

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E  
METAL BASEADOS EM POLI(ÉTER-ÉTER-CETONA) SULFONADOS

Guilherme Eduardo de Oliveira Blanco

São Carlos-SP

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E  
METAL BASEADOS EM POLI(ÉTER-ÉTER-CETONA) SULFONADOS

Guilherme Eduardo de Oliveira Blanco

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 161101/2021-6

São Carlos-SP

2023



## DEDICATÓRIA

A Edson Fonseca Blanco e Silvana de Oliveira Blanco, que não pouparam esforços para que eu chegasse até aqui.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2021).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Eduardo de Oliveira Blanco, realizada em 26/07/2023.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine (Mackenzie)





## AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio incondicional da minha família ao longo de toda minha jornada acadêmica. Edson, Silvana, Gabriela, Gabriel e Cícera, sem vocês nada disso seria possível.

Ao meu orientador, Dr. Carlos Henrique Scuracchio, pelos esforços para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Aos colegas do grupo de pesquisa SMaRT, pelas dicas, conselhos e por me ajudarem nessa etapa tão importante. Especialmente ao Dr. Rafael Barbosa, sempre disposto a me auxiliar e por ser antes de tudo um amigo. Não poderia deixar de citar também o aluno Renan Lopes Valerio, que foi essencial para o desenvolvimento das atividades práticas desse trabalho.

Aos meus amigos da graduação, que fazem parte dessa jornada e que levo para a vida. Lucas, Caroline Ferreira, Padilha, Marina, Murilo, o meu muito obrigado.

A Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo suporte necessário para a realização desse mestrado.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo: 161101/2021-6.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

Compósitos de polímero ionomérico e metal (IPMCs) são materiais inteligentes e bioinspirados, que possuem estrutura do tipo sanduíche metal/polímero/metal. Estes são capazes de deformarem em resposta a estímulos elétricos e vice-versa, sendo promissores em diversas aplicações, tais como, em atuadores, sensores, músculos artificiais e robótica. O polímero ionomérico mais utilizado para esses fins é o Nafion®. Contudo, este possui custo elevado, baixa capacidade de retenção de água, baixo desempenho em elevadas temperaturas e não é ambientalmente amigável. Portanto, busca-se o desenvolvimento de membranas alternativas, dentre elas, àquelas a base de o poli(éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK). A inserção dos grupos sulfônicos visa adicionar grupos polares que o tornem hidrofílico e possibilitem a condução iônica requerida para esses dispositivos. Dentro deste contexto, esse trabalho buscou analisar a viabilidade desse polímero com diferentes graus de sulfonação (DS) e sua utilização como IPMC. Ensaio de FTIR confirmaram o sucesso da inserção de grupos sulfônicos pela pós-sulfonação, sendo que foram obtidos DS de 44, 72 e 91%. Testes eletroquímicos, eletromecânicos e de cinética de absorção de água foram conduzidos. Os principais resultados apontam que os IPMCs alternativos apresentaram desempenho equiparável e em alguns casos superiores em relação ao Nafion®. Foi observado que o aumento do grau de sulfonação mostrou-se favorável ao desempenho eletromecânico, com o aumento dos valores de deslocamento e taxa de deslocamento. Também foi analisado o uso de líquido iônico em conjunto com o SPEEK, que apresentou resultados favoráveis de sensoriamento eletromecânico, sendo que estes apresentaram capacidade de detecção de diferentes trajetória e velocidades impostas, chegando a apresentar capacidade de sensoriamento de até 1000 vezes maior que o Nafion®. Portanto, concluiu-se que IPMCs a base de SPEEK, tem potencial de substituir o Nafion® e representam uma alternativa de menor custo.

**Palavras-chave:** IPMCs; PEEK Sulfonado; Desempenho Eletromecânico; Músculos Artificiais; Sensores Eletromecânicos.



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF IONOMERIC POLYMER-METAL COMPOSITES BASED ON SULPHONATED POLY(ETHER-ETHER-KETONE)

Ionic polymer-metal composites (IPMCs) are smart and bio-inspired materials that have a metal/polymer/metal sandwich structure. These are capable of deforming in response to electrical stimuli and vice versa, being promising in several applications, such as actuators, sensors, artificial muscles, and robotics. The ionomeric polymer most used for these purposes is Nafion®. However, this has a high cost, low water holding capacity, low performance at high temperatures, and is not environmentally friendly. Therefore, the development of alternative membranes is sought, among them, those based on sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK). The insertion of sulfonic groups aims to add polar groups that make it hydrophilic and enable the ionic conduction required for these devices. Within this context, this work sought to analyze the viability of this polymer with different degrees of sulfonation (DS) and its use as IPMC. FTIR assays confirmed the successful insertion of sulfonic groups post-sulfonated, obtaining DS of 44, 72 and 91%. Electrochemical, electromechanical and water absorption kinetics tests were conducted. The main results indicate that the alternative IPMCs presented comparable performance and in some cases superior to Nafion®. It was observed that the increase in the degree of sulfonation was favorable to the electromechanical performance, with an increase in displacement values and displacement rate. The use of ionic liquid in conjunction with SPEEK was also analyzed, which presented favorable electromechanical sensing results, and these presented the ability to detect different trajectories and imposed speeds, reaching a sensing capacity of up to 1000 times greater than Nafion®. Therefore, it was concluded that SPEEK-based IPMCs can potentially replace Nafion® and represent a lower-cost alternative.

**Keywords:** IPMCs; Sulfonated PEEK; Electromechanical Performance; Artificial Muscles; Electromechanical Sensors.



## PUBLICAÇÕES

BARBOSA, R.; GONÇALVES, R.; BLANCO, G. E. O.; TOZZI, K. A.; ZUQUELLO, A. Z.; SACCARDO, M. C.; SCURACCHIO, C. H. Multi-sensing properties of hybrid filled natural rubber nanocomposites using impedance spectroscopy. *Electrochimica acta*.

SACCARDO, M. C.; DE PAULA, M. S.; BLANCO, G. E. O.; ZUQUELLO, A. Z.; TOZZI, K. A.; HIRANO, L. A.; SCURACCHIO, C. H. Efeito da degradação do eletrodo metálico no desempenho de atuadores baseados em compósitos de polímero iomérico e metal. Em: 24<sup>o</sup> CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

BLANCO, G. E. O.; VALERIO, R. L.; BARBOSA, R.,; SACCARDO, M. C.; TOZZI, K. A.; SCURACCHIO, C. H. Development of sulfonated peek ionic polymer metal composites: electromechanical characterizations. Em: 17<sup>o</sup> CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Polímeros eletroativos.....	5
2.2 Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal (IPMCs) .....	6
2.2.1 Nafion® .....	7
2.3 Poli(éter-éter-cetona) .....	12
2.3.1 PEEK sulfonado .....	13
2.3.1.1 Morfologia do SPEEK .....	16
2.4 Líquidos Iônicos .....	19
2.4.1 SPEEK e Líquidos Iônicos .....	21
2.5 Desempenho eletromecânico .....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
3.1 Materiais .....	31
3.1.1 Sulfonação do PEEK.....	31
3.1.2 Determinação do Grau de Sulfonação (DS).....	31
3.1.3 Solubilização e <i>Casting</i> .....	31
3.1.4 Preparação de IPMCs.....	31
3.2 Métodos .....	31
3.2.1 Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	31
3.2.2 Sulfonação do PEEK.....	33
3.2.3 Preparação das Membranas de SPEEK .....	34

3.2.4	Preparação de IPMCs.....	35
3.3	Caracterizações.....	37
3.3.1	Determinação de DS.....	37
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	38
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
3.3.4	Absorção de Água (WU).....	39
3.3.4.1	SPEEK.....	39
3.3.4.2	IPMC.....	40
3.3.5	Caracterização Eletroquímica.....	40
3.3.6	Caracterização Eletromecânica.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Capacidade de Troca Iônica (IEC) e Grau de Sulfonação (DS).....	45
4.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	46
4.3	Aspecto Visual.....	47
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.4.1	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS).....	52
4.5	Caracterização Eletroquímica.....	53
4.5.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	53
4.5.2	Cronoamperometria.....	58
4.6	Absorção de Água (WU).....	61
4.6.1	SPEEK.....	61
4.6.2	IPMC.....	62
4.7	Caracterização Eletromecânica.....	65
4.7.1	Atuação Eletromecânica.....	65
4.7.2	Sensoriamento Eletromecânico.....	76
4.8	SPEEK e Líquido Iônico.....	76
4.8.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	77
4.8.2	Absorção de Água dos IPMCs BMIM.....	78
4.9	Caracterização Eletroquímica.....	79
4.9.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	79
4.9.2	Cronoamperometria.....	82
4.9.3	Caracterização Eletromecânica.....	83

4.9.3.1 Atuação Eletromecânica .....	83
4.9.3.2 Sensoriamento Eletromecânico .....	85
5 CONCLUSÕES .....	91
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	93
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Reações envolvidas na deposição primária pelo método de Oguro .....	37
Tabela 4.1 – Valores de Capacidade de Troca Iônica e Grau de Sulfonação..	45
Tabela 4.2 – Parâmetros de impedância obtidos com o ajuste dos dados aos circuitos elétricos equivalentes para os IPMCs incorporados com H <sup>+</sup> .....	56
Tabela 4.3 – Parâmetros de impedância obtidos com o ajuste dos dados aos circuitos elétricos equivalentes para os IPMCs incorporados com Li <sup>+</sup> .....	56
Tabela 4.4 – Condutividade iônica dos IPMCs calculada a partir do ajuste dos dados de impedância .....	57
Tabela 4.5 – Ensaio de WU dos IPMCs incorporados com H <sup>+</sup> em função da umidade relativa. ....	63
Tabela 4.6 – Ensaio de WU dos IPMCs incorporados com Li <sup>+</sup> em função da umidade relativa. ....	65
Tabela 4.7 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com H <sup>+</sup> e UR 30% em função da DDP aplicada. ....	66
Tabela 4.8 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com H <sup>+</sup> e UR 60% em função da DDP aplicada. ....	67
Tabela 4.9 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com H <sup>+</sup> e UR 90% em função da DDP aplicada. ....	68
Tabela 4.10 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com Li <sup>+</sup> e UR 30% em função da DDP aplicada. ....	72
Tabela 4.11 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com Li <sup>+</sup> e UR 60% em função da DDP aplicada. ....	73
Tabela 4.12 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com Li <sup>+</sup> e UR 90% em função da DDP aplicada. ....	74
Tabela 4.13 – Ensaio de WU dos IPMCs BMIM em função da umidade relativa. .....	79
Tabela 4.14 – Parâmetros de impedância obtidos com o ajuste dos dados aos circuitos elétricos equivalentes para os IPMCs BMIM. ....	81

Tabela 4.15 – Condutividade iônica dos IPMCs BMIM calculada a partir do ajuste dos dados de impedância. ....	82
Tabela 4.16 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs BMIM e UR 60% em função da DDP aplicada. ....	84
Tabela 4.17 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs BMIM <sup>+</sup> e UR 90% em função da DDP aplicada. ....	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Representação esquemática do funcionamento de dispositivos baseados em EAPs (a) eletrônicos e (b) iônicos.....	6
Figura 2.2 - Fórmula química do copolímero de Nafion®, sendo “x” e “y” as frações de comonômeros .....	8
Figura 2.3 - Representação do modelo de rede de aglomerados iônicos para ionômeros sulfonados do Nafion® em formato de aglomerados hidratados em micelas invertidas conectadas por poros.. .....	9
Figura 2.4 - Representação esquemática da morfologia do Nafion® hidratado, sendo em azul claro a rede 3D contínua, de aglomerados iônicos (pontos pretos), envoltos pelas regiões amorfas e cristalinas das cadeias de CF <sub>2</sub> em azul escuro.....	10
Figura 2.5 - Representação esquemática de - a) mecanismo de migração de íons e atuação do IPMC, b) Estrutura de Nafion® 117 (y = 7), c) morfologia da membrana hidratada (C+ = cátion).....	11
Figura 2.6 - Reação de Sulfonação do PEEK e modificação da estrutura química no SPEEK.....	13
Figura 2.7 - Modelo de interação proposto para membranas de compósitos de SPEEK/PANI .....	15
Figura 2.8 - Resultados de simulação da morfologia do SPEEK, para técnica de MD (a,b) e DDFT (c,d), com diferentes níveis de hidratação. Adaptado de. ....	17
Figura 2.9 - Distribuição das moléculas de água nas membranas de SPEEK com 40, 50 e 62% de DS, sendo os átomos de hidrogênio e oxigênio representados em branco e vermelho. ....	19
Figura 2.10 - Cátions comumente encontrados nas estruturas químicas de líquidos iônicos.....	21
Figura 2.11 - Esquema da formação do compósito SPEEK/IL .....	23
Figura 2.12 - Esquema das reações para a síntese do Si-lmi-SBA-15 funcionalizado. ....	25
Figura 2.13 - Efeito da distribuição de carga com a aplicação de uma força externa no IPMC. ....	30

Figura 3.1 - Fluxograma de atividades.....	32
Figura 3.2 - Instrumentação utilizada para a caracterização eletromecânica de IPMCs. ....	42
Figura 3.3 - Detalhamento do sistema de captação de imagem para medidas de deslocamento do IPMC.....	44
Figura 4.1 - Espectros de FTIR das amostras de SPEEK e PEEK. Em a) todos os espectros são apresentados, em b) destaque para o PEEK puro, e em c) destaque para a formação de um ombro sobre a banda a $1480\text{ cm}^{-1}$ do PEEK. ....	47
Figura 4.2 - Aspecto visual das membranas de SPEEK. ....	48
Figura 4.3 - Aspecto visual dos IPMCs de SPEEK.....	48
Figura 4.4 - Imagens de MEV da superfície de platina dos IPMCs, sendo: a) Nafion®, b) IPMC-1, c) IPMC-6 e d) IPMC-12.....	49
Figura 4.5 - Micrografia da visão lateral sobre a superfície de fratura criogênica do IPMC de Nafion®, em destaque a camada de Pt.....	51
Figura 4.6 - Micrografia da visão lateral sobre a superfície de fratura criogênica dos IPMCs de SPEEK.....	51
Figura 4.7 - Micrografia da visão lateral sobre a superfície de fratura criogênica dos IPMCs de SPEEK.....	52
Figura 4.8 - EDS da região destacada do IPMC-6, indicada a direita. ....	53
Figura 4.9 - Gráficos de Nyquist, sendo em a) regiões de alta e média frequência, b) região de difusão e c) região de alta frequência com detalhes para o IPMC-6 ( $\text{H}^+$ ) e d) circuitos equivalente utilizados para o ajuste de dados. ....	54
Figura 4.10 - Gráficos de Bode, sendo a), c) IPMCs $\text{H}^+$ e b), d) IPMCs $\text{Li}^+$ .....	55
Figura 4.11 - Cronoamperometria dos IPMCs de SPEEK incorporados com $\text{H}^+$ . ....	59
Figura 4.12 - Cronoamperometria dos IPMCs de SPEEK incorporados com $\text{Li}^+$ . ....	60
Figura 4.13 - Gráfico de absorção de água das membranas de SPEEK. ....	62
Figura 4.14 - Deformação dos IPMCs de Nafion® (a) e SPEEK-12 (b), sobre UR 90% e 5 V.....	69



Figura 4.15 - Curvas de deslocamento por tempo de atuação do IPMC12 e do Nafion®, incorporados com H <sup>+</sup> , a UR 90% e DDPs de ± 1 a 5 V. ....	70
Figura 4.16 - Curvas da taxa de deslocamento por tempo de atuação do IPMC12 e do Nafion®, incorporados com H <sup>+</sup> , a UR 90% e DDPs de ± 1 a 5 V. ....	71
Figura 4.17 - Aspecto visual das soluções de SPEEK (a) e SPEEK-IL (b). ....	77
Figura 4.18 - Espectros de FTIR do SPEEK-12 e do SPEEK-IL, em destaque a estrutura química do [BMIM]Cl. ....	78
Figura 4.19 - Gráficos de Nyquist a) destaque para os IPMCs BMIM-H <sup>+</sup> /Li <sup>+</sup> , b) BMIM-BMIM <sup>+</sup> e c) gráficos de Bode. ....	80
Figura 4.20 - Cronoamperometria dos IPMCs BMIM, em destaque a curva cronoamperométrica do BMIM-BMIM <sup>+</sup> . ....	83
Figura 4.21 - Perfis de deslocamento para trajetórias lineares, cúbicas e quadráticas, aplicadas à amostra pelo servomotor, obtidos pelo sistema de aquisição de imagens. ....	86
Figura 4.22 - Potencial dos IPMCs de Nafion® e BMIM em função da aplicação de diferentes trajetórias de deslocamento pelo servomotor, sendo a) Nafion®, b) BMIM-H <sup>+</sup> , c) BMIM-Li <sup>+</sup> e d) BMIM-BMIM <sup>+</sup> . ....	87
Figura 4.23 - Potencial dos IPMCs de Nafion® e BMIM quando aplicada diferentes velocidades pelo servomotor, sendo a) Nafion®, b) BMIM-H <sup>+</sup> , c) BMIM-Li <sup>+</sup> e d) BMIM-BMIM <sup>+</sup> . ....	88



**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>A</b>	Área da membrana
<b>AC</b>	Corrente alternada
<b>AFM</b>	Microscopia de força atômica
<b>BMIMCl</b>	Cloreto 1-butil-3-metil-imidazólio
<b>BMIMPF<sub>6</sub></b>	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
<b>BMIMH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	Dihidrogenofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
<b>BuMeImBF<sub>4</sub></b>	1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato
<b>cm</b>	Centímetro
<b>DDFT</b>	Teoria da densidade funcional
<b>DeMeImBF<sub>4</sub></b>	1-decyl-3-metilimidazólio tetrafluoroborato
<b>DPD</b>	Dinâmica de partículas com dissipação
<b>DM</b>	Dinâmica molecular
<b>DMTA</b>	Análise térmica dinâmico mecânica
<b>DRX</b>	Difração de raios-x
<b>DS</b>	Grau de sulfonação
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial
<b>EAP</b>	Polímero eletroativo
<b>eEAP</b>	Polímero eletroativo eletrônico
<b>EIS</b>	Espectroscopia de impedância eletroquímica
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
<b>g</b>	Grama
<b>H</b>	Hidrogênio
<b>h</b>	Hora
<b>HCl</b>	Ácido clorídrico
<b>CAP</b>	Cronoamperometria
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água deionizada
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de hidrogênio
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>Hz</b>	Hertz
<b>iEAP</b>	Polímero eletroativo iônico
<b>IEC</b>	Capacidade de troca iônica

<b>IL</b>	Líquido iônico
<b>IM</b>	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
<b>IPMC</b>	Compósito de Polímero Ionomérico e Metal
<b>kg</b>	Kilograma
<b>L</b>	Espessura da membrana
<b>Li</b>	Lítio
<b>LiCl</b>	Cloreto de lítio
<b>M</b>	Mega
<b>mEq</b>	Miliequivalentes
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>min</b>	Minuto
<b>ml</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>mol</b>	Molar
<b>N<sub>2</sub></b>	Gás nitrogênio
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Borohidreto de sódio
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	Hidróxido de amônio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sódio
<b>OSP</b>	<i>Open source physics</i>
<b>Pa</b>	Pascal
<b>PA</b>	Ácido fosfórico
<b>PAEK</b>	Poli(éter-arílico-cetona)
<b>PANI</b>	Polianilina
<b>PEEK</b>	Poli(éter-éter-cetona)
<b>PEMFC</b>	Célula combustível com membrana de troca de prótons
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>Pt</b>	Platina
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno
<b>PVDF</b>	Fluoreto de polivinilideno
<b>R</b>	Resistência
<b>RMN</b>	Ressonância magnética nuclear
<b>RTIL</b>	Líquido iônico de temperatura ambiente

<b>s</b>	Segundo
<b>S</b>	Siemens
<b>SAXS</b>	Espalhamento de raio-X de baixo ângulo
<b>SBA-15</b>	Sílica mesoporo
<b>Si-Imi</b>	Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio
<b>SMaRT</b>	Grupo de pesquisa em materiais inteligentes
<b>SO<sub>3</sub>H</b>	Ácido sulfônico
<b>SPEEK</b>	Poli(éter-éter-cetona) solfonado
<b>SPEK</b>	Poli(éter-cetona) solfonado
<b>SPI</b>	Poliimida
<b>TFAPA</b>	Propilamina trifluoroacética
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusão cristalina
<b>V</b>	Volts
<b>W</b>	Watts
<b>WU</b>	Absorção de água
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Óxido de zircônia
<b>σ<sub>i</sub></b>	Condutividade iônica
<b>μm</b>	Micrômetro
<b>Ω</b>	Ohm
<b>°C</b>	Graus celcius
<b>[dema][TFOH]</b>	Triflato de dietilmetilamina
<b>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub></b>	Complexo de amino platina



## 1 INTRODUÇÃO

Com os avanços tecnológicos nas últimas décadas em diversos setores, tais como aeroespacial, robótica, eletrônicos e biomedicina, fez-se necessário o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, aliado ao desenvolvimento sustentável. Nesse sentido, a inspiração na natureza é uma das tendências entre pesquisadores, que por meio de materiais bioinspirados buscam soluções inovadoras e tecnológicas [1]. Busca-se, portanto, imitar componentes biológicos, desde sua aparência e funcionalidade, até a forma de operação, desenvolvendo-se, por exemplo, músculos artificiais [2].

Ademais, a biomimetização permite o desenvolvimento desses dispositivos de forma eficiente, com baixo custo e impacto ambiental reduzido [3]. E para isso, a utilização de materiais inteligentes é primordial, dado que suas características inerentes os tornam semelhantes a diversos sistemas orgânicos [4].

Nesse contexto, os Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal (IPMCs) podem ser classificados como materiais inteligentes e bioinspirados, os quais realizam movimentos de flexão em resposta a um estímulo elétrico e vice-versa [5]. Eles possuem estrutura do tipo sanduíche, onde a membrana polimérica condutora iônica fica entre os eletrodos metálicos. Algumas características típicas desses materiais é que eles possuem baixa densidade, capacidade de miniaturização, podem ser biocompatíveis e possuem tensão de acionamento relativamente baixa (<5V) [6]. Isso implica na possibilidade de aplicação em diversos setores tecnológicos e de grande potencial econômico, como, por exemplo, atuadores [7,8], sensores [9–11], robótica [12–14], músculos artificiais [15,16], biomedicina [17,18], indústria aeroespacial [19] e de exploração de petróleo [20].

O mecanismo de operação destes dispositivos consiste na migração de íons hidratados no interior dos canais ionoméricos em resposta a um campo elétrico gerado após a aplicação de uma diferença de potencial nos eletrodos metálicos [21]. Esse movimento iônico leva a gradientes de pressão interno, acarretando em um acúmulo anisotrópico de massa, que causa a flexão do dispositivo [21,22]. Por este motivo, há vários fatores que influenciam o

desempenho eletromecânico dos IPMCs, como a dependência do ambiente de operação (temperatura e umidade), tipo de cátion, dimensões da membrana polimérica (especialmente a espessura) e propriedades físicas do eletrodo [22,23]. Nesse sentido, torna-se necessário tanto o estudo da preparação de membranas com materiais alternativos, quanto aos parâmetros de processamento, na obtenção desses dispositivos, para que tenham um bom desempenho eletromecânico.

O Nafion® é um copolímero de tetrafluoretileno e éter vinílico de fluoreto de sulfonil, o qual possui em sua estrutura uma cadeia principal hidrofóbica e grupos laterais hidrofílicos, que são capazes de formar canais que conferem a este uma elevada condutividade iônica [24,25]. Devido à sua disponibilidade comercial, elevada condutividade iônica e estabilidade química, térmica e estrutural, o Nafion® é o polímero eletroativo mais comumente utilizado na preparação de IPMCs [24–26]. Contudo por possuir custo elevado, não ser ambientalmente amigável, ter baixa capacidade de retenção de água e baixo desempenho sob elevadas temperaturas, sua utilização é limitada em algumas aplicações práticas [27,28].

Nesse contexto, esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de membranas alternativas que possam substituir o Nafion®. Um dos candidatos promissores é o poli(éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK). Busca-se por meio da sua modificação química, com a inserção de grupos polares na estrutura polimérica, desenvolver um novo material eletroativo, com bom custo-benefício e bom desempenho [28]. Nesse sentido, o SPEEK possui excelentes propriedades mecânicas e de estabilidade química, boa capacidade de formação de filmes, alta condutividade iônica e baixo custo relativo [28].

A elevada dependência de processos de hidratação também é um desafio a ser superado no desenvolvimento de IPMCs, já que em voltagens acima de 1,23 V passa a ocorrer eletrólise e evaporação, e essa perda de água diminui a mobilidade dos cátions e causa danos no eletrodo metálico [29]. Nesse sentido, busca-se substituir a água como o solvente interno do IPMC, por compostos orgânicos mais estáveis e menos voláteis, como por exemplo, diversos líquidos iônicos (ILs). A estabilidade térmica superior do SPEEK



também permite que este possa ser utilizado em temperaturas superiores às do Nafion®.

O SPEEK também é considerado um dos mais promissores candidatos a membranas alternativas por possuir propriedades ajustáveis com o grau de sulfonação (DS). A inserção de grupos do tipo ácido sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) na estrutura do PEEK exerce uma alteração considerável em suas propriedades físico-químicas e eletromecânicas, de tal forma que pequenas diferenças de DS podem apresentar diferenças significativas sobre estas [26]. Por isso, na presente dissertação, objetivou-se investigar o efeito de diferentes DS do PEEK quanto à fabricação de IPMC e seu efeito sobre as propriedades morfológicas e eletromecânicas.

Com isso, o objetivo geral desse trabalho é avaliar a utilização do SPEEK como polímero iomérico em IPMCs. Os objetivos específicos são:

- i) Avaliar o efeito do grau de sulfonação na fabricação de membranas para IPMCs, quanto aos aspectos físicos e na formação de filmes por *casting*;
- ii) Avaliar a eficiência do método de preparação dos IPMCs pela deposição dos eletrodos metálicos com membranas de SPEEK, por meio de estudos da morfologia da superfície e da interface entre polímero e metal;
- iii) Analisar o desempenho eletromecânico e eletroquímico das membranas de SPEEK por meio de ensaios como atuador e sensor de dobra e deslocamento, em comparação ao Nafion® 117, avaliando a influência do DS, umidade atmosférica, do contra-íon e da presença de líquido iônico sobre estas.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo, serão apresentados os conceitos básicos e o estado da arte acerca do desenvolvimento de IPMCs a base de SPEEK, assim como seus compostos com líquidos iônicos. Portanto, é necessário que os conceitos acerca dos polímeros eletroativos e IPMCs sejam apresentados, assim como os materiais que foram utilizados nesse trabalho, o Nafion® e o SPEEK. Ademais, é sabido que esses polímeros especificamente possuem morfologias complexas, as quais também serão discutidas e apresentadas, visto que o entendimento acerca delas será importante para as discussões propostas. Por fim, conceitos básicos sobre líquidos iônicos e dos compostos com SPEEK, assim como a revisão bibliográfica do assunto também serão apresentados, visto que esse tema é um dos objetivos propostos.

### 2.1 Polímeros eletroativos

Materiais poliméricos possuem, de uma forma geral, baixa densidade, são mais baratos, fáceis de processar, são maleáveis, e, portanto capazes de serem moldados em formatos de geometria complexa, além de que suas propriedades, até certo ponto, são ajustáveis de acordo com a demanda [30]. Polímeros ativos, no entanto, também são capazes de responder a estímulos externos, como, por exemplo, variações de temperatura, umidade, campo elétrico, cor, deformações mecânicas, entre outros [31]. Isso torna esses materiais promissores no desenvolvimento de novas tecnologias, onde se busca tamanho e peso reduzidos, além de serem materiais mais rentáveis e eficientes [32].

Nesse contexto, polímeros eletroativos (EAPs: *Electroactive Polymers*) são aqueles capazes de responderem a estímulos elétricos. EAPs são multifuncionais, portanto podem possuir diversas aplicações, tais como em atuadores e sensores de dobra e deslocamento, no desenvolvimento de músculos artificiais e na geração de energia. Na Figura 2.1 é apresentada uma representação esquemática dos diferentes tipos de EAPs de acordo com o mecanismo de atuação.

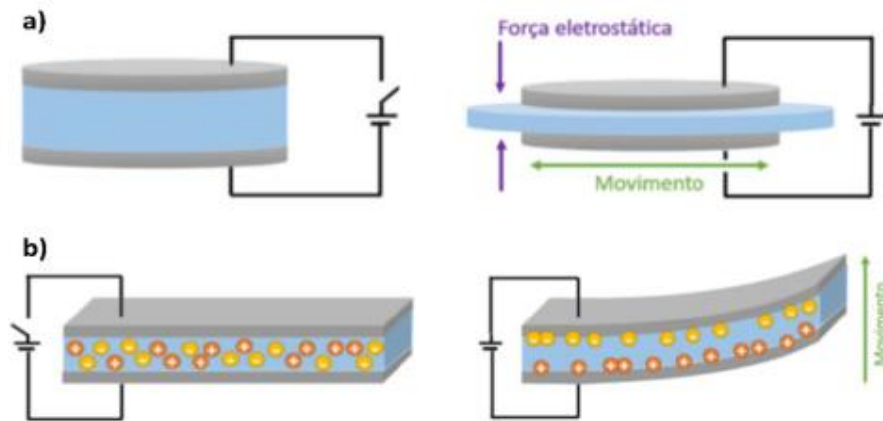


Figura 2.1 - Representação esquemática do funcionamento de dispositivos baseados em EAPs (a) eletrônicos e (b) iônicos.

EAPs eletrônicos (eEAPs) (Figura 2.1a) são aqueles acionados por campos elétricos ou forças coulômbicas, enquanto que EAPs iônicos (iEAPs) (Figura 2.1b) são os que mudam sua forma e/ou tamanho devido a mobilidade ou difusão iônica em seu interior [33].

Dispositivos baseados em iEAPs são bastante versáteis, podendo ser utilizados como músculos artificiais [15,16], geradores de energia [34], supercapacitores [35], sensores amperométricos de movimento [36] e umidade [37]. Como exemplos de iEAPs temos polímeros condutores [38,39], nanotubos de carbono [40,41], géis [42] e compósitos de polímeros ionoméricos e metal (IPMCs) [43].

## 2.2 Compósitos de Polímero Ionomérico e Metal (IPMCs)

IPMCs (*Ionomeric Polymer-Metal Composites*) são dispositivos de construção simples que possuem em sua estrutura uma membrana polimérica, a qual tem elevada condutividade iônica, e com eletrodos metálicos depositados sobre a sua superfície [44]. Estes dispositivos são capazes de modificar a sua forma e/ou sua dimensão em resposta a um estímulo elétrico [44]. Portanto, eles apresentam enorme potencial de aplicação como atuadores mecânicos e sensores dinâmicos em tamanhos diversos, tanto na escala micro quanto na macro [45]. Em relação aos atuadores mecânicos convencionais, os IPMCs apresentam uma série de vantagens, como por exemplo, baixo módulo

de Young, elevada flexibilidade, leveza, além de serem biocompatíveis e capazes de serem miniaturizados [46].

Historicamente, a ideia de polímeros iônicos e atuadores de polímeros de gel remontam ao início da década de 1990 [6], sendo que em 1993 as primeiras patentes acerca de IPMCs foram concedidas a pesquisadores japoneses, Adolf et. al. [47] e Oguro, Takenaka e Kawami [48]. No entanto, no âmbito dos materiais inteligentes multifuncionais, capazes de captar energia e com capacidade de atuação e sensoriamento, os IPMCs foram utilizados pela primeira vez apenas em 1997-1998 por Shahinpoor, Bar-Cohen e colaboradores, nesse caso pertencendo à família de polímeros eletroativos baseados no trabalho de pesquisa apoiado pelo NASA – *Jet Propulsion Laboratory* [49]. Com o passar dos anos e as inúmeras pesquisas e desenvolvimento em aplicações de IPMCs, cada vez mais, se evolui no entendimento desses materiais, sendo que nos dias atuais o interesse nesse campo de pesquisa é justificado.

### 2.2.1 Nafion®

O Nafion® é o polímero iônico mais amplamente discutido quanto à utilização em IPMCs. Ele é um copolímero enxertado com uma cadeia principal semelhante ao politetrafluoretileno (PTFE - Teflon®), e possui grupos laterais de éter perfluorados terminados com um grupo ácido sulfônico ( $\text{SO}_3^- \text{X}^+$ ), sendo  $\text{X}^+$  uma espécie catiônica. O  $\text{H}^+$  é a espécie catiônica predominante, mas pode ser facilmente substituída por outras, dependendo do tratamento inicial da membrana. Esta estrutura molecular confere ao Nafion® uma característica anfifílica, ou seja, o material possui domínios hidrofóbicos, advindos da apolaridade da cadeia principal, e domínios hidrofílicos, devido à composição dos grupos laterais [50,51]. Ademais, o grupo  $\text{SO}_3^-$  também é responsável pela característica iônica do Nafion®. A Figura 2.2 apresenta a estrutura do copolímero de Nafion®.

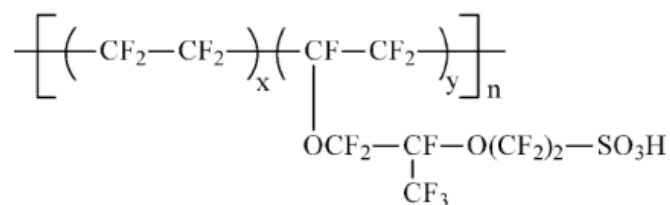


Figura 2.2 - Fórmula química do copolímero de Nafion®, sendo “x” e “y” as frações de comonômeros [52].

A natureza polar do grupo  $SO_3^-$  leva a uma forte interação entre esses grupos e moléculas de água quando o Nafion® é hidratado. E devido à flexibilidade da cadeia lateral, os grupos  $SO_3^-$  se aglomeram em torno de moléculas de água, o que forma estruturas complexas, que possuem natureza aniônica e formam sítios iônicos e hidrofílicos capazes de transportar cátions e moléculas polares [53,54].

Contudo, a descrição dos aglomerados iônicos do Nafion® e sua morfologia ainda não possui um modelo que é universalmente aceito. Ao longo dos anos, esses modelos têm sido propostos com base em experimentos de Raios-X em baixo ângulo (SAXS, do inglês: *Small Angle X-Ray Scattering*), na capacidade de absorção e adsorção de solventes polares, e pela propriedade de condutividade iônica. Em 1983 o primeiro modelo morfológico desses materiais foi proposto por Gierke et. al. [50], denominado modelo de rede de aglomerados iônicos (*ionic cluster network model*). Por muitos anos, ele serviu como base conceitual, o qual buscava explicar as propriedades observadas nessas membranas, dentre elas, a capacidade de transportar íons e água, assim como sua permeabilidade iônica. Uma representação desse modelo é apresentada na Figura 2.3.

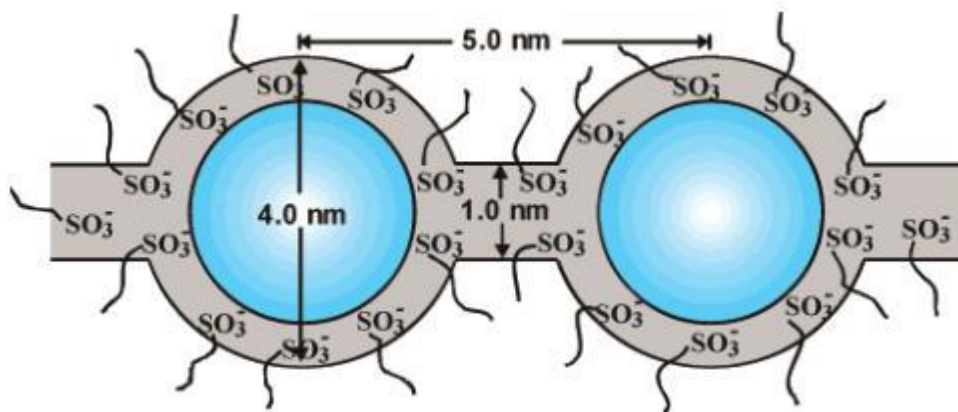


Figura 2.3 - Representação do modelo de rede de aglomerados iônicos para ionômeros sulfonados do Nafion® em formato de aglomerados hidratados em micelas invertidas conectadas por poros. Adaptado de [50].

Com o passar dos anos diversos outros modelos foram propostos acerca da morfologia e dos mecanismos de condução iônica de membranas poliméricas condutoras iônicas. O modelo mais recente foi proposto em 2011 por Elliot et. al. [29], o qual se baseou em informações estruturais de padrões SAXS, com uma abordagem de máxima entropia e simulações em mesoescala da morfologia, usando para isso Dinâmica de Partículas com Dissipação (*Dissipative Particle Dynamics – DPD*) e Teoria da Densidade Funcional (*Dynamical Density Functional Theory – DDFT*). Na Figura 2.4 uma representação esquemática desse modelo é apresentada.

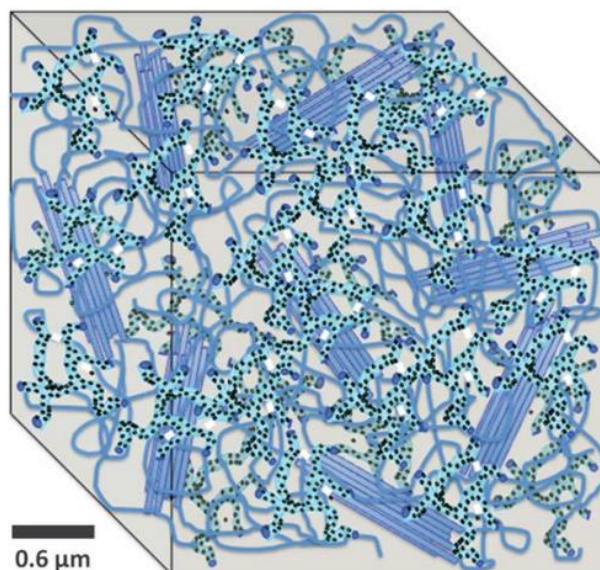


Figura 2.4 - Representação esquemática da morfologia do Nafion® hidratado, sendo em azul claro a rede 3D contínua, de aglomerados iônicos (pontos pretos), envoltos pelas regiões amorfas e cristalinas das cadeias de  $\text{CF}_2$  em azul escuro [29].

É válido ressaltar que a morfologia dessas membranas é complexa, e se modificam de acordo com o grau de hidratação, de tal forma que maiores hidratações promovem uma expansão dos canais ionoméricos, e da mesma forma, menores graus os diminuem. Logo, mudanças no grau de hidratação também afetam o tamanho e o formato da camada de solvatação das espécies iônicas, o que implica em interações coulômbicas fortes ou fracas, modificando a mobilidade iônica [55]. Todos esses pontos influenciam diretamente no desempenho eletromecânico de IPMCs e devem ser levados em consideração no seu dimensionamento, assim como o tamanho dos íons e sua interação com as moléculas de água [21,55].

Nesse sentido, é necessário que analisemos o mecanismo de funcionamento de dispositivos IPMCs. O mecanismo de atuação será tomado como exemplo. Atualmente, a migração de íons com a aplicação de um campo elétrico entre as faces da membrana é considerada o mecanismo de atuação mais aceito, sendo que estes podem estar solvatados em água ou não [56, 57]. Na Figura 2.5 um esquema desse mecanismo é apresentado, onde se pode



observar que a migração leva a gradientes de pressão, o que acarreta no dobramento do dispositivo. A ativação de IPMCs pode ser feita em tensões de 1 a 5 volts.

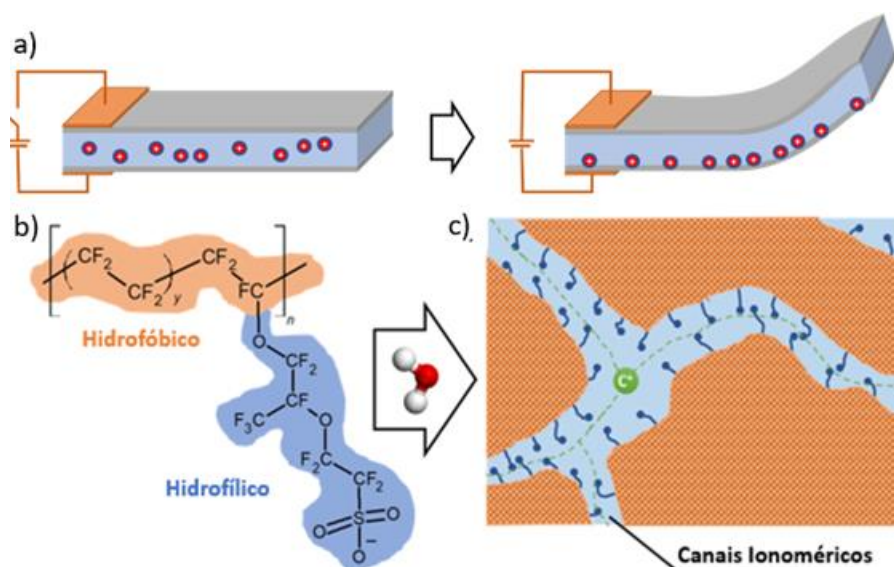


Figura 2.5 - Representação esquemática de - a) mecanismo de migração de íons e atuação do IPMC, b) Estrutura de Nafion® 117 ( $y = 7$ ), c) morfologia da membrana hidratada ( $C+ =$  cátion). Adaptado de [58].

As desvantagens desse mecanismo são a necessidade de manter a umidade elevada, além de apresentar dificuldades para sustentar o deslocamento constante com a ativação de uma tensão de corrente contínua e pela deformação ser relativamente lenta, já que um tempo é demandado para a migração de cargas e moléculas na fase polimérica [59].

Além do grau de hidratação da membrana e do contra-íon a ela incorporado, os eletrodos metálicos também exercem suma importância sobre o desempenho de IPMCs. Condutividade elétrica, resistência à oxidação e a fixação sobre a superfície da membrana, são parâmetros essenciais e que devem ser levados em conta na seleção do material a ser utilizado como eletrodo. De uma forma geral, utilizam-se metais que são quimicamente e eletroquimicamente estáveis em diversos ambientes operacionais, tais como o ouro, platina e paládio [60].

Esses aspectos levantados, já foram amplamente explorados para o Nafion® 117 pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Inteligentes (*Smart Materials Research Team - SMaRT*) [24,58,61]. Um dos focos atuais de pesquisa na área de IPMCs é a utilização de membranas alternativas, sendo necessário estudar se os parâmetros estabelecidos para o Nafion® são igualmente válidos para o SPEEK tanto em relação ao mecanismo de atuação, quanto para a mudança de morfologia na formação de canais iônicos. É válido ressaltar que o grau de sulfonação é uma nova variável a ser analisada e que existem poucos estudos na literatura que respondam a esses questionamentos, como será apresentado a seguir.

### **2.3 Poli(éter-éter-cetona)**

O Poli(éter-éter-cetona) (PEEK) é um polímero de engenharia, pertencente à classe das Poli(éter-arílico-cetonas) (PAEKs), as quais possuem em sua cadeia principal sequências de grupos éter e carbonilas entre grupos fenil [62]. PAEKs são considerados uma classe interessante de polímeros, pois combinam excelente estabilidade química e térmica com resistência mecânica, e têm sido extensivamente pesquisados no desenvolvimento de membranas alternativas ao Nafion®, por meio da inserção de grupos sulfônicos, como por exemplo, derivados sulfonados de poli-éter-cetona (SPEK), polifenileno, poliimidas (SPI), poliimidazol, entre outros [63–65].

A intercalação entre grupos rígidos (fenil) e flexíveis (éter) dão ao PEEK a incrível capacidade de performar sobre elevadas temperaturas aliada à boa processabilidade desse polímero. O PEEK também é semicristalino com cor naturalmente marrom claro. A densidade de fase amorfa do PEEK é de  $1265 \text{ kg.m}^{-3}$ , enquanto que a fase cristalina possui uma densidade superior, de  $1320 \text{ kg.m}^{-3}$  [62]. Quanto às temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão cristalina ( $T_m$ ), temos um intervalo entre  $140\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $T_g$  e  $380\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $T_m$  [62]. Diversas aplicações podem ser atribuídas ao PEEK, tais como nas indústrias aeroespacial [66] e automotiva [67], dispositivos para as indústrias elétrica e de eletrônicos [68], entre outros. Uma das características mais vantajosas do PEEK é a sua biocompatibilidade, a qual possibilitou a

substituição do titânio em diversos materiais utilizados em aplicações médicas, como por exemplo, em implantes dentários, em implantes para reconstrução facial e diversos outros [69–71]. O PEEK também é muito importante na composição de compósitos, sendo a matriz de compósitos reforçados com fibra de vidro e de carbono [72,73].

### 2.3.1 PEEK sulfonado

Devido a dificuldade de solubilização do PEEK, Daoust et al. (1994) [74] desenvolveram um método derivado de cromatografia por exclusão de tamanho para a determinação da distribuição de sua massa molar, por meio da inserção de grupos ácido sulfônico em sua estrutura utilizando a sulfonação. Com a estratégia adotada para facilitar a solubilização em solventes orgânicos, abriu-se também uma gama de possibilidades para aplicações do SPEEK. Na Figura 2.6 a reação de sulfonação do PEEK é apresentada, assim como a inserção de ácido sulfônico na estrutura do SPEEK.

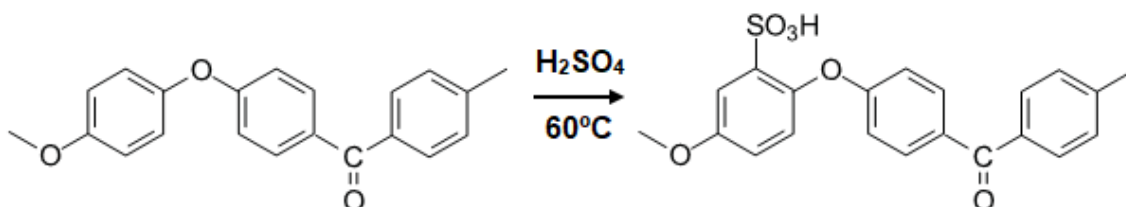


Figura 2.6 - Reação de Sulfonação do PEEK e modificação da estrutura química no SPEEK.

O SPEEK pode ser obtido diretamente em sua polimerização, ou por meio de métodos eletrofônicos de pós-sulfonação do PEEK, sendo que ambos produzem copolímeros aleatórios com o grupo ácido sulfônico diretamente substituído sobre o esqueleto macromolecular do PEEK [75,76].

Acerca da utilização como membrana com capacidade de troca de prótons em células combustíveis, esta é uma das áreas promissoras em que o SPEEK tem grande potencial de aplicação [77–87]. No entanto, poucos estudos exploram sua utilização como IPMC, e serão apresentados a seguir.

Hasani-Sadrabadi et. al. (2008) propuseram a utilização do SPEEK como IPMC em músculos artificiais, nota-se que o aumento de DS das membranas preparadas levou ao aumento da absorção de água (WU) e da capacidade de troca iônica (IEC), o que é importante para obtenção de melhores propriedades eletromecânicas [88]. Contudo, esse trabalho é embrionário, e poucas caracterizações foram realizadas, principalmente quanto ao desempenho eletromecânico [88].

Jeon et. al (2009) desenvolveram novos atuadores biomiméticos a base de SPEEK e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com propriedades eletromecânicas aprimoradas em relação ao SPEEK [89]. Os autores apontam que em relação ao Nafion® 117, os compostos de SPEEK/PVDF apresentaram condutividade de prótons semelhantes, porém WU e IEC muito maiores [89]. Isso implicou no melhor desempenho de atuação em relação ao SPEEK, sendo que essas propriedades podem ainda ser ajustadas de acordo com a razão entre as quantidades de SPEEK e PVDF, indicando que essa blenda era promissora para aplicações como músculos artificiais, sensores, atuadores, entre outros [89].

Já Tang et. al (2016) desenvolveram IPMCs de SPEEK incorporados com contra-íons de  $\text{Li}^+$  e diferentes DS e avaliaram seu efeito sobre algumas propriedades de interesse [28]. Três diferentes DS foram avaliados, sendo a menor 56,2% e a maior com 76,4% de DS, e corroborando com os estudos anteriormente apresentados, foi observado que o aumento de DS leva ao aumento de WU e IEC, e que para todos os casos, eles foram superiores ao do Nafion® 117 [28]. O SPEEK com maior grau de sulfonação (SPEEK3) mostrou-se o atuador com melhor desempenho sob corrente contínua e tensões senoidais, especialmente com a tensão de 3 V e frequência de 1 Hz, superando o Nafion® 117 [28]. Novamente, conclui-se que o SPEEK é um polímero eletroativo com potencial uso como membrana alternativa para substituir o Nafion®.

Mais recentemente, Yoon et. al (2021) também estudaram atuadores a base de SPEEK, contudo o texto encontra-se em coreano e sua análise foi limitada [90]. Por fim, um estudo de 2022 de Luqman et. al (2022) avaliou a

utilização de compósitos de SPEEK e Polianilina (PANI) como atuadores mecânicos [91]. A PANI foi polimerizada *in situ* sobre as membranas de SPEEK, seguido de posterior redução da platina para a obtenção dos IPMCs [91]. Foi observado que a combinação sinérgica entre o SPEEK e a PANI aumentou as taxas de dobramento e deslocamento, enquanto que diminuiu a relaxação reversa, isso devido às propriedades condutoras da PANI e a capacidade de transitar entre diferentes estados de oxidação [91]. Essa nova abordagem também é promissora para o desenvolvimento de atuadores com SPEEK. Em um estudo anterior, Nagarale, Gohil e Shahi (2006) propuseram um modelo para a interação entre PEEK e PANI, conforme apresentado na Figura 2.7 [92]. Nesse estudo, foi proposta a utilização desse compósito como membranas condutoras de prótons para células combustíveis [92].

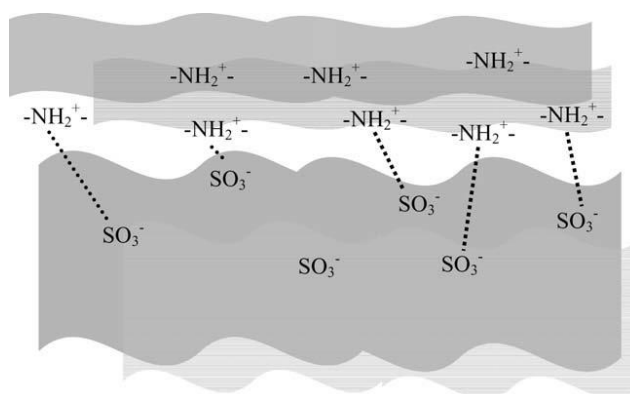


Figura 2.7 - Modelo de interação proposto para membranas de compósitos de SPEEK/PANI [92].

Além da utilização do SPEEK em IPMCs, alguns estudos exploram a utilização de ILs visando o aumento da condutividade iônica em outros dispositivos baseados em iEAPs; esse assunto será abordado em um tópico posterior.

Quanto à utilização de IPMCs de SPEEK como sensor, não foi encontrado nenhuma referência. São reportados apenas estudos onde o SPEEK é utilizado para o desenvolvimento de sensores de umidade [93–98], gases [99,100] e como sensores bioquímicos [101]. Não foram encontrados

estudos que explorem a utilização de IPMCs com SPEEK como sensores de dobra e deslocamento, e que será abordado nesse trabalho.

Como observado, nota-se que o SPEEK tem muito potencial para substituir o Náfion® em diversas aplicações, mas que sua utilização como IPMC ainda carece de mais estudos, os quais explorem outras variáveis, como por exemplo, variações significativas de DS, influência dos cátions móveis com a utilização de diferentes ILs, influência da umidade relativa sobre os ensaios eletromecânicos, entre outros. Nota-se, portanto que esse estudo é de suma relevância e pode contribuir para o avanço do entendimento desses novos dispositivos.

### **2.3.1.1 Morfologia do SPEEK**

Diferentemente da morfologia do Nafion® que possui uma longa história e até hoje é estudada, a do SPEEK é ainda pouco explorada. Os estudos presentes na literatura acerca da morfologia do SPEEK serão apresentados nesse tópico e são importantes de serem discutidos, já que a morfologia de dispositivos baseados em iEAPs são essenciais no desempenho eletromecânico destes.

Em 2010, Komarov et. al. [102] utilizaram modelos atomísticos e de teoria do campo, DDFT e dinâmica molecular clássica (MD) respectivamente, para estudar a morfologia dos canais iônicos do SPEEK hidratado. Foi reportado que em relação ao Nafion®, estes canais são mais estreitos, mas em contrapartida, o limite de percolação era menor, ou seja, o nível de hidratação máximo em que passa a ocorrer queda na condução iônica [103–105]. A morfologia encontrada em ambas as técnicas de simulação, considerando o mesmo teor de água, consiste em uma rede esponjosa e topologicamente complexa, com canais irregulares cheios de moléculas de água [102]. A Figura 2.8 apresenta os resultados das simulações.

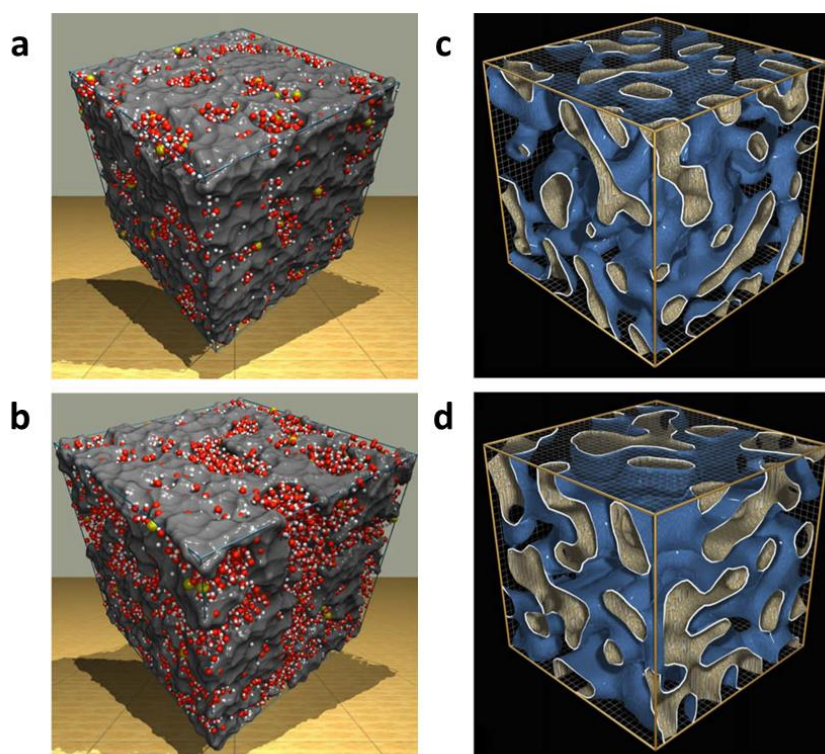


Figura 2.8 - Resultados de simulação da morfologia do SPEEK, para técnica de MD (a,b) e DDFT (c,d), com diferentes níveis de hidratação. Adaptado de [102].

Analisando os resultados obtidos pela técnica de MD (Figura 2.8a,b), temos que os pontos em branco indicam átomos de hidrogênio, os amarelos são enxofre e os vermelhos oxigênio, presentes nas moléculas de água, hidrônios e grupos sulfônicos. Em cinza, temos o restante da estrutura macromolecular do SPEEK, relacionada aos grupos hidrofóbicos não sulfonados. A diferença entre as figuras “a” e “b” está no grau de hidratação utilizado na simulação, sendo que em “a” foi utilizado como parâmetro 10 moléculas de água por unidade de ácido sulfônico presente no SPEEK, enquanto que em “b” esse valor foi o dobro, 20. Nota-se em ambos os casos que há uma separação de microfases entre o polímero e uma subfase segregada solvatada, o que é favorável para a condução iônica. Com o aumento do grau de hidratação, observa-se que é mais provável que as moléculas de água sejam encontradas longe dos grupos sulfonatos e formem, junto com os íons hidrônio, uma rede contínua de canais irregulares de extensão espacial crescente [102]. Resultados semelhantes foram obtidos por

Portale et. al. em 2013 [106], onde observaram por meio de ensaios de SAXS, DMTA e de DSC que o PEEK com DS de 50% possui um comportamento de agrupamento fraco com moléculas de água, para graus de hidratação inferiores a 30%, devido ao baixo grau de separação de fases hidrofóbica/hidrofílica.

Acerca das simulações utilizando DDFT (Figura 2.8 c,d), são mostradas superfícies de contorno 3D que representam os volumes 3D da subfase de água. Nota-se que a topologia dos canais de água é semelhante à observada nas simulações utilizando MD. Novamente, em “c” e “d” temos como diferença o grau de hidratação do SPEEK, equivalente aos mesmos utilizados nas simulações com MD [102].

No entanto, o maior fator limitante desse estudo é que ele foi conduzido considerando apenas um DS, no caso, utilizando a proporção de 1 monômero de PEEK para cada monômero de SPEEK, resultando em um copolímero aleatório de DS = 50%. Este é um parâmetro muito importante de ser analisado, pois assim como diferentes graus de hidratação, diferentes DS resultam em morfologias diferentes, que podem aumentar ou diminuir a capacidade de condução iônica das membranas eletroativas tais como o SPEEK, afetando com isso, seu desempenho eletromecânico.

Em 2012, Bahlakeh et. al. [107] também utilizaram técnicas de simulação com MD para estudar o SPEEK, analisando também o efeito de diferentes DS e da temperatura sobre sua morfologia e na condução de prótons, este comparado com resultados experimentais.

Podemos observar, a partir da Figura 2.9, o efeito do aumento de DS sobre a distribuição dos aglomerados de água no SPEEK (oculto na simulação). Nota-se que esses aglomerados são maiores e bem interconectados conforme se aumenta DS. Isso implica no consecutivo aumento da transferência de prótons, a qual é desejada para aplicações em células combustíveis, como era o caso desse estudo [107]. Uma função de correlação de pares foi utilizada para analisar a estrutura local da membrana de SPEEK, ou seja, uma distribuição da probabilidade de átomos específicos em torno um dos outros, nesse caso enxofre, oxigênio da molécula de água e íons hidrônio. Com isso, observou-se que com o aumento de DS os aglomerados de



água se formam dentro da membrana devido a maior capacidade de absorção, e também se descobriu que mais moléculas de água solvatam átomos de enxofre e íons hidrônio. Acerca da condutividade de prótons, esta foi analisada por meio dos cálculos de deslocamento quadráticos médios e de difusividade dos íons hidrônio, variações de DS e temperatura também foram feitas. Os resultados simulados foram comparados com resultados experimentais preliminares, e indicaram concordância qualitativa. Em ambos os casos, nota-se que a condutividade aumenta com DS e com o aumento da temperatura [107,108].

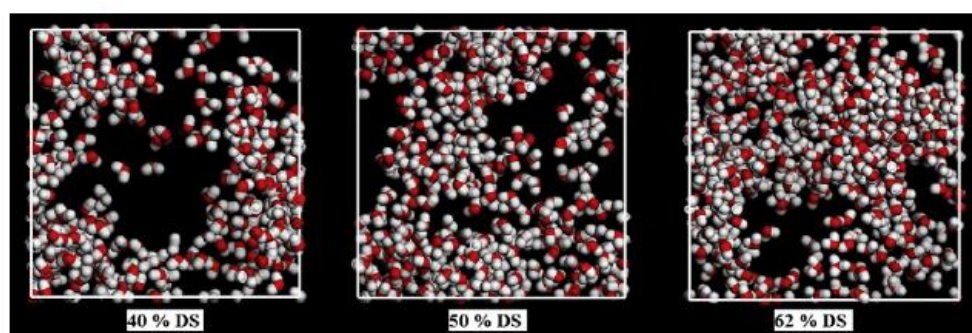


Figura 2.9 - Distribuição das moléculas de água nas membranas de SPEEK com 40, 50 e 62% de DS, sendo os átomos de hidrogênio e oxigênio representados em branco e vermelho, respectivamente. [107].

## 2.4 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são substâncias de estrutura cristalina iono-covalente que estejam em estado fundido [109]. No entanto, no âmbito desse projeto serão considerados apenas os da classificação RTIL (do inglês, *Room Temperatura Ionic Liquids*), ou seja, apenas os ILs com temperatura de fusão abaixo de 100°C. De um modo geral, sais possuem elevados ponto de fusão e alta viscosidade no estado fundido, mas em contrapartida, os ILs têm baixa viscosidade e podem permanecer em estado líquido em temperaturas muito baixas, como por exemplo, até -96°C [110,111].

A síntese do primeiro IL remonta a meados do século XIX, por meio de uma alquilação de Friedel-Crafts e utilizando como catalisador o cloreto de

alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) [112]. Com o passar do tempo e o avanço em novas técnicas de caracterização, este foi identificado por meio de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) como sendo um composto intermediário estável de um carbocátion e um ânion de tetracloreto de alumínio [112,113]. No entanto, esse composto pode ser hidrolisado na presença da umidade atmosférica, levando a formação de ácido clorídrico, o que limitou a aplicação dos ILs por alguns anos.

Com o desenvolvimento de ILs estáveis utilizando sais orgânicos, tais como tetrafluoroboratos, nitratos, hexafluorofosfatos, haletos, entre outros, é que houve um crescimento significativo de pesquisas nessa área [114]. Atualmente, é possível estimar que exista um trilhão de combinações possíveis entre os cátions e ânions que compõe essas substâncias, tornando esses materiais promissores em diversas aplicações, uma vez que é possível modular suas propriedades de acordo com a demanda [115]. Alguns cátions comumente encontrados na estrutura de ILs são apresentados na Figura 2.10.

Acerca da utilização de ILs em aplicações eletroquímicas, é necessário que estes possuam condutividade adequada. Nesse sentido, Gonçalves *et. al.* [58] determinaram a condutividade iônica do cloreto 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIMCl), o qual foi utilizado nesse trabalho. Por meio de medidas diretas utilizando um condutímetro, o BMIMCl apresentou condutividade de 12,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , comparado ao do cloreto de lítio (LiCl) com 17,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ambos a concentração de 0,5 mol/L, denotando que esse IL tem potencial para aplicações eletroquímicas, tanto em atuadores suaves, quanto em sensores de dobra e deslocamento [58].

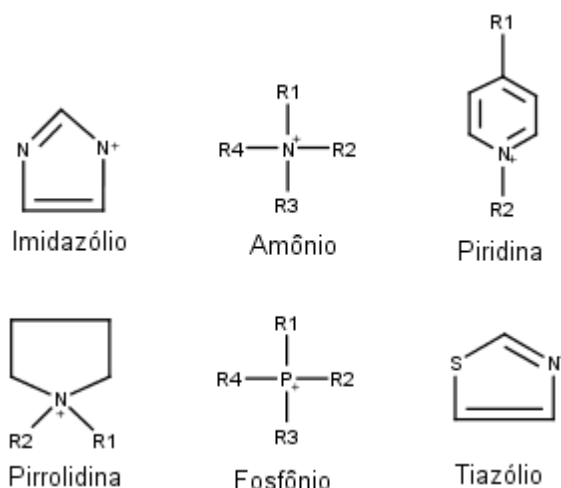


Figura 2.10 - Cátions comumente encontrados nas estruturas químicas de líquidos iônicos.

### 2.4.1 SPEEK e Líquidos Iônicos

Para transpor a barreira de utilização do SPEEK como membrana eletroativa e em temperaturas maiores que 100 °C sem perda de desempenho, a utilização de ILs é proposta. Portanto, nesta seção serão apresentados os estudos que combinam a utilização de ILs em membranas de SPEEK.

O primeiro estudo reportado é de Che, Sun e He (2008) [116], onde eles sintetizaram um novo IL a base de propilamina trifluoroacética (TFAPA), o qual foi incorporado em SPEEK com diferentes DS e concentrações. Diferentemente da incorporação com contra-íons, que ocorre apenas após a preparação do IPMC, a incorporação do IL ao SPEEK é feita na etapa de solubilização do polímero sulfonado. Nesse sentido Che e colaboradores incorporaram o TFAPA ao SPEEK nas concentrações de 50%, 60% e 70% em massa, o efeito de DS também foi analisado, com valores de 47%, 73% e 86% [116]. Medidas de condutividade iônica foram realizadas entre 70°C e 180°C em condições anidras para analisar o efeito da variação desses parâmetros, onde se percebeu que o aumento de DS leva a maiores valores de condutividade a concentrações de TFAPA constantes, da mesma forma que variando a concentração de IL, tende-se a alcançar o valor de condutividade do TFAPA puro [116]. Em ambos os casos nota-se um comportamento semelhante do aumento da condutividade com o aumento da temperatura.

Já Yi *et. al.* (2011) [117] utilizaram ILs à base de imidazólio, sendo eles: 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BuMelmBF<sub>4</sub>) e 1-decyl-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (DeMelmBF<sub>4</sub>). Estes foram incorporados ao SPEEK nas concentrações de 50% e 66,7% em massa e analisados quanto a condutividade iônica em condições anidras e em função da temperatura, visando o desenvolvimento de eletrólitos para PEMFCs (PEMFCs, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) de alta temperatura. O SPEEK com DS de 67% foi escolhido para a incorporação dos ILs, pois apresentou o melhor balanço de propriedades mecânicas adequadas a utilização proposta. Sendo assim, notou-se que a adição de BuMelmBF<sub>4</sub> levou ao aumento da condutividade iônica, a qual aumentou tanto com o aumento da concentração, quanto com o aumento da temperatura, efeito esse que foi explicado tanto pelo aumento da própria condutividade do IL com a temperatura, como pela diminuição de sua viscosidade, que favorece o mecanismo de condução protônica [117].

Com os resultados de microscopia de força atômica (AFM) os autores propuseram um esquema da formação do compósito entre SPEEK e o IL, apresentado na Figura 2.11, onde se observou uma separação de fases entre os domínios hidrofóbicos da cadeia polimérica e os aglomerados iônicos hidrofílicos, esses conectados por pequenos canais iônicos. Ainda acerca da morfologia, foi observado que o aumento da concentração de IL leva ao aumento dos domínios iônicos, corroborando com os resultados de aumento da condutividade [117]. Acerca da utilização do DeMelmBF<sub>4</sub>, foi reportado que comparado as mesmas concentrações utilizadas para o BuMelmBF<sub>4</sub>, os valores de condutividade iônica obtidos foram de 4-5 vezes menores, o que está associado ao aumento da cadeia do grupo alquila, que diminui a mobilidade local e a capacidade de rotação do anel imidazólio, o que é um impeditivo para o mecanismo de transporte de prótons [117]. Resultados de termogravimetria também mostraram que esses compósitos apresentaram estabilidade térmica em temperaturas até 340 °C, devido a forte interação entre os cátions do IL de imidazólio (BMIM<sup>+</sup>) e o grupo ácido sulfônico do SPEEK

( $\text{SO}_3^-$ ), demonstrando o grande potencial de aplicação desses materiais como PEMFCs [117].

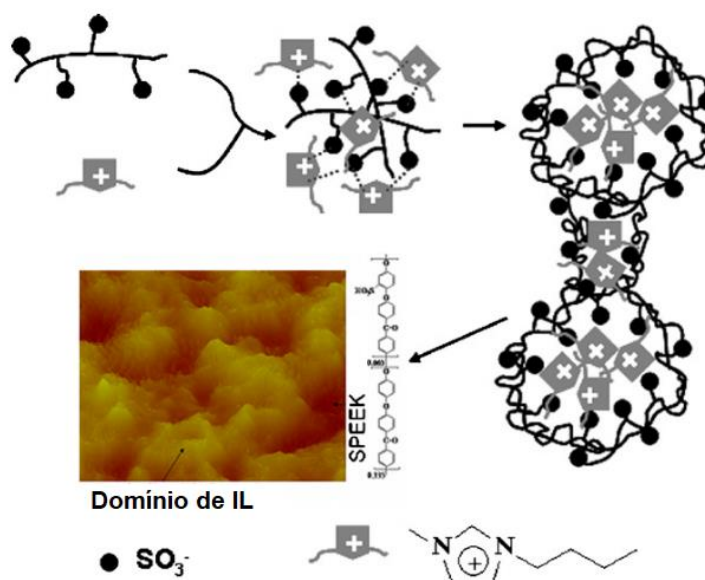


Figura 2.11 - Esquema da formação do compósito SPEEK/IL [117].

Mais recentemente, Che, Zhou e Wang (2015) [118] desenvolveram membranas de SPEEK e líquido iônico a base de imidazólio dopado com ácido fosfórico (PA), que foram fabricadas pelo método de solubilização e evaporação, imergindo estas no ácido puro a temperatura ambiente. Os ILs utilizados foram o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMPF<sub>6</sub>) e o dihidrogenofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Diferentemente dos trabalhos apresentados até o momento, este buscou analisar o efeito da dopagem com PA, o qual mostrou ter um papel dominante na condução de prótons, de tal forma que compósitos contendo 50% em massa de BMIMPF<sub>6</sub> e 4,6% de PA apresentaram condutividade iônica de  $3,0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a 160 °C em ambiente seco [118]. Em contrapartida, esse mesmo composto apresentou uma queda de 97% na tração de ruptura com o aumento da temperatura ambiente para 160 °C, denotando que há a necessidade de adequação das propriedades mecânicas, como por exemplo, com a inserção de ligações cruzadas na estrutura do compósito. Não obstante, os autores ressaltam que mesmo com a perda de desempenho mecânico, a condutividade manteve-se

estável em  $2,0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  por mais de 600 horas, igualmente mostrando o potencial de aplicação desses materiais como PEMFCs [118]

Diferentemente dos estudos apresentados até o momento, em 2016 Batalha *et. al.* [119] desenvolveram compósitos híbridos orgânicos-inorgânicos com SPEEK, óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e IL de triflato de dietilmetilamina ( $[\text{dema}][\text{TfOH}]$ ). É válido ressaltar nesse estudo, como se deu a preparação dessas membranas. Primeiramente foi feita a incorporação de  $\text{ZrO}_2$  pelo método de sol-gel, com a hidrólise e policondensação do isopropóxido de zircônio (IV), nas concentrações de 3% a 6% em massa, para enfim, incorporar o IL, sendo este analisado em sua ausência e a 10% em massa [119]. Assim, a estrutura desses compostos foi investigada via difração de Raios-X e SAXS e correlacionadas com as propriedades elétricas e termomecânicas resultantes. Os resultados obtidos indicaram que as membranas apresentaram boa estabilidade química e mecânica, assim como estabilidade térmica em temperaturas superiores a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [119].

Ainda acerca do estudo de Batalha e colaboradores, estes também buscaram correlacionar o efeito da incorporação de  $\text{ZrO}_2$  na condução iônica. Foi apresentado que nas composições de até 5% em massa de  $\text{ZrO}_2$ , contendo 10% em massa de IL, foram formados agregados isolados ricos em nanopartículas de zircônia dispersos na matriz de SPEEK [119]. Contudo, esta segregação em nanodomínios inibiu a condutividade. Já para o teor de 6% em massa de zircônia e contendo o IL, uma condutividade muito maior foi observada, justamente por apresentar a formação de uma estrutura fractal estendida ao longo de toda a amostra, contendo agregados interconectados ricos em  $\text{ZrO}_2$  [119]. Com isso, a interação dada entre as moléculas do IL com esses agregados leva a formação de novos canais condutores de íons, mostrando que aparentemente há um limite de percolação para a condução com a inserção de partículas inorgânicas, e como o controle da nanoestrutura é importante para aperfeiçoar as propriedades desejadas para as aplicações desses materiais.

Outra abordagem foi adotada por Elumalai *et. al.* (2018) [120] para o desenvolvimento de novas membranas para PEMFCs de alta temperatura.

Nesse estudo, o IL cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio (Si-Imi) foi imobilizado em sílica mesoporo (SBA-15) e incorporado ao SPEEK. O enxerto de Si-Imi em SBA-15 foi realizado por reações com etanol a fim de funcionalizar a superfície da sílica por meio de uma silanização, ou seja, inserindo o grupo funcional silanol (Si-OH) a sua superfície [120]. Ademais, uma reação com fosfato monossódico se deu para a inserção de grupos de íons fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) ao Si-Imi-SBA-15, sendo que a estrutura do composto final foi confirmada por diversos ensaios, como por exemplo, FTIR e SAXS [120]. Para elucidar todas as etapas de síntese adotadas nesse estudo a Figura 2.12 traz o esquema das reações adotadas.

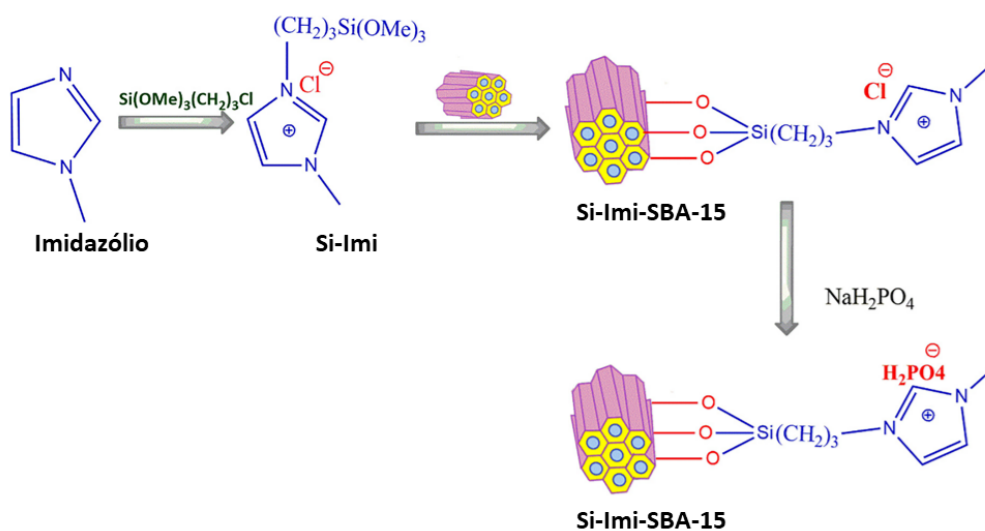


Figura 2.12 - Esquema das reações para a síntese do Si-Imi-SBA-15 funcionalizado. Adaptado de [120].

As membranas de SPEEK foram preparadas, contendo de 2% a 8% em massa de Si-Imi-SBA-15, as quais apresentaram IEC, condutividade de prótons em altas temperaturas e WU crescentes até 6% de carga [120]. Para o compósito contendo 6% de carga, o máximo desempenho eletroquímico foi alcançado, aliada a resistência mecânica superior, com valores de condutividade de prótons de  $10,2 \text{ mS/cm}^{-1}$  a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  e resistência mecânica de  $23 \text{ MPa}$  [120]. Adicionalmente, testes como eletrólito em célula combustível foram conduzidos sob condições anidras, onde se obteve uma densidade de

potência máxima de  $183 \text{ mW/cm}^2$  a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  [120]. O melhor desempenho em alta temperatura foi dado pela presença dos grupos fosfatos, que são responsáveis por fazer trocas iônicas adicionais nas membranas compostas, da mesma forma que a morfologia mesoporosa do SBA-15, que facilita a condução de prótons.

Por fim, um estudo recente de 2021, proposto por Yilmazoğlu et. al. [121] analisou as propriedades dielétricas de compósitos de SPEEK e tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio (IM). Para isso, SPEEK com DS de 30% foi sulfonado e o IM incorporado nas razões 1:1 e 1:2 molar de  $\text{HSO}_3\text{:IM}$ , solubilizando-se ambos em N,N-dimetilformamida, seguido da secagem por evaporação [121]. Análises de FTIR confirmaram as interações entre SPEEK e IM, e, portanto, pode ser estudado o efeito da inserção de IL nas propriedades termomecânicas e sobre a microestrutura da membrana, a qual apresentaram  $T_g$  mais baixa e menor cristalinidade em relação ao SPEEK [121]. Isso pode ser explicado pelo caráter amorfo do IM, que também levou a formação de caminhos de condução de prótons, elevando a condutividade do compósito, sendo que para o SPEEK-2IM, a condutividade iônica foi de  $5,45 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , valor 20 vezes maior que a do SPEEK [121].

A partir desses estudos, nota-se que há uma tendência da incorporação de ILs a membranas de SPEEK, visando o aumento da condutividade iônica. Analisando a ordem cronológica, temos que apenas o trabalho mais antigo, o de Che, Sun e He (2008) [116] que não utilizou um IL contendo grupo imidazólio, denotando uma tendência do uso de ILs contendo esse grupo funcional para incorporação no SPEEK. Com o passar dos anos, percebe-se também uma tendência da incorporação de cargas para aprimorar ainda mais a capacidade de condução dessas membranas. No entanto, todos esses estudos são recentes e não exploram, por exemplo, o uso do SPEEK como IPMC, de tal forma que não foram encontrados trabalhos que abrangessem os dois temas. Logo, esse trabalho também traz como novidade essa abordagem.

É sabido que os mecanismos de atuação e sensoriamento mecânico de dispositivos IPMC são altamente dependentes da umidade e do grau de hidratação das membranas. Portanto, é proposto que a utilização de ILs diminui



a dependência da água como meio de condução iônica, não só para esses dispositivos, mas também na utilização como eletrólito em células combustíveis e que já foram extensivamente estudadas, principalmente para temperaturas superiores a 100 °C [122,123].

## 2.5 Desempenho eletromecânico

Os parâmetros apresentados até o momento, relacionados à estrutura e morfologia da membrana e dos eletrodos que compõem os dispositivos IPMC, afetam diretamente o principal resultado avaliado em sensores e atuadores, que é o desempenho eletromecânico, o qual se refere ao modo em como esses dispositivos respondem a um estímulo mecânico ou elétrico. De um modo geral, temos que o tipo de polímero iônico, o tipo de eletrodo, o contra-íon ou líquido iônico e solvente utilizado alteram a resposta eletromecânica do IPMC. Portanto, é importante conhecer como esses parâmetros afetam esse desempenho para viabilizar a aplicação desses dispositivos.

De uma forma geral, IPMCs funcionam como transdutores, ou seja, transformam um tipo de energia em outro. No caso da atuação, a aplicação de um estímulo elétrico leva a um gradiente de pressão interno, devido a migração de íons pela membrana, o que acarreta em uma deformação no sentido do ânodo. Contudo, alguns fatores influenciam como a migração iônica irá ocorrer no interior da membrana, dentre eles, temos principalmente a água absorvida e os contra-íons utilizados na neutralização dos grupos sulfônicos [24], presentes tanto no Nafion®, quanto no SPEEK.

Acerca do efeito do tipo de contra-íon, os mais comumente estudados são  $H^+$ ,  $Li^+$  e  $Na^+$ . No entanto, não foram encontrados estudos que explorem uma variação desses íons em IPMCs de SPEEK, quanto ao desempenho eletromecânico. Logo, objetiva-se estudar a incorporação de  $H^+$  e  $Li^+$  aos IPMCs de SPEEK desenvolvidos nessa dissertação. Portanto, é necessário que os mecanismos de transporte desses íons sejam mais bem compreendidos, dado que a capacidade de absorção de água e seu efeito sobre o desempenho eletromecânico já foi comentada anteriormente.

Em relação aos demais contra-íons, o  $\text{Li}^+$  tende a apresentar o melhor desempenho eletromecânico para o caso de IPMCs fabricados a partir de Nafion. Isso ocorre, pois o  $\text{Li}^+$  possui um raio iônico menor, de 0,069 Å, em comparação aos demais contra-íons utilizados, com exceção claramente do  $\text{H}^+$ , que possui 0,038 Å, o que favorece a mobilidade desses íons pelos canais ionoméricos no interior desses polímeros [124].

Ainda acerca da condução de contra-íons, tem-se que estes se dissociam dos grupos iônicos da membrana e os solvatam, o que fornece uma estrutura de rede para o transporte dos contra-íons. Diversas interações nesses sistemas afetam esse processo, como a interação com moléculas de água, que interage com os contra-íons e solvata os grupos sulfônicos, entre outros. Com isso, alguns mecanismos de transporte de contra-íons são propostos, e estes são: Grotthuss, Transporte veicular, Difusão e Arraste eletro-osmótico.

O mecanismo de Grotthuss está associado à alta mobilidade do próton ( $\text{H}^+$ ) na água, comparado a outros contra-íons, isso cria um mecanismo diferenciado da difusão iônica [125]. A alta mobilidade pode ser associada ao mecanismo de salto ou Grotthuss, o qual descreve a difusão dos prótons em excesso, por meio de uma rede de ligações de hidrogênio presentes nas moléculas de água, através de ligações covalentes. Ou seja, um átomo de oxigênio recebe um átomo de hidrogênio adicional, que simultaneamente transfere um átomo de hidrogênio para outro oxigênio adjacente [126].

Já o mecanismo por transporte veicular está associado ao movimento do próton e sua dependência com o movimento de uma molécula de água. Nele o próton hidratado  $\text{H}_3\text{O}^+$  se difunde pelo meio aquoso em resposta à diferença eletroquímica. No mecanismo veicular, os prótons conectados à água resultantes do arraste eletro-osmótico carregam uma ou mais moléculas de água através da membrana e são transferidos com ela. A razão da ocorrência do mecanismo veicular é a existência de volume livre entre as cadeias poliméricas na membrana, o que permite a transferência de prótons hidratados através dela. Logo, a taxa de transporte veicular é diretamente proporcional à taxa de transporte de água[127].

Acerca de difusão, tem-se que esta é o movimento de translação aleatório das moléculas em solução, devido à energia térmica, ou simplesmente o movimento molecular browniano [127].

Já o arraste eletro-osmótico é associado ao transporte de água do ânodo ao cátodo, devido à corrente protônica. Portanto, o coeficiente de arraste eletro-osmótico é simplesmente o número de moléculas de água arrastadas por prótons. No entanto, esse mecanismo é indesejável, uma vez que tende a secar a membrana, afetando o desempenho eletromecânico, em contrapartida, busca-se maximizar a condução de prótons [128].

Apresentados os mecanismos de atuação, temos que acerca do SPEEK e sua utilização como atuador, a revisão bibliográfica já foi apresentada. Da mesma forma, não foram encontrados trabalhos que combinem a utilização de IPMCs de SPEEK como sensores. Como esta propriedade será abordada, é interessante que a capacidade de sensoriamento de dobra e deslocamento dos IPMCs de SPEEK seja apresentada.

De forma geral, o princípio de funcionamento de um IPMC baseia-se na transferência de energia elétrica por íons, que ocorre na membrana polimérica do IPMC. O campo elétrico aplicado a um IPMC não só induz a uma deformação mecânica, mas como também pode ocorrer o processo reverso. Ou seja, quando uma força externa é imposta a um IPMC, a deformação da estrutura leva a uma mudança na concentração de íons, o que resulta em uma diferença de potencial entre os eletrodos [129]. Na Figura 2.13 é apresentada uma representação esquemática do processo de distribuição de cargas em um IPMC submetido a forças externas.



Figura 2.13 - Efeito da distribuição de carga com a aplicação de uma força externa no IPMC [130].

Temos, portanto, que a forma mais simples de analisar a capacidade de sensoriamento de um IPMC sob flexão, é medindo a resposta elétrica de potencial, aplicando-se uma deformação na extremidade livre do dispositivo. Para isso, a configuração mais utilizada é a de viga engastada (*cantilever*), onde temos um elemento estrutural na forma de uma barra fixa em uma das extremidades, enquanto que a outra fica livre [124,125]. Por fim, conectam-se os contatos elétricos ao dispositivo com o suporte mecânico oferecido pelo *cantilever*. A mesma configuração também é adotada para os ensaios de atuação, mas em vez de se aplicar uma força externa, aplica-se uma diferença de potencial que levará a deformação do IPMC, sendo esta deformação medida por meios ópticos ou pela força exercida.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

Serão apresentados a seguir os materiais utilizados para a sulfonação do PEEK, para a determinação de DS e na preparação dos IPMCs. Os mesmos serão apresentados em ordem alfabética.

##### **3.1.1 Sulfonação do PEEK**

Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), água deionizada ( $H_2O$ ), gás nitrogênio ( $N_2$ ), membranas de diálise D9402 Merck™, óleo de silicone e VICTREX™ PEEK 450G™ (PEEK).

##### **3.1.2 Determinação do Grau de Sulfonação (DS)**

Água deionizada ( $H_2O$ ), cloreto de sódio (NaCl), fenolftaleína, hidróxido de sódio (NaOH) e PEEK sulfonado (SPEEK).

##### **3.1.3 Solubilização e *Casting***

Água deionizada ( $H_2O$ ), cloreto de butil metil imidazol ([BMIM]Cl), N,N-dimetil acetamida, placas de Petri e SPEEK.

##### **3.1.4 Preparação de IPMCs**

Ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), água deionizada ( $H_2O$ ), borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), cloreto de butil metil imidazol ([BMIM]Cl), cloreto de lítio (LiCl), complexo de amino platina ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>), hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), lixa 1200, Nafion® 117, SPEEK e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

#### **3.2 Métodos**

##### **3.2.1 Fluxograma das atividades desenvolvidas**

Um fluxograma das atividades desenvolvidas nesse trabalho e apresentado na Figura 3.1.

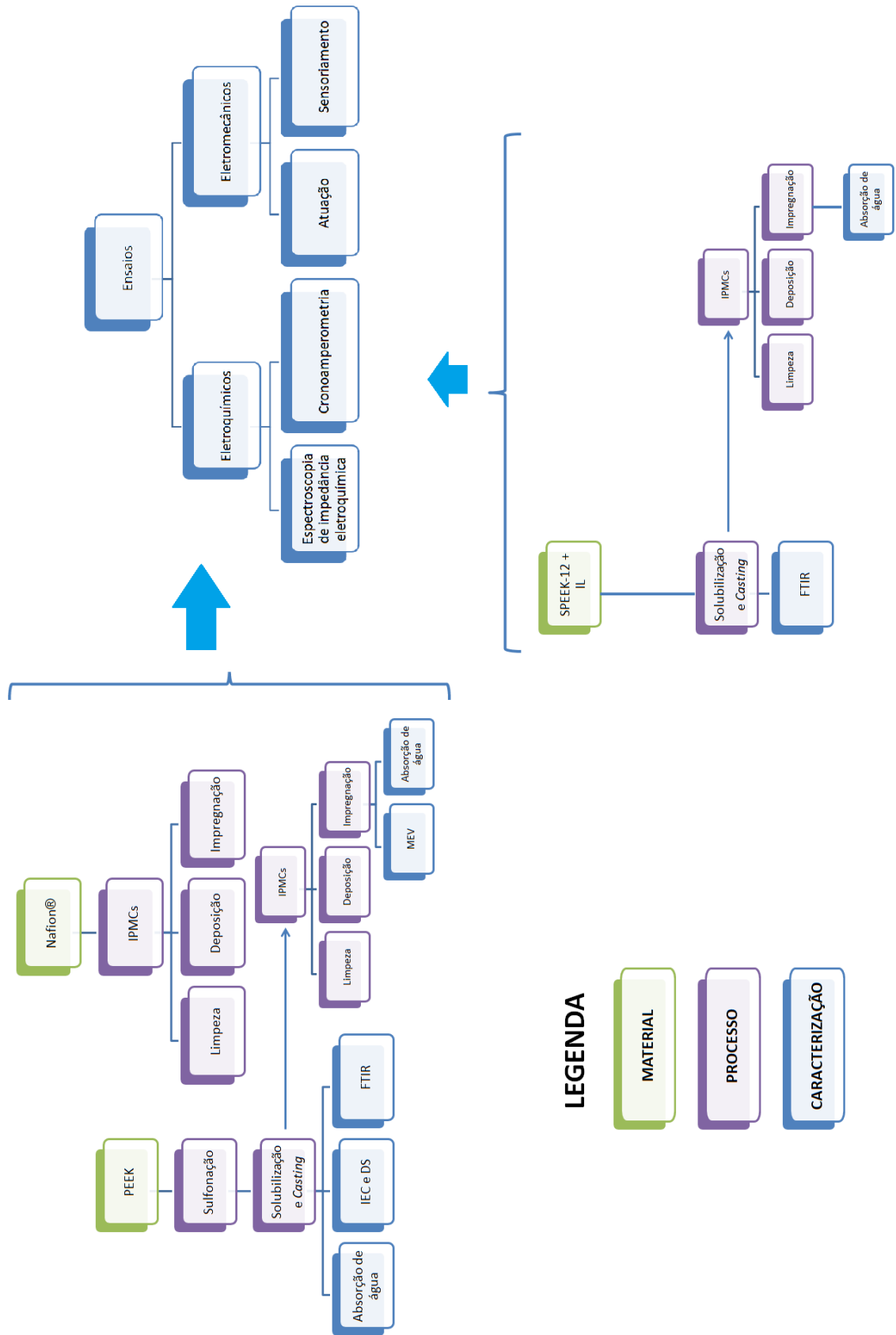


Figura 3.1 - Fluxograma de atividades.

### 3.2.2 Sulfonação do PEEK

O processo de pós-sulfonação foi o escolhido para o desenvolvimento desse trabalho, devido à disponibilidade de polímeros comerciais relativamente baratos e por se tratar de um procedimento relativamente simples e que pode ser escalonado. No entanto, alguns desafios podem ser encontrados, tanto no controle preciso da localização dos sítios de sulfonação, quanto no controle de DS. Isso pode resultar em uma distribuição aleatória e menos definida de grupos de ácido sulfônico ao longo da cadeia polimérica. Além disso, condições de reação adversas, ou seja, temperaturas elevadas, tempo de reação prolongado e agentes de sulfonação fortemente ácidos, podem ser necessários, o que pode levar a reações secundárias e degradação do polímero [131].

O polímero utilizado foi o VICTREX™ PEEK 450G™, fornecido na forma de pellets, o qual passou por uma moagem criogênica, para a obtenção de um material particulado que facilitasse o processo de sulfonação. O método adotado de pós-sulfonação foi baseado no estudo de Huang et. al (2001) [76].

Antes de qualquer procedimento, o PEEK foi previamente seco a 100 °C por 12 horas. A concentração de PEEK/ácido sulfúrico foi mantida em 5/95 (m/v). Inicialmente, em 100 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente, os 5 g de PEEK foram adicionados lentamente para sua respectiva solubilização (~1h). Depois disso, em um banho de óleo, a solução foi mantida sob agitação e atmosfera de nitrogênio até atingir 60 °C. A partir daí iniciou-se a contagem do tempo de sulfonação. Objetivando-se obter três diferentes graus de sulfonação, varrendo uma ampla faixa de propriedades, o tempo de sulfonação foi definido como 1, 6 e 12 horas [26].

Após a sulfonação, a fim de encerrar as reações o frasco do meio reacional foi colocado em gelo a 10 °C. A solução obtida foi então lentamente gotejada em um banho de gelo de água deionizada, onde se obteve fibras de

SPEEK, as quais foram posteriormente lavadas até a remoção do excesso de ácido, até um pH neutro, com o auxílio de membranas de diálise. Por fim, o SPEEK foi seco a 60 °C por 12 horas, seguido de uma etapa de secagem em estufa a vácuo a 80 °C por mais 12 horas.

### 3.2.3 Preparação das Membranas de SPEEK

As membranas de SPEEK foram obtidas por meio do método de *casting* e evaporação. O SPEEK é adicionado em N,N-dimetil acetamida a 25% (m/m) e a mistura é aquecida a 45 °C e mantida sob agitação por 24 horas a fim de se obter uma solução homogênea. Em seguida, ela pode ser vertida em uma placa de vidro limpa, e foi mantida a temperatura ambiente e em ambiente com ventilação por 12 horas para a remoção do excesso de solvente. Na sequência, a etapa de secagem continua com o aquecimento em estufa, primeiramente a 65 °C por 2 horas, seguidos de mais 2 horas a 85 °C e mais 3 horas a 135 °C, a fim de garantir uma secagem lenta e completa [28]. Para os tempos de sulfonação de 6 e 12 horas, uma etapa adicional de secagem foi realizada a 155 °C e 3 horas, para diminuir a absorção de água e aumentar sua estabilidade dimensional [28]. Por fim, as membranas puderam ser destacadas da placa de vidro por meio da imersão destas em um banho de água deionizada, e posteriormente, secagem a vácuo a 80 °C por 12 horas.

Para o caso da incorporação de [BMIM]Cl, primeiramente o SPEEK foi solubilizado em N,N-dimetil acetamida por 4 horas a 45 °C (25% m/m), então o IL foi adicionado na quantidade de 50% em massa e essa solução foi mantida em agitação por mais 20 horas. As etapas seguintes seguem o mesmo procedimento descrito anteriormente. Utilizou-se [BMIM]Cl que foi sintetizado e caracterizado em trabalhos anteriores no mesmo grupo de pesquisa [58].

As membranas preparadas foram nomeadas SPEEK-X, onde "X" indica o tempo de sulfonação. Amostras de 5,5 por 2,0 cm foram destacados para posterior preparo dos IPMCs. Adicionalmente, suas espessuras foram determinadas em triplicata com um micrômetro digital Digimess. As membranas produzidas de SPEEK apresentaram espessura entre 40 µm e 70 µm. Comparativamente, o Nafion® 117 utilizado tem espessura de 177 µm.



### 3.2.4 Preparação de IPMCs

A obtenção de IPMCs de excelente qualidade é de suma importância para o desempenho eletromecânico desses dispositivos. Portanto, foi adotado o método desenvolvido por Oguro [132], aprimorado por Hirano [133] e adaptado por Tang [129, 130] para membranas de SPEEK. Foram preparados IPMCs com SPEEK e Nafion<sup>®</sup> 117. Esse procedimento é baseado na redução de íons adsorvidos pelas membranas, e é dividido em três etapas: preparação da superfície da membrana (limpeza/ativação), difusão iônica (adsorção) e deposição primária (redução).

Na etapa de limpeza da superfície, as membranas são imersas em uma solução de 5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e aquecidas até 70-80 °C durante uma hora visando à remoção de óxidos. Na sequência, estas são lavadas com água deionizada (H<sub>2</sub>O) em banho ultrassônico durante 10 minutos para a remoção de resíduos. Após a limpeza inicial, ferve-se as membranas em HCl 2 mol L<sup>-1</sup> durante 30 minutos, o que remove impurezas e permite trocas iônicas. Na sequência elas foram enxaguadas com H<sub>2</sub>O deionizada. Por fim, as membranas de Nafion<sup>®</sup> 117 foram fervidas em H<sub>2</sub>O deionizada durante 30 minutos, com o objetivo de remover o ácido em excesso e para inchar o polímero.

Essa etapa é fundamental para as membranas de Nafion<sup>®</sup>, contudo, para o SPEEK a etapa de limpeza é simplificada, a qual consiste apenas em mergulhar as membranas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> durante 24 horas e temperatura ambiente, igualmente para remover impurezas e permitir trocas iônicas [129, 130]. Anteriormente a esse procedimento, as membranas de SPEEK foram passadas sobre uma lixa 1200 para o aumento da área superficial, e lavadas com H<sub>2</sub>O deionizada [129, 130].

Agora, na etapa de difusão iônica, uma solução de complexo de amino platina ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>) foi preparada. Essa solução contém 3 mg de Pt cm<sup>-2</sup> de membrana e aproximadamente 2 mg de Pt.ml<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O utilizada. Portanto, calcula-se a área da membrana considerando ambas as faces, para calcular a quantidade de ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>) que é adicionado, e assim, calcular o volume de

água. É válido ressaltar que cada miligrama de complexo contém apenas 0,584 mg de Pt, portanto, para cada  $\text{cm}^2$ , adicionou-se 5,24 mg de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Com a solução preparada, a membrana deve ser presa em um suporte, para evitar ao máximo o contato com as paredes do béquer, de forma a garantir que a mesma recebesse os reagentes uniformemente sobre toda sua superfície. Com isso, adicionou-se 1 ml de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) - 5% para cada 100 mg de  $\text{Pt}^{2+}$  em solução. Em temperatura ambiente, manteve-se o material nessa solução em repouso por cerca de 12 horas, no caso do Nafion®, e por 3-4 dias para o SPEEK [129, 130]. Isso garante que os íons de  $\text{Pt}^{2+}$  são adsorvidos pela membrana. Finalizando essa etapa, a amostra deve ser lavada com água deionizada.

Na última etapa, a deposição primária foi feita. Antes disso, colocou-se a membrana em água deionizada a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  no mesmo suporte da etapa anterior. Para cada  $\text{cm}^2$  de membrana, são utilizados 6 ml de água. Para que os íons adsorvidos não saiam da amostra, a membrana é colocada na água, apenas quando esta já se encontrar aquecida, e esta temperatura deve ser mantida durante toda etapa de deposição. Uma agitação controlada foi utilizada, de tal forma que garantisse a mistura dos reagentes, mas que não arrastasse a membrana. Para o SPEEK, foi necessário utilizar uma temperatura menor de  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , já que para os maiores DS estas se dissolviam acima de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Com uma solução aquosa de 50 ml de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) à 5% (p/p), previamente preparada, foram adicionadas alíquotas de 3 ml a cada 30 minutos. Esse procedimento foi repetido por quatro vezes. Para o Nafion®, uma quinta adição foi feita, com uma alíquota de 10 a 15 ml. O objetivo dessa etapa foi fazer com que os íons adsorvidos migrassem para a superfície, os quais foram reduzidos a Pt metálica.

Feita a deposição, as membranas foram novamente lavadas com água deionizada, e cortam-se as laterais, obtendo assim os IPMCs com 0,5 por 5,0 cm. Na sequência, estes foram armazenados em soluções contendo os cátions de interesse. Foram utilizadas soluções de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) e cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ ), a  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , para condicionar as amostras com íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Li}^+$ .

Para as membranas preparadas com IL, também foi incorporado o [BMIM]Cl a 0,3 mol L<sup>-1</sup>, concentração essa que se mostrou mais eficiente em prover estabilidade eletroquímica aliada ao desempenho eletromecânico [136].

Por fim, em uma estufa a vácuo, as membranas foram secas por 24 horas a 80 °C, garantindo assim a secagem completa [57]. Os IPMCs de SPEEK foram nomeados IPMC-X, onde “X” indica o tempo de sulfonação.

Todas as reações envolvidas no processo de preparação de IPMCs são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Reações envolvidas na deposição primária pelo método de Oguro [132].

Reação	Descrição
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2] + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+_{(\text{membrana})} \rightarrow$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{+2}_{(\text{membrana})} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	Hidrólise
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{+2}_{(\text{membrana})} \rightarrow \text{Pt}^{2+}_{(\text{membrana})} + 6\text{NH}_3$	Ativação do complexo
$\text{Pt}^{2+}_{(\text{membrana})} + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{Na}^+_{(\text{membrana})}$	Reação redox
$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2$	Desproporcionamento
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2] + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+_{(\text{membrana})} + 2\text{NaBH}_4 +$ $4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}^0 + 7\text{H}_2 + 2\text{Na}^+_{(\text{membrana})} + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ +$ $6\text{NH}_3$	Reação Global

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Determinação de DS

O DS foi determinado partir do cálculo da capacidade de troca iônica (IEC), o qual é determinado por métodos de titulação com NaOH 2 mol L<sup>-1</sup>, conforme a Equação 1 e Equação 2 apresentadas a seguir.

Equação 1 - Cálculo de IEC, determinado por métodos de titulação.

$$IEC = \frac{NaOH \text{ consumido (ml)} \times \text{Massa molar do NaOH}}{\text{Massa da membrana seca}} \text{ (eqm g}^{-1}\text{)}$$

Equação 2 - Cálculo de DS a partir de IEC, onde  $M_{PEEK}$  representa a massa do mero de PEEK e  $M_f$  a massa molar do grupo reagente ( $SO_3Na$ ) na titulação.

$$DS = \frac{M_{PEEK} \times IEC}{(1000 - (M_f \times IEC))}$$

Anteriormente a titulação, as amostras de SPEEK foram condicionadas em uma solução de NaCl 2 mol L<sup>-1</sup> por 48 horas, para que estas estivessem em sua forma protônica no momento do procedimento. A determinação de IEC e DS foi feita em duplicata.

Para fins comparativos, o Nafion® utilizado nesse trabalho possui IEC de 0,93 eqm g<sup>-1</sup>.

### 3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma das principais técnicas de caracterização química de polímeros, sendo a técnica mais utilizada para a identificação de polímeros e materiais orgânicos, a qual abrange a faixa de comprimento de ondas de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup> (infravermelho médio). Uma grande quantidade de informações pode ser obtida, como por exemplo, identificação de polímeros, compósitos e blends, identificação de aditivos, estudos acerca da degradação, verificação da presença de contaminações, entre outros, além de se tratar de um teste rápido. Nesse sentido, esse teste pode detectar o efeito da modificação química na estrutura do PEEK por meio da sulfonação, tornando um resultado interessante a ser analisado. Um espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 1000 foi utilizado nas medidas de FTIR nas amostras de PEEK e SPEEK. Para o PEEK puro, o método de medida adotado foi o de Reflectância Total Atenuada (ATR). Já as amostras de SPEEK foram solubilizadas em N,N-dimetil acetamida e

filmes de espessura adequada foram obtidos para a realização das medidas por transmitância.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada para a análise microestrutural de materiais sólidos, permitindo correlacionar microestrutura, propriedades e defeitos [137]. Nos IPMCs, o MEV pode ser utilizado tanto na investigação da morfologia dos eletrodos, quanto na região de interface com a membrana, sendo possível verificar a adesão do eletrodo e sua espessura.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico FEI-Quanta 400 com feixe de 20 kV, disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM-UFSCar). Imagens da morfologia do eletrodo de platina, e das laterais, sobre a fratura criogênica foram realizadas nos IPMCs.

### 3.3.4 Absorção de Água (WU)

#### 3.3.4.1 SPEEK

O ensaio de absorção de água (WU) foi conduzido nas membranas de SPEEK por meio da imersão total destas em água. Primeiramente, amostras de SPEEK foram secas em estufa a vácuo a 100 °C por 24 horas. Após isso, mediu-se a massa seca ( $W_D$ ). Na sequência, as membranas foram totalmente imersas em água deionizada por 24 horas e temperatura ambiente, e então mediu-se novamente a massa, estas denominadas  $W_W$ . Portanto, WU é dado pela diferença entre as massas da membrana totalmente hidratada, pela massa seco, conforme apresentado na Equação 3.

Equação 3 - Cálculo de WU.

$$WU (\%) = \frac{W_W - W_D}{W_D} \times 100$$

### 3.3.4.2 IPMC

Com os IPMCs de SPEEK preparados, foi necessária a investigação acerca da cinética de absorção de água da umidade atmosférica desses dispositivos. Para isso, conduziu-se o ensaio de absorção utilizando o sistema de controle de umidade relativa, que será apresentado na seção 3.3.6. Anteriormente as medidas, os IPMCs foram secos a 80 °C em estufa a vácuo por 24 horas, e sua massa seca é medida. Logo após a pesagem, as amostras foram condicionadas em uma câmara hermética com a umidade atmosférica desejada para que o processo de equilíbrio osmótico se inicie. Com isso, a cada 20 minutos mede-se a massa da amostra, durante 6 horas, e a evolução do ganho de massa pode ser acompanhada.

Igualmente, utilizando a Equação 3 mede-se WU, com  $W_w$  equivalente a massa do dispositivo no equilíbrio osmótico. Foram utilizadas umidades relativas de 30, 60 e 90%.

### 3.3.5 Caracterização Eletroquímica

Dispositivos do tipo IPMC possuem tanto comportamento resistivo quanto capacitivo. Nesse sentido, torna-se necessário caracterizar com técnicas eletroquímicas esses materiais, como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e a cronoamperometria (CAP).

A EIS é uma ferramenta poderosa e nos permite o cálculo da condutividade iônica com o ajuste dos dados aos circuitos elétricos equivalentes apropriados, conforme Equação 4, onde  $\sigma_i$  é a condutividade iônica ( $S\ cm^{-1}$ ), L a espessura da membrana (cm), A é a área superficial da membrana ( $cm^2$ ) e R a resistência da membrana (ohm), esta última também obtida pelo ensaio de EIS. Esses testes foram realizados com perturbação de 0,25 V AC, com frequência de 1 Hz até  $10^6$  Hz. O ajuste de todos os dados de EIS aos circuitos elétricos equivalentes foi feito utilizando o software livre EIS Spectrum Analyzer (*Research Institute for Physical-Chemical Problems Belarusian, State University*), com algoritmo de Powell e 1000 interações.

Equação 4 - Cálculo da condutividade iônica.

$$\sigma_i = \frac{L}{R \times A}$$

Já a CAP nos permite a determinação das características capacitivas. Para isso foram realizados em modo *multi-step*, variando-se a voltagem de 0 a 2,0 V e com degrau de aplicação de potencial igual a 0,5 V por 60 segundos, e na sequência 60 segundos em 0 V para descarga. Para os IPMCs contendo IL, a CAP foi conduzida até 3,5 V. Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma gaiola de Faraday com UR controlada a 90% e temperatura ambiente, utilizando o equipamento PalmSens4.

### 3.3.6 Caracterização Eletromecânica

As caracterizações eletromecânicas foram conduzidas nos equipamentos desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Inteligentes (*Smart Materials Research Team - SMaRT*). A Figura 3.2 apresenta uma das disposições dessa instrumentação. Com ela é possível controlar a umidade relativa (UR), aplicar estímulos elétricos e medir as respostas mecânicas (força de bloqueio e deformação) e elétricas (tensão e corrente) de IPMCs. Portanto, é possível caracterizar e modelar o seu comportamento eletromecânico.

Três sistemas independentes compõem esse equipamento, os quais são:

- i) sistema de envio e aquisição de dados;
- ii) sistema de controle de umidade relativa;
- iii) sistema de aquisição de imagens.

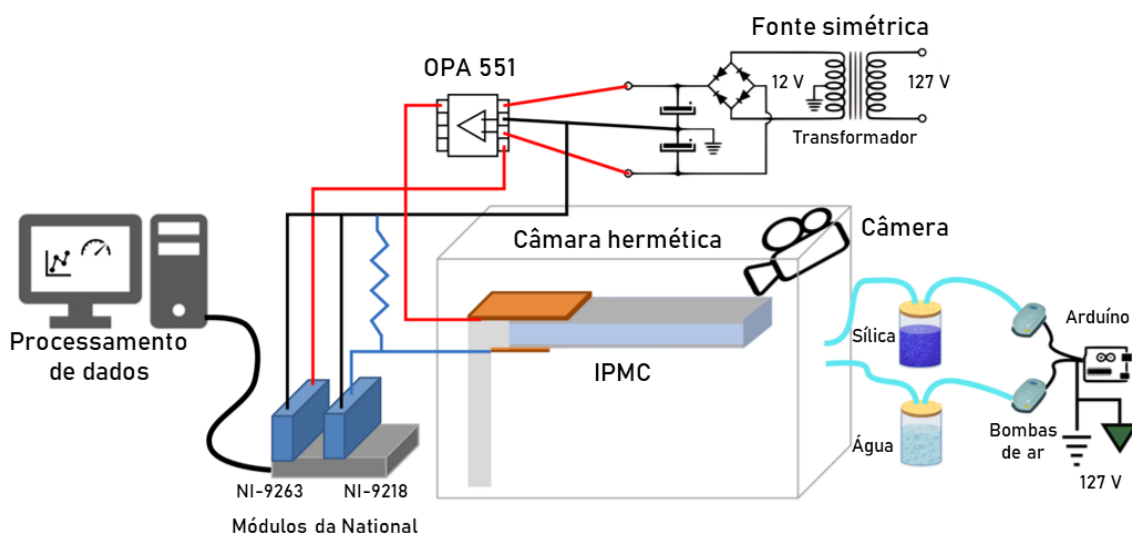


Figura 3.2 - Instrumentação utilizada para a caracterização eletromecânica de IPMCs.

O sistema de envio e aquisição de dados é composto pelos seguintes componentes:

- i) gerador de sinal de 16 bits, módulo NI-9263 com capacidade de ativar tensões elétricas de até  $\pm 10V$  e correntes de  $\pm 1mA$ .
- ii) plataforma de aquisição de dados, módulo NI-9218, de 24 bits.

Para o funcionamento desse sistema alguns componentes elétricos são necessários. Um Buffer contendo um amplificador operacional de corrente e tensão da Texas Instruments (TI) modelo OPA551 é utilizado para amplificar a corrente para valores superiores à 200 mA. Este é alimentado por uma fonte simétrica de  $+12V/-12V$ .

Já o sistema de controle de UR é monitorado por uma placa de controle Arduino. Como é necessário saber a umidade onde o IPMC é caracterizado, utiliza-se um sensor do tipo DHT22 dentro da câmara de acrílico, o qual a mede periodicamente. Seu controle é feito pelo Arduino, e de acordo com as leituras realizadas, aciona compressores para soprar ar pelos frascos de água destilada (ar úmido) ou sílica gel (ar seco), controlando assim a UR de acordo com o valor desejado no interior da câmara.



Por fim, o sistema para a captação de imagens é composto por uma câmera de alta resolução, modelo Sony RX100 IV, a qual é posicionada a 8 cm de distância da amostra. Acoplada a um computador, os dados obtidos podem ser processados. Um vídeo do deslocamento do IPMC é obtido, e por meio de um software de análise e modelagem de vídeo gratuita (Tracker) é possível determinar o deslocamento e a taxa de deslocamento da amostra. Este software é construído na estrutura Java *Open Souce Physics* (OSP).

Esta instrumentação é extremamente versátil e possibilita a obtenção de diversos resultados relevantes na caracterização de IPMCs, tais como, atuação e sensoriamento mecânicos, força de bloqueio, entre outros.

O desempenho eletromecânico foi analisado variando-se a umidade relativa e o incremento da diferença de potencial (DDP). Foram utilizados UR de 30, 60 e 90% e voltagens de  $\pm 1-5$  V nos ensaios de atuação.

Como um dos focos será analisar o desempenho dos IPMCs de SPEEK como sensor eletromecânico, é válido detalhar como o sistema apresentado na Figura 3.2 é adaptado para essas medidas. Utilizando o mesmo sistema de controle de umidade, é adicionado um servomotor, controlado por Arduino, à caixa acrílica, que será responsável por impor as deformações desejadas ao IPMC, conforme apresentado na Figura 3.3. Uma câmera de alta resolução também é utilizada para determinar o deslocamento da amostra aplicado pelo servomotor, que podem ter diferentes tipos de movimentos, como, por exemplo, linear, quadrático e cúbico.

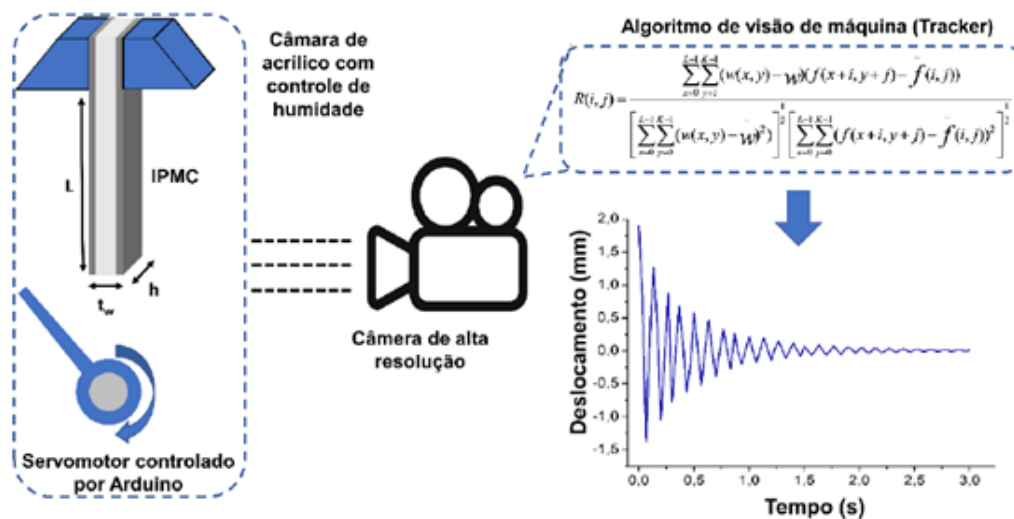


Figura 3.3 - Detalhamento do sistema de captação de imagem para medidas de deslocamento do IPMC.

Os ensaios de sensoriamento eletromecânico foram realizados utilizando UR de 90%. Dois tipos de ensaios foram conduzidos. Primeiramente, mudando o tipo de movimento, foi analisada a capacidade dos IPMCs diferenciá-los, enquanto que o segundo envolveu variar a frequência, e detectar a capacidade de sensoriamento em função dessa variável. No primeiro conjunto de ensaios, foram empregadas trajetórias lineares, cúbicas e quadráticas e velocidade constante do servomotor a  $30 \text{ s}^{-1}$ . Já para a varredura de frequência, foram utilizados movimentos lineares e velocidades de  $5 \text{ s}^{-1}$  (0,08 Hz),  $15 \text{ s}^{-1}$  (0,25 Hz),  $30 \text{ s}^{-1}$  (0,50 Hz) e  $60 \text{ s}^{-1}$  (1,00 Hz). Para produzir uma frequência de 2 Hz, o ângulo de movimentação foi diminuído para  $15^\circ$  e velocidade de  $30 \text{ s}^{-1}$ . Nestes ensaios, os IPMCs utilizados possuíam tamanho de 0,5 por 3,0 cm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Capacidade de Troca Iônica (IEC) e Grau de Sulfonação (DS)

Após a sulfonação e preparo por *casting* das membranas de SPEEK, o primeiro resultado a ser analisado é acerca de IEC e DS, e se os tempos de sulfonação adotados foram satisfatórios para varrer uma ampla faixa de propriedades desejadas aos dispositivos IPMCs. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores de Capacidade de Troca Iônica e Grau de Sulfonação.

Membrana	IEC (meq g <sup>-1</sup> )		DS (%)		Média	
					IEC	DS
SPEEK-1	1,37	1,27	45,7	42,2	1,32	44,0
SPEEK-6	1,94	2,03	69,9	73,8	1,98	71,8
SPEEK-12	2,40	2,35	91,9	89,4	2,38	90,7

Primeiramente, podemos notar que há um incremento significativo de DS com o aumento das horas de reação. Contudo, esse comportamento não é linear. Acerca dos valores obtidos, estes são moderadamente compatíveis com os encontrados na literatura.

Para o tempo de sulfonação de 1 hora, o valor médio de DS obtido foi de 44%. Comparativamente, Tang et. el (2016) obtiveram DS de 56,2% para 2 horas de reação e concentração 10% (m/v) maior que a dessa dissertação [28]. Portanto, pode-se induzir que o valor obtido é coerente com o esperado.

Agora, para os tempos de 6 e 12 horas, podemos analisar em relação ao trabalho de Parnian e colaboradores (2017) [26]. Nesse caso, as concentrações e condições de ensaio foram as mesmas, sendo que para 6 horas de sulfonação obteve-se 71,8% de DS, comparados a 62,52%, enquanto que para 12 horas, 90,7% de DS, comparados a 76,14% [26]. Nota-se uma

diferença para mais, sendo maior que 10%, o que é significativo para as propriedades do SPEEK em geral. Isso pode estar relacionado às condições de reação a qual foram realizadas a sulfonação, como, por exemplo, a força do ácido, que era recém-aberto no momento em que a reação foi feita. Adicionalmente, o PEEK utilizado também foi diferente, o que certamente influenciou nesses resultados, uma vez que pode haver diferenças significativas de massa molar entre eles.

Em ambos os estudos apresentados, os autores utilizam dois métodos de determinação de DS, tanto por titulação, quanto por RMN, a qual é mais precisa. Comparando-se os resultados obtidos por essas diferentes técnicas, os valores são muito próximos e denotam que apenas a utilização da titulação é suficiente para determinar DS.

#### **4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier**

Análises de FTIR foram conduzidas para confirmar a inserção dos grupos sulfônicos na estrutura do SPEEK. Os espectros do PEEK puro e dos diferentes SPEEK são apresentados na Figura 4.1.

A partir da curva do PEEK, observam-se algumas bandas características que foram destacadas. A  $3066\text{ cm}^{-1}$  temos o estiramento C-H associado aos anéis aromáticos, e as bandas  $1480$  e  $1594\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença dos anéis aromáticos [121]. Já em  $1645\text{ cm}^{-1}$  uma vibração relativa à presença dos grupos carbonila está presente, não só para o PEEK, mas como também na estrutura de todas as amostras analisadas [137,138].

Partindo para os espectros de SPEEK, à primeira vista nota-se a formação de uma banda larga em torno de  $3480\text{ cm}^{-1}$ , associada à interação entre moléculas de água com os grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , as quais correspondem à vibração dos grupos O-H [26]. As bandas características de transmitância a  $1080$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos movimentos assimétricos e simétricos da ligação S=O nos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  [26].

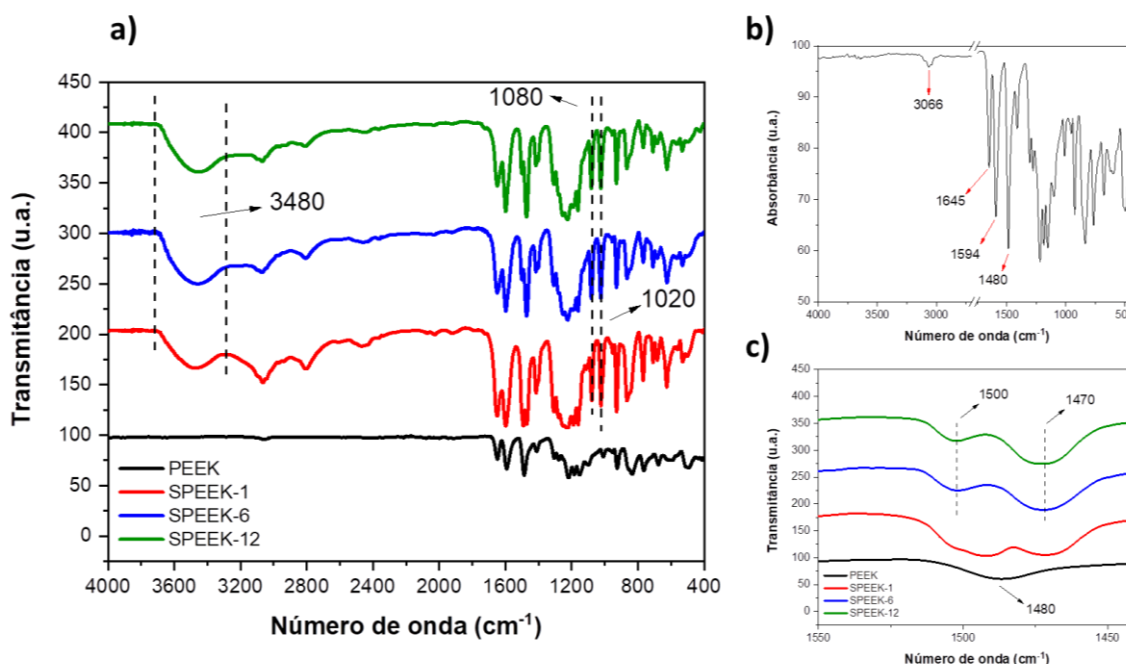


Figura 4.1 - Espectros de FTIR das amostras de SPEEK e PEEK. Em a) todos os espectros são apresentados, em b) destaque para o PEEK puro, e em c) destaque para a formação de um ombro sobre a banda a  $1480\text{ cm}^{-1}$  do PEEK.

Na Figura 4.1c, é destacada a formação de duas bandas distintas a partir da banda única a  $1480\text{ cm}^{-1}$  do PEEK. Esse fenômeno está associado ao efeito da substituição por grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  sobre os anéis aromáticos do SPEEK, e pode-se observar que há um aumento da intensidade a  $1500$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  com o aumento de DS [26]. Para o SPEEK-1, nota-se que devido ao menor DS, esse ombro ainda não se formou por completo, estando deslocado em relação aos SPEEK-6/12.

Portanto, com os resultados de FTIR é possível concluir que a inserção de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  na estrutura macromolecular do PEEK foi bem sucedida, corroborando com os valores de DS obtidos.

### 4.3 Aspecto Visual

Nessa seção, serão apresentados como ficaram as membranas de SPEEK e IPMC. Na Figura 4.2, podemos notar que as membranas de SPEEK

obtidas por *casting* apresentaram bom aspecto visual, elevada transparência e que são lisas. Percebe-se também que todas tem o mesmo tom de coloração, e que a SPEEK-6 é levemente mais escura, isso, pois dentre essas membranas, esta apresentou espessura maior, em média 30  $\mu\text{m}$  a mais, o que possivelmente afetou sua coloração.



Figura 4.2 - Aspecto visual das membranas de SPEEK.

Agora, após o preparo dos IPMCs, podemos observar na Figura 4.3, que todas as membranas adquiriram um aspecto metálico sobre sua superfície. Esse resultado é o primeiro indício do sucesso da preparação desses dispositivos pelo método de impregnação e redução da platina, o qual será confirmado pelas imagens de MEV na seção seguinte.

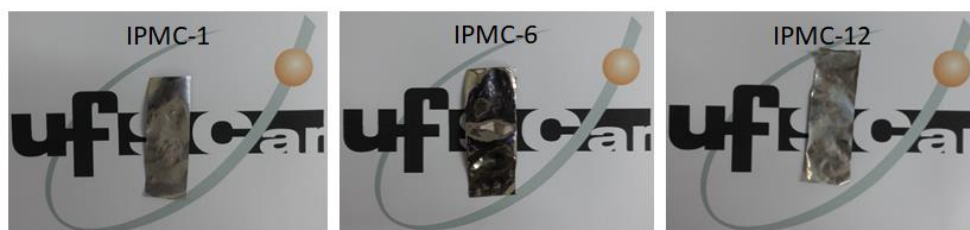


Figura 4.3 - Aspecto visual dos IPMCs de SPEEK.

#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o preparo dos IPMCs, deu-se a investigação da morfologia da camada de platina, qualidade da adesão e sua espessura. A Figura 4.4 apresenta a morfologia de platina das diferentes membranas preparadas.

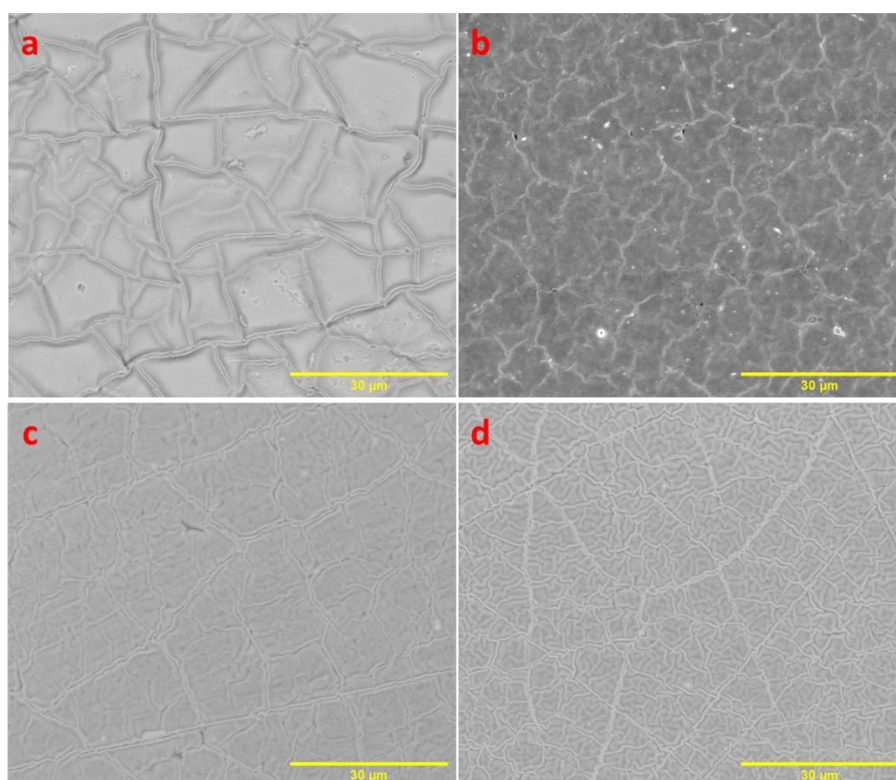


Figura 4.4 - Imagens de MEV da superfície de platina dos IPMCs, sendo: a) Nafion®, b) IPMC-1, c) IPMC-6 e d) IPMC-12.

É possível observar que a morfologia da platina do Nafion® é típica do processo utilizado para sua deposição. Isso ocorre, pois na preparação dos IPMCs, os eletrodos de Pt são formados com a redução de seus cátions, os quais foram absorvidos pela membrana na etapa de adsorção. Como a superfície do polímero é irregular e repleta de canais iônicos de dimensão nanométrica, no momento da redução do sal metálico sobre esta, “ilhas” de platina serão formadas. Isso ocorre, pois os íons penetraram nesses canais, os quais possuem posições e tamanhos distintos ao longo da superfície. Portanto, na redução, o crescimento da platina metálica ocorre em diversas regiões e de forma simultânea, resultando nessa morfologia segmentada, no formato semelhante a ilhas de platina. No caso do Nafion® preparado, esses aglomerados apresentaram tamanhos entre 10 – 20 µm. Essa morfologia também foi obtida em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa SMaRT para o Nafion® [58].

Agora, para os IPMCs de SPEEK, nota-se uma clara diferença na morfologia, principalmente com o aumento de DS. Para o IPMC-1, de menor DS, nota-se que a platina não chega a formar essa morfologia descrita, assim como se percebe regiões com defeitos, tais como trincas e buracos. Isso pode ser explicado pela baixa capacidade de troca iônica dessa membrana, que não absorveu os íons platina em sua totalidade, assim como não foi capaz de gerar uma boa adesão na etapa de redução. Esse resultado certamente influenciará no desempenho eletromecânico do IPMC-1.

Já para os IPMCs-6/12, observa-se que há a formação das “ilhas” de platina. A principal diferença é no tamanho dos aglomerados. Para o IPMC-6, estes apresentaram tamanho médio de 16  $\mu\text{m}$ , e para o IPMC-12, ocorre uma diminuição ainda mais acentuada, com média de tamanho de 9  $\mu\text{m}$ . Essa diminuição no tamanho de grão possivelmente está associada ao aumento de DS. Com uma maior sulfonação, mais canais ionoméricos estão disponíveis para o crescimento da platina, dessa forma, mais pontos de platina estão distribuídos sobre a superfície da membrana, e com a redução para platina metálica eles irão crescer e gerar menores aglomerados.

Com esse resultado, também temos o primeiro indício de que o aumento de 1 hora, para 6 horas de sulfonação, levou a percolação dos canais ionoméricos, devido à clara diferença de morfologia entre esses IPMCs.

Analisando agora as micrografias laterais dos IPMCs, estas são apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. Primeiramente, é apresentada a região lateral do IPMC de Nafion®, mostrando na totalidade o dispositivo tipo sanduíche (eletrodo/membrana/eletrodo) e um destaque para as regiões da superfície de platina e interface entre polímero e metal. Nessa visão lateral, podemos observar claramente a camada de Pt depositada, e a qualidade da adesão, por meio da interface entre polímero e metal, que é a região de transiente entre tons mais claros (Pt) e cinza escuro (Nafion®), a qual não apresenta defeitos aparentes. Também podemos observar uma homogeneidade na espessura da camada de platina, que apresentou em média 5  $\mu\text{m}$  de espessura. Já a região de interface, apresentou 3  $\mu\text{m}$ .



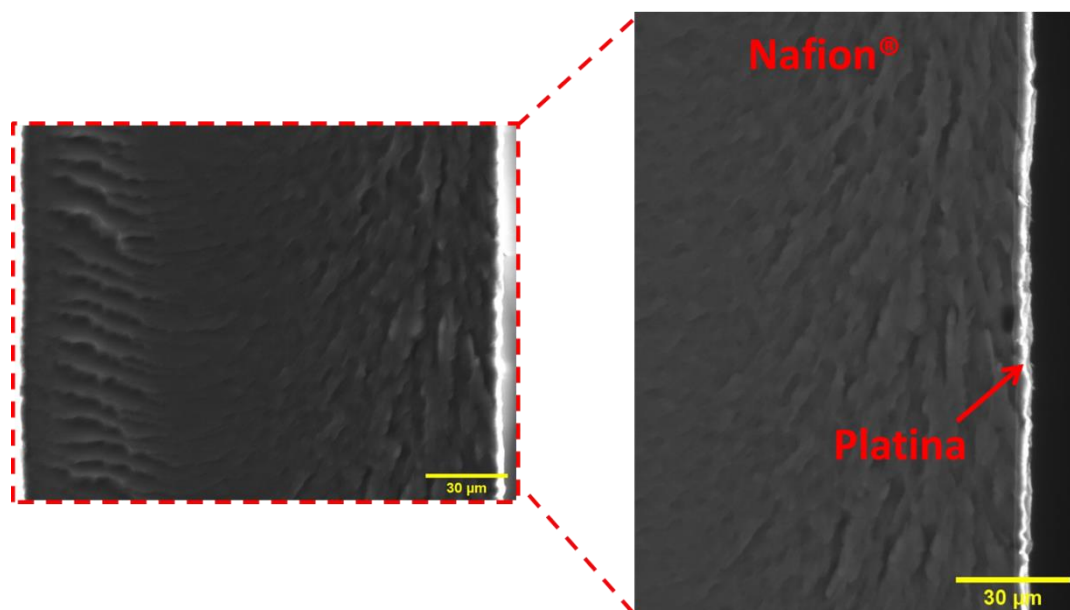


Figura 4.5 - Micrografia da visão lateral sobre a superfície de fratura criogênica do IPMC de Nafion®, em destaque a camada de Pt.

Já para os IPMCs de SPEEK, temos na Figura 4.6 a visão lateral dos IPMCs. À primeira vista, podemos ver uma clara diferença da espessura da camada do eletrodo, que é notadamente maior para os IPMCs-6 e 12. Em todos os casos, alguns defeitos podem ser observados, tais como regiões com buracos de Pt e heterogeneidades na espessura. De uma forma geral, isso poderá ser prejudicial no desempenho eletromecânico dos IPMCs.

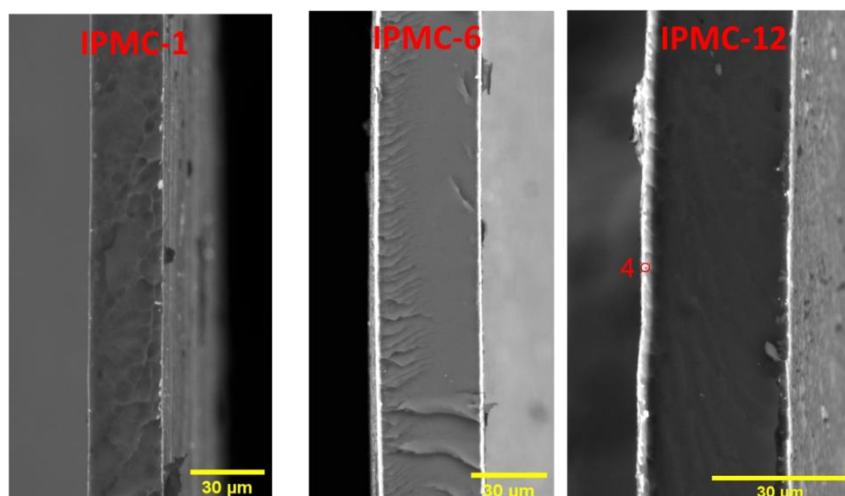


Figura 4.6 - Micrografia da visão lateral sobre a superfície de fratura criogênica dos IPMCs de SPEEK.

Na Figura 4.7, uma visão ampliada da camada de Pt é apresentada. Para o IPMC-1, não se percebe a região de adesão entre o eletrodo e a membrana, sendo que esse dispositivo apresentou a menor espessura de Pt dentre os IPMCs, com uma camada de Pt com cerca de 0,8  $\mu\text{m}$  de espessura. Já para o IPMC-6, observa-se o aumento dessa espessura, com cerca de 1,7  $\mu\text{m}$ , e também agora é possível distinguir a região de adesão, que apresentou igualmente 1,7  $\mu\text{m}$  de espessura. Da mesma forma, para o IPMC-12, a espessura da camada de platina aumenta para 2  $\mu\text{m}$ , com uma região de interface de 2  $\mu\text{m}$ .

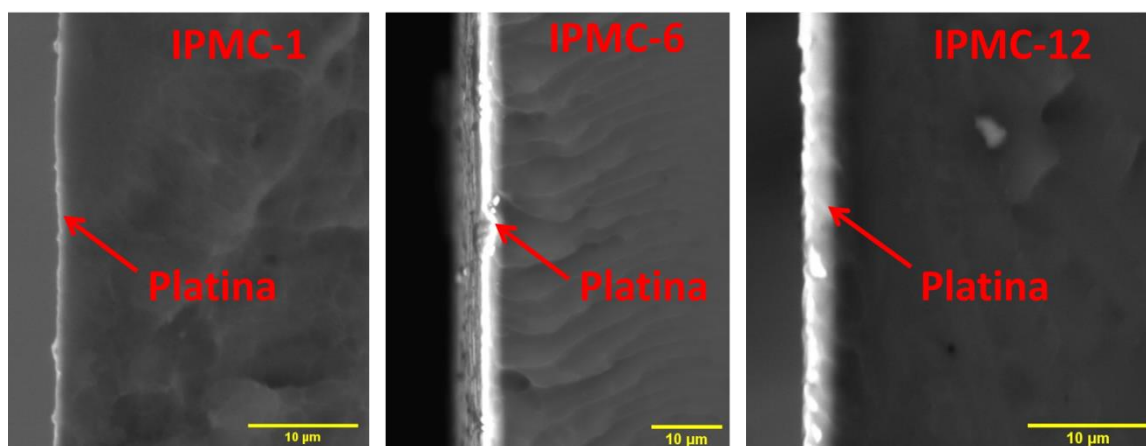


Figura 4.7 - Micrografia da visão lateral sobre a superfície de fratura criogênica dos IPMCs de SPEEK.

Esses resultados, também indicam que DS é um parâmetro importante a ser analisado na preparação de dispositivos IPMCs, de tal forma que maiores graus de sulfonação favorecem a obtenção de eletrodos de Pt, por adsorção e redução, mais espessos e bem aderidos a membrana de SPEEK. No entanto, para os três IPMCs analisados, a camada de Pt e da região de interface foram menores que as apresentadas para o Nafion®.

#### 4.4.1 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

EDS acoplada ao MEV é uma ferramenta poderosa e importante de ser discutida, permitindo a identificação elementar da área analisada. Na Figura 4.8, um espectro representativo de EDS do IPMC-6, obtido na região em

destaque, é apresentado. Observa-se a presença majoritária de Pt, presente no eletrodo metálico, e de enxofre (S), carbono (C) e oxigênio (O), associados aos grupos de ácido sulfônico ( $\text{SO}_3^-$ ) e da estrutura macromolecular do PEEK. Este resultado confirma a presença de Pt como eletrodo e da região de interface polímero/metal anteriormente abordada.

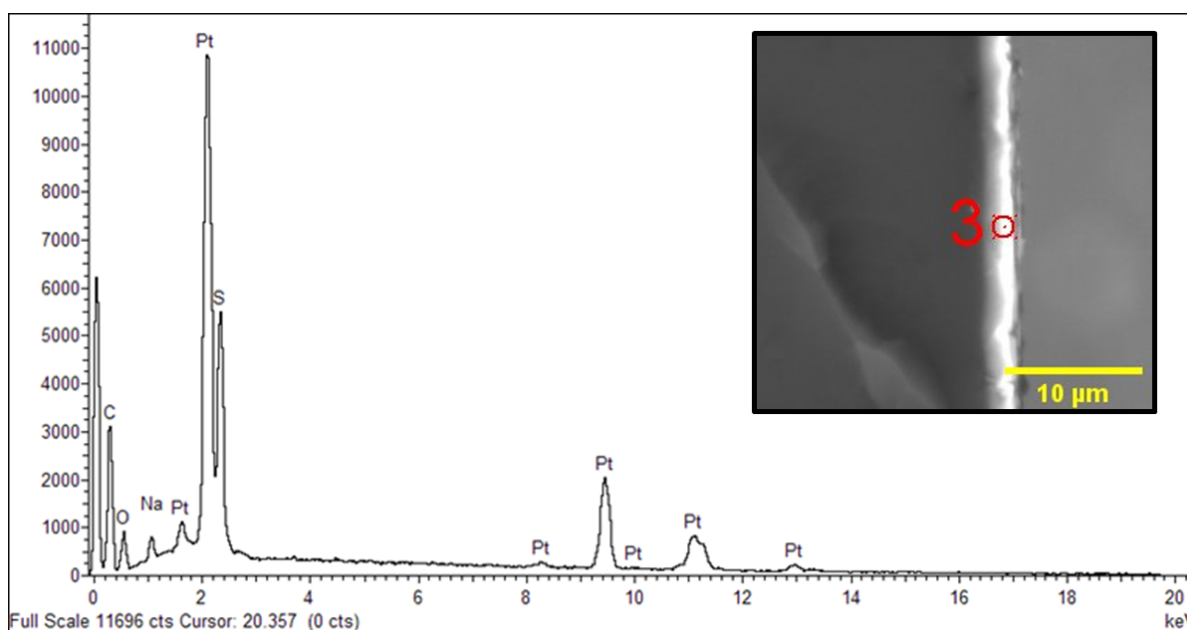


Figura 4.8 - EDS da região destacada do IPMC-6, indicada a direita.

## 4.5 Caracterização Eletroquímica

### 4.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os processos eletroquímicos acerca da migração iônica são importantes de serem explicados e entendidos nos dispositivos IPMCs, além do efeito que os diferentes contra-íons têm sobre estes. Para isso, a EIS é uma ferramenta poderosa e importante de ser analisada. Na Figura 4.9, o gráfico de Nyquist é apresentado para os diferentes IPMCs de SPEEK. A partir desses resultados, nota-se a resposta semicircular típica de sistemas resistivo-capacitivos.

Adicionalmente, os dados obtidos foram ajustados com um circuito equivalente do tipo Randles modificado [140] (Figura 4.9d), indicado pela linha contínua nos gráficos. Em todos os casos obteve-se um  $\chi^2$  inferior a  $10^{-5}$ , indicando um ajuste satisfatório. Nesse circuito,  $R_{dev}$  indica a resistência do

dispositivo, o qual é diretamente afetado pelo contra-íon e pelo grau de hidratação da membrana. Já  $Q_{dev}$  descreve a pseudocapacitância devido ao acúmulo de carga resultante do movimento iônico dentro dos canais ionoméricos, o que inclui a pseudocapacitância da dupla camada.  $R_{char}$  indica a resistência de carga do *bulk* polimérico, relativo ao transporte de cargas iônicas [141]. Da mesma forma,  $Q_{ch}$  indica a pseudo-capacitância ao transporte de cargas.

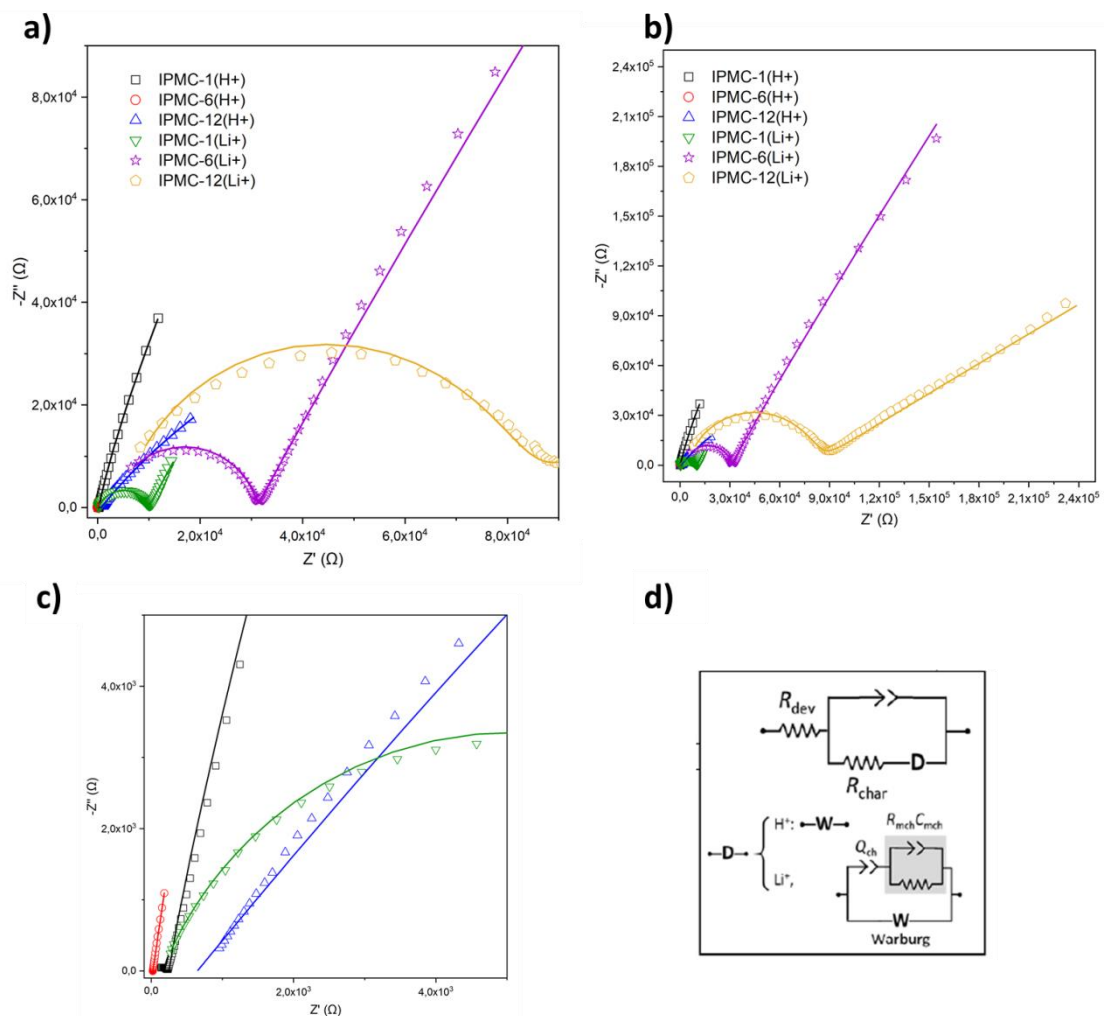


Figura 4.9 - Gráficos de Nyquist, sendo em a) regiões de alta e média frequência, b) região de difusão e c) região de alta frequência com detalhes para o IPMC-6 (H<sup>+</sup>) e d) circuitos equivalente utilizados para o ajuste de dados.

Como mencionado, diferentes mecanismos de difusão iônica podem ocorrer nos IPMCs. Para o caso da difusão do tipo Grotthuss, que acontece nos IPMCs- $H^+$ , o rápido transporte implica na simplificação do circuito equivalente, onde a região difusional pode ser representada por um elemento do tipo Warburg (W) puro.

Já para  $Li^+$ , o mecanismo de difusão passa a ser o veicular quando solvatado, devido ao movimento conjunto entre sua carga e seu respectivo centro de massa, tornando esse mecanismo mais lento [142]. Dessa forma, um simples Warburg não descreve o mecanismo de difusão veicular, sendo necessária a inclusão de circuito um que atenda ao comportamento resistivo-capacitivo. Isso implica na adição de elementos  $R_{mch}C_{mch}$ , que respondem ao movimento das espécies iônicas quando migram dos canais internos para os externos, por meio dos micro canais que se juntam aos canais ionoméricos [142,143].

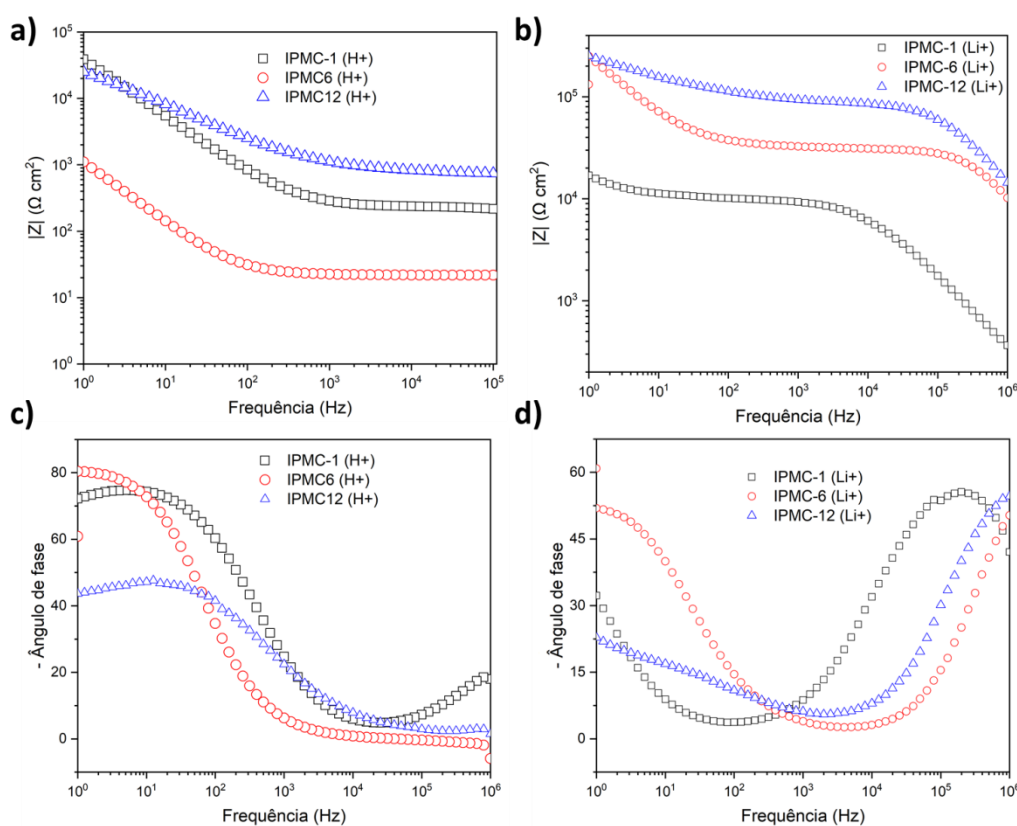


Figura 4.10 - Gráficos de Bode, sendo a), c) IPMCs  $H^+$  e b), d) IPMCs  $Li^+$ .

Os dados obtidos com o ajuste aos circuitos elétricos equivalentes são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, para os contra-íons  $H^+$  e  $Li^+$ , respectivamente. Comparativamente, os dados para o Nafion® são apresentados, baseado em estudos prévios do grupo de pesquisa. Os gráficos de Bode também foram construídos e são apresentados na Figura 4.10.

Tabela 4.2 – Parâmetros de impedância obtidos com o ajuste dos dados aos circuitos elétricos equivalentes para os IPMCs incorporados com  $H^+$ .

Parâmetro	IPMC-1	IPMC-6	IPMC-12	Nafion® [58]
$R_{dev} (\Omega \text{ cm}^2)$	229,5	22,085	772,73	237,9
$Q_{dev} (\mu F \text{ s}^{1-n} \text{ cm}^{-2})$	5,09E-02	17,03E-03	2.1511E-07	167,2
$n_{dev}$	0,86286	0,90705	0,90754	0,8584
$R_{char} (\Omega \text{ cm}^2)$	3,24E+09	8,29E+05	4,1553	2055
$W (\text{k}\Omega \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2})$	1,62E+08	1,00E+07	45360	6,1030
$\chi^2$	$3,975 \times 10^{-6}$	$7,120 \times 10^{-6}$	$3,876 \times 10^{-6}$	$1,254 \times 10^{-6}$

Tabela 4.3 – Parâmetros de impedância obtidos com o ajuste dos dados aos circuitos elétricos equivalentes para os IPMCs incorporados com  $Li^+$ .

Parâmetro	IPMC-1	IPMC-6	IPMC-12	Nafion® [58]
$R_{dev} (\Omega \text{ cm}^2)$	141,2	3579,8	4381,6	341,6
$Q_{dev} (\mu F \text{ s}^{1-n} \text{ cm}^{-2})$	2,54E-04	3,64E-07	1,23E-10	38,29
$n_{dev}$	0,74916	0,95151	0,84744	0,8104
$R_{char} (\Omega \text{ cm}^2)$	9917	24917	78898	1759
$W (\text{k}\Omega \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2})$	1,00E+07	1,10E+10	1,57E+06	7,411
$Q_{ch} (\mu F \text{ s}^{1-n} \text{ cm}^{-2})$	2,75E-01	6,70E-03	2,47E-06	0,4017
$n_{ch}$	0,705	0,74041	1,6348	0,6883
$R_{mch} (\Omega \text{ cm}^2)$	6,99E-28	4268,6	3,00E-26	6,787
$C_{mch} (\text{nF cm}^{-2})$	3,01E-07	3,42E-17	6,11E-13	1,704
$\chi^2$	$5,792 \times 10^{-6}$	$8,106 \times 10^{-6}$	$3,613 \times 10^{-6}$	$6,231 \times 10^{-6}$

A partir dos dados obtidos com o ajuste aos circuitos elétricos, foi possível calcular a condutividade iônica das membranas desenvolvidas nesse estudo, utilizando para isso a Equação 4, apresentada na metodologia. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.4

Tabela 4.4 – Condutividade iônica dos IPMCs calculada a partir do ajuste dos dados de impedância

<b>IPMC</b>	<b>Condutividade iônica (<math>\mu\text{S cm}^{-1}</math>)</b>
<b>Nafion® (H<sup>+</sup>)</b>	8,91E+00
<b>SPEEK-1 (H<sup>+</sup>)</b>	1,51E-06
<b>SPEEK-6 (H<sup>+</sup>)</b>	1,01E-02
<b>SPEEK-12 (H<sup>+</sup>)</b>	1,25E+03
<b>Nafion® (Li<sup>+</sup>)</b>	1,04E+01
<b>SPEEK-1 (Li<sup>+</sup>)</b>	4,94E-01
<b>SPEEK-6 (Li<sup>+</sup>)</b>	2,88E-01
<b>SPEEK-12 (Li<sup>+</sup>)</b>	5,86E-02

Com os valores de condutividade iônica, temos como correlacionar com o desempenho eletromecânico dos IPMCs de SPEEK, o qual será apresentado adiante. É possível observar para o contra-íon H<sup>+</sup>, que o aumento de DS leva ao aumento substancial da condutividade, sendo que para o IPMC-12, obteve-se um aumento cerca de 10<sup>3</sup> em relação ao Nafion®. O mesmo é observado pelos gráficos de Bode, onde a magnitude de impedância, com componentes tanto capacitivas, quanto resistivas, para o IPMC-12 (H<sup>+</sup>) é superior em relação aos IPMCs-1/6. Comparando com o gráfico ângulo de fase em função da frequência, temos que o IPMC-12 também apresenta os menores valores de defasagem, portanto, maior comportamento resistivo, indicando o potencial de condução desse IPMC.

Em relação aos IPMCs-1/6, nota-se que houve um aumento na condutividade iônica da ordem de grandeza de  $10^2$  com o aumento de DS, portanto, com as evidências apresentadas até o momento e concluindo com esse resultado, pode-se afirmar que houve a percolação dos canais ionoméricos com o aumento de uma hora, para 6 horas de sulfonação.

Já para o contra-íon  $\text{Li}^+$ , observamos que o aumento da condutividade iônica não foi tão significativo, e que no caso do IPMC-12, o valor obtido foi ainda menor em relação aos IPMCs-1/6, o que era esperado, como observado no gráfico de Nyquist, onde o IPMC-12 apresentou maior diâmetro do semicírculo. Ademais, nenhum IPMC de SPEEK alcançou o valor da condutividade do Nafion®, o que pode estar associado ao menor tamanho e diâmetro dos canais ionoméricos nessas membranas conforme apresentados nas simulações computacionais na revisão bibliográfica. Discussões acerca das diferenças de tamanho do raio iônico dos contra-íons serão aprofundadas em seções posteriores.

#### **4.5.2 Cronoamperometria**

Ensaio de cronoamperometria foram conduzidos para avaliar a capacidade de gerar corrente elétrica, por meio da densidade de corrente elétrica, em função de um potencial constante. Entre os potenciais, também foi aplicado um potencial nulo por 60 segundos, para descarga e prevenção de cargas residuais. A Figura 4.11 apresenta as curvas cronoamperométricas para os IPMCs- $\text{H}^+$ .



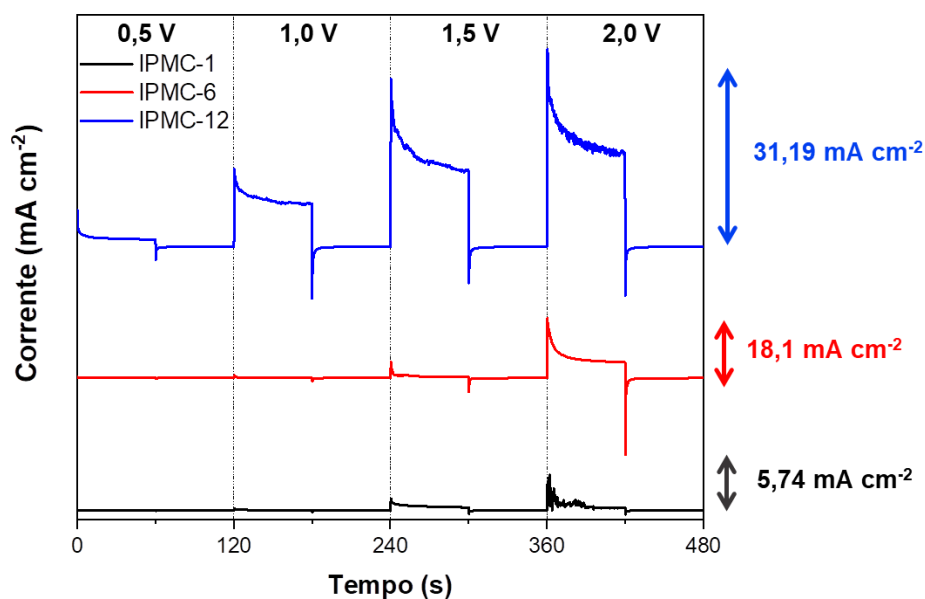


Figura 4.11 - Cronoamperometria dos IPMCs de SPEEK incorporados com H<sup>+</sup>.

Os valores de densidade de corrente apresentados foram calculados pela integração da curva de cronoamperometria. Em relação ao Nafion®, tendo como contra-íon o H<sup>+</sup>, reporta-se na literatura valores de densidade de corrente de 10,67 mA cm<sup>-2</sup> nas mesmas condições de ensaio [58].

Comparativamente, nota-se que o SPEEK apresentou desempenho superior para os IPMCs-6/12. Adicionalmente, para tensões acima de 1,23 V, os IPMCs estão sujeitos ao acometimento de hidrólise da água, o que em nas curvas de cronoamperometria é representado por ruídos na descarga do IPMC. Para o H<sup>+</sup> esse fenômeno é evidente. Nota-se que o IPMC-1 teve menor densidade de corrente, corroborando com os resultados de EIS, dado que este apresentou a menor condutividade iônica. Da mesma forma, nota-se a clara presença dos ruídos associados à hidrólise no caso do IPMC-1. Já com o aumento de DS, tem-se o aumento da densidade de corrente, de forma que o IPMC-6 apresentou 18,1 mA cm<sup>-2</sup> e o IPMC-12 com 31,19 mA cm<sup>-2</sup>, novamente, corroborando com os resultados de EIS observados com o cálculo da condutividade iônica. Em todos os casos, percebe-se o acontecimento da hidrólise, de tal forma que para tensões maiores que 2 V os resultados de cronoampetomeria dos IPMCs de SPEEK não foram analisados.

Com a mudança de contra-íon para  $\text{Li}^+$  o comportamento de carga e descarga muda substancialmente, conforme apresentado na Figura 4.12. Os valores de densidade de corrente encontrados são de  $5,76 \text{ mA cm}^{-2}$  para o Nafion®, um diminuição em relação ao  $\text{H}^+$  [58].

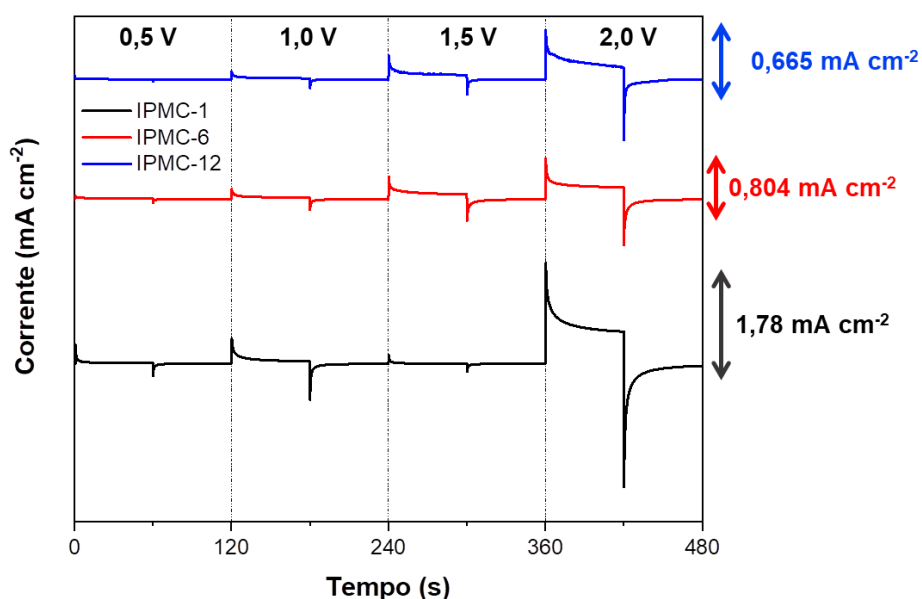


Figura 4.12 - Cronoamperometria dos IPMCs de SPEEK incorporados com  $\text{Li}^+$ .

Para os IPMCs de SPEEK, nota-se que os valores de densidade de corrente também caíram para todos os IPMCs, comparativamente ao contra-íon  $\text{H}^+$ . Da mesma forma, nota-se que os valores de densidade de corrente seguem a ordem dos valores de condutividade iônica, no entanto, temos uma inversão, com o IPMC-1 tendo o melhor desempenho, enquanto que o IPMC-12 tem o menor valor dessa propriedade. Em todos os casos, os IPMCs de SPEEK apresentaram desempenho inferior em relação ao Nafion® para o  $\text{Li}^+$ .

Adicionalmente, os resultados de cronopotenciometria podem influenciar e nos ajudar a compreender o desempenho eletromecânico dos IPMCs de SPEEK.

## **4.6 Absorção de Água (WU)**

### **4.6.1 SPEEK**

O estudo da capacidade de absorção de água para membranas ionoméricas é de suma importância, pois os mecanismos que explicam o desempenho de dispositivos IPMC envolvem diretamente a solvatação por moléculas de água nos canais ionoméricos. Dessa forma, anteriormente ao preparo de IPMC de SPEEK foi analisado o efeito de DS sobre WU por imersão em água, cujos resultados são apresentados na Figura 4.13.

Para o SPEEK-1, obteve-se uma baixa capacidade de absorção de água, em relação ao SPEEK-6/12, que com o aumento de DS teve um salto significativo de WU. Esse resultado também é um indício que dentre os tempos de sulfonação estudados, a partir de 6 horas de sulfonação já é possível inferir que houve a percolação dos canais ionoméricos, primeiramente pela diferença de morfologia do eletrodo de Pt e os valores de condutividade iônica, e agora pela capacidade de absorção.

Agora, em relação aos SPEEK-6 e 12, nota-se que WU continua aumentando com o tempo de sulfonação, o que é esperado. Resultados semelhantes foram reportados, comparando mesmos graus de sulfonação, por Parnian e colaboradores (2017) [26].

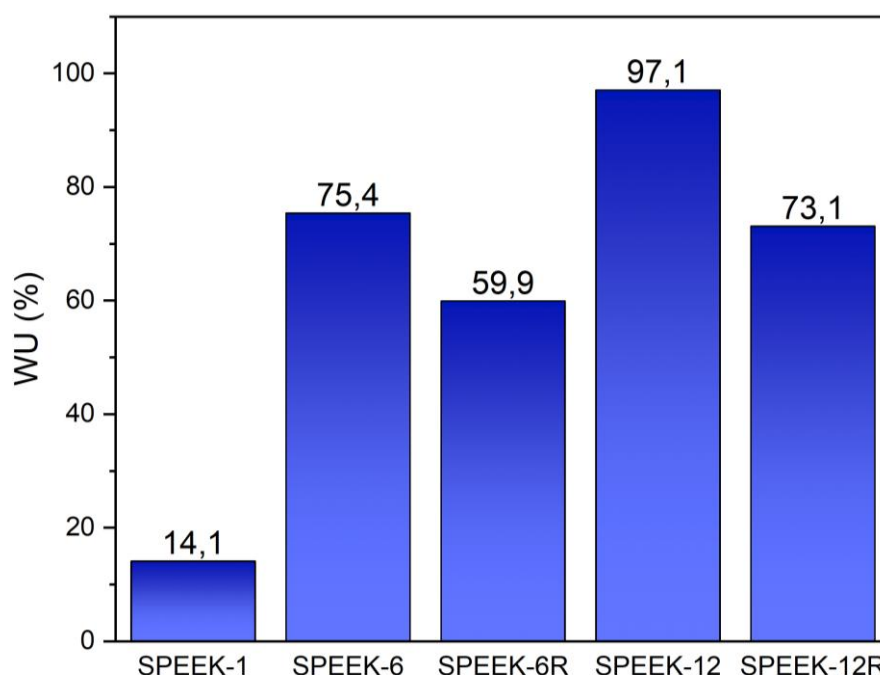


Figura 4.13 - Gráfico de absorção de água das membranas de SPEEK.

Acerca dos resultados apresentados como SPEEK-6R e SPEEK-12R, estes foram realizados após o tratamento térmico adicional a 155 °C por 3 horas. É possível observar que essa etapa diminui WU em média 15% para o SPEEK-6 e 24% para o SPEEK-12. Essa etapa é proposta por Tang et. al. (2016) [28], com o objetivo de aumentar a estabilidade dimensional das membranas durante o preparo do IPMC, e ela se mostrou muito importante, já que essas membranas dissolvem em água a 50 °C, conforme também foi apresentado por Parnian [26]. Esse tratamento térmico possibilitou o preparo dos IPMCs com essas membranas, e a diminuição de WU observada, pode ser explicada pela possível formação de ligações cruzadas, reticulando-as.

#### 4.6.2 IPMC

Ensaio de WU também foram conduzidos nos IPMCs preparados, sobre diferentes condições atmosféricas, utilizando URs de 30, 60 e 90%. Esses resultados são muito importantes, pois o desempenho eletromecânico é diretamente afetado pela capacidade de absorção de água em membranas iônicas. Como se deu o desenvolvimento de membranas alternativas ao

Nafion®, também foi necessário investigar essa propriedade para a condução dos testes eletromecânicos após o equilíbrio osmótico, garantindo assim uma correta interpretação dos resultados.

Na Tabela 4.5 abaixo, são apresentados os resultados para os IPMCs tendo H<sup>+</sup> como contra-íon, para as três URs adotadas. Podemos observar que em todos os casos há um aumento de massa dos dispositivos com o incremento de UR. Para os IPMCs-6/12, nota-se que em todos os casos o aumento de massa é superior ao do Nafion®, o que poderá acarretar em desempenho eletromecânico superior ou equivalente para esses materiais, conforme será abordado em seções posteriores dessa dissertação. É válido ressaltar também que o IPMC-12 apresentou WU maior que o do IPMC-6, o que é esperado devido ao aumento de DS.

Tabela 4.5 – Ensaio de WU dos IPMCs incorporados com H<sup>+</sup> em função da umidade relativa.

Membrana	Aumento de massa até o equilíbrio osmótico (%)			Tempo para equilíbrio osmótico (min)		
	30%	60%	90%	30%	60%	90%
Nafion®	1,7	3,4	8,2	60	40	20
IPMC-1	4,2	6,1	6,5	20	20	20
IPMC-6	9,1	10,6	12,6	120	100	60
IPMC-12	9,1	11,9	14,0	40	60	40

No caso dos tempos para o equilíbrio osmótico, observa-se uma diminuição com o aumento de UR, na maioria dos casos, o que é esperado, já que com maiores URs, mais umidade está disponível para o IPMC absorver e entrar em equilíbrio com o meio mais rapidamente. Entretanto, podemos destacar duas exceções. A primeira, relativa ao IPMC-1, que entra em equilíbrio rapidamente, em todos os casos foram necessários apenas 20

minutos. Isso pode ser explicado devido ao menor DS apresentado para esse IPMC, que possivelmente gerou canais ionoméricos menores e superficiais, permitindo esse rápido equilíbrio osmótico, da mesma forma em que essa composição também apresentou menores WU. O mesmo comportamento também foi observado para os IPMCs-1 tendo como contra-íon o  $\text{Li}^+$ , conforme apresentado na Tabela 4.6. Comparativamente aos resultados discutidos anteriormente por Portale e colaboradores [106], onde para DS menor que 50% observa-se igualmente que o IPMC-1 possui um comportamento de agrupamento fraco com as moléculas de água, para graus de hidratação inferiores a 30%, devido ao baixo grau de separação de fases entre os domínios hidrofóbicos e hidrofílicos do SPEEK-1.

A segunda exceção foi observada para o IPMC-12 a UR 60%. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que seu elevado DS gera mais canais ionoméricos e que podem ser mais dificilmente acessados, conforme estes se apresentam mais internamente na membrana. Portanto, em 30% de UR estes não foram acessados e devido à baixa umidade, gerando menor tempo de equilíbrio e WU. Agora, com o aumento de UR para 60%, esses canais podem ser inchados, mas podem requerer maior tempo, já que com um valor intermediário de UR a difusão pode ocorrer mais lentamente. Da mesma forma, com UR de 90% há uma diminuição novamente desse tempo, que agora favorece a absorção devido a maior disponibilidade de moléculas de água na atmosfera.

Já para os IPMCs incorporados com  $\text{Li}^+$ , podemos notar que em relação ao  $\text{H}^+$ , menores valores de WU e maiores tempos de equilíbrio osmótico foram obtidos. Isso é esperado, uma vez que há uma diferença entre raios iônicos entre eles, com  $\text{H}^+$  possuindo 0,38 Å, e  $\text{Li}^+$  0,69 Å, cerca de 80% maior. Esse comportamento para o Nafion® já foi amplamente explorado pelo grupo de pesquisa SMaRT [24,58], e novamente observamos o mesmo comportamento para as membranas alternativas a base de SPEEK.

Tabela 4.6 – Ensaio de WU dos IPMCs incorporados com Li<sup>+</sup> em função da umidade relativa.

Membrana	Aumento de massa até o equilíbrio osmótico (%)			Tempo para equilíbrio osmótico (min)		
	30%	60%	90%	30%	60%	90%
Nafion®	1,5	3,2	7,0	120	100	80
IPMC-1	1,3	2,9	3,2	20	20	20
IPMC-6	3,9	6,1	8,7	140	80	60
IPMC-12	4,0	6,1	9,0	80	40	20

## 4.7 Caracterização Eletromecânica

### 4.7.1 Atuação Eletromecânica

Para a análise do deslocamento dos IPMCs e seu desempenho como atuadores, estes foram condicionados nos respectivos tempos para equilíbrio osmótico, de acordo com a UR (Umidade Relativa) utilizada e o dispositivo em questão, conforme discutido anteriormente. A amplitude de deformação foi analisada utilizando o sistema de aquisição de imagens, por meio das medidas da ponta livre dos dispositivos IPMC. As Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os resultados de amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs de Nafion® e SPEEK com contra-íon H<sup>+</sup> e URs 30, 60 e 90%, respectivamente.

Tabela 4.7 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com H<sup>+</sup> e UR 30% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)					
	DDP (± V)	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nafion®		1,4	5,1	17,0	24,0	25,7	4,8	4,6	8,5	11,2	13,1
IPMC-1		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IPMC-6		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IPMC-12		1,4	5,9	9,8	10,6	17,9	3,6	6,9	10,8	6,1	8,2

Para os ensaios conduzidos a UR 30%, pode-se notar à primeira vista a ausência de deslocamento para os IPMCs-1/6. Esse resultado está associado ao menor DS desses dispositivos, que possuem menor capacidade de absorção de água e condução iônica, o que não favorece os mecanismos de atuação. Já para o SPEEK-12, já podemos observar que mesmo a baixa umidade atmosférica o dispositivo flete, apresentado valores significativos de deformação, mas em todos os casos ainda inferiores ao do Nafion®. Contudo, para as tensões de 2 e 3V a taxa de deslocamento máxima do SPEEK-12 supera a do Nafion®, sendo o primeiro indício de que para determinadas condições o SPEEK pode ter desempenho superior, em questão a rápida resposta do IPMC quando aplicada a tensão.



Tabela 4.8 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com H<sup>+</sup> e UR 60% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)					
	DDP (± V)	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nafion®		2,0	6,9	12,4	18,0	25,6	1,4	3,5	6,3	6,4	11,1
IPMC-1		3,6	4,4	4,5	6,7	7,0	4,9	2,2	6,3	4,0	5,1
IPMC-6		1,5	5,3	11,3	14,6	22,9	1,9	2,2	3,2	5,8	8,5
IPMC-12		2,9	7,6	39,3	49,9	46,8	7,5	10,3	36,8	33,9	23,7

Agora, a partir de UR 60% todos os IPMCs-H<sup>+</sup> apresentaram deslocamento. Podemos observar que a amplitude de deformação e a taxa de deslocamento aumentam com a tensão, com exceção do IPMC-12 a 5 V. Esse fato pode estar associado à ocorrência da eletrólise da água, que passa a ocorrer em tensões acima de 1,23 V. Especialmente para o IPMC-12, que apresentou maior WU nessas condições, esse fenômeno pode ter sido favorecido devido a maior quantidade de moléculas de água presentes nessa amostra.

De forma geral, a grande dependência da hidratação para o desempenho do IPMC ainda é um grande desafio nesse campo, já que a eletrólise leva não tão somente a perda de água, como também diminui a mobilidade dos contra-íons e ocasiona danos ao eletrodo metálico [144]. No entanto, mesmo com essa diminuição, o IPMC-12 ainda apresentou desempenho superior que o Nafion® para todas as DDPs analisadas, tanto na amplitude de deslocamento, quanto na taxa de deslocamento. Nota-se que além da grande amplitude de deformação, o IPMC-12 também apresenta rápida resposta ao estímulo elétrico, indicada pelas altas taxas de deformação.

Isso é desejável para diversas aplicações, tais como no desenvolvimento de músculos artificiais.

Tabela 4.9 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com H<sup>+</sup> e UR 90% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)					
	DDP (± V)	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nafion®		3,1	10,9	21,7	41,1	46,0	2,7	7,4	11,4	11,8	9,3
IPMC-1		1,2	0,7	3,9	13,4	14,6	1,3	1,1	4,0	5,9	6,5
IPMC-6		1,7	6,8	15,9	20,8	30,1	2,9	4,8	5,6	6,8	19,1
IPMC-12		1,5	10,9	32,4	46,1	41,0	2,3	25,8	48,0	115	75,5

Adicionalmente, para os IPMCs de SPEEK, nota-se claramente o aumento do desempenho com o aumento de DS, o que é esperado, corroborando com os resultados de WU e condutividade iônica. Para o IPMC-1, nota-se um desempenho muito abaixo dos obtidos pelos IPMCs-6/12, justamente devido a uma combinação de fatores, conforme já mencionados, a qualidade do eletrodo metálico, menores valores de WU, assim como a menor condutividade iônica. Todos esses resultados ajudam a concluir que o SPEEK-1 não apresentou uma rede percolada de canais ionoméricos, diferentemente dos SPEEK-6/12.

Acerca do IPMC-6, este apresentou desempenho como atuador semelhante ao Nafion® para UR 60%, indicando que nessas condições, este pode substituir esse material, sem a necessidade de um grau muito elevado de DS.

Agora em relação aos dados apresentados na Tabela 4.9 para UR 90%, temos que aparentemente o Nafion® apresentou desempenho superior ao

IPMC-12, o que de fato acontece para a DDP de 1 V. No entanto, acima de 3 V, o IPMC-12 deslocou além do limite de detecção do sistema de aquisição de imagens, tornando essa medida imprecisa. Temos na Figura 4.14 um exemplo em que isso ocorre, onde a linha pontilhada indica o limite de deformação detectado pelo sistema de medição utilizado.

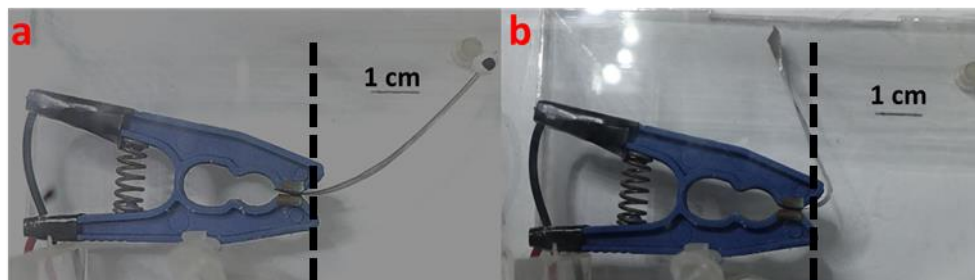


Figura 4.14 - Deformação dos IPMCs de Nafion® (a) e SPEEK-12 (b), sobre UR 90% e 5 V.

Conclui-se, portanto, que para os IPMCs incorporados com  $H^+$  e URs de 60% e 90% o IPMC-12 possui potencial de substituição do Nafion®, e a UR 90%, inclui-se também o IPMC-6. De forma representativa, são apresentadas as curvas de deslocamento com o tempo para o Nafion® e o IPMC-12, ambos com  $H^+$ , na Figura 4.15. É possível observar que a partir de 2 V o desempenho do IPMC-12 passa a ser superior. Nota-se também uma diferença significativa no formato das curvas. Para o Nafion®, observamos que com a mudança do sentido da tensão aplicada, o IPMC desloca-se de forma gradual até atingir o máximo. Já para o IPMC-12, um salto de amplitude é observado, onde a partir daí tem-se que este permanece constante até a inversão do sinal de voltagem. Esse comportamento influencia diretamente no gráfico de taxa de deslocamento com o tempo, o qual é apresentado na Figura 4.16.

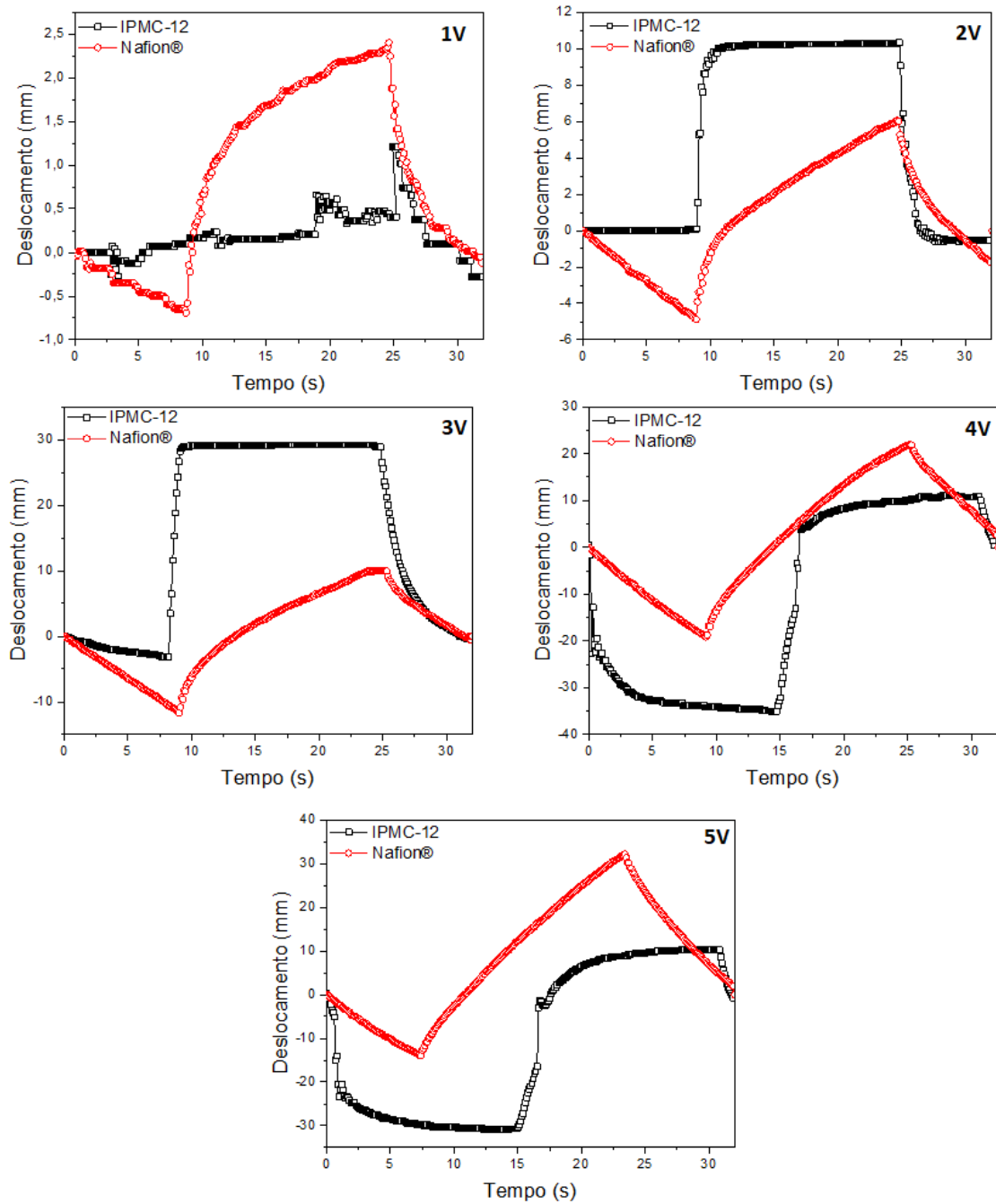


Figura 4.15 - Curvas de deslocamento por tempo de atuação do IPMC12 e do Nafion®, incorporados com  $H^+$ , a UR 90% e DDPs de  $\pm 1$  a 5 V.

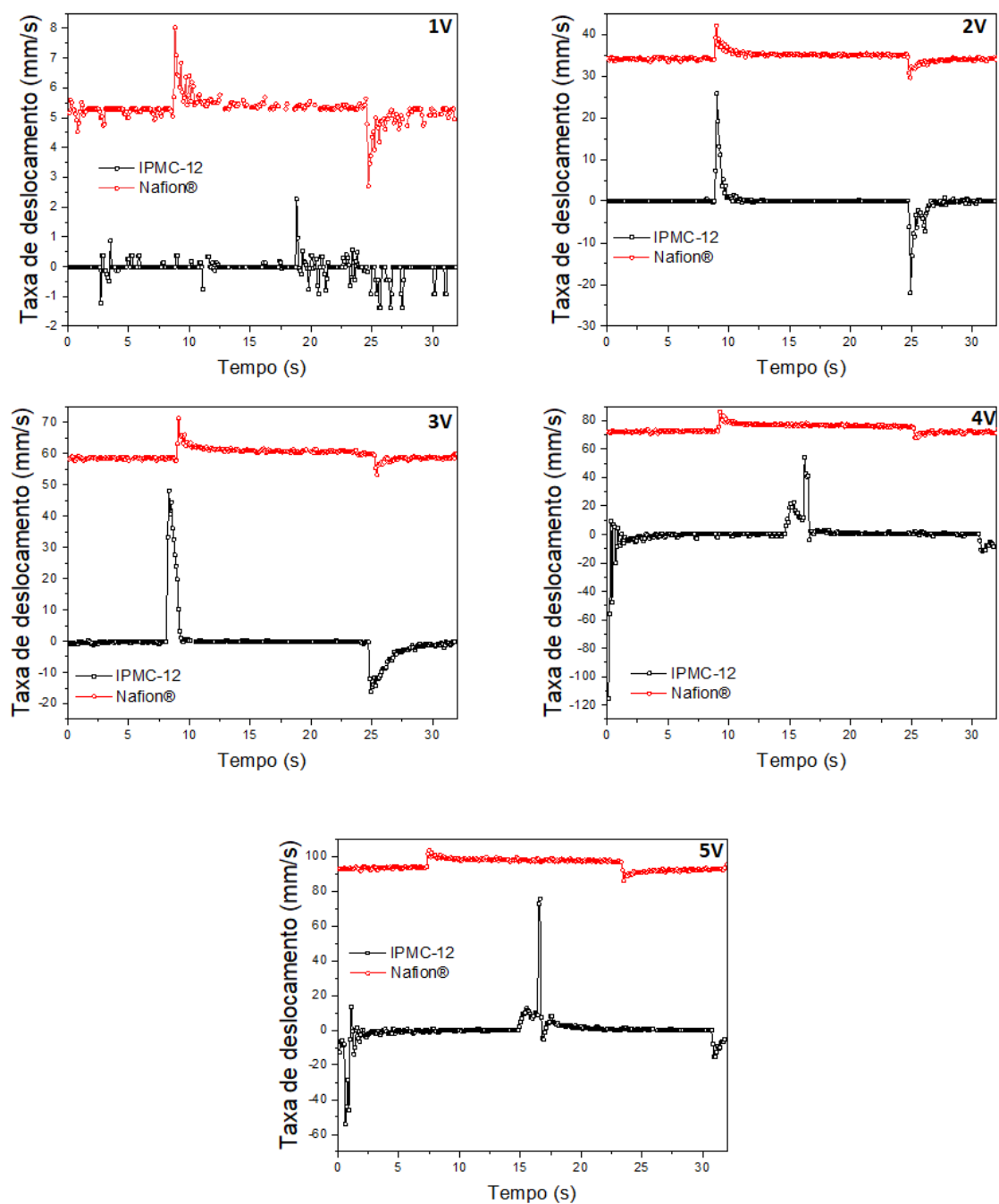


Figura 4.16 - Curvas da taxa de deslocamento por tempo de atuação do IPMC12 e do Nafion®, incorporados com  $H^+$ , a UR 90% e DDPs de  $\pm 1$  a 5 V.

A partir desses gráficos, observamos claramente a diferença quanto à movimentação e a velocidade superior do IPMC-12 em relação ao Nafion®, com valores até 10 vezes maiores para alguns casos.

Agora, para os IPMCs com contra-íon  $\text{Li}^+$ , os resultados são apresentados nas Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12. Novamente, para UR 30% os IPMCs de SPEEK apresentaram desempenho inferior devido ao baixo WU, e dessa vez com desempenho ainda menor para o IPMC-12, que atuou apenas para DDPs superiores a 3 V, o que pode estar associado ao fato do  $\text{Li}^+$  possuir maior raio iônico que o  $\text{H}^+$ , o que desfavorece alguns mecanismos de atuação. Adicionalmente, conforme apresentado na seção acerca da morfologia do SPEEK, os resultados simulados indicam que os canais ionoméricos desses polímeros são mais estreitos que os do Nafion® [102], portanto, é esperado que um contra-íon maior afete de forma mais significativa o desempenho eletromecânico desses materiais.

Tabela 4.10 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com  $\text{Li}^+$  e UR 30% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nafion®	0	1,5	2,2	3,3	3,7	0	2,2	1,9	3,2	4,1
IPMC-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IPMC-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IPMC-12	0	0	0	0,4	0,3	0	0	0	0,2	0,3

Novamente, a partir de UR 60% todos os IPMCs apresentam deslocamento. Observa-se, no entanto, que principalmente os IPMCs-1/6 tiveram um desempenho inferior em relação aos mesmos dispositivos com  $\text{H}^+$ . Isso pode estar associado tanto aos menores DSs que esses IPMCs apresentam, como o fato do  $\text{Li}^+$  possuir maior raio iônico. Esses resultados corroboram com as simulações das morfologias do SPEEK anteriormente

discutidas [102]. No caso dos valores de desempenho eletroquímico, mesmo os IPMCs-1/6 apresentando maiores condutividades iônicas e densidade de corrente, estes ainda são relativamente próximos, de tal forma que os valores de WU e DS afetaram mais fortemente o desempenho eletromecânico para o contra-íon  $\text{Li}^+$ .

Tabela 4.11 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com  $\text{Li}^+$  e UR 60% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nafion®	2,6	10	20,3	31,4	50,3	4,4	14,2	16,6	12,4	20,4
IPMC-1	2,1	2,8	3,2	3,2	3,4	1,1	1,6	2,2	2,2	3,5
IPMC-6	2,3	3,0	3,9	4,1	5,3	1,2	2,1	3,0	4,3	7,0
IPMC-12	2,5	5,9	10,5	15,6	27,2	2,2	3,4	4,6	5,6	12,4

Com o aumento de UR para 90%, novamente observamos o aumento do deslocamento para os IPMCs, contudo menos expressivo para o IPMCs-1/6, como explicado anteriormente. Já o IPMC-12, por ter maior DS teve seu desempenho equivalente ao do Nafion®, e novamente esses valores não refletem a realidade na totalidade, pois nas tensões de 4 e 5 V, o IPMC-12 fletiu além do limite de deformação captado pelo sistema de aquisição de imagens. Ademais, os maiores deslocamentos apresentados pelo Nafion® também são devidos à igualdade com que este se desloca tanto para cima, quanto para baixo, sem extrapolar esses limites de deformação, acarretando em uma amplitude total maior, enquanto que os IPMCs a base de SPEEK, quase sempre tendiam a se deslocar mais em um sentido, como pôde ser observado na Figura 4.15, como por exemplo, para 5 volts o deslocamento do

Nafion® varia de 14 mm (para baixo) a 32 mm (para cima), enquanto que o IPMC-12 varia 31 (para baixo) e 10 mm (para cima), sendo que quando movimentam-se para baixo existe na câmara de ensaio um apoio para o servomotor que limita o movimento, que não foi atingido em nenhum caso para o Nafion®, diferentemente do IPMC-12 que acima de 4 V já podia atingir esse ponto. Uma maneira de transpor esse problema foi invertendo a ordem de aplicação do potencial elétrico, mas o mesmo continuou a acontecer, em alguns casos não por tocar nesse apoio, mas por deformar muito para cima, conforme apresentado na Figura 4.14. Além disso, o Nafion® (Li<sup>+</sup>) também apresentou um aumento geração de corrente com o aumento de potencial, demonstrado pelos resultados de cronoamperometria, o que não aconteceu para o os IPMCs de SPEEK.

Adicionalmente, a queda apresentada na condução iônica para o IPMC-12 (Li<sup>+</sup>) não foi significativa a ponto de afetar seu desempenho como atuador, indicando o potencial de aplicação dessas membranas, uma vez que o mesmo comportamento é observado para o Nafion®, que tem menor condutividade iônica quando incorporado com Li<sup>+</sup>, mas que tem melhor desempenho eletromecânico.

Tabela 4.12 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs incorporados com Li<sup>+</sup> e UR 90% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)					
	DDP (± V)	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nafion®		8,5	18,3	38,4	57,4	57,3	2,6	9,9	19,8	14,6	11,4
IPMC-1		1,0	1,4	2,0	3,3	3,8	2,3	2,3	4,0	3,7	4,7
IPMC-6		2,4	3,8	4,2	4,5	6,1	1,5	3,2	3,3	6,8	9,9
IPMC-12		6,3	23,9	38,2	48,4	47,7	7,4	14,4	16,1	19,9	10,9



Um resultado muito importante de ser reportado, é que em nenhum caso foi observado a ocorrência de relaxação reversa para o IPMCs de SPEEK, enquanto que essa é uma problemática frequente enfrentada para o Nafion® [145]. A relaxação reversa nada mais é que a tendência à movimentação contrária a aplicada, após certo tempo de atuação. Uns dos fatores que levam a sua ocorrência são elevadas taxas de deslocamento, e quando atinge-se o limite de deformação antes da inversão da DDP, o IPMC tende a relaxar. Isso pode estar associado pela difusão das moléculas de água de volta para o ânodo, como resultado dos gradientes de concentração e de pressão dessas moléculas [139, 140].

No caso dos IPMCs de SPEEK, especialmente o IPMC-12, mesmo com elevadíssimas taxas de deslocamento, esse fenômeno não aconteceu, denotando um grande avanço no desenvolvimento de atuadores alternativos.

Comparando agora os resultados apresentados nessa seção com os encontrados na literatura, podemos estabelecer uma correlação direta com os resultados apresentados por Tang et. al. (2016) [28], já que estes analisaram o desempenho de IPMCs de SPEEK como atuadores. O primeiro ponto a ser levantado, é que na preparação dos IPMCs desse estudo, os autores realizaram além de 3 vezes a etapa de deposição primária, adicionalmente mais uma etapa de deposição secundária foi feita, com o objetivo de obter eletrodos altamente condutores [28, 129, 130]. Contudo, o maior DS estudado foi de 76,4%, valor comparado ao do IPMC-6, e o contra-íon utilizado foi o  $\text{Li}^+$ . No caso desse artigo, os autores reportaram o aparecimento de relaxação reversa para todos os IPMCs preparados, o que não aconteceu nesse trabalho. Adicionalmente, comparando os resultados obtidos, temos que o maior deslocamento foi obtido após 35 segundos de atuação e 3 V constantes sobre DC [28]. Já nessa dissertação, tempos muito menores foram necessários para atingir o máximo deslocamento, sendo que foi realizada apenas uma deposição primária, detonando o desempenho superior dos IPMCs aqui desenvolvidos.

Não foram encontrados estudos que utilizam o contra-íon  $\text{H}^+$  em IPMCs de SPEEK, preenchendo essa lacuna na literatura.

#### **4.7.2 Sensoriamento Eletromecânico**

Ensaio de sensoriamento eletromecânico foram conduzidos em dois tipos distintos de ensaios. O primeiro deles buscou avaliar a capacidade de diferenciação de movimentos com acelerações lineares, cúbicas e quadráticas, mantendo-se a velocidade de movimentação constante. Já o segundo, mantendo movimentos lineares, buscou avaliar a capacidade de sensoriamento variando-se a velocidade, com frequências de 0,08 Hz, 0,25 Hz, 0,5 Hz, 1 Hz e 2Hz.

Para os dois casos, os IPMCs de SPEEK não obtiveram bom desempenho de sensoriamento. Esse resultado pode estar associado ao fato de que os IPMCs produzidos apresentaram espessura inferior ao do Nafion®. Isto, pois um IPMC mais espesso pode ser mais sensível à movimentação imposta, gerando um sinal elétrico que pode ser lido pelos equipamentos de medição. Outro fator associado a esses resultados pode ser devido aos canais ionoméricos mais estreitos, que conseqüentemente geram menores sinais elétricos nos ensaios de sensoriamento.

#### **4.8 SPEEK e Líquido Iônico**

Alguns dos diversos desafios enfrentados no desenvolvimento de IPMCs são as elevadas dependências da UR e conseqüente falta de estabilidade eletroquímica, o que reduz o tempo de vida desses dispositivos. Nesse sentido, diversos estudos tem proposto a aplicação de líquidos iônicos para transpor esses problemas e representam um avanço no desenvolvimento de novos IPMCs [136,145,148]. Nesse sentido, essa seção dedica-se exclusivamente a utilização de SPEEK e IL.

A partir dos resultados obtidos com os IPMCs de SPEEK, temos que o IPMC-12 apresentou o melhor desempenho, seja pelos maiores valores de WU, condutividade iônica e principalmente pelo desempenho nos ensaios de atuação. Por isso, para essa etapa, o SPEEK-12 foi escolhido para ser preparado com cloreto de butil metil imidazol [BMIM]Cl, este nomeado SPEEK-IL.

Logo no preparo da solução, uma mudança de coloração considerável foi observada, conforme apresentado na Figura 4.17. Nota-se que com a adição do [BMIM]Cl a solução, esta muda de amarelo para verde, podendo indicar uma reação entre seus componentes.

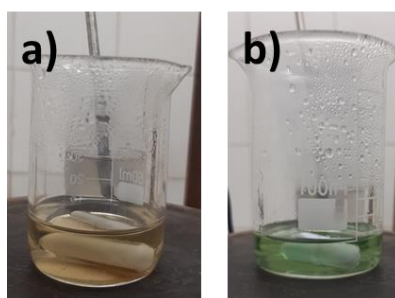


Figura 4.17 - Aspecto visual das soluções de SPEEK (a) e SPEEK-IL (b).

Feito o *casting* a partir desta solução esverdeada, o mesmo procedimento de preparo dos IPMCs de SPEEK foi realizado. Estes IPMCs foram então nomeados BMIM-X<sup>+</sup>, com X indicando o contra-íon. Após seu preparo, esses dispositivos apresentaram espessura de 200  $\mu\text{m}$ .

#### 4.8.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Anteriormente ao preparo do IPMC, com o filme obtido pelo *casting* conduziu-se uma análise de FTIR com o SPEEK-IL, e este foi comparado com a curva do SPEEK-12, conforme apresentado na Figura 4.18.

A partir dos espectros de FTIR apresentados, podemos perceber que a banda a  $3480\text{ cm}^{-1}$  tornou-se mais pronunciada para o SPEEK-IL, o que está associado à presença de moléculas de água adsorvidas e próximas à interação iônica entre o cloreto e a amina quaternária presentes na estrutura do líquido iônico.

Já as bandas menos intensas que aparecem em  $2960$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos alongamentos e flexões dos grupos alifáticos (C-H) associados à estrutura do líquido iônico.

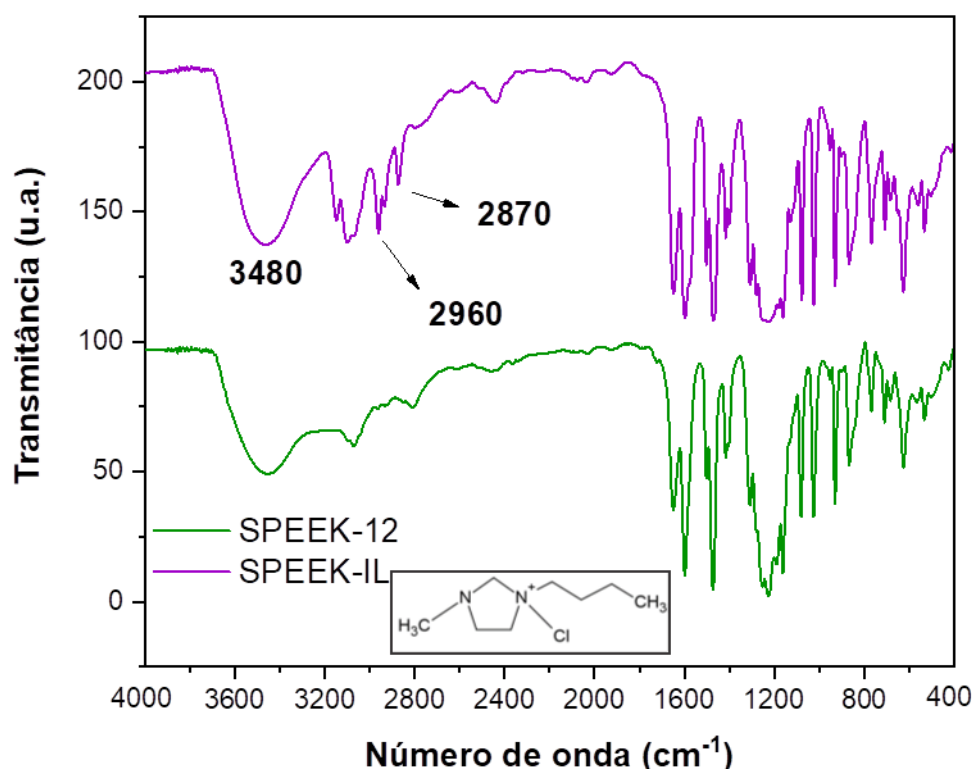


Figura 4.18 - Espectros de FTIR do SPEEK-12 e do SPEEK-IL, em destaque a estrutura química do [BMIM]Cl.

Adicionalmente, podemos observar as bandas a 1225 e 1078  $\text{cm}^{-1}$  que estão associadas aos estiramentos simétricos (1078  $\text{cm}^{-1}$ ) e assimétricos (1225  $\text{cm}^{-1}$ ) dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Nota-se igualmente, um aumento considerável na intensidade desses picos do SPEEK-12 para o SPEEK-IL, o que sugere a formação de um complexo entre os cátions  $\text{BMIM}^+$  e os grupamentos de ácido sulfônico, por meio de atrações eletrostáticas [117]. Esses resultados indicam a possível formação do composto de SPEEK-IL, cujo modelo de interação pode se assemelhar ao apresentado na Figura 2.11. Contudo, seriam necessárias técnicas de caracterização adicionais para podermos afirmar isso.

#### 4.8.2 Absorção de Água dos IPMCs BMIM

Produzidos os IPMCs BMIM, estes foram submetidos ao mesmo ensaio de WU adotado para os IPMCs analisados até então, e esses resultados são apresentados na Tabela 4.13 a seguir.

Tabela 4.13 – Ensaio de WU dos IPMCs BMIM em função da umidade relativa.

Membrana	Aumento de massa até o equilíbrio osmótico (%)			Tempo para equilíbrio osmótico (min)		
	30%	60%	90%	30%	60%	90%
UR						
BMIM-H <sup>+</sup>	8,1	9,2	9,4	140	120	80
BMIM-Li <sup>+</sup>	2,7	4,7	6,9	320	240	220
BMIM-BMIM <sup>+</sup>	1,7	2,9	6,0	260	220	200

Nota-se com esses resultados um comportamento semelhante ao obtido com os IPMCs até então discutidos. Em todos os casos, percebemos um aumento de WU com UR, da mesma forma em que ocorre a diminuição do tempo para equilíbrio osmótico. Da mesma maneira, os IPMCs com contra-íon H<sup>+</sup> apresentaram maior capacidade de absorção de água e menores tempos para equilíbrio osmótico, devido ao seu menor raio iônico, conforma já discutido.

Em relação ao raio iônico do BMIM<sup>+</sup>, este possui um valor de 1,07 Å, valor muito maior que o dos íons H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>, o que implicou em menor capacidade de absorção de água. No entanto, os tempos de equilíbrio para o BMIM-BMIM<sup>+</sup> foram menores em comparação ao BMIM-Li<sup>+</sup>, o que pode estar associado ao efeito sinérgico que ocorre quando contra-íons BMIM<sup>+</sup> são incorporados em uma membrana que já possui IL em sua estrutura.

De uma forma geral, IPMCs de SPEEK-IL apresentaram menor WU que os IPMCs somente de SPEEK, o que pode influenciar no desempenho eletromecânico dessas membranas.

## 4.9 Caracterização Eletroquímica

### 4.9.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Assim como realizado para os IPMCs de SPEEK, a EIS também é importante para os IPMCs de SPEEK-BMIM. O mesmo circuito Randles

modificado foi utilizado para ajustar os dados de impedância, apresentados na Figura 4.19.

Novamente, a formação do semicírculo típica dos sistemas resistivo-capacitivos é observada. Com os dados ajustados,  $X^2$  foi calculado e valores inferiores a  $10^{-5}$  foram obtidos, indicando um ajuste satisfatório. Estes são apresentados na Tabela 4.14.

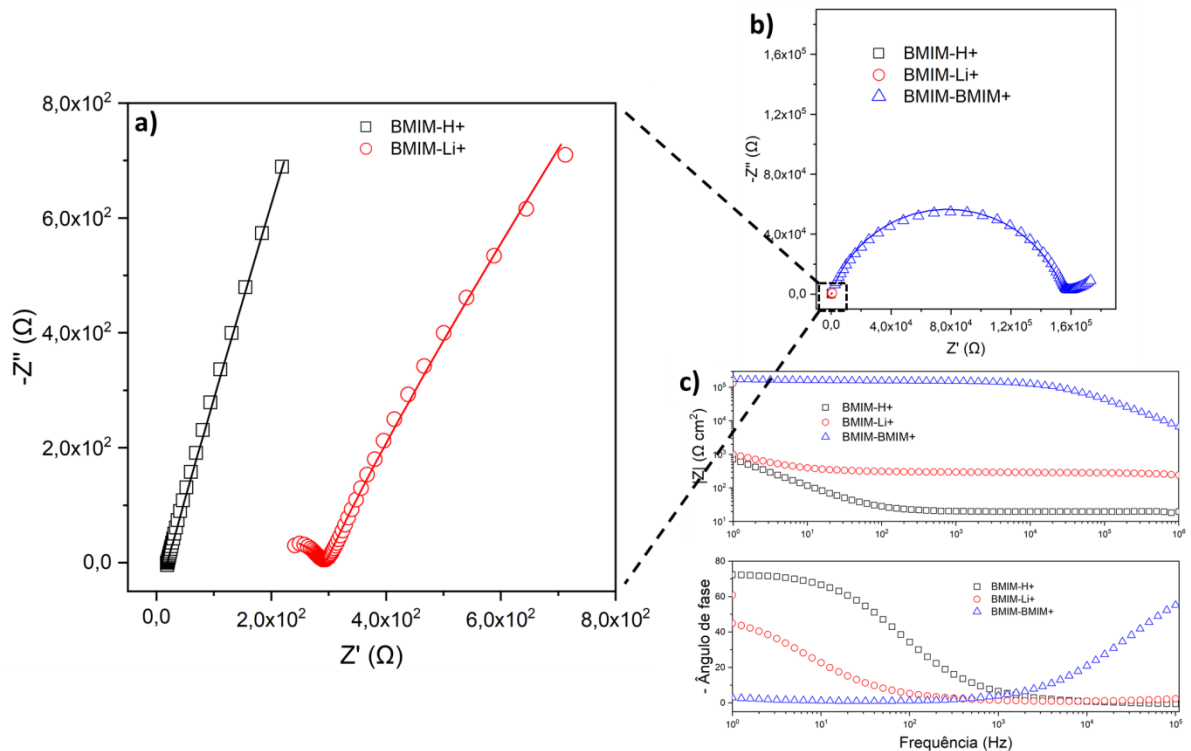


Figura 4.19 - Gráficos de Nyquist a) destaque para os IPMCs BMIM-H<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>, b) BMIM-BMIM<sup>+</sup> e c) gráficos de Bode.

A partir dos gráficos apresentados e com os dados ajustados, nota-se claramente o efeito da mudança de contra-íon sobre os compostos SPEEK-IL. Para o H<sup>+</sup>, nota-se comportamento semelhante ao obtido pelos IPMCs SPEEK, indicando que a inserção do líquido iônico a matriz polimérica pode não ter afetado de forma significativa os valores de condutividade iônica. Igualmente, o comportamento observado nos gráficos de Bode inverteu-se em relação ao SPEEK, onde agora para o H<sup>+</sup> obteve-se menor magnitude de impedância, o que pode favorecer o desempenho eletromecânico.

Adicionalmente, acerca do Bode fase, comportamento semelhante foi obtido para IPMCs de Nafion® [58], onde para altas frequências observa-se a ordem relativa à parte eletrônica, da resposta mais lenta a mais rápida, sendo ela:  $\text{BMIM}^+ < \text{Li}^+ < \text{H}^+$ . Da mesma forma, na região difusional, ou seja, baixas frequências, essa ordem se inverte. Esse comportamento é explicado pelo efeito estérico das longas cadeias de  $\text{BMIM}^+$ , enquanto que para o  $\text{H}^+$ , pelo mecanismo de transporte mais rápido, o de Grotthus.

Tabela 4.14 – Parâmetros de impedância obtidos com o ajuste dos dados aos circuitos elétricos equivalentes para os IPMCs BMIM.

Parâmetro	BMIM-H <sup>+</sup>	BMIM-Li <sup>+</sup>	BMIM-BMIM <sup>+</sup>
$R_{\text{dev}} (\Omega \text{ cm}^2)$	22,152	3,4329	1,36E-08
$Q_{\text{dev}} (\mu\text{F s}^{1-n} \text{ cm}^{-2})$	3,48E-04	2,36E-07	4,79E-06
$n_{\text{dev}}$	0,71359	0,5112	0,79782
$R_{\text{char}} (\Omega \text{ cm}^2)$	165,23	290,42	1,56E+09
$W (\text{k}\Omega \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2})$	5845	1,00E+07	23882
$Q_{\text{ch}} (\mu\text{F s}^{1-n} \text{ cm}^{-2})$	-	34,23E-03	5,50E-16
$n_{\text{ch}}$	-	0,68856	0,99877
$R_{\text{mch}} (\Omega \text{ cm}^2)$	-	3,44E-21	1,26E-17
$C_{\text{mch}} (\text{nF cm}^{-2})$	-	4,0506E-18	1,64E-10
$\chi^2$	$1,217 \times 10^{-6}$	$9,874 \times 10^{-6}$	$3,629 \times 10^{-6}$

Esse efeito do contra-íon  $\text{BMIM}^+$  é percebido facilmente pelo grande semicírculo apresentado no gráfico de Nyquist. Havia a expectativa de que

ocorresse um efeito sinérgico do IL contido no IPMC, com o contra-íon, mas que não foi observado. Pelo contrário, houve uma queda significativa na condução iônica para o BMIM-BMIM<sup>+</sup>, conforme apresentado nos resultados de condutividade iônica na Tabela 4.15. Nota-se que o BMIM-H<sup>+</sup> apresentou maior valor de condutividade entre os compostos analisados, conforme esperado, e que este continuou elevado, mesmo com a queda em algumas ordens de grandeza em relação ao IPMC-12 (H<sup>+</sup>).

Tabela 4.15 – Condutividade iônica dos IPMCs BMIM calculada a partir do ajuste dos dados de impedância.

IPMC	Condutividade iônica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )
<b>BMIM-H<sup>+</sup></b>	1,76E+02
<b>BMIM-Li<sup>+</sup></b>	9,54E+01
<b>BMIM-BMIM<sup>+</sup></b>	1,79E-05

Adicionalmente, o resultado de condução apresentado para o BMIM-Li<sup>+</sup> supera o do Nafion® e dos demais IPMCs de SPEEK, com exceção do IPMC-12 (H<sup>+</sup>), denotando que a utilização de SPEEK-IL é um ponto positivo e desejável a aplicação e desenvolvimento desses dispositivos.

#### 4.9.2 Cronoamperometria

As curvas de cronoamperometria dos IPMCs BMIM são apresentadas na Figura 4.20. À primeira vista, nota-se o desempenho superior do BMIM-H<sup>+</sup>, com valores de densidade de corrente de 7370 mA cm<sup>-2</sup>, superando todos os resultados apresentados até então. Podemos perceber também uma mudança no formato da curva de corrente com o tempo, a partir de 3,0 V, onde com a aplicação da DDP, o IPMC não apresentou o perfil típico de decaimento, mantendo a corrente constante, pois atingiu o limite de detecção do equipamento utilizado na medida.



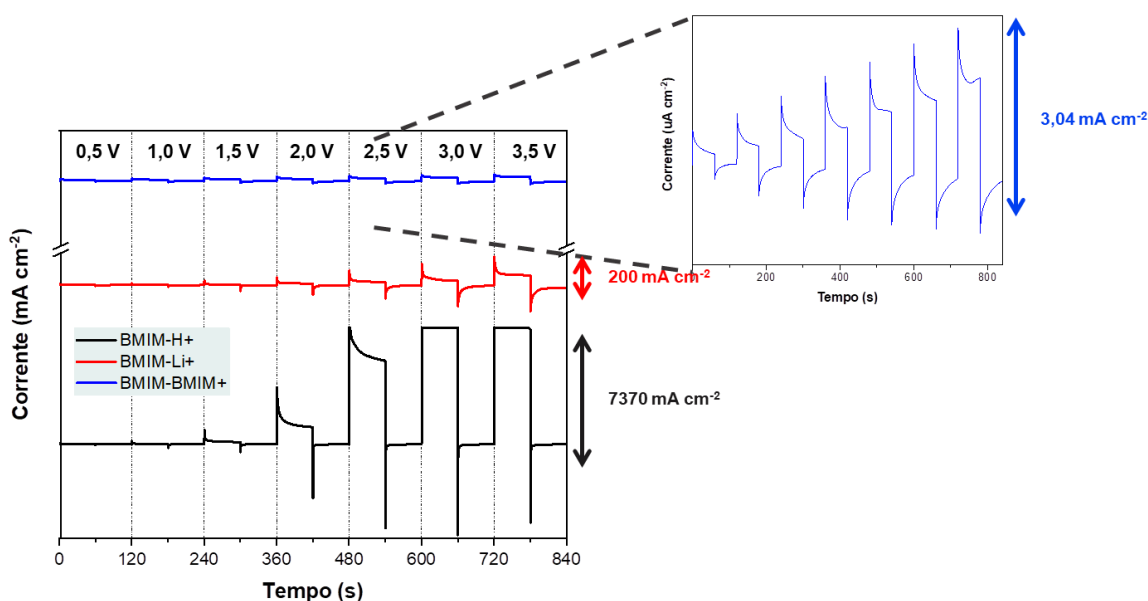


Figura 4.20 - Cronoamperometria dos IPMCs BMIM, em destaque a curva cronoamperométrica do BMIM-BMIM<sup>+</sup>.

Assim como o BMIM-H<sup>+</sup>, o BMIM-Li<sup>+</sup> também apresentou maiores valores de densidade de corrente comparados aos IPMCs de SPEEK e Nafion®. Já para o BMIM-BMIM<sup>+</sup>, esse valor foi menor, porém comparável aos obtidos pelo Nafion®-BMIM<sup>+</sup> em estudos anteriores [58].

Em todos os casos, percebe-se que não há ruídos devido à eletrólise da água, denotando que tanto a incorporação à membrana, quanto como contra-íon, o líquido iônico proveu melhor estabilidade eletroquímica, o que também foi observado com os maiores valores de tensão no ensaio, nesse caso, foi possível conduzir o teste até 1,5 V maiores que o dos IPMCs sem líquido iônico.

### 4.9.3 Caracterização Eletromecânica

#### 4.9.3.1 Atuação Eletromecânica

Ensaio de atuação foram conduzidos com os IPMCs BMIM sob as mesmas condições anteriormente apresentadas. Para UR 30%, nenhum dispositivo atuou, o que é associado a menor capacidade de absorção de água e maiores espessuras que estes dispositivos apresentaram. No caso do BMIM-

BMIM<sup>+</sup>, em nenhuma das três URs adotadas foram obtidos resultados satisfatórios para os ensaios de atuação, o que novamente pode ser associado ao menor valor de WU e o maior raio iônico, que impossibilita sua movimentação pelos canais ionoméricos. Os demais resultados, para UR 60 e 90% são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.17, respectivamente.

Tabela 4.16 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs BMIM e UR 60% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)					
	DDP (± V)	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
BMIM-H <sup>+</sup>		0,3	1,8	2,9	3,4	6,7	0,8	1,4	3,3	7,1	12,5
BMIM-Li <sup>+</sup>		0,8	1,3	1,5	2,6	3,4	1,1	1,5	1,7	7,1	12,2

Tabela 4.17 – Amplitude de deformação e taxa de deslocamento máxima dos IPMCs BMIM<sup>+</sup> e UR 90% em função da DDP aplicada.

Membrana	Amplitude de deformação (mm)					Taxa de deslocamento máxima (mm/s)					
	DDP (± V)	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
BMIM-H <sup>+</sup>		0,5	3,5	5,3	7,0	12,1	1,1	2,4	3,9	7,1	12,5
BMIM-Li <sup>+</sup>		1,5	2,8	4,9	9,8	19,3	2,6	1,8	2,8	7,1	9,1

De forma geral, observa-se que os valores de deformação e da taxa de deslocamento aumentam com a DDP, o que é esperado. Nota-se também que não ocorre uma diminuição de 4 V para 5 V nos seus desempenhos, o que foi

observado em alguns casos para o IPMC-12, conforme discutido anteriormente. Isso pode estar associado com a estabilidade eletroquímica que o líquido iônico provê ao IPMC, o que motiva sua utilização em muitos casos. No entanto, houve uma diminuição na amplitude de deslocamento comparado ao IPMC-12, o que era esperado, já que os IPMCs BMIM são mais espessos, o que tende a dificultar a atuação.

Agora, para a UR 60%, podemos observar que o BMIM-H<sup>+</sup> teve desempenho superior ao BMIM-Li<sup>+</sup>, o que é esperado devido às diferenças de raio iônico. No entanto, com o aumento para UR 90% isso se inverte e o BMIM-Li<sup>+</sup> passa a ter maiores amplitudes de deslocamento. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que o aumento de UR foi suficiente para inchar os canais ionoméricos, de tal forma que permitisse a passagem dos íons Li<sup>+</sup> mais livremente, independentemente nesse momento, da diferença de tamanho dos raios iônicos. Comportamento semelhante foi apresentado pelo Nafion®, que teve desempenho superior para o Li<sup>+</sup> em relação ao H<sup>+</sup>.

Igualmente para os IPMCs de SPEEK, os de BMIM também não apresentaram relaxação reversa, o que é desejável.

#### **4.9.3.2 Sensoriamento Eletromecânico**

Diferentemente dos IPMCs de SPEEK, os IPMCs BMIM apresentaram desempenho ao sensoriamento eletromecânico satisfatório. O primeiro teste conduzido buscou avaliar a capacidade de sensoriamento sobre diferentes trajetórias, sendo elas lineares, cúbicas e quadráticas. Na Figura 4.21 são apresentados os perfis de deslocamentos obtidos com uma amostra genérica e analisadas pelo sistema de aquisição de imagens. Nota-se, que o deslocamento obtido foi cerca de 5 mm para todos os casos.

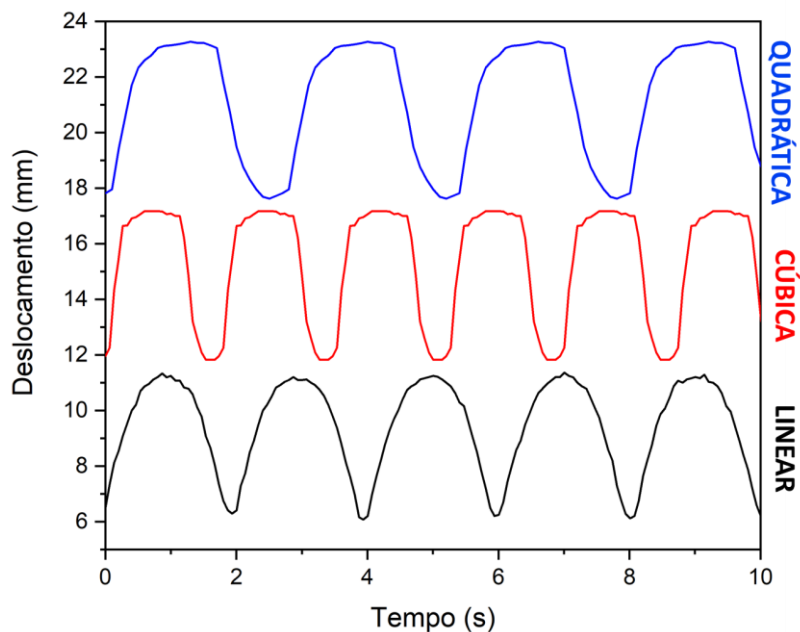


Figura 4.21 - Perfis de deslocamento para trajetórias lineares, cúbicas e quadráticas, aplicadas à amostra pelo servomotor, obtidos pelo sistema de aquisição de imagens.

Os testes de sensoriamento eletromecânico buscam avaliar a capacidade que o IPMC tem de gerar sinais elétricos, que permitam diferenciar diversas solicitações, no caso aqui serão avaliadas as capacidades de detectar diferentes trajetórias e velocidades. Para isso, foram construídas curvas do potencial em função do tempo. Os resultados para os testes de trajetória são apresentados na Figura 4.22.

Com esses resultados, podemos observar que o Nafion® replica bem as diferentes trajetórias, por meio da geração de sinais elétricos, sendo que os formatos obtidos assemelham-se ao deslocamento real apresentado na Figura 4.21. Por isso, o sensor IPMC de Nafion® foi tomado como padrão. Já os sensores BMIM-H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup> foram capazes de gerar sinais que remetem ao movimento aplicado. No caso do BMIM-H<sup>+</sup>, os formatos das curvas assemelham-se à original, diferenciando inclusive as acelerações de entrada e saída dos movimentos cúbicos e quadráticos, contudo os sinais apresentaram menores valores de potencial. Já o BMIM-Li<sup>+</sup> teve maior capacidade de gerar sinais de maior potencial, cerca de 10 vezes maior que o Nafion®, contudo o

formato das curvas difere um pouco da real, mas ainda percebe-se que o sensor consegue diferenciar a entrada e saída dos movimentos com diferentes acelerações, especialmente a da trajetória quadrática, que se assemelha com o real.

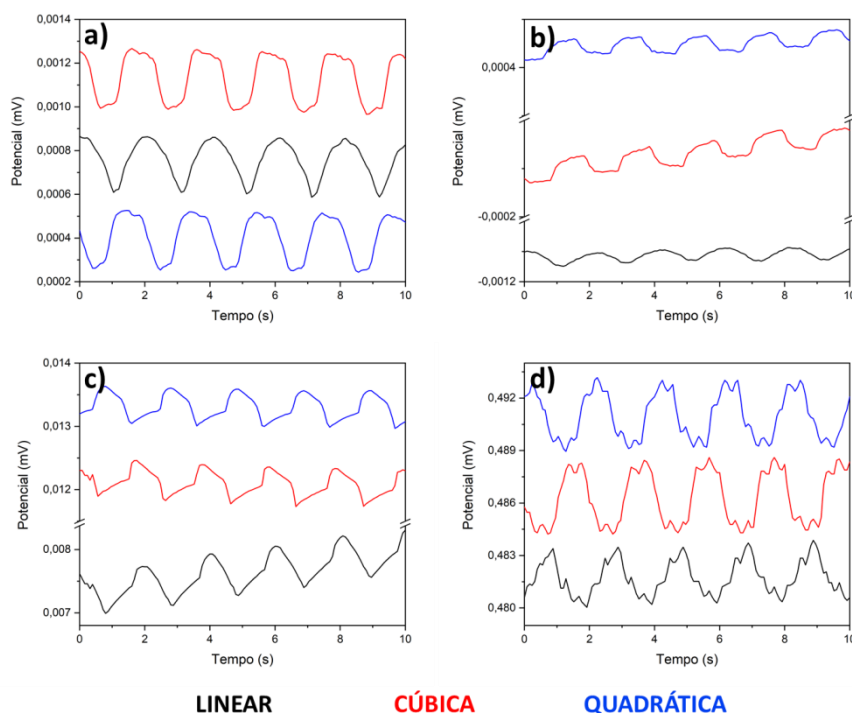


Figura 4.22 - Potencial dos IPMCs de Nafion® e BMIM em função da aplicação de diferentes trajetórias de deslocamento pelo servomotor, sendo a) Nafion®, b) BMIM-H<sup>+</sup>, c) BMIM-Li<sup>+</sup> e d) BMIM-BMIM<sup>+</sup>.

No caso do BMIM-BMIM<sup>+</sup>, percebe-se que não foi capaz de diferenciar os movimentos, o que resulta em curvas com muitos ruídos. Esse resultado é consequência da mobilidade que o BMIM<sup>+</sup> tem pelos canais ionoméricos, por ter raio iônico muito grande em relação ao H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>, esse contra-íon não se difunde rápido o suficiente para detectar o sinal externo fornecido pelo servomotor. No entanto, nota-se que esse sensor apresentou valores de potencial da ordem de 10<sup>3</sup> vezes maior que o Nafion®, sendo que no desenvolvimento de sensores eletromecânicos isso é desejável, uma vez que

implica na utilização de equipamentos mais simples para a detecção dos sinais, como por exemplo, um multímetro.

Em relação ao segundo teste realizado, buscou-se avaliar a capacidade de sensoriamento com diferentes velocidades. Utilizando trajetórias lineares, cinco velocidades foram analisadas, 5, 15, 30, e 60  $s^{-1}$  com amplitude de movimentação fixa do servomotor a  $30^\circ$ , o que produziu frequências de 0,08, 0,25, 0,5 e 1 Hz. Para o movimento de 2 Hz, o ângulo de movimentação foi diminuído para  $15^\circ$ , com velocidade de 30  $s^{-1}$ . Esses resultados são apresentados na Figura 4.23

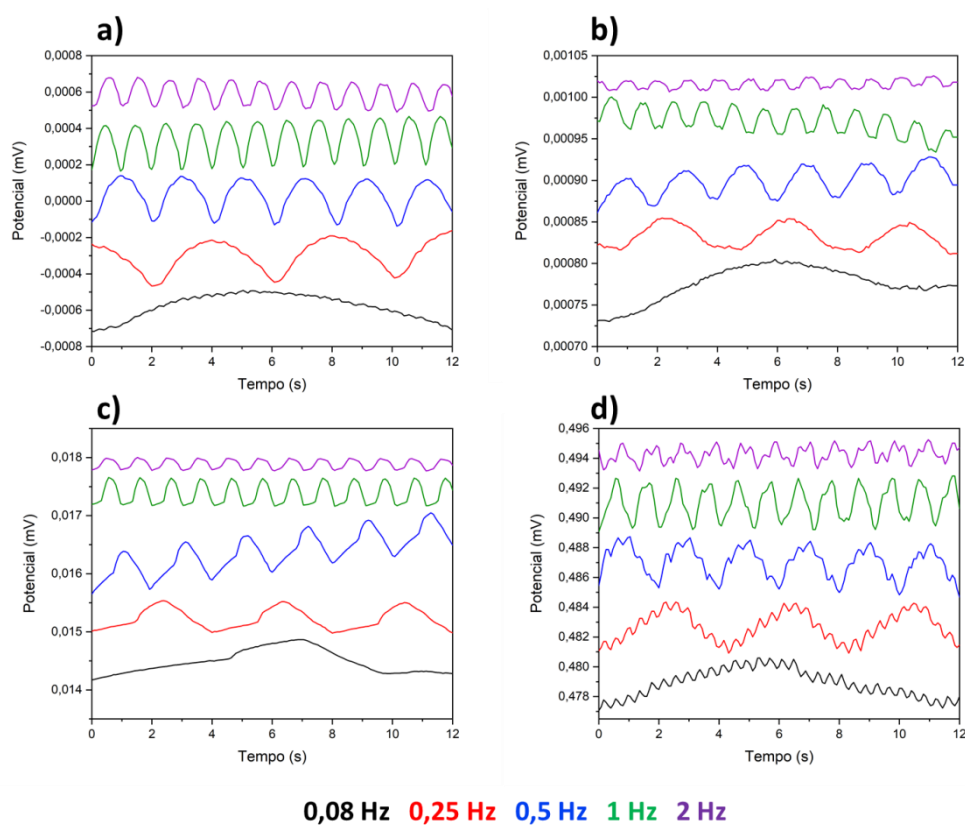


Figura 4.23 - Potencial dos IPMCs de Nafion® e BMIM quando aplicada diferentes velocidades pelo servomotor, sendo a) Nafion®, b) BMIM-H<sup>+</sup>, c) BMIM-Li<sup>+</sup> e d) BMIM-BMIM<sup>+</sup>.

Com esses resultados é notável a capacidade de sensoriamento dos IPMCs BMIM. Para o BMIM-H<sup>+</sup>, nota-se que em todas as frequências analisadas o sensor foi capaz de replicar os resultados obtidos pelo Nafion®,

contudo há uma diminuição relativa ao potencial, mas que não impossibilitou o sensoriamento, pois este se encontra na mesma ordem de grandeza. Já o BMIM-Li<sup>+</sup>, novamente não replica perfeitamente, para as frequências mais baixas, o movimento, mas é capaz de distinguir as velocidades e gerar um sinal maior de potencial, cerca de 10<sup>2</sup> maior, o que facilita a leitura em equipamentos convencionais, com bons resultados especialmente com o aumento da frequência. Por fim, o BMIM-BMIM<sup>+</sup> também foi capaz de distinguir as diferentes velocidades, mas novamente nota-se uma grande presença de ruídos, mantendo, no entanto, maiores valores de potencial, como exposto no teste anterior.

Conclui-se, portanto, que além de possuírem potencial como atuadores com boa estabilidade eletroquímica, IPMCs de SPEEK e [BMIM]Cl também apresentam resultados favoráveis quanto ao sensoriamento eletromecânico, resultados estes inéditos na literatura.





## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, buscou-se o desenvolvimento de um IPMC como alternativa ao Nafion®, polímero comercial mais amplamente utilizado para esse fim. Escolheu-se, portanto, o PEEK, que foi sulfonado sobre diferentes tempos a fim de prover a característica de condução iônica desejada. Esse material tem como principal vantagem o custo relativo reduzido, além de se tratar de um polímero de engenharia amplamente utilizado e pesquisado.

Com isso, foram escolhidos três tempos de sulfonação, os quais produziram membranas com 44, 72 e 91% de grau de sulfonação. Ensaios de FTIR confirmaram a inserção de grupamentos sulfônicos a estrutura macromolecular do SPEEK. Com essas membranas, foi feito o preparo dos IPMCs.

Ensaios eletroquímicos foram conduzidos e a condutividade iônica dessas novas membranas foi determinada. Notoriamente o SPEEK-12 apresentou valores de condutividade iônicas três ordens de grandeza superiores ao do Nafion®, para o contra-íon  $H^+$ .

Imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmaram com sucesso o preparo dos dispositivos, os quais demonstraram melhor adesão e espessura com o aumento da sulfonação. Anteriormente a caracterização eletromecânica, a cinética de absorção de água também foi analisada quanto à variação da umidade relativa e do contra-íon. Foi observado, que menores umidades requerem maiores tempos para equilíbrio osmótico, de uma forma geral. Da mesma forma, maiores raios iônicos demandam maior tempo de equilíbrio osmótico.

Dado a caracterização eletromecânica com os ensaios de atuação, o mesmo comportamento de dependência com a umidade foi observado em relação à IPMCs convencionais. Para o IPMC-12 e UR 60/90%, obteve-se desempenho equivalente e superior ao Nafion®, com resultados limitados ao limite de deslocamento do sistema de aquisição de imagens utilizado. Em nenhum caso foi observado o acontecimento de relaxação reversa. Adicionalmente, IPMCs puramente fabricados com membranas de SPEEK não apresentaram bom desempenho como sensores eletromecânicos.

Também foi proposta a utilização de um líquido iônico para fabricação de um IPMC com o SPEEK-12. Espectros de FTIR foram utilizados para caracterizar a estrutura química desses dispositivos, que atestam a presença do IL em sua estrutura. Testes eletroquímicos indicaram maior estabilidade eletroquímica e condutividade iônica satisfatória.

Estes novos dispositivos também apresentaram uma cinética de absorção de água mais lenta, devido à incorporação de BMIM a sua estrutura. Acerca dos resultados eletromecânicos obtidos para os IPMCs BMIM, tem-se que o contra-íon  $H^+$  levou ao melhor desempenho em atuação, igualmente sem relaxação reversa. Já para os testes de sensoriamento, ambos  $H^+$  e  $Li^+$  apresentaram resultados satisfatórios, principalmente para as detecções de diferentes velocidades de movimentação e as maiores frequências analisadas. Ambos os resultados eletromecânicos são inéditos na literatura.

Portanto, tem-se que os IPMCs a base de SPEEK e SPEEK-IL possuem enorme potencial de substituição do Nafion® como polímeros eletroativos em dispositivos sensores e atuadores, sendo uma opção de menor custo e desempenho equivalente.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como exposto nesse trabalho, o PEEK possui elevada estabilidade térmica, contudo não foi o foco de investigação desse trabalho. Logo, propõe-se a investigação das propriedades eletroquímicas e eletromecânicas em função do aumento da temperatura. Nesse sentido, a combinação PEEK e líquido iônico pode ser ainda mais vantajosa, buscando mitigar a efeito da perda de água.

Adicionalmente, nesse trabalho só foram analisados dois contra-íons, e o líquido iônico. Portanto, é proposto que se investigue o desempenho desses materiais com mais contra-íons, tais como o  $K^+$  e o  $Na^+$ , ou até mesmo a mistura de diferentes contra-íons.

Não foi possível a realização de ensaios de força de bloqueio nesse trabalho e esses resultados podem ser muito relevantes. Logo, sugere-se como continuação desse trabalho que essa caracterização seja feita.

Da mesma forma, a investigação das propriedades reológicas e termomecânicas das membranas de SPEEK e seus respectivos IPMCs é sugerida, uma vez que nota-se o efeito plastificante com o aumento de DS. Com isso, tem-se mais uma ferramenta importante para o entendimento do desempenho eletromecânico dessa membrana alternativa ao Nafion®.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TANI, J; SPEZIALE,, C. G.; QIU, J.. Intelligent material systems: Application of functional materials, *Appl. Mech. Rev.* 51 (1998) 505–521.
- [2] MADELEINE, M. ; GUILLE, G. ; CURIE, M. E. ; PRATIQUE, C. National, D. Recherche, Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, (2005) 12.
- [3] CHEN, Q. ; PUGNO, N.M.. Bio-mimetic mechanisms of natural hierarchical materials: A review, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 19 (2013) 3–33.
- [4] BOGUE, R. Smart materials: A review of recent developments, *Assem. Autom.* 32 (2012) 3–7.
- [5] BAHRAMZADEH, Y.; SHAHINPOOR, M. A Review of Ionic Polymeric Soft Actuators and Sensors, *Soft Robot.* 1 (2014) 38–52.
- [6] SHAHINPOOR, M. Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs) Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles Volume 2, 2016.
- [7] MU, J. ; WANG, G. ; YAN, H. ; LI, H. ; WANG, X. ; GAO, E. ; HOU, C. ; PHAM, A.T.C. ; WU, L. ; ZHANG, Q. ; LI, Y. ; XU, Z.; GUO, Y. ; REICHMANIS, E.; WANG, H. ; ZHU, M. Molecular-channel driven actuator with considerations for multiple configurations and color switching, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–10.
- [8] STALBAUM, T.P. Ionic electroactive polymer devices: physics-based modeling with experimental investigation and verification, (2016) 110.
- [9] CHEN, D. ;PEI, Q. Electronic Muscles and Skins: A Review of Soft Sensors and Actuators, *Chem. Rev.* 117 (2017) 11239–11268.
- [10] GUDARZI, M.; SMOLINSKI, P.; WANG, Q. M. Bending mode ionic polymer-metal composite (IPMC) pressure sensors, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 103 (2017) 250–257.

- [11] AKLE, B. J.; TAWK, C.; CHALLITA, E. Design and manufacturing of an array of micro IPMC hair-like sensors, *Electroact. Polym. Actuators Devices* 2016. 9798 (2016) 979816.
- [12] RUIZ, S.; MEAD, B.; PALMRE, V.; KIM, K. J.; YIM, W. A cylindrical ionic polymer-metal composite-based robotic catheter platform: Modeling, design and control, *Smart Mater. Struct.* 24 (2015).
- [13] FALLAHI, A.; BAHRAMZADEH, Y.; TABATABAIE, S. E.; SHAHINPOOR, M. A novel multifunctional soft robotic transducer made with poly (ethylene-co-methacrylic acid) ionomer metal nanocomposite, *Int. J. Intell. Robot. Appl.* 1 (2017) 143–156.
- [14] KAASIK, F.; MUST, I.; BARANOVA, I.; PÕLDSALU, I.; LUST, E.; JOHANSON, U.; PUNNING, A.; AABLOO, A. Scalable fabrication of ionic and capacitive laminate actuators for soft robotics, *Sensors Actuators, B Chem.* 246 (2017) 154–163.
- [15] PALMRE, V.; PUGAL, D.; KIM, K. J.; LEANG, K. K.; ASAKA, K.; AABLOO, A. Nanothorn electrodes for ionic polymer-metal composite artificial muscles, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–10.
- [16] KIM, K. J.; PALMRE, V.; STALBAUM, T.; HWANG, T.; SHEN, Q.; TRABIA, S. Promising developments in marine applications with artificial muscles: Electrodeless artificial cilia microfibers, *Mar. Technol. Soc. J.* 50 (2016) 24–34.
- [17] ZOLFAGHARIAN, A.; KOUZANI, A. Z.; KHOO, S. Y.; MOGHADAM, A. A. A.; GIBSON, I.; KAYNAK, A. Evolution of 3D printed soft actuators, *Sensors Actuators, A Phys.* 250 (2016) 258–272.
- [18] AW, K. C.; MCD AID, A. J. Bio-applications of ionic polymer metal composite transducers, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014).
- [19] MONZON, A. ; CHOW, T. ; GUTHRIE, LU, P. ; CHUMA, C. ; HE, H.; KUZKOV, S. Methods for promoting knowledge exchange and

- networking among young professionals in the aerospace sector - IAFs IPMC workshop 2013 insights, *Acta Astronaut.* 118 (2016) 123–129.
- [20] HU, Q.; XU, L.; LIU, X. MOGA application feasibility research on ocean petroleum exploration platform seawater environment supervision, *Proc. - 2010 6th Int. Conf. Nat. Comput. ICNC 2010.* 7 (2010) 3503–3507.
- [21] HONG, W. Ion transport in ionomeric polymers for ionic electroactive polymer devices, Iowa State University, 2016.
- [22] DROZDOV, A. D. Modeling the response of polymer–ionic liquid electromechanical actuators, *Acta Mech.* 227 (2016) 437–465.
- [23] CHA, Y.; PORFIRI, M. Mechanics and electrochemistry of ionic polymer metal composites, *J. Mech. Phys. Solids.* 71 (2014) 156–178.
- [24] SACCARDO, M. C.; ZUQUELLO, A. G.; TOZZI, K. A.; GONÇALVES, R.; HIRANO, L. A.; SCURACCHIO, C. H. Counter-ion and humidity effects on electromechanical properties of Nafion®/Pt composites, *Mater. Chem. Phys.* 244 (2020) 122674.
- [25] PATIL, Y.P.; SEERY, T. A. P.; SHAW, M. T.; PARNAS, R. S. In situ water sensing in a nafion membrane by fluorescence spectroscopy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6141–6147.
- [26] PARNIAN, M. J.; ROWSHANZAMIR, S.; GASHOUL, F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications, *Energy.* 125 (2017) 614–628.
- [27] COLLIER, A.; WANG, H.; ZI YUAN, X.; ZHANG, J.; WILKINSON, D. P. Degradation of polymer electrolyte membranes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 31 (2006) 1838–1854.
- [28] TANG, Y.; XUE, Z.; XIE, X.; ZHOU, X. Ionic polymer-metal composite actuator based on sulfonated poly(ether ether ketone) with different

- degrees of sulfonation, *Sensors Actuators, A Phys.* 238 (2016) 167–176.
- [29] ELLIOT, J. A.; WU, D.; PADDISON, S. J.; MOORE, R. B. A unified morphological description of Nafion membranes from SAXS and mesoscale simulations, *Soft Matter.* 7 (2011) 6820–6827.
- [30] SAMATHAM, R.; KIM, K.J.; DOGRUER, D.; CHOI, H. R.; KONYO, M.; MADDEN, J. D.; NAKABO, Y.; NAM, J. D.; SU, J.; TADOKORO, S.; YIM, W.; YAMAKITA, M. Active polymers: An overview, *Electroact. Polym. Robot. Appl. Artif. Muscles Sensors.* (2007) 1–36.
- [31] WANG, T.; FARAJOLLAHI, M.; CHOI, Y. S.; LIN, I. T.; MARSHALL, J. E.; THOMPSON, N. M.; KAR-NARAYAN, S.; MADDEN, J. D. W.; SMOUKOV, S. K. Electroactive polymers for sensing, *Interface Focus.* 6 (2016).
- [32] GURUNATHAN, K.; MURUGAN, A. V.; MARIMUTHU, R.; MULIK, U. P.; AMALNERKAR, D. P. Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 173–191.
- [33] BAR-COHEN, Y. *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles*, Second Edi, 1000 20th Street, Bellingham, WA 98227-0010 USA, 2001.
- [34] TIWARI, R.; KIM, K. J. IPMC as a mechanoelectric energy harvester: tailored properties, *Smart Mater. Struct.* 22 (2013) 015017.
- [35] TOROP, J.; PALMRE, V.; ARULEPP, M.; SUGINO, T.; ASAKA, K.; AABLOO, A. Flexible supercapacitor-like actuator with carbide-derived carbon electrodes, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 3113–3119.
- [36] PUGAL, D.; JUNG, K.; AABLOO, A.; KIM, K. J. Ionic polymer-metal composite mechanoelectrical transduction: Review and perspectives, *Polym. Int.* 59 (2010) 279–289.



- [37] MUST, I.; VUNDER, V.; KAASIK, F.; PÕLDSALU, I.; JOHANSON, U.; PUNNING, A.; AABLOO, A. Ionic liquid-based actuators working in air: The effect of ambient humidity, *Sensors Actuators, B Chem.* 202 (2014) 114–122.
- [38] TEMMER, R.; MAZIZ, A.; PLESSE, C.; AABLOO, A.; VIDAL, F.; TAMM, T. In search of better electroactive polymer actuator materials: PPY versus PEDOT versus PEDOT-PPy composites, *Smart Mater. Struct.* 22 (2013).
- [39] VEDOVATTE, R. M.; SACCARDO, M. C.; COSTA, E. L.; CAVA, C. E. PEDOT:PSS post-treated by DMSO using spin coating, roll-to-roll and immersion: a comparative study, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 317–323.
- [40] LI, S.; QIN, Y.; SHI, J.; GUO, Z. X.; LI, Y.; ZHU, D. Electrical properties of soluble carbon nanotube/polymer composite films, *Chem. Mater.* 17 (2005) 130–135.
- [41] BAUGHMAN, R. H.; CUI, C.; ZAKHIDOV, A. A.; IQBAL, Z.; BARISCI, J. N.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G.; MAZZOLDI, A.; DE ROSSI, D.; RINZLER, A. G.; JASCHINSKI, O.; ROTH, S.; KERTESZ, M. Carbon nanotube actuators, *Science* (1999) 1340–1344.
- [42] CARPI, F.; SMELA, E. *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*, 2009.
- [43] PUNNING, A.; KIM, K. J.; PALMRE, V.; VIDAL, F.; PLESSE, C.; FESTIN, N.; MAZIZ, A.; ASAKA, K.; SUGINO, T.; ALICI, G.; SPINKS, G.; WALLACE, G.; MUST, I.; PÕLDSALU, I.; VUNDER, V.; TEMMER, R.; KRUUSAMÄE, K.; TOROP, J.; KAASIK, F.; RINNE, P.; JOHANSON, U.; PEIKOLAINEN, A. L.; TAMM, T.; AABLOO, A. Ionic electroactive polymer artificial muscles in space applications, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–6.
- [44] FARAJOLLAHI, M.; WOHLING, V.; PLESSE, C.; NGUYEN, G. T. M.; VIDAL, F.; SASSANI, F.; YANG, V. X. D.; MADDEN, J. D. W. Self-

- contained tubular bending actuator driven by conducting polymers, *Sensors Actuators, A Phys.* 249 (2016) 45–56.
- [45] MENGÜÇ, Y. Smart and Squishy Robots, *Am. Sci.* 1053 (2017) 143–147.
- [46] HIRANO, L. A.; ESCOTE, M. T.; MARTINS-FILHO, L. S.; MANTOVANI, G. L.; SCURACCHIO, C. H. Development of artificial muscles based on electroactive ionomeric polymer-metal composites, *Artif. Organs.* 35 (2011) 478–483.
- [47] ADOLF, D. B.; SHAHINPOOR, M.; SEGALMAN, D. J.; WITKOWSKI, W. R. Electrically controlled polymeric gel actuators, 1993.
- [48] OGURO, K.; TAKENAKA, H.; KAWAMI, Y. Actuator element, 1993.
- [49] OGURO, K. Ion-Exchange Polymer Metal Composites (IPMC) Membranes, 4–6.
- [50] HSU, W. Y.; GIERKE, T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *J. Memb. Sci.* 13 (1983) 307–326.
- [51] KYU, T.; HASHIYAMA, M.; EISENBERG, A. Dynamic mechanical studies of partially ionized and neutralized Nafion polymers, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 680–687.
- [52] HICKNER, M. A.; GHASSEMI, H.; KIM, Y. S.; EINSLA, B. R.; MCGRATH, J. E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chem. Rev.* 104 (2004) 4587–4611.
- [53] BALE, H. D.; SCHMIDT, P. W. Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 596–599.
- [54] MAJSZTRIK, P. W.; SATTERFIELD, M. B.; BOCARSLY, A. B.; BENZIGER, J. B. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *J. Memb. Sci.* 301 (2007) 93–106.
- [55] GAVACH, C.; PAMBOUTZOGLOU, G.; NEDYALKOV, M.; POURCELLY,

- G. AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion® perfluorosulfonic membranes, *J. Memb. Sci.* 45 (1989) 37–53.
- [56] D.K. Biswal, D. Bandopadhyaya, S.K. Dwivedy, Preparation and experimental investigation of thermo-electro-mechanical behavior of Ag-IPMC actuator, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 13 (2012) 777–782.
- [57] YANJIE, W.; HUALING, C.; YONGQUAN, W.; ZICAI, Z.; DICHEN, L. Effect of Dehydration on the Mechanical and Physicochemical Properties of Gold- and Palladium -Ionomeric Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuators, *Electrochim. Acta.* 129 (2014) 450–458.
- [58] GONÇALVES, R.; TOZZI, K. A.; SACCARDO, M. C.; ZUQUELLO, A. G.; SCURACCHIO, C. H. Nafion-based ionomeric polymer/metal composites operating in the air: theoretical and electrochemical analysis, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 1845–1856.
- [59] BAR-COHEN, Y. Electro-active polymers: current capabilities and challenges, *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.* 4695 (2002) 1–7.
- [60] HAMBURG, E.; ZONDAKA, Z.; PUNNING, A.; JOHANSON, U.; AABLOO, A. Some electrochemical aspects of aqueous ionic polymer-composite actuators, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2016.* 9798 (2016) 979815.
- [61] SACCARDO, M. C.; ZUQUELLO, A. G.; GONÇALVES, R.; TOZZI, K. A.; BARBOSA, R.; HIRANO, L. A.; SCURACCHIO, C. H. Electromechanical evaluation of ionomeric polymer-metal composites using video analysis, *Mater. Res.* 24 (2021).
- [62] KYRIACOS, D. *High-Temperature Engineering Thermoplastics*, Elsevier Ltd, 2017.
- [63] NOLTE, R.; LEDJEFF, K.; BAUER, M.; MÜLHAUPT, R. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting

- membrane material for modern energy conversion technologies, *J. Memb. Sci.* 83 (1993) 211–220.
- [64] MIYATAKE, K.; OYAIZU, K.; TSUCHIDA, E.; HAY, A. S. Synthesis and properties of novel sulfonated arylene ether/fluorinated alkane copolymers, *Macromolecules*. 34 (2001) 2065–2071.
- [65] JONES, D. J.; ROZIÈRE, J. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 41–58.
- [66] DA COSTA, A. P.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; NARITA, N. E.; TARPANI, J. R. A review of welding technologies for thermoplastic composites in aerospace applications, *J. Aerosp. Technol. Manag.* 4 (2012) 255–265.
- [67] LING, X.; JING, X.; ZHANG, C.; CHEN, S. Polyether ether ketone (PEEK) properties and its application status, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 453 (2020).
- [68] GUO-TAI, F.; HONG-JUN, L.; BAI, Z.; GUANG-HE, H. Characteristics and application of PEEK, *Eng. Plast. Appl.* 10 (2006) 69–71.
- [69] PANAYOTOV, I. V.; ORTI, V.; CUISINIER, F.; YACHOUH, J. Polyetheretherketone (PEEK) for medical applications, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 27 (2016).
- [70] NAJEEB, S.; ZAFAR, M. S.; KHURSHID, Z.; SIDDIQUI, F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics, *J. Prosthodont. Res.* 60 (2016) 12–19.
- [71] MISHRA, S.; CHOWDHARY, R. PEEK materials as an alternative to titanium in dental implants: A systematic review, *Clin. Implant Dent. Relat. Res.* 21 (2019) 208–222.
- [72] THIRUCHITRAMBALAM, M.; BUBESH KUMAR, D.; SHANMUGAM, D.; JAWAID, M. A review on PEEK composites - Manufacturing methods,

- properties and applications, *Mater. Today Proc.* 33 (2020) 1085–1092.
- [73] KUMAR, D.; RAJMOHAN, T.; VENKATACHALAPATHI, S. Wear Behavior of PEEK Matrix Composites: A Review, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 14583–14589.
- [74] DAOUST, D.; GODARD, P.; DEVAUX, J. ; LEGRAS, R.; STRAZIELLE, C. Chemical modification of poly(ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 1. Absolute molecular-mass determination for sulfonated PEEK, *Polymer (Guildf)*. 35 (1994) 5491–5497.
- [75] GIL, M.; JI, X.; LI, X.; NA, H.; HAMPSEY, J. E.; LU, Y. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications, *J. Memb. Sci.* 234 (2004) 75–81.
- [76] R.Y.M. Huang, P. Shao, C.M. Burns, X. Feng, Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 2651–2660. <https://doi.org/10.1002/app.2118>.
- [77] HE, S.; LIN, Y.; MA, H.; JIA, H.; LIU, X.; LIN, J. Preparation of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membrane using ethanol/water mixed solvent, *Mater. Lett.* 169 (2016) 69–72.
- [78] NIKOUEI, M. A.; OROUJZADEH, M.; MEHDIPOUR-ATAEI, S. The PROMETHEE multiple criteria decision making analysis for selecting the best membrane prepared from sulfonated poly(ether ketone)s and poly(ether sulfone)s for proton exchange membrane fuel cell, *Energy*. 119 (2017) 77–85.
- [79] LI, L.; ZHANG, J.; WANG, Y. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, *J. Memb. Sci.* 226 (2003) 159–167.
- [80] RAHNAVARD, A.; ROWSHANZAMIR, S.; PARNIAN, M. J.; AMIRKHANLOU, G. R. The effect of sulfonated poly (ether ether ketone)

as the electrode ionomer for self-humidifying nanocomposite proton exchange membrane fuel cells, *Energy*. 82 (2015) 746–757.

- [81] IULIANELLI, A.; BASILE, A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 15241–15255.
- [82] KUMARI, M.; SODAYE, H. S.; SEN, D.; BINDAL, R. C. Properties and morphology studies of proton exchange membranes based on cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) for electrochemical application: Effect of cross-linker chain length, *Solid State Ionics*. 316 (2018) 75–84.
- [83] NARAYANASWAMY VENKATESAN, P.; DHARMALINGAM, S. Effect of cation transport of SPEEK - Rutile TiO<sub>2</sub> electrolyte on microbial fuel cell performance, *J. Memb. Sci.* 492 (2015) 518–527.
- [84] DAUD, S. N. S. S.; NORDDIN, M. N. A. M.; JAAFAR, J.; SUDIRMAN, R.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F. Highly Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Blend with Hydrophobic Polyether Sulfone as an Alternative Electrolyte for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Arab. J. Sci. Eng.* 46 (2021) 6189–6205.
- [85] GUO, M.; LI, X.; LI, L.; YU, Y.; SONG, Y.; LIU, B.; JIANG, Z. Novel postsulfonated poly(ether ether ketone)-block-poly(ether sulfone)s as proton exchange membranes for fuel cells: Design, preparation and properties, *J. Memb. Sci.* 380 (2011) 171–180.
- [86] RHODEN, S. L. N. H.; LINKOUS, C. A.; MOHAJERI, N.; DÍAZ, D. J.; BROOKER, P.; SLATTERY, D. K.; FENTON, J. M. Low equivalent weight Friedel-Crafts cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone), *J. Memb. Sci.* 376 (2011) 290–301. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.039>.
- [87] XING, P.; ROBERTSON, G. P.; GUIVER, M. D.; MIKHAILENKO, S. D.; WANG, K.; KALIAGUINE, S. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 229 (2004) 95–106.

- [88] GHAFFARIAN, S. R.; MOADDEL, H.; MAJEDI, F. S.; HASANI-SADRABADI, M. M. Preparation and Characterization of Novel Ionic Polymers to be Used as Artificial Muscles, *Iran. J. Pharm. Sci.* 4 (2008) 217–224.
- [89] JEON, J. H.; KANG, S. P.; LEE, S.; OH, I. K. Novel biomimetic actuator based on SPEEK and PVDF, *Sensors Actuators, B Chem.* 143 (2009) 357–364.
- [90] YOON, B. R.; JHO, J. Y.; WANG, T. W. Ionic Polymer-Metal Composite Actuators Fabricated with Modified Poly (ether ether ketone), *Polymer Korea.* 45 (2021) 470–475.
- [91] LUQMAN, M.; SHAIKH, H. M.; ANIS, A.; AL-ZAHRANI, S. M.; ALAM, M. A. A Convenient and Simple Ionic Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuator Based on a Platinum-Coated Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)–Polyaniline Composite Membrane, *Polymers (Basel).* 14 (2022).
- [92] NAGARALE, R. K.; GOHIL, G. S.; SHAHI, V. K. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 389–396.
- [93] Z. Zhuang, Y. Li, D. Qi, C. Zhao, H. Na, Novel polymeric humidity sensors based on sulfonated poly (ether ether ketone)s: Influence of sulfonation degree on sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.* 242 (2017) 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.179>.
- [94] ZHUANG, Z.; QI, D.; ZHAO, C.; NA, H. A novel highly sensitive humidity sensor derived from sulfonated poly(ether ether ketone) with metal salt-ion substitution, *Sensors Actuators, B Chem.* 236 (2016) 701–711.
- [95] MALLICK, S.; AHMAD, Z.; ERIBI, A.; PARANGUSAN, H.; BHADRA, J. HASSAN, M. K., AL-THANI, N. J.; TOUATI, F.; AL-MUHTASEB, S. Effect of sulfonated poly (ether ether ketone) on the sensitivity of polyvinylidene fluoride-based resistive humidity sensors, *Mater. Today Commun.* 25 (2020) 101601.

- [96] ZHUANG, Z.; QI, D.; RU, C.; PAN, J.; ZHAO, C.; NA, H. Fast response and highly sensitive humidity sensors based on CaCl<sub>2</sub>-doped sulfonated poly(ether ether ketone)s, *Sensors Actuators, B Chem.* 253 (2017) 666–676.
- [97] RU, C.; GU, Y.; LI, Z.; DUAN, Y.; ZHUANG, Z.; NA, H.; ZHAO, C. Effective enhancement on humidity sensing characteristics of sulfonated poly(ether ether ketone) via incorporating a novel bifunctional metal–organic–framework, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 418–426.
- [98] SHAO, Z.; ZHUANG, Z.; LIN, H.; ZHAO, C. Poly(ether ether ketone) grafted with sulfoalkylamine for highly sensitive humidity sensor with small hysteresis, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 10864–10874.
- [99] BAG, S.; PAL, K. Sulfonated poly(ether ether ketone) based carbon dioxide gas sensor: Impact of sulfonation degree on sensing behavior at different humid condition, *Sensors Actuators, B Chem.* 303 (2020) 127115.
- [100] WANG, W.; LI, Z.; JIANG, T.; ZHAO, Z.; LI, Y.; WANG, Z.; WANG, C. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polypyrrole core-shell nanofibers: A novel polymeric adsorbent/conducting polymer nanostructures for ultrasensitive gas sensors, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 6080–6084.
- [101] AYYARU, S.; DHARMALINGAM, S. Enhanced response of microbial fuel cell using sulfonated poly(ether ether ketone) membrane as a biochemical oxygen demand sensor, *Anal. Chim. Acta.* 818 (2014) 15–22.
- [102] KOMAROV, P. V.; VESELOV, I. N.; CHU, P. P.; KHALATUR, P. G.; KHOKHLOV, A. R. Atomistic and mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone), *Chem. Phys. Lett.* 487 (2010) 291–296.
- [103] PADDISON, S. J. Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes, *Annu.*



- Rev. Mater. Res. (2003) 289–319.
- [104] KREUER, K.; PADDISON, S. J.; SPOHR, E.; SCHUSTER, M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications : Simulations , Elementary Reactions , and Phenomenology, Chem. Rev. (2004).
- [105] WESCOTT, J. T.; QI, Y.; SUBRAMANIAN, L.; WESTON CAPEHART, T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes, J. Chem. Phys. 124 (2006).
- [106] PORTALE, G.; CARBONE, A.; MARTINELLI, A.; PASSALACQUA, E. Microstructure, state of water and proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone), Solid State Ionics. 252 (2013) 62–67.
- [107] BAHLAKEH, G.; NIKAZAR, M.; HAFEZI, M. J.; DASHTIMOGHADAM, E.; HASANI-SADRABADI, M. M. Molecular dynamics simulation study of proton diffusion in polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone), Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 10256–10264.
- [108] HASANI-SADRABADI, M. M.; DASHTIMOGHADAM, E.; SARIKHANI, K.; MAJEDI, F. S.; KHANBABAEI, G. Electrochemical investigation of sulfonated poly(ether ether ketone)/clay nanocomposite membranes for moderate temperature fuel cell applications, J. Power Sources. 195 (2010) 2450–2456.
- [109] DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J. Room Temperature Molten Salts: Neoteric “Green” Solvents for Chemical Reactions and Processes, J. Braz. Chem. Soc. 11 (2000) 337–344.
- [110] SEDDON, K. R.; Review Ionic Liquids for Clean Technology , 50 (1997) 1–6.
- [111] WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids: New Solutions for Transition Metal Catalysis, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 3772–3789.
- [112] WILKES, J. S. A short history of ionic liquids - From molten salts to

neoteric solvents, *Green Chem.* 4 (2002) 73–80.

- [113] CALLOWAY, N. O. *The Friedel-Crafts Syntheses* (1935).
- [114] TURNER, E. A.; PYE, C. C.; SINGER, R. D. Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 2277–2288.
- [115] HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids, *Clean Technol. Environ. Policy.* 1 (1999) 223–236.
- [116] CHE, Q.; SUN, B.; HE, R. Preparation and characterization of new anhydrous, conducting membranes based on composites of ionic liquid trifluoroacetic propylamine and polymers of sulfonated poly(ether ether ketone) or polyvinylidene fluoride, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4428–4434.
- [117] YI, S.; ZHANG, F.; LI, W.; HUANG, C.; ZHANG, H.; PAN, M. Anhydrous elevated-temperature polymer electrolyte membranes based on ionic liquids, *J. Memb. Sci.* 366 (2011) 349–355.
- [118] CHE, Q.; ZHOU, L.; WANG, J. Fabrication and characterization of phosphoric acid doped imidazolium ionic liquid polymer composite membranes, *J. Mol. Liq.* 206 (2015) 10–18.
- [119] BATALHA, J. A. F. L.; DAHMOUCHE, K.; SAMPAIO, R. B.; GOMES, A. S. Structure and Properties of New sPEEK/Zirconia/Protic Ionic Liquid Membranes for Fuel Cell Application, *Macromol. Mater. Eng.* 302 (2017) 1–11.
- [120] ELUMALAI, V.; GANESH, T.; SELVAKUMAR, C.; SANGEETHA, D. Phosphonate ionic liquid immobilised SBA-15/SPEEK composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Mater. Sci. Energy Technol.* 1 (2018) 196–204.
- [121] YILMAZOĞLU, M.; BAYIROĞLU, F.; ERDEMI, H.; ABACI, U.; GUNEY, H. Y. Dielectric properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) electrolytes with 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate salt: Ionic

- liquid-based conduction pathways, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 611 (2021).
- [122] ZHOU, Z.; LI, S.; ZHANG, Y.; LIU, M.; LI, W. Promotion of proton conduction in polymer electrolyte membranes by 1H-1,2,3-triazole, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10824–10825.
- [123] SCHECHTER, A.; SAVINELL, R. F. Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells, *Solid State Ionics.* 147 (2002) 181–187.
- [124] SHAHINPOOR, M.; KIM, K. J. Effects of counter-ions on the performance of IPMCs, *Smart Struct. Mater. 2000 Electroact. Polym. Actuators Devices.* 3987 (2000) 110.
- [125] ERDEY-GRÚZ, T. *Transport Phenomena in Aqueous Solutions*, (1974).
- [126] STUART, J.; WYITHE, B.; LOEB, A. Magnification of light from many distant quasars by gravitational lenses, *Nature.* 417 (2002) 923–925.
- [127] KALAPOSS, T. L. Interaction of water with the proton exchange fuel cell membrane, (2007).
- [128] ZAWODZINSKI, T. A. *Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs)*, (1997) 301–311.
- [129] PARK, S. W., KIM, S. J.; PARK, S. H.; LEE, J.; KIM, H.; KIM, M. K. Recent Progress in Development and Applications of Ionic Polymer–Metal Composite, *Micromachines.* 13 (2022) 1–25.
- [130] BONOMO, C.; FORTUNA, L.; GIANNONE, P.; GRAZIANI, S. A method to characterize the deformation of an IPMC sensing membrane, *Sensors Actuators, A Phys.* 123–124 (2005) 146–154.
- [131] SHIBUYA, N.; PORTER, R. S. Kinetics of PEEK Sulfonation in Concentrated Sulfuric Acid, *Macromolecules.* 25 (1992) 6495–6499.
- [132] OGURO, K. *Ion-Exchange Polymer Metal Composites (IPMC)*

Membranes, (2014) 4–6.

- [133] HIRANO, L. A. Caracterização eletromecânica e eletro-morfológica de compósitos de polímero ionomérico e metal aplicados ao desenvolvimento de atuadores robóticos, Universidade Federal do ABC, 2013.
- [134] TANG, Y.; XUE, Z.; ZHOU, X.; XIE, X.; TANG, C. Y. Novel sulfonated polysulfone ion exchange membranes for ionic polymer-metal composite actuators, *Sensors Actuators, B Chem.* 202 (2014) 1164–1174.
- [135] TANG, Y.; CHEN, C.; YE, Y. S.; XUE, Z.; ZHOU, X.; XIE, X. The enhanced actuation response of an ionic polymer-metal composite actuator based on sulfonated polyphenylsulfone, *Polym. Chem.* 5 (2014)
- [136] TOZZI, K. A.; GONÇALVES, R.; BARBOSA, R.; SACCARDO, M. C.; ZUQUELLO, A.; SGRECCIA, E.; NARDUCCI, R.; SCURACCHIO, C. H.; DI VONA, M. L. Improving electrochemical stability and electromechanical efficiency of IPMCs: tuning ionic liquid concentration, *J. Appl. Electrochem.* 53 (2023) 241–255.
- [137] REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition*, *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000) 1826–1826.
- [138] GONG, C.; ZHENG, X.; LIU, H.; WANG, G.; CHENG, F.; ZHENG, G.; WEN, S.; LAW, W. C.; TSUI, C. P.; TANG, C. Y. A new strategy for designing high-performance sulfonated poly(ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton conductor-functionalized carbon nanotubes, *J. Power Sources.* 325 (2016) 453–464.
- [139] BANERJEE, S.; KAR, K. K. Superior water retention, ionic conductivity and thermal stability of sulfonated poly ether ether ketone/polypyrrole/aluminum phosphate nanocomposite based polymer electrolyte membrane, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 299–310.

- [140] MOSTANY, J.; SCHARIFKER, B. R. Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films, *Synth. Met.* 87 (1997) 179–185.
- [141] ZHU, A. Z.; HORIUCHI, T.; KRUUSAMÄE, K.; CHANG, L. Influence of Ambient Humidity on the Voltage Response of Ionic Polymer-Metal Composite Sensor, *J. Phys. Chem. B.* 120 (2016) 3215–3225.
- [142] CHOI, N. S.; CHEN, Z.; FREUNBERGER, S. A.; JI, X.; SUN, Y. K.; AMINE, K.; YUSHIN, G.; NAZAR, L. F.; CHO, J.; BRUCE, P. G. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 9994–10024.
- [143] BENDERT, M. J. C.; PAPADIAS, D. D.; MYERS, D. J. The effect of Na<sup>+</sup> impurities on the conductivity and water uptake of nafion 115 polymer electrolyte fuel cell membranes, *J. Electrochem. Soc.* 175 (2010).
- [144] HAO, L.; SUN, Z.; LI, Z.; SU, Y.; GAO, J. A novel adaptive force control method for IPMC manipulation, *Smart Mater. Struct.* 21 (2012).
- [145] HE, Q.; YIN, G.; VOKOUN, D.; SHEN, Q.; LU, J.; LIU, X.; XU, X.; YU, M.; DAI, Z. Review on Improvement, Modeling, and Application of Ionic Polymer Metal Composite Artificial Muscle, *J. Bionic Eng.* 19 (2022) 279–298.
- [146] HAN, M. J.; PARK, J. H.; LEE, J. Y.; JHO, J. Y. Ionic Polymer-Metal Composite Actuators Employing Radiation-Grafted Fluoropolymers as Ion-Exchange Membranes, (2006) 219–222.
- [147] LU, B. J.; KIM, S.; LEE, S.; OH, I. A Biomimetic Actuator Based on an Ionic Networking Membrane of Poly (styrene-alt-maleimide)-Incorporated Poly(vinylidene fluoride), (2008) 1290–1298.
- [148] KIM, M. J.; PARK, S. W.; WON, J.; NAH, C. Effects of ionic liquids on the performance of IPMC, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2017.* 10163 (2017) 1016335.