

LEONARDO MARCHIORI

Produção e otimização de motores baseados em micro agulhas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Augusto de Moura Delezuk

Araraquara

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

M315p Marchiori, Leonardo
Produção e otimização de motores baseados em micro
agulhas / Leonardo Marchiori. – Araraquara : [s.n.], 2021
82 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual
Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
Coorientador: Jorge Augusto de Moura Delezuk

1. Engenharia de materiais. 2. Nanotecnologia.
3. Química de superfície. 4. Catálise. 5. Degradação
ambiental. I. Título.

ERRATA

Marchiori, L. **Produção e otimização de motores baseados em micro agulhas**. 2021. 83 p. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2021.

Pagina	Linha	Onde se lê	Leia-se
5	20	CNPq	CNPq (número de processo 132500/2018-3)
5	20	FAPESP	FAPESP (números de processos 2018/20439-0 para a bolsa no país e número 2019/16608-4 para bolsa de estágio no exterior)

LEONARDO MARCHIORI

Produção e otimização de motores baseados em Micro Agulhas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Araraquara, 04 de fevereiro de 2021

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Elias Paiva Ferreira Neto
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr.ª Ariane Fernandes Bertonha Delezuk
Instituto Federal do Paraná, Campus Irati.

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação primeiramente aos meus pais, Alexandre e Lucélia, pelo suporte que me deram em continuar meus estudos, sempre incentivando a buscar o melhor que posso ser.

Dedico também a todos os professores que me acompanharam e me incentivaram nesse caminho, sem eles nada seria possível, pois foram eles quem me incentivaram a sempre questionar.

O Instituto de Química da UNESP Araraquara também merece estar presente na dedicatória, nessa instituição que me evoluiu na vida acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente ao professor Dr. Sidney José Lima Ribeiro que, desde o começo de 2017, me acolheu no grupo dos Fotônicos e tanto me ensinou e incentivou a confiar no meu trabalho, oportunidade essa que aproveitei de bom grado e também originou essa dissertação.

Muito importante em todo meu caminho acadêmico, gostaria de agradecer ao Professor Dr. Jorge Augusto de Moura Delezuk, que me apresentou essa grande área de pesquisa, que são os motores, além de me incentivar na apresentação e divulgação do meu trabalho através de congressos, sendo sempre um amigo além de coorientador.

Agradeço o grupo dos Fotônicos, onde conheci pessoas muito interessantes que me ajudaram nessa jornada que foi o mestrado. Essas pessoas incríveis que não só proporcionaram momentos de discussão e crescimento, mas também bons momentos de alegria e distração. Em destaque, Dr. Elias Paiva Ferreira Neto por estar sempre disposto a ajudar nos experimentos e em todas as dúvidas que tive durante os trabalhos.

Sou grato também pela oportunidade de fazer um intercâmbio e conhecer pessoas maravilhosas que me ensinaram e me incentivaram a acreditar mais no meu potencial e mostraram a humildade de sempre ouvir e participar das mais diversas ideias para os motores que eu estava aprendendo e desenvolvendo, mesmo todos eles já tendo anos de experiência na área. Em especial gostaria de agradecer ao Prof. Joseph Wang, Dr. Emil Karshalev, M. Miguel Lopez Ramirez, Dr^a. Pooyath Lekshmy Venugopalan, Dr^a. Amal Abbas e M.^a Nelly Askarinam.

Um agradecimento especial também ao CNPq e a FAPESP, agências que financiaram a pesquisa e o intercâmbio (BEPE da FAPESP), sempre permitindo o desenvolvimento da ciência, que se mostra cada vez mais necessário.

EPÍGRAFE

“É no conhecimento que existe uma chance de libertação.”

- Leandro Karnal

*“Os nossos amigos poderão não saber muitas coisas,
mas sabem sempre o que fariam no nosso lugar.”*

- Millôr Fernandes

“Nós poderíamos ser muito melhores se não quiséssemos ser tão bons.”

- Sigmund Freud

RESUMO

Durantes as duas primeiras décadas do século XXI os estudos focados no desenvolvimento dos micromotores enfrentaram desafios tecnológicos, como a miniaturização tecnológica, escalabilidade, sinergia entre os materiais e controle do movimento. Baseados nesses desafios e fundamentados nas propriedades químicas e físicas dos materiais, o presente trabalho buscou desenvolver micromotores utilizando processos de simples manufatura e no aumento da sinergia entre os materiais empregados, através de estudos de otimização. Diversas geometrias de micromotores foram estudadas, tais como cônica, piramidal, tridente e 2D. No caso dos micromotores cônicos o tamanho da base foi variado, entre 1 mm a 300 μm , e a altura foi mantida constante, 600 μm . O número de Reynolds (Re) e a força de arraste (F_d) foram as duas características mais influenciadas pela modificação da geometria dos micromotores, os menores valores do Re e da F_d foram obtidos para os micromotores com geometria cônica. Os micromotores foram fabricados utilizando resina acrílica e filmes fino de platina, e o movimento foi analisado em solução aquosa de peróxido de hidrogênio, concentração de 2,5% (v/v) a 30%(v/v), com o surfactante Triton X-100, concentração de 0,01% (v/v) a 8% (v/v). Os estudos de otimização levaram a valores, para a melhor condição de movimento, de 15% (v/v) de peróxido de hidrogênio e 0,2% (v/v) de Triton X-100, onde foi observado que a velocidade dos micromotores era crescente, alcançando, após 20 minutos de reação, uma velocidade média de 2,5 mm.s^{-1} e 5 mm.s^{-1} para as concentrações de peróxido de 5% e 10%, respectivamente, os dados de velocidade foram obtidos com o auxílio do programa “Nikon – Elements AR 3.2” de análise e rastreamento de partículas. Desta maneira, mostramos que os estudos de otimização dos micromotores, que levaram em conta a geometria, sinergia entre os materiais e concentração de combustível, foram importantes para o avanço do estado da arte referente a produção de micromáquinas sintéticas. Os resultados sugerem uma perspectiva futura na aplicação destes tipos de micromotores, como modelos padrões, em áreas como tratamento *in vivo* e remediação ambiental.

Palavras-chave: motores, catálise, nanotecnologia.

ABSTRACT

During century XXI first two decades, motor's development research was facing technological challenges, such as miniaturization, scalability, materials synergy, and movement control. Inspired by those challenges and based on materials' physicochemical properties, the goal of this project was the development of micromotors by means of simple manufacture aimed improve the synergism between the utilized materials via optimization studies. Different micromotors geometries have been studied, such as conical, pyramidal, trident, and 2D. For conical micromotors, the height was fixed at 600 μm while the base diameter shifted from 300 μm to 1 mm. The Reynolds' number (Re) and the drag force (F_d) were the features mostly affected by the micromotors' geometries changes, and the outcome led to conical motors to present the smaller values. The micromotors were manufactured using acrylic resin and platinum thin films, and their movement was analyzed in aqueous media containing hydrogen peroxide, ranging from 2,5% (v/v) to 30% (v/v), and Triton X-100 surfactant, ranging from 0,01% (v/v) to 8% (v/v). The optimization studies led to the best movement condition, which was 15% (v/v) hydrogen peroxide and 0,2% (v/v) Triton X-100, and during this optimization we observed the micromotors speed increase according to time, such increase could be showed by the 5% and 10% hydrogen peroxide, that after 20 minutes of reaction, reached an average velocity of 2,5 mm.s^{-1} and 5,0 mm.s^{-1} respectively. All the data were generated and analyzed via "Nikon – Elements AR 3.2" software. Therefore, we showed that optimization studies of micromotors, which consider geometry, materials synergy, and fuel concentration are substantial to key advances in the state-of-the-art to synthetic micromachines production. The results presented here gives perspective into micromotors applications, as standard models, to future employment of these micromachines in *in vivo* studies or environmental remediation for example.

Key words: motors, catalysis, nanotechnology

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - A) Esquemática mostrando as partes principais do motor, que é montado em uma base polimérica e B) esquemática de como ocorre a auto-organização entre dois motores. Fonte: Figura adaptada de Ismagilov *et al.* (2015). 23
- Figura 2 - Visão superior de dois motores (linha pontilhada e linha cheia) e seu deslocamento em relação ao tempo (t, em segundos) em solução de H_2O_2 , evidenciando a propriedade emergente em realizarem um movimento retilíneo ao invés de circular. Fonte: Figura adaptada de Ismagilov *et al.* (2015). 24
- Figura 3 - Exemplares de motores de diferentes geometrias comumente encontradas na literatura. A) motor esférico e B) Tubular. Fonte: figuras adaptadas dos artigos de Kline *et al.* (2006) e Chang *et al.* (2007), respectivamente. 27
- Figura 4 - Exemplares de motores de diferentes geometrias comumente encontradas na literatura. A) helicoidal e B) bastonetes. Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Hong *et al.* (2007) e Howse *et al.* (2007), respectivamente. 28
- Figura 5 - Exemplos de diferentes motores de formas e tamanhos não usais, explicitando a versatilidade da área. A) uma forma similar à um peixe 2D com a cauda em diferente funcionalização do resto do corpo, B) um motor de alguns centímetros de tamanho, apresentado ao lado de um polegar, feito em impressora 3D. Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Li *et al.* (2017) e Yu *et al.* (2017), respectivamente. 28
- Figura 6 - Exemplos de diferentes motores de formas e tamanhos não usais, explicitando a versatilidade da área. A) um motor polimérico em inspirado na forma de células estomatócitas B) um motor inspirado em estrelas-do-mar e sua capacidade de contração para movimentar. Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Wilson, Nolte e van Hest (2012) e Malachowski *et al.* (2014), respectivamente. 29
- Figura 7 - Classificação dos motores de acordo com seu combustível segundo o grupo de pesquisa de Brigitte Städler. Fonte: Figura adapta do artigo de Fernández-Medina *et al.* (2020). 30
- Figura 8 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) luz e B) elétrico. Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Dong *et al.* (2016) e Yoshizumi *et al.* (2015), respectivamente. 31
- Figura 9 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) magnético e B) ultrassom. Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Ghost e Fischer (2009) e Garcia-Gradilla *et al.* (2014), respectivamente. 32
- Figura 10 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) pH e B) adição química. Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Dong *et al.* (2016) e Ma *et al.* (2016), respectivamente. 33
- Figura 11 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) pH e B) adição química. Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Peng *et al.* (2015) e Tu *et al.* (2017), respectivamente. 34

- Figura 12 - Representação dos dois mecanismos de reação do peróxido de hidrogênio na superfície de uma partícula de platina. Fonte: Figura adapta do artigo de Serra-Maia, Rimstidt e Michel (2020). 36
- Figura 13 - Três estágios do crescimento de uma bolha, observando pela interface líquido-vapor com sólido. A) expansão; B) estabilidade; e C) encolhimento. Fonte: figura desenvolvida pelo autor. 37
- Figura 14 - Tubo onde pode se controlar a pressão separado do meio externo por uma membrana. Fonte: Butt, Graf e Kappl (2003, p. 8). 38
- Figura 15 – Porcentagem de bactérias mortas após 10 minutos de reação com diferentes materiais em suspensão. A) somente água (referência); B) Mg/Au; C) Mg/Au/PLGA; D) Mg/Au/PLGA/ALG; E) PS/Au/PLGA/ALG/QUI; e F) Mg/Au/PLGA/ALG/QUI. Fonte: Figura adaptada do artigo de Delezuk *et al.* 2017. 40
- Figura 16 – Esquema de produção dos Foguetes Micro Agulhas em quatro etapas. A etapa 1 é onde as estruturas são desenhadas, impressas, limpas e aquecidas; na etapa 2 são feitos os moldes negativos para produzir os motores; a etapa 3 é a produção do corpo das diferentes geometrias; e na etapa 4 é feita a deposição de Pt na base do material. Fonte: Figura desenvolvida pelo autor. 43
- Figura 17 – Molde impresso dos Foguetes de Micro Agulhas de base 800 μm , recém tirado da impressora 3D, curado e limpo com isopropanol em banho de ultrassom por 15 minutos. Fonte: material fotografado pelo autor. 45
- Figura 18 - Molde negativo de PDMS dos foguetes micro agulhas de 800 μm , já cortado, pronto para ser utilizado. Fonte: material fotografado pelo autor. 46
- Figura 19 - Molde negativo, de PDMS, já com a resina preenchendo o molde e as seções de fita para proteger o molde na deposição da platina. Fonte: material fotografado pelo autor. 47
- Figura 20 - Metodologias para proteção da platina com a solução de polímero. Fonte: Figura desenvolvida pelo autor. 49
- Figura 21 - Microscopia ótica de um Foguete de Micro Agulha de 1 mm de base com uma gota já seca de L100 10%. Visão superior. Fonte: material fotografado pelo autor. 50
- Figura 22 - Visão lateral da placa de Petri usada para analisar e verificar os testes de decolagem das amostras. Fonte: material fotografado pelo autor. 50
- Figura 23 - Moldes projetados no programa SolidWorks® com o que foi impresso partindo desse molde, todos foram impressos em uma mesma placa e mesma resina, mudando o tamanho das estruturas presentes apenas. Fonte: material fotografado pelo autor. 51

- Figura 24 - Diferentes geometrias utilizadas para comparar com os Foguetes de Micro Agulhas de diferentes bases e tamanhos. Da esquerda para direita temos o Foguete piramidal (FP), Foguete tridente (FT) e o Foguete 2D (2D). Fonte: Figura desenvolvida pelo autor. 51
- Figura 25 - Base projetada dos motores que foi utilizada para calcular o parâmetro A na força de arraste. Fonte: Figura desenvolvida pelo autor. 52
- Figura 26 – Molde positivo limpo ainda com as estruturas, mas diferentes condições de aquecimento. Fonte: material fotografado pelo autor. 54
- Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura do molde positivo das micro agulhas 500 μm . Fonte: microscopias eletrônicas obtidas pelo autor. 55
- Figura 28 - Placa de Petri com moldes positivos aquecidos em diferentes temperaturas recobertos de PDMS pós aquecimento para curar o polímero. Fonte: material fotografado pelo autor. 55
- Figura 29 - Molde negativo de agulhas em arranjo circular, mas aquecidas em regime não otimizado, resultando em falhas e baixa resolução. Fonte: material fotografado pelo autor. 56
- Figura 30 - Molde negativo das micro agulhas 500 μm feito nas condições otimizadas. Fonte: material fotografado pelo autor. 57
- Figura 31 - Molde negativo com as cavidades preenchidas pela resina, após a secagem e deposição da platina, A) temos a visão superior do molde, e B) temos a visão inferior. onde as agulhas são destacadas por círculos vermelhos. Fonte: microscopias óticas obtidas pelo autor. 59
- Figura 32 - Foguete de micro agulha 500 μm após a deposição de platina. Fonte: microscopias eletrônicas obtidas pelo autor. 59
- Figura 33 - Progressão com o tempo do movimento de um micro motor agulha 1 mm em solução de 15% H_2O_2 +0,8%TX100. Cada quadro é um passo de um segundo em relação ao anterior. Fonte: material fotografado pelo autor. 60
- Figura 34 - Imagens sucessivas do teste de decolagem de um dos foguetes de micro agulha representando como ocorria o processo de decolagem da maioria das amostras. Fonte: material fotografado pelo autor. 69

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 - Velocidade instantânea de um micro motor agulha 1 mm em 5% H₂O₂+0,2% TX100. Fonte: dados obtidos pelo autor. 62
- Gráfico 2 - Velocidades instantâneas até o primeiro minuto (esquerda) e cerca de 20 minutos depois (direita) em diferentes concentrações de H₂O₂ mantendo a concentração de surfactante constante. Fonte: dados obtidos pelo autor. 63
- Gráfico 3 - Número de bolhas produzidas por segundo em duas condições de H₂O₂, mantendo a concentração de TX100, e diferentes tempos de reação dos motores no meio. Fonte: dados obtidos pelo autor. 64
- Gráfico 4 - Média da velocidade instantâneas de cinco micro motores agulhas em solução de 0,2% TX100 com 5% H₂O₂ (preto) e 10%H₂O₂ (vermelho) durante 20 minutos de experimento. Fonte: dados obtidos pelo autor. 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação do número de Reynolds com diversos objetos em diferentes escalas e meios.	20
Tabela 2 - Comparativo dos diferentes mecanismos de locomoção dos motores e suas principais vantagens e desvantagens.	35
Tabela 3 - Tempo médio necessário para que cada polímero seja dissolvido para que o motor seja liberado do fundo da placa de Petri.	70
Tabela 4 - Relação entre cada uma das geometrias utilizadas com seu tamanho e o número de Reynolds e o coeficiente de arraste calculados.	72
Tabela 5 - Relação entre cada uma das geometrias utilizadas com sua área projetada e a força de arraste calculadas.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIP	Álcool isopropílico
ALG	Alginato
CMC	Carboximetilcelulose
α	Constante dependente da geometria do material para o cálculo de C_d
ΔP	Diferença de pressão entre a parte interna e externa de uma bolha
<i>et al.</i>	e outros(as)
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>e.g.</i>	<i>Exempli gratia</i> (“por exemplo” em latim)
2D	Foguete 2D
FMA	Foguetes de Micro Agulhas
FP	Foguete pirâmide
FT	Foguete tridente
MA	Micro agulha
MAA	Micro agulha afiada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PH	Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PLGA	Poli(ácido láctico-co-glicólico)
L100	Poli(ácido metacrílico-co-metil metacrilato) 1:1
S100	Poli(ácido metacrílico-co-metil metacrilato) 1:2
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
PS	Poliestireno
PEG	Polietilenoglicol
P_i	Pressão interna do tubo
P_a	Pressão atmosférica
qps	Quadros por segundo
QUI	Quitosana
ξ	Relação entre comprimento e raio da base, descrito por $\xi = L/R_{base}$
ξ'	Relação entre comprimento e raio do material em $L/2$, descrito por $\xi' = L/R_{médio}$
TX100	Surfactante Triton X-100
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área projetada do material no eixo em que está o fluxo
C_d	Coeficiente de arraste
d	Comprimento do material 2D
L	Comprimento do material no eixo em que está o fluxo
ρ	Densidade [kg.m ⁻³]
h	Espessura do material 2D
F_d	Força de arraste [N]
Re	Número de Reynolds
R	Raio da base da área projetada
rpm	Rotações por minuto
t	Tempo decorrido
γ	Tensão superficial do líquido [N.m ⁻¹]
v	Velocidade do fluxo ou do material em fluxo [m.s ⁻¹]
μ	Viscosidade dinâmica [N.s.m ⁻²]

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1.	Número de Reynolds e o movimento dos motores	19
1.2.	Motors: história e definição	22
1.3.	Tipos de motores	26
1.3.1.	Forma	26
1.3.2.	Propulsão dos motores	29
1.4.	Reação de decomposição do H_2O_2 em superfície de platina	36
1.5.	Físico-química das bolhas	36
2.	OBJETIVOS	41
3.	METODOLOGIA	43
3.1.	Fabricação dos Foguetes Micro Agulhas	43
3.1.1.	Fabricação do molde positivo	44
3.1.2.	Fabricação do molde negativo	45
3.1.3.	Produção das estruturas a partir do molde negativo	46
3.1.4.	Produção de motores	47
3.2.	Teste de movimento e caracterização	48
3.3.	Teste de decolagem	48
3.4.	Influência da geometria no movimento	50
3.5.	Número de Reynolds e arraste	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1.	Fabricação dos Foguetes de Micro Agulhas	53
4.1.1.	Produção do molde positivo	53
4.1.2.	Produção do molde negativo	55
4.1.3.	Produção das micro agulhas partindo do molde negativo	57
4.1.4.	Produção de motores de micro agulhas	58
4.2.	Testes de movimento e caracterizações	60
4.2.1.	Hipóteses para o aumento de velocidade conforme o tempo de reação	64

4.2.1.1.	Tensão superficial do líquido	64
4.2.1.2.	Ativação da platina	65
4.2.1.3.	Oxigênio solubilizado no líquido	66
4.2.1.4.	Mudança no movimento do fluido	66
4.3.	Testes de decolagem ao movimento	68
4.4.	Influência da geometria no movimento	71
5.	CONCLUSÃO	75
6.	Perspectivas	77
	REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

O ser humano, sempre buscando otimizar processos conhecidos ou possibilitando a realização de tarefas que nós mesmos não conseguimos, recorre por vezes ao desenvolvimento de novas tecnologias para alcançar seus objetivos. Esse novo conhecimento gerado, em alguns casos, está diretamente relacionado às obras de ficção científica, as quais servem de inspiração para os desenvolvedores ou idealizadores desses novos avanços tecnológicos. A correlação entre ficção científica e novas tecnologias é de tamanha magnitude que em 2017, a revista Exame publicou uma matéria do jornal Estadão intitulada “Ficção científica e inovação moldam o futuro da tecnologia”, e nesta matéria são mostrados alguns casos onde essa relação fica evidente, como por exemplo a criação da assistente pessoal da Amazon, Alexa, que foi inspirada no universo de *Star Trek* e os assistentes que as espaçonaves interestelares proviam aos pilotos.¹ Por tal relação tão importante, entre ciência e ficção, existem pessoas que defendem o uso da ficção científica como ferramenta pedagógica, não apenas em um quadro de ensino de ciência e tecnologia, mas também em um quadro mais geral, englobando também questões sociopolíticas por exemplo.^{2,3} A ficção científica, por tanto, se faz presente de alguma forma em muitas das tecnologias que atualmente nos rodeiam.

Dentro do contexto da ficção científica, autores exploraram^{4,5} máquinas utópicas, *e.g.* nano e micro robôs, como sendo sistemas de tamanho diminuto e funcionais, que conseguem solucionar problemas complexos na macro escala. O tema de miniaturização é, e foi, uma constante presente nas discussões tecnológicas, porque a portabilidade das tecnologias, ou seja, a possibilidade de se poder reduzir o tamanho físico de uma tecnologia, é sempre interessante, seja de um aspecto prático ou comercial.^{6,7} Porém, quando mudamos para realidade desses pequenos dispositivos, de tamanho micro (10^{-6} m, um milésimo de milímetro) e nano (10^{-9} m, um milionésimo de milímetro), precisamos levar em consideração condições e situações que não são habituais na escala macro ($10^{-1} \sim 10^2$ m), como é o caso do movimento Browniano e das forças relativas a viscosidade, que exercem enorme influência na escala da nano e microtecnologia.⁸

Para a compreensão do tópico principal dessa dissertação dois eventos importantes devem ser citados. O primeiro evento ocorreu após o final da segunda guerra mundial, em plena guerra fria e corrida espacial, onde grande parte da mídia e muitos cientistas estavam voltados para a disputa entre Estados Unidos da América e União das Repúblicas Socialistas Soviéticas,

em qual nação construiria o melhor foguete ou iria mais longe na corrida espacial ou era mais ousado nos experimentos. Nesse panorama, o físico americano Richard P. Feynman lecionou uma palestra em 1959 no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech) denominada “*There is plenty of space at the bottom: An invitation to enter a new field of physics*”, que em tradução livre pode ser interpretada como “Existe espaço de sobra na parte inferior: Um convite para um novo campo da física”. Nessa palestra, Dr. Feynman expõe e ressalta o campo da ciência sub centimétrica, que ainda permanecia quase inexplorada, e convida os ouvintes a darem mais atenção a isso, dizendo que muitos problemas poderiam ser resolvidos caso tivéssemos um maior conhecimento ou visualização desse vasto mundo microscópico.⁹

Durante esta palestra ainda, propôs dois desafios voltados a produção de materiais em escala reduzida, o primeiro era miniaturizar uma página de texto na escala 1:25.000 e o segundo era produzir um motor elétrico funcional em escala 1:64 polegadas cúbicas.¹⁰ Sendo essa palestra considerada por muitos como sendo o início da nanotecnologia, enquanto para outros apenas sua idealização, ou uma mera sugestão acidental sem correlação com a nanotecnologia. Porém, mesmo imerso nessa polêmica, a palestra do Dr. Feynman foi notavelmente importante e serviu como inspiração para milhares trabalhos desde então.^{11,12}

O segundo evento importante, aconteceu décadas depois, em 2002 com o artigo do grupo do Prof. George M. Whitesides intitulado “*Autonomous movement and self-assembly*” (Movimento autônomo e auto-organização, em tradução livre) publicado na revista internacional *Angewandte Chemie International Edition*. Nesse artigo, os autores discorrem sobre a capacidade que alguns sistemas vivos tem de se auto organizarem, ou seja, de interagirem uns com os outros e, como produto dessa interação organizacional, apresentarem características diferentes das quais usualmente apresentam quando analisados isoladamente. Continuam o artigo descrevendo brevemente e de forma geral como funcionam esses sistemas e como são os movimentos autônomos, mas o ponto alto do artigo é como eles conseguiram produzir um material que, de certa forma, seria capaz de realizar um movimento autônomo, com uma propriedade emergente quando auto organizado¹³.

O material desenvolvido tinha o tamanho em torno de um centímetro, atualmente esse material é classificado como um micromotor. Podemos dizer que esse artigo foi importante por dois fatores: I) seu número de citações; II) ser o começo da confecção dos motores como considerado por muitos autores. O artigo foi citado 562 vezes (de 15/02/2002 até 30/09/2020) e seu número de citações por ano é praticamente crescente desde sua publicação, apenas com um declínio a partir de 2018, dados retirados do *Google Scholar* dia 30/09/2020. Entretanto,

esse declínio pode ser devido ao campo não estar precisando ser reintroduzido e explicado em todo novo artigo, já tendo diversos artigos de revisão e livros que descrevem melhor a classe de nano e micromotores, não havendo a necessidade do aclamado artigo introdutório.^{14,15}

Como explanado acima, na escala em que geralmente são desenvolvidos os motores, é necessário contabilizar um fator que não estamos habituados a trabalhar no âmbito da química, mas se torna relevante quando tratamos de mecânica dos fluídos, seja apenas o movimento do fluido ou do movimento no fluído, independente do fluido que estiver sendo considerado (água, ar, entre outros), devemos nos ater a um número adimensional importante, o número de Reynolds (Re), que grosseiramente podemos defini-lo como a relação de influência das forças inerciais sob as forças viscosas.¹⁶ Pela importância desse parâmetro e de sua relação com os motores, foi dedicado o subtópico seguinte para sua exposição, o qual devemos ter em mente durante toda a discussão do movimento e comportamento dos nano e micromotores.

1.1. Número de Reynolds e o movimento dos motores

Nascido na Irlanda em 1842, o engenheiro e físico Osborne Reynolds se formou em matemática em 1867 pelo Queen's College em Cambridge e dedicou o começo de sua carreira acadêmica a estudar alguns fenômenos físicos como os corpos celestes, eletricidade e magnetismo. Entretanto, ele é muito mais reconhecido por seus trabalhos na área da mecânica dos fluidos, onde iniciou os estudos referentes à condensação e transferência de calor em sólidos e fluidos, desenvolvendo posteriormente a teoria de lubrificação (1886) e desenvolveu um esquema matemático padrão para as questões de turbulência (1889),^{17,18} e é sobre os trabalhos iniciados por ele, que envolvem turbulência e o movimento dos fluidos, que discutiremos brevemente nesse tópico a associação dos mesmos com os nano e micromotores.

De forma genérica, podemos resumir o número de Reynolds (Re) como a relação entre as forças inerciais e as viscosas (equação 1), ou a forma mais quantitativa, como mostra a equação 2 a seguir

$$Re = \frac{\text{forças inerciais}}{\text{forças viscosas}}, \quad (1)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} \quad . \quad (2)$$

As variáveis na equação 2 são: ρ e μ , características de cada fluido (sendo ρ a densidade em kg.m^{-3} e μ a viscosidade dinâmica em N.s.m^{-2}), e v e L são dependentes do material que está no fluxo, enquanto v é sua velocidade em m.s^{-1} e L é a dimensão do corpo analisado no eixo com o sentido do fluxo. A teoria, envolta no número de Reynolds, foi inicialmente desenvolvida para entender como um fluido escoar através de tubulações e, anos depois, estendida para a análise de objetos que se deslocam no fluido, então, para o caso da sua utilização no estudo do escoamento de fluidos, temos que v é a velocidade de vazão do fluido e L é o raio do tubo que conduz o fluido.^{8,19}

Para mostrar de forma mais intuitiva a diferença que temos em sistemas com diferentes números de Reynolds, podemos observar a Tabela 1, adaptada e traduzida do artigo de Yamamoto e Shioei²⁰, onde podemos observar que para objetos grandes, o objeto tem uma dominância das forças inerciais muito maior do que as forças viscosas ($Re \gg 1$), implicando que, quando o objeto para de se propelir, ele ainda terá um “longo caminho pela frente” por conta da predominância inercial, enquanto os objetos pequenos se comportarão de forma oposta ($Re \ll 1$), pois quando pararem de se propelir, eles ficariam parados, praticamente no mesmo lugar de quando pararam a propulsão, não teriam um “caminho a seguir pela frente”.

Tabela 1 - Relação do número de Reynolds com diversos objetos em diferentes escalas e meios.

Objeto em movimento	Meio	Escala de tamanho / m	Escala de velocidade / m.s^{-1}	Re
Submarino grande	Água	$\sim 10^2$	$\sim 10^1$	$\sim 10^9$
Atum	Água	$\sim 10^0$	$\sim 10^1$	$\sim 10^7$
Humano (nadando)	Água	$\sim 10^0$	$\sim 10^0$	$\sim 10^6$
Pardal	Ar	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^1$	$\sim 10^5$
Mosca	Ar	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^1$
Paramécio	Água	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-1}$
Bactéria	Água	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$
Nano/micro motores	Água	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$

Fonte: Tradução livre feita pelo autor do artigo de Yamamoto e Shioi (2015).

Purcell, em uma palestra para o Instituto Americano de Física em 1976, deu um exemplo ilustrativo dessa diferença, que fica muito explícita quando vemos o caso de uma bactéria chama *E. coli* ($L \cong 1 \mu\text{m}$, $v \cong 30 \mu\text{m.s}^{-1}$, $Re \cong 3 \cdot 10^{-5}$), que, quando para de se propelir, percorre $0,1 \text{ \AA}$ e esse movimento dura apenas $0,3 \mu\text{s}$, enquanto, no outro extremo de valores

desse relação proposta por Reynolds, um navio cargueiro desliga os motores quilômetros antes do seu ponto de parada.⁸

Apesar do Re nos dizer sobre a relação entre os tipos de fluxo (turbulento, transitório ou laminar, no caso de escoamento) e sobre o tipo de força que predominará no corpo que estiver no fluxo (inercial ou viscosa), ainda são restritas as informações que podemos obter sobre os objetos que estarão se movendo nesse fluxo, isso porque a equação só leva em conta o tamanho do objeto em uma dimensão e não sua forma total. Assim, uma esfera e um cubo de mesma dimensão e mesma velocidade no eixo do fluxo apresentariam o mesmo número de Reynolds, apesar disso sabemos que o cubo apresentaria uma dificuldade de se mover contra o fluxo bem maior que a esfera. Em outras palavras, o cubo é mais impedido de se mover, ou possui um coeficiente de arraste (C_d) maior que a esfera, coeficiente este que é diretamente associado à força de arraste (F_d), que é a força que o material enfrenta ao tentar se deslocar por um fluido, descrita pela equação 3,¹⁶

$$F_d = \frac{\rho \cdot v^2 \cdot A \cdot C_d}{2} \quad . \quad (3)$$

Na equação 3 onde ρ é a densidade do fluido, v é a velocidade do material, A não é formalizado, mas pode ser tanto a maior área projetada no eixo do fluxo ou a área superficial que irá em direção do fluxo, independente de qual for escolhida, é sempre importante deixa-la explícita para fins comparativos e reproduzíveis. O coeficiente de arraste (C_d) necessita de uma atenção maior, isso porque é determinado através de cálculos complexos utilizando, por exemplo, túneis de vento ou simulações computacionais, isso sendo tanto para partículas pequenas, quanto para veículos de grande porte.^{21,22} Ao observarmos a equação, podemos correlaciona-la ao fato de que quanto maior o material, menos dinâmico tende a ser, resultando em uma maior dificuldade de se locomover do que um material menor ou mais dinâmico, e esse dinamismo, em geral, é diretamente associado à força de arraste; logo quanto mais dinâmico, menor será essa força de resistência ao movimento.

No artigo recém citado, Wang *et al.* em 2018²² abordaram diversos estudos para desenvolverem suas próprias definições matemáticas e posterior cálculo do C_d e Re para o regime dos nano e micromotores, fizeram esse desenvolvimento baseados em uma série de equações diferenciais, que culminaram no uso de um programa de simulação, para obterem os resultados para seus nano e micromotores. Dos artigos apresentados por Wang, o artigo

escolhido para termos como base foi o artigo de Li *et al.* de 2015¹⁹, onde, apesar do desenvolvimento teórico ter sido feito e demonstrado para a estrutura tubular, os autores abrem o leque de aplicação das equações propostas quando propõem que a simples mudança do parâmetro α , da equação 4 retirada do artigo, pode fazer o sistema ser aplicável à nano e micromotores de formas esféricas, cilíndricas, esferoides alongados e cones duplos.

$$C_d = \frac{4 \cdot \xi^2 / Re}{\ln \xi' + \alpha} \quad , \quad (4)$$

os termos ξ e ξ' são dependentes das dimensões do material ($\xi = L/R_{base}$ e $\xi' = L/R_{medio}$), e α que depende da forma geométrica utilizada, que assume os valores de -0,02648 para esferas, -0,80685 para cilindros, -0,5 para esferoides alongados e 0,19315 para cones duplos.¹⁹ Justamente por ser uma metodologia de cálculo simples e que não envolve a necessidade de simulações matemáticas após a obtenção dessas equações, esse foi o método que utilizamos nas seções que virão desse trabalho.

1.2. Motors: história e definição

Tendo como base o artigo do professor George Whitesides, publicação que foi considerada a primeira a apresentar o material da categoria micromotores. Neste artigo, o grupo de pesquisa desenvolveu um material em forma de semicircunferência, um semidisco como a Figura 1 - A) Esquemática mostrando as partes principais do motor, que é montado em uma base polimérica e B) esquemática de como ocorre a auto-organização entre dois motores. **Fonte:** Figura adaptada de Ismagilov *et al.* (2015). A adaptada do artigo, podemos dizer que o material produzido por eles possuía três partes importantes, a hidrofóbica, a hidrofílica e a parte de vidro coberta com platina. Inicialmente, quando esse material é colocado em uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a platina catalisa a degradação desse reagente e propela o material. Até o momento, o motor individualmente em solução, somente fazia uma trajetória circular, devido a posição da platina, porém quando temos mais desses materiais em solução, o que se observava era que eles se auto organizavam (na Figura 1B podemos ver que temos partes hidrofóbicas e partes hidrofílicas, logo entende-se a organização ocorrendo pela atração de um semidisco a outro).

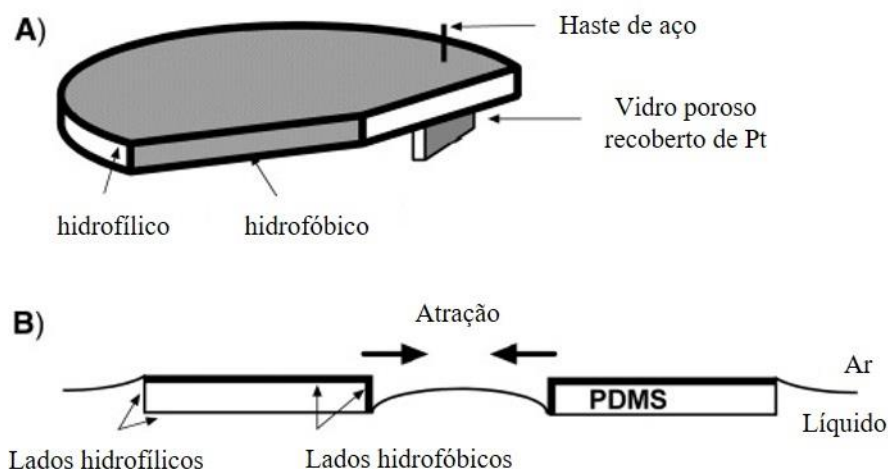


Figura 1 - A) Esquemática mostrando as partes principais do motor, que é montado em uma base polimérica e B) esquemática de como ocorre a auto-organização entre dois motores. **Fonte:** Figura adaptada de Ismagilov *et al.* (2015).

Quando se organizavam apresentavam uma “propriedade emergente”, a propriedade de se locomoverem em linha reta como mostra na Figura 2. Observamos dois motores que inicialmente estão separados, desenvolvem movimento circular até se encontrarem (em $t = 28$ s), colidirem da forma correta para se acoplarem ($t = 34$ s) e em seguida se moverem em linha reta (até $t = 44$ s, final do registro). Apesar de simplista, esse artigo mostrou dois conceitos inovadores e de grande importância, primeiro o conceito de fazer materiais com movimento autônomo, e segundo de os materiais autônomos poderem realizar uma função, além de interagirem uns com os outros gerando uma nova propriedade. Contudo o objetivo desse trabalho era estudar a capacidade de auto organização de sistemas,¹³ então o movimento dos materiais não foi aprofundado.

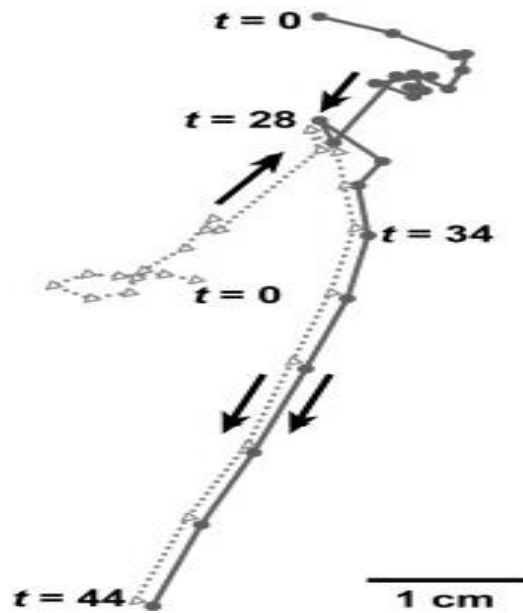


Figura 2 - Visão superior de dois motores (linha pontilhada e linha cheia) e seu deslocamento em relação ao tempo (t , em segundos) em solução de H_2O_2 , evidenciando a propriedade emergente em realizarem um movimento retilíneo ao invés de circular. **Fonte:** Figura adaptada de Ismagilov *et al.* (2015).

Inspirado pelo artigo de George Whitesides¹³, Paxton *et al.* em 2004 confeccionaram micromotores muito relevante na área, sendo o primeiro trabalho voltado para os motores e seu respectivo funcionamento. Neste artigo²³, eles produziram um micro bastão parte de platina e parte ouro, o qual se locomovia quando em solução de peróxido de hidrogênio (PH), porém, para surpresa dos pesquisadores, o micromotor produzido se locomovia na direção da platina, movimento oposto ao observado pelo motor anteriormente no artigo de Whitesides. A explicação para esse movimento ampliou a forma como deveríamos analisar as interações dos materiais, pensando em mais parâmetros além dos que são diretamente postos à nossa frente. Segundo os autores desse trabalho, o micromotor deles se locomove através da degradação do PH pela platina, mas diferente do esperado, o movimento não é consequência da produção de bolhas por esse metal, mas sim pela combinação dos gradientes de oxigênio dissolvido e de temperatura gerados (decomposição do PH é exotérmica), movimentando o micro bastão em direção a esse maior gradiente e à medida que este equilíbrio é reestabelecido pelas reações ininterruptas, o motor se movia de forma contínua, sempre se propelindo em direção a esse maior gradiente.²³

Grande parte dos trabalhos foi feito utilizando o sistema Pt/H_2O_2 , mas no ano 2005 começaram a surgir variações e alternativas a platina, como o trabalho de Vicario *et al.* que

utilizaram partículas de sílica com a superfície funcionalizada com complexo de manganês, essa partícula era locomovida quando o complexo catalisava a reação do PH.²⁴ Em 2006 foi mostrado um motor com mecanismo diferente, ainda baseado na catálise do PH, porém, esse motor era formado parte de prata e parte de ouro, onde o PH era reduzido pela prata e oxidado pelo ouro, criando um fluxo de íons do ouro para prata, o movimento resultante desse fluxo foi denominado auto eletroforese, o primeiro a surgir dessa categoria.²⁵

Seguindo a ideia do deslocamento do motor por fluxo de íons, temos também o trabalho de Chang *et al.* em 2007, mas esse não parte da reação de catálise, mas sim através da mobilidade dos íons causados entre os eletrodos que um diodo sofre sob um campo elétrico gerado por corrente alternada externa, a esse mecanismo denominaram fluxo eletro osmótico.²⁶ Mostrando as diversas possibilidades que o sistema Pt/H₂O₂ permite, a platina foi associada ao ouro e através da imersão dos nano bastões em solução com diversas concentrações de PH, foi demonstrado que esses motores podem se mover por quimiotaxia²⁷, ou mesmo foi mostrado o sistema da partículas Janus utilizando esse sistema²⁸.

No quesito da forma dos motores, apesar da tecnologia para a produção de diversos deles ter sido desenvolvida anteriormente, tanto para os que serão exibidos aqui quanto para os que são vistos nas mais recentes publicações atuais, o que temos de mais inovador na área é a forma com que são aplicados. A exemplo, ainda considerando o artigo de Paxton qual produziu um fio bimetálico, a produção de um nano fio metálico foi publicado a primeira vez em 1994 por Al-Mawlawi, Liu e Moskovits,²⁹ mas o problema desse fio metálico para a área dos motores é que eram produzidos nano fios apenas de um metal, mas a área dos motores catalíticos exige materiais assimétricos, o que só foi surgir na fabricação de nano fios em 1999 por Martin *et al.*³⁰

Seguindo essa linha do tempo, em 2005, Golestanian, Liverpool e Ajdari propuseram um sistema que explicava o movimento assimétrico de um motor molecular em meio aquoso, adentrando ao fato de que o movimento seria por um mecanismo difuso-forético, ou seja, seria necessário existir uma assimetria na distribuição dos produtos da reação para que pudesse ter o movimento,³¹ entretanto somente em 2007 que o grupo comprovou experimentalmente esse mecanismo com o uso de partículas Janus assimétricas.²⁸ Por fim, somente em 2008 foram introduzidos os motores tubulares, introduzidos por Mei *et al.* e descrevendo uma forma simples e facilmente escalável.³²

Do artigo de 2002 do professor Whitesides para os dias atuais, muito foi feito no desenvolvimento de motores, que ficam cada vez melhores adaptados para realizar tarefas, que consequentemente foram sendo aplicados em uma maior gama de oportunidades, reforçando o grande potencial desse novo campo. Porém, por ser uma área nova, carece de uma definição do material, ainda não é muito precisa, mas podemos dizer que os motores (independentemente do tamanho) são materiais que, de alguma forma, transformam a energia do seu arredor em movimento, sendo essa energia podendo ser fornecida externamente ou estar no próprio ambiente,³³ como será exposto nas próximas subseções. Do artigo que desencadeou esse campo dos motores, um artigo praticamente de fundamentação do campo, para o estado da arte atual, podemos ver que o material passou de ser um simples semidisco que se move em água para se unir com outro e serem propelidos em linha reta para materiais aplicados em diversas áreas importantes de desenvolvimento, como a área médica³⁴ e ambiental³⁵.

Para melhor entendimento do que os motores são, vamos exemplifica-los e classifica-los nas subseções a seguir. Os motores raramente são classificados somente pelo seu tamanho, isso é dado no nome deles (micro motores e nano motores, por exemplo) e é usado apenas como parâmetro de comparação (para normalização de eficiência), mas são principalmente classificados pela fonte de seu movimento e, em segundo caso, pela sua forma. Contudo, essa segunda forma de classifica-los vem sendo descontinuado, principalmente pelo fato de termos como principal aspecto do material, seu movimento e atuação, pouco importando seu tamanho ou sua forma, mas sim, o quão bem é para executar a tarefa qual foi desenvolvido.

1.3. Tipos de motores

1.3.1. Forma

Embora o motor feito pelo grupo do professor Whitesides seja mais elegante de certa forma, um material de geometria semicircular com uma outra seção vítrea presa ao material por uma haste de metal, a maioria dos motores não segue tamanha complexidade visual, mesmo porque, na escala em que são feitos ($\geq 1\mu\text{m}$), seria deveras trabalhosa a missão de afixar uma haste de metal manualmente, então, como solução, a maioria dos motores são feitos pela estratégia de *bottom-up*, onde o material é construído partindo de uma escala molecular ou

atômica, usando processos químicos ou físicos, e acrescentando a ele material até que adquira a conformação desejada.³⁶

A Figura 3 e Figura 4 são uma pequena coletânea de figuras retiradas e adaptadas do livro de 2013 de autoria do Joseph Wang, onde o foco é fornecer ao leitor um panorama geral sobre os diferentes tipos de motores, metodologias de fabricação, mecanismos de movimento e aspectos gerais desse material, dos principais tipos de micro- e nanomotores na literatura.¹⁴ Podemos observar, na Figura 3A um nanomotor de forma esférica, um motor conhecido como Janus, pois apresenta duas faces (mesmo nome que o deus romano, de duas faces opostas, Janus) estratégia clássica para fazer um material assimétrico (condição necessária para se locomover em $Re \ll 1$);³⁷ Na Figura 3B temos os micro motores tubulares, onde a parte interna é composta de um material diferente da parte externa, em geral, a parte interna será a responsável pelo movimento, enquanto a parte externa é a responsável pela funcionalidade.³⁸

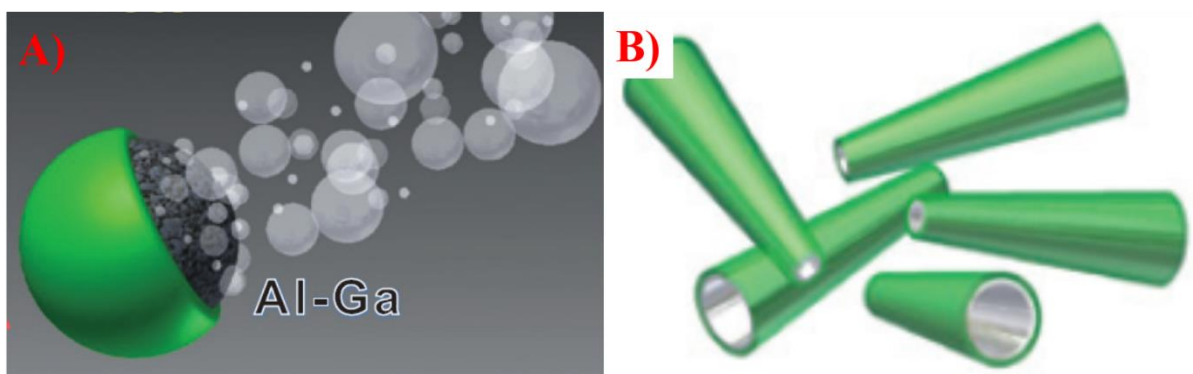


Figura 3 - Exemplares de motores de diferentes geometrias comumente encontradas na literatura. A) motor esférico e B) Tubular. **Fonte:** figuras adaptadas dos artigos de Kline *et al.* (2006) e Chang *et al.* (2007), respectivamente.

Figura 4A mostra um micromotor helicoidal, inicialmente feitos apenas de um metal, mas depois foram sendo afeiçoados para serem compostos de mais de um material, principalmente, deixando uma extremidade funcionalizada, seja para guiar magneticamente, seja para ter finalidade específica;³⁹ e a Figura 4B mostra um nanofio formado por dois metais diferentes, em sua maioria, os nanobastões são metálicos e por vezes tem sua superfície modificada para adaptá-lo a função desejada.⁴⁰



Figura 4 - Exemplos de motores de diferentes geometrias comumente encontradas na literatura. A) helicoidal e B) bastonetes. **Fonte:** Figuras adaptas dos artigos de Hong *et al.* (2007) e Howse *et al.* (2007), respectivamente.

Na Figura 5 e na Figura 6, são mostrados alguns motores inovadores que também aparecem na literatura, apesar de motores diferentes aparecerem com menos frequência, não devem ser menosprezados, pois são importantes para melhor apresentar o panorama de possibilidades dos motores. Na Figura 5A, é apresentado um milimotor feito majoritariamente de hidrogel de acrilamida, com a cauda do material que se assemelha a um peixe tendo propriedades diferentes do corpo da estrutura, a cauda é então responsiva à concentração de glicose no meio;⁴¹ A Figura 5B mostra um apelo para as manufaturas aditivas que vem crescendo muito, é um centimotor internamente compartimentado, e essa “cápsula” foi feita através da manufatura aditiva, uma metade por vez e depois juntas por uma resina, mas cada compartimento desse motor possui um funcionalidade diferente.⁴²

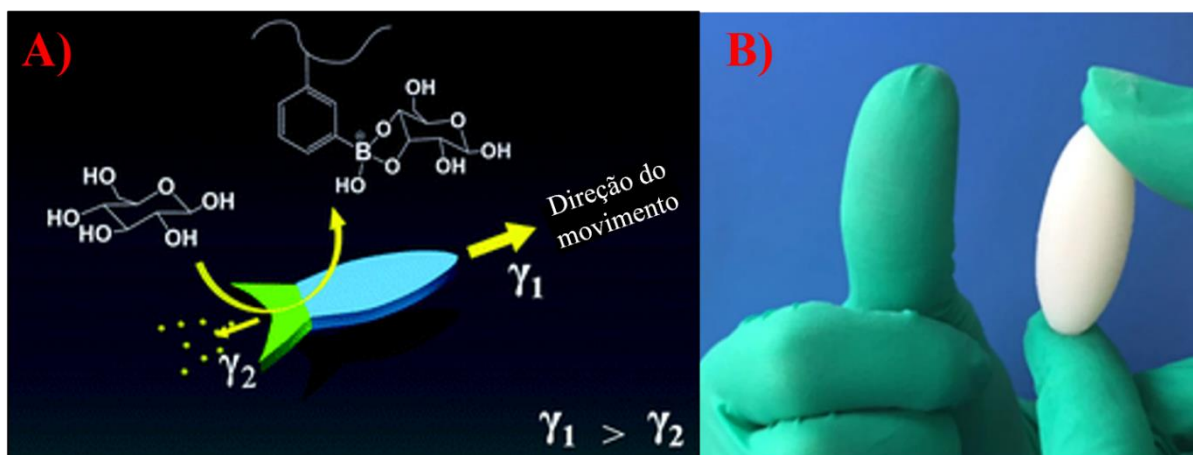


Figura 5 - Exemplos de diferentes motores de formas e tamanhos não usuais, explicitando a versatilidade da área. A) uma forma similar à um peixe 2D com a cauda em diferente funcionalização do resto do corpo, B) um motor de alguns centímetros de tamanho, apresentado ao lado de um polegar, feito em impressora 3D. **Fonte:** Figuras adaptas dos artigos de Li *et al.* (2017) e Yu *et al.* (2017), respectivamente.

A Figura 6A mostra um micromotor inspirado em estomatócitos, mas feito de dois polímeros diferentes que, após um processo de auto organização, podem acomodar partículas de platina em seu interior;⁴³ E a Figura 6B mostra um material, diferente dos outros, que responde à mudanças de temperatura ao seu redor, podendo contrair nas duas direções de suas

“garras” e, assim, podendo se prender a tecidos e lá liberar o que estiver sendo mantido na estrutura porosa do material.⁴⁴ Apesar da maioria dos motores publicados na literatura terem formas próximas as das Figura 3 e Figura 4, alguns trabalhos atuais que visam incorporar, ou utilizar, células e outras estruturas como suporte para esses motores, como é o caso dos micromotores esféricos de magnésio e macrófagos, visando melhor biocompatibilidade e unir as funções de cada um dos componentes⁴⁵ ou tentar destruir células cancerígenas partindo de um motor confeccionado dentro da estrutura do grão de pólen de um girassol.⁴⁶

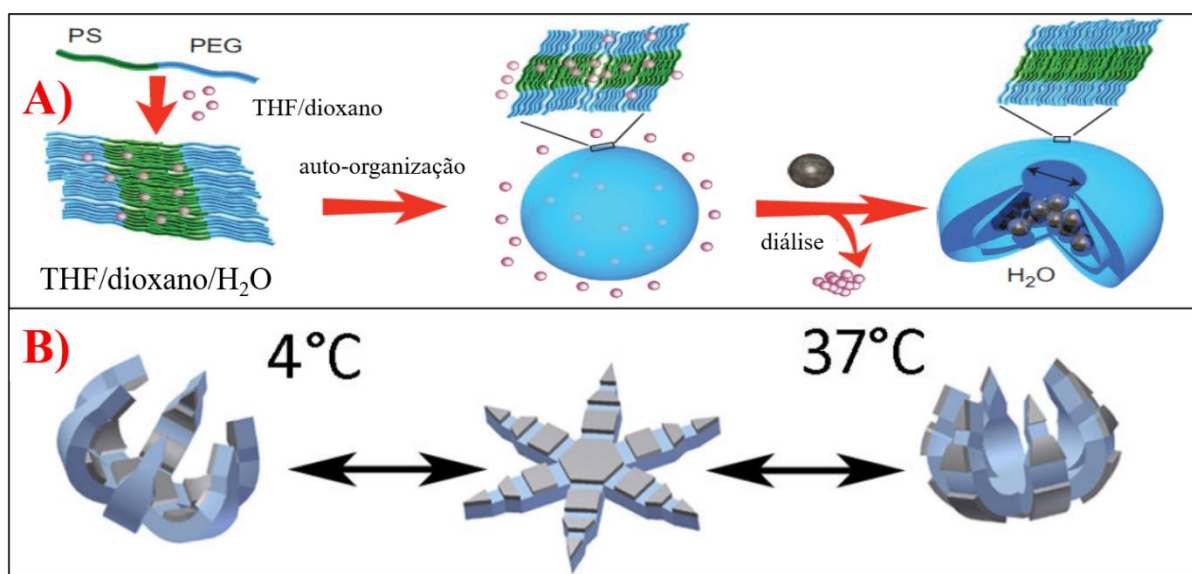


Figura 6 - Exemplos de diferentes motores de formas e tamanhos não usuais, explicitando a versatilidade da área. A) um motor polimérico inspirado na forma de células estomatócitas B) um motor inspirado em estrelas-do-mar e sua capacidade de contração para movimentar. **Fonte:** Figuras adaptas dos artigos de Wilson, Nolte e van Hest (2012) e Malachowski *et al.* (2014), respectivamente.

Após um breve panorama sobre as formas (ou geometrias) e possibilidades dos motores espera-se que o leitor já esteja familiarizado a classificação deste tipo de material, portanto, seguiremos para a forma mais utilizada de classifica-los, referente ao seu uso, ou não, de combustíveis e nessa subseção seguinte também serão abordados brevemente os mecanismos de algumas das propulsões comumente empregadas.

1.3.2. Propulsão dos motores

Inicialmente, podemos dividi-los em duas grandes classes, entre os que necessitam de combustíveis e os que não precisam, sendo que, os que precisam da adição, ainda podem ser

divididos em adição externa do combustível ou os que possuem a capacidade de extraírem seu combustível do ambiente, como foi sucintamente apresentado na Figura 7 por Fernández-Medina *et al.*, onde na parte superior são os motores que necessitam de combustível (abrangendo as duas categorias citadas no início do parágrafo estão contidas) e na parte inferior da figura, os que não necessitam, pois são controlados externamente.³³ É importante relembrar que, por ser um material que possibilita muita manipulação e dá muito espaço para criatividade, foram explorados também quando um motor possui mais de um tipo de movimento, ou seja, ele combina duas ou mais formas das quais serão descritas, para melhorarem sua funcionalidade.^{47,48} Em geral, a mais utilizada em associação com outras, como mecanismo auxiliar, é a magnética, fazendo com que os motores também possam ser direcionado independente da forma primaria de locomoção dos motores, além da possibilidade de que eles sejam removidos ou facilmente separados do meio com o auxílio de um ímã por exemplo.⁴⁹

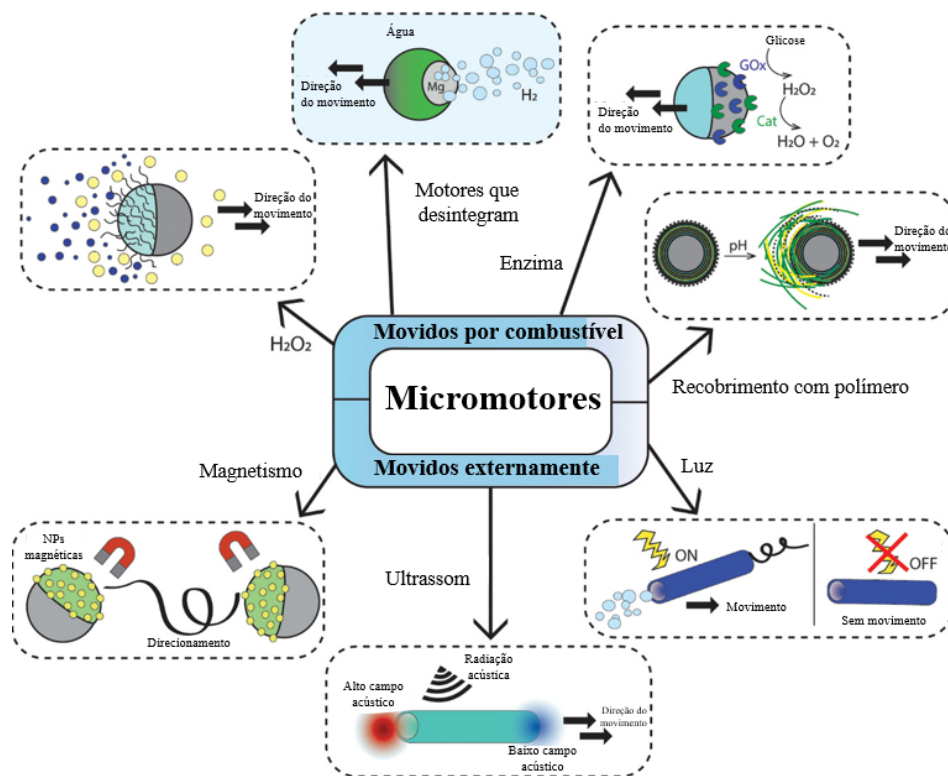


Figura 7 - Classificação dos motores de acordo com seu combustível segundo o grupo de pesquisa de Brigitte Städler. **Fonte:** Figura adapta do artigo de Fernández-Medina *et al.* (2020).

Começaremos definindo os grandes grupos de propulsão dos motores, seguindo as proposições feitas por Tu, Peng e Wilson em 2017 que são: luz, elétrico, magnético, ultrassom, quimiotaxia, pH e adição química e térmico.⁵⁰ Porém, podemos correlacionar com o trabalho

mentionado anteriormente, onde seriam separados em locomoção externa ou necessitante de combustível, onde os motores que movidos apenas por meios elétrico, magnético, ultrassom são classificados como não precisarem de combustível (movidos por meios externos) e os movidos somente por quimiotaxia, pH e térmico são aqueles que necessitam combustível que é encontrado no meio e o que necessita somente de adição química seria um motor, que como o próprio nome diz, necessita de combustível e que ele seja adicionado externamente.

Motores que dependem da luz como forma de locomoção são aqueles que extraem da luz sua forma de movimento e, em geral, são ativados pela presença de luz, onde ela irá dar início a uma reação, como é o caso de um motor de TiO_2 -Au Janus (esfera de TiO_2 coberta parcialmente por uma camada de Au), onde a luz ultravioleta excita faz a transferência de elétrons da banda de valência do TiO_2 para sua banda de condução, porém, esses elétrons são transferidos para o ouro, e então, a parte do ouro tendo uma carga negativa e a do titânio tendo uma carga positiva, temos as reações redução e oxidação no material e o gradiente de íons hidrônio formado por essas reações é o que impulsiona o material, segundo os autores, como pode ser visto na Figura 8A.⁵¹ A segunda das forma de locomoção citada é a elétrica, ela precisa de um material altamente responsivo à um campo de corrente alternada, como é o caso dos motores metálicos produzidos por Yoshizumi *et al*, que produziram uma esfera de poliestireno, metade revestida por platina e metade por ouro e essa diferença nos materiais, quando em sob influência de um campo de corrente alternada, resulta em um fluxo eletroosmótico ao redor do material, semelhante ao mecanismo do movimento por luz, como mostrado na Figura 8B.⁵²

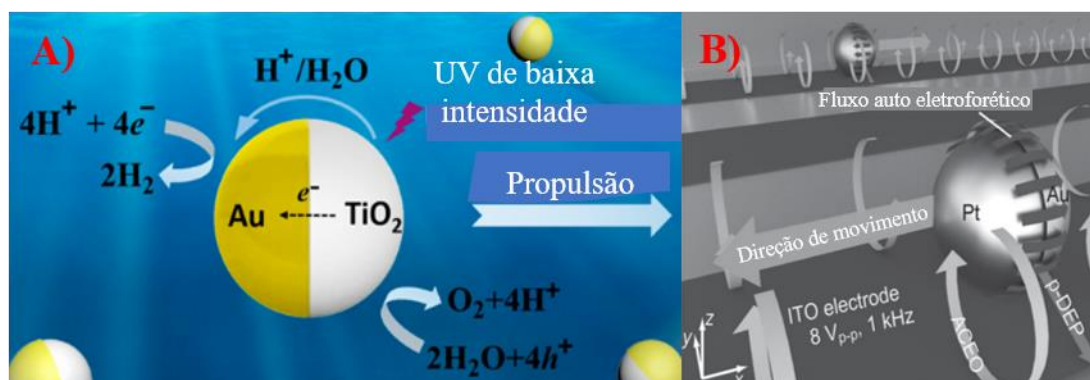


Figura 8 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) luz e B) elétrico.
Fonte: Figuras adaptas dos artigos de Dong *et al.* (2016) e Yoshizumi *et al.* (2015), respectivamente.

A terceira forma de locomoção é a magnética, onde um motor é feito, pelo menos parcialmente, de um metal com propriedades magnéticas, e esse componente magnético causará o movimento do material quando sofrer a variação do seu momento magnético, que ocorre quando induzido por um campo magnético externo forte oscilante, como podemos ver o esquema do micromotor da Figura 9A com o corpo helicoidal foi feito de sílica e uma camada de cobalto (material magnético escolhido pelos autores) foi depositada sobre o material.⁵³ A quarta forma a ser descrita é a de ultrassom, que é bem dependente da assimetria no material, isso porque, como mostra o artigo, o movimento só é possível devido à diferença de pressão entre as extremidades do material, extremidades de diferentes concavidades geram diferentes pressões mesmo utilizando a mesma fonte de ondas acústicas e o motor se moverá para a região de menor pressão, portanto, a sua geometria é crítica quando se tratam de motores locomovidos por ultrassom, na Figura 9B podemos ver essa diferença na prática, como nano fio feito da combinação de várias camadas de metais que possui uma extremidade de tamanho diferente do outro produzido por Garcia-Gradilla *et al.*⁵⁴

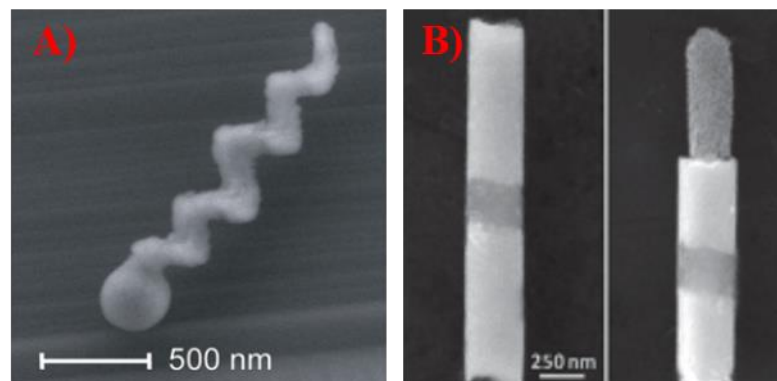


Figura 9 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) magnético e B) ultrassom. **Fonte:** Figuras adaptas dos artigos de Ghost e Fischer (2009) e Garcia-Gradilla *et al.* (2014), respectivamente.

No exemplo do movimento em decorrência da mudança de pH, um exemplo que podemos ver é o da Figura 10A, onde um micromotor polimérico de forma semiesférica que se localiza na superfície da água é carregado com um surfactante, o polímero, quando dissolvido em meio alcalino, libera o surfactante para o meio, causando uma diferença de tensão superficial localizada, então, fazendo com que o micromotor se afaste dessa área, indo em direção oposta à do meio alcalino e também região de maior tensão superficial.⁵⁵ A locomoção de micro e nano motores por adição química é a mais explorada e a mais recorrente, principalmente em trabalhos

de fundamentação, por ser mais fácil de ser feita e não precisar de equipamentos muito rebuscados para se fazerem os motores em si, mas o que será mostrado aqui é motor que, apesar da adição química, se faz mais elegante. A confecção de partículas ocas com enzimas aderidas à superfície, e essas enzimas, quando adicionado seu produto de catálise, o converte em uma forma de impulsionar a partícula no meio, como mostra a Figura 10B.⁵⁶

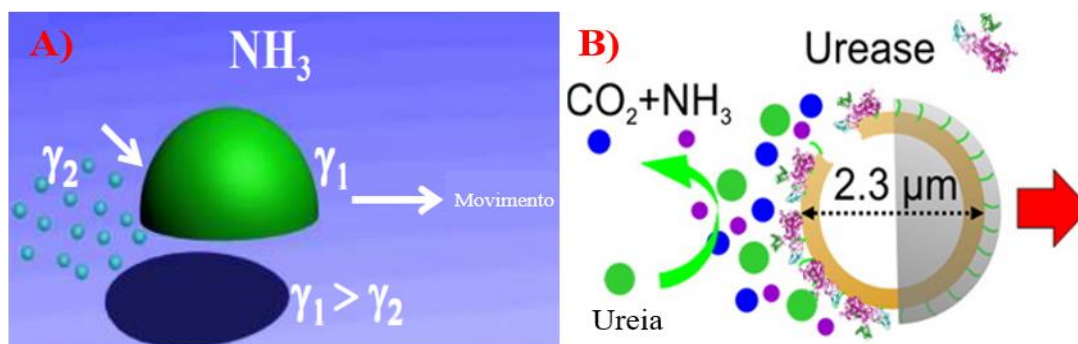


Figura 10 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) pH e B) adição química. **Fonte:** Figuras adaptas dos artigos de Dong *et al.* (2016) e Ma *et al.* (2016), respectivamente.

A forma seguinte, por quimiotaxia Figura 11A, depende diretamente das diferentes concentrações de moléculas, que serão usadas como combustível, em um mesmo meio, mas o motores feitos para quimiotaxia não tem a necessidade de serem feitos de metais, podem ser utilizados também materiais inorgânicos, enzimas, polímeros e outros, como mostrado no trabalho de Peng *et al.* que produziram nanomotores poliméricos com nanopartículas de platina dentro as quais direcionaram os motores para locais com maior gradiente de peróxido de hidrogênio, podendo, assim, mover de forma direcionada os seus nanomotores.⁵⁷ Por último, assim como representado na Figura 6B, temos um motor com uma relação íntima com a temperatura, onde, apesar de a temperatura não ser quem movimenta o motor, como as outras formas aqui descritas, é ela quem permitirá que os nanomotores poliméricos se abram ou não para o combustível poder reagir em seu interior através do sistema de válvula inerente a esse nanomotor em forma de estomatócitos, como representado esquematicamente pela Figura 11B.⁵⁸

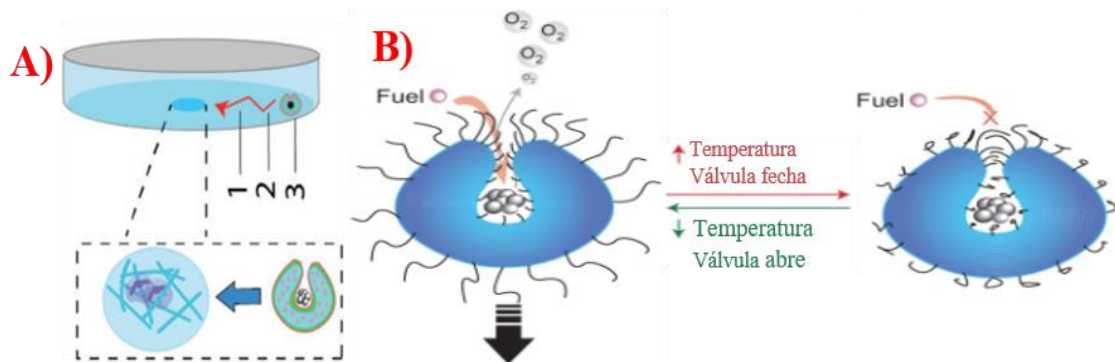


Figura 11 - Exemplos de dois dos grandes grupos de locomoção dos motores por A) pH e B) adição química. **Fonte:** Figuras adaptas dos artigos de Peng *et al.* (2015) e Tu *et al.* (2017), respectivamente.

Em geral, a propulsão utilizada será diretamente relacionada com a aplicação, pois, como resumido na **Tabela 2**, cada mecanismo possui vantagens e desvantagens para diferentes sistemas, podemos usar como exemplo os motores catalíticos que utilizem hidrazina como combustível, apesar de serem muito bem controláveis, não é recomendado utilizar um motor para aplicações *in vivo* onde haja a necessidade de injeção de N_2H_4 no ser vivo, seria mais apropriado a utilização desse motor para uma aplicação ambiental ou como sensor,⁵⁹ enquanto uma locomoção por quimiotaxia seria muito mais apropriada e menos nociva à saúde do paciente. Contudo, não devemos ver essas formas de locomoção citadas aqui e nos restringirmos por elas, pois, diferentes motores, podem além de utilizar mais de uma forma de fonte de movimento, podem também tentar contornar a adição de agentes químicos prejudiciais à saúde, como é o caso dos micromotores que foram produzidos por Wang *et al.* que utilizam motores baseados em esferas de magnésio, que produzirá bolhas de hidrogênio quando em contato com a água em pH levemente ácido⁶⁰ ou os sub micromotores produzidos por Schattling, Thingholm, e Städler que, apesar de utilizarem H_2O_2 como combustível, produzem-no *in situ*, onde o motor deles possui a enzima glucose oxidase para transformar a glucose em peróxido de hidrogênio, mas o motor também possui as enzimas catalase, que transformam esse combustível nocivo em O_2 , fazendo com que consigam utilizar um motor catalítico enzimático, combustível nocivo, mas a união de todos os fatores resulta em um material eficiente e biocompatível.⁶¹

Tabela 2 - Comparativo dos diferentes mecanismos de locomoção dos motores e suas principais vantagens e desvantagens.

Tipo de movimento	Vantagens	Desvantagens
Luz	Fácil aplicação Controle espaço-temporal	UV: perigoso Luz visível: penetração limitada, alta absorção dos tecidos
Campo magnético	Não invasivo Alta penetração Controle espaço-temporal Insensível ao meio	Instalações maiores e complexas
Ultrassom	Alta penetração Insensível ao meio	Alto gasto de energia Efeito de cavitação
Campo elétrico	Controle espaço-temporal	Baixa penetração Sensível ao meio
Temperatura	Fácil aplicação Obtido por luz ou magnetismo	Induz mudanças ambientais Dano a sistemas biológicos
pH	Fácil aplicação Diferentes pHs no corpo humano	Inadequado caso adicione ácido ou base
Quimiotaxia	Existe naturalmente em sistemas biológicos Controle preciso e autônomo	Gradiente químico duram pouco Gradiente produzido por tumor é baixo
Adição de produtos químicos	Fácil aplicação Muitas opções	Não aplicável em sistemas biológicos

Fonte: Tradução livre feita pelo autor do artigo de Paxton, W. F. *et al* (2006).

Conforme será descrito nesse trabalho, os milimotors aqui presentes foram locomovidos por via catalítica, utilizando uma das combinações exemplificadas anteriormente, uma catálise heterogênea entre o metal nobre platina (Pt) e o combustível peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que será decomposto em água e oxigênio, processo que ocorre naturalmente, mas grandemente acelerado pela presença do catalisador. Pela importância desse fenômeno catalítico no trabalho, a sessão seguinte abordará brevemente a descrição dessa reação.

1.4. Reação de decomposição do H_2O_2 em superfície de platina

Segundo o livro do professor Ira Levine, na sexta edição de *Physical Chemistry* em 2009, e em tradução livre, um catalisador é qualquer substância que aumente a frequência de uma reação sem que o mesmo seja consumido e este possa ser recuperado ao final da reação. Para aumentarem essa taxa, ou frequência de reação, o catalisador permite uma rota alternativa à reação comum (quando não há presença do catalisador), permitindo a formação de espécies intermediárias e, em geral, essa nova rota é uma rota de menor energia de ativação.⁶² Em mais detalhes, como descrito por Serra-Maia, Rimstidt e Michel em seu artigo para a *Catalysis Letters*, onde analisaram diversas condições dessa reação, concluíram que a decomposição do H_2O_2 pela Pt ocorre em duas etapas majoritárias, a primeira de oxidação da Pt para o intermediário $\text{Pt}(\text{O})$, que é quando existe o oxigênio molecular absorvido pela superfície, e a segunda reação onde ocorre a redução subsequente dessa intermediária $\text{Pt}(\text{O})$ para a Pt metálica, como pode ser observada na Figura 12, ficando evidente o papel do catalisador de possibilitar um caminho intermediário para a reação que, ao final da reação, estará recuperado, sem que tenha sido consumido.⁶³

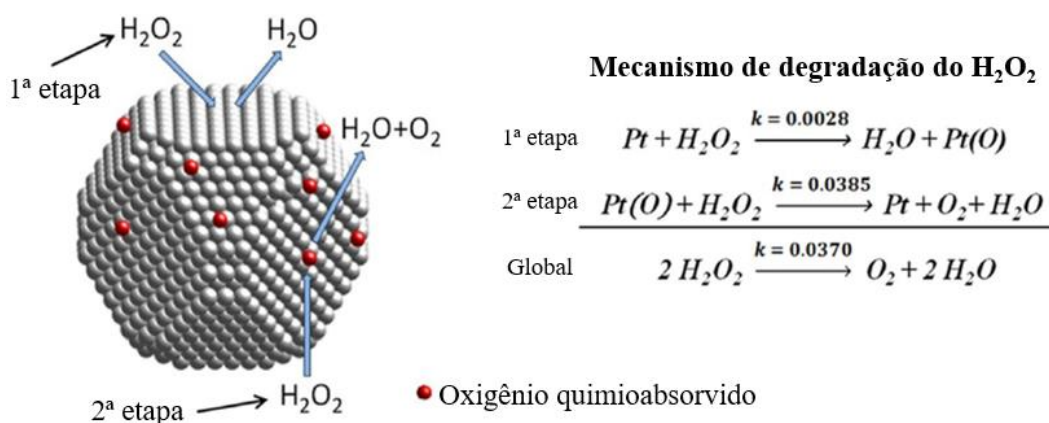


Figura 12 - Representação dos dois mecanismos de reação do peróxido de hidrogênio na superfície de uma partícula de platina. **Fonte:** Figura adapta do artigo de Serra-Maia, Rimstidt e Michel (2020).

1.5. Físico-química das bolhas

Considerando como ocorre a reação entre a platina e o peróxido de hidrogênio a nível molecular, é necessário fazer uma análise macroscópica dessa reação, com o intuito de

compreender como essa geração de oxigênio se transformará em bolhas e como essas bolhas vão impulsionar os motores

Segundo Kim *et al.* em 2017⁶⁴, que analisou o desenvolvimento de uma bolha focando na interface líquido-vapor com a superfície sólida, o crescimento de uma bolha pode ser separado em três estágios: expansão, estabilidade e encolhimento. Na Figura 13, temos a parte esbranquiçada com contorno preto como inicial e a parte azulada com contorno azul como final, mostrando o desenvolvimento da bolha em cada uma das etapas. O estágio inicial, de expansão, é descrito pelo aumento da área de contato entre a bolha e a superfície sólida, mas mantendo ainda o ângulo de contato, como representado na Figura 13A. No segundo estágio, denominado estabilidade, a bolha cessa o crescimento da área de contato com a superfície do material e começa a aumentar seu volume, aumentando também o seu ângulo de contato, como representado na Figura 13B. Por fim, a bolha alcança o terceiro estágio, onde o empuxo exerce força suficiente para desprender a bolha da superfície, diminuindo drasticamente a área de contato dela com a superfície, até que o valor seja igual a zero e a bolha se desprende, como podemos observar na Figura 13C.

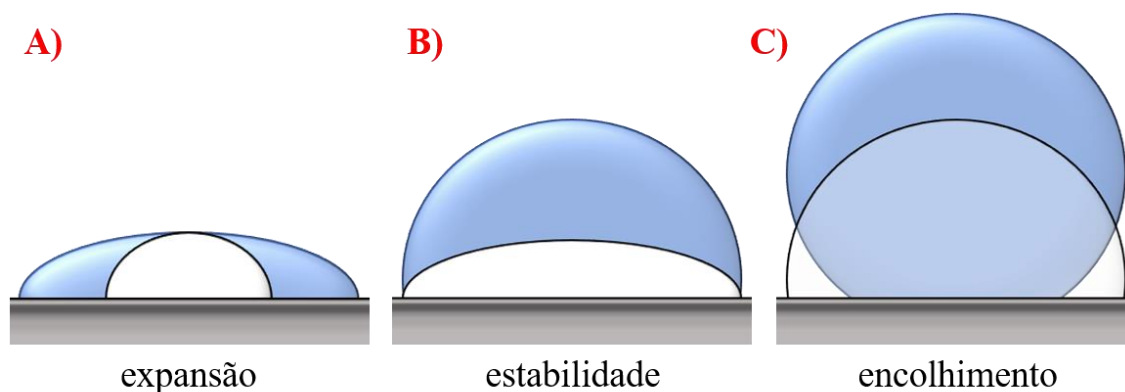


Figura 13 - Três estágios do crescimento de uma bolha, observando pela interface líquido-vapor com sólido. A) expansão; B) estabilidade; e C) encolhimento. **Fonte:** figura desenvolvida pelo autor.

Durante o terceiro estágio, como a bolha continua crescendo pela reação entre o PH e a Pt não ter cessado, ela ultrapassa seu ponto de equilíbrio, ou seja, a força exercida pela tensão superficial não é mais capaz de manter a bolha com sua pressão interna. Assim, a bolha colapsa e, ao fazer isso, impulsiona o motor aplicando nele pressão semelhante à interna da bolha antes do colapso. Esse fator de ponto de equilíbrio da bolha é associado diretamente à pressão interna

da mesma e à tensão superficial, ambos fatores podem ser associados utilizando a equação de Young-LaPlace.

A equação de Young-LaPlace, ou pressão de LaPlace como comumente referida, relaciona a diferença de pressão interna e externa para superfícies curvadas, como a exemplo da Figura 14, a qual mostra um tubo selado com uma membrana, onde podemos controlar a pressão interna do tubo (P_i) e compararmos ela com a pressão atmosférica externa (P_a). Dizemos que a superfície possui uma curvatura positiva, quando a pressão interna é maior que a externa ($P_a < P_i$), e negativa quando a pressão interna é menor que a externa ($P_a > P_i$). Assim, no caso das bolhas, sempre teremos que a pressão interna é superior à pressão externa, tendo em vista que estas apresentam curvatura positiva⁶⁵.

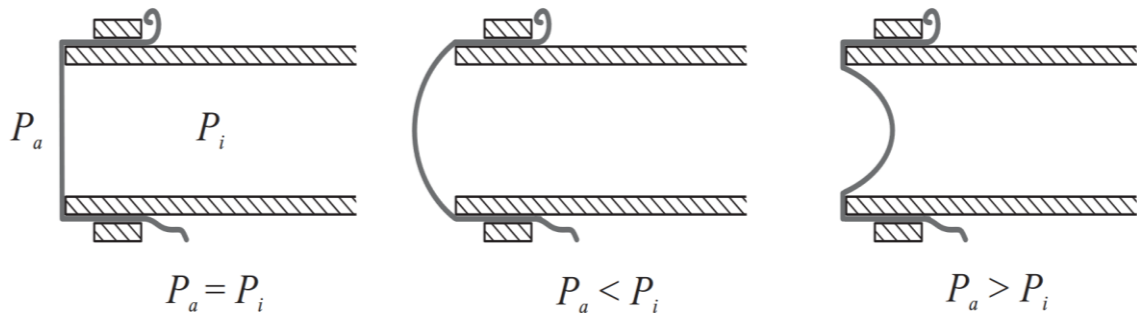


Figura 14 - Tubo onde pode se controlar a pressão separado do meio externo por uma membrana. **Fonte:** Butt, Graf e Kappl (2003, p. 8).

A pressão de LaPlace, para corpos esféricos, é descrita de acordo com a equação 5 apresentada:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma}{R} \quad , \quad (5)$$

onde ΔP é a diferença de pressão da bolha formada com o ambiente externo, γ é a tensão superficial do líquido e R é o raio da bolha, considerando que a espessura dela seja desprezível. Considerando que a tensão superficial é constante para um material puro, isso implica que a força que ele pode suportar seja constante também, logo podemos observar que isso restringe o valor que R pode assumir para um determinado $R_{máx}$. Existem outros fatores relacionados à superfície de contato onde a bolha irá crescer, que também são importantes e influenciam a nucleação e crescimento das bolhas, como porosidade, molhabilidade, nano e micro estruturas,

área de contato e interação do gás gerado com a superfície do material, mas, para o projeto apresentado, focamos apenas no líquido e não na superfície de Pt⁶⁶.

Entretanto, se diminuirmos a tensão superficial, adicionando um surfactante no meio aquoso por exemplo, a força máxima que a superfície suporta será também reduzida e, em consequência disso, também será o $R_{máx}$. Assim sendo, uma substância com menor tensão superficial estabilizará bolhas menores, quando comparamos com substâncias de maior γ .⁶⁷ Considerando que a cinética de reação PH/Pt seja inalterada, haverá mais bolhas produzidas por um determinado tempo, mas serão bolhas menores, resultando em um movimento mais contínuo, com menos pausas para nucleação.

Abrangendo todas as informações apresentadas até aqui, fica evidente a interdisciplinaridade da área dos motores, onde cabe desde estudos teóricos até estudos de físico-química dos materiais. Porém, ainda pode ficar em aberto, para os leitores mais distantes da área, qual seria a real vantagem do material quando comparado ao mesmo sistema funcionalizado, mas sem geração de movimento.

Delezuk *et al.*⁶⁸ confeccionaram um motor para eliminação de bactérias, o motor era composto por uma esfera de magnésio recoberta parcialmente por ouro, PLGA, alginato (ALG) e quitosana (QUI). Para provar que era o movimento do motor que potencializava a atividade do conjunto, e que a composição do conjunto é fundamental, fizeram um ensaio de eliminação de bactérias utilizando cada um dos “motores intermediários” (aqueles que não eram compostos por todos os materiais apresentados a cima) e também de um material semelhante ao motor final, mas substituindo o magnésio por poliestireno (PS), fazendo com que este último seja diferente apenas por não conter magnésio, componente responsável pelo movimento das partículas.

A Figura 15 mostra a porcentagem de bactérias mortas após 10 minutos de reação sem agitação. A é o experimento de referência, somente com água, os motores intermediários B, C e D são Mg/Au, Mg/Au/PLGA e Mg/Au/PLGA/ALG respectivamente. E é o ensaio qual teve o Mg substituído pelo PS, sendo a partícula PS/Au/PLGA/ALG/QUI enquanto o motor F é o Mg/Au/PLGA/ALG/QUI. O resultado desse experimento deixa nítido o efeito sinérgico entre os materiais e a capacidade de locomoção do material, onde os materiais sem a composição total ou sem o movimento (B ao E) apresentaram uma porcentagem de eliminação de bactérias

na faixa de 2% a 4%, o motor apresentado em F apresentou uma porcentagem de eliminação de bactérias de 96%.

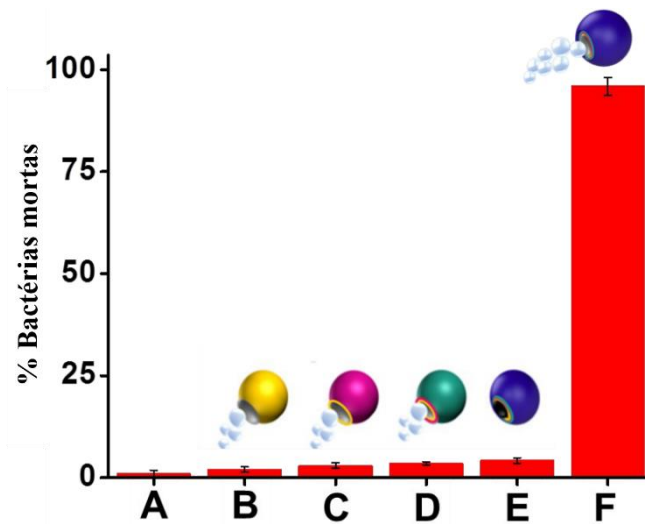


Figura 15 – Porcentagem de bactérias mortas após 10 minutos de reação com diferentes materiais em suspensão. A) somente água (referência); B) Mg/Au; C) Mg/Au/PLGA; D) Mg/Au/PLGA/ALG; E) PS/Au/PLGA/ALG/QUI; e F) Mg/Au/PLGA/ALG/QUI. **Fonte:** Figura adaptada do artigo de Delezuk *et al.* 2017.

Portanto, existe uma vantagem notória em utilizarmos os motores, pois além de poderem ser desenvolvidos com maior enfoque no alvo desejado, ainda apresentam um desempenho superior quando comparados aos materiais que o compõem de forma separada. Pensando nisso e no constante crescimento da área, esse projeto visa ser um trabalho de fundamentação, passando também brevemente pela história de desenvolvimento dos motores, destacando os principais tipos, formas de locomoção e alguns inusitados que podem servir de inspiração ou demonstrativos da versatilidade da área. Ademais, buscamos apresentar novas e amplas metodologias tanto de análises teóricas, como metodologias de fabricação, além disso, criar um motor que seja utilizado como base e que permita uma comparação mais direta entre os motores futuros que serão feitos utilizando a metodologia proposta.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo, do presente trabalho, é o entendimento sobre os parâmetros que influenciam o movimento dos micromotores propelidos por bolhas. O trabalho tem como finalidade a produção de micromotores, utilizando técnicas simples, além de confirmar que os mesmos podem ser utilizados como base para a confecção de micromáquinas mais complexas. Desta maneira, para alcançar esses objetivos, foram estabelecidas as seguintes metas:

- Revisão literária sobre os motores e as principais propriedades que interferem em seu movimento;
- Descrever através de equações simples as principais componentes que influenciam no movimento dos motores;
- Propor a fabricação de micromotores, com geometria variada através de processos simples;
- Testar e otimizar o movimento dos micromotores;
- Desenvolvimento de estudos referentes ao aumento da sinergia dos materiais utilizados.

3. METODOLOGIA

3.1. Fabricação dos Foguetes Micro Agulhas

O processo de produção dos Foguetes Micro Agulhas (FMA) pode ser separado em quatro etapas, as quais foram desenvolvidas e otimizadas conforme os resultados experimentais eram analisados. As etapas para a confecção são: 1- Produção do molde positivo; 2- Produção do molde negativo; 3- Produção das estruturas a partir do molde negativo; e 4- Produção de micromotores. A metodologia descrita abaixo contempla os resultados otimizados para a obtenção dos melhores FMA, mais detalhes sobre o desenvolvimento do processo e sua otimização poderão ser encontrados no tópico Resultados e Discussão, onde serão analisadas as dificuldades de obtenção. Em suma, todas as etapas de obtenção dos FMA, assim como das outras geometrias utilizadas, estão representadas na Figura 16, porém cada etapa será descrita a seguir.

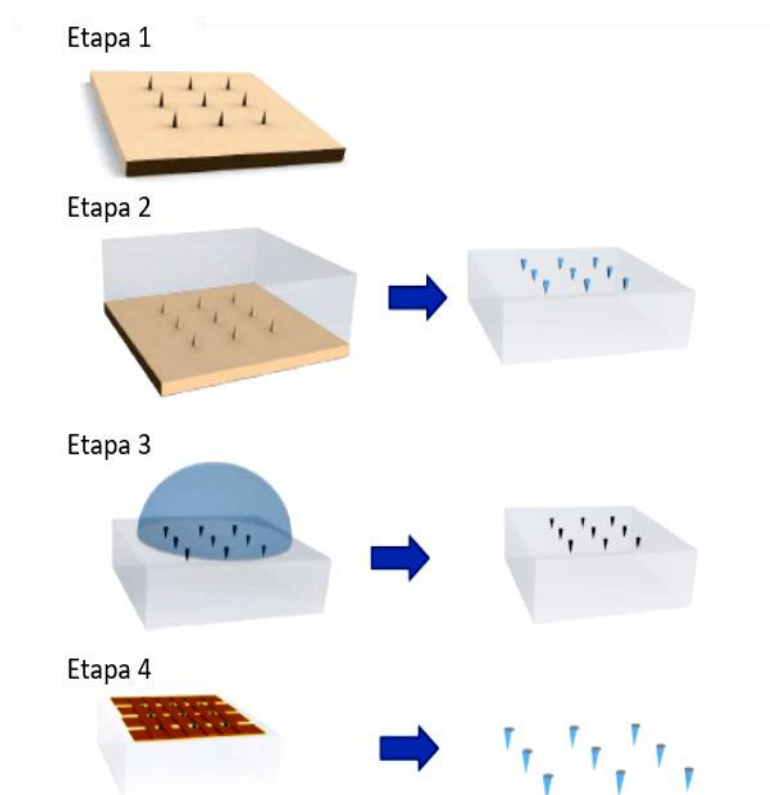


Figura 16 – Esquema de produção dos Foguetes Micro Agulhas em quatro etapas. A etapa 1 é onde as estruturas são desenhadas, impressas, limpas e aquecidas; na etapa 2 são feitos os moldes negativos para produzir os motores; a etapa 3 é a produção do corpo das diferentes geometrias; e na etapa 4 é feita a deposição de Pt na base do material. **Fonte:** Figura desenvolvida pelo autor.

3.1.1. Fabricação do molde positivo

Inicialmente o molde positivo (etapa 1) foi desenhado digitalmente e, para isso, utilizamos o software SolidWorks® onde foi possível configurar e desenhar os padrões e geometrias escolhidos com diferentes tamanhos. Após o desenho ter sido concluído, o arquivo era transferido para uma unidade de armazenamento móvel, a qual era inserida na impressora para que a impressão tivesse início, o material foi produzido pela impressora 3D utilizando a resina *Black 3D printing UV sensitive Resin*, sendo a impressora modelo Photon e a resina da empresa ANYCUBIC, e o processo de impressão do conjunto de moldes positivos demorou em torno de cinco horas para ser concluído e a quantidade de estruturas em cada molde foi mantida independente da geometria utilizada (nove estruturas dispostas em três colunas), como pode ser visto na Figura 17. Ao final da impressão, os moldes ficavam aderidos à placa de impressão, sendo removidos cuidadosamente com uma espátula.

Após a remoção de todos os moldes, estes eram arrumados em uma câmara fechada com iluminação ultravioleta (UV) controlada por 30 minutos, garantindo a cura completa da resina utilizada na impressão. Em seguida, as peças impressas eram retiradas desta câmara e submersas em isopropanol (AIP), onde passavam por um processo de limpeza em banho de ultrassom por 15 minutos. Após a limpeza, elas eram secas individualmente com ar comprimido para seguirem, individualmente, ao forno, onde eram repousadas em uma chapa de aço inox, por 15 minutos a 85 °C. Por fim, o material era retirado do forno e suas estruturas de sustentação eram cortadas, deixando apenas a parte com os padrões estabelecidos. O produto obtido pós tratamento com lâmpada UV, lavagem com AIP, aquecimento e remoção das estruturas de suporte, foi denominado de “molde positivo” ou “molde de resina”.



Figura 17 – Molde impresso dos Foguetes de Micro Agulhas de base 800 μm , recém tirado da impressora 3D, curado e limpo com isopropanol em banho de ultrassom por 15 minutos. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

3.1.2. Fabricação do molde negativo

A segunda etapa consiste na produção do molde negativo ou molde de PDMS (polidimetilsiloxano). Para a obtenção desse molde, inicialmente misturamos a base de elastômero de silicone com o agente de cura na proporção 84:16 (massa:massa). No nosso caso, o aumento da quantidade do agente de cura tornava o material um pouco mais rígido, porém ainda continuava flexível.

O elastômero base e o elastômero agente curador eram misturados utilizando um *Speed Mixer* por 210 s a uma rotação de 2.500 rpm, em seguida a mistura era levada para uma câmara à vácuo por 15 minutos, para remoção das bolhas de ar que eram formadas. O molde positivo era colado no fundo de uma placa de Petri de vidro (com diâmetro de 60 mm) com fita dupla face e as estruturas de interesse voltadas para cima e a mistura dos elastômeros (PDMS) era derramado gentilmente sob o molde positivo até que o molde de resina estivesse com aproximadamente dois centímetros abaixo do nível do PDMS (equivalente a 25 g da mistura).

Após a cobertura do molde positivo, a placa de Petri era colocada na câmara de vácuo (vácuo de 23 mmHg), onde ficava por 20 minutos para remoção das bolhas ar, caso essas bolhas de ar não fossem removidas, as bolhas de ar poderiam deixar o molde frágil ou as bolhas poderiam se alojar próximas às estruturas e impedir que o padrão correto fosse replicado. Para finalizar, a placa de Petri era retirada da câmara de vácuo, e deixada em repouso por uma hora antes de levá-la ao forno por duas horas à 80 °C. Após o aquecimento, o PDMS está pronto para

ser utilizado, mas, para fins práticos, o PDMS curado era retirado da placa de Petri e cortada apenas a parte de interesse, essa parte foi a qual intitulamos de “molde negativo” ou “molde de PDMS”, como pode ser visto o exemplo na Figura 18.

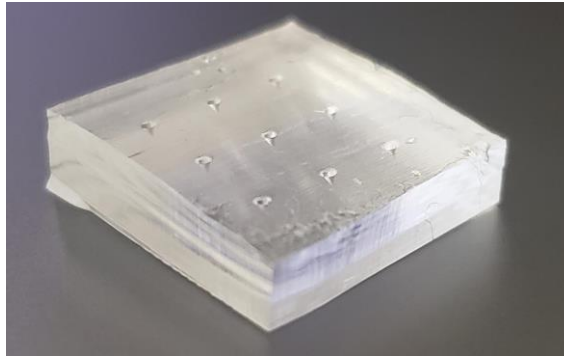


Figura 18 - Molde negativo de PDMS dos foguetes micro agulhas de 800 μm , já cortado, pronto para ser utilizado. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

3.1.3. Produção das estruturas a partir do molde negativo

Após a finalização do processo de cura do PDMS, o molde negativo foi limpo com AIP por 15 minutos em banho de ultrassom e em seguida o molde foi seco utilizando-se ar comprimido. É necessário lembrar que o material utilizado para fazer os micro foguetes são fotossensíveis, assim, os procedimentos descritos nesse tópico foram realizados com a menor quantidade de luz possível, foram feitos na capela com a luz apagada e as amostras ficavam majoritariamente dentro de uma placa de Petri cobertas com papel alumínio para evitar a cura precoce do material.

O corpo dos motores foi produzido com o mesmo material utilizado para o molde positivo, a resina *Black 3D printing UV sensitive Resin* da ANYCUBIC. Para a fabricação delas, a resina foi adicionada em excesso sob a superfície do molde de PDMS, o qual contém o negativo das estruturas. O molde recoberto com a resina foi disposto da câmara de vácuo (23 mmHg) por cinco minutos, para retirar as bolhas de ar que estejam alojadas nas estruturas e, as bolhas de ar que persistiram nas estruturas foram removidas manualmente com o auxílio de uma pinça ou micro pipeta. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. Após remover as bolhas de ar, o excesso da resina foi removido com o auxílio de uma lâmina, deixando apenas

a resina dentro das estruturas. O molde foi levado à câmara de UV por 30 minutos, a qual tem a finalidade de curar a resina, enrijecendo-a, obtendo assim o “corpo” dos FMA.

3.1.4. Produção de motores

A última parte (etapa 4) consiste na produção dos FMA, usando como base os moldes de PDMS com resina já curada, descritos no tópico anterior. Para transformar as MA que residem no molde de PDMS em motores, é necessário a deposição de uma fina camada de platina na parte inferior dos micro foguetes (a base dos mesmos), porém apenas depositar uma camada de platina na base do molde poderia unir todos os micro foguetes por suas bases, então, foi necessário colocar uma proteção no molde “separando” os micro foguetes, de forma que apenas suas bases ficassem expostas individualmente para o recobrimento com o metal. A solução encontrada foi a utilização de fita adesiva entre os motores, como mostra a Figura 19, assim isolando-os uns dos outros. Em seguida, os moldes foram levados ao equipamento de *sputtering* para a deposição da platina (a 200 W por cerca de dois minutos). Independente da geometria escolhida, somente após a deposição da platina é que os micro motores foram obtidos.

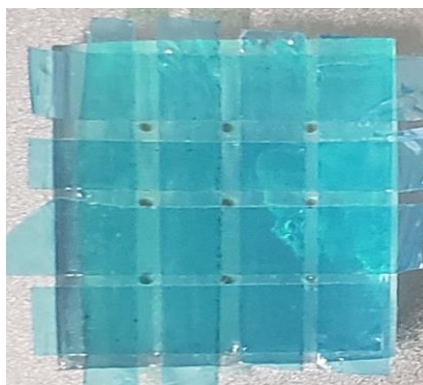


Figura 19 - Molde negativo, de PDMS, já com a resina preenchendo o molde e as seções de fita para proteger o molde na deposição da platina. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

3.2. Teste de movimento e caracterização

Com a finalidade de obter a condição padrão de movimento dos motores, a solução de peróxido de hidrogênio (PH) 30% (v/v) foi retirada da geladeira e a deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente (20 °C), assim, a temperatura do reagente não seria um interferente para a reação, objetivando manter todas as reações e análises nas mesmas condições.

As soluções de H₂O₂ com surfactante (Triton X-100, TX100) e água destilada foram preparadas imediatamente antes do uso, para que não houvesse decomposição do PH e consequente diminuição da concentração de combustível dos micro motores. Para o preparo das soluções, sempre era diluído primeiro o TX100 em água utilizando um banho de ultrassom e, em seguida, o PH era adicionado, aguardando um minuto para a solução homogeneizar e os experimentos eram iniciados em seguida. A solução aquosa de 15% PH + 0,2% TX100 (porcentagens em massa:massa) foi adotada como solução padrão. Todos os movimentos gravados em vídeos foram feitos utilizando uma câmera semiprofissional (Nikon D7000 com a lente Micro Nikon 40 mm) todas as caracterizações e análises relativas ao movimento e deslocamento foram feitas utilizando o programa *NIS-Elements AR 3.2 tracking software*.

3.3. Teste de decolagem

Os motores também foram caracterizados no que chamamos de “teste de decolagem”, o qual serviu para analisar o desenvolvimento de seu movimento após uma camada protetora da platina ter sido dissolvida, ou consumida. O teste de decolagem consiste em proteger a platina, impedindo-a que tenha contato com a solução logo quando submersa, observar essa proteção ser desfeita e a reação começar, assim, mostrando o controle de quando a reação iniciaria, podendo ajustar o início da reação de acordo com a aplicação. Os testes com os motores submersos foram considerados como uma simulação de uma situação na qual eles poderiam ser utilizados em uma aplicação real, *e.g. in vivo* ou tratamento de água.

Para se realizar esses testes, as soluções de diferentes polímeros foram preparadas utilizando o *Speed Mixer*, a 2.500 rpm durante o tempo necessário para completa dissolução do polímero, e a concentração de cada solução é descrita em cada experimento. Entretanto, para

fazer a proteção da platina nos motores, precisaram ser testadas metodologias que fossem reprodutíveis, pois ocorreu a formação de bolhas e o recobrimento estava heterogêneo, portanto, precisamos desenvolver e testar metodologias que poderiam suprir a necessidade para esse teste. As metodologias utilizadas de recobrimento estão representadas de forma simplificada na Figura 20, mas foram realizados quatro processos distintos: A) gotear 2 μL da solução do polímero, esperar a evaporação completa do solvente, colocar o motor e gotear mais 2 μL sobre ele e aguardar o conjunto secar; B) gotear 2 μL da solução polimérica, esperar a evaporação completa do solvente, colocar o motor e aguardar secar completamente; C) gotear 2 μL da solução do polímero colocar o motor e esperar o sistema secar; D) colocar o motor, gotear 2 μL da solução polimérica sob o motor e esperar secar completamente.

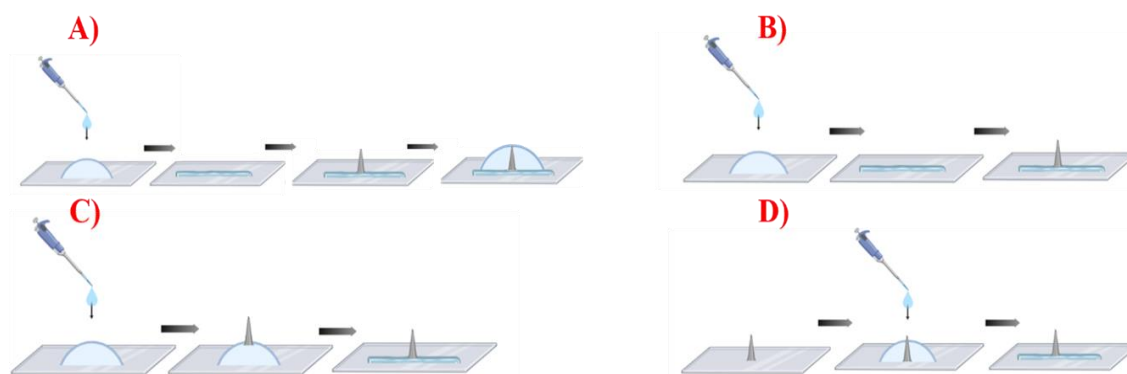


Figura 20 - Metodologias para proteção da platina com a solução de polímero. **Fonte:** Figura desenvolvida pelo autor.

A exemplo desse recobrimento, temos a microscopia mostrada na Figura 21 que mostra um FMA com a platina recoberta utilizando a metodologia A. Os vídeos de decolagem foram feitos pela visão lateral da placa de Petri, como mostra a Figura 22, e como também pode ser constatado, a visualização dos filmes era limitada, pois os mesmos eram todos transparentes.

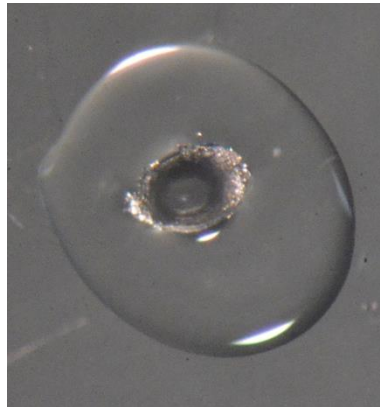


Figura 21 - Microscopia ótica de um Foguete de Micro Agulha de 1 mm de base com uma gota já seca de L100 10%. Visão superior. **Fonte:** material fotografado pelo autor.



Figura 22 - Visão lateral da placa de Petri usada para analisar e verificar os testes de decolagem das amostras. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

3.4. Influência da geometria no movimento

O principal foco do projeto foi na geometria dos foguetes, sendo eles inicialmente de geometria cônica, primeiramente feitos com 600 μm de altura e 500 μm o diâmetro da base. Além desse, foram testados foguetes que possuíam a mesma altura, porém com tamanho de base diferentes, variando o diâmetro dela com os valores 300 μm , 500 μm , 800 μm e 1000 μm , como pode ser observado na Figura 23.

Outras geometrias também foram testadas em relação ao movimento, como podemos observar a representação delas e o molde positivo na Figura 24, onde temos Foguetes de Micro Agulhas chamados de Micro Agulhas Afiada (MAA) (pela proporção exacerbada da altura em relação a base), temos o formato de três FMA de 500 μm agregadas a qual foi nomeada de

“foguetes tridente” e um formato chato visualmente semelhante à uma folha, a qual foi denominada de 2D. Inicialmente essas geometrias foram destinadas a resolver o problema que surgiu quando os testes de decolagem foram realizados, onde os motores eram virados com a base para cima após desprenderem da placa de Petri, mas, pelos testes de decolagem não serem o foco do projeto, e as outras geometrias não apresentaram nenhum destaque significativo no movimento quando comparados aos microfoguetes, foi mantida a geometria cônica inicial com altura de $600\text{ }\mu\text{m}$ e, por preferência, com diâmetro de base de $1000\text{ }\mu\text{m}$.

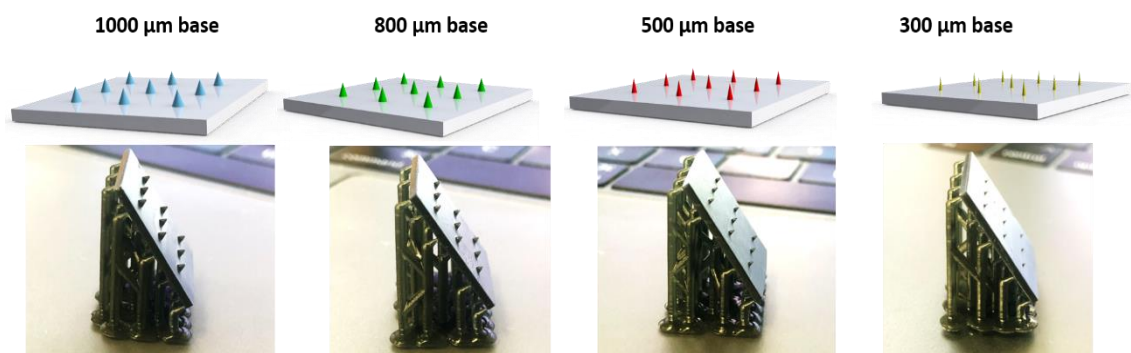


Figura 23 - Moldes projetados no programa SolidWorks® com o que foi impresso partindo desse molde, todos foram impressos em uma mesma placa e mesma resina, mudando o tamanho das estruturas presentes apenas. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

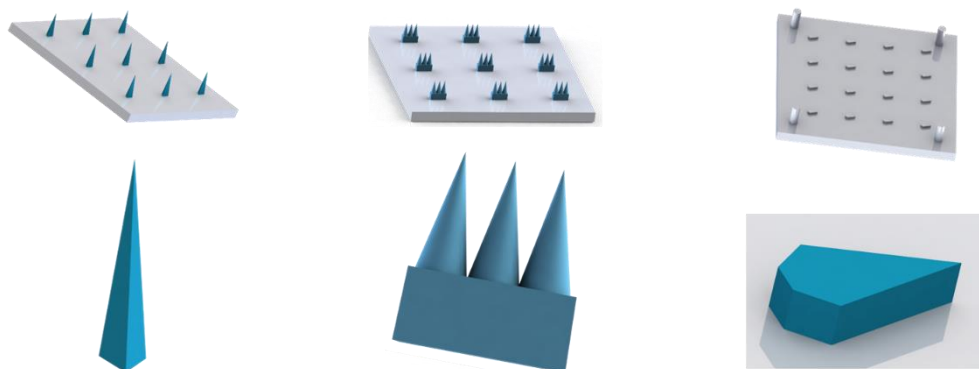


Figura 24 - Diferentes geometrias utilizadas para comparar com os Foguetes de Micro Agulhas de diferentes bases e tamanhos. Da esquerda para direita temos o Foguete piramidal (FP), Foguete tridente (FT) e o Foguete 2D (2D). **Fonte:** Figura desenvolvida pelo autor.

3.5. Número de Reynolds e arraste

Alguns dados importantes dos motores são os cálculos de alguns parâmetros, como o número de Reynolds (Re), coeficiente de arraste (C_d) e força de arraste (F_d) e, para encontrar o valor da equação do Re exposta anteriormente, é necessário escolher uma velocidade para o fluido ou para o material que percorre o fluido (v), e como será mostrado posteriormente na seção de resultados, o micro motor pode assumir diferentes velocidade e, com isso, o Re do material irá mudar, mas, como essa mudança pode ser observada para todos eles, nós optamos por escolher uma velocidade que foi atingida por todos motores, independente da geometria ou da condição de solução de PH, que é $v=2 \text{ mm.s}^{-1}$. Além desse valor, utilizamos os seguintes valores de densidade ($\rho=998,21 \text{ kg.m}^{-3}$) e viscosidade dinâmica ($\mu=0,001002 \text{ N.s.m}^{-2}$) do fluido a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁶⁹. Para o cálculo de C_d o valor para alfa, que é relacionado à geometria do material, para as micro agulhas, tridente e piramidal, foi $\alpha=0,19315$, e para os microfoguetes do tipo cone duplo e 2D foi utilizado $\alpha=-0,80685$ que é referente ao cilindro.¹⁹

Para realizar o último cálculo teórico, da força de arraste (F_d), é necessário utilizar a velocidade do material, fixada em $v = 2 \text{ mm.s}^{-1}$, a densidade do fluido, C_d e a área projetada do material. Como a área projetada (A) pode definida de algumas formas, como a área da maior parte do material ou sua área superficial, a Figura 25 abaixo resume como fizemos os cálculos de A , onde a Figura 25A foi utilizada para todas os FMA e FP, cada um com seu respectivo R , a Figura 25B para o FT, utilizando o valor de $R = 500 \text{ }\mu\text{m}$ e a Figura 25C para o cálculo de A do objeto 2D, sendo $d = 2000 \text{ }\mu\text{m}$ e $h = 200 \text{ }\mu\text{m}$.

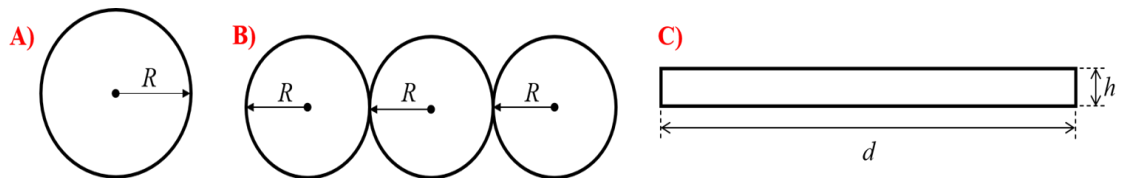


Figura 25 - Base projetada dos motores que foi utilizada para calcular o parâmetro A na força de arraste.
Fonte: Figura desenvolvida pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Fabricação dos Foguetes de Micro Agulhas

As etapas de otimização referentes ao aquecimento do molde de resina (molde positivo) e do molde de PDMS (molde negativo) serão descritas abaixo:

4.1.1. Produção do molde positivo

Após a impressão dos moldes, os mesmos precisam ser submetidos à dois processos para garantir que não existam defeitos no produto final. O primeiro processo consisti em manter os moldes que saíram da impressora (limpos com AIP em banho de ultrassom), em uma câmera com luz ultravioleta para garantir a cura completa da resina. O segundo processo é a etapa de aquecimento, o qual remove vapores da resina utilizada pela impressora 3D. Infelizmente não foi possível determinar de forma imediata o ponto ideal de aquecimento desta etapa, enquanto a primeira parte desse processo já havia sido otimizada, esta segunda parte precisou ser determinada empiricamente, através do aquecimento controlado do molde de resina e formação do molde de PDMS, onde escolheu-se a melhor condição de aquecimento. Neste ponto é importante notar também que, caso esses processos não fossem otimizados propriamente, os moldes positivo e negativo apresentariam uma baixa resolução e qualidade, logo, os foguetes também apresentariam diversas imperfeições e, com isso, poderiam não ser considerados homogêneos.

Como pode ser observado na Figura 26 abaixo, temos um exemplo de como o aquecimento influencia na condição final do molde positivo, sendo que todos esses moldes foram aquecidos por 40 minutos, mas em diferentes temperaturas. Temos o extremo de baixa resolução e qualidade (muitos defeitos) na Figura 26D por ter sido aquecido a temperatura elevada (140 °C), passando por resultados intermediários como Figura 26C (130 °C) e Figura 26B (120 °C) e condições mais brandas a Figura 26A 110 °C.

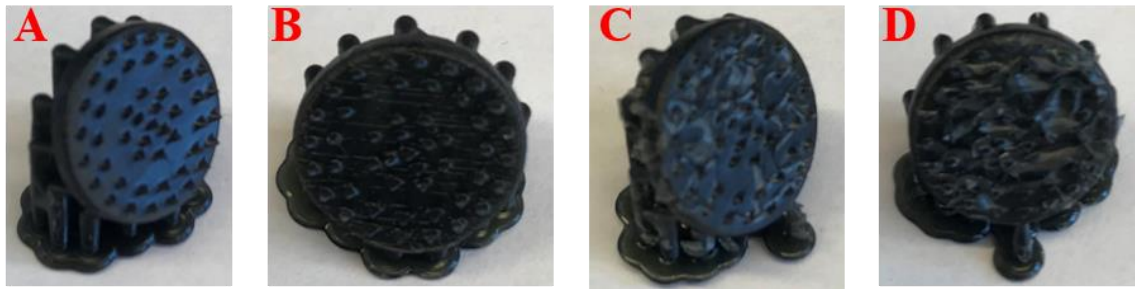


Figura 26 – Molde positivo limpo ainda com as estruturas, mas diferentes condições de aquecimento.
Fonte: material fotografado pelo autor.

Através da Figura 26, podemos concluir, que a temperatura de aquecimento ideal seria em torno de 110 °C. Quando comparamos a Figura 27A e a Figura 27B, após o aquecimento a temperatura de 110 °C, são observados dois tipos de linhas na estrutura do molde, as mais finas, paralelas e ordenadas e as mais grosseiras, desordenadas e não presentes em toda a extensão do molde. Quando a estrutura do molde é retirada da câmera ultravioleta, anterior ao tratamento térmico, ela apresenta somente as linhas mais finas e sutis, que são características do próprio equipamento de impressão, devido ao feixe de luz utilizado para curar a resina, enquanto as outras surgem conforme ela é submetida ao processo de aquecimento, o que poderia ser considerado um estágio bem mais próximo da Figura 26A do que a da Figura 26B.

Inicialmente, trabalhou-se com a hipótese de que essas linhas mais grosseiras seriam um indicativo de que o molde estaria alcançando o ponto ideal de aquecimento, para fazer o molde PDMS, porém, conforme mostra a Figura 28, isso não correspondia às expectativas, pois, em 120 °C, os três moldes (i 20 minutos no forno, ii 25 minutos no forno e iii 30 minutos no forno) apresentaram um aumento significativo nesse tipo de marcas, mas, como pode ser observado, pelas formas acima de cada um dos moldes (PDMS não curado), o que ficou mais tempo no forno e apresenta mais marcas, também resultou em um melhor molde.

Utilizando esses procedimentos, foi possível fazer a seleção da melhor condição para cada molde impresso, como a temperatura e o tempo necessário, que variou de molde para molde. O molde representado na Figura 17, qual é um representativo do utilizado, foi aquecido a 85 °C por 15 minutos.

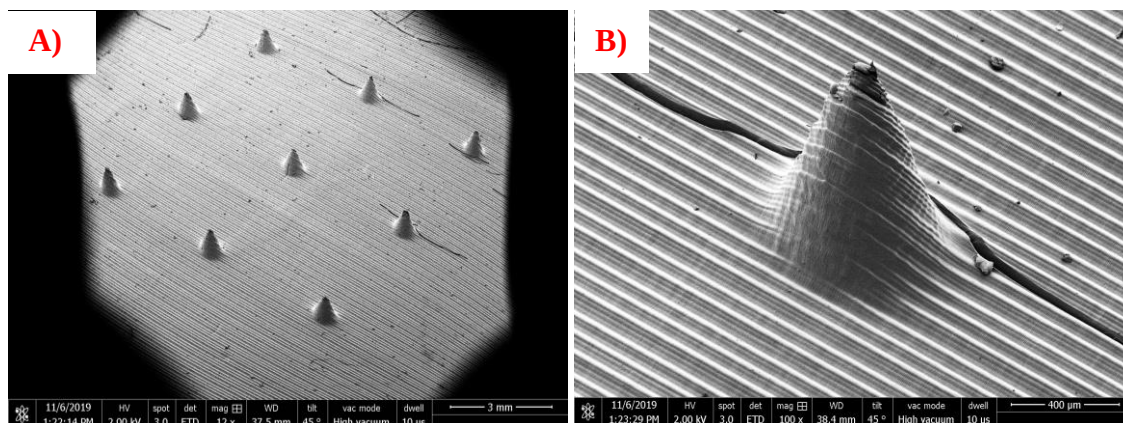


Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura do molde positivo das micro agulhas 500 µm. **Fonte:** microscopias eletrônicas obtidas pelo autor.

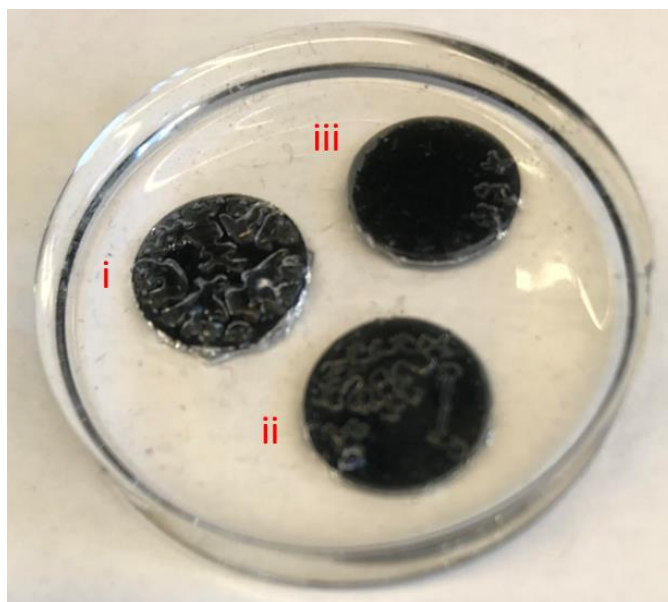


Figura 28 - Placa de Petri com moldes positivos aquecidos em diferentes temperaturas recobertos de PDMS pós aquecimento para curar o polímero. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

4.1.2. Produção do molde negativo

A otimização do molde de PDMS ocorreu de maneira mais simples, pois as únicas variáveis que devemos controlar foi a cura e a eliminação de bolhas. Por se tratar de uma mistura de materiais que se curam quando combinados (apesar de uma cinética lenta), a otimização vem apenas para agilizar esse processo que ocorre naturalmente. Devido à alta viscosidade resultante da mistura de polímeros, o molde positivo precisa ser fixado ao fundo do recipiente no qual será utilizado para cobri-lo de PDMS, caso isso não ocorra o molde irá se mover, resultando

em um molde negativo de baixíssima qualidade, pois estruturas serão mal formadas. Para a fixação dos moldes foi utilizada uma fita dupla face (3M) recortada aproximadamente do tamanho da base do molde e esta foi utilizada para unir o verso do molde com o fundo do recipiente, mantendo o molde fixo com as estruturas das agulhas voltadas para cima.

Uma mistura de PDMS, em temperatura ambiente, pode demorar até cinco dias para atingir completamente a cura, por outro lado caso a cura seja realizada num tempo muito curto, teremos como resultado o que é mostrado na Figura 29, onde apresentará regiões defeituosas ou problemas no molde positivo. Assim, o processo de cura pode ser agilizado até certo ponto, considerando a qualidade do molde como ponto principal. Portanto, optamos por reduzir o tempo desse procedimento com o aumento gradual da temperatura em que ocorria a cura, desta maneira diminuindo o tempo necessário para esta etapa. A primeira condição satisfatória foi a cura por um período de 10 horas a 60 °C, mas a situação que mais ágil obtida de cura foi de duas horas utilizando uma temperatura de 80 °C e, com essa condição, utilizamos um molde de resina já otimizado para conferir essa otimização, por fim, produzindo um molde negativo com boa qualidade, como é mostrado na Figura 30.

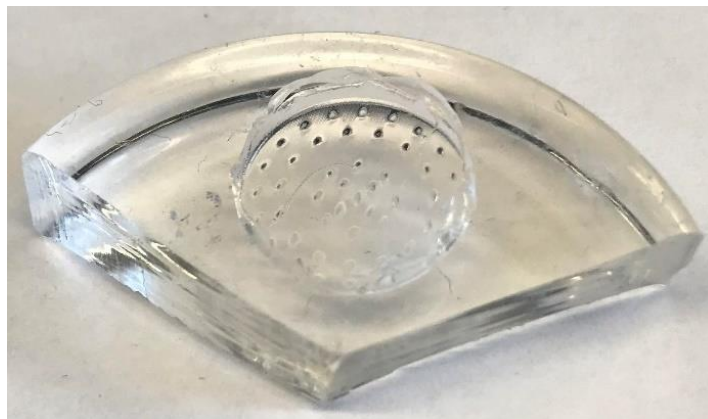


Figura 29 - Molde negativo de agulhas em arranjo circular, mas aquecidas em regime não otimizado, resultando em falhas e baixa resolução. **Fonte:** material fotografado pelo autor.



Figura 30 - Molde negativo das micro agulhas 500 μm feito nas condições otimizadas. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

Após os eventos descritos acima, foi obtida uma condição ideal de tratamento térmico para a produção de moldes positivos e negativos, de resina da impressora 3D e de PDMS respectivamente.

4.1.3. Produção das micro agulhas partindo do molde negativo

Seguido à otimização da produção dos moldes positivo e negativo (molde positivo mantido por 30 minutos em câmara de ultravioleta e no forno por 15 minutos a 85 °C, sendo sucedido pela cura do molde positivo por duas horas a 80 °C), o passo seguinte teve como foco a produção do corpo do micro motores. O processo utilizado para fabricação foi simples, mas deve ser seguido de forma rigorosa, pois a mudança na ordem ou, principalmente nos processos que ocorrem no vácuo, resultarão em imperfeições no material. É válido lembrar que a resina é sensível à luz ultravioleta, então todos os processos que envolvam a resina na forma líquida (impressão e fabricação do corpo dos motores), foram realizados tomando os devidos cuidados para que haja menos interferência pela cura, em geral, os procedimentos foram realizados dentro de uma capela preferivelmente de luz apagada e as amostras, na medida do possível, foram recobertas com folhas de alumínio.

Inicialmente, o molde de PDMS foi limpo com álcool isopropílico e imediatamente seco com ar comprimido, para remoção de sujeiras e algum resíduo que possa ter ficado no molde. O molde foi coberto com excesso de resina, a mesma utilizada para fazer o molde positivo e, utilizando uma pinça, as bolhas presentes no molde foram removidas, principalmente as que estavam dentro da abertura molde que dá forma para os motores, induzindo a resina para dentro dessas aberturas. Essa primeira etapa foi realizada de forma mais grosseira, pois as próximas

etapas de preenchimento do molde são as que definiram a qualidade das estruturas obtidas. O molde, com excesso de resina, é colocado dentro de um dessecador onde é mantido em vácuo (aproximadamente 23mmHg ou 0,03 atm), o qual tem a função de trazer as bolhas para a superfície da resina e, conseqüentemente, forçar a resina para dentro da abertura do molde negativo. Após cinco minutos de vácuo, o molde com o excesso de resina é removido do dessecador e novamente as bolhas existentes são eliminadas, e o excesso de resina é removido do molde utilizando uma lâmina, deixando um filme de resina sob o molde, que novamente é colocado no dessecador e mantido em vácuo por cinco minutos. O processo de remoção das bolhas e a remoção do excesso de resina é repetido por mais uma vez. Após a verificação da inexistência de bolhas de ar na resina o molde de PDMS com a resina foi disposto dentro da câmara de UV por 30 minutos.

4.1.4. Produção de motores de micro agulhas

Com as estruturas do corpo dos motores prontas (dentro do molde) foi realizada a modificação para transformá-los em micromotores capazes de converter energia em movimento. Desta maneira, foi realizado o recobrimento das mesmas com uma camada fina de platina, mas para que essa camada fina de platina não unisse todos os micromotores, foi necessário isolar, com fita plástica, a parte de interesse para o recobrimento (parte de baixo dos micromotores), como representado na Figura 31.

Após a deposição as amostras apresentavam a cor metálica característica da platina, sendo a Figura 31A a parte superior do molde de PDMS, onde a platina foi depositada, e a Figura 31B a parte oposta do molde.

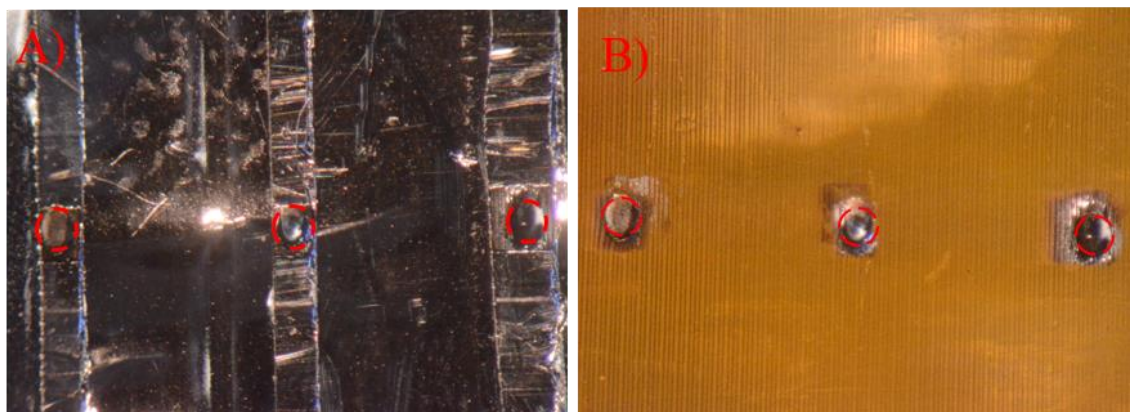


Figura 31 - Molde negativo com as cavidades preenchidas pela resina, após a secagem e deposição da platina, A) temos a visão superior do molde, e B) temos a visão inferior, onde as agulhas são destacadas por círculos vermelhos. **Fonte:** microscopias óticas obtidas pelo autor.

Como podemos observar na Figura 32 o FMA possui ranhuras em sua superfície (parte cônica), essa característica é resultante da resolução apresentada pelo molde positivo, enquanto a base do motor é plana, o que evidência a deposição homogênea da platina.

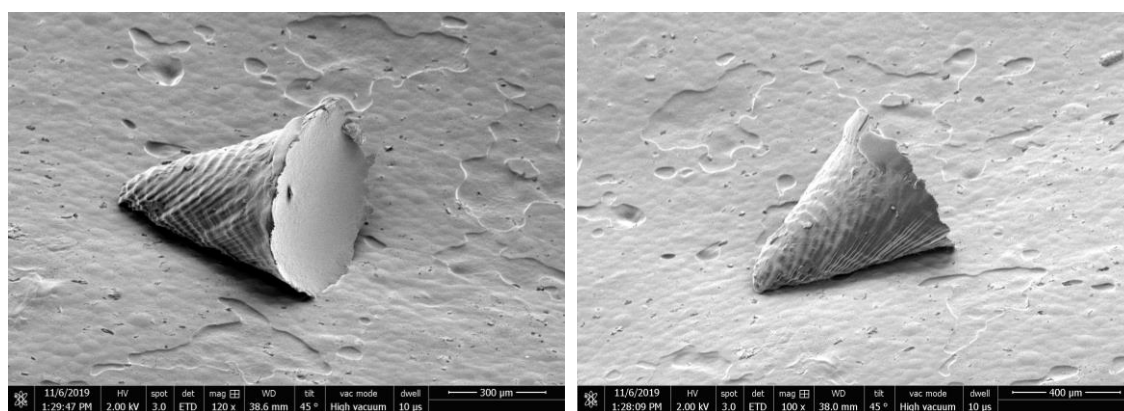


Figura 32 - Foguete de micro agulha 500 um após a deposição de platina. **Fonte:** microscopias eletrônicas obtidas pelo autor.

Com tudo que foi descrito e mostrado nessa subseção (Fabricação dos micro foguetes), foi obtida uma rota para a produção dos motores. Resumindo-os brevemente, temos 1) Impressão, limpeza e tratamento térmico do molde positivo; 2) Cobertura do molde positivo com os precursores do PDMS e cura do material; 3) Confecção das geometrias no molde negativo utilizando resina da impressora 3D, empregando a bomba de vácuo, e cura do material; 4) Proteção do molde de PDMS e deposição de Pt na base dos materiais. O protocolo descrito para produção dos motores está representado na Figura 16.

4.2. Testes de movimento e caracterizações

Os estudos para determinar as concentrações do surfactante e o combustível foram feitos utilizando as FMA de 500 μm e as comparações mencionadas serão sempre tendo esse motor como referência. Inicialmente nós estudamos quantitativamente a quantidade de surfactante a ser utilizada, pois isso tem influência direta no movimento propellido por bolhas (maior quantidade de surfactante estabilizará bolhas menores), assim, foi constatado que o movimento dos motores se torna mais constante conforme a concentração de surfactante aumenta, aumentando a quantidade de bolhas desprendidas na mesma unidade de tempo, reduzindo o tempo que os motores ficam parados, ou em desaceleração, para que a próxima bolha seja formada.

Porém, essa mudança no movimento não é linear para as concentrações de TX100 mais altas utilizadas nesses testes, isso porque, apesar de nas concentrações 0,2% e 0,4% o movimento ficou semelhante, quando fizemos testes com a concentração de 0,8% TX100, observamos que as bolhas formadas pela reação do combustível com o metal acabou criando uma camada de bolhas, ou espuma, na superfície do líquido, qual desacelerava o motor quando ele entrava nesta área, isso pode ser tanto por encontrar maior resistência ao seu movimento, quanto pelas bolhas estarem impedindo que a reação ocorra com a mesma velocidade que antes, como pode ser observado pela diferença no deslocamento no motor da Figura 33.

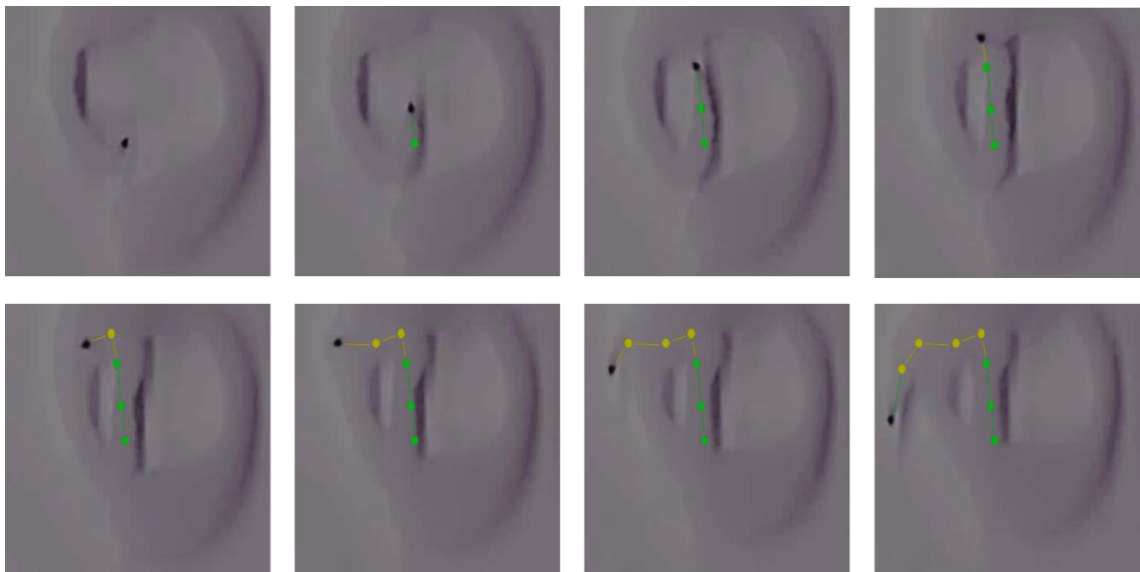


Figura 33 - Progressão com o tempo do movimento de um micro motor agulha 1 mm em solução de 15% H_2O_2 + 0,8%TX100. Cada quadro é um passo de um segundo em relação ao anterior. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

Este fenômeno da formação da espuma também foi observado para a concentração de 0,4%, mas não se apresentava tão prontamente quanto a concentração de 0,8%, demorava para se formarem grandes regiões de bolhas na superfície, já que também produzem bolhas, mas em menor quantidade, sempre considerando que a velocidade de formação das bolhas seja maior que a velocidade de extinção das bolhas já formadas. Os testes com concentrações baixas de surfactante, menores ou iguais a 0,05% TX100, mostraram que o surfactante ainda está em pequena quantidade para causar um efeito significativo na estabilização das bolhas formadas pelos motores, portanto a concentração utilizada foi 0,2%, qual apresentou melhor influência no movimento e não gerou uma espuma que pudesse atrapalhar o movimento do material.

Similar ao estudo quantitativo que buscava a concentração ideal de surfactante, foi realizado o estudo para estabelecer a concentração apropriada de combustível (H_2O_2) na solução para os ensaios. Em termos gerais, em baixa concentração de combustível ($>5\%$ PH), o movimento era bem lento e havia um grande intervalo entre a eclosão de uma bolha e outra, mas isso muda com o aumento na concentração de combustível. Essa mudança era observada, principalmente, pela mudança na frequência de produção de bolhas por tempo, partindo de um ponto onde, inicialmente, era apenas uma bolha a cada poucos segundos e o motor ficava parado por alguns momentos, até um momento, de maior concentração de H_2O_2 , onde havia a formação de diversas bolhas por segundo e o movimento era quase constante; apesar de o motor ter sua velocidade reduzida enquanto uma nova bolha era formada (a única força existente nesse momento era a de arraste, F_d), essa pausa era mínima em concentrações altas de peróxido de hidrogênio, sendo quase zero, não havendo momentos onde os motores se encontravam sem movimento.

Por observarmos um movimento intermediário, nem próximo ao constante como em concentrações maiores ou iguais a 20% e nem tão morosos como em concentrações menores ou iguais a 5%, uma solução de 15% de H_2O_2 pareceu-nos compatível à uma melhor condição de estudo, uma condição onde poderia ser observado o movimento pausado, mas também poderíamos observar o movimento próximo ao constante.

Para fazer a análise mais precisa do movimento dos motores, foi utilizando o programa *NIS-Elements* Nikon, onde o usuário seleciona uma região pelo contraste e o programa acompanha o deslocamento dessa região com o tempo, então o movimento dos motores é registrado e o programa gera, entre outros dados, a velocidade instantânea das seções rastreadas durante todo o tempo selecionado do vídeo. O gráfico resultante dessa análise é muito interessante, porque neles pode-se mostrar como o movimento desse material tem a

característica de um aumento rápido da velocidade instantânea – momento de implosão da bolha - seguida por um período de decréscimo na velocidade do mesmo podendo até cessar o movimento em alguns casos – momento de nucleação e crescimento da bolha.

O Gráfico 1 mostra a velocidade instantânea de um motor em baixa concentração de combustível, mas em torno de 18 minutos de reação, onde podemos observar que existe picos de movimento, consequência do rompimento da bolha, enquanto as outras partes são referentes ao crescimento e desenvolvimento da mesma, assim como pequenas flutuações no líquido e mudanças na região qual o programa reconhecia como sendo a partícula de interesse.

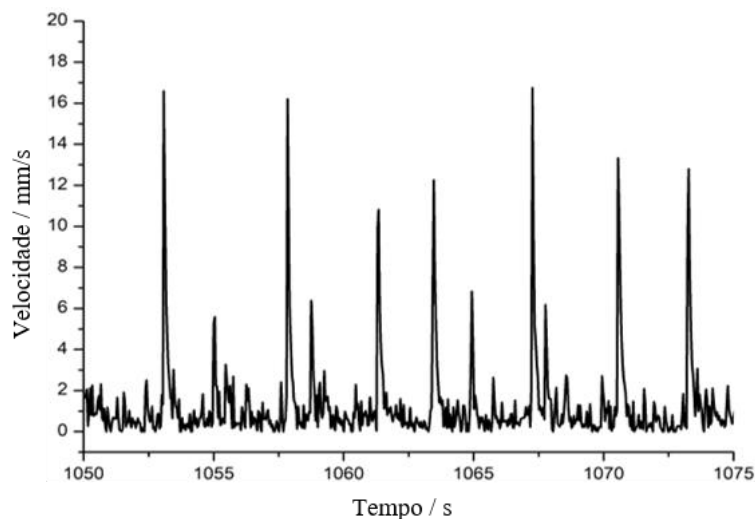


Gráfico 1 - Velocidade instantânea de um micro motor agulha 1 mm em 5% H_2O_2 +0,2% TX100. **Fonte:** dados obtidos pelo autor.

Vale notar, como será discutido posteriormente, que o tempo que os motores ficaram em reação é extremamente importante quando queremos analisar sua velocidade e, partindo desse fato, é válido observarmos o Gráfico 2 abaixo, onde comparamos as velocidades instantâneas de motores representativos, ou seja, os gráficos são apenas de um motor para cada concentração. É interessante notar que parece existir uma convergência na característica do movimento de algumas concentrações a longo prazo, tornando-a semelhante ao movimento de uma amostra de maior concentração de combustível no início de seu movimento. Por exemplo, o gráfico de velocidade instantânea do micro motor em 5% H_2O_2 após 20 minutos de reação parece semelhante em sua característica, não aos valores propriamente observados, ao gráfico de velocidade instantânea da amostra 10% H_2O_2 no início, da mesma forma que a amostra 15% H_2O_2 após 20 minutos parece estar convergindo para a amostra em 20% H_2O_2 no início.

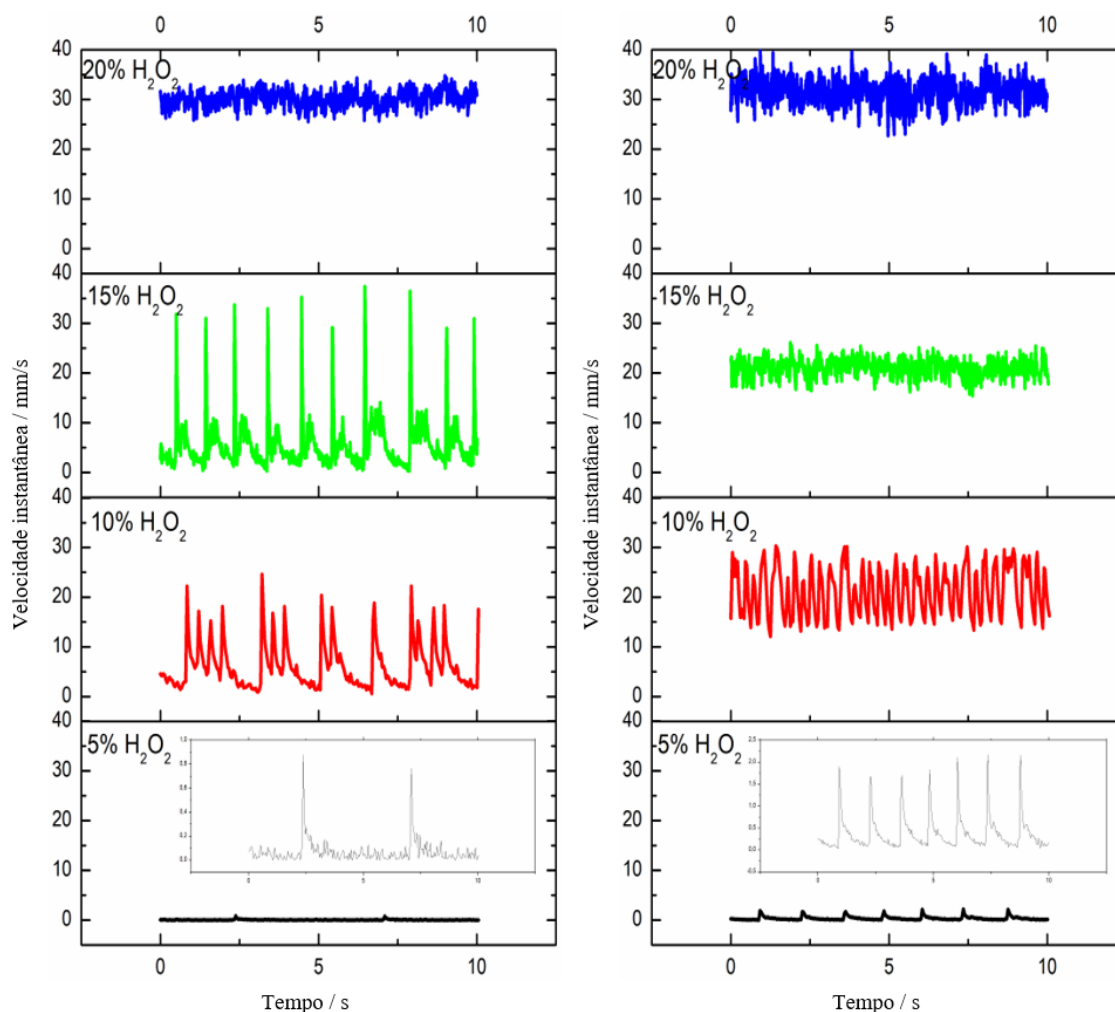


Gráfico 2 - Velocidades instantâneas até o primeiro minuto (esquerda) e cerca de 20 minutos depois (direita) em diferentes concentrações de H_2O_2 mantendo a concentração de surfactante constante. **Fonte:** dados obtidos pelo autor.

Devido ao fenômeno do aumento de velocidade com o tempo ter sido observado em todos os motores, independente da concentração de PH, optamos por apresentar esse fato aqui, logo após a demonstração do movimento. Em resumo, inicialmente, o motor apresenta uma velocidade inferior a velocidade que apresenta após alguns minutos de reação, entretanto, isso não é contínuo para toda vida útil do motor, pois a velocidade do motor é reduzida após algumas horas, chegando a zero, o que pode ser justificado pelo consumo de todo combustível associado à degradação natural do mesmo. Não obstante ao aumento de velocidade estar presente nos experimentos, o mesmo não foi melhor examinado por não coincidir com o propósito do trabalho, mas foram criadas hipóteses que serão discutidas abaixo.

Um parâmetro importante que mostra essa mudança de movimento do motor durante o tempo, é a frequência de geração de bolhas, ou seja, quantas bolhas o motor produz em

determinado período de tempo, essa unidade já foi bastante utilizada para a categoria de motores, os propelidos por bolhas. Diferente das unidades utilizadas atualmente (cm.s^{-1} , mm.s^{-1} e $\text{tamanho do motor.s}^{-1}$, por exemplo), a unidade de frequência de bolhas foi caindo em desuso devido à impossibilidade de compararem resultados de diferentes trabalhos, porque isso tem dependência de diversos fatores externos e não é de fácil associação com uma aplicação ou mesmo a comparação entre os diferentes motores. Porém, visando demonstrar o aumento da velocidade dos motores, que é diretamente relacionado com a quantidade de bolhas produzidas, apresentamos o Gráfico 3 que contempla a progressão da frequência de bolhas para a concentração de combustível de 5% e 10% e mesma concentração de surfactante.

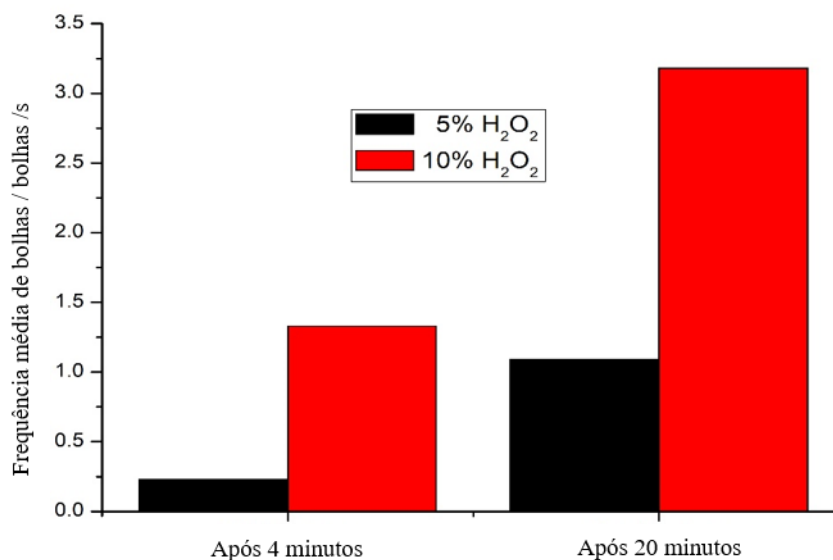


Gráfico 3 - Número de bolhas produzidas por segundo em duas condições de H₂O₂, mantendo a concentração de TX100, e diferentes tempos de reação dos motores no meio. **Fonte:** dados obtidos pelo autor.

4.2.1. Hipóteses para o aumento de velocidade conforme o tempo de reação

4.2.1.1. Tensão superficial do líquido

A primeira hipótese considerada foi a de interferência do surfactante e do combustível na tensão superficial da água. Apesar de ser uma mudança sutil, ainda foi considerada importante, isso porque o motor se locomove pela superfície do líquido, portanto a tensão superficial do mesmo implica em uma resistência ao seu movimento.⁷⁰

Um líquido com maior tensão superficial, implicaria em um líquido com mais resistência, logo a tensão superficial do líquido deveria ir sendo reduzida conforme o andamento do experimento, e isso seria o facilitador de um movimento mais constante dos motores. Entretanto, considerando que o líquido seja homogêneo, não havendo mais adição de reagentes ou componentes durante o experimento, apenas utilizando o que já estava no recipiente, não poderia haver interferência dos compostos (PH e TX100) na água, então o que poderia interferir na tensão superficial do meio, poderia ser a degradação e consumo do PH no meio, a mudança na concentração do mesmo de acordo com o tempo.

4.2.1.2. Ativação da platina

Após descartar a hipótese anterior, devido à aparente minuciosidade do efeito na tensão superficial pela mudança na concentração do H_2O_2 , foi necessária uma nova hipótese, desta vez com a abordagem não voltada para o meio, mas sim para o motor em si. Consideramos que quanto mais tempo em contato com o H_2O_2 , mais ativa poderia ficar a platina, dando ao peróxido de hidrogênio o papel de “limpar” a superfície da platina por exemplo. Analisamos essa hipótese utilizando seis motores, dois para cada um dos três testes propostos para o teste. O ensaio consistiu em colocar todos os motores em um mesmo eppendorf contendo a solução estoque de PH (30% v:v) e deixá-los imersos por 10 minutos e, após esse tempo, dois deles foram retirados e colocados na solução padrão (motores A), dois deles foram secos por com papel e ficaram 10 minutos em repouso sob uma placa de vidro limpa (motores B), enquanto os dois últimos ainda permaneceram na solução, totalizando 30 minutos de submersão, e depois foram testados (motores C).

O esperado, segundo essa hipótese, é de que os motores C iriam se mover mais rapidamente que os motores A, enquanto os motores B teriam um movimento um pouco menor, senão igual, aos motores A, dependendo do quão rápido a platina sofreria essa desativação. Contudo, o que observamos foi contrário ao esperado, onde os motores C se moveram pouco quando comparado com os outros dois motores, que apresentaram um movimento próximo entre eles e, provavelmente, pouco mais pausadamente que os utilizados nos outros testes. Concluímos que essa hipótese provavelmente é inválida e foi desconsiderada, apesar da pequena amostragem.

4.2.1.3. Oxigênio solubilizado no líquido

Pelo aparente infortúnio da ideia anterior, essa nova hipótese tem como inspiração a primeira hipótese, mas por uma outra abordagem, enquanto a primeira se baseia na mudança da tensão superficial causada por seus componentes e a mudança de concentração deles, desta vez focamos na própria geração de gases, tanto pela degradação natural do peróxido de hidrogênio, como por sua degradação pela platina, ambos geradores de oxigênio, que parte, ficava dissolvido no meio. Sabe-se que quanto mais gás dissolvido no líquido, mais fácil será sua nucleação, a formação de bolhas e consequente eliminação⁷¹. Esse fato implica, que com o passar do tempo, independente de uma “ativação” da platina (como foi sugerido pela hipótese anterior), o motor teria maior facilidade em gerar, ou nuclear, uma bolha em sua superfície, onde a consequência desse aumento na produção de bolhas, resultaria em um maior movimento, como observado pelo Gráfico 3 já apresentado.

Essa hipótese pode ser apenas testada de forma simplista, porque não tínhamos a disposição um equipamento qual fosse capaz de medir oxigênio dissolvido no meio ou mesmo um cilindro de oxigênio comprimido para fazer o teste com excesso do gás dissolvido por exemplo. Entretanto, realizamos o teste de purgar parte, não sabemos exatamente quanto, do oxigênio dissolvido através da borbulha de nitrogênio na água destilada que seria usada para fazer a solução padrão, o gás foi borbulhado por cerca de quinze minutos. Foi verificado nas duas amostras realizadas nessa condição que os motores não tinham movimento praticamente, sendo assim, o movimento foi assumido como muito mais lento que o padrão para esse tempo de reação, portanto esta última hipótese foi a mais consistente que formulamos, mas ainda é necessário explorá-la de forma adequada e quantitativa a fim de refutá-la ou não categoricamente.

4.2.1.4. Mudança no movimento do fluido

O recente trabalho do grupo do professor Joseph Wang na área de simulação e mecânica dos fluidos, inspirou o surgimento de um auxílio matemático para a questão prática. Assim como o artigo publicado por eles recentemente, foi proposto que se utilizássemos partículas para rastrear o comportamento do fluido de acordo com o tempo,

isso iria possibilitar um maior conhecimento da interação entre o fluido e o motor, permitindo um maior conhecimento de como o movimento iria se desenvolvendo ou se o fluido se movia da mesma forma. Utilizando partículas de rastreamento (micropartículas de poliestireno), vídeos foram gravados, compilados juntos aos seus respectivos dados de rastreamento e enviados para que o professor Dr. Amir Nourhani, responsável pela modelagem matemática, pudesse fazer as simulações do movimento do fluido e, partindo delas, sugerirmos uma nova hipótese ou reforçaremos alguma das que já foram descritas.⁷²

Para fins comparativos, os dados de velocidade dos motores foram condensados no Gráfico 4 a seguir, mostrando a tendência do movimento dos micro motores nas concentrações de 5% e 10% de PH no decorrer do tempo. Cada curva deste gráfico contou com uma amostragem de cinco FMA de 1 mm diferentes, o que melhor representa o movimento real dos motores. Como comentado anteriormente, esse gráfico não pode ser estendido às concentrações maiores por limitações do equipamento disponível para a captura dos vídeos, logo, o movimento deles se apresenta muito discrepante dos reais (movimento mais próximo do gráfico abaixo).

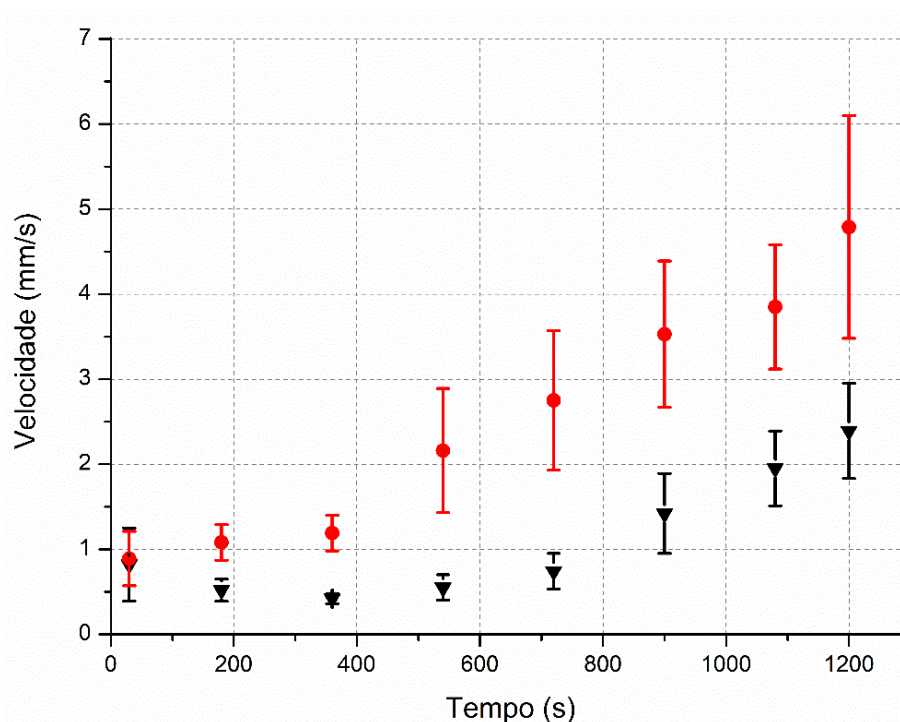


Gráfico 4 - Média da velocidade instantânea de cinco micro motores agulhas em solução de 0,2% TX100 com 5% H₂O₂ (preto) e 10% H₂O₂ (vermelho) durante 20 minutos de experimento. **Fonte:** dados obtidos pelo autor.

4.3. Testes de decolagem ao movimento

Como uma das propostas deste trabalho, foi estudada a proteção dos motores utilizando polímeros biocompatíveis. A proteção da platina feita pelos polímeros tem como intenção ser uma modificação simples do motor, demonstrando que é possível controlar quando a ação do mesmo se iniciará, seja esse controle temporal ou ambiental. Estes ensaios foram focados em observar como os motores iriam se comportar em uma situação de submersão, visando o movimento posterior à dissolução (total ou parcial) da proteção polimérica. Utilizando-se de diferentes polímeros, pode-se focar ou regular o material para agir na situação de interesse, ou seja, uma aplicação mais voltada para restringir o movimento do material até que ele atinja determinado local, ou um determinado pH por exemplo mesmo não tendo seu movimento voltado para uma determinada acidez do meio, ou mesmo não reagir imediatamente com o contato da solução, mas tendo uma reação retardada, podendo ter sua ação distribuída em um intervalo de tempo diferenciada.

Os polímeros utilizados inicialmente foram L100 (poli(ácido metacrílico-co-metil metacrilato) 1:1) e S100 (poli(ácido metacrílico-co-metil metacrilato) 1:2), sendo eles solúveis em água, porém esses polímeros comerciais são mais voltados para aplicações com sensibilidade à acidez do meio. O S100 é um polímero feito para se dissolver em $\text{pH} > 6,0$, então, apesar de termos feito os testes com a solução padrão, e estarmos utilizando um pH próximo ao de sua dissolução, ainda foi necessário cerca de meia hora até que os filmes feitos com ele fossem dissolvidos. Já para o L100, que foi desenvolvido para dissolver em $\text{pH} > 7,0$, um pouco mais alto que o pH em que estávamos trabalhando, não foi visível sua dissolução dentro de um período de 12 horas submerso, onde o experimento foi interrompido por ainda não surgir nenhum ponto de reação entre a solução e o motor.

Portanto, o L100 foi desconsiderado para os experimentos de decolagem propostos, mas poderia ser revisto no caso de uma aplicação mais voltada para o ambiente químico básico ou levemente básico, como o pH fisiológico por exemplo, enquanto o S100 foi considerado como pouco reativo, mas qual poderia ser aplicado quando fosse necessária uma cinética gradativa durante um longo tempo. Porém, eles foram dissolvidos com rapidamente quando foi gradualmente gotejada uma solução de NaOH no meio qual estavam submersos, denotando que são muito estáveis no pH de trabalho.

Contudo, esses dois polímeros, por reagirem tão vagarosamente, nos auxiliou a ver que o processo de recobrimento não estava sendo adequado e deveria ser melhorado. O problema observado era que a reação estava começando de forma desigual, ou seja, havia o surgimento de bolhas somente em pequenas partes da platina, mesmo o polímero não tendo se dissolvido por inteiro, indicando uma dissolução não homogênea, onde a platina encontrava o solvente antes do período que esperávamos e dava início a degradação do PH muito antes da dissolução total da camada protetora. Esse problema não era possível observar para os polímeros que eram dissolvidos mais rapidamente, porque eles mesmos já dissolviam rapidamente, então não conseguíamos afirmar que o problema era o recobrimento e não a rápida dissolução do mesmo, então o processo de recobrimento mostrou precisar de aperfeiçoamento.

Apesar do problema de recobrimento com polímero ter sido minimizado com a otimização do processo de proteção da Pt (Figura 20), ainda existia o problema de, ao decolar, o motor era virado de cabeça para baixo (Figura 34), isso porque, por estar imerso com sua base em contato com o fundo do recipiente e ter a formação de bolhas, o líquido exerce uma força de empuxo na bolha que era suficiente para arrastar o motor pelo fluido. Este problema não pode ser resolvido utilizando a geometria de micro agulha, porém, serviu-nos como guia e nos atentou sobre a possível inaplicabilidade desse exato sistema em algumas situações, como o caso de uma micro agulha desenvolvida para penetração de um tecido ou como fator que pode impedir a funcionalidade do material (por não permitir que ele se mova corretamente), problemas que poderiam ser enfrentados pelo material em concentrações baixas de combustível, pois, em concentrações altas, a bolha não reside tanto tempo na base do motor, não tendo tempo suficiente para arrastá-lo para a superfície por exemplo.



Figura 34 - Imagens sucessivas do teste de decolagem de um dos foguetes de micro agulha representando como ocorria o processo de decolagem da maioria das amostras. **Fonte:** material fotografado pelo autor.

Apesar dessa inconveniência, o foco do projeto era mostrar que é possível proteger a platina para controlar o momento em que a reação se iniciaria, então, com esse intuito, o experimento deste tópico passou a ser do momento da adição da solução à placa de Petri contendo os motores com os polímeros, até o momento onde eles se desprendiam e iam para a superfície da solução, desconsiderando o que ocorre após, sendo utilizado, deste experimento, somente o tempo que decorreu até a decolagem do motor.

Os polímeros utilizados para os testes de decolagem, além dos dois já citados, foram o PVP (polivinilpirrolidona), PLGA (poli ácido láctico-co-glicólico), *Pullulan* e CMC (carboximetilcelulose), todos eles em concentração 10% massa:massa. O tempo médio para dissolução de cada um dos polímeros, incluindo o L100 e o S100, são sumarizados na Tabela 4, onde podemos observar o controle da desproteção da platina para a decolagem, em um período entre alguns segundos para algumas horas ou até mesmo dia.

Tabela 3 - Tempo médio necessário para que cada polímero seja dissolvido para que o motor seja liberado do fundo da placa de Petri.

Polímero	Tempo para dissolução
L100	> 12 h
PLGA	> 1 h
S100	30 min
Pullulan	90 s
CMC	50 s
PVP	40 s

Fonte: Dados obtidos pelo autor.

Com esse experimento de decolagem, nos permitiu mostrar como é possível proteger os motores com diferentes polímeros e metodologias simples, de forma que tal procedimento se torna facilmente aplicável a outros materiais, quais podem compor os motores, sejam eles os polímeros ou mesmo a resina de impressão que compõe os materiais criados para esse projeto por exemplo. De forma resumida, apenas com a mudança do polímero de proteção, pode-se alterar se o motor terá ou não atividade em determinadas regiões com diferentes pHs, aperfeiçoando sua atividade, sua aplicação e sua eficiência; quanto melhor ou mais específico for a proteção para a situação desejada, melhor o material irá responder à situação alvo.

4.4. Influência da geometria no movimento

Como explicitado na sessão de introdução desse trabalho, quando discutimos brevemente o tópico de mecânica dos fluídos e a correlação dessa temática com o trabalho atual, mencionamos alguns parâmetros importantes para o movimento dos motores, como o número de Reynolds, coeficiente de arraste e força de arraste, nesta sessão iremos então abordar esses conceitos previamente discutidos, mas voltados para os motores desenvolvidos no projeto e como algumas pequenas mudanças modificam sua eficiência no meio, onde, o aproveitamento do movimento é algo de grande importância.

Como mostrado na Tabela 1, em geral assume-se que os motores estariam com uma grandeza de $Re \sim 10^{-4}$ pelo seu tamanho nano e micro, porém, pela observação simples da Equação 2 do número de Reynolds e pelo contexto exibido posteriormente sobre a história dos motores, vemos que isso pode facilmente estar equivocado. Para o caso de escolhermos uma velocidade aleatória e possível para motores de diferentes tamanhos ($50 \mu m/s$ por exemplo), e, utilizando essa velocidade como padrão para o fluxo, variamos o tamanho do material entre os mais comuns na literatura para os motores ($10^2 nm < L < 10^0 cm$), já pode-se observar que o número de Reynolds oscila entre 10^{-6} e 10^{-1} , o que são ordens de grandeza muito diferentes das usualmente assumidas, por tanto se faz necessário análises mais completas dos motores para podermos estipular como se comportarão no meio ou como será sua eficiência de movimento. Para tanto, aqui faremos breves análises sobre esses parâmetros mais acurados.

Inicialmente, temos que definir o número de Reynolds para cada um dos motores explorados pelo projeto, utilizando a Equação 4 e a adaptação proposta por Li *et al.*¹⁹ para obtermos o primeiro parâmetro a ser analisado, o coeficiente de arraste, a **Tabela 4** resume esses valores. Como podemos observar, os motores em geral apresentam diferentes coeficientes de arraste, onde a FMA 1 mm tem o $C_d = 4,51$ e o 2D tem $C_d = 183,44$, observando somente essas duas geometrias poderíamos deduzir que a FMA 1 mm se locomoveria com mais facilidade no meio quando comparada à estrutura que chamamos de 2D.

Porém, quando comparamos esses valores às outras estruturas, esse valor parece não se comportar como esperado, pois, de acordo com esses cálculos, a FMA 300 μm teria uma dificuldade de movimento cerca de quatro vezes maior do que o foguete tridente por exemplo, o que parece fugir das nossas expectativas. Entretanto, podemos buscar um parâmetro mais específico e melhor relacionado ao material, como quando nós optamos por utilizar C_d ao invés

de somente o Re . O novo parâmetro encontrado foi a força de arraste (F_d), ela é força que se opõe ao movimento, é uma força de atrito gerada pelo movimento de um corpo em um fluido.

Tabela 4 - Relação entre cada uma das geometrias utilizadas com seu tamanho e o número de Reynolds e o coeficiente de arraste calculados.

Forma	Tamanho / μm	Número de Reynolds	C_d
Micro agulha 1 mm	600	1,20	4,51
Micro agulha 800 μm	600	1,20	5,83
Micro agulha 500 μm	600	1,20	10,94
Micro agulha 300 μm	600	1,20	23,56
Foguete pirâmide	2000	3,99	31,48
Tridente	600	1,20	5,83
2D	2000	3,99	183,44

Fonte: Dados obtidos pelo autor.

O interessante de utilizarmos a força ao invés de apenas o coeficiente de arraste, é que a força é melhor relacionada com a geometria e características das estruturas, e adquiri um valor muito mais real do que apenas uma estimativa genérica, como as duas anteriores mostraram (Re e C_d). Por tanto, utilizando a Equação 3 bem estabelecida na mecânica dos fluidos, retirada do *Fluid Mechanics 7ed* de White,¹⁶ foram feitos novos cálculos utilizando os valores da Tabela 4, mas para a formulação da força é necessário também determinar a variável A , valor referente à área projetada do material, como explicada ao final da seção de metodologia, que difere de estrutura para estrutura, mesmo as agulhas, com mesma geometria, têm A diferentes, como mostramos na Tabela 5, onde estão discriminados os valores das variáveis de cada uma das estruturas e também a força de arraste calculada para suas estruturas.

Tabela 5 - Relação entre cada uma das geometrias utilizadas com sua área projetada e a força de arraste calculadas.

Forma do Foguete	A / m²	F_d / mN
Micro agulha 1 mm	$7,85 \cdot 10^{-7}$	7,07
Micro agulha 800 µm	$5,03 \cdot 10^{-7}$	5,85
Micro agulha 500 µm	$1,96 \cdot 10^{-7}$	4,29
Micro agulha 300 µm	$7,07 \cdot 10^{-8}$	3,32
Pirâmide	$1,26 \cdot 10^{-7}$	7,90
Tridente	$5,89 \cdot 10^{-7}$	6,85
2D	$2,00 \cdot 10^{-7}$	73,42

Fonte: Dados obtidos pelo autor.

Agora, com informações mais acuradas acerca de cada uma das estruturas e como elas transpassam pelo meio, podemos afirmar de forma mais precisa sobre seu movimento e, classificando-as em ordem crescente de F_d , temos a FMA 300 µm, FMA 500 µm, FMA 800 µm, tridente, FMA 1 mm, Foguete Pirâmide e 2D. Esse resultado nos mostra, por exemplo, que apesar de o tridente ter apresentado uma velocidade superior, ele não é o que apresenta melhor aproveitamento do seu movimento, o que é uma característica importante quando consideramos alguns sistemas que buscam a menor quantidade de combustível para funcionarem ou ampliaremos a gama de combustíveis possíveis de serem utilizados, usando alguns que estão em menor quantidade no meio. Para além, temos também que, por serem ditas agulhas, essa força de arraste é o que irá “segurá-las”, irá impedi-las de perfurarem algum tecido, o que pode desfavorecer o trabalho de entrega de fármacos por exemplo.¹⁵

Portanto, baseado nos resultados da Tabela 5, pode ser feito um melhor planejamento para se produzirem motores que sejam mais condizentes com a necessidade tanto química, quanto hidrodinâmica, podendo por vezes abrir mão de uma geometria mais hidrodinâmica, que terá menor F_d , para optar por uma maior capacidade de carregamento de um fármaco ou com maior superfície de contato por exemplo, mas dependerá diretamente da aplicação do motor.

5. CONCLUSÃO

A análise teórica e a obtenção dos micromotores foram os principais conceitos estudados no presente trabalho. Assim, os resultados demonstraram que a geometria dos micromotores, piramidal, tridente, 2D e cônica, exercem papel fundamental no tipo de movimento e na velocidade dos micromotores em solução de peróxido de hidrogênio. Considerando os dados para as geometrias selecionadas, podemos declarar que os motores cônicos tiveram um menor valor para a força de arraste, classificando essa geometria como a que aproveita melhor, de forma eficiente, o combustível no meio, visto que são os que possuem menor resistência do meio para seu movimento. Entretanto, caso o foco seja um motor de maior área superficial ou exista combustível em abundância no meio por exemplo, o fator geométrico (ou eficiência de movimento) pode não ser o fator predominante na escolha da forma que do motor. Em suma, os motores cônicos, devido aos bons resultados de movimento e velocidade, foram os mais estudados, em especial o que possuía 1 mm de base, que apresentou uma velocidade média, após 20 minutos de reação, de $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$ e 5 mm.s^{-1} para as concentrações de 5% e 10% de peróxido de hidrogênio, respectivamente.

Os micromotores apresentaram uma velocidade crescente, com o aumento do tempo de reação e, por isso, foram propostas diferentes hipóteses para explicar o fenômeno (tensão superficial do líquido, ativação da platina e saturação do gás no meio). Até o momento, os resultados preliminares apontam para que a justificativa desse fenômeno seja a quantidade de gás oxigênio dissolvido no meio, mas ainda são necessários experimentos que permitam quantificar tal efeito.

Desta maneira, mostramos uma forma de análise quantitativa dos micromotores acerca da sua geometria e sua influência no movimento. Adicionalmente a isso, foi desenvolvida uma rota de produção que é aplicável à micromotores de diferentes geometrias e tamanhos, dependendo principalmente da resolução da impressora 3D utilizada, que permite a fácil manipulação e aceita uma variada gama de materiais para a confecção dos micromotores, viabilizando uma maior sinergia no sistema, ou mesmo um maior controle dos materiais utilizados.

6. Perspectivas

Partindo dos resultados apresentados aqui, as propostas futuras para o projeto se resumem à três principais pontos: aprimorar a relação da teoria com o experimental, testar hipóteses e ampliar aplicação da metodologia proposta.

Sobre a relação entre a parte teórica e parte experimental, ainda necessitamos testar as equações aqui mostradas para outras geometrias, visando testar os conceitos apresentados, além de promover a confecção de motores com geometrias baseadas nas equações. Provando que, além do tratamento teórico para interpretação do comportamento dos motores, ainda podemos usá-lo para guiar o desenvolvimento de novos motores.

Como discutido na seção de resultados “teste de movimento e caracterização”, ficou em aberto o real motivo pelo qual os motores apresentam uma velocidade crescente em reação ao tempo, portanto ainda precisam ser realizados experimentos que comprovem, ou ao menos apontem, para a compreender melhor esse fenômeno.

Por último, como foi proposto no trabalho uma metodologia de fabricação de motores através de moldes, podemos utilizar essa metodologia, para aplicá-la em outros materiais, ao invés de fazermos os motores com a resina da impressora, utilizar diferentes materiais, mais focados na aplicação dos mesmos, e compararmos os resultados.

REFERÊNCIAS

1. Estadão. Ficção científica e inovação moldam o futuro da tecnologia. *Exame*. (2017).
2. Piassi, L. P. & Pietrocola, M. De olho no futuro: Ficção científica para debater questões sociopolíticas de ciência e tecnologia em sala de aula. *Ciência & Ensino* **1**, (2007).
3. Castro, C., Romão, F., Rocque, L. R. de La & Vargas, E. P. Percepções de professores de ensino médio sobre o uso educacional do cinema. *Rev. Ciências Ideias* **11**, (2020).
4. Lucas, G. *Star Wars IV: A New Hope*. (Twentieth Century Fox, 1977).
5. Russo, J. & Anthony, R. *Avengers: Infinity War*. (United States: Walt Disney Studios Motion Pictures, 2018).
6. Janasek, D., Franzke, J. & Manz, A. Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems. *Nature* **442**, 374–380 (2006).
7. Achinas, S., Heins, J.-I., Krooneman, J. & Euverink, G. J. W. Miniaturization and 3D Printing of Bioreactors: A Technological Mini Review. *Micromachines* **11**, 853 (2020).
8. Purcell, E. M. Life at low Reynolds number. *Am. J. Phys.* **45**, 3–11 (1977).
9. Feynman, R. P. There is plenty of room at the bottom. *Eng. Sci.* **23**, 22–36 (1960).
10. Kornei, K. The Beginning of Nanotechnology at the 1959 APS Meeting. *Am. Phys. Soc. News* **25**, (2016).
11. ‘Plenty of room’ revisited. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 781 (2009).
12. Pang, H., Cao, X., Zhu, L. & Zheng, M. *Synthesis of Functional Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage*. (Springer, 2020).
13. Ismagilov, R. F., Schwartz, A., Ned, B. & Whitesides, G. M. Autonomous Movement and Self-Assembly. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 652–654 (2002).
14. Wang, J. *Nanomachines: Fundamentals and Applications*. (Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013).
15. Xu, X., Huo, Z., Guo, J., Liu, H., Qi, X. & Wu, Z. Micromotor-derived composites for biomedicine delivery and other related purposes. *Bio-Design Manuf.* **3**, 133–147 (2020).
16. White, F. M. *Fluid Mechanics 7th*. (McGraw Hill, 2011).
17. Jackson, D. & Launder, B. Osborne Reynolds and the Publication of His Papers on Turbulent Flow. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **39**, 19–35 (2007).
18. The Editors of Encyclopaedia Britannica. Osborne Reynolds. *Encyclopædia Britannica, inc.* <https://www.britannica.com/biography/Osborne-Reynolds> (2020).
19. Li, L., Wang, J., Li, T., Song, W. & Zhang, G. A unified model of drag force for bubble-propelled catalytic micro/nano-motors with different geometries in low Reynolds number flows. *J. Appl. Phys.* **117**, 104308 (2015).

20. Yamamoto, D. & Shioi, A. Self-Propelled Nano/Micromotors with a Chemical Reaction: Underlying Physics and Strategies of Motion Control. *KONA Powder Part. J.* **32**, 2–22 (2015).
21. Heisler, H. Vehicle body aerodynamics. in *Advanced Vehicle Technology* (ed. Heisler, H. B. T.-A. V. T. (Second E.) 584–634 (Butterworth-Heinemann, 2002).
22. Wang, Z., Chi, Q., Bai, T., Wang, Q. & Liu, L. A Dynamic Model of Drag Force for Catalytic Micromotors Based on Navier–Stokes Equations. *Micromachines* **9**, 459 (2018).
23. Paxton, W. F., Kistler, K. C., Olmeda, C. C., Sen, A., St. Angelo, S. K., Cao, Y., Mallouk, T. E., Lammert, P. E. & Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13424–13431 (2004).
24. Vicario, J., Eelkema, R., Browne, W. R., Meetsma, A., La Crois, R. M. & Feringa, B. L. Catalytic molecular motors: fuelling autonomous movement by a surface bound synthetic manganese catalase. *Chem. Commun.* 3936–3938 (2005).
25. Kline, T. R., Iwata, J., Lammert, P., Velegol, D., Mallouk, T. & Sen, A. The Design and Control of Catalytic Motors: Manipulating Colloids and Fluids with Self-Generated Forces. *MRS Proc.* **944**, 905–944 (2006).
26. Chang, S. T., Paunov, V. N., Petsev, D. N. & Velev, O. D. Remotely powered self-propelling particles and micropumps based on miniature diodes. *Nat. Mater.* **6**, 235–240 (2007).
27. Hong, Y., Blackman, N. M. K., Kopp, N. D., Sen, A. & Velegol, D. Chemotaxis of Nonbiological Colloidal Rods. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 178103 (2007).
28. Howse, J. R., Jones, R. A., Ryan, A. J., Gough, T., Vafabakhsh, R. & Golestanian, R. Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 48102 (2007).
29. Al-Mawlawi, D., Liu, C. Z. & Moskovits, M. Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates. *J. Mater. Res.* **9**, 1014–1018 (1994).
30. Martin, B. R., Dermody, D. J., Reiss, B. D., Fang, M., Lyon, L. A., Natan, M. J. & Mallouk, T. E. Orthogonal Self-Assembly on Colloidal Gold-Platinum Nanorods. *Adv. Mater.* **11**, 1021–1025 (1999).
31. Golestanian, R., Liverpool, T. B. & Ajdari, A. Propulsion of a Molecular Machine by Asymmetric Distribution of Reaction Products. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 220801 (2005).
32. Mei, Y., Huang, G., Solovev, A. A., Ureña, E. B., Mönch, I., Ding, F., Reindl, T., Fu, R. K. Y., Chu, P. K. & Schmidt, O. G. Versatile Approach for Integrative and Functionalized Tubes by Strain Engineering of Nanomembranes on Polymers. *Adv. Mater.* **20**, 4085–4090 (2008).
33. Fernández-Medina, M., Ramos-Docampo, M. A., Hovorka, O., Salgueiriño, V. & Städler, B. Recent Advances in Nano- and Micromotors. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1908283 (2020).
34. Li, Q., Hu, E., Yu, K., Xie, R., Lu, B., Bao, R., Zhao, T., Dai, F. & Lan, G. Self-Propelling Janus Particles for Hemostasis in Perforating and Irregular Wounds with Massive Hemorrhage. *Adv. Funct. Mater.* **n/a**, 2004153 (2020).

35. Zhan, Z., Wei, F., Zheng, J., Yin, C., Yang, W., Yao, L., Tang, S. & Liu, D. Visible light driven recyclable micromotors for “on-the-fly” water remediation. *Mater. Lett.* **258**, 126825 (2020).
36. Picraux, S. T. Nanotechnology. *Encyclopædia Britannica, inc.* <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology> (2020).
37. Gao, W., Pei, A. & Wang, J. Water-driven micromotors. *ACS Nano* **6**, 8432–8438 (2012).
38. Gao, W., Sattayasamitsathit, S., Orozco, J. & Wang, J. Highly Efficient Catalytic Microengines: Template Electrosynthesis of Polyaniline/Platinum Microtubes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11862–11864 (2011).
39. Zhang, L., Abbott, J. J., Dong, L., Kratochvil, B. E., Bell, D. & Nelson, B. J. Artificial bacterial flagella: Fabrication and magnetic control. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 64107 (2009).
40. Paxton, W. F., Baker, P. T., Kline, T. R., Wang, Y., Mallouk, T. E. & Sen, A. Catalytically Induced Electrokinetics for Motors and Micropumps. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14881–14888 (2006).
41. Li, M., Zhang, H., Liu, M. & Dong, B. Motion-based glucose sensing based on a fish-like enzymeless motor. *J. Mater. Chem. C* **5**, 4400–4407 (2017).
42. Yu, F., Hu, Q., Dong, L., Cui, X., Chen, T., Xin, H., Liu, M., Xue, C., Song, X., Ai, F., Li, T. & Wang, X. 3D printed self-driven thumb-sized motors for in-situ underwater pollutant remediation. *Sci. Rep.* **7**, 41169 (2017).
43. Wilson, D. A., Nolte, R. J. M. & van Hest, J. C. M. Autonomous movement of platinum-loaded stomatocytes. *Nat. Chem.* **4**, 268–274 (2012).
44. Malachowski, K., Breger, J., Kwag, H. R., Wang, M. O., Fisher, J. P., Selaru, F. M. & Gracias, D. H. Stimuli-responsive theragrippers for chemomechanical controlled release. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53**, 8045–8049 (2014).
45. Zhang, F., Mundaca-Urbe, R., Gong, H., de Ávila, B. E.-F., Beltrán-Gastélum, M., Karshalev, E., Nourhani, A., Tong, Y., Nguyen, B., Gallot, M., Zhang, Y., Zhang, L. & Wang, J. A Macrophage–Magnesium Hybrid Biomotor: Fabrication and Characterization. *Adv. Mater.* **31**, 1901828 (2019).
46. Sun, M., Liu, Q., Fan, X., Wang, Y., Chen, W., Tian, C., Sun, L. & Xie, H. Autonomous Biohybrid Urchin-Like Microperforator for Intracellular Payload Delivery. *Small* **16**, 1906701 (2020).
47. Xiao, Z., Duan, D., Xu, P., Cio, J., Zhang, H. & Wang, W. Synergistic Speed Enhancement of an Electric-Photochemical Hybrid Micromotor by Tilt Rectification. *ACS Nano* **14**, 8658–8667 (2020).
48. Valdez-Garduño, M., Leal-Estrada, M., Oliiveros-Mata, E. S., Sandoval-Bojorquez, D. I., Soto, F., Wang, J. & Garcia-Gardilla, V. Density Asymmetry Driven Propulsion of Ultrasound-Powered Janus Micromotors. *Adv. Funct. Mater.* **n/a**, 2004043 (2020).
49. Xu, H., Medina-Sánchez, M., Maitz, M. F., Werner, C. & Schmidt, O. G. Sperm Micromotors for Cargo Delivery through Flowing Blood. *ACS Nano* **14**, 2982–2993 (2020).

50. Tu, Y., Peng, F. & Wilson, D. A. Motion Manipulation of Micro- and Nanomotors. *Adv. Mater.* **29**, 1701970 (2017).
51. Dong, R., Zhang, Q., Gao, W., Pei, A. & Ren, B. Highly efficient light-driven TiO₂-Au Janus Micromotors. *ACS Nano* **10**, 839–844 (2016).
52. Yoshizumi, Y., Honegger, T., Berton, K., Suzuki, H. & Peyrade, D. Trajectory Control of Self-Propelled Micromotors Using AC Electrokinetics. *Small* **11**, 5630–5635 (2015).
53. Ghost, A. & Fischer, P. Controlled propulsion of artificial magnetic nanostructured propellers. *Nano Lett.* **9**, 2243–2245 (2009).
54. Garcia-Gradilla, V., Sattayasamitsathit, S., Soto, F., Kuralay, F., Yardimi, C., Wiitala, D., Galarnyk, M. & Wang, J. Ultrasound-Propelled Nanoporous Gold Wire for Efficient Drug Loading and Release. *Small* **10**, 4154–4159 (2014).
55. Dong, Y., Liu, M., Zhang, H. & Dong, B. Reconfigurable OR and XOR logic gates based on dual responsive on–off–on micromotors. *Nanoscale* **8**, 8378–8383 (2016).
56. Ma, X., Wang, X., Hahn, K. & Sánchez, S. Motion Control of Urea-Powered Biocompatible Hollow Microcapsules. *ACS Nano* **10**, 3597–3605 (2016).
57. Peng, F., Tu, Y., van Hest, J. C. M. & Wilson, D. A. Self-Guided Supramolecular Cargo-Loaded Nanomotors with Chemotactic Behavior towards Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 11662–11665 (2015).
58. Tu, Y., Peng, F., Sui, X., Men, Y., White, P. B., van Hest, J. C. M. & Wilson, D. A. Self-propelled supramolecular nanomotors with temperature-responsive speed regulation. *Nat. Chem.* **9**, 480–486 (2017).
59. Dong, R., Li, J., Rozen, I., Ezhilan, B., Xu, T., Christianson, C., Gao, W., Saintillan, D., Ren, B. & Wang, J. Vapor-Driven Propulsion of Catalytic Micromotors. *Sci. Rep.* **5**, 13226 (2015).
60. Wang, Z., Wang, S., Liu, K., Fu, D., Ye, Y., Gao, J., Liu, L., Wilson, D. A., Tu, Y. & Peng, F. Water powered and anti-CD3 loaded mg micromotor for t cell activation. *Appl. Mater. Today* **21**, 100839 (2020).
61. Schattling, P., Thingholm, B. & Städler, B. Enhanced Diffusion of Glucose-Fueled Janus Particles. *Chem. Mater.* **27**, 7412–7418 (2015).
62. Levine, I. N. *Physical chemistry*. (McGraw Hill, 2009).
63. Serra-Maia, R., Rimstidt, J. D. & Michel, F. M. Kinetic Effect of Surface Chemisorbed Oxygen on Platinum-Catalyzed Hydrogen Peroxide Decomposition. *Catal. Letters* (2020) doi:10.1007/s10562-020-03280-2.
64. Kim, S. H., Lee, G. C., Kang, J. Y., Moriyama, K., Park, H. S. & Kim, M. H. The role of surface energy in heterogeneous bubble growth on ideal surface. *Int. J. Heat Mass Transf.* **108**, 1901–1909 (2017).
65. Butt, H.-J., Graf, K. & Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2003).
66. Perez Sirkin, Y. A., Gadea, E. D., Scherlis, D. A. & Molinero, V. Mechanisms of Nucleation and Stationary States of Electrochemically Generated Nanobubbles. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 10801–10811 (2019).

67. Hanwright, J., Zhou, J., Evans, G. M. & Galvin, K. P. Influence of Surfactant on Gas Bubble Stability. *Langmuir* **21**, 4912–4920 (2005).
68. Delezuk, J. A. M., Ramírez-Herrera, D. E., Esteban-Fernández de Ávila, B. & Wang, J. Chitosan-based water-propelled micromotors with strong antibacterial activity. *Nanoscale* **9**, 2195–2200 (2017).
69. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2005).
70. Ariga, K., Ishii, M. & Mori, T. 2D Nanoarchitectonics: Soft Interfacial Media as Playgrounds for Microobjects, Molecular Machines, and Living Cells. *Chem. – A Eur. J.* **26**, 6461–6472 (2020).
71. Maheshwari, S., van Kruijsdijk, C., Sanyal, S. & Harvey, A. D. Nucleation and Growth of a Nanobubble on Rough Surfaces. *Langmuir* **36**, 4108–4115 (2020).
72. Nourhani, A., Karshalev, E., Soto, F. & Wang, J. Multigear Bubble Propulsion of Transient Micromotors. *Research* **2020**, 7823615 (2020).