no polímero PVDF pelo método de infiltração assistida por moldes .....	16
<b>3. Estudo teórico do comportamento mecânico de filmes nanoestruturados</b> .....	<b>25</b>
3.1. Simulação de filmes nanoestruturados .....	27
3.1.1. Modelo teórico de simulação e parâmetros .....	27
3.1.1.1. Modelo teórico .....	27
3.1.1.2. Condições de fronteira, parâmetros e valores iniciais .....	30
3.1.2. Apresentação de resultados e discussão .....	31

<b>4. Materiais e procedimentos experimentais .....</b>	<b>37</b>
4.1. Fabrico de moldes de óxido de alumínio anódico .....	39
4.2. Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.....	39
4.3. Fabrico de filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) .....	40
4.3.1. Filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) .....	41
4.3.2. Filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com nanopartículas magnéticas.....	41
4.3.3. Remoção dos moldes de óxido de alumínio anódico .....	42
4.4. Polarização elétrica dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).....	43
4.5. Resumo dos filmes nanoestruturados produzidos.....	44
4.6. Técnicas de caracterização.....	45
4.6.1. Microscopia eletrónica de varrimento .....	45
4.6.2. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.....	46
4.6.3. Microscopia eletrónica de transmissão .....	47
4.6.4. Medidas de hidrofobicidade .....	48
4.6.5. Difração de raios-X.....	49
4.6.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	51
4.6.7. Magnetometria de amostra vibrante .....	52
4.6.8. Medidas do coeficiente piezoelétrico .....	53
4.6.9. Análise de citotoxicidade .....	53
<b>5. Resultados e discussão .....</b>	<b>55</b>
5.1. Caracterização dos moldes de óxido de alumínio anódico .....	57
5.2. Caracterização das nanopartículas de óxido de ferro .....	59
5.3. Filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).....	61
<b>6. Conclusões e perspetivas futuras .....</b>	<b>69</b>
6.1. Conclusões .....	71
6.2. Perspetivas Futuras.....	72

<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>75</b>
--	-----------



## Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática da aplicação de scaffolds magnéticos: a) com o auxílio de um campo magnético externo (ME); b) campo magnético criado na própria estrutura do scaffold. Adaptado de [12].....	4
Figura 2 - Representação gráfica da estrutura do OAA do tipo poroso: a) estrutura de todo o OAA e respetiva geometria; b) vista transversal. Retirado e adaptado de [48]. .....	8
Figura 3 - Representação esquemática das reações químicas ocorridas no processo de anodização de alumínio: a) criação do óxido tipo barreira; b) formação do óxido tipo poroso. Retirado e adaptado de [48]. .....	9
Figura 4 - Representação esquemática da expansão volumétrica que ocorre durante a oxidação do alumínio. Retirado e adaptado de [48].....	10
Figura 5- Representação esquemática do monómero de fluoreto de vinilideno (VDF) e respetiva polimerização em PVDF. ....	11
Figura 6 - Esquematização da estrutura esferulítica do PVDF. Retirado e adaptado de [63]. .....	12
Figura 7 - Representação esquemática (a) da fase $\alpha$ da cadeia polimérica do PVDF e respetiva dimensão e (b) célula unitária com respetivas dimensões e momento dipolar. Retirado e adaptado de [66].....	13
Figura 8 - Representação esquemática (a) da fase $\beta$ da cadeia polimérica do PVDF e respetiva dimensão e (b) célula unitária com respetivas dimensões e momento dipolar. Retirado e adaptado de [66].....	13
Figura 9 - Esquema da unidade repetitiva do copolímero P(VDF-TrFE). Retirado e adaptado de [71].....	14
Figura 10 - Representação esquemática do efeito piezoelétrico: a) efeito direto e b) efeito inverso. ....	15
Figura 11 - Esquema dos diferentes métodos de infiltração de polímeros com o auxílio de moldes na produção de nanoestruturas. Retirado e adaptado de [91]. .....	17
Figura 12 - Esquema dos diferentes passos experimentais para a obtenção da nanoestruturas de P(VDF-TrFE) através do método de infiltração por fusão com uma tensão aplicada de 500 V: a) aparato experimental antes da iniciação da infiltração; b) início da infiltração após a elevação da temperatura acima do ponto de fusão do P(VDF-TrFE) e da aplicação de uma tensão de 500 V; e	

c) esquema da nanoestrutura final de P(VDF-TrFE) após a remoção do molde de OAA. Retirado e adaptado de [95].	19
Figura 13 - Exemplos de imagens SEM: a) nanoestruturas de P(VDF-TrFE) obtidos através de método de cristalização por imersão, retirado e adaptado de [104]; b) nanofios produzidos através de fusão do copolímero após a remoção do OAA, retirado e adaptado de [85]	21
Figura 14 – Representação esquemática do filme nanoestruturado e respetiva constituição.	28
Figura 15 - Representação esquemáticas das condições de fronteiras aplicadas no modelo de filme nanoestruturado: a) condições de fronteiras 1 e 2; e b) zona dos pilares mais aproximada de forma a se indicar a aplicação das condições 1 e 2.	30
Figura 16 - Representação gráfica do deslocamento dos nanopilares nas três direções em da altura do nanopilar para uma percentagem de NMs de 0.15% e uma força de $1 \times 10^{-7}$ N.	33
Figura 17 - Representação esquemática 3D da dobra em nanopilares com 5% em peso de NMs para diferentes forças: a) $1 \times 10^{-7}$ N e b) $4.6 \times 10^{-6}$ N.	34
Figura 18 - Representação gráfica do deslocamento dos nanopilares nas três direções em função da força aplicada para a diferente percentagem de NMs: a)0.15%; b)0.65%; c)1.5%; d)3%; e)5%.	35
Figura 19 - Representação do deslocamento em função da força para diferentes percentagens de NMs: a) na direção x; e b) direção do z.	36
Figura 20 - Fotografias da montagem experimental para a anodização das placas de alumínio: a) representação da célula catódica (1), da fonte de tensão (2) e o cátodo de chumbo (3); b) local onde é colocado a placa de alumínio (ânodo) (4) a ser anodizada.	39
Figura 21 - Fotografias do método de remoção dos moldes de óxido de alumínio: a) solução de remoção seletiva do alumínio; b) montagem experimental para a remoção seletiva do óxido de alumínio.	42
Figura 22 - Fotografia do sistema de corona constituído pela câmara de corona e a fonte de tensão.	44
Figura 23 - Representação da interação entre o feixe de eletrões focalizado e a respetiva produção de raios-X para a análise de EDX. Retirado de [135].	46
Figura 24 - Representação gráfica da medição do ângulo de contacto através de deposição de um líquido sobre uma superfície lisa, com a representação de $\theta_c$ , $\gamma_{sv}$ , $\gamma_{sl}$ e $\gamma_{lg}$ definidos através do modelo de Young. $\gamma_{sv}$ , $\gamma_{sl}$ e $\gamma_{lg}$ representam a energia livre de interface sólida-	

vapor, energia livre da interface sólida-líquida e energia livre da interface líquido-vapor, respetivamente. Retirado e adaptado de [140].	48
Figura 25 - Espectro da radiação eletromagnética. Retirado de [144].	49
Figura 26 - Difração de raios-X pelas diferentes camadas dos cristais. Retirado de [144].	50
Figura 27 - Esquema da vista lateral do sistema de medição do coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ .	53
Figura 28 – Imagens SEM dos moldes de OAA obtidos: A1; b) A2; c) B1; d) B2; e) C1; f) C2...	57
Figura 29 – Gráfico da razão entre a profundidade e o diâmetro dos poros dos moldes de OAA para as diferentes condições de anodização.	58
Figura 30 – Ângulos de contacto dos moldes de OAA para as diferentes condições de anodização.	59
Figura 31 - a) Imagem TEM das NMs de óxido de ferro e b) Padrão XRD das mesmas.	60
Figura 32 - Curva de magnetização das NMs de óxido de ferro.	60
Figura 33 - Fotografias a) dos moldes de OAA; b) de um molde de OAA selado com fita-cola de alumínio e preenchido com solução de P(VDF-TrFE) com NMs e c) de um molde de OAA selado com fita-cola de alumínio e preenchido com solução de P(VDF-TrFE) com NMs.	61
Figura 34 – Ângulos de contacto dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).	62
Figura 35 - Imagens SEM dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE): a) A1@TrFE; b) A1@TrFE@NMs; c) B1@TrFE; d) B1@TrFE@NMs; e) B2@TrFE; f) B2@TrFE@NMs; g) C1@TrFE; h) C1@TrFE@NMs.	63
Figura 36 – a) Imagem do mapeamento de ferro por EDX; e b) espectro de EDX dos nanofios compósitos de P(VDF-TrFE) com NMs.	64
Figura 37 – Espetros XRD dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).	65
Figura 38 - Espectro de FTIR-ATR dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).	66
Figura 39 - Viabilidade celular de células mioblastos C2C12 em contacto com o meio exposto às diferentes amostras até 72 horas.	67



## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades mecânicas e piezoelétricas dos polímeros PVDF e P(VDF-TrFE) e dos cerâmicos PZT e BaTiO <sub>3</sub> . Os valores $d_{33}$ , $d_{31}$ , $g_{31}$ e $g_{33}$ correspondem a coeficientes piezoelétricos; $k_{33}$ e $k_{31}$ são coeficientes de acoplamento eletromecânico; $T_c$ é a temperatura de Curie e $\epsilon$ é a constante dielétrica [26, 27]......	6
Tabela 2 - Nanoestruturas de PVDF e do seu copolímero P(VDF-TrFE) com propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. (- significa que não está especificado na literatura)......	23
Tabela 3 - Resumo das equações fundamentais que descrevem os processos envolvidos no movimento mecânico do filme nanoestruturado. ....	29
Tabela 4 - Designação de alguns termos utilizados pelo modelo teórico. ....	30
Tabela 5 – Condições de fronteira aplicadas no modelo do filme nanoestruturado. ....	31
Tabela 6 - Parâmetros utilizados na realização da simulação mecânica [124-126]. ....	31
Tabela 7 - Resumo dos filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com e sem nanopartículas magnéticas produzidos. ....	45
Tabela 8 - Bandas de absorção características das fases $\alpha$ e $\beta$ do PVDF [150-152]. ....	51

---

---

---

## Lista de Acrónimos e Termos

---

<b>Acrónimo /Termo</b>	<b>Designação</b>
OAA	Óxido de alumínio anódico
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamónio
DMF	N,N dimetilformamida
DMAc	N,N dimetilacetamida
EDX	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (do inglês <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
MEMS	Sistemas microeletromecânicos (do inglês <i>microelectromechanical systems</i> )
MRI	Imagem por ressonância magnética (do inglês <i>magnetic resonance imaging</i> )
MPM	Microscopia de força magnética (magnetic force microscopy)
NMs	Nanopartículas magnéticas
NPs	Nanopartículas
PFM	Microscopia de resposta piezoelétrica (piezoresponse force microscopy)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	Poliestireno
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscope</i> )
SWNTs	Nanotubos de carbono
TEM	Microscopia eletrónica de transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	Difração de raios-X (X-ray diffraction)

---



---

# 1. Introdução

---

Neste capítulo descreve-se de uma forma sucinta o enquadramento do problema em estudo no âmbito deste trabalho, assim como a metodologia e objetivos do mesmo. Por fim, é descrita a estrutura da tese.

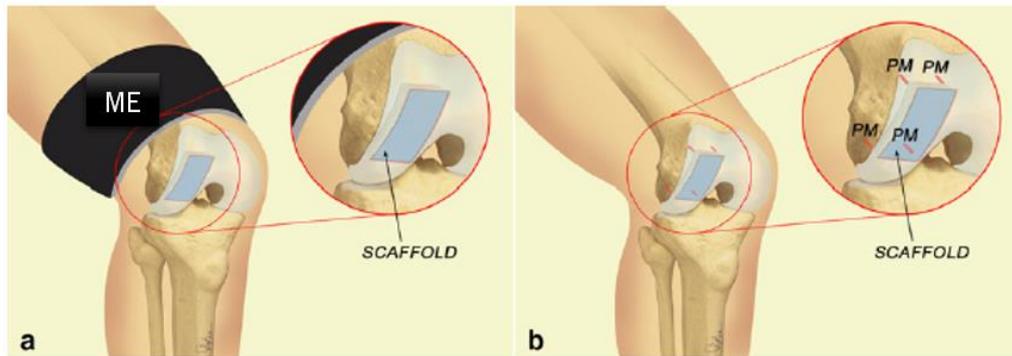
---

---

## 1.1. Enquadramento e motivação

Com o desenvolvimento da engenharia de superfícies e com a intensa investigação e desenvolvimento de materiais à micro- e nanoescala, tornou-se possível o fabrico de sistemas e dispositivos de tamanhos cada vez mais reduzidos. Por consequência, à necessidade de produção a esta escala tornou imperativo o desenvolvimento e otimização de novos procedimentos. As estruturas magnéticas à escala nanométrica têm sido alvo de elevado estudo pela facilidade de manipulação das mesmas recorrendo a um campo magnético externo, possibilitando um vasto leque de aplicabilidade na área da biomedicina, entre outros.

A criação de nanoestruturas compostas por materiais inteligentes confere-lhes capacidade de resposta perante um estímulo externo, produzindo uma variação significativa de uma dada propriedade. Esta variação/resposta tem de ser reprodutível, seletiva e suficientemente grande [1]. Assim, a utilização destes materiais na biotecnologia tem grande potencial no desenvolvimento de novos sensores biológicos [2], de atuadores em sistemas biomédicos miniaturizados (*lab-on-a-chip*) [3], de novos sistemas ativos para o transporte e/ou libertação controlada de fármacos [4, 5] entre outros. Outro exemplo, apresentado na Figura 1, utiliza nanoestruturas que através de estímulos magnéticos estimulam a regeneração óssea. Com o avançar da idade os ossos vão ficando mais frágeis e mais suscetíveis a roturas. De forma a contornar este problema, a engenharia de tecidos estuda *scaffolds* ativos que fornecem estímulos mecânicos às células [6-8]. Essa estimulação pode ser feita através de estímulos externos (Figura 1a) ou através de ímanes incorporados na própria nanoestrutura (Figura 1b). Os *scaffolds* são então estruturas artificiais onde as células podem ser implementadas, permitindo a ligação e migração de células, a difusão de nutrientes celulares, a retenção e libertação de células e fatores bioquímicos que têm influência mecânica e biológica no metabolismo celular [9]. Assim, a utilização de materiais nanocompósitos pode permitir melhores respostas mecânicas comparativamente com os compósitos convencionais [10, 11].



**Figura 1** - Representação esquemática da aplicação de *scaffolds* magnéticos: a) com o auxílio de um campo magnético externo (ME); b) campo magnético criado na própria estrutura do *scaffold*. Adaptado de [12].

Além disso, a temperatura corporal humana é relativamente constante, sendo que uma pequena variação pode induzir uma resposta favorável num material inteligente. É possível converter estímulos magnéticos em térmicos aplicando um campo magnético de alta frequência [9]. A utilização de nanopartículas magnéticas (NMs) em campos magnéticos oscilantes permite que estas tenham uma resposta ressonante na qual essa transferência de energia aquece as nanopartículas para que possam ser usadas para destruir células malignas, melhorando assim a eficácia de terapias contra o cancro, como a radioterapia e a quimioterapia [13-16].

Um material inteligente que apresenta propriedades interessantes é o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Este polímero combina as propriedades de um plástico, tais como elevada resistência mecânica, fácil processamento, baixo peso, maleabilidade e baixo custo de produção, com as de um elemento piezoelétrico [17, 18]. O seu composto poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)) possui a vantagem adicional de apresentar a conformação eletroativa independentemente do método de processamento. Assim, de forma a dar um avanço científico no desenvolvimento de materiais com propriedades melhoradas, este trabalho visou o fabrico de nanoestruturas compósitas de base polimérica inovadoras, com propriedades eletromagnetoativas, com vista à sua possível aplicação na biomedicina.

## 1.2. Objetivos

No âmbito do descrito na secção anterior, o principal objetivo desta dissertação prendeu-se com o desenvolvimento de nanoestruturas compósitas de base polimérica que apresentam propriedades eletromagnetoativas. De forma a concretizar este objetivo, recorreu-se a materiais inteligentes, mais precisamente ao copolímero eletroativo P(VDF-TrFE) e a NMs de óxido de ferro. Filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) e filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs foram produzidos pelo método de infiltração por fusão assistido por moldes. Estes filmes nanoestruturados são constituídos por um filme de suporte e nanopilares na sua superfície. Para a obtenção dos mesmos, foi necessário o fabrico de moldes de óxido de alumínio anódio (OAA) através do método de anodização. Pretendeu-se a obtenção de moldes de OAA com estrutura porosa bem definida e perpendicular à superfície do molde. Além disso, o processo de anodização foi otimizado de forma a produzir moldes de OAA com tamanho de poros distintos que darão origem a filmes nanoestruturados com várias dimensões de nanopilares. Com o objetivo de criar nanoestruturas com propriedades magnéticas foram incorporadas NMs de óxido de ferro a matriz polimérica, sintetizadas por coprecipitação, por esta técnica dar origem a NMs com tamanho reduzido (<10 nm) e elevada magnetização. Outro objetivo deste trabalho prendeu-se igualmente por estudar a nível teórico o comportamento dos filmes nanoestruturados quando sujeitos a forças externas. Estas forças podem ser magnéticas o que permite um estímulo seletivo nas NMs. Por fim, tanto os moldes de OAA como os filmes nanoestruturais obtidos foram devidamente caracterizados em termos morfológicos e estruturais. Adicionalmente, os filmes nanoestruturados foram polarizados de forma a maximizar a resposta piezoelétrica e ensaios de citotoxicidade foram realizados de forma a estudar a viabilidade celular e conseqüentemente a sua aplicabilidade na biomedicina.

## 1.3. Planificação do trabalho e estruturação da dissertação

No seguimento do contexto anteriormente exposto, e de forma a dar resposta aos objetivos, o trabalho foi subdividido da seguinte forma:

**Capítulo 1 – Introdução:** O presente capítulo contextualiza brevemente o problema e os objetivos propostos para a realização desta dissertação.

**Capítulo 2 - Nanoestruturas de base polimérica: Enquadramento e revisão**

**bibliográfica:** Este capítulo expõe os conceitos teóricos inerentes à obtenção de nanoestruturas, assim como as propriedades do copolímero utilizado. Além disso é apresentada uma revisão bibliográfica de estudos publicados, que implementam nanoestruturas de base polimérica.

**Capítulo 3 – Estudo teórico do comportamento mecânico de filmes**

**nanoestruturados:** Neste capítulo é descrito um pequeno estudo teórico das propriedades mecânicas dos filmes nanoestruturados produzidos. De forma a prever o seu comportamento mecânico foram aplicadas diversas intensidades de força, assim como a percentagem de NMs incorporadas.

**Capítulo 4 - Materiais e procedimentos experimentais:**

Neste capítulo são apresentados os materiais e procedimentos experimentais utilizados para a obtenção dos moldes pelo método de anodização e das NM de óxido de ferro por coprecipitação. Posteriormente, é descrito o procedimento experimental adotado para a produção de filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE). Por fim, é feita uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

**Capítulo 5 – Resultados e Discussão:**

Neste capítulo são apresentados, analisados e discutidos todos os resultados obtidos na caracterização e aplicação dos materiais produzidos.

**Capítulo 6 - Conclusões e perspetivas futuras:**

Neste capítulo são tecidas as conclusões gerais do trabalho realizado, assim como perspetivas futuras e possíveis aplicações.

---

## **2. Nanoestruturas de base polimérica: Enquadramento e revisão bibliográfica**

---

Neste capítulo é realizada uma introdução aos materiais utilizados no âmbito deste trabalho, desde as suas propriedades aos métodos de fabrico. Começa-se pela descrição do método de produção dos moldes de OAA seguida, posteriormente, pela descrição das propriedades do P(VDF-TrFE). Por fim é apresentada uma revisão bibliográfica das nanoestruturas compostas pelo mesmo, e com a incorporação de nanopartículas de óxido de ferro.

---

---

## 2.1. Introdução

Com o objetivo de monitorizar algumas atividades do ser humano, como a respiração e o batimento cardíaco, atividades essas que produzem vibrações que podem refletir o estado do ser humano, a indústria dos sistemas microeletromecânicos (*MEMS* do inglês *microelectromechanical systems*) tem procurando soluções inovadoras mais eficientes e precisas. Os materiais tradicionais (à base de silício, vidro ou cerâmicos) têm vindo a ser substituídos por materiais de base polimérica devido às enormes vantagens que estes apresentam (boa flexibilidade, baixa densidade, fácil processamento). A sua fácil produção e manipulação permitem obter filmes com uma escala de tamanhos muito variada, podendo chegar a nanométrica. Dependendo das condições de processamento é igualmente possível obter uma ampla gama de propriedades (mecânicas, elétricas, entre outras). Uma vantagem, perante os cerâmicos e ligas metálicas, é a biocompatibilidade de alguns polímeros, o que permite a utilização destes em aplicações biomédicas [19-21]. Na classe dos polímeros, aqueles que atraem mais atenção são os denominados polímeros inteligentes, capazes de variar uma propriedade característica quantificável perante um estímulo externo [22-24]. Desses polímeros, o PVDF e o seu copolímero P(VDF-TrFE) apresentam propriedades mecânicas e elétricas interessantes para a sua aplicação em sensores e atuadores [25].

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas propriedades mecânicas e piezoelétricas dos polímeros PVDF e P(VDF-TrFE) e do cerâmico titanato zirconato de chumbo (PZT) e titanato de bário (BATiO<sub>3</sub>).

Os materiais cerâmicos apresentam propriedades superiores comparativamente com o PVDF e P(VDF-TrFE) no que diz respeito aos módulos de coeficientes piezoelétricos ( $d_{33}$  e  $d_{31}$ ) e constante dielétrica, ou seja, apresentam melhores respostas piezoelétricas. O coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $k_{ij}$ ), que traduz a eficiência de conversão de uma forma de energia noutra, é um fator a ter em consideração, sendo que materiais cerâmicos apresentam valores superiores quando comparados com os polímeros. Porém, os polímeros apresentam uma capacidade superior na produção de campos elétricos quando sujeitos a tensões mecânicas (coeficientes  $g_{31}$  e  $g_{33}$ ). Além disso e como referido anteriormente, os polímeros apresentam um conjunto de vantagens, i.e. fácil processamento, elevada resistência mecânica, baixo peso, maleabilidade e baixo custo de produção, que os tornam materiais de eleição no fabrico de sensores e atuadores para uma vasta gama de aplicações.

**Tabela 1** – Propriedades mecânicas e piezoelétricas dos polímeros PVDF e P(VDF-TrFE) e dos cerâmicos PZT e BaTiO<sub>3</sub>. Os valores  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$  e  $g_{33}$  correspondem a coeficientes piezoelétricos;  $k_{33}$  e  $k_{31}$  são coeficientes de acoplamento eletromecânico;  $T_c$  é a temperatura de Curie e  $\epsilon$  é a constante dielétrica [26, 27].

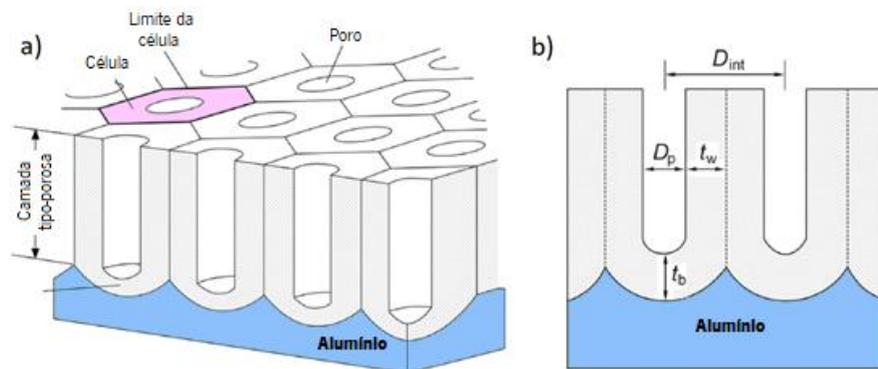
Propriedades	P(VDF-TrFE)	PVDF	PZT	BaTiO <sub>3</sub>
Densidade (kg. m <sup>-3</sup> )	1900	1800	7500	5720
Módulo de <i>Young</i> (GPa)	3.1	2.1	58	112
Rácio de <i>Poisson</i>	0.44	0.44	0.34	0.31
$d_{33}$ (pC. N <sup>-1</sup> )	-39	-35	223	191
$d_{31}$ (pC. N <sup>-1</sup> )	15-30	28	-93.5	-79
$ g_{31} $ (mV. m. N <sup>-1</sup> )	162	216	10	5
$ g_{33} $ (mV. m. N <sup>-1</sup> )	330	542	28	16
$k_{33}$	-	-	0.67	0.49
$k_{31}$	0.2	0.1	0.3	0.2
$T_c$ (°C)	≈70	80	386	130
$\epsilon$	15-20	10-15	1180	2000

O PVDF apresenta um polimorfismo com diversas fases cristalinas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ ) obtidas através de diferentes métodos de processamento [28]. A cadeia polimérica cristalizada na fase  $\beta$  é a mais aliciante a nível tecnológico por apresentar as melhores propriedades eletroativas [29, 30]. Porém, e sabendo de antemão que o P(VDF-TrFE) cristaliza sempre na fase  $\beta$  independentemente do método de processamento, este surge como alternativa ao PVDF [31]. Dito isto e como já exposto anteriormente, o objetivo primordial desta tese passou pelo desenvolvimento de filmes de P(VDF-TrFE) nanoestruturados (com nanopilares) pelo método de infiltração por fusão, recorrendo a moldes de OAA. Este método consiste em elevar a temperatura do polímero acima da sua temperatura de fusão permitindo uma maior infiltração do polímero nos poros do molde de OAA [32-36]. Além disso, foram igualmente produzidos filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs de óxido de ferro de forma a conferir propriedades magnéticas aos nanopilares.

## 2.2. Moldes de óxido de alumínio anódico

O alumínio em condições ambiente rapidamente fica revestido com uma camada de óxido, que protege o metal de maiores graus de oxidação concedendo-lhe uma boa resistência à corrosão. Desde a descoberta e compreensão deste processo natural, a obtenção de camadas de óxido com características desejáveis em superfícies de alumínio ganhou uma forte atenção para as mais diversas aplicações tecnológicas. O processo de obtenção da camada de óxido em ambiente controlado, ou seja OAA, designa-se por anodização devido ao facto do alumínio constituir o ânodo de uma célula eletrolítica [37]. O OAA pode apresentar dois tipos de morfologia, óxido não poroso (filme OAA tipo barreira) e óxido poroso (filme OAA tipo poroso), dependendo do eletrólito utilizado durante o processo de anodização [38, 39]. O filme tipo barreira é formado em eletrólitos neutros (pH entre 5-7) tais como borato ou fosfato [40], enquanto o filme tipo poroso é formado em eletrólitos ácidos como por exemplo: sulfúrico [39, 41, 42], fosfórico [39, 42-44], malónico[45] ou oxálico [39, 41, 42, 44]. No caso de eletrólitos neutros o OAA é insolúvel enquanto no caso de eletrólitos ácidos o OAA apresenta alguma solubilidade. A anodização tem atraído recentemente uma grande atenção devido ao desenvolvimento do método de anodização por dois passos [46] que permitem posteriormente, através do auxílio dos moldes de OAA porosos, a criação de nanoestruturas [47].

O filme de óxido tipo poroso é constituído por uma camada fina de óxido não poroso (tipo barreira) junto à superfície do metal e nanoporos paralelos entre si, contudo normais à superfície do metal. A sua geometria é cilíndrica, estando as paredes constituídas pelo óxido dispostas em células hexagonais, concedendo ao OAA poroso uma estrutura do tipo favo-de-mel [46, 47]. Na Figura 2a está representada tal geometria e pode-se também observar que o filme tipo barreira apresenta uma morfologia semiesférica na superfície metal/óxido fechando essa extremidade do nanoporo. Na Figura 2b está representada a vista transversal de uma estrutura ideal de OAA do tipo poroso, onde estão representados alguns parâmetros importantes na sua geometria, tais como, a distância entre poros  $D_{int}$ , o diâmetro do poro  $D_p$ , a espessura das paredes  $t_w$  e a espessura do óxido tipo barreira  $t_b$ .

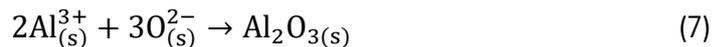
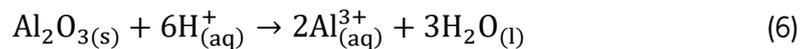
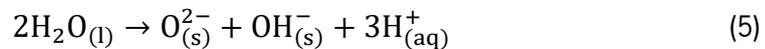
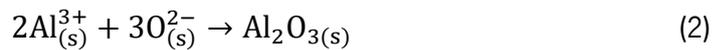


**Figura 2** - Representação gráfica da estrutura do OAA do tipo poroso: a) estrutura de todo o OAA e respetiva geometria; b) vista transversal. Retirado e adaptado de [48].

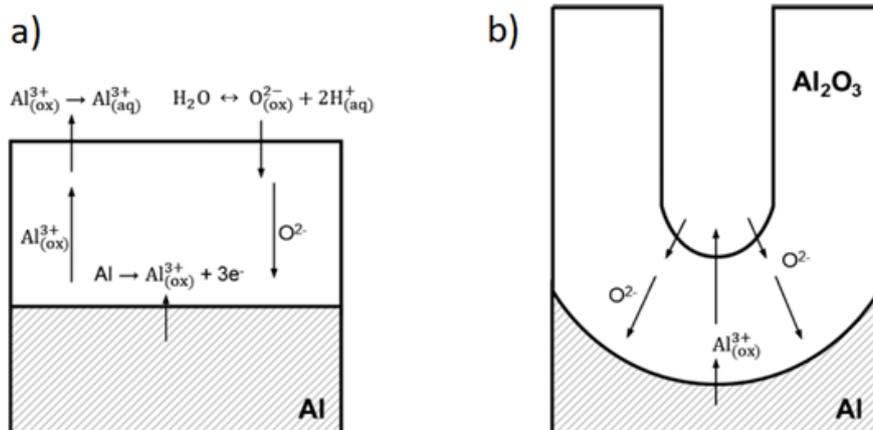
A espessura do OAA poroso é proporcional à carga envolvida na oxidação eletroquímica, ou seja, é dependente do tempo de anodização. Assim pode-se obter diversas espessuras de OAA poroso alterando o tempo de anodização. Os fatores eletroquímicos durante a anodização, tais como a concentração do eletrólito, tensão aplicada, temperatura do eletrólito e densidade de corrente, têm um forte impacto na geometria do OAA poroso. No caso do diâmetro do poro  $D_p$ , existe uma proporcionalidade entre este e a tensão aplicada ( $U$ ), para um eletrólito composto por uma solução aquosa de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), com a seguinte expressão:  $D_p = 1.29 U$  [43]. Com um aumento da temperatura [43, 49, 50] e da densidade de corrente [51] observa-se um aumento do diâmetro dos nanoporos. Também a distância entre poros  $D_{int}$  apresenta um comportamento linear com a tensão aplicada [50, 52]. O aumento da temperatura ou da concentração do eletrólito diminui  $D_{int}$  [43]. Um dos fatores mais importantes para descrever a cinemática do crescimento do OAA é a espessura do óxido tipo barreira  $t_b$  que apresenta uma dependência com a tensão aplicada [39, 43]. Mais detalhes sobre a influência destes parâmetros na geometria do OAA pode ser encontrado em Grzegorz D. Sulka[53].

O crescimento do OAA é devido ao movimento dos catiões  $Al^{3+}$  e aniões  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  para as superfícies óxido/eletrólito e metal/óxido, respetivamente, na presença de campos elétricos elevados [40, 54, 55]. Assim é possível concluir que o crescimento do OAA tem duas frentes e devido a esse motivo cada superfície de contacto tem as suas respetivas reações químicas para a formação do óxido. Na superfície metal/óxido as equações (1) e (2) representam a dissociação do alumínio e a posterior ligação química com os átomos de oxigénio, provenientes do eletrólito e difundidos através de todo o óxido já formado, obtendo assim a formação do óxido de alumínio

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). No caso da superfície óxido/eletrólito existem mais acontecimentos tais como a libertação de átomos de alumínio para o eletrólito, a gaseificação do oxigénio, dissociação heterolítica das moléculas de água assim como a própria dissociação e formação do óxido de alumínio. Tais reações estão representadas pelas equações (3)-(7).

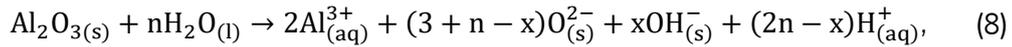


Na Figura 3 está representado esquematicamente as reações e trocas de átomos nas diferentes superfícies. Na Figura 3a está representada a formação do óxido tipo barreira e na Figura 3b o óxido tipo poroso.



**Figura 3** - Representação esquemática das reações químicas ocorridas no processo de anodização de alumínio: a) criação do óxido tipo barreira; b) formação do óxido tipo poroso. Retirado e adaptado de [48].

A dissociação das moléculas de água e do próprio alumínio, fornecem ( $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$ ), e quando todos os átomos participam na formação de óxido de alumínio, o grupo de Z. X. Su, M. Buehl, et al.[56] propôs a seguinte reação final na superfície óxido/eletrólito:



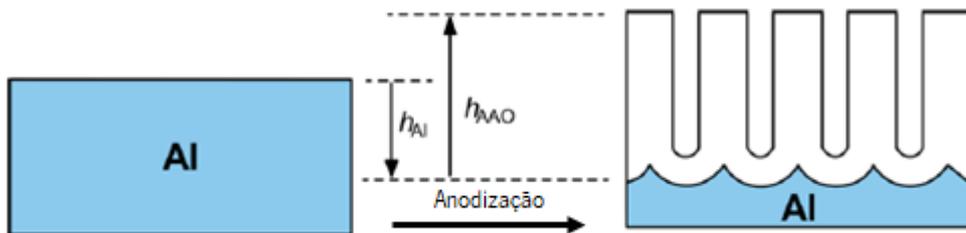
onde  $n$  corresponde à quantidade de água dissociada por mole de óxido de alumínio dissociado ao mesmo tempo. A anodização do alumínio é um processo de expansão volumétrica e pode ser quantificada através do rácio de *Pilling-Bedworth* ( $PBR$ ) definido por:

$$PBR = \frac{M_{ox}\rho_m}{nM_m\rho_{ox}}, \quad (9)$$

onde  $M_{ox}$  e  $\rho_{ox}$  correspondem ao peso molecular e densidade do óxido, respetivamente, e  $M_m$  e  $\rho_m$  correspondem ao peso atómico e densidade do alumínio, respetivamente. O fator  $n$  é o número de átomos de metal necessários para a formação de cada molécula de óxido. Devido à dificuldade na determinação da densidade do óxido (pois ocorre a incorporação de cátions do eletrólito) e da eficiência da anodização, utiliza-se ao invés do  $PBR$ , o fator de expansão volumétrica  $k_v$  definido por:

$$k_v = \frac{h_{AAO}}{h_{Al}}, \quad (10)$$

no qual  $h_{AAO}$  e  $h_{Al}$  correspondem à espessura do óxido de alumínio e do metal utilizado na anodização, como pode-se observar na Figura 4.



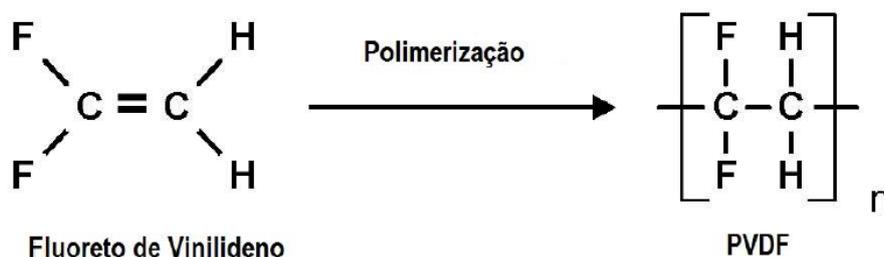
**Figura 4** - Representação esquemática da expansão volumétrica que ocorre durante a oxidação do alumínio. Retirado e adaptado de [48].

A estrutura do tipo favo-de-mel apresentada pelo OAA poroso é proporcionada a tensão mecânica criada na superfície metal/óxido, devido a ocorrência da expansão volumétrica, produzindo forças repulsivas entre os poros vizinhos. [41, 42]. A expansão volumétrica apresenta uma dependência linear com a tensão aplicada [41, 42, 57, 58] e com o inverso do logaritmo da densidade de corrente [57, 58].

## 2.3. Filmes nanoestruturados baseados em PVDF

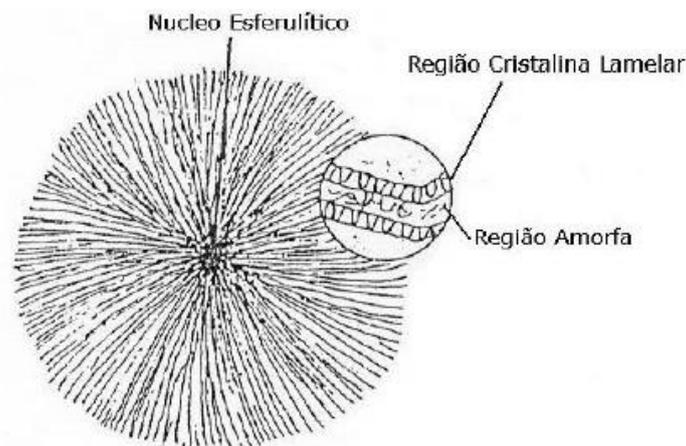
### 2.3.1. O polímero PVDF e o seu copolímero P(VDF-TrFE)

O poli(fluoreto de vinilideno), vulgarmente conhecido por PVDF, é um polímero sintetizado e conhecido há muitos anos pelas suas diversas fases cristalinas e elevada constante dielétrica [59]. A atenção recaiu sobre este material aquando a descoberta do seu elevado comportamento piezoelétrico (quando estirado mecanicamente e sob um campo elétrico) [60] e piroelétrico [61]. Quer o PVDF, quer o seu copolímero P(VDF-TrFE) apresentam coeficientes negativos de piezoelectricidade, o que significa que quando são expostos a campos elétricos positivos, os materiais contraem. A nível industrial, a polimerização que dá origem ao PVDF é conseguida através de reações de pirólise gasosa o que significa que é produzido através de reações de adição consecutivas onde o monómero (VDF) é adicionado a outras unidades monoméricas (Figura 5) [62].



**Figura 5-** Representação esquemática do monómero de fluoreto de vinilideno (VDF) e respectiva polimerização em PVDF.

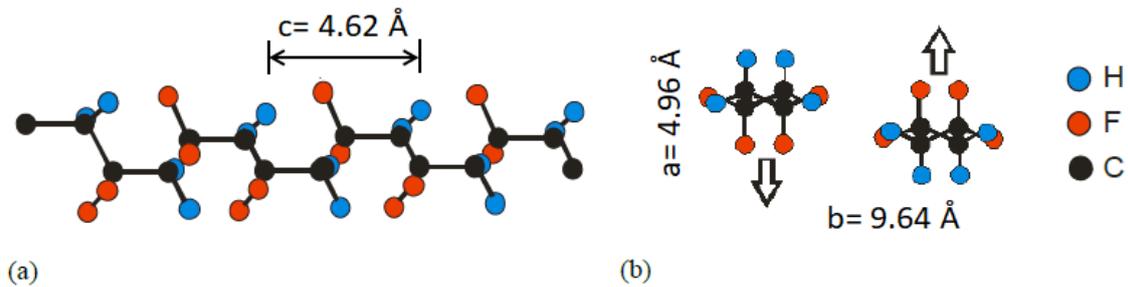
O PVDF cristaliza numa estrutura esferulítica constituída por conjuntos de lamelas que crescem radialmente a partir de um ponto central [62, 63]. Na Figura 6 pode observar-se uma representação esquemática da estrutura criada durante a cristalização do PVDF, onde são apresentadas as regiões cristalinas lamelares do polímero separadas pela região amorfa.



**Figura 6** - Esquemática da estrutura esferulítica do PVDF. Retirado e adaptado de [63].

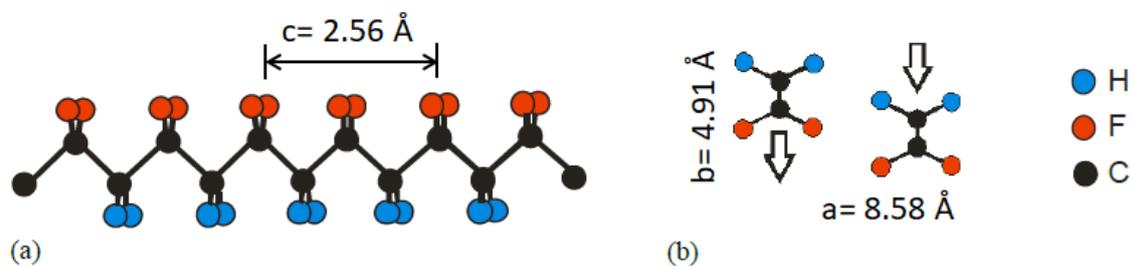
Devido à sua estrutura semi-cristalina, o PVDF apresenta diversas fases ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ ) [64]. Tal acontece devido ao reduzido raio atômico do flúor que permite rearranjos conformacionais das macromoléculas, ocorridos pelo rearranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia polimérica devido a possíveis rotações das ligações químicas, tornando assim possível as diversas fases cristalinas [62, 65]. A obtenção de determinadas fases e a interconexão entre elas dependem das condições de processamento e pós-processamento ao qual o material é sujeito. Tal aliado à diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono, faz com que o PVDF apresente dipólos elétricos permanentes [62].

Na fase  $\alpha$ , as cadeias poliméricas adotam uma conformação TGTG' (*trans-gauche-trans-gauche*). A célula unitária da fase  $\alpha$  do PVDF possui uma estrutura cristalina ortorrômbica com as dimensões:  $a=4.96\text{\AA}$ ,  $b= 9.64\text{\AA}$  e  $c= 4.62\text{\AA}$ , como é possível observar na Figura 7 [28, 62, 63, 66]. É constituída por duas macromoléculas, nas quais cada uma detém momento dipolar normal à direção da cadeia polimérica, no entanto em direções opostas (Figura 7b) resultando num momento dipolar total nulo. Entre as restantes fases do PVDF, a fase  $\alpha$  é a que apresenta menor energia potencial isto porque há maior separação dos átomos de flúor (Figura 7a) [21]. Caracteriza-se por ser uma fase apolar obtida através do arrefecimento do material fundido, a velocidades moderadas ou elevadas. Desta forma, torna-se a fase termodinamicamente mais estável quando cristalizada a temperaturas superiores a  $100^{\circ}\text{C}$  [62, 65].



**Figura 7** - Representação esquemática (a) da fase  $\alpha$  da cadeia polimérica do PVDF e respetiva dimensão e (b) célula unitária com respetivas dimensões e momento dipolar. Retirado e adaptado de [66].

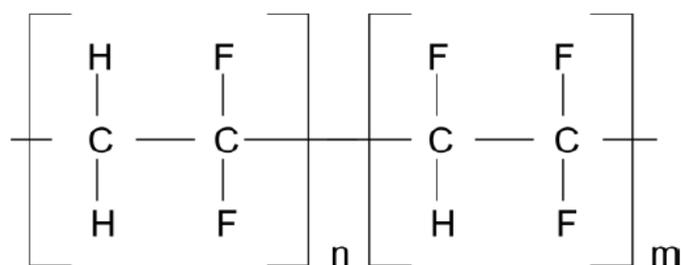
Por outro lado, a fase  $\beta$  é caracterizada por apresentar as melhores propriedades electroactivas sendo, por isso, do ponto de vista tecnológico a mais aliciante e estudada em áreas como sensores e atuadores [29, 30]. Caracteriza-se por ser uma fase polar, com as cadeias adotando uma conformação TTTT' (all trans-planar zigzag), na qual a célula unitária é constituída por duas macromoléculas com momentos dipolares paralelos (Figura 8b) numa estrutura ortorrômbica com as dimensões seguintes:  $a=8.58 \text{ \AA}$ ,  $b=4.91 \text{ \AA}$  e  $c =2.56 \text{ \AA}$  [28, 62, 63, 66]. Devido à configuração dos átomos de flúor na cadeia polimérica (Figura 8a), esta fase apresenta um elevado momento dipolar normal à cadeia polimérica, permitindo assim que esta fase apresente um comportamento ferroelétrico ou, por outras palavras, tenha propriedades piezoelétricas e piezoelétricas [21, 62]. Existem muitas técnicas de obtenção desta fase, sendo a mais utilizada a do estiramento mecânico de filmes de PVDF na fase  $\alpha$  com temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$  [67-70].



**Figura 8** - Representação esquemática (a) da fase  $\beta$  da cadeia polimérica do PVDF e respetiva dimensão e (b) célula unitária com respetivas dimensões e momento dipolar. Retirado e adaptado de [66].

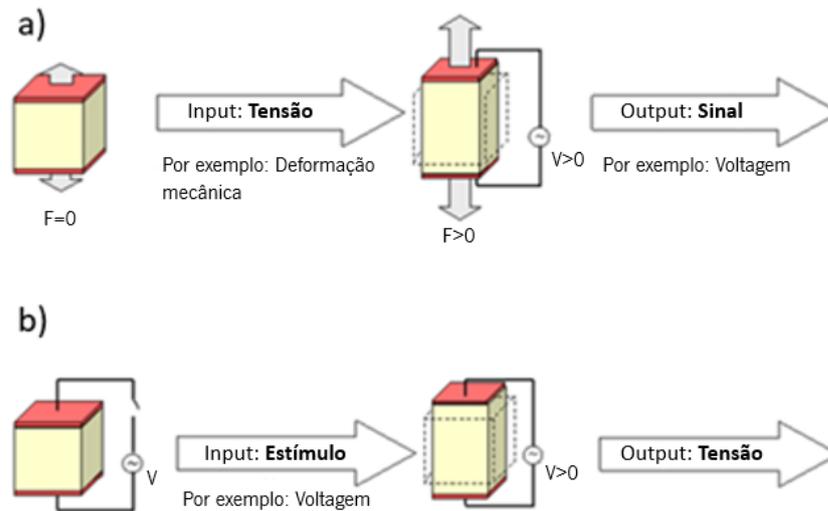
A energia requerida para formar a conformação TTTT' diminui com o aumento de grupos invertido. Esta é a razão pela qual o copolímero P(VDF-TrFE), que criam grupos invertidos

artificiais, favorecem a formação da conformação TTTT' [31]. O ponto a partir do qual a conformação TTTT' torna-se energeticamente mais favorável em detrimento da forma TGTG' está em aproximadamente 10 % de grupos invertidos. A célula unitária do copolímero P(VDF-TrFE) difere do PVDF ao substituir um átomo de hidrogénio por um de flúor na cadeia polimérica. Desta forma, o TrFE atua como uma fonte de grupos invertidos, quando copolimerizado com o VDF, formado espontaneamente a conformação TTTT', independentemente dos métodos de processamento. Esta foi a principal razão pela qual se optou por utilizar o P(VDF-TrFE) neste trabalho, de forma a garantir a obtenção desta conformação quando utilizado para a produção de filme nanoestruturados pelo método de infiltração por fusão. A representação da unidade repetitiva deste copolímero do PVDF pode ser analisada na Figura 9.



**Figura 9** - Esquema da unidade repetitiva do copolímero P(VDF-TrFE). Retirado e adaptado de [71].

Associado a conformação TTTT' está a propriedade de piezoelectricidade, já referido ao longo desta dissertação, que consiste na conversão de energia mecânica em energia elétrica, como é possível observar na Figura 10. Esta característica dos denominados “materiais inteligentes” foi descoberta pelos irmãos *Pierre* e *Jaques Curie* enquanto estudavam o efeito da pressão mecânica a fim de gerar carga elétrica em diversos cristais. O efeito inverso, ou seja, na presença de um campo elétrico o material sofre uma deformação, foi previsto por *Lippmann* [72]. O efeito direto (Figura 10a) e inverso (Figura 10b) da piezoelectricidade é aplicado no campo dos sensores e atuadores, respetivamente.



**Figura 10** - Representação esquemática do efeito piezoelétrico: a) efeito direto e b) efeito inverso.

O P(VDF-TrFE) apresenta uma elevada polarização permanente devido ao alto grau de cristalinidade e também do crescimento das cristalites com uma orientação preferencial. Tal permite um elevado fator de acoplamento eletromecânico, o que traduz a eficiência da conversão de energia mecânica em elétrica [73]. Contrariamente ao que acontece com o PVDF, o P(VDF-TrFE) apresenta uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) maior que a temperatura de Curie ( $T_C$ ) [74].

### 2.3.2. Incorporação de nanopartículas magnéticas em matrizes poliméricas baseadas em PVDF

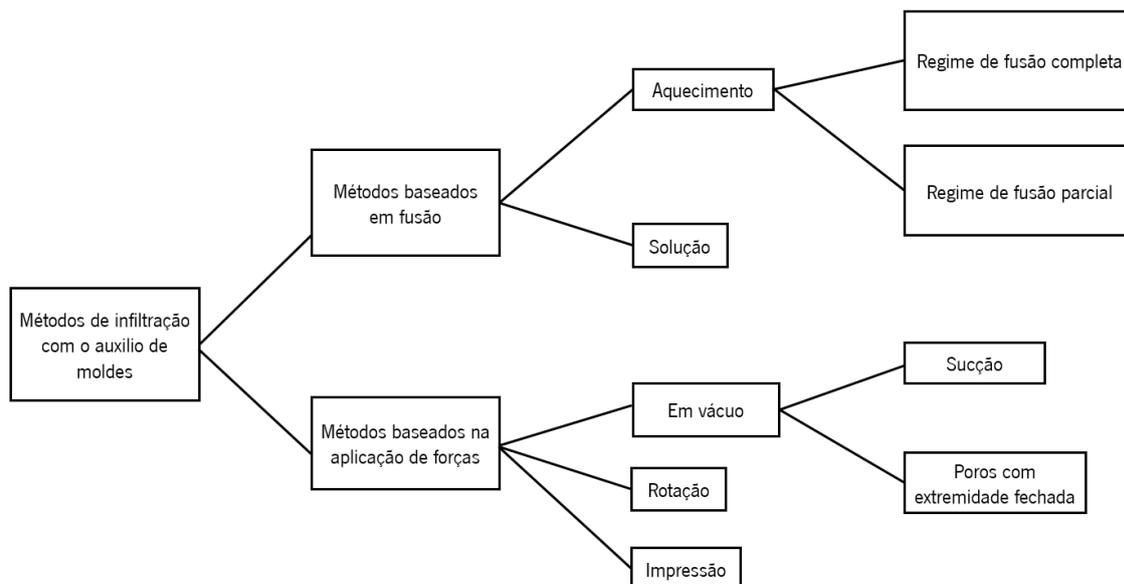
Devido há elevada eletronegatividade do flúor, assim como da elevada energia de dissociação da ligação carbono-fluor (C-F) na cadeia polimérica, os polímeros derivados do flúor são mais estáveis termicamente que os hidrocarbonetos, aclamando assim o PVDF como uma enorme esperança numa pluralidade de aplicações. Expondo um comportamento usualmente estável e inerte, o grupo de S.L. Madorsky[75] foi pioneiro na análise do seu comportamento a elevadas temperaturas em vácuo. Neste estudo concluíram que a degradação térmica do PVDF se deve à dissociação de fluoreto de hidrogénio (HF) da cadeia polimérica. Porém, foi também observado que o PVDF cristalizado a 160 °C apresenta uma degradação térmica não homogénea, ocorrida geralmente na parte cristalina, cujo comportamento é distinto comparado com outros polímeros. Esta degradação é desigual nas várias esferulites que compõem o polímero no qual o processo é dominado pela eliminação de HF [76]. Um estudo mais recente publicado por Z. W. Ouyang, E.

C. Chen, et al.[77], demonstrou a estabilidade térmica de nanocompósitos de PVDF com NMs de óxido de ferro dispersas. Observaram que uma concentração adequada de NMs induz um aumento da fase  $\beta$  e da resposta piezoelétrica em cerca de 5 vezes, assim como tornam os materiais produzidos igualmente magnéticos. A estabilidade térmica melhorou cerca de 25 °C para amostras com 2 % (em peso) de NMs quando comparada com o PVDF puro. O aumento da percentagem de NMs conduz a um aumento da fase  $\beta$ , devido à interação forte entre os grupos  $\text{CH}_2$  com carga parcialmente positivas da cadeia polimérica com as superfícies negativas das NMs. Esta interação entre as cargas electrostáticas negativas das NMs e a densidade de carga positiva dos grupos  $\text{CH}_2$ , levam à reestruturação da cadeia polimérica, permitindo assim a formação da fase  $\beta$ . Esta formação depende da força de interação das NMs [30, 78-83]. A presença de NMs de óxido de ferro permite o aumento da cristalinidade (que induz uma melhoria das propriedades ferrimagnéticas) e da fase  $\beta$ , o que leva a uma maior estabilidade térmica e aumento da polarização. As amostras polarizam e magnetizam, apresentando histereses ferroelétricas e magnéticas aquando a presença de campos elétricos e magnéticos, respetivamente. A existência da natureza multiferróica magnetoelétrica dos filmes foi comprovada quando se verificou que para temperaturas abaixo de 393 K (kelvin) a polarização ferroelétrica aumenta [30]. O efeito da incorporação das NMs demonstra um aumento das propriedades mecânicas e piezoelétricas em filmes de PVDF. O aumento da rigidez da matriz polimérica, assim como da resposta piezoelétrica e da estabilidade térmica, são observados com o aumento da percentagem de NMs [84]. No entanto, existem estudos contraditórios quanto à influência das NMs na cristalinidade do PVDF [78, 83].

### **2.3.3. Fabrico de filmes nanoestruturados baseados no polímero PVDF pelo método de infiltração assistida por moldes**

O confinamento permite a obtenção de morfologias distintas quando comparadas com o material à macroescala. No caso de polímeros semi-cristalinos, resulta em materiais com propriedades e funcionalidades muito diferenciadas. A redução de filmes finos para estruturas à nanoescala, com processos de produção a baixo custo, de baixa densidade, melhoria das propriedades mecânicas especificamente na deformação, assim como o aumento das respostas piezoelétricas do PVDF [85, 86] e do seu copolímero P(VDF-TrFE), torna estes materiais fortes candidatos para a microeletrónica [87], nanogeradores [88], biotecnologia [89], condensadores [90], entre outros.

Existem 3 métodos principais para a obtenção de nanoestruturas de base polimérica: infiltração assistida por molde (do inglês *template-assisted infiltration*), *electrospinning* e nanoimpressão. Nesta dissertação será aprofundado o método de infiltração assistido por molde uma vez que foi o utilizado. Neste procedimento recorre-se a um molde de forma que a matriz polimérica ganhe a respetiva geometria. Na Figura 11, está representado esquematicamente os diferentes métodos que utilizam o método de infiltração assistido por molde.



**Figura 11** - Esquema dos diferentes métodos de infiltração de polímeros com o auxílio de moldes na produção de nanoestruturas. Retirado e adaptado de [91].

Existem 2 grandes grupos: o grupo baseado no fenómeno de fusão de polímeros e o grupo baseado na aplicação de forças de forma à infiltração destes nos moldes porosos. Os métodos que utilizam a fusão de cadeias poliméricas baseiam-se nas propriedades de líquidos fundidos em superfícies sólidas e apresentam a vantagem de serem processos espontâneos. Dentro deste grupo, existem os processos que necessitam de temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) ou da temperatura de fusão ( $T_m$ ) de forma que ocorra uma mais rápida e eficiente infiltração. O método que utiliza a solução baseia-se na colocação dos moldes numa solução que contém o polímero durante um longo período de tempo. O grupo baseado na aplicação de forças tem a desvantagem, ao contrário dos anteriores, de não ser um processo autónomo, no qual existe a aplicação de forças externas para forçar a infiltração. A propriedade mais significativa para a ocorrência da infiltração dos polímeros nos poros é a viscosidade do fluido, ou seja, da solução polimérica.

Tendo em conta as oportunas características das nanoestruturas, quer a nível científico, quer a nível tecnológico, os diferentes métodos associados ao processo de infiltração assistida por molde têm vindo a obter cada vez mais atenção, principalmente com o auxílio de moldes de OAA. Um dos processos mais eficazes é o designado método de infiltração por fusão, utilizado neste trabalho, que consiste em elevar a temperatura do polímero acima da sua temperatura de fusão, permitindo uma maior infiltração nos poros [32-36]. O grupo de J. Maiz, J. Sacristan, et al.[92], utilizando o método de filme precursor, colocou os polímeros a uma temperatura de 200°C durante 45 minutos e obtiveram nanoestruturas de PVDF e PVDF com nanotubos de carbono (SWNTs) com 35 nm de diâmetro e comprimentos entre 50 a 100 µm. Uma abordagem diferente é, tendo em conta que o processamento térmico é um fator essencial durante a cristalização, permitir condições de cristalização distintas para diferentes análises das amostras tais como caracterização microestrutural ou no caso de estudos dinâmicos [33].

Outro mecanismo para a caracterização da infiltração de líquidos em superfícies sólidas é através do parâmetro de espalhamento (*spreading parameter*)  $S$ , que descreve o comportamento de molhabilidade de superfícies (*surface wetting behavior*) de líquidos com a seguinte fórmula:

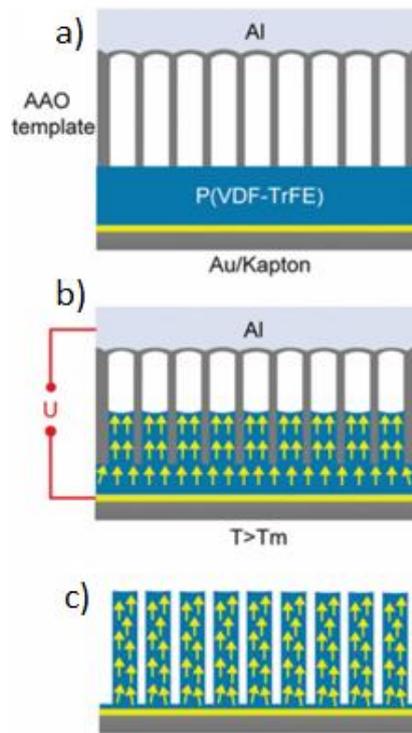
$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg}, \quad (11)$$

onde  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{lg}$  são as energias livres das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respetivamente [93]. Nanotubos de P(VDF-TrFE) com 200 nm de diâmetro e 60 µm de comprimento foram obtidos por V. Bhavanasi, D. Y. Kusuma, et al.[34]. Verificaram que para a ocorrência de infiltração completa ( $S \geq 0$ ) é necessária uma energia superficial do molde de OAA superior à do copolímero P(VDF-TrFE), caso contrário obtém-se uma infiltração parcial. No caso de  $S < 0$ , a obtenção de nanofios ocorre com uma infiltração maior que metade do diâmetro do poro, caso contrário obtém-se nanotubos.

Noutro estudo concluíram que o método de infiltração tem influência na cristalinidade da nanoestrutura obtida, após obterem nanotubos de PVDF através do método de fusão da cadeia polimérica e de infiltração por solução M. Steinhart, S. Senz, et al.[94]. Como tal, este último método permitiu a obtenção de nanotubos com baixa cristalinidade enquanto que no método de fusão foi obtido nanotubos com a fase do tipo  $\alpha$ .

O grupo de X. L. Chen, J. Y. Shao, et al.[95] fez uma pequena alteração no método de infiltração por fusão através da criação de uma força eletrodinâmica devido a aplicação de uma tensão entre o molde de OAA e um filme fino de P(VDF-TrFE) revestido com ouro e Kapton de forma a melhorar a infiltração. O filme fino foi colocado a uma temperatura elevada (160 °C), sendo

aplicada uma tensão de 500 V. Na Figura 12 está representado esquematicamente os passos para a obtenção de nanopilares de P(VDF-TrFE) com 400 nm de diâmetro e 10 μm de altura.



**Figura 12** - Esquema dos diferentes passos experimentais para a obtenção da nanoestruturas de P(VDF-TrFE) através do método de infiltração por fusão com uma tensão aplicada de 500 V: a) aparato experimental antes da iniciação da infiltração; b) início da infiltração após a elevação da temperatura acima do ponto de fusão do P(VDF-TrFE) e da aplicação de uma tensão de 500 V; e c) esquema da nanoestrutura final de P(VDF-TrFE) após a remoção do molde de OAA. Retirado e adaptado de [95].

Como está representado na Figura 12, o P(VDF-TrFE) é empurrado para cima no qual os dipolos elétricos são forçados a uma orientação específica dependente do sentido da tensão, tensão esta que está sempre aplicada mesmo durante o arrefecimento lento até à temperatura ambiente.

A infiltração de PVDF com utilização de métodos baseados na aplicação de forças, nomeadamente através de vácuo, foi conseguida após o aquecimento do polímero a uma temperatura de 200 °C durante 48 horas [96]. A utilização deste método por vezes recorre a equação de *Lucas-Washburn* que relaciona a distância de penetração no poro ( $x$ ) com o tempo ( $t$ ) e a viscosidade do líquido  $\eta$  [97]:

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_{LV} \cos \theta_t}{2\eta} \sqrt{t}}, \quad (12)$$

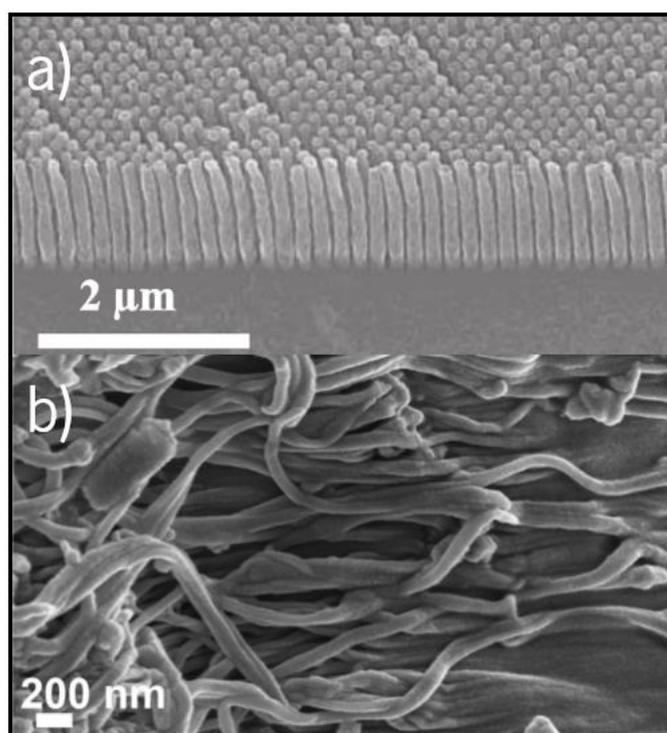
onde  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial do líquido e  $\theta$  o ângulo de contacto entre o líquido e as paredes com raio  $R$ . Como mencionado anteriormente, o parâmetro mais influente neste método é a viscosidade, pelo que de forma a estudar a sua influência na penetração do polímero e com o auxílio da equação de *Lucas-Washburn*, a variação da percentagem de acetona no solvente foi estudada. Concluiu-se que para concentrações de acetona menores os nanotubos obtidos são mais pequenos e mais finos [98]. Apesar da viscosidade ser o parâmetro com maior alteração, também o  $\gamma_{LV}$  e  $\theta$  variam consoante a percentagem de acetona no solvente. Obtiveram nanotubos de PVDF com comprimentos entre 3.82-1.09  $\mu\text{m}$  e diâmetros entre 323-287 nm. A equação de *Lucas-Washburn* pode ser aplicada também para o método de infiltração por fusão, na qual a infiltração de nanopilares de P(VDF-TrFE) com razões muito elevadas de altura/diâmetro foram obtidos [99].

Outra abordagem dentro deste grupo de molde assistido, é a aplicação de forças diretamente nas amostras para a infiltração do polímero [100]. Este método foi utilizado na obtenção de nanoestruturas tanto para o PVDF como para o seu copolímero P(VDF-TrFE). No caso do PVDF, este foi dissolvido em N,N dimetilacetamida (DMAc) e acetona e posteriormente foi mecanicamente estirado durante 12 horas a uma temperatura de 50 °C [101]. O P(VDF-TrFE) foi dissolvido em DMF (10% em peso) e foi colocado a uma temperatura de 170 °C durante 1 hora onde posteriormente foi tratado termicamente durante 1 hora a uma temperatura de 120 °C. De forma a melhorar a cristalização do material, este foi arrefecido lentamente até à temperatura ambiente, e obteve-se nanofios com 400 nm de diâmetro e 5  $\mu\text{m}$  de comprimento [102]. Estudos realizados por J. Martin, C. Mijangos[103] demonstram que a obtenção de nanoestruturas de diferentes tamanhos pode ser alcançada através de diferentes métodos para diferentes polímeros, tais como poliestireno (PS), PVDF e polimetilmetacrilato (PMMA).

Uma boa remoção do molde de OAA permite a obtenção de uma nanoestrutura pura e intacta, somente com o material desejado. Na literatura encontram-se diversos métodos para a remoção do alumínio e respetivo óxido seletivamente, ou para a remoção de todo o molde de OAA num só passo. No caso da remoção de todo o molde de OAA, utiliza-se normalmente soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) de diversas concentrações: 1M [32, 34], 2M [102] e 5M [98]. No entanto este também pode ser removido através de soluções de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [99] e de hidróxido de potássio (KOH) [96]. No caso da remoção seletiva, investigadores removeram o alumínio com uma solução de cloreto de cobre ( $\text{CuCl}$ ) + ácido clorídrico (HCl) e para a remoção do óxido de alumínio foi utilizado uma solução aquosa de NaOH de concentração 5M J. Maiz, J. Sacristan, et

al.[92]. Um tratamento diferente com a remoção do alumínio através de uma mistura de uma solução aquosa de  $\text{CuCl}_2$  com uma concentração de 2 M e uma solução aquosa de HCl com uma concentração de 36 % (em peso) com uma porção de 2:1 em volume, respetivamente, pode ser encontrada na literatura [95]. As amostras foram mergulhadas nesta mistura durante aproximadamente 6 min e posteriormente foi removido o óxido de alumínio com uma solução aquosa de NaOH com concentração de 4 M durante aproximadamente 40 min.

Dois exemplos de filmes nanoestruturados estão representados na Figura 13. A Figura 13a é uma imagem SEM (microscopia eletrónica de varrimento, do inglês *Scanning Electron Microscope*) de uma nanoestrutura de P(VDF-TrFE) utilizando moldes de OAA. Na Figura 13b estão representados nanofios do mesmo copolímero, em que a sua cristalização e a remoção do molde de OAA ocorrerem simultaneamente através da imersão numa solução de remoção durante 1 h a uma temperatura de 100 °C.



**Figura 13** - Exemplos de imagens SEM: a) nanoestruturas de P(VDF-TrFE) obtidos através de método de cristalização por imersão, retirado e adaptado de [104]; b) nanofios produzidos através de fusão do copolímero após a remoção do OAA, retirado e adaptado de [85]

Apesar de se obter estruturas à nanoescala, o processo de infiltração assistido por molde apresenta algumas desvantagens, tais como: pouca uniformidade do tamanho dos poros e dificuldade na fabricação à grande escala. Devido à elevada razão entre altura e o diâmetro do

poro, as estruturas caem inevitavelmente, agregando-se. O polímero PVDF e o seu copolímero P(VDF-TrFE) apresentam um comportamento hidrofóbico. Devido à repulsão entre estes e os moldes constituídos por alumina ou sílica, que apresentam também um comportamento hidrofóbico, a direção de crescimento mais rápido destas cadeias poliméricas, durante o confinamento, é na direção paralela às paredes do molde. Também o eixo de polarização apresenta a mesma direção preferencial, ou seja, ao longo do eixo dos nanofios [85, 86]. Os tratamentos térmicos durante a cristalização influenciam as direções de polarização, o que se traduz em diferenças nas respostas e efeitos piezoelétricos [105, 106].

Através da análise de dispersão de raios-X de amostras de PVDF, pode-se concluir que o nanoconfinamento deste polímero induz preferencialmente a cristalização da cadeia polimérica na fase  $\beta$  [86]. A alteração da polarização do PVDF necessita de uma elevada tensão (>15 V) [107], o que a nível tecnológico é uma desvantagem. A utilização de filmes finos e consequente redução do tamanho dos cristais e do aumento de defeitos na estrutura dos filmes, aumenta o campo coercivo desde aproximadamente 50 MV/m para 125 MV/m [108].

Com vista à resolução deste problema, o nanoconfinamento aparece como uma possível alternativa para ultrapassar o efeito do aumento do campo coercivo através da redução do tamanho das amostras. De facto, para confinamentos de dimensões abaixo do tamanho das cristalites, o campo coercivo apresenta um comportamento oposto ao dos filmes finos. Como já enunciado anteriormente, no nanoconfinamento a cristalização da cadeia polimérica segue uma direção preferencial. O eixo de rotação da polarização é paralelo ao substrato, fazendo com que a polarização seja normal a este, ou seja, no eixo dos nanofios. Tal facilita a troca da polarização e, consequentemente, a redução do campo coercivo para cerca de 10 MV/m [86, 109, 110]. Nesta escala (nanoconfinamento), a redução da formação de defeitos é observada, o que permite maior facilidade na troca de dipolos. Consequentemente é induzida a melhoria da polarização permanente [109].

Na Tabela 2, é possível observar certas nanoestruturas encontradas na literatura produzidas através do processo de infiltração assistida por molde e nanoimpressão. É possível constatar que o método de molde assistido apresenta coeficientes de piezoelectricidade menores quando comparados com as amostras produzidas por nanoimpressão. Em contrapartida, estas últimas necessitam de campo coersivos muito mais elevados. Constata-se também que as nanoestruturas produzidas pelo processo de infiltração assistida por molde apresentam

polarizações permanentes consideráveis quando comparadas com os materiais à macroescala, cujas amostras necessitam de processos de polarização [111, 112].

**Tabela 2** - Nanoestruturas de PVDF e do seu copolímero P(VDF-TrFE) com propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. (- significa que não está especificado na literatura).

<b>Nanoestrutura</b>	<b>Campo coersivo (MV/m)</b>	<b>Polarização permanente (<math>\mu\text{C}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math> d_{33} </math> (pm/V)</b>	<b>Processo de fabricação</b>	<b>Referência</b>
Filmes de P(VDF-TrFE)	5.8	6.8	-	Molde assistido	[109]
Nanofios de PVDF e PVTF	5-10	9.6-7.4	6.5-8.2	Molde assistido	[85]
Nanofios de PVDF e P(VDF-TrFE)	7-15	0.012-0.017	8-19	Molde assistido	[86]
Nanocélulas e nanofios de P(VDF-TrFE)	$\sim 40$	-	48-81	Nanoimpressão	[113]
Nanopontos de P(VDF-TrFE)	65	-	-	Nanoimpressão	[114]

Nanopilares de P(VDF-TrFE), produzidos através de nanoimpressão, apresentam um maior comportamento piezoelétrico quando comparados com filmes finos do mesmo material [89]. O grupo de T. Sharma, K. Aroom, et al.[115] demonstrou a aplicabilidade de sensores de P(VDF-TrFE), podendo estes serem aplicados diretamente em cateter. Através da análise de nanoindentação observaram-se também respostas piezoelétricas de micropilares de PVDF [116]. Estas características à nanoescala revelam-se como um fator marcante na aplicabilidade destes materiais na indústria automóvel para a obtenção de sensores cada vez mais pequenos ainda que com uma maior sensibilidade. O confinamento, durante a cristalização à nanoescala do P(VDF-TrFE), permite a adaptação da estrutura química ao nível molecular induzindo uma orientação eficaz dos cristais. A manipulação à nanoescala facilita, assim, a troca da polarização ferroelétrica, abrindo a possibilidade da aplicação desta cadeia polimérica em transístores poliméricos [109].

---

---

---

### **3. Estudo teórico do comportamento mecânico de filmes nanoestruturados**

---

Durante este capítulo serão realizados testes teóricos com o objetivo de estudar o comportamento mecânico de filmes nanoestruturados produzido no presente trabalho.

---

---

### **3.1. Simulação de filmes nanoestruturados**

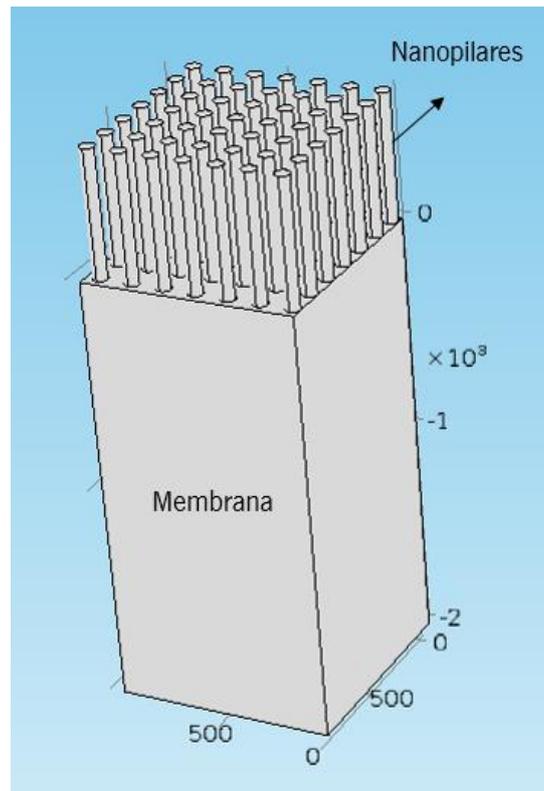
Este subcapítulo tem por objetivo compreender o comportamento das amostras quando estas são sujeitas a forças externas, como é no caso de forças magnéticas recorrendo a um íman. A sua dinâmica pode ajudar a clarificar as possíveis aplicações das nanoestruturas produzidas e prever quais as melhores configurações, tais como a razão entre diâmetro e altura dos nanopilares e a concentração de NMs consoante a sua resposta mecânica. Como será exposto posteriormente por estudo experimental, as amostras compostas pelo copolímero P(VDF-TrFE) são suscetíveis a apresentarem comportamento magnético, devido à presença de NMs. Desta forma, a simulação irá fornecer a deformação e a respetiva dobra das nanoestruturas devido à força mecânica externa. Tendo em conta as composições e propriedades do filme nanoestruturado, a simulação apresenta-se assim com um estudo adicional com o fim de prever o comportamento mecânico.

#### **3.1.1. Modelo teórico de simulação e parâmetros**

##### **3.1.1.1. Modelo teórico**

A simulação tem como objetivo descrever o movimento de filmes nanoestruturados quando é aplicada uma força externa proveniente de, por exemplo, um íman. Para isso, o modelo teórico contempla um conjunto de equações físicas e matemáticas de forma a descrever os fenómenos, princípios e leis associados à mecânica e dinâmica de sólidos em regime elástico. As equações que descrevem os modelos teóricos aplicados estão expostas na Tabela 3. Na literatura pode encontrar-se vários exemplos que contemplam a aplicação destas mesmas equações e leis mecânicas [117-122].

O modelo teórico adotado por este estudo, recorreu ao método de resolução numérica de elementos finitos uma vez que é composto por um conjunto de equações diferenciais parciais e ordinárias. A simulação tem por base o estudo da solução estacionária para cada intensidade de força aplicada nas extremidades dos filmes nanoestruturados. A malha escolhida foi refinada e devidamente adequada à ordem de grandeza das dimensões dos filmes nanoestruturados aplicados na simulação. Na Figura 14 pode observar-se a constituição destes.



**Figura 14** – Representação esquemática do filme nanoestruturado e respetiva constituição.

Durante este estudo teórico, assumiu-se que nos filmes nanoestruturados o suporte do nanopilar (membrana) era apenas constituída pelo copolímero P(VDF-TrFE). Já a constituição do nanopilar é compósita, constituída pelo P(VDF-TrFE) e NMs dispersas. Ao longo deste estudo, variou-se a percentagem de NMs de forma a compreender a influência desta nas propriedades mecânicas das amostras. Na Tabela 3, as propriedades designadas pelo número 1 correspondem ao P(VDF-TrFE), enquanto que as numeradas por 2 às NMs.

**Tabela 3** - Resumo das equações fundamentais que descrevem os processos envolvidos no movimento mecânico do filme nanoestruturado.

Modelo	Equação	Descrição
Mecânica e dinâmica de sólidos	$-\nabla \cdot \sigma = F_V$ $\sigma = J^{-1} F \cdot S \cdot F^T$ $F = (I + \nabla u)$ $J = \det(F)$	Leis da mecânica de sólidos
	$S - S_0 = C : (e - e_0)$ $e = \frac{1}{2} [(\nabla u)^T + \nabla u + (\nabla u)^T \nabla u]$	Relação de deformação elástica-Tensor de tensão <i>Second-Piola</i>
	$S : e = S : E$ $\begin{matrix} \begin{matrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{12} \\ \epsilon_{13} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{14} \\ \epsilon_{24} \\ \epsilon_{34} \end{matrix} & \begin{matrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{12} \\ \epsilon_{13} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{14} \\ \epsilon_{24} \\ \epsilon_{34} \end{matrix} & \begin{matrix} n & n & 0 & 0 & 0 \\ 1-n & n & 0 & 0 & 0 \\ n & 1-n & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(1-2n) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(1-2n) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(1-2n) \end{matrix} & \begin{matrix} u \\ v \\ w \\ \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} \end{matrix} \end{matrix}$	Representação matricial da relação de deformação elástica-Tensor <i>Second-Piola</i> contemplando o tensor de rigidez (C).
	$\sigma = E \cdot \epsilon$	Lei de <i>Hooke</i> – Modulo de elasticidade ou de <i>Young</i>
	$Y_T = \frac{\%massa_{NMs}}{100} \times Y_2 + \left[ 1 - \left( \frac{\%massa_{NMs}}{100} \right) \right] \times Y_1$	Fórmula do módulo de <i>Young</i> em função da percentagem de MNs [123]
	$\nu_T = \frac{\%massa_{NMs}}{100} \times \nu_2 + \left[ 1 - \left( \frac{\%massa_{NMs}}{100} \right) \right] \times \nu_1$	Fórmula do rácio de <i>Poisson</i> em função da percentagem de MNs [123]
	$\rho_T = \frac{m_1 + m_2}{V_T}$	Fórmula da densidade total dos nanopilares [123]
	$V_T = \pi \times r^2 \times L$	Volume total de cada nanopilar
	$m_1 = \rho_1 \times V_T$	Massa de P(VDF-TrFE)
	$m_2 = \left( \frac{\%massa_{MNs}}{100} \right) \times m_1$	Massa de MNs

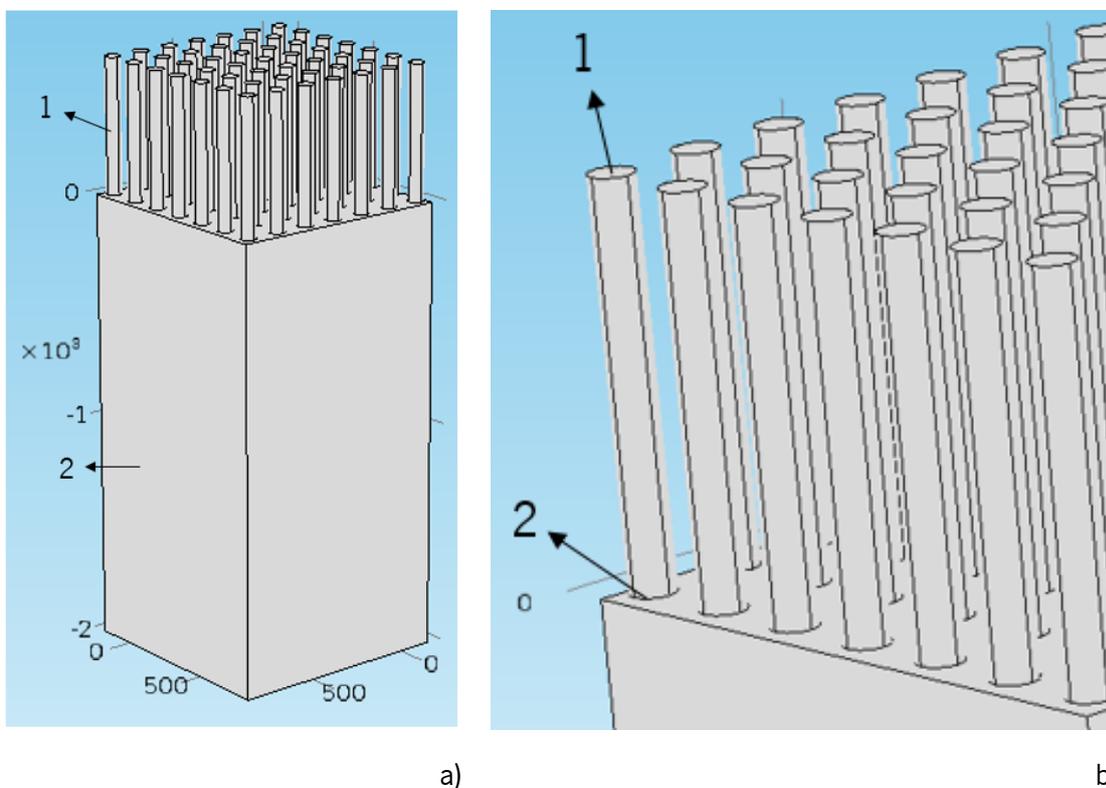
Os termos referidos na Tabela 3 são designados da seguinte forma (Tabela 4):

**Tabela 4** - Designação de alguns termos utilizados pelo modelo teórico.

Termo	Designação
$\sigma$	Tensão
F	Gradiente de deformação
I	Tensor de tensão de <i>Cauchy-green</i>
u	Vetor deslocação
J	Rácio de volume
S	Tensor <i>Second-Piola</i>
C	Tensor de rigidez
$\varepsilon$	Deformação
E	Módulo de <i>Young</i>

### 3.1.1.2. Condições de fronteira, parâmetros e valores iniciais

Foi necessário definir-se as condições de fronteira de acordo com as leis mecânicas e dinâmicas de sólidos. Desta forma, na Figura 15 está representada o filme nanoestruturado e as condições de fronteiras 1 e 2. A designação destas estão apresentadas na Tabela 5.



**Figura 15** - Representação esquemática das condições de fronteiras aplicadas no modelo de filme nanoestruturado: **a)** condições de fronteiras 1 e 2; e **b)** zona dos pilares mais aproximada de forma a se indicar a aplicação das condições 1 e 2.

**Tabela 5** – Condições de fronteira aplicadas no modelo do filme nanoestruturado.

Fronteira	Tipo de condição fronteira	Condição fronteira
1	Força aplicada	$F_x \neq 0 ; F_z \neq 0 ; F_y \neq 0$
2	Superfície Fixa	$u = 0$

Como representado na Figura 14, o filme nanoestruturado é composto por dois materiais cujos comportamentos elásticos diferem. A Tabela 6 apresenta todas as constantes e parâmetros iniciais utilizados nesta simulação.

**Tabela 6** - Parâmetros utilizados na realização da simulação mecânica [124-126].

Parâmetro	Unidade	Membrana P(VDF-TrFE)	Nanopilares P(VDF-TrFE)+MNs de $Fe_3O_4$
Densidade	( $kg \cdot m^{-3}$ )	1900	5180
Módulo de <i>Young</i>	(GPa)	3.1	175
Rácio de <i>Poisson</i>	adimensional	0.44	0.37
Altura nanopilares (L)	nm	600	
Raio nanopilares (r)	nm	35	
$F_x$	N	-	$1 \times 10^{-5} \times a$
$F_y$	N	-	$1 \times 10^{-5} \times a$
$F_z$	N	-	$1 \times 10^{-5} \times a$
$a$	adimensional	0.01; 0.06; 0.11; 0.16; 0.21; 0.26; 0.31; 0.36; 0.41; 0.46	
Porcentagem em massa de NMs (% $massa_{NMs}$ )	adimensional	0.15; 0.65; 1.5; 3; 5	

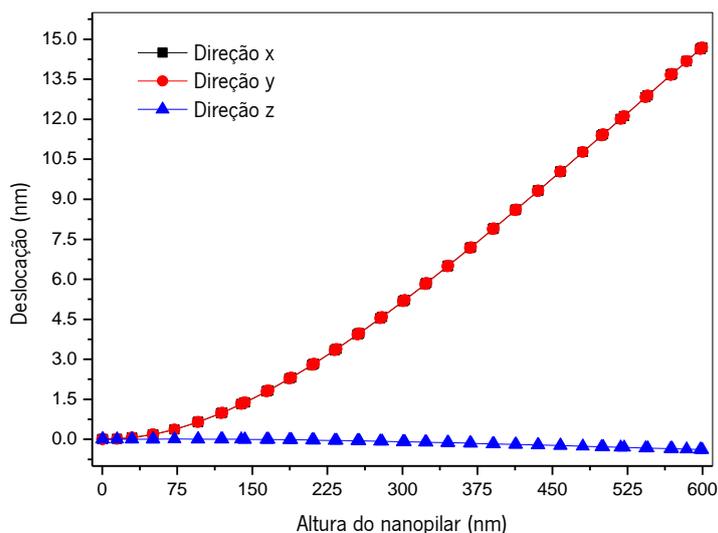
### 3.1.2. Apresentação de resultados e discussão

Neste subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas simulações efetuadas, tendo em consideração as condições anteriormente descritas. Esta simulação incide

na medição do deslocamento por parte dos nanopilares em função da força e da percentagem de NMs. Considerou-se que os filmes nanoestruturados com NMs, devido ao seu comportamento magnético, eram sujeitos a forças. Prevê-se que a percentagem de NMs influencia não só a força magnética criada, mas também as próprias propriedades mecânicas dos filmes nanoestruturados. Como se pode observar na Tabela 3, o módulo de Young, o rácio de Poisson e a densidade dos nanopilares depende da percentagem das NMs incorporadas nas amostras. Esta simulação pretende a melhor descrição possível para prever os comportamentos mecânicos das amostras. Considerou-se que as NMs se encontram dispersas pelos nanopilares, sendo a força magnética aplicada em toda a sua estrutura. Em contrapartida, no suporte/membrana não existe força aplicada (Figura 15).

As diversas forças aplicadas ao longo dos nanopilares possuem a mesma direção e sentido, diferindo apenas na intensidade. A intensidade das forças é de  $1 \times 10^{-5} \times a$  N nas três componentes, no qual a será um fator multiplicativo utilizado nas simulações com os valores: 0.01; 0.06; 0.11; 0.16; 0.21; 0.26; 0.31; 0.36; 0.41 e 0.46. A ordem dos fatores multiplicativos estabelece uma intensidade crescente na força aplicada. A percentagem de NMs também variou com os seguintes valores: 0.15%; 0.65%; 1.5%; 3%; 5%. Assim, para cada concentração de NMs foi aplicada uma gama de forças e medido o deslocamento criado por estas.

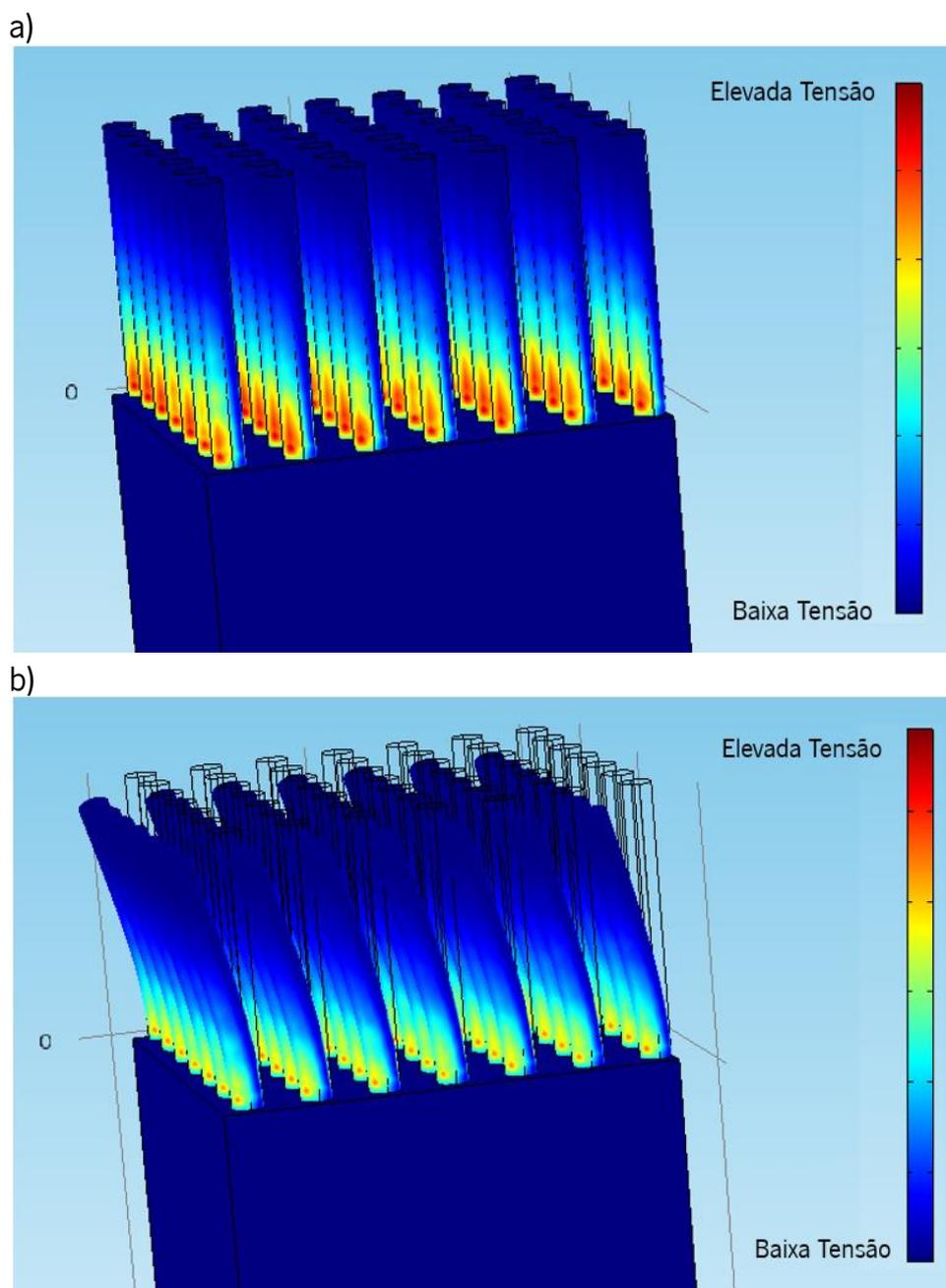
Nas simulações, para cada força aplicada nos nanopilares foi medido o respetivo deslocamento ao longo dos seus comprimentos (eixo dos zz). Na Figura 16, está representado o deslocamento em função do comprimento dos nanopilares. Através da análise da Figura 18a, pode concluir-se que a análise ao longo do comprimento dos nanopilares e da extremidade superior é igual. Assim, irá utilizar-se a análise desta última como referência.



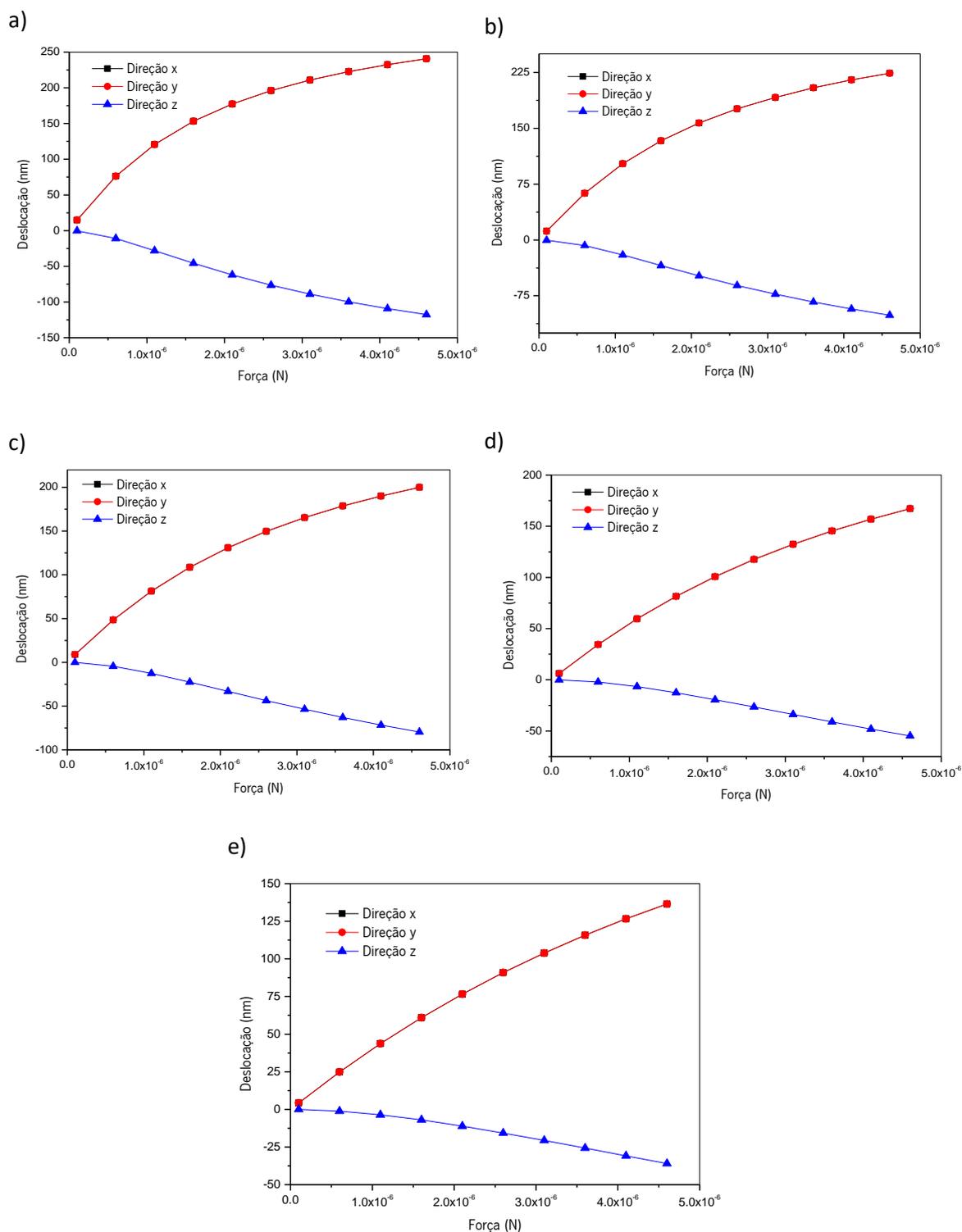
**Figura 16** - Representação gráfica do deslocamento dos nanopilares nas três direções em da altura do nanopilar para uma percentagem de NMs de 0.15% e uma força de  $1 \times 10^{-7}$  N.

Na Figura 17 pode observar-se um exemplo de um filme nanoestruturado com 5% em peso de NMs. São apresentados os deslocamentos em 3 dimensões para duas intensidades de força: a)  $1 \times 10^{-7}$  N e b)  $4.6 \times 10^{-6}$  N. As zonas mais avermelhadas apresentam uma tensão mais elevada devido à força aplicada. É de realçar que essas zonas correspondem à extremidade dos nanopilares na junção nanopilares/suporte.

Na Figura 18 estão representados, para diferentes percentagens de NMs, os deslocamentos em função da intensidade das forças, nas 3 direções espaciais. Pode observar-se que o aumento da quantidade de NMs induz uma deslocação menor perante a mesma força. Isto deve-se à maior rigidez e dureza das NMs, como se pode observar na Tabela 6. Por outro lado, uma maior percentagem de NMs permite criar uma força mais intensa na presença de um campo magnético. Desta forma estudos futuros serão necessários com o intuito de compreender e prever o melhor rácio polímero/NMs, para que os nanopilares se desformem num determinado sentido.

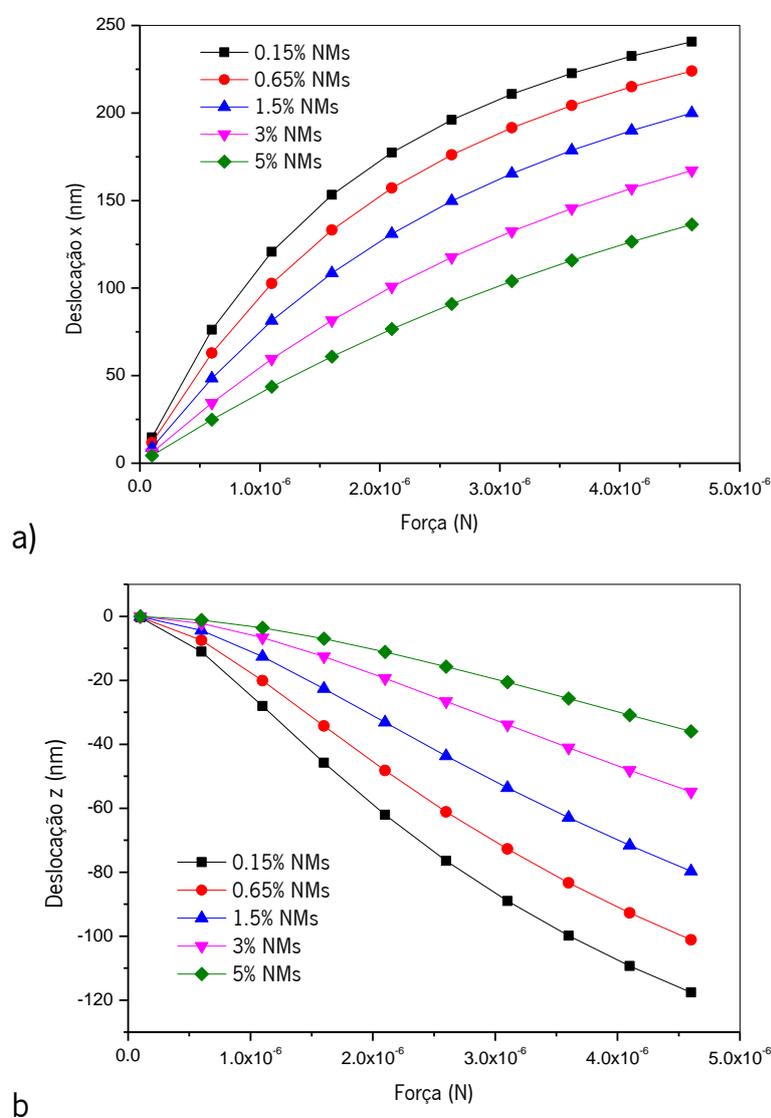


**Figura 17** - Representação esquemática 3D da dobra em nanopilares com 5% em peso de NMs para diferentes forças: a)  $1 \times 10^{-7}$  N e b)  $4.6 \times 10^{-6}$  N.



**Figura 18** - Representação gráfica do deslocamento dos nanopilares nas três direções em função da força aplicada para a diferente percentagem de NMs: a)0.15%; b)0.65%; c)1.5%; d)3%; e)5%.

Os deslocamentos dos nanopilares para as direções x e y são iguais. Desta forma foi estudado o efeito da força no deslocamento da direção x para as diferentes percentagens de NMs (Figura 19a). Em todas as percentagens pode constatar-se que a deslocação tende para um valor de deslocação máximo, dependente da percentagem de NMs. Para a força máxima estudada ( $4.6 \times 10^{-6}$ ) N, observou-se uma deslocação de 240 nm, 224 nm, 199 nm, 167 nm e 136 nm para percentagens de 0.15%, 0.65%, 1.5%, 3% e 5%, respetivamente. Na direção z, os deslocamentos são bem mais reduzidos, uma vez que nessa direção a força comprime os nanopilares, motivo pelo qual apresentam valores negativos. Desta forma foi observado um deslocamento de 117 nm, 101 nm, 79 nm, 54 nm e 36 nm para percentagens de 0.15%, 0.65%, 1.5%, 3% e 5%, respetivamente.



**Figura 19** - Representação do deslocamento em função da força para diferentes percentagens de NMs: a) na direção x; e b) direção do z.

---

## **4. Materiais e procedimentos experimentais**

---

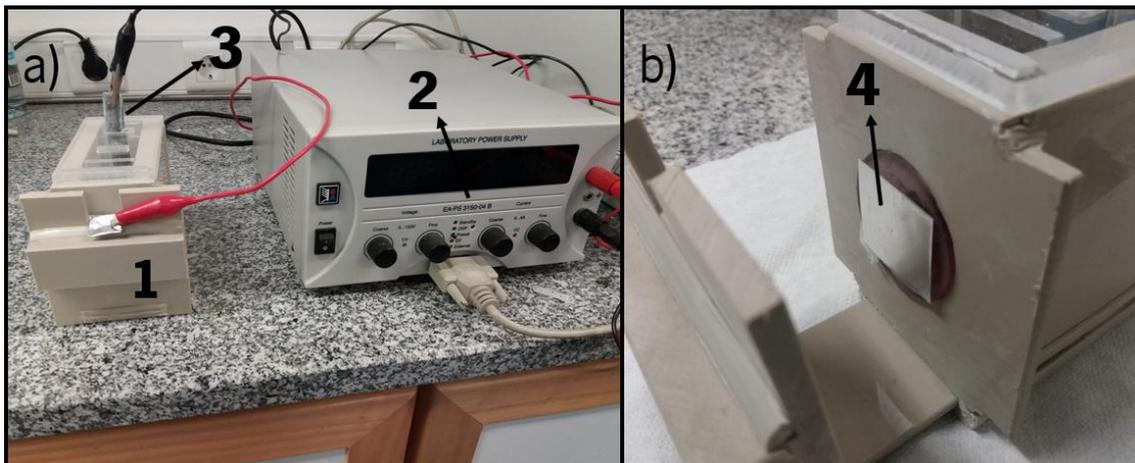
Este capítulo concerne à componente experimental deste trabalho. Serão descritos os procedimentos para obtenção dos moldes de OAA, da síntese das NMs. Serão ainda abordados os materiais e os processos utilizados para a obtenção final de filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).

---

---

#### 4.1. Fabrico de moldes de óxido de alumínio anódico

O processo de anodização do alumínio é realizado por meio de uma reação catódica, utilizando um eletrodo de chumbo como cátodo, uma placa de alumínio como ânodo e uma solução aquosa de  $H_3PO_4$  como eletrólito. Na Figura 20 está ilustrada a montagem experimental utilizada neste processo. De forma a realizar-se o processo é aplicado uma certa tensão elétrica (EA-PS 3150-04 B) durante um determinado intervalo de tempo. Este intervalo de tempo permite controlar a espessura do óxido de alumínio que dá origem a estrutura porosa na placa de alumínio servindo assim como molde para a posterior obtenção das diferentes nanoestruturas de base polimérica. As concentrações do ácido assim como do tempo de anodização foram variados e as suas influências no diâmetro e profundidade dos poros estudadas. O objetivo passou por obter moldes de AAO com diâmetro e profundidade de poros variados. Devido a esta tecnologia ser suscetível de ser patenteada, não é possível fornecer mais detalhes deste processo.



**Figura 20** - Fotografias da montagem experimental para a anodização das placas de alumínio: a) representação da célula catódica (1), da fonte de tensão (2) e o cátodo de chumbo (3); b) local onde é colocada a placa de alumínio (ânodo) (4) a ser anodizada.

#### 4.2. Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

Como referido anteriormente, além do fabrico de nanoestruturas de P(VDF-TrFE), um dos objetivos deste trabalho prendeu-se igualmente com o fabrico de nanoestruturas compósitas de P(VDF-TrFE) com NPs de óxido de ferro. Desta forma, procedeu-se a síntese de NPs de óxido de ferro pelo método de coprecipitação. Este método é de simples implementação tornando-se assim facilmente replicável, possibilitando a síntese de grandes quantidades de NMs a baixo custo. O

processo de síntese foi realizado adaptando um estudo já publicado pelo grupo de investigação onde este trabalho se insere [127]. Desta forma, esta técnica envolve a mistura de sais de ferro ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), utilizando hidróxido de amónia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como agente de precipitação. Desta forma, 7.78 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 4.06 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em 20 mL de água destilada recorrendo a um banho de ultrassom (Ultrasons Selecta). Imediatamente após, colocou-se a solução sob forte agitação mecânica (1500 rpm, Heidolph RZR 2020) adicionando-se, gota a gota, uma solução constituída por 0.06 g de brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB) previamente dissolvida em 3 mL de água destilada e misturada com 20 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . De seguida, as NMs foram separadas magneticamente e lavadas por diversas vezes com água destilada.

Com o objetivo de aumentar a estabilidade das NMs de óxido de ferro em solução, estas foram revestidas com ácido oleico (AO). Para tal, as NMs foram dispersas em 40 mL de água destilada contendo 0.8 g de NaOH, recorrendo a banho de ultrassom (Ultrasons Selecta). Esta mistura foi imediatamente colocada sobre agitação mecânica (Heidolph RZR 2020) e aquecida até aos  $80^\circ\text{C}$ . Quando a temperatura foi atingida, 400  $\mu\text{L}$  de AO foram adicionados lentamente e agitou-se a mistura durante 1 hora. Depois da mistura ter arrefecido, a mesma foi lavada várias vezes com acetona e água destilada auxiliando-se de um separador magnético, de forma a remover os excessos de surfactante. O material foi posteriormente seco numa estufa a  $60^\circ\text{C}$ . Todos os materiais utilizados para esta síntese foram adquiridos na *Sigma Aldrich*.

### **4.3. Fabrico de filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE)**

Neste subcapítulo irá descrever-se o procedimento para a produção de filmes nanoestruturados em P(VDF-TrFE), sem e com NMs, pelo método de infiltração por fusão assistido por moldes de OAA. O P(VDF-TrFE) 70/30 em pó (70 mol% de monómero fluoreto de vinilideno; 30 %mol de trifluoretileno) foi adquirido na *Solvay*, enquanto o solvente DMF foi adquirido na *Sigma Aldrich*. As NMs de óxido de ferro foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, como descrito na secção 4.2.

### **4.3.1. Filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE)**

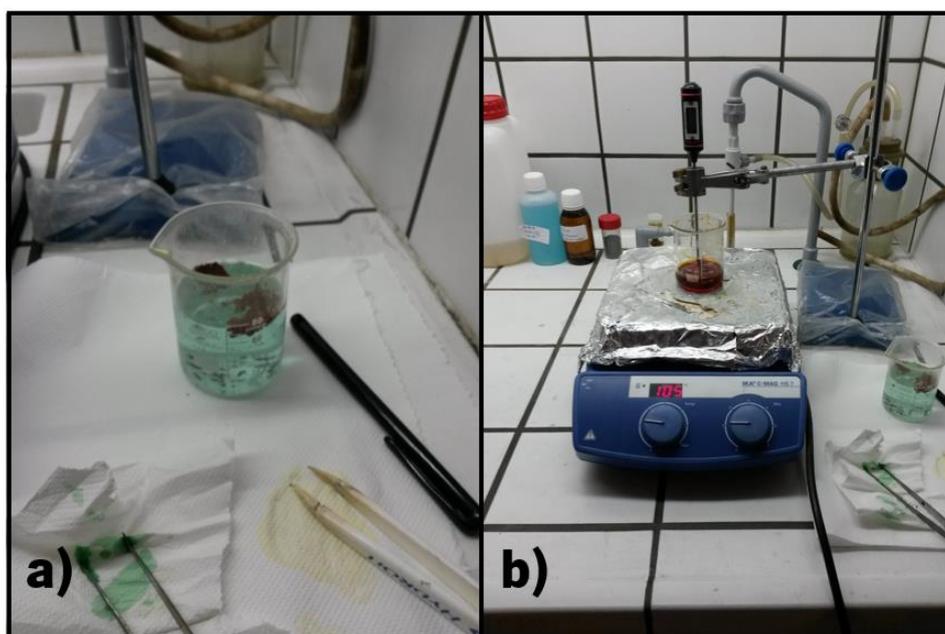
Para a produção de filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE), uma solução polimérica com uma fração volumétrica P(VDF-TrFE)/DMF de 8 % foi preparada. Colocou-se a solução, devidamente selada com parafilme, numa placa de agitação magnética (*Ika C-Mag HS7*) durante 1 hora. Nos primeiros 15 minutos, um ligeiro aquecimento a 30 °C foi utilizado de forma a evitar a formação de agregados e facilitar a dissolução do copolímero. Posteriormente verteu-se aproximadamente 800 µL da solução em cada molde de OAA com o auxílio de uma micropipeta. Estes moldes foram previamente modelados com fita-cola de alumínio rígida (*Tesa – Aluminium Tape*) com o objetivo de criar paredes ao redor do molde e permitir a formação de filmes nanoestruturados. De seguida, as amostras foram colocadas no forno (*2000208* da *Selecta*) e fundidas a uma temperatura de 220 °C durante 4 horas. Por fim, desligou-se o forno e deixou-se as amostras arrefecer lentamente até atingir à temperatura ambiente.

### **4.3.2. Filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com nanopartículas magnéticas**

O processo para a produção de filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs de óxido de ferro é muito idêntico ao descrito na secção anterior. No entanto, neste caso, o primeiro passo passou por dispersar 5 % de NMs de óxido de ferro (percentagem em massa relativamente ao P(VDF-TrFE)) em DMF, recorrendo ao ultrassom (*FB15056* da *Fisherbrande*) durante 30 minutos. O volume de DMF utilizado foi calculado considerando uma fração volumétrica de P(VDF-TrFE) similar a secção anterior, ou seja, 8 %. Seguidamente, adicionou-se o P(VDF-TrFE) e dissolveu-se o copolímero recorrendo a um agitador mecânico (*RZR 1* da *Heidolph*) durante 1 hora. O agitador magnético deve ser evitado neste caso devido a introdução de NMs na solução. De seguida, verteu-se aproximadamente 800 µL de solução em cada molde de OAA e os mesmos foram imediatamente colocado acima de um íman (*FE-S-100-15* de *Supermagnete*, composição: ferrite, temperatura máxima de trabalho: 250 °C, força: aproximadamente 11 kg) colocando no interior do forno a 220 °C durante 4 horas. Este procedimento tem como intuito atrair uma maior quantidade de NMs para o interior dos poços dos moldes de OAA e consequentemente para os nanopilares constituintes dos filmes nanoestruturas de P(VDF-TrFE). Por fim desligou-se o forno e deixou-se as amostras arrefecer lentamente até à temperatura ambiente.

### 4.3.3. Remoção dos moldes de óxido de alumínio anódico

De forma a obter os filmes nanoestruturados é necessário a remoção dos moldes de OAA. O processo utilizado foi a remoção seletiva do alumínio e posteriormente do seu óxido. Para tal, a fita-cola utilizada para criar as paredes é primeiramente removida e os resíduos de cola presentes nos moldes limpos com acetona. De seguida, de forma a remover o substrato de alumínio utilizou-se uma solução aquosa de HCl e  $\text{CuSO}_4$ , de concentrações 2.5 M e 0.07M, respetivamente. Esta etapa pode ser observada na Figura 21a. Na Figura 21b está representado o passo seguinte da remoção do óxido de alumínio através de uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CrO}_3$  de concentrações 8% (em volume) e 4% (em massa), respetivamente. Esta solução foi aquecida até 60 °C sob agitação magnética (*Ika C-Mag HS7*) durante 2 horas.



**Figura 21** - Fotografias do método de remoção dos moldes de óxido de alumínio: a) solução de remoção seletiva do alumínio; b) montagem experimental para a remoção seletiva do óxido de alumínio.

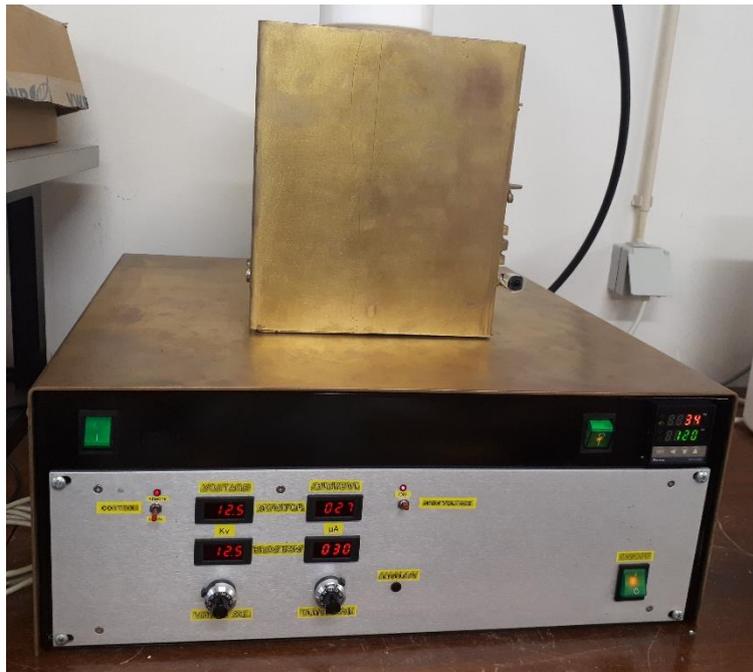
De forma a determinar se o processo foi eficiente na integração de NMs nos nanopilares das nanoestruturas de P(VDF-TrFE) por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), procedeu-se a obtenção de nanofios, ou seja, nanopilares sem a presença do filme que os suporte. Isto deve-se ao feixe de raio-X que no caso da análise de filmes nanoestruturados atinge o filme de suporte, levando a erros da caracterização da presença de NMs nos nanopilares, como será discutido na secção 4.6.2. Desta

forma, após o procedimento descrito nas secções 4.3.2 para a obtenção dos filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs, acetona e papel de limpeza foram cuidadosamente utilizados de forma a remover o filme de suporte dos nanopilares, uma vez que o P(VDF-TrFE) é solúvel em acetona. Desta forma, obtém-se placas de alumínio anodizadas, onde nos seus poros contém nanofios de P(VDF-TrFE) com NMs. As placas foram de seguida colocadas novamente no forno a 220°C durante 30 min. De seguida, procedeu-se a remoção de óxido de alumínio de forma a desprender os nanopilares da estrutura anódica. Por fim, a solução resultante contendo os nanofios compósitos foi centrifugada a 6000 rpm durante 30 minutos (*EBA21* da *Hettich*). O supernatante foi eliminado cuidadosamente recorrendo a uma pipeta de Pasteur. De seguida, os nanofios foram lavados com água destilada e centrifugados 4 vezes de forma a remover quaisquer traços de solvente. Por fim, os nanofios obtidos foram secos no forno a 60°C durante 12 horas.

#### **4.4. Polarização elétrica dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE)**

Estando os filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) na conformação TTTT', existem consequentemente domínios ferroelétricos polares orientados aleatoriamente. A inexistência de qualquer atividade piezoelétrica é devida a essa desorganização dos domínios ferroelétricos em filmes não polarizados [128]. A resposta piezoelétrica está diretamente relacionada com o grau de polarização alcançado. Assim, para um material se tornar piezoelétrico, os domínios devem ser orientados recorrendo a um elevado campo elétrico.

No âmbito deste trabalho optou-se pelo processo de polarização por corona ao invés da polarização por placas paralelas, uma vez que a presença de imperfeições possíveis de existir nas amostras são melhores aceites pelo método de corona, e este último não requer a deposição de elétrodos e permite a polarização de grandes áreas. A câmara de corona utilizada neste trabalho foi construída no laboratório e está ilustrada na Figura 22.



**Figura 22** - Fotografia do sistema de corona constituído pela câmara de corona e a fonte de tensão.

O processo consistiu na utilização de uma ponta de corona suspensa a 2 cm sobre a amostra, e na aplicação de uma tensão elétrica elevada (12.5 kV). A corrente elétrica foi ajustada ao longo do procedimento, entre 15  $\mu\text{A}$  e 30  $\mu\text{A}$ , de forma a manter a tensão constante. Os filmes nanoestruturados (tanto sem como com NMs) foram expostos durante 1 hora ao campo de corona a uma temperatura de 120 °C (de forma a potenciar a mobilidade dos domínios [129]) e depois arrefecidos até à temperatura ambiente, na presença do campo elétrico, para que os domínios ferroelétricos permaneçam polarizados/orientados. Estes parâmetros foram escolhidos de acordo com estudos de otimização previamente realizados e encontrados na literatura[130].

#### **4.5. Resumo dos filmes nanoestruturados produzidos**

Os moldes de OAA serão identificados por XY, em que X representa a concentração do ácido, enquanto Y representa o tempo de anodização. Contudo, como já referido anteriormente, devido a esta tecnologia ser suscetível de ser patenteada, não é possível fornecer os valores utilizados neste trabalho. No entanto, o aumento da concentração do ácido pode ser vista por  $A < B < C$ , enquanto o aumento do tempo de anodização por  $1 < 2$ . Por outro lado, os filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) sem e com NMs de óxido de ferro serão identificadas por XY@TrFE e XY@TrFE@NMs, respetivamente. Apenas os moldes de OAA com estruturas mais

regulares e com maior variação dos seus tamanhos, nomeadamente em termos de largura e profundidade dos nanoporos, foram utilizados para a obtenção de nanoestruturas, como será discutido posteriormente na apresentação e discussão de resultados (secção 5.1). As amostras produzidas de P(VDF-TrFE) estão listadas com a devida designação na Tabela 7.

**Tabela 7** - Resumo dos filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com e sem nanopartículas magnéticas produzidos.

Moldes de OAA	P(VDF-TrFE)	
	Sem NMs	Com NMs
A1	A1@TrFE	A1@TrFE@NMs
A2	-	-
B1	B1@TrFE	B1@TrFE@NMs
B2	B2@TrFE	B2@TrFE@NMs
C1	C1@TrFE	C1@TrFE@NMs
C2	-	-

## 4.6. Técnicas de caracterização

### 4.6.1. Microscopia eletrónica de varrimento

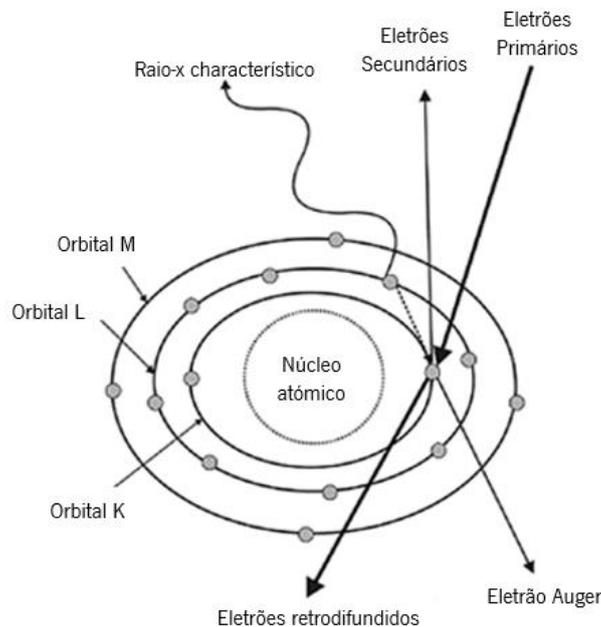
Uma das técnicas mais utilizadas para o estudo e caracterização de materiais, à micro- e nanoescala, é a microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*). Esta técnica permite a obtenção de imagens tridimensionais de superfícies de amostras, a qual é irradiada por um feixe de eletrões. A aquisição de imagens da morfologia superficial das amostras é obtida pela interação de um feixe de eletrões focalizado com a superfície das amostras a analisar. Essa interação produz vários tipos de radiação, tais como: eletrões retrodifundidos, eletrões secundários, eletrões de *Auger* e raios-X. Estes dois últimos (eletrões de *Auger* e raios-X) fornecem informação acerca da estrutura química das amostras, enquanto os eletrões retrodifundidos e secundários fornecem informação acerca da topografia [131-133]. Desta forma, a combinação das informações obtidas através de SEM permite correlacionar as estruturas geométricas e químicas das amostras.

No âmbito da realização desta dissertação, as imagens de SEM dos moldes de OAA e dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) foram obtidas recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento *Quanta FEG 650*.

#### 4.6.2. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

EDX é uma técnica de caracterização analítica onde se obtém informação acerca da estrutura química das amostras. Esta técnica baseia-se no princípio fundamental de que cada elemento tem a sua estrutura atômica, permitindo picos de raios-X característicos. A obtenção da emissão de raios-X provém da aplicação de um feixe de elétrons focalizados (elétrons primários) na área a analisar. Isso induz a que elétrons das camadas interiores dos respetivos átomos fiquem num estado excitado, levando à sua emissão através de elétrons de *Auger*, elétrons secundários ou retrodifundidos. Após essa emissão, o átomo contém um buraco numa das camadas interiores o que leva a elétrons de camadas exteriores, com maior energia, a preencher o buraco deixado pelo elétron emitido. Essa diferença de energia entre as camadas é emitida através radiação do tipo raio-X. Na Figura 23, está representado o processo base no desenvolvimento da caracterização através de EDX [132-134].

Por vezes, a fonte de elétrons que é utilizada para realizar SEM é também utilizada nesta análise, como foi o caso nesta dissertação. Recorreu-se ainda ao *software INCA* para a realização desta análise. Apenas os filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) foram caracterizados por esta técnica de forma a verificar a presença de NMs nos nanopilares.



**Figura 23** - Representação da interação entre o feixe de elétrons focalizado e a respetiva produção de raios-X para a análise de EDX. Retirado de [135].

Nesta técnica de caracterização, é possível determinar a profundidade de penetração  $R$  (nm), recorrendo a fórmula de Kanaya-Okayama[136]:

$$R = 27.6 \frac{M}{\rho Z^{8/9}} U^{5/3}, \quad (13)$$

onde  $M$ ,  $\rho$ ,  $Z$  e  $U$  são a massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), a soma dos números atômicos dos átomos constituintes e o potencial aplicado, respetivamente. O cálculo da profundidade de penetração determinou a necessidade da obtenção de nanofios compósitos de P(VDF-TrFE), ou seja, sem a presença do filme de suporte como exposto na seção 4.3.3, de forma a ser possível determinar a presença de NMs apenas nestas nanoestruturas. De facto, uma tensão de 15 kV foi utilizada de forma a garantir a análise do elemento com maior energia que neste caso é o ferro (6.398 KeV), o que leva a uma profundidade de penetração na amostra de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . Essa profundidade de penetração, aliado a resolução espacial característica desta técnica, sugere que a análise de EDX penetra nos nanopilares até ao filme de suporte, induzindo um erro de determinação de NMs de óxido de ferro nos nanopilares, uma vez que NMs presentes no filme de suporte são também obtidos. Consequentemente, de modo a ultrapassar tal problema, nanofios compósitos de P(VDF-TrFE) foram obtidos.

#### 4.6.3. Microscopia eletrónica de transmissão

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscope*) baseia-se na emissão de eletrões no vácuo e acelerados por uma diferença de potencial. Esta configuração, para diferenças de potencial muito elevadas (na ordem dos kV), confere aos eletrões um comprimento de onda de alguns nanómetros. Devido ao comprimento de onda ser na ordem das distâncias atômicas, os eletrões são difratados pela estrutura regular dos átomos e no caso de sólidos cristalinos os eletrões são difratados pelos planos atômicos, como acontece no raios-X.

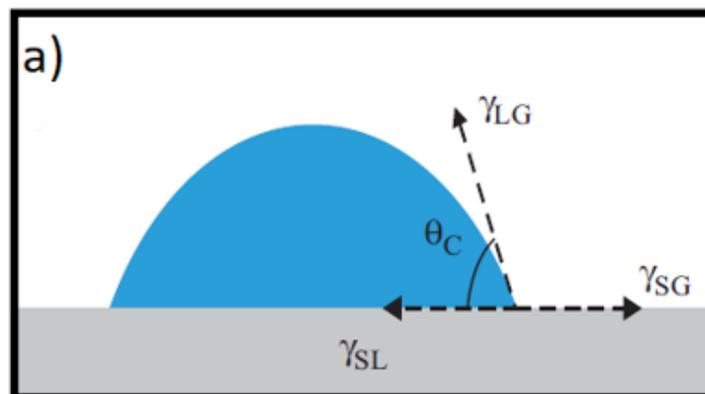
É possível construir um padrão de difração dos eletrões transmitidos pelas amostras e através de lentes utilizadas para focar o feixe de eletrões de forma a obter uma imagem com uma boa resolução espacial. Esta técnica permite a análise interna da microestrutura do material [137].

Nesta análise foi efetuada por um microscópio *Tecnai T20* da *FEI*. As amostras foram dispersas em etanol e secas numa grelha de cobre revestida com carbono e foram analisadas com uma voltagem de 120 kV.

#### 4.6.4. Medidas de hidrofobicidade

A hidrofobicidade de um material é definida pelo ângulo de contacto  $\theta_c$ , que se obtém através da colocação de um determinado líquido (normalmente água) com um volume definido na superfície nivelada a analisar. A determinação deste parâmetro tem grande importância em algumas aplicações como é o caso da engenharia de tecidos, uma vez que a maior ou menor hidrofobicidade do material de suporte (*scaffold*) influencia diretamente a adsorção de proteínas nas primeiras fases de interação do *scaffold* com as células, e posteriormente o crescimento, a proliferação e a diferenciação celular [138]. Salienta-se que uma possível aplicação dos filmes nanoestruturados produzidos neste trabalho, passa pela sua utilização como *scaffolds* inteligentes para engenharia de tecidos.

Durante o processo de medição do ângulo de contacto surgem linhas entre as diversas fases (líquida, gasosa e sólida) e a formação de um ângulo ( $\theta_c$ ) entre estas. A tensão superficial do líquido, assim como a energia de superfície da amostra tem influência no ângulo de contacto obtido, sendo que a gota se espalha continuamente até que a soma das forças envolvidas seja igual a zero. No caso de superfícies hidrofóbicas, as amostras apresentam  $\theta_c > 90^\circ$ . Em contrapartida, superfícies ditas hidrofílicas apresentam  $\theta_c < 90^\circ$ , e por consequente existe uma maior interação da superfície sólida com o líquido [139, 140]. A representação esquemática desta técnica é exibida na Figura 24.

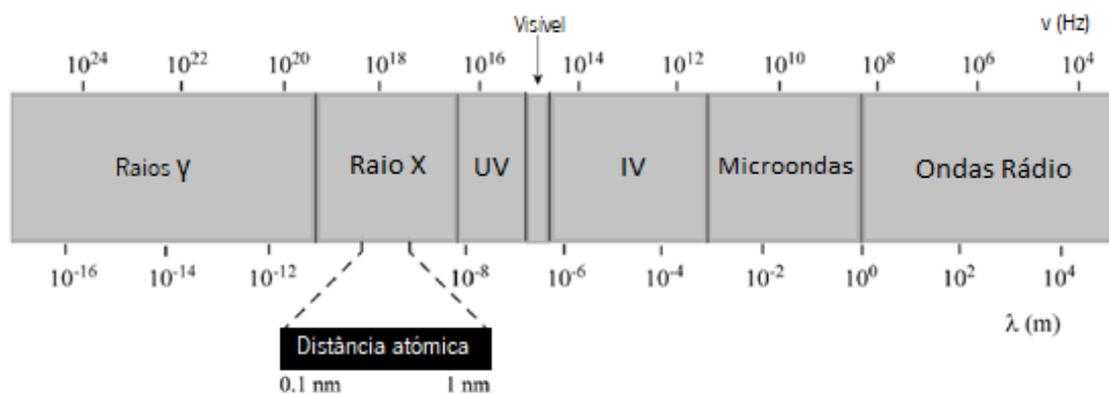


**Figura 24** - Representação gráfica da medição do ângulo de contacto através de deposição de um líquido sobre uma superfície lisa, com a representação de  $\theta_c$ ,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{lg}$  definidos através do modelo de Young.  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{lg}$  representam a energia livre de interface sólida-vapor, energia livre da interface sólida-líquida e energia livre da interface líquido-vapor, respetivamente. Retirado e adaptado de [140].

No âmbito desta dissertação, a realização das medições do ângulo de contacto para os moldes de OAA e filmes nanoestruturados foram efetuadas com recurso ao equipamento *Dataphysics Contact Angle System OCA*. O líquido de prova utilizada foi água ultrapura com um volume de 3  $\mu\text{L}$ , depositada com uma agulha *Hamilton* de 500  $\mu\text{L}$ . Os ângulos de contactos foram então medidos, com auxílio do *software SCA20*, realizando-se seis medições em cada amostra. O ângulo de contacto é apresentado como média e o desvio padrão obtido para cada amostra.

#### 4.6.5. Difração de raios-X

Normalmente a matéria encontra-se no estado sólido, líquido ou gasoso, onde apenas um deles é estável, dependendo da temperatura e pressão a que são sujeitos. No estado sólido, os átomos que adquirem um arranjo espacialmente ordenado dando à matéria uma célula regular nas diferentes direções são designados por sólidos cristalinos. Quando isso não se observa, os átomos estão dispersos aleatoriamente pelo sólido, designando-se por materiais amorfos [141]. Assim, os materiais cristalinos apresentam uma estrutura regular, com espaçamentos e formas das células unitárias bem conhecidas (no caso do PVDF de estrutura cristalina tipo  $\alpha$ :  $a=4.96\text{\AA}$ ,  $b= 9.64\text{\AA}$  e  $c= 4.62\text{\AA}$ ). Estas estruturas cristalinas ao interagirem com raios-X (com comprimentos de ondas na ordem das distâncias interatómicas como é possível observar na Figura 25), estes são difratados de maneiras únicas e características, funcionando como um identificador da estrutura química e cristalina do material difratado. A análise dos raios-X difratados (XRD) permite então obter informações acerca da dimensão e forma da célula unitária, a composição química e a identificação das fases cristalinas tanto qualitativamente como quantitativamente [142-145].

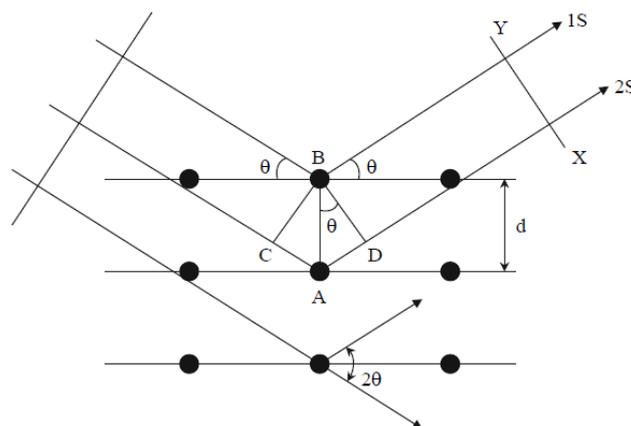


**Figura 25** - Espectro da radiação eletromagnética. Retirado de [144].

Quando uma onda plana de radiação do tipo raio-X interage com a superfície de um cristal, existem raios que são refletidos pela superfície do mesmo (1S) e outros refletidos por planos interiores do cristal (2S). Sendo  $d$  a distância entre planos, a diferença entre o caminho ótico de dois raios refletidos por planos consecutivos é igual a  $2d \sin \theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo entre o raio-X incidente a os planos cristalográficos, como é possível ver na Figura 26. O ângulo  $\theta$  é designado por ângulo de *Bragg*, e a interferência construtiva desses raios difratados só é obtida quando eles estão em fase, ou seja, a diferença de caminhos óticos é igual a um número inteiro  $n$  (ou ordem de reflexão) do comprimento de onda. Esta condição é a chamada lei de *Bragg* [133, 143, 144] e tem a seguinte fórmula:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (14)$$

Experimentalmente, a análise através de raios-X pode ser realizada de duas maneiras: através do chamado “*powder diffraction*”, que consiste em manter constante o comprimento de onda específico  $\lambda$  e variar  $\theta$ , e o método de *Laue*, que para um  $\theta$  constante varia o  $\lambda$  [133, 143, 144]. Em ambos os casos é medido a intensidade dos raios-X difratados em função de  $2\theta$ , onde a obtenção de picos de intensidade mais elevados pertence a materiais cristalinos, enquanto os materiais amorfos apresentam picos mais largos e com menos intensidade. Cada pico no padrão de difração corresponde a diferentes planos cristalográficos, sendo estes caracterizados pelos índices de *Miller*.



**Figura 26** - Difração de raios-X pelas diferentes camadas dos cristais. Retirado de [144].

Nesta dissertação, os filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) foram analisadas com um difratômetro *Bruker D8 Discover* com uma radiação incidente de  $\text{Cu K}\alpha$  e com uma tensão de 40 kV.

#### 4.6.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*) é uma técnica comumente utilizada na caracterização de materiais poliméricos [146, 147]. O espectro de radiação infravermelho apresenta comprimentos de onda compreendidos entre os 0.8  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$ , correspondendo a números de onda entre  $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  e  $10 \text{ cm}^{-1}$ . A absorção desta radiação por uma molécula leva a variações dos movimentos rotacionais e/ou vibracionais das ligações químicas. Desta forma, o espectro de infravermelho é obtido pela absorção da radiação a frequências que estão diretamente relacionadas com as ligações químicas de grupos funcionais características de uma molécula. Algumas dessas vibrações constituem a base para a compreensão da relação estrutura-espectro, principalmente as vibrações que ocorrem na região do espectro compreendida entre os 400 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , denominada de impressão digital do material [147-149].

Esta técnica de caracterização é das mais utilizadas para identificar as fases cristalinas de materiais baseados em PVDF. Desta forma, o FTIR permite identificar a fase cristalina e a sua percentagem, tendo em conta as bandas de absorção características de cada fase do polímero ( $763 \text{ cm}^{-1}$  para a fase  $\alpha$  e  $839 \text{ cm}^{-1}$  para a fase  $\beta$ ). Nesta dissertação foi utilizado o copolímero P(VDF-TrFE), cuja estrutura cristalina é idêntica à fase  $\beta$  do PVDF. As bandas de absorção da fase  $\alpha$  e da fase com maior efeito piezoelétrico  $\beta$ , estão representadas na Tabela 8.

**Tabela 8** - Bandas de absorção características das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF [150-152].

Fase cristalina	Bandas de absorção características ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\alpha$	532, 614, 764, 796, 855, 976
$\beta$	445, 467, 510, 840

No âmbito deste trabalho, os espectros dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) foram obtidos com o auxílio de um espectrofotómetro *Spectrum Two coupled* da *Perkin Elmer* dotado de um sistema de reflexão total atenuada (ATR do inglês *Attenuated Total Reflection*), constituído por um cristal de diamante. Todos os espectros foram obtidos num intervalo compreendido entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Para cada amostra realizou-se 64 varrimentos, sendo no espectro apresentado a média dos valores obtidos.

#### 4.6.7. Magnetometria de amostra vibrante

As propriedades magnéticas das amostras processadas foram feitas através de magnetometria de amostra vibrante (VSM do inglês *Vibrating Sample Magnetometry*). Esta técnica baseia-se na lei de Faraday, que afirma que a voltagem induzida num circuito eléctrico é proporcional à taxa de variação do fluxo magnético. É através desse princípio eletromagnético que o VSM determina as propriedades magnéticas das amostras a analisar, mais precisamente a magnetização ( $\vec{M}$ ). Desde a sua invenção [153, 154], o VSM determina a magnetização das amostras através da vibração das mesmas quando presente num campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) uniforme, onde o módulo da indução magnética é dado por:

$$B = \mu_0(H + M). \quad (15)$$

Ao vibrar de forma sinusoidal, o suporte da amostra afasta esta do campo magnético externo, o que leva a indução ter a seguinte fórmula:

$$B_0 = \mu_0 H, \quad (16)$$

o que permite concluir que a variação da indução magnética é dada por:

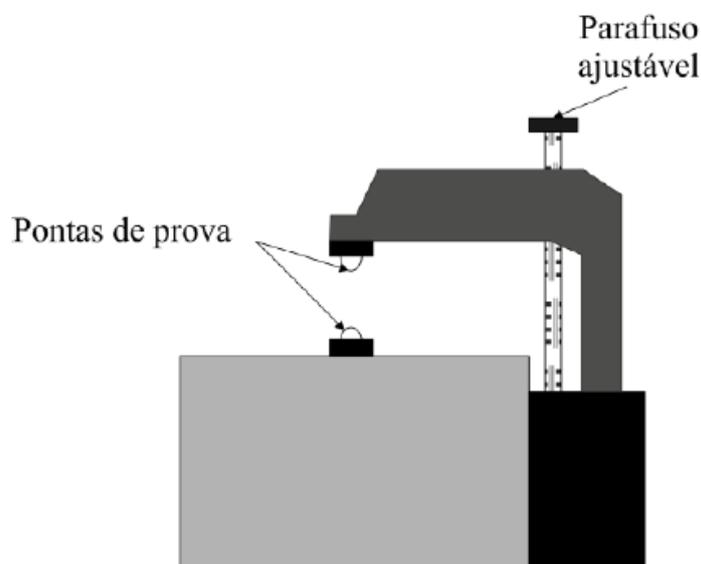
$$\Delta B = \mu_0 M \Leftrightarrow \int V dt = -NA\mu_0 M. \quad (17)$$

O princípio de funcionamento do VSM baseia-se através da variação da posição da amostra, entre duas bobinas, criando uma variação da indução magnética o que induz uma variação da voltagem medida no circuito eléctrico. Essa variação está relacionada com a magnetização da amostra pela equação (17) [155-158].

O dispositivo utilizado para as medições das curvas de histerese foi o modelo *ADE 3473-70 Technologies*.

#### 4.6.8. Medidas do coeficiente piezoelétrico

De modo a determinar o comportamento piezoelétrico dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE), é fundamental a medição dos coeficientes piezoelétricos, sendo o  $d_{33}$  o mais importante deste trabalho. No âmbito deste trabalho um *d<sub>33</sub> meter APC YE2730A* foi utilizado. Trata-se de um sistema eletromecânico que mede a variação de tensão em circuito aberto aos terminais da amostra no sentido da pressão mecânica aplicada (Figura 27). No que concerne ao dispositivo utilizado, a amostra é colocada entre duas pontas de prova condutoras e sujeita a uma pressão mecânica de aproximadamente 0.25 N. Esta força é aplicada na direção em que foi previamente polarizada, num sinal cíclico de onda quadrada com uma frequência de 110 Hz.



**Figura 27** - Esquema da vista lateral do sistema de medição do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$ .

#### 4.6.9. Análise de citotoxicidade

De forma a avaliar a citotoxicidade dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE), procedeu-se ao cultivo de células musculares - mioblastos (C2C12) - num meio específico (*Dulbecco's modified Eagle's medium* - DMEM, Gibco) contendo 4.5 g.L<sup>-1</sup> glucose, 10 % de soro fetal bovino (FBS do inglês *Fetal Bovine Serum*, Gibco) e 1 % de antibiótico (*penicillin/streptomycin* - P/S, Biochrom) numa incubadora a 37 °C com 5 % de CO<sub>2</sub>.

A esterilização das amostras realizou-se numa primeira fase através da lavagem com etanol 70 %. Após evaporação, procedeu-se à exposição dessas mesmas à radiação ultravioleta (UV) durante 1

hora, de cada lado, e por fim 5 lavagens com uma solução tampão (PBS do inglês *phosphate buffer saline*), de 5 minutos cada.

A avaliação indireta da citotoxicidade das amostras foi realizada de acordo com a norma ISO 10993-5. Para tal, as células foram semeadas numa placa de 96 poços com uma densidade de  $2 \times 10^4$  células.mL<sup>-1</sup> e incubadas durante um período de 24 horas com o objetivo de assegurar a adesão celular. Simultaneamente, cada amostra a ser testada foi colocada em contato com o mesmo meio DMEM referenciado anteriormente, tendo-se também incubado durante 24 horas nas mesmas condições.

Após esse tempo, o meio da placa de 96 poços foi removido, tendo-se adicionado a cada poço 100 µL do meio que esteve em contato com as diferentes amostras. Uma solução de 20% de dimetilsulfóxido (DMSO, Sigma Aldrich) foi utilizada como controlo positivo, e o meio de cultivo celular como controlo negativo. Posteriormente, as células foram incubadas durante 72 horas. Após esse tempo, a viabilidade celular foi quantificada por 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2H-tetrazolium (MTS, CellTiter 96-Aqueous one solution reagent, Promega).

Neste ensaio avalia-se a viabilidade celular através da capacidade de as células viáveis reduzirem metabolicamente o MTS. Ou seja, o MTS é bioreduzido pelas células viáveis num produto formazan, através das enzimas dehidrogenases encontradas nas células metabolicamente ativas. A absorvância do formazan foi medida a 490 nm, que é diretamente proporcional ao número de células viáveis. Para isso, removeu-se o meio e adicionou-se uma nova solução, contendo meio DMEM e uma solução de MTS com uma razão de 5:1, respetivamente. Incubou-se a placa novamente a 37 °C com 5 % de CO<sub>2</sub>. Após 2 horas de incubação, mediu-se a absorvância a 490 nm, sendo os resultados obtidos através de quatro réplicas, sendo representados como a viabilidade média e desvio padrão.

O cálculo da viabilidade celular foi realizado recorrendo à seguinte fórmula:

$$\text{Viabilidade celular (\%)} = \frac{\text{Absorvância da amostra}}{\text{Absorvância do controlo negativo}} \times 100 \quad (18)$$

---

## **5. Resultados e discussão**

---

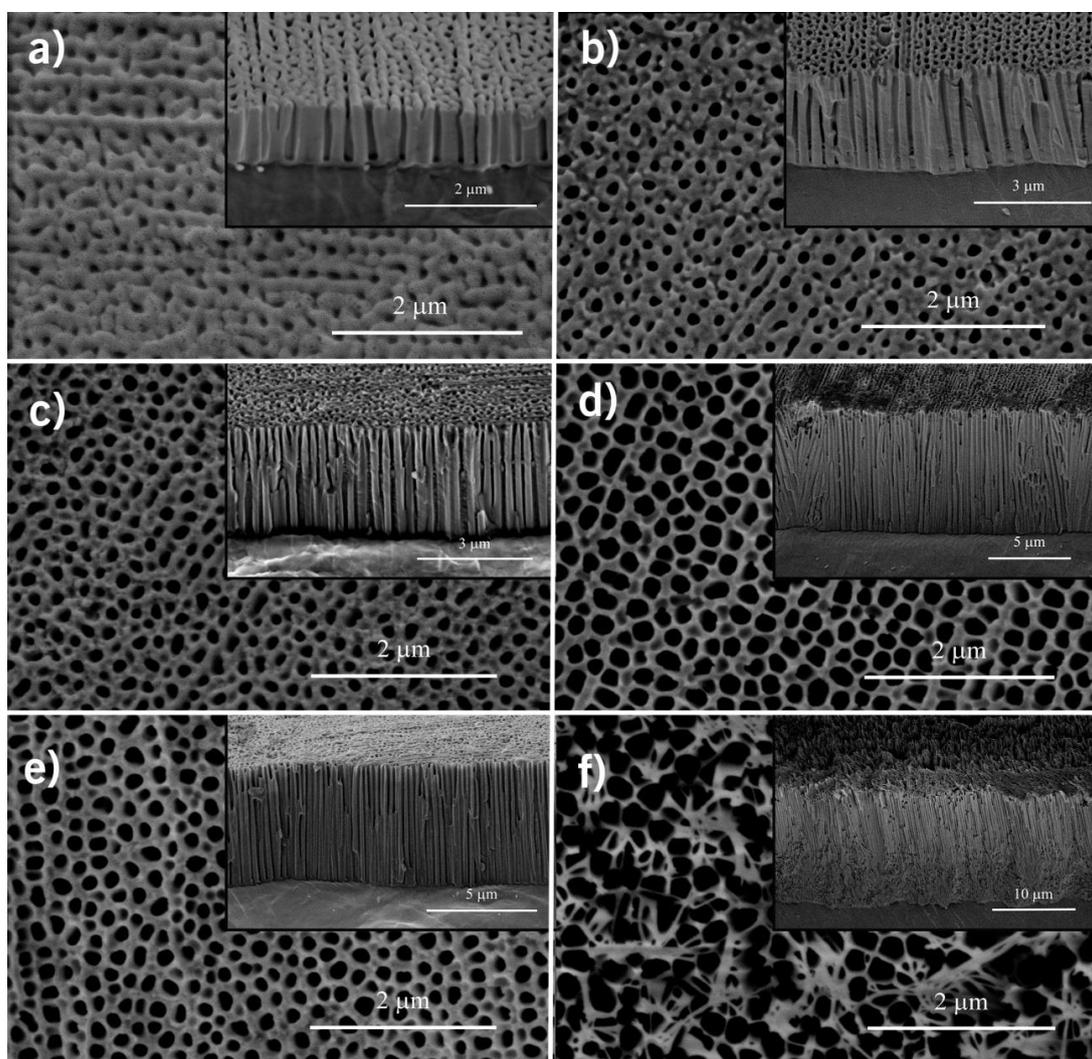
Nas próximas seções irão ser descritos e apresentados os resultados obtidos no fabrico e caracterização dos moldes de OAA obtidos através de processo de anodização, das NMs sintetizadas pelo método de coprecipitação e finalmente dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) obtidos pelo método de infiltração por fusão assistido pelos moldes de AAO previamente fabricados.

---

---

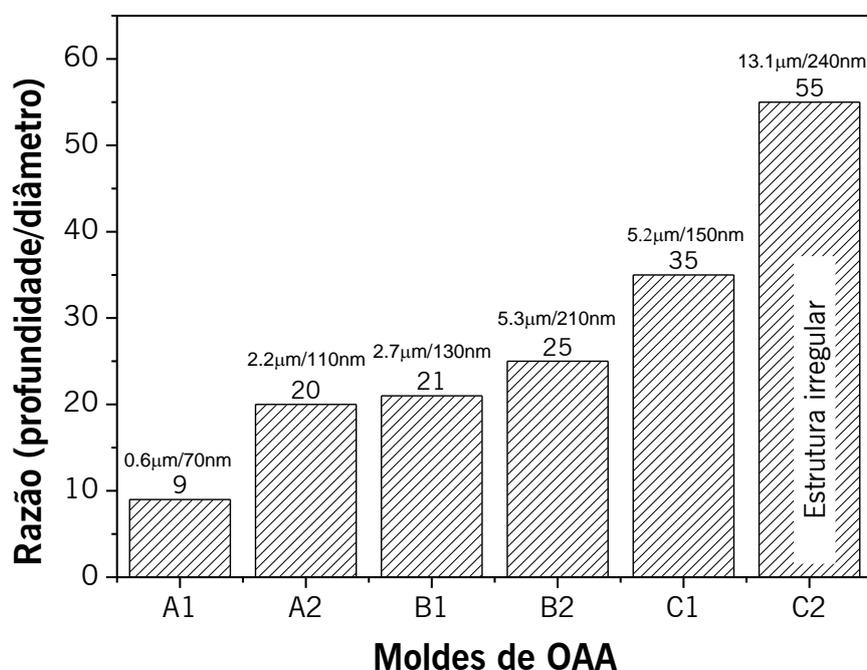
### 5.1. Caracterização dos moldes de óxido de alumínio anódico

A caracterização e estudo da morfologia dos moldes de OAA são fatores que ditarão a eficiência do processo de anodização na obtenção de estruturas porosas regulares com espessura e tamanho de poro controlados. Como referido na secção 2.2, a morfologia da estrutura do OAA depende da concentração do ácido, utilizado como eletrólito, e do tempo de anodização. É lembrado que na nomenclatura criada para identificar os moldes de OAA, um aumento da concentração do ácido é vista por  $A < B < C$  e o aumento do tempo de anodização por  $1 < 2$ . Imagens SEM dos moldes de OAA obtidos estão representadas na Figura 28.



**Figura 28** – Imagens SEM dos moldes de OAA obtidos: a) A1; b) A2; c) B1; d) B2; e) C1; f) C2.

É possível verificar a formação de uma camada porosa tanto a nível superficial como transversal. A exceção da amostra C2, que apresenta uma estrutura irregular, todas as restantes exibam uma estrutura uniforme com poros definidos e regulares transversalmente, sendo possível observar um aumento da definição dos mesmos com o aumento da concentração do ácido e do tempo de anodização. A definição e uniformidade dos poros das amostras C2 foram perdidas devido a elevada concentração do ácido e do tempo de anodização. Através das imagens SEM e recorrendo ao programa *ImageJ*, foi possível determinar o tamanho dos poros em termos de diâmetro e profundidade. Foram analisados aproximadamente 30 poros e os resultados estão apresentados na Figura 29 em termos de razão entre profundidade e diâmetro dos poros, sendo igualmente referido o valor dos mesmos (diâmetro/profundidade) para cada caso.

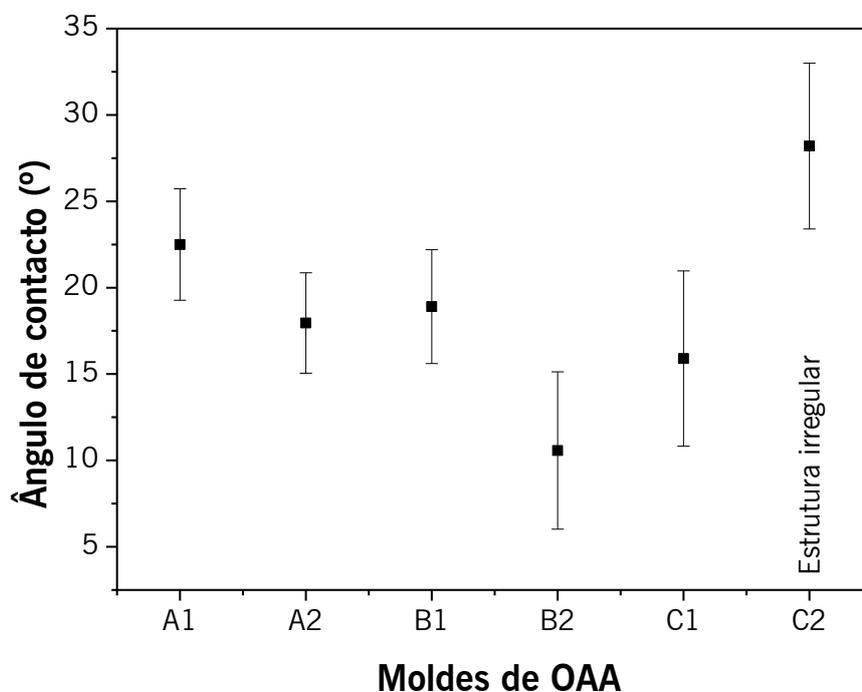


**Figura 29** – Gráfico da razão entre a profundidade e o diâmetro dos poros dos moldes de OAA para as diferentes condições de anodização.

Através da análise da Figura 29, pode constatar-se que é possível obter estruturas porosas regulares com uma razão entre a profundidade e o diâmetro dos poros que varia entre 9 e 35, controlando adequadamente o processo de anodização. Verifica-se igualmente que o aumento da concentração do ácido leva a um aumento mais significativo do diâmetro dos poros, enquanto o tempo de anodização tem maior influência na profundidade dos mesmos. Deste modo, os

moldes que apresentam valores mais divergentes, nomeadamente A1, B1, B2 e C1, foram os utilizados para a produção dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).

As medidas dos ângulos de contacto dos moldes de OAA estão representadas na Figura 30.



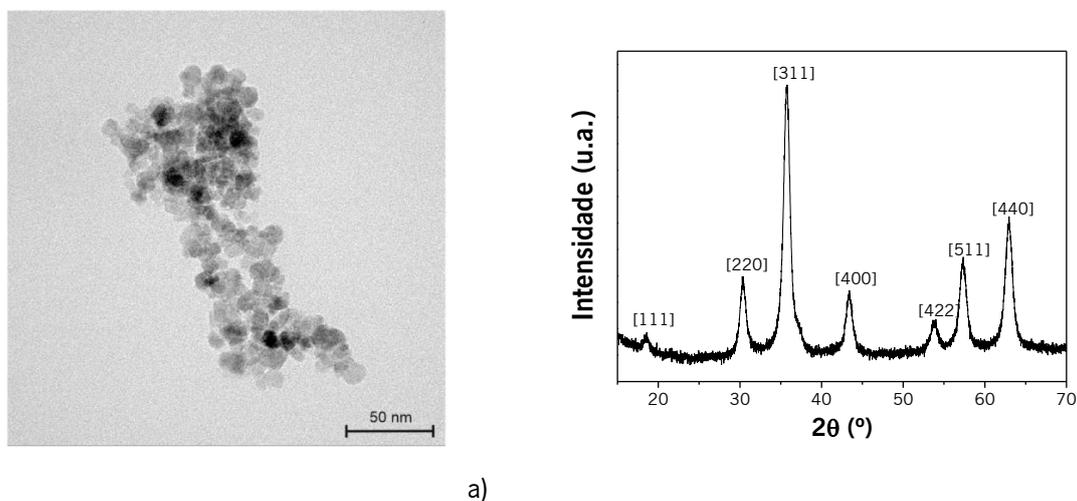
**Figura 30** – Ângulos de contacto dos moldes de OAA para as diferentes condições de anodização.

Todos os moldes apresentam uma superfície hidrofílica, com ângulos de contacto ( $\theta_c$ ) inferiores a  $90^\circ$ . Não existe diferenças significativas entre as amostras, a exceção do molde C2 que apresenta um ângulo de contacto ligeiramente superior, possivelmente devido ao aumento da rugosidade da sua superfície criada pela sua estrutura irregular. O comportamento hidrofílico da superfície dos moldes de OAA apresenta a vantagem de facilitar a interação entre líquidos e superfícies. Assim, prevê-se uma boa interação entre a solução polimérica e a superfície dos moldes durante o fabrico dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).

## 5.2. Caracterização das nanopartículas de óxido de ferro

As NMs de óxido de ferro foram preparadas pelo método de coprecipitação à temperatura ambiente e serão utilizadas para o fabrico de filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-

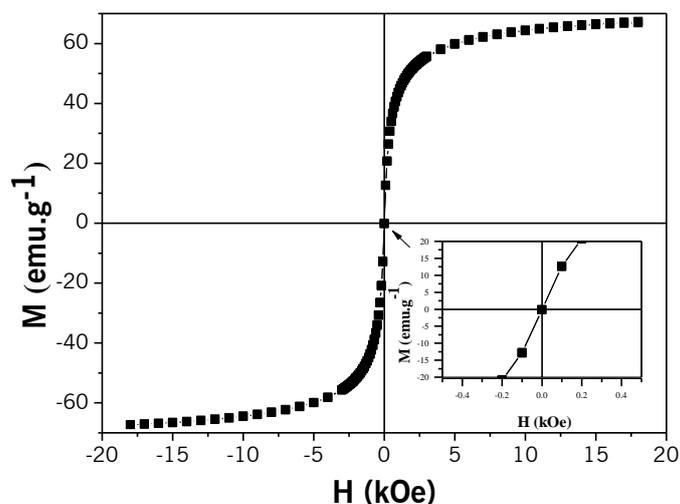
TrFE). Uma imagem de TEM das mesmas assim como o espectro XRD com os respectivos picos de difração estão representadas nas Figura 31a e Figura 31b, respetivamente.



**Figura 31** - a) Imagem TEM das NMs de óxido de ferro e b) Padrão XRD das mesmas.

É possível observar que as NMs apresentam uma simetria aproximadamente esférica, característica do método de coprecipitação com um tamanho médio de  $7.9 \pm 1.0$  nm. Os picos de difração do espectro de XRD demonstram que as NMs de óxido de ferro encontram-se na forma magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). De facto, embora os picos de difração serem bastantes similares a forma cristalina  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a cor preta/castanha escura apresentada pelas nanopartículas indicam a presença de magnetita em vez de hematite.

O comportamento magnético das NMs, determinado através de VSM, está representado na Figura 32.

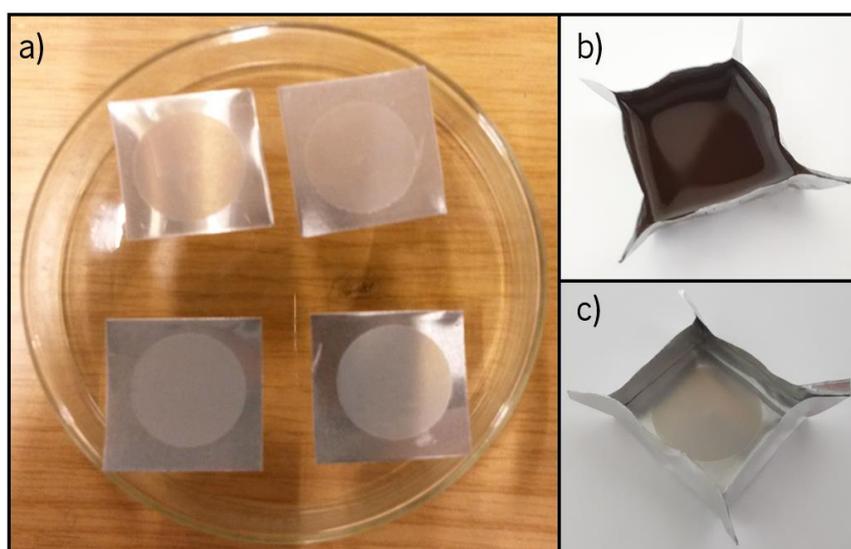


**Figura 32** - Curva de magnetização das NMs de óxido de ferro.

Os resultados demonstram que as NMs apresentam uma magnetização máxima de  $67 \text{ emu.g}^{-1}$  e uma coercividade ( $H_c$ ) negligenciável de  $0.5 \text{ Oe}$ . Os resultados obtidos estão em concordância com os observados na literatura [159, 160].

### 5.3. Filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE)

Como já exposto, os filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) assim como os filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs foram processados pelo método de infiltração por fusão assistido pelos moldes de OAA previamente fabricados e caracterizados. Uma fotografia dos moldes de OAA está representada na Figura 33a. Por outro lado, as Figura 33b e 27c representam fotografias dos moldes de OAA preenchidos com solução de P(VDF-TrFE) com NMs e solução de P(VDF-TrFE) sem NMs, respetivamente.



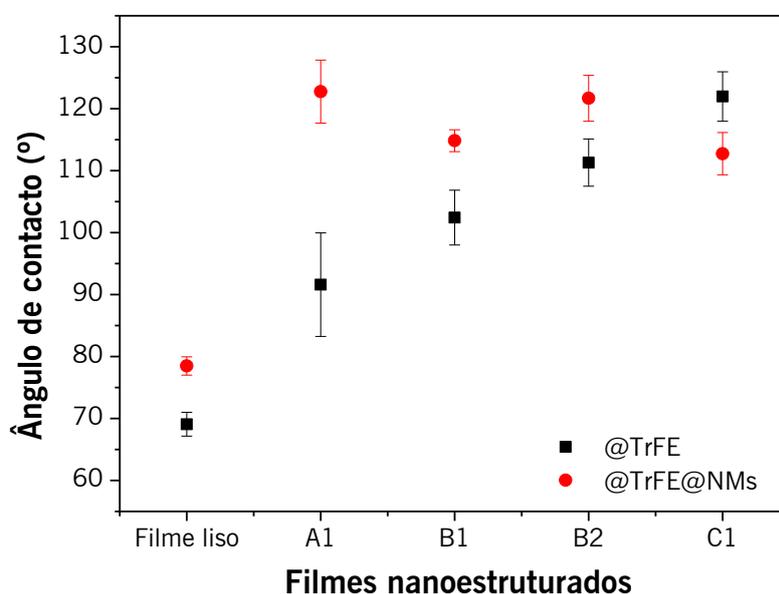
**Figura 33** - Fotografias a) dos moldes de OAA; b) de um molde de OAA selado com fita-cola de alumínio e preenchido com solução de P(VDF-TrFE) com NMs e c) de um molde de OAA selado com fita-cola de alumínio e preenchido com solução de P(VDF-TrFE) com NMs.

Na Figura 35 estão representadas as imagens de SEM dos filmes nanoestruturados produzidas.

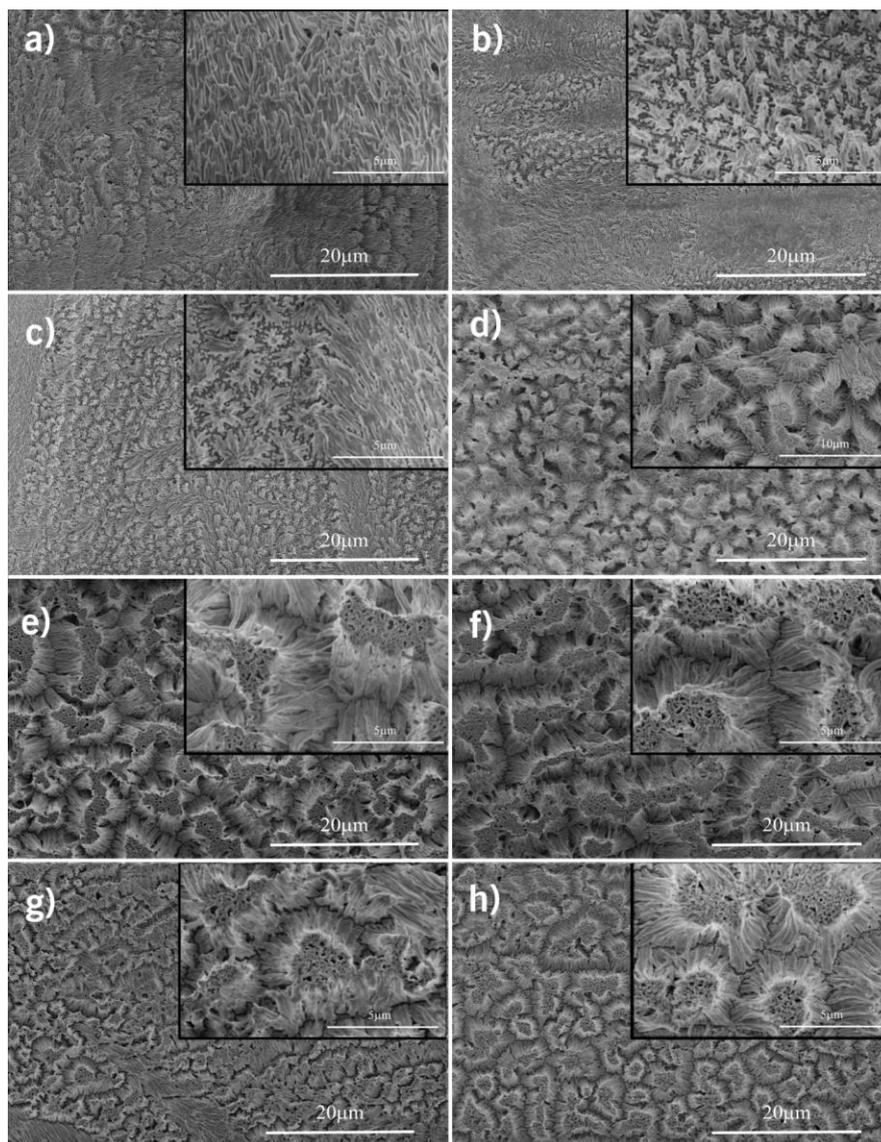
Os resultados apresentados comprovam que os processos de infiltração por fusão assim como de remoção dos moldes de OAA foram eficientes na produção de filmes nanoestruturados constituídos por um filme de suporte e nanopilares na sua superfície. Os moldes de OAA com profundidade de poros maiores deram origem a pilares mais altos, como seria de esperar. No entanto não foi possível tirar conclusões precisas relativamente ao diâmetro dos nanopilares

através destas imagens, acreditando-se, contudo, que apresentam um diâmetro similar ao diâmetro dos poros dos moldes de OAA devido ao processo de fusão do P(VDF-TrFE). Nas amostras B2 e C1, os nanopilares aparentam ter uma estrutura oca, contrariamente as amostras A1 e B1. No entanto, mais estudos são necessários de forma a confirmar esta evidência. Verifica-se igualmente a formação de estruturas complexas (tipo “cónicas”) constituída por um conjunto de nanopilares, principalmente para nanopilares mais altos e igualmente na presença de NMs. Acredita-se que a criação destas estruturas foi favorecida pelo processo de remoção do óxido de alumínio que ocorreu sobre agitação magnética, gerando remoinhos. Aliado a este processo está a elevada razão entre a altura e o diâmetro dos nanopilares. Num trabalho futuro, será testado a remoção do óxido de alumínio sem agitação magnética ou através do uso de ultrassom de forma a verificar a possibilidade de obter nanopilares mais separados e perpendiculares a superfície do filme de suporte.

As medidas dos ângulos de contacto obtidas para os filmes nanoestruturados, estão representadas na Figura 34. Para título comparativo, ângulos de contacto de filmes lisos, ou seja, sem nanoestruturas, são igualmente apresentados.



**Figura 34** – Ângulos de contacto dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).

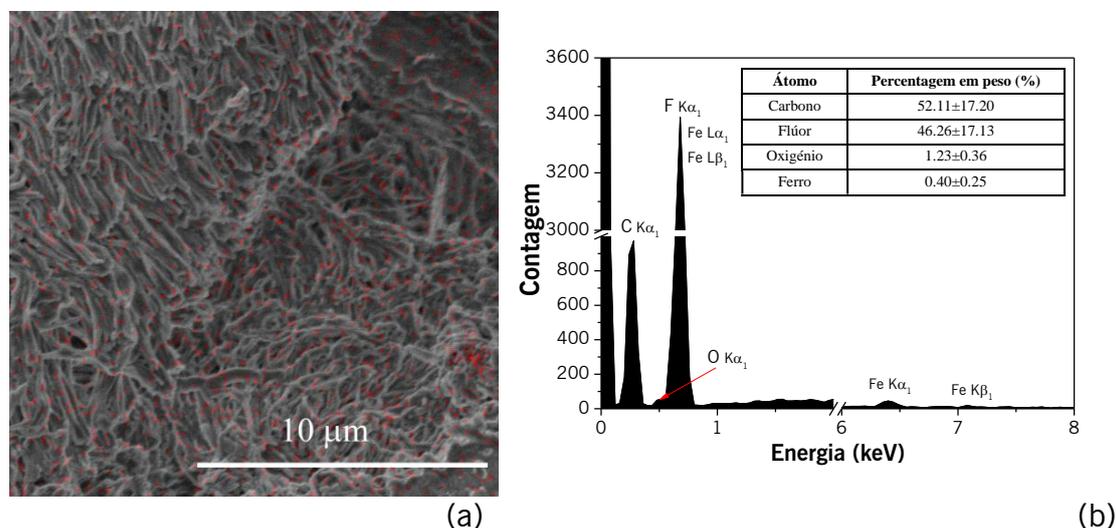


**Figura 35** - Imagens SEM dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE): a) A1@TrFE; b) A1@TrFE@NMs; c) B1@TrFE; d) B1@TrFE@NMs; e) B2@TrFE; f) B2@TrFE@NMs; g) C1@TrFE; h) C1@TrFE@NMs.

Os resultados demonstram que a superfície dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) apresentam um comportamento hidrofóbico, com ângulos de contacto superior a  $90^\circ$ , contrariamente aos filmes lisos que apresentam um comportamento mais hidrofílico. Além disso, é possível observar um aumento do ângulo de contacto para filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) sem NMs (de aproximadamente  $92^\circ$  para  $122^\circ$ ), enquanto que o ângulo de contacto se mantém aproximadamente constante para os filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs (aproximadamente  $120^\circ$ ). Estes resultados podem ser diretamente correlacionados com a topografia superficial dos filmes apresentados na Figura 35. De facto, a hidrofobicidade de um material é geralmente elevada pela presença de texturas na superfície de um material, que por sua vez é atribuída pelo aumento da área de superfície efetiva [161].

Enquanto a amostra A1@TrFE é constituída maioritariamente por nanopilares separados uniformemente, a amostra B1@TrFE apresentam tanto nanopilares separados como estruturas complexas de nanopilares. Por sua vez as amostras B2@TrFE e C1@TrFE apresentam apenas estruturas complexas de nanopilares. Desta forma, acredita-se que a formação de estruturas complexas “cónicas” de nanopilares de P(VDF-TrFE) leva a aumento da área superficial e por consequente do ângulo de contacto. Uma maior heterogeneidade da topografia das amostras leva igualmente a um aumento do desvio padrão como é o caso das amostras A1@TrFE e B1@TrFE.

De forma a verificar a presença de NMs nos nanopilares dos filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) utilizando a técnica EDX, nanofios foram obtidos, como descrito na secção 4.3.3. Este processo tornou-se imprescindível de forma a garantir a análise exclusiva dos nanopilares sem a inclusão do filme de suporte que contém igualmente NMs. Um mapeamento do composto ferro foi realizado e os resultados estão apresentados na Figura 36a. Por sua vez a composição química dos nanofios, incluindo as percentagens em peso dos átomos constituintes, estão representadas na Figura 36b. Esta análise foi realizada a amostra B2@TrFE@NMs.

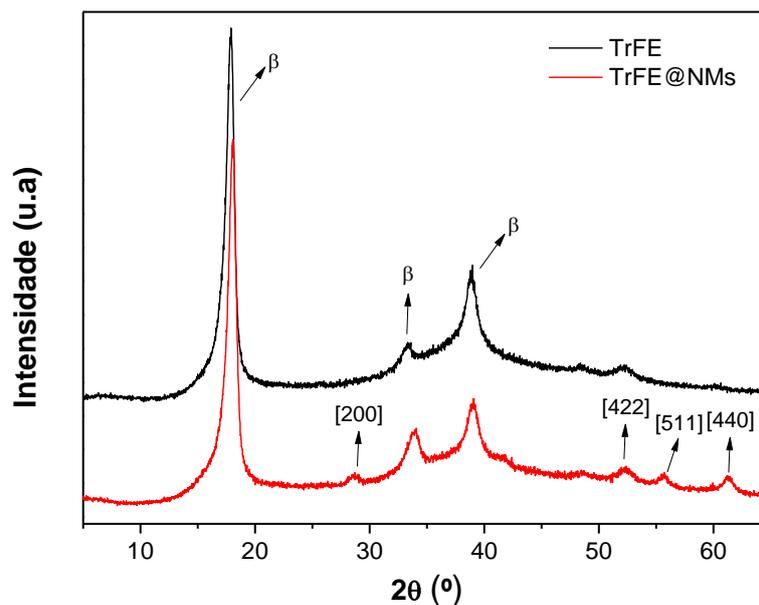


**Figura 36** – a) Imagem do mapeamento de ferro por EDX; e b) espectro de EDX dos nanofios compósitos de P(VDF-TrFE) com NMs.

Os resultados obtidos comprovam a presença de NMs nos nanofios. De facto, a composição da matriz polimérica é constituída por carbono e flúor, despoletando assim os seus picos característicos. Por conseguinte, o aparecimento das diversas absorções relativas ao átomo de ferro deve-se totalmente às NMs. Desta forma, é possível afirmar que o processo de infiltração

por fusão de soluções poliméricas contendo NMs utilizado neste trabalho foi eficiente. Além disso, estes resultados comprovam igualmente a correta dispersão nas NMs durante o processo de fabrico dos nanofios que não aglomeraram o suficiente para tapar a entrada dos nanoporos. Acredita-se igualmente que essas NMs estejam localizadas apenas no interior dos nanofios, uma vez que se verificou que a solução utilizada para a remoção do óxido de alumínio dissolve igualmente NMs de óxido de ferro. Num trabalho futuro e de forma a colmatar esta limitação, uma possível abordagem passa pelo revestimento das nanopartículas com uma fina camada de proteção (utilizando por exemplo polímeros ou sílica). Além disso, seria interessante analisar os nanofios ou mesmo nanopilares por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) de forma a determinar a variação espacial das NMs ao longo dos nanopilares.

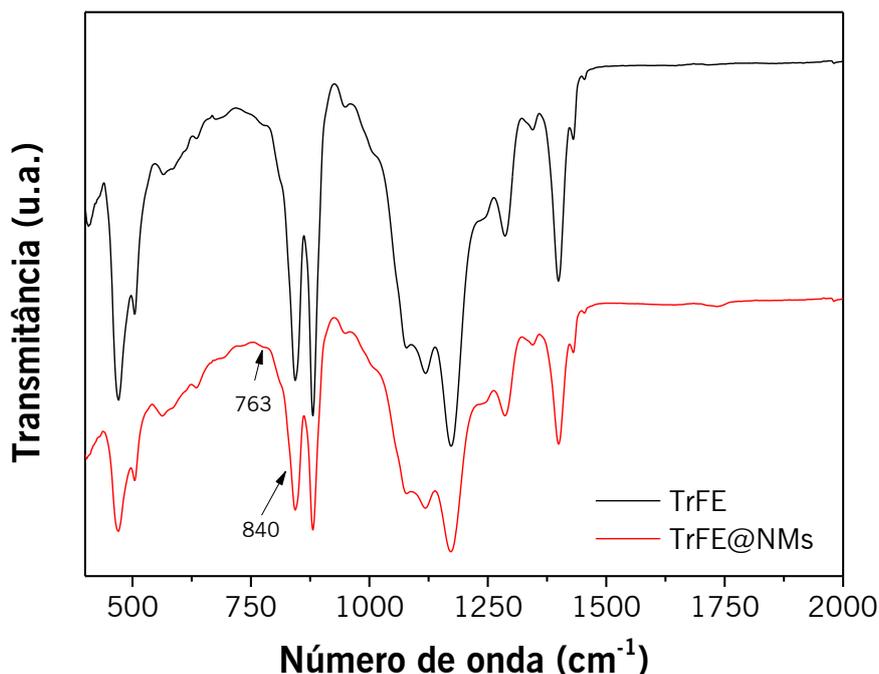
Os espectros de XRD apresentados na Figura 37 são representativos dos filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) sem e com NMs.



**Figura 37** – Espectros XRD dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).

É possível verificar a presença dos picos característicos das NM de óxido de ferro nos filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE). Além disso, os resultados demonstram que a inclusão das NMs não afetam a estrutura cristalina da matriz polimérica, como seria de esperar.

Este último resultado foi igualmente comprovado através da análise FTIR-ATR dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE), como exposto na Figura 38.



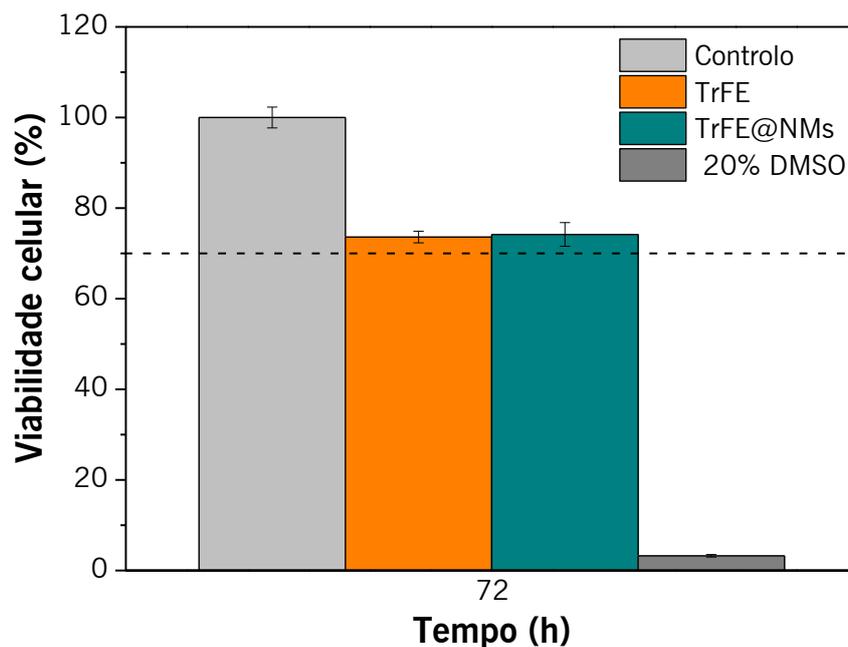
**Figura 38** - Espectro de FTIR-ATR dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).

Tendo em conta as bandas de transmissão características da fase  $\alpha$  ( $763\text{ cm}^{-1}$ ) e da fase  $\beta$  ( $839\text{ cm}^{-1}$ ), comprova-se que os filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) apresentam uma estrutura cristalina idêntica à fase  $\beta$  do PVDF, como seria de esperar. De facto, com a adição de NMs, a estrutura cristalina dos filmes nanoestruturados manteve-se inalterada.

Tendo em conta estes resultados e tendo verificado que as amostras se encontram de facto na fase electroativa, as mesmas foram polarizadas por descarga de corona de forma a maximizar a resposta piezoelétrica. Obteve-se uma constante piezoelétrica  $d_{33}$  de  $-20 \pm 2\text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  para os filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) e  $-19 \pm 2\text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  para os filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs. Os valores de constantes piezoelétricos podem no entanto ser otimizados de forma a apresentar determinado valor controlando adequadamente os parâmetros de polarização. De facto, a produção de filmes com um coeficiente piezoelétrico baixo pode ser vantajoso para criar *scaffolds* ativos capazes de estimular o crescimento ósseo (simulando o coeficiente piezoelétrico do osso de  $d_{33} = 0.22 \pm 0.36\text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ) [162], enquanto que filmes com coeficiente elevado são fundamentais para gerar atuadores piezoelétricos capazes de gerar a mistura de fluidos em sistemas de análise clínico miniaturizados (*lab-on-a-chip*) [3]. Num trabalho futuro, uma análise por PFM (*piezoresponse force microscopy*) e MPF (*magnetic force*

*microscopy*) aos nanopilares seria interessante de forma a determinar a variação espacial das propriedades piezoelétricas e magnéticas dos nanopilares.

Finalmente, e para a utilização dos filmes nanoestruturados em aplicações biomédicas, é fundamental avaliar a citotoxicidade dos mesmos. Para este efeito foram realizados ensaios MTS, *in vitro*, e conseqüentemente foi obtida a viabilidade celular de células musculares-mioblastos, através da equação (18) (Figura 39).



**Figura 39** - Viabilidade celular de células mioblastos C2C12 em contacto com o meio exposto às diferentes amostras até 72 horas.

De acordo com a norma ISO 10993-5, as amostras são consideradas citotóxicas quando a redução da viabilidade celular é maior que 30%. Deste modo, tendo em conta os resultados expostos, é possível concluir que as amostras em estudo não se revelam citotóxicas [163].

---

---

---

## **6. Conclusões e perspectivas futuras**

---

Neste capítulo são indicadas as conclusões mais relevantes do presente trabalho assim como sugestões para trabalhos futuros.

---

---

## 6.1. Conclusões

O objetivo primordial deste trabalho consistiu no fabrico de estruturas eletromagnetoativas de base polimérica para aplicação na área da biomedicina. Para tal, foram fabricados filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) e filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs utilizando o método de infiltração por fusão assistido por moldes de OAA.

Inicialmente foram realizados estudos teóricos de forma a prever o comportamento mecânico dos filmes nanoestruturados perante estímulos externos. Um exemplo é a aplicação de um campo magnético, que com a incorporação de NMs permite deslocar os nanopilares. A percentagem estudada teve por base os resultados obtidos na análise de EDX. Com este estudo consegue correlacionar-se, perante uma certa constituição dos nanopilares, a força necessária para um certo deslocamento.

Experimentalmente foi otimizado o processo de produção dos moldes de OAA de forma a obter estruturas porosas bem definidas e regulares. Controlando adequadamente a concentração do ácido e o tempo de anodização, foi possível obter moldes de OAA com razões entre a profundidade e o diâmetro dos poros compreendidos entre 9 e 35 (variando o diâmetro dos poros e a profundidade dos mesmos entre 70-150 nm e 0.6-5.2 $\mu$ m, respetivamente). Além disso, os ensaios de ângulo de contacto demonstram que os moldes de OAA apresentam um comportamento hidrofílico, prevendo-se uma boa interação entre a solução polimérica e a superfície dos moldes durante o fabrico dos filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE).

O passo seguinte passou por produzir os filmes nanoestruturados baseados em P(VDF-TrFE) utilizando os moldes de OAA previamente fabricados e caracterizados. Dentro dos métodos assistidos por moldes para a obtenção de nanoestruturas e após uma extensa pesquisa bibliográfica optou-se pelo método de infiltração por fusão por ser rápido, de baixo custo (uma vez que não necessita de equipamentos específicos) e eficiente. Os resultados obtidos demonstram que o principal objetivo deste trabalho foi alcançado. De facto, filmes nanoestruturados constituídos por um filme de suporte e nanopilares na sua superfície com dimensões similares aos nanoporos foram obtidos. O processo mostrou-se eficiente não só na obtenção de filmes nanoestruturados de P(VDF-TrFE) mas também de filmes compósitos nanoestruturados de P(VDF-TrFE) com NMs de óxido de ferro. Estas últimas foram sintetizadas por coprecipitação a temperatura ambiente e foram posteriormente dispersas na solução

polimérica para a produção dos filmes nanoestruturados compósitos. As NMs de óxido de ferro apresentam uma morfologia esférica com diâmetro de  $7.9 \pm 1.0$  nm, encontram-se na forma magnetita e demonstram um comportamento superparamagnético com magnetização máxima de  $67 \text{ emu.g}^{-1}$ . A presença de NMs nos filmes compósitos nanoestruturados foi comprovada por XRD e a sua presença específica nos nanopilares por EDX. Neste último caso, nanofios compósitos foram produzidos, demonstrando a versatilidade desta técnica para a obtenção não só de filmes nanoestruturados, mas também de nanofios sem filme de suporte. Além disso, os espectros de FTIR-ATR demonstraram que a inclusão de NMs não altera a fase da matriz polimérica, mantendo-se na conformação eletroativa TTTT', como seria de esperar. A caracterização topográfica demonstrou a formação de estruturas complexas constituídas por um conjunto de nanopilares, principalmente nas amostras com NMs e com elevada altura dos nanopilares. Estes resultados tiveram um efeito direto na hidrofobicidade apresentada pelos filmes nanoestruturados, tendo todos eles um comportamento hidrofóbico com ângulo de contacto superior a  $90^\circ$ . Após polarização das amostras, uma constante piezoelétrica  $d_{33}$  média de aproximadamente  $-20 \text{ pC.N}^{-1}$  foi obtida. Além disso, realizaram-se ensaios de citotoxicidade com o objetivo de avaliar a viabilidade celular e comprovou-se que as amostras não são citotóxicas, o que indica que têm potencial para uma aplicação em biomedicina. Exemplos seriam a utilização dos filmes nanoestruturados como *scaffolds* ativos em engenharia de tecidos ou como nanosensores/nanoatuadores magnetoeletroativos em sistemas de análise biomédicos miniaturizados (*lab-on-a-chip*). Por último, é de salientar que não foram encontrados artigos científicos relativos a produção de filmes nanoestruturados compósitos de base poliméricas com NMs, demonstrando a inovação e potencial dos resultados obtidos para trabalhos futuros.

## 6.2. Perspetivas Futuras

Como trabalho futuro, destaca-se o estudo da variação da concentração do copolímero e das NMs nas propriedades dos filmes nanoestruturados, assim como do revestimento das NMs com uma camada protetor que as protege da sua dissolução na solução de remoção do óxido de alumínio. Adicionalmente, seria importante testar novas formas de remoção do óxido de alumínio, descartando o uso de agitação magnética, e recorrendo por exemplo ao ultrassom de forma a verificar a possibilidade de obter filmes nanoestruturados com os nanopilares separados e perpendiculares a superfície do filme de suporte. No que diz respeito a caracterização dos

filmes nanoestruturados, seria interessante realizar análises por XPS, PFM e MFM, de forma a determinar a variação espacial das NMs e das propriedades piezoelétricas e magnéticas ao longo dos nanopilares. Este estudo seria igualmente uma mais-valia de forma a validar e otimizar os modelos teóricos e prever de forma mais precisa o comportamento dos filmes nanoestruturados quando sujeitos a estímulos externos. Por fim, os filmes nanoestruturados produzidos poderiam ser testados em distintas aplicações biomédicas, tais como *scaffolds* ativos em engenharia de tecidos. Outro exemplo seria a utilização dos filmes nanoestruturados como nanoatuadores ou até mesmo nanosensores (após funcionalização apropriada dos nanopilares) em sistemas de análise biomédicos miniaturizados.

---

---

---

## Referências bibliográficas

- [1] E. Fleige, M. A. Quadir, R. Haag, *Stimuli-responsive polymeric nanocarriers for the controlled transport of active compounds: Concepts and applications*, *Advanced Drug Delivery Reviews* **64**, 866-884, (2012).
- [2] Y. Z. Long, M. M. Li, C. Z. Gu, M. X. Wan, J. L. Duvail, Z. W. Liu, Z. Y. Fan, *Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers*, *Progress in Polymer Science* **36**, 1415-1442, (2011).
- [3] V. F. Cardoso, T. Knoll, T. Velten, L. Rebouta, P. M. Mendes, S. Lanceros-Mendez, G. Minas, *Polymer-based acoustic streaming for improving mixing and reaction times in microfluidic applications*, *Rsc Advances* **4**, 4292-4300, (2014).
- [4] A. T. Paulino, A. G. B. Pereira, A. R. Fajardo, K. Erickson, M. J. Kipper, E. C. Muniz, L. A. Belfiore, E. B. Tambourgi, *Natural polymer-based magnetic hydrogels: Potential vectors for remote-controlled drug release*, *Carbohydrate Polymers* **90**, 1216-1225, (2012).
- [5] H. Skaat, O. Ziv-Polat, A. Shahar, D. Last, Y. Mardor, S. Margel, *Magnetic Scaffolds Enriched with Bioactive Nanoparticles for Tissue Engineering*, *Advanced Healthcare Materials* **1**, 168-171, (2012).
- [6] W. Swieszkowski, B. H. S. Tuan, K. J. Kurzydowski, D. W. Hutmacher, *Repair and regeneration of osteochondral defects in the articular joints*, *Biomolecular Engineering* **24**, 489-495, (2007).
- [7] E. Kon, M. Delcogliano, G. Filardo, M. Fini, G. Giavaresi, S. Francioli, I. Martin, D. Pressato, E. Arcangeli, R. Quarto, M. Sandri, M. Marcacci, *Orderly Osteochondral Regeneration in a Sheep Model Using a Novel Nano-Composite Multilayered Biomaterial*, *Journal of Orthopaedic Research* **28**, 116-124, (2010).
- [8] E. Kon, M. Delcogliano, G. Filardo, D. Pressato, M. Busacca, B. Grigolo, G. Desando, M. Marcacci, *A novel nano-composite multi-layered biomaterial for treatment of osteochondral lesions: Technique note and an early stability pilot clinical trial*, *Injury-International Journal of the Care of the Injured* **41**, 693-701, (2010).
- [9] J. Wang, C. J. Bettinger, R. S. Langer, J. T. Borenstein, *Biodegradable microfluidic scaffolds for tissue engineering from amino alcohol-based poly(ester amide) elastomers*, *Organogenesis* **6**, 212-216, (2010).

- 
- [10] M. R. Rogel, H. J. Qiu, G. A. Ameer, *The role of nanocomposites in bone regeneration*, Journal of Materials Chemistry **18**, 4233-4241, (2008).
- [11] A. Gloria, R. De Santis, L. Ambrosio, *Polymer-based composite scaffolds for tissue engineering*, Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics **8**, 57-67, (2010).
- [12] A. Russo, T. Shelyakova, D. Casino, N. Lopomo, A. Strazzari, A. Ortolani, A. Visani, V. Dediu, M. Marcacci, *A new approach to scaffold fixation by magnetic forces: Application to large osteochondral defects*, Medical Engineering & Physics **34**, 1287-1293, (2012).
- [13] S. E. Barry, *Challenges in the development of magnetic particles for therapeutic applications*, International Journal of Hyperthermia **24**, 451-466, (2008).
- [14] J. Dobson, *Magnetic nanoparticles for drug delivery*, Drug Development Research **67**, 55-60, (2006).
- [15] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, *Medical application of functionalized magnetic nanoparticles*, Journal of Bioscience and Bioengineering **100**, 1-11, (2005).
- [16] M. Muthana, S. D. Scott, N. Farrow, F. Morrow, C. Murdoch, S. Grubb, N. Brown, J. Dobson, C. E. Lewis, *A novel magnetic approach to enhance the efficacy of cell-based gene therapies*, Gene Therapy **15**, 902-910, (2008).
- [17] P. Sukitpaneemit, T. S. Chung, *Molecular design of the morphology and pore size of PVDF hollow fiber membranes for ethanol-water separation employing the modified pore-flow concept*, Journal of Membrane Science **374**, 67-82, (2011).
- [18] C. Y. Kuo, H. N. Lin, H. A. Tsai, D. M. Wang, J. Y. Lai, *Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation*, Desalination **233**, 40-47, (2008).
- [19] K. Gurunathan, A. V. Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, *Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices*, Materials Chemistry and Physics **61**, 173-191, (1999).
- [20] S.K. Mitra, S. Chakraborty, *Micro Total Analysis Systems*, in *Microfluidics and Nanofluidics Handbook: Fabrication, Implementation, and Applications*, 1<sup>o</sup> Edição, P. 319-365, (2012).
- [21] Hari Singh Nalwa, *Ferroelectric polymers: chemistry: physics, and applications*, 1<sup>o</sup> Edição, (1995).

- 
- [22] A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev, B. Mattiasson, *Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications*, Progress in Polymer Science **32**, 1205-1237, (2007).
- [23] A. S. Hoffman, *Stimuli-responsive polymers: Biomedical applications and challenges for clinical translation*, Advanced Drug Delivery Reviews **65**, 10-16, (2013).
- [24] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials*, Progress in Polymer Science **35**, 278-301, (2010).
- [25] S. Bauer, *Poled polymers for sensors and photonic applications*, Journal of Applied Physics **80**, 5531-5558, (1996).
- [26] S. Lanceros-Méndez, P. Martins, *Magnetoelectric Polymer-Based Composites: Fundamentals and Applications*, 1<sup>o</sup> Edição, (2017).
- [27] Measurement Specialties Inc. Sensor Division, *Piezo Film Sensors: Technical Manual*, (2008).
- [28] A. J. Lovinger, *Ferroelectric polymers*, Science **220**, 1115-1121, (1983).
- [29] Y. Ting, Suprpto, A. Nugraha, C. W. Chiu, H. Gunawan, *Design and characterization of one-layer PVDF thin film for a 3D force sensor*, Sensors and Actuators a-Physical **250**, 129-137, (2016).
- [30] T. Prabhakaran, J. Hemalatha, *Ferroelectric and magnetic studies on unpoled Poly(vinylidene Fluoride)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetoelectric nanocomposite structures*, Materials Chemistry and Physics **137**, 781-787, (2013).
- [31] Q. P. Zhang, W. M. Xia, Z. G. Zhu, Z. C. Zhang, *Crystal Phase of Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) Synthesized via Hydrogenation of Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)*, Journal of Applied Polymer Science **127**, 3002-3008, (2013).
- [32] C. Fu, X. M. Wang, X. Shi, X. H. Ran, *The induction of poly(vinylidene fluoride) electroactive phase by modified anodic aluminum oxide template nanopore surface*, Rsc Advances **5**, 87429-87436, (2015).
- [33] J. Martin, A. Iturrospe, A. Cavallaro, A. Arbe, N. Stingelin, T. A. Ezquerro, C. Mijangos, A. Nogales, *Relaxations and Relaxor-Ferroelectric-Like Response of Nanotubularly Confined Poly(vinylidene fluoride)*, Chemistry of Materials **29**, 3515-3525, (2017).
- [34] V. Bhavanasi, D. Y. Kusuma, P. S. Lee, *Polarization Orientation, Piezoelectricity, and Energy Harvesting Performance of Ferroelectric PVDF-TrFE Nanotubes Synthesized by Nanoconfinement*, Advanced Energy Materials **4**, 8, (2014).

- 
- [35] M. Steinhart, J. H. Wendorff, R. B. Wehrspohn, *Nanotubes a la carte: Wetting of porous templates*, *Chemphyschem* **4**, 1171-1176, (2003).
- [36] J. L. Lutkenhaus, K. McEnnis, A. Serghei, T. P. Russell, *Confinement Effects on Crystallization and Curie Transitions of Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)*, *Macromolecules* **43**, 3844-3850, (2010).
- [37] H. Buff, *Ueber das elektrische Verhalten des Aluminiums*, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **102**, 265-284, (1857).
- [38] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Anodic Oxide Films on Aluminum*, *Chemical Reviews* **69**, 365-405, (1969).
- [39] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum*, *Journal of The Electrochemical Society* **100**, 411-419, (1953).
- [40] G. E. Thompson, *Porous anodic alumina: Fabrication, characterization and applications*, *Thin Solid Films* **297**, 192-201, (1997).
- [41] O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, *Applied Physics Letters* **72**, 1173-1175, (1998).
- [42] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gosele, *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*, *Journal of Applied Physics* **84**, 6023-6026, (1998).
- [43] J. P. Osullivan, G. C. Wood, *Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium*, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **317**, 511-543, (1970).
- [44] L. Zaraska, M. Jaskula, G. D. Sulka, *Porous anodic alumina layers with modulated pore diameters formed by sequential anodizing in different electrolytes*, *Materials Letters* **171**, 315-318, (2016).
- [45] W. Lee, K. Nielsch, U. Gosele, *Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization*, *Nanotechnology* **18**, 8, (2007).
- [46] H. Masuda, K. Fukuda, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina* *Science* **268**, 1466-1468, (1995).
- [47] H. Masuda, M. Satoh, *Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **35**, L126-L129, (1996).

- 
- [48] W. Lee, S. J. Park, *Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures*, Chemical Reviews **114**, 7487-7556, (2014).
- [49] G. D. Sulka, K. G. Parkola, *Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid*, Electrochimica Acta **52**, 1880-1888, (2007).
- [50] W. J. Stepniowski, Z. Bojar, *Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features*, Surface & Coatings Technology **206**, 265-272, (2011).
- [51] W. Lee, J. C. Kim, U. Gosele, *Spontaneous Current Oscillations during Hard Anodization of Aluminum under Potentiostatic Conditions*, Advanced Functional Materials **20**, 21-27, (2010).
- [52] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, *Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule*, Nano Letters **2**, 677-680, (2002).
- [53] Grzegorz D. Sulka, *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, in *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, 1<sup>o</sup> Edição, P. 1-116, (2008).
- [54] F. Brown, W. D. Mackintosh, *The Use of Rutherford Backscattering to Study the Behavior of Ion-Implanted Atoms During Anodic Oxidation of Aluminum: Ar, Kr, Xe, K, Rb, Cs, Cl, Br, and I*, Journal of The Electrochemical Society **120**, 1096-1102, (1973).
- [55] J. A. Davies, B. Domeij, J. P. S. Pringle, F. Brown, *The Migration of Metal and Oxygen during Anodic Film Formation*, Journal of The Electrochemical Society **112**, 675-680, (1965).
- [56] Z. X. Su, M. Buehl, W. Z. Zhou, *Dissociation of Water During Formation of Anodic Aluminum Oxide*, Journal of the American Chemical Society **131**, 8697-8702, (2009).
- [57] I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, J. Schreckenbach, G. Marx, *The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime*, Applied Surface Science **222**, 215-225, (2004).
- [58] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach, G. Marx, *Effect of the current density on the volume expansion of the deposited thin films of aluminum during porous oxide formation*, Applied Surface Science **220**, 51-59, (2003).
- [59] K. Nakamura, Y. Wada, *Piezoelectricity, Pyroelectricity, and the Electrostriction Constant of Poly(vinylidene Fluoride)*, Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics **9**, 161-173, (1971).

- 
- [60] H. Kawai, *The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)*, Japanese Journal of Applied Physics **8**, 975-976, (1969).
- [61] J. G. Bergman, J. H. McFee, G. R. Crane, *Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride films*, Applied Physics Letters **18**, 203-205, (1971).
- [62] A. J. Lovinger, T. T. Wang, *Investigation of the Properties of Directionally Solidified Poly(vinylidene fluoride)*, Polymer **20**, 725-732, (1979).
- [63] M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. McKinney, R. E. Collins, *Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride - Model*, Journal of Applied Physics **49**, 4992-4997, (1978).
- [64] P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*, Progress in Polymer Science **39**, 683-706, (2014).
- [65] R. Gregorio, M. Cestari, *Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **32**, 859-870, (1994).
- [66] Yoseph Bar-Cohen, *Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles : reality, potential, and challenges*, 2<sup>a</sup> Edição, (2004).
- [67] K. Matsushige, K. Nagata, S. Imada, T. Takemura, *The II-I crystal transformation of Poly(vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses*, Polymer **21**, 1391-1397, (1980).
- [68] A. Salimi, A. A. Yousefi, *FTIR studies of beta-phase crystal formation in stretched PVDF films*, Polymer Testing **22**, 699-704, (2003).
- [69] V. Sencadas, R. Gregorio, S. Lanceros-Mendez, *alpha to beta Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch*, Journal of Macromolecular Science Part B-Physics **48**, 514-525, (2009).
- [70] B. E. El Mohajir, N. Heymans, *Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure*, Polymer **42**, 5661-5667, (2001).
- [71] Herman F. Mark, *Piezoelectric Polymers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3<sup>o</sup> Edição, P. 474-498, (2002).
- [72] Antonio Arnau, David Soares, *Fundamentals of Piezoelectricity*, in *Piezoelectric Transducers and Applications*, 2<sup>a</sup> Edição, P. 1-38, (2008).

- 
- [73] K. Koga, H. Ohigashi, *Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers*, Journal of Applied Physics **59**, 2142-2150, (1986).
- [74] A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis, M. G. Broadhurst, *Crystallographic changes characterizing the Curie transition in 3 ferroelectric co-polymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. 2. oriented or poled samples*, Polymer **24**, 1233-1239, (1983).
- [75] S.L. Madorsky, *Thermal degradation of organic polymers*, Edição, (1964).
- [76] A. J. Lovinger, D. J. Freed, *Inhomogeneous Thermal-Degradation of Poly(vinylidene Fluoride) crystallized from the melt*, Macromolecules **13**, 989-994, (1980).
- [77] Z. W. Ouyang, E. C. Chen, T. M. Wu, *Thermal Stability and Magnetic Properties of Polyvinylidene Fluoride/Magnetite Nanocomposites*, Materials **8**, 4553-4564, (2015).
- [78] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, M. S. Santosh, *Crystallinity, Conductivity, and Magnetic Properties of PVDF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Films*, Journal of Applied Polymer Science **119**, 968-972, (2011).
- [79] A. Lund, C. Gustafsson, H. Bertilsson, R. W. Rychwalski, *Enhancement of beta phase crystals formation with the use of nanofillers in PVDF films and fibres*, Composites Science and Technology **71**, 222-229, (2011).
- [80] P. Martins, C. Caparros, R. Goncalves, P. M. Martins, M. Benelmekki, G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, *Role of Nanoparticle Surface Charge on the Nucleation of the Electroactive beta-Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites for Sensor and Actuator Applications*, Journal of Physical Chemistry C **116**, 15790-15794, (2012).
- [81] P. Martins, C. M. Costa, M. Benelmekki, G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, *On the origin of the electroactive poly(vinylidene fluoride) beta-phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions*, Crystengcomm **14**, 2807-2811, (2012).
- [82] J. H. Bae, S. H. Chang, *Characterization of clay nanoparticle-containing poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer for piezoelectric sensors*, Composites Part B-Engineering **106**, 172-180, (2016).
- [83] R. Goncalves, P. M. Martins, C. Caparros, P. Martins, M. Benelmekki, G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, A. Lasheras, J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, *Nucleation of the electroactive beta-phase, dielectric and magnetic response of poly(vinylidene fluoride) composites with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*, Journal of Non-Crystalline Solids **361**, 93-99, (2013).

- 
- [84] Z. W. Ouyang, E. C. Chen, T. M. Wu, *Enhanced piezoelectric and mechanical properties of electroactive poly(vinylidene fluoride)/iron oxide composites*, *Materials Chemistry and Physics* **149**, 172-178, (2015).
- [85] V. Cauda, S. Stassi, K. Bejtka, G. Canavese, *Nanoconfinement: an Effective Way to Enhance PVDF Piezoelectric Properties*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 6430-6437, (2013).
- [86] V. Cauda, B. Torre, A. Falqui, G. Canavese, S. Stassi, T. Bein, M. Pizzi, *Confinement in Oriented Mesopores Induces Piezoelectric Behavior of Polymeric Nanowires*, *Chemistry of Materials* **24**, 4215-4221, (2012).
- [87] D. Mandal, S. Yoon, K. J. Kim, *Origin of Piezoelectricity in an Electrospun Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Nanofiber Web-Based Nanogenerator and Nano-Pressure Sensor*, *Macromolecular Rapid Communications* **32**, 831-837, (2011).
- [88] C. E. Chang, V. H. Tran, J. B. Wang, Y. K. Fuh, L. W. Lin, *Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency*, *Nano Letters* **10**, 726-731, (2010).
- [89] C. C. Hong, S. Y. Huang, J. Shieh, S. H. Chen, *Enhanced Piezoelectricity of Nanoimprinted Sub-20 nm Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer Nanograss*, *Macromolecules* **45**, 1580-1586, (2012).
- [90] Y. J. Park, S. J. Kang, Y. Shin, R. H. Kim, I. Bae, C. Park, *Non-volatile memory characteristics of epitaxially grown PVDF-TrFE thin films and their printed micropattern application*, *Current Applied Physics* **11**, E30-E34, (2011).
- [91] J. Martin, J. Maiz, J. Sacristan, C. Mijangos, *Tailored polymer-based nanorods and nanotubes by "template synthesis": From preparation to applications*, *Polymer* **53**, 1149-1166, (2012).
- [92] J. Maiz, J. Sacristan, C. Mijangos, *Probing the presence and distribution of single-wall carbon nanotubes in poly(vinylidene difluoride) 1D nanocomposites by confocal Raman spectroscopy*, *Chemical Physics Letters* **484**, 290-294, (2010).
- [93] W. A. Zisman, *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, 1<sup>o</sup> Edição, P. 1-51, (1964).
- [94] M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, J. H. Wendorff, *Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls*, *Macromolecules* **36**, 3646-3651, (2003).

- 
- [95] X. L. Chen, J. Y. Shao, N. L. An, X. M. Li, H. M. Tian, C. Xu, Y. C. Ding, *Self-powered flexible pressure sensors with vertically well-aligned piezoelectric nanowire arrays for monitoring vital signs*, *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 11806-11814, (2015).
- [96] X. Y. Dai, J. L. Niu, Z. J. Ren, X. L. Sun, S. K. Yan, *Effects of Nanoporous Anodic Alumina Oxide on the Crystallization and Melting Behavior of Poly(vinylidene fluoride)*, *Journal of Physical Chemistry B* **120**, 843-850, (2016).
- [97] G. Martic, F. Gentner, D. Seveno, D. Coulon, J. De Coninck, T. D. Blake, *A molecular dynamics simulation of capillary imbibition*, *Langmuir* **18**, 7971-7976, (2002).
- [98] D. Kim, S. Hong, J. Hong, Y. Y. Choi, J. Kim, M. Park, T. H. Sung, K. No, *Fabrication of Vertically Aligned Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride Mesoscale Rod Arrays*, *Journal of Applied Polymer Science* **130**, 3842-3848, (2013).
- [99] A. Houachtia, P. Alcouffe, G. Boiteux, G. Seytre, J. F. Gerard, A. Serghei, *Nanofluidics Approach to Separate between Static and Kinetic Nanoconfinement Effects on the Crystallization of Polymers*, *Nano Letters* **15**, 4311-4316, (2015).
- [100] I. Blaszczyk-Lezak, V. Desmaret, C. Mijangos, *Electrically conducting polymer nanostructures confined in anodized aluminum oxide templates (AAO)*, *Express Polymer Letters* **10**, 259-272, (2016).
- [101] R. Sahay, H. Parveen, A. Baji, V. A. Ganesh, A. S. Ranganath, *Fabrication of PVDF hierarchical fibrillar structures using electrospinning for dry-adhesive applications*, *Journal of Materials Science* **52**, 2435-2441, (2017).
- [102] X. L. Chen, J. Y. Shao, Y. C. Ding, H. M. Tian, X. M. Li, Y. P. Zhou, *Nanowire-based flexible P(VDF-TrFE) nanogenerator for simultaneously harvesting mechanical and thermal energies*, 2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-Nano) 1473-1476, (2015).
- [103] J. Martin, C. Mijangos, *Tailored Polymer-Based Nanofibers and Nanotubes by Means of Different Infiltration Methods into Alumina Nanopores*, *Langmuir* **25**, 1181-1187, (2009).
- [104] S. Oh, Y. Kim, Y. Y. Choi, D. Kim, H. Choi, K. No, *Fabrication of Vertically Well-Aligned P(VDF-TrFE) Nanorod Arrays*, *Advanced Materials* **24**, 5708-5712, (2012).
- [105] Y. J. Park, S. J. Kang, C. Park, K. J. Kim, H. S. Lee, M. S. Lee, U. I. Chung, I. J. Park, *Irreversible extinction of ferroelectric polarization in P(VDF-TrFE) thin films upon melting and recrystallization*, *Applied Physics Letters* **88**, 3, (2006).

- 
- [106] Y. J. Wu, Q. Z. Gu, G. Z. Ding, F. Q. Tong, Z. J. Hu, A. M. Jonas, *Confinement Induced Preferential Orientation of Crystals and Enhancement of Properties in Ferroelectric Polymer Nanowires*, *Acs Macro Letters* **2**, 535-538, (2013).
- [107] S. H. Lim, A. C. Rastogi, S. B. Desu, *Electrical properties of metal-ferroelectric-insulator-semiconductor structures based on ferroelectric polyvinylidene fluoride copolymer film gate for nonvolatile random access memory application*, *Journal of Applied Physics* **96**, 5673-5682, (2004).
- [108] K. Kimura, H. Ohigashi, *Polarization behavior in vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer thin-films*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **25**, 383-387, (1986).
- [109] S. J. Kang, I. Bae, Y. J. Shin, Y. J. Park, J. Huh, S. M. Park, H. C. Kim, C. Park, *Nonvolatile Polymer Memory with Nanoconfinement of Ferroelectric Crystals*, *Nano Letters* **11**, 138-144, (2011).
- [110] Z. J. Hu, M. W. Tian, B. Nysten, A. M. Jonas, *Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories*, *Nature Materials* **8**, 62-67, (2009).
- [111] T. Furukawa, G. E. Johnson, H. E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chiba, E. Fukada, *Ferroelectric phase-transition in a Co-polymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene*, *Ferroelectrics* **32**, 61-67, (1981).
- [112] N. Tsutsumi, A. Ueyasu, W. Sakai, C. K. Chiang, *Crystalline structures and ferroelectric properties of ultrathin films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer*, *Thin Solid Films* **483**, 340-345, (2005).
- [113] Y. M. Liu, D. N. Weiss, J. Y. Li, *Rapid Nanoimprinting and Excellent Piezoresponse of Polymeric Ferroelectric Nanostructures*, *Acs Nano* **4**, 83-90, (2010).
- [114] X. Z. Chen, Q. Li, X. Chen, X. Guo, H. X. Ge, Y. Liu, Q. D. Shen, *Nano-Imprinted Ferroelectric Polymer Nanodot Arrays for High Density Data Storage*, *Advanced Functional Materials* **23**, 3124-3129, (2013).
- [115] T. Sharma, K. Aroom, S. Naik, B. Gill, J. X. J. Zhang, *Flexible Thin-Film PVDF-TrFE Based Pressure Sensor for Smart Catheter Applications*, *Annals of Biomedical Engineering* **41**, 744-751, (2013).

- 
- [116] J. Xu, M. J. Dapino, D. Gallego-Perez, D. Hansford, *Microphone based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes*, Sensors and Actuators a-Physical **153**, 24-32, (2009).
- [117] Comsol, *Structural Mechanics interface theory manual*, (2012).
- [118] Gowrav Shenoy, Raj C. Thiagarajan, Satish Shenoy. *Effects of Fluid and Structural Forces on the Dynamic Performance of High Speed Rotating Impellers*. in *Comsol Conference*. 2012.
- [119] Fabienne Pennec, Hikmat Achkar, David Peyrou, Robert Plana, P. Pons, Frédéric Courtade. *Verification of contact modeling with Comsol multiphysics software*. in *Comsol Conference 6*. 2007.
- [120] A. Cardona, M. Geradin, D. B. Doan, *Rigid and Flexible Joint in Multibody Dynamics using Finite-element*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering **89**, 395-418, (1991).
- [121] J. P. Pascon, H. B. Coda, *Large deformation analysis of elastoplastic homogeneous materials via high order tetrahedral finite elements*, Finite Elements in Analysis and Design **76**, 21-38, (2013).
- [122] T. Streck, B. Maruszewski, J. W. Narojczyk, K. W. Wojciechowski, *Finite element analysis of auxetic plate deformation*, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 4475-4480, (2008).
- [123] H. X. Zhu, T. X. Fan, D. Zhang, *Composite materials with enhanced dimensionless Young's modulus and desired Poisson's ratio*, Scientific Reports **5**, 8, (2015).
- [124] D. Chicot, J. Mendoza, A. Zaoui, G. Louis, V. Lepingue, F. Roudet, J. Lesage, *Mechanical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematite (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and goethite (alpha-FeO center dot OH) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis*, Materials Chemistry and Physics **129**, 862-870, (2011).
- [125] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2<sup>a</sup> Edição, (2003).
- [126] W. Wu, Z. H. Wu, T. Yu, C. Z. Jiang, W. S. Kim, *Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications*, Science and Technology of Advanced Materials **16**, 43, (2015).
- [127] V. F. Cardoso, S. Irusta, N. Navascues, S. Lanceros-Mendez, *Comparative study of sol-gel methods for the facile synthesis of tailored magnetic silica spheres*, Materials Research Express **3**, 7, (2016).

- 
- [128] Q. X. Chen, P. A. Payne, *Industrial Applications of Piezoelectric Polymer Transducers*, Measurement Science and Technology **6**, 249-267, (1995).
- [129] G. R. Li, N. Kagami, H. Ohigashi, *The Possibility of Formation of Large Ferroelectric Domains in a Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene*, Journal of Applied Physics **72**, 1056-1061, (1992).
- [130] V. F. Cardoso, C. M. Costa, G. Minas, S. Lanceros-Mendez, *Improving the optical and electroactive response of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) spin-coated films for sensor and actuator applications*, Smart Materials and Structures **21**, 8, (2012).
- [131] J.J. Bozzola, L.D. Russell, *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists*, 2ª Edição, (1998).
- [132] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3ª Edição, (2003).
- [133] S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra, *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, 1ª Edição, (2017).
- [134] DC Bell, AJ Garratt-Reed, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*, 1ª Edição, (2003).
- [135] G.H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, 1ª Edição, (2008).
- [136] L. Sabbatini, *Polymer Surface Characterization*, 1ª Edição, (2014).
- [137] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, 1ª Edição, (2005).
- [138] Hsin-I Chang, Yiwei Wang, *Cell responses to surface and architecture of tissue engineering scaffolds*, Edição, (2011).
- [139] K.L. Mittal, *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, 2ª Edição, (2015).
- [140] J. He, *Self-Cleaning Coatings: Structure, Fabrication and Application*, 1ª Edição, (2016).
- [141] A. W. Hull, *A new method of chemical analysis*, Journal of the American Chemical Society **41**, 1168-1175, (1919).
- [142] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8ª Edição, (2005).
- [143] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, 1ª Edição, (1998).
- [144] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*, 1ª Edição, (2016).

- 
- [145] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, J. S. Wu, *Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes*, *Chemistry of Materials* **22**, 1392-1401, (2010).
- [146] Y. A. Elabd, M. G. Baschetti, T. A. Barbari, *Time-resolved Fourier transform infrared/attenuated total reflection spectroscopy for the measurement of molecular diffusion in polymers*, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **41**, 2794-2807, (2003).
- [147] J. L. Koenig, *Fourier-transform infrared-spectroscopy of polymers*, *Advances in Polymer Science* **54**, 87-154, (1984).
- [148] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*, *Photosynthesis Research* **101**, 157-170, (2009).
- [149] J. A. Larrabee, S. H. Choi, *Fourier transform infrared spectroscopy* *Metallobiochemistry, Part C* **226**, 289-305, (1993).
- [150] S. Lanceros-Mendez, J. F. Mano, A. M. Costa, V. H. Schmidt, *FTIR and DSC studies of mechanically deformed beta-PVDF films*, *Journal of Macromolecular Science-Physics* **B40**, 517-527, (2001).
- [151] A. C. Lopes, C. M. Costa, C. J. Tavares, I. C. Neves, S. Lanceros-Mendez, *Nucleation of the Electroactive gamma Phase and Enhancement of the Optical Transparency in Low Filler Content Poly(vinylidene)/Clay Nanocomposites*, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 18076-18082, (2011).
- [152] N. Weber, Y. S. Lee, S. Shanmugasundaram, M. Jaffe, T. L. Arinzeh, *Characterization and in vitro cytocompatibility of piezoelectric electrospun scaffolds*, *Acta Biomaterialia* **6**, 3550-3556, (2010).
- [153] S. Foner, *Vibrating sample Magnetometer*, *Review of Scientific Instruments* **27**, 548-548, (1956).
- [154] S. Foner, *Versatile and Sensitive Vibrating-sample Magnetometer*, *Review of Scientific Instruments* **30**, 548-557, (1959).
- [155] T. X. Nan, Z. Y. Zhou, J. Lou, M. Liu, X. Yang, Y. Gao, S. Rand, N. X. Sun, *Voltage impulse induced bistable magnetization switching in multiferroic heterostructures*, *Applied Physics Letters* **100**, 3, (2012).
- [156] S. W. Yang, R. C. Peng, T. Jiang, Y. K. Liu, L. Feng, J. J. Wang, L. Q. Chen, X. G. Li, C. W. Nan, *Non-Volatile 180 degrees Magnetization Reversal by an Electric Field in Multiferroic Heterostructures*, *Advanced Materials* **26**, 7091-7095, (2014).

- 
- [157] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, N. D. Mathur, *Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures*, Nature Materials **6**, 348-351, (2007).
- [158] D.C. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 1<sup>o</sup> Edição, (1991).
- [159] J. Sun, S. B. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X. H. Li, M. Y. Li, *Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*, Journal of Biomedical Materials Research Part A **80A**, 333-341, (2007).
- [160] M. C. Mascolo, Y. B. Pei, T. A. Ring, *Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases*, Materials **6**, 5549-5567, (2013).
- [161] V. F. Cardoso, A. R. Machado, V. C. Pinto, P. J. Sousa, G. Botelho, G. A. Minas, S. Lanceros-Mendez, *From Superhydrophobic- to Superhydrophilic-Patterned Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) Architectures as a Novel Platform for Biotechnological Applications*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **54**, 1802-1810, (2016).
- [162] A. A. Marino, B. D. Gross, *Piezoelectricity in cementum, dentine and bone*, Arch Oral Biol **34**, 507-509, (1989).
- [163] J. Nunes-Pereira, S. Ribeiro, C. Ribeiro, C. J. Gombek, F. M. Gama, A. C. Gomes, D. A. Patterson, S. Lanceros-Mendez, *Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications*, Polymer Testing **44**, 234-241, (2015).