

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

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IPMC'S TENDO COMO MATERIAL
ELETROATIVO NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO
ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO/NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Paulo Oliveira Gall

São Carlos-SP
2024

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

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IPMC'S TENDO COMO MATERIAL
ELETROATIVO NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMEROS TRIBLOCO
ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO/NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Paulo Oliveira Gall

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: CAPES - Processo: 88887.704455/2022-00 & FAPESP -

Processo: 2022/14231-3

São Carlos-SP

2024

DEDICATÓRIA

Gostaria de dedicar este trabalho aos meus amigos e familiares que me mantiveram são durante todo o processo. Mudar de cidade para realizar um curso de pós-graduação já é difícil, mudar de estado é maior ainda. Somado a isso ainda há a mudança de área. Se não fosse por eles, a vida teria sido muito mais complicada durante esses 2 anos em que passei em São Carlos. Agradeço de coração por tudo.

VITAE

Bacharel em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (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 Paulo Oliveira Gall, realizada em 31/10/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Caio Gomide Otoni (UNICAMP)

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra (UFSC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, por todo o apoio, sabedoria e paciência que me foram dados no decorrer do projeto. Agradeço de coração por ter aceitado um aluno de uma área que, mesmo sendo afim, ainda é distante daquilo que se passa na graduação.

Aos outros membros do grupo de pesquisa SMaRT por toda a ajuda com questões teóricas e práticas do projeto, bem como pela companhia no dia-a-dia do laboratório e no congresso em que participei.

Aos meus colegas do Programa de Pós-Graduação por estarem sempre presentes, seja em momentos onde precisava de auxílio no laboratório, de uma visão diferente sobre algum problema no projeto, ou mesmo em momentos de descontração ao longo do mestrado.

A todo o corpo técnico do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pelo apoio em muitas das análises necessárias para este trabalho e pela disposição a me treinar em muitos dos equipamentos.

Ao corpo docente do Departamento por todas as aulas ministradas que permitiram me aprofundar em uma área na qual entrei sem muitos conhecimentos prévios.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 2022/14231-3.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.704455/2022-00.

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

RESUMO

Os Compósitos Ionoméricos de Polímero-Metal (IPMC) são materiais versáteis com aplicações em vários campos, incluindo robótica, medicina, tecnologia de atuadores e sensores. Esses compósitos consistem em uma camada de polímero eletroativo ionomérico entre dois eletrodos metálicos. Quando submetidos a um estímulo elétrico, eles se deformam em resposta à tensão aplicada e, inversamente, podem produzir uma resposta elétrica quando deformados mecanicamente. O Nafion, um polímero sulfonado com cadeia perfluorada, é um material comumente utilizado em estudos de IPMC devido às suas excelentes propriedades de condução iônica. No entanto, o Nafion tem desvantagens como alto custo, baixa reciclabilidade, problemas de biodegradabilidade e condutividade reduzida em condições de baixa umidade ou alta temperatura. Para resolver essas limitações, pesquisadores exploraram a sulfonação de outros polímeros para alcançar propriedades condutoras desejáveis e modificar a interação entre os monômeros constituintes, criando nanoestruturas para melhorar a condução. O uso de polímeros em bloco como estireno-butadieno-estireno (SBS) viabiliza o controle da morfologia do compósito e agrega versatilidade ao material. Outra área de interesse envolve a incorporação de cargas renováveis para modificar as propriedades mecânicas e os mecanismos de condução iônica. Os nanocristais de celulose, com seu alto caráter hidrofílico, podem melhorar a condução iônica e as propriedades mecânicas, ao mesmo tempo que contribuem para a sustentabilidade do material. Esta abordagem está alinhada com o objetivo de criar sensores baseados em recursos renováveis. No contexto deste projeto, propõe-se sulfonar a fase estirênica de um copolímero do tipo SBS, introduzir e dispersar nanocristais de celulose e utilizar o compósito resultante para fabricar IPMCs. O projeto visa caracterizar o desempenho do compósito como atuador mecânico bem como o impacto da adição de nanocelulose como nanocarga.

Palavras-chave: IPMC; copolímero em bloco; sulfonação; nanocelulose; polímeros eletroativos.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IPMCS USING NANOCOMPOSITES OF TRIBLOCK COPOLYMERS STYRENE-BUTADIENE-STYRENE/CELLULOSE NANOCRYSTALS AS ELECTROACTIVE MATERIAL

Ionomeric Polymer-Metal Composites (IPMC) are versatile materials with applications in various fields, including robotics, medicine, actuator and sensor technology. These composites consist of a layer of ionomeric electroactive polymer sandwiched between two metallic electrodes. When subjected to an electrical stimulus, they deform in response to the applied voltage, and conversely, they can produce an electrical response when mechanically deformed. Nafion, a sulfonated polymer with a perfluorinated chain, is a commonly used material in IPMC studies due to its excellent ionic conduction properties. However, Nafion has drawbacks such as high cost, poor recyclability, biodegradability issues, and reduced conductivity in low-humidity or high-temperature conditions. To address these limitations, researchers have explored sulfonating other polymers to achieve desirable conductive properties and modify the interaction between constituent monomers, creating nanostructures to enhance conduction. The usage of block polymers like styrene-butadiene-styrene (SBS) makes it possible to control the morphology of the composite and adds versatility to the material. Another area of interest involves incorporating renewable fillers to modify both mechanical properties and ionic conduction mechanisms. Cellulose nanocrystals, with their high hydrophilic character, can improve ionic conduction and mechanical properties while contributing to the sustainability of the material. This approach aligns with the goal of creating sensors based on renewable resources. In the context of this project, sulfonation of the styrenic phase of an SBS-type copolymer, incorporation and dispersion of cellulose nanocrystals, and usage of the resulting composite to manufacture IPMCs is proposed, as well as the impact of incorporating nanocellulose on its properties.

Keywords: IPMC; block copolymer; sulfonation; nanocellulose; electroactive polymers.

PUBLICAÇÕES

- GALL, P. O.; SALOMÃO, V. B.; SCURACCHIO, C. H., Morphology Characterization of Sulfonated Poly(Styrene-b-Butadiene-b-Styrene). In: 17° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2023, Joinville. 17° CBPOL, 2023.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Compósitos Polímero Ionomérico-Metal.....	3
2.1.1 Estrutura do IPMC e Mecanismo de Atuação.....	4
2.1.2 Nafion.....	6
2.1.2.1 Morfologia dos Canais Ionoméricos.....	8
2.2 Morfologia dos Copolímeros.....	15
2.2.1 Sulfonação de Polímeros Visando Condutividade Iônica.....	18
2.3 Incorporação dos Nanocristais de Celulose.....	21
2.3.1 Mecanismos de Condução Iônica.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Materiais.....	29
3.2 Métodos.....	29
3.2.1 Fluxograma de Trabalho.....	29
3.2.2 Sulfonação do SBS.....	29
3.2.3 Incorporação de Nanocristais de Celulose.....	31
3.2.4 Fabricação dos Filmes.....	31
3.2.5 Preparação do IPMC pela Deposição de Eletrodos Metálicos.....	32
3.2.6 Caracterização Estrutural (FTIR, RMN).....	33
3.2.7 Caracterização Morfológica (AFM).....	33
3.2.8 Caracterização Térmica (DSC, DMA).....	33
3.2.9 Caracterização Elétrica.....	34

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	Sulfonação do SBS e Preparação dos Filmes.....	36
4.2	Caracterização por FTIR.....	43
4.3	Caracterização por RMN.....	48
4.4	Titulação.....	53
4.5	Incorporação da Nanocelulose.....	54
4.6	Absorção de Água.....	59
4.7	Caracterização por AFM.....	63
4.8	Caracterização por DSC e DMA.....	68
4.9	Deposição dos Eletrodos Metálicos.....	70
4.10	Ensaio de Impedância.....	76
5	CONCLUSÕES.....	83
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	85
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1 - Valores médios de absorção de água para as amostras de SBS sulfonado e as suas respectivas incorporações de nanocelulose	59
Tabela 4.2 - Valores aproximados para as resistências observadas em UR de 90% para as amostras sem celulose	77
Tabela 4.3 - Valores aproximados para as frequências e tempos de relaxação observados em UR de 90% para as amostras sem celulose	79
Tabela 4.4 - Valores aproximados para as resistências observadas em UR de 90% para as amostras de sSBS240 com nanocelulose	80
Tabela 4.5 - Valores aproximados para as frequências e tempos de relaxação observados em UR de 90% para as amostras de sSBS240 com nanocelulose	82

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Esquema de um IPMC apontando suas várias partes	5
Figura 2.2 - Esquema descrevendo a deformação que ocorre no IPMC quando uma voltagem é aplicada	5
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura química do Nafion	6
Figura 2.4 - Modelo proposto por Gierke para a estrutura morfológica do Nafion	9
Figura 2.5 - Evolução estrutural do Nafion de acordo com a fração volumétrica de água presente na membrana	12
Figura 2.6 - Representação esquemática das estruturas presentes no modelo de cilindros paralelos	13
Figura 2.7 - Esquema representativo da morfologia proposta por Elliot	14
Figura 2.8 - Diagrama de fases de um polímero linear dibloco (A-b-B) em função de $\chi_{AB}N$ e f	16
Figura 2.9 - Estrutura e dimensões das nanocargas de celulose, e metodologias aplicadas para obtenção das mesmas	22
Figura 2.10 - Representação esquemática dos mecanismos de Grotthuss e Veicular	26
Figura 3.1 - Fluxograma de atividades	29
Figura 4.1 - Mecanismo de formação do agente sulfonante acetil sulfato	37
Figura 4.2 - Sulfonação mal sucedida com coloração laranja	38
Figura 4.3 - Evolução da reação de sulfonação, com alteração da coloração de amarelo para roxo avermelhado	39
Figura 4.4 - Possível mecanismo para a reação de <i>crosslinking</i>	40
Figura 4.5 - Espectro de FTIR ATR do copolímero de SBS	44
Figura 4.6 - Sobreposição entre os espectros das amostras sulfonadas e o material de partida	45
Figura 4.7 - Região ampliada do pico em 967 cm^{-1} referente à dupla ligação do polibutadieno trans-1,4	46
Figura 4.8 - Mecanismo reacional para substituição do anel aromático e substituição da dupla ligação	47

Figura 4.9 - Espectro de RMN ^1H para o copolímero de SBS	48
Figura 4.10 - Espectro de RMN ^{13}C para o copolímero de SBS	50
Figura 4.11 - Região ampliada dos sinais relacionados aos hidrogênios aromáticos com destaque para o surgimento de um pequeno ombro	51
Figura 4.12 - Região ampliada sobre o pico do solvente (CDCl_3) no RMN ^{13}C , onde se vê o surgimento de um novo pico	52
Figura 4.13 - Filmes de sSBS60 com 1% de CNC; 3% de CNC; e 5% de CNC	54
Figura 4.14 - Imagem ampliada das regiões com acúmulo da carga de CNC nos filmes contendo 3% de CNC e 5% de CNC	55
Figura 4.15 - Filmes de sSBS120 com 1% de CNC; 3% de CNC; e 5% de CNC	56
Figura 4.16 - Imagem ampliada das regiões com acúmulo da carga de CNC no filme de sSBS120 contendo 5% de CNC	57
Figura 4.17 - Filmes de sSBS240 com 1% de CNC; 3% de CNC; e 5% de CNC	58
Figura 4.18 - Micrografias da superfície do filme de SBS puro	62
Figura 4.19 - Micrografias da superfície do filme de sSBS60	63
Figura 4.20 - Micrografias da superfície do filme de sSBS120	64
Figura 4.21 - Micrografias da superfície do filme de sSBS240	66
Figura 4.22 - Micrografias da amostra embutida de sSBS240	67
Figura 4.23 - Primeira corrida da análise de DSC	69
Figura 4.24 - Segunda corrida da análise de DSC	69
Figura 4.25 - Membranas após a deposição de platina	71
Figura 4.26 - Membranas após a deposição de prata sobre a camada de platina	72
Figura 4.27 - Superfície metalizada das membranas de sSBS240 com 1% de CNC, 3% de CNC e 5% de CNC	73
Figura 4.28 - Superfície preta formada nas membranas de sSBS240 com 1% de CNC, 3% de CNC e 5% de CNC	74
Figura 4.29 - Resultado da deposição para a membrana que foi previamente lixada	75

Figura 4.30 - Diagramas de Nyquist para as amostras de sSBS60, sSBS120 e sSBS240 ambientadas em umidade de 90%	77
Figura 4.31 - Ampliação da região contendo os semicírculos das amostras de sSBS60 e sSBS120	78
Figura 4.32 - Diagramas de Bode para as amostras de sSBS60, sSBS120 e sSBS240 ambientadas em umidade de 90%	79
Figura 4.33 - Diagramas de Nyquist para as amostras de sSBS240 contendo 1%, 3% e 5% de nanocelulose, ambientadas em umidade de 90%	80
Figura 4.34 - Relação entre resistência e quantidade de celulose incorporada	81
Figura 4.35 - Diagramas de Bode para as amostras de sSBS240 contendo 1%, 3% e 5% de nanocelulose, ambientadas em umidade de 90%	81

1 INTRODUÇÃO

Compósitos polímeros ionomérico-metal, também conhecidos como IPMCs, são materiais inteligentes constituídos de uma camada de polímero eletroativo disposto entre duas camadas de eletrodos depositados na sua superfície. Quando submetido a um estímulo elétrico, este material é capaz de mudar a sua forma ou volume, além de ser possível obter uma resposta elétrica quando o mesmo sofre uma deformação. Por essa razão, são materiais que se tornaram objeto de estudo em áreas diversas para a construção de robôs macios, ou *soft robots*, músculos artificiais, atuadores e sensores. Algumas de suas principais propriedades incluem sua baixa densidade, baixa voltagem de atuação, alto potencial de deslocamento, baixo consumo de energia e capacidade de miniaturização. Seu mecanismo de funcionamento envolve a migração de íons dentro de canais iônicos presentes na membrana do polímero ionomérico que, por estarem solvatados, irão carregar a água presente no material consigo e criar um gradiente de pressão dentro da membrana, levando a deformação da mesma. O material mais utilizado para a confecção de IPMCs atualmente é o Nafion, um polímero perfluorosulfonado produzido e comercializado pela Du Pont, que possui alta estabilidade térmica, química e mecânica, além de uma alta condutividade iônica. Apesar disso, este material sofre com algumas desvantagens: há uma significativa perda de performance em ambientes com baixa umidade relativa ou em temperaturas acima de 100°C; são materiais de custo elevado, cerca de US\$700/m²; e, por serem constituídos de uma cadeia perfluorada, a sua reciclabilidade é baixa. Dessa forma, se faz necessário a busca por novos materiais que possam transpor estes obstáculos. Através da modificação química de outras resinas poliméricas é possível introduzir as características de condução iônica pela adição de grupos laterais iônicos como grupos ácidos. Uma dessas resinas passível de ser modificada é o copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno, o SBS, que é um polímero comercial com grande disponibilidade e boas propriedades mecânicas. Os blocos de estireno do SBS podem ser modificados pela adição de grupos ácidos no anel aromático presente na sua estrutura. Não somente isso, mas a incorporação de

nanocargas ao material também é capaz de modificar as propriedades finais do material, principalmente as suas propriedades condutoras. Neste contexto, nanocristais de celulose são alvo de muitos estudos, principalmente por serem um material de fonte renovável, capaz de alterar significativamente as propriedades mecânicas e condutoras do material, mesmo em pequenas quantidades, dada a grande quantidade de grupamentos -OH capazes de interagir com a água por meio de ligações de hidrogênio. Com isso em mente, o objetivo deste trabalho é desenvolver IPMCs tendo como elemento eletroativo compósitos de SBS sulfonado com nanocristais de celulose. Como a celulose deve ter uma afinidade maior com os domínios sulfonados, espera-se que os mecanismos de transporte iônico do sSBS, suas propriedades mecânicas e sua capacidade de absorção de água seja alterados pela presença da celulose, tendo grande influência no desempenho do dispositivo e em sua dependência da umidade ambiente a que está exposto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compósitos Polímero Ionomérico-Metal

A busca por sistemas robóticos que mais se assemelham aos movimentos do ser humano, ou mesmo de outros animais, trouxe consigo a necessidade de novos materiais e mecanismos os quais possam vencer os desafios de miniaturização, redução da complexidade do sistema, obtenção de uma maior relação entre força e peso do material, entre outras mais. Os atuadores e sensores que temos atualmente, feitos geralmente de metais ou cerâmicas, são extremamente complicados, além de muito pesados, para serem usados em sistemas biológicos. Dado o contexto, os polímeros ativos, que são aqueles capazes de responderem a estímulos externos como mudança de pH, temperatura, umidade ou eletricidade, são uma classe de materiais promissoras para estas aplicações. Estes últimos, os que respondem a estímulos elétricos e por essa razão são chamados de polímeros eletroativos (EAPs), são materiais de grande interesse por serem capazes de alterar suas dimensões ou formato frente a um estímulo elétrico e vice-versa, além de possuírem alta flexibilidade mecânica, baixo peso e versatilidade estrutural, o que os torna bons candidatos para as aplicações em atuadores e sensores. Os EAPs podem ser divididos em duas categorias: os polímeros eletroativos dielétricos ou eletrônicos (eEAPs); e os polímeros eletroativos iônicos (iEAPs). Ambos possuem um mecanismo de funcionamento similar, onde um campo elétrico gerado entre as superfícies do filme polimérico é a força motriz do sistema. A diferença entre eles está no fato de eEAPs serem ativados com a acumulação e interação de cargas, enquanto iEAPs são ativados pela difusão ou movimento de íons dentro do polímero.¹⁻³ iEAPs são os materiais básicos para a construção de compósitos de metais e polímeros ionoméricos, ou IPMCs, os quais são objeto de interesse deste trabalho.

2.1.1 Estrutura do IPMC e Mecanismo de Atuação

A estrutura geral de um IPMC pode ser descrita como uma fina camada de polímero ionomérico com eletrodos metálicos depositados nas suas faces (Figura 2.1). Estes eletrodos são geralmente compostos de metais nobres como platina ou ouro, devido à sua alta condutividade, maleabilidade e resistência à oxidação. Já para a fase polimérica são geralmente utilizados polímeros ionoméricos perfluorados como Nafion (produzido pela DuPont), Flemion (produzido pela Asahi Glass) e Aciplex (produzido pela Asahi Chemical). Estes dispõem de um *backbone* hidrofóbico similar ao Teflon e grupos laterais aniônicos, como grupos sulfonila, formando canais hidrofílicos, os quais permitem a condução de íons no seu meio.⁴

Quando uma voltagem é aplicada sobre um IPMC hidratado, forma-se um campo elétrico através da membrana polimérica que por sua vez causa dois fenômenos necessários para haver o movimento do dispositivo. O primeiro destes é causado pela migração dos íons solvatados e não solvatados presentes nos canais ionoméricos para o cátodo, atraídos pela carga negativa deste eletrodo, gerando um gradiente de concentração de água através da membrana, resultando na expansão na região próxima ao cátodo pelo excesso de água, enquanto há um encolhimento no ânodo, que por fim leva à flexão do material. Já o segundo é causado pela interação entre estruturas dendríticas dos eletrodos e os grupos aniônicos da membrana. No cátodo, estes grupos aniônicos são repelidos pelas cargas negativas, enquanto que no ânodo eles são atraídos pelas cargas positivas, gerando um efeito de expansão e contração localizado nos eletrodos que amplifica a deformação resultante da migração dos íons. Após a dobra, percebe-se ainda um efeito de relaxação reversa no material, onde os íons e moléculas de água retornam às suas posições de equilíbrio por difusão, algo que está diretamente relacionado ao tipo de polímero presente no IPMC, visto que este irá interagir com as moléculas de água e proporcionar o devido inchamento, além do tipo de contra-íon usado. A necessidade de baixas voltagens para atuação, alta condutividade iônica, rápida resposta, durabilidade e estabilidade química, e

capacidade de miniaturização são algumas das vantagens de se trabalhar com este tipo de material.¹⁻⁶ Além de seu uso como atuadores mecânicos, onde uma diferença de potencial é aplicada sobre o dispositivo, IPMCs também podem ser utilizados como sensores de deformação. Ao se dobrar o IPMC, os cátions móveis dentro dos canais hidrofílicos no polímero eletroativo iônico, migram em direção à face expandida e são expulsos das regiões próximas da fase contraída. O desbalanceamento iônico resultante gera um sinal de diferença de potencial elétrico que pode ser medido e que será proporcional à magnitude do dobramento.⁷

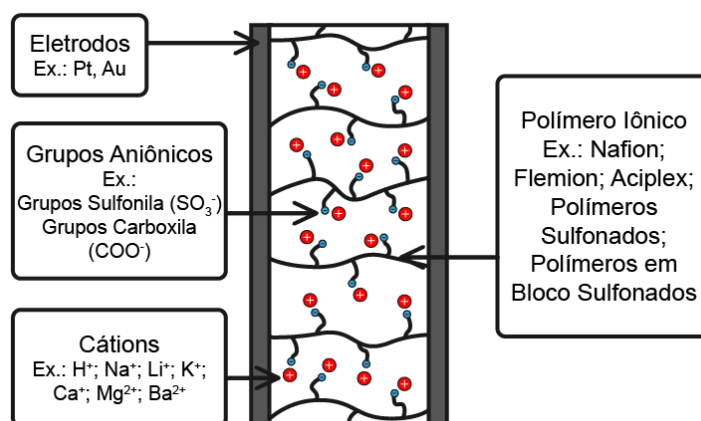


Figura 2.1. Esquema de um IPMC apontando suas várias partes. Fonte: Autoria Própria.

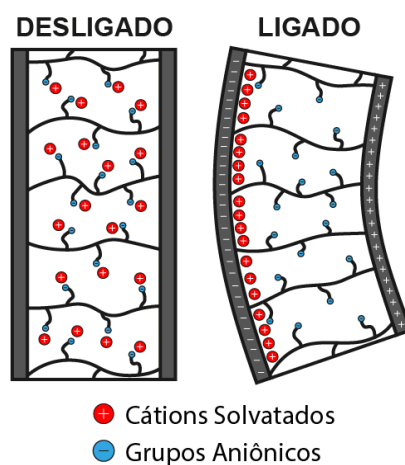


Figura 2.2. Esquema descrevendo a deformação que ocorre no IPMC quando uma voltagem é aplicada. Fonte: Autoria Própria.

Estes ionômeros perfluorados são também comumente usados no desenvolvimento de IPMCs, dadas todas as suas vantagens, com o Nafion também sendo o mais comum entre eles.¹¹ IPMCs baseados em Nafion já foram extensivamente estudados, com aplicações que variam entre atuadores, sensores, robótica, medicina.^{7,12-17} Mesmo assim, eles carregam consigo os mesmos problemas observados para células combustíveis, principalmente os relacionados à perda de condutividade em baixa umidade ou altas temperaturas.¹⁸ Os efeitos relacionados à sua retenção de água passam a influenciar também nas propriedades de atuação do IPMC, apresentando baixas deformações e menores forças de dobra em ambientes de baixa umidade. Um aumento da umidade relativa irá acarretar no aumento da força de dobra, porém nestas condições o fenômeno de relaxação reversa ocorre, sendo cada vez mais proeminente a medida que a umidade relativa se aproxima de 100%.^{19,20}

2.1.2.1 Morfologia dos Canais Ionoméricos

De modo a identificar as causas e os parâmetros que exercem influência sobre o fenômeno de condução, se faz necessário compreender a morfologia formada pelos polímeros ionoméricos que viabiliza a movimentação dos íons. Dado que o Nafion é um material largamente utilizado na fabricação de células combustíveis e na produção de IPMCs, ele se torna um extenso objeto de pesquisa a fim de elucidar a sua estrutura. Alguns estudos começam a surgir a partir da década de 70 e 80, debatendo conceitos gerais e detalhes morfológicos acerca de polímeros ionoméricos. Grande parte destes trabalhos trataram de análises de espalhamento de raios X de baixo ângulo de ionômeros derivados de polietileno e poliestireno, e serviram de base para os estudos morfológicos sobre Nafion que ganharam força ao fim da década de 70.²¹

Yeo e Eisenberg²² sugerem, baseando-se em informações obtidas de análises de espalhamento de raios X de baixo e grande ângulo e de análises reológicas, que os grupos laterais iônicos estão agrupados e presentes em grandes agregados que também contêm material perfluorado. Este é um dos trabalhos da época, dentro de muitos outros, que fundamentam o modelo proposto por Gierke *et al*²³, que surge em meio a muitas outras interpretações, como a de agregados esféricos numa rede paracristalina, o modelo núcleo-casca e o modelo lamelar.²⁴⁻²⁶ Este modelo, conhecido como o modelo de *clusters* iônicos, define a morfologia do Nafion como sendo uma estrutura de micela inversa ao longo da matriz de PTFE, aproximadamente esférica de até 40 nm de diâmetro, onde os sítios iônicos se encontram próximos da interface. Um esquema representativo dessa estrutura pode ser visto na Figura 2.4.

O modelo de *clusters* por Gierke se tornou o modelo mais referenciado na história dos ionômeros perfluorados.²¹ Posteriormente, é apresentado um trabalho que relaciona a dimensão dos *clusters* com o tipo de cátion, peso equivalente e retenção de água pelo material e sugere que *clusters* adjacentes estão conectados por pequenos canais termodinamicamente estáveis. Estes canais são cruciais no que tange a conectividade entre os *clusters* iônicos, pois é proposto que o transporte de íons seja controlado pela percolação,

apontando para a ocorrência de um processo tridimensional através da membrana, ao contrário do processo unidimensional usualmente considerado.²⁷ Gavach *et al*²⁸, por meio de análises de impedância, também identificaram uma dependência deste caráter percolativo com a retenção de água, estipulando uma fração de água necessária para que ocorra a conexão dos *clusters*. Em altos níveis de retenção, a variação da condutividade deixa de seguir a teoria de percolação, sugerindo que neste cenário os *clusters* iônicos não se encontram mais isolados em microdomínios.

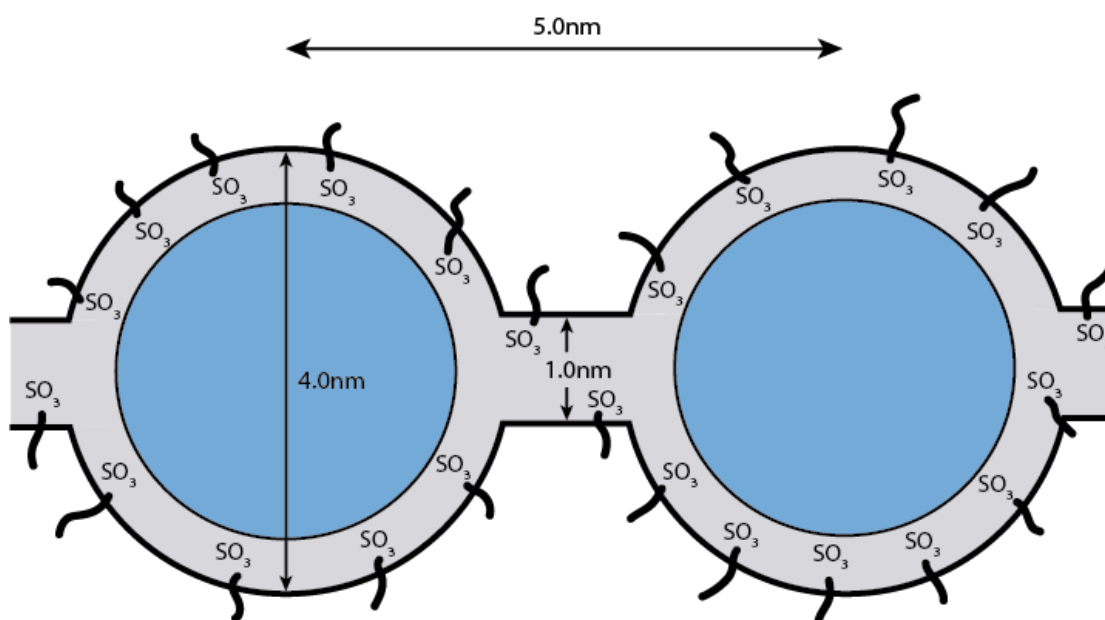


Figura 2.4. Modelo proposto por Gierke para a estrutura morfológica do Nafion.

Fonte: Adaptado de Gierke *et al*²⁷.

Um dos primeiros a divergir do modelo de Gierke foi o modelo trifásico apresentado por Yeager e Steck²⁹. Pela interpretação de análises de difusão feitas com diferentes íons e análises espectroscópicas, sugeriram uma estrutura dividida em três regiões que não possuem uma definição geométrica precisa. O grande diferencial deste modelo é a ideia de uma região interfásica entre as partes hidrofóbica (cadeias principais perfluoradas) e hidrofílica (grupos laterais iônicos), que contém uma pequena parcela da água absorvida pelo material, cadeias laterais pendentes, além de alguns sítios iônicos e contra-íons. Esta região interfásica também participa do processo de condução

visto que é ela quem provê um caminho de difusão contínuo entre os *clusters*. Via-se que era necessário considerar uma maior complexidade da estrutura polimérica, advinda de fatores como a cristalinidade do material, variações morfológicas causadas pela retenção de água e a estrutura química do polímero. Dessa forma, novas técnicas e metodologias de análise de espalhamento de raios X e novas interpretações dos dados espectrográficos começam a aparecer na literatura, e uma nova gama de modelos começa a surgir após as contribuições feitas por Gierke numa tentativa de melhor definir a geometria.^{21,30} Se destacam entre eles os modelos propostos: núcleo-casca modificado (*modified core-shell model*) por Fujimura *et al*³¹; de ordem-local (*local-order model*) por Dreyfus *et al*³²; lamelar (*lamellar model*) por Litt³³; do tipo sanduíche (*sandwich-like model*) por Haubold *et al*³⁴; e de hastes (*rodlike model*) por Rubatat *et al*³⁵.

Todos os modelos citados partem da ideia central de que os grupos laterais iônicos se juntam para formar agregados em uma matriz perfluorada, formando uma rede de *clusters* que permite a absorção de água e inchamento do material, bem como a condução de cátions pelos mesmos. A divergência entre eles se dá justamente na maneira como estes *clusters* estão distribuídos espacialmente e na sua geometria. Por eliminarem as complicações associadas à distribuição dos íons numa matriz semicristalina por meio de tratamentos térmicos, falta nesses modelos um elemento crucial da evolução morfológica do Nafion: a presença de regiões cristalinas na matriz.^{21,36} Desta forma, um modelo morfológico que o descreva por completo deve levar em consideração a presença de cristalitos em meio a rede de *clusters* iônicos.

Dois sinais são comumente observados em perfis obtidos de análises SAXS de ionômeros perfluorados como Nafion: um principal associado aos *clusters* iônicos, que demonstra uma dependência com a quantidade de água absorvida; e outro em baixos ângulos, geralmente atribuído a estrutura microcristalina da cadeia principal de PTFE.²¹ Conforme mais água é absorvida pelo material, o sinal referente aos *clusters* se desloca para ângulos menores, indicando um fenômeno de inchamento das estruturas microscópicas que pode chegar a até 50% de aumento de volume. Porém, macroscopicamente este

fenômeno tem proporções muito menores, sinalizando a ocorrência de um rearranjo estrutural conforme a absorção de água aumenta. Por meio de uma metodologia cunhada de entropia máxima independente de modelo (*model-independent maximum entropy method - MaxEnt*), Elliot *et al.*⁶⁷ explicam esta discrepância entre os inchamentos como sendo causa de uma diminuição da densidade de *clusters* que ocorre de maneira concomitante ao seu aumento de tamanho. Eles sugerem ainda, que os grupamentos iônicos formam uma estrutura hierarquizada, onde os grupos se agregam para formar *clusters*, e estes, por sua vez, se agregam novamente. Dessa forma, o sinal de SAXS dependente da quantidade de água seria consequência do aumento de tamanho dos *clusters*, e o observado em baixos ângulos teria uma contribuição advinda da formação de seus agregados, além da contribuição dos cristalitos. Neste contexto, a redistribuição do material iônico é movida pela competição entre a expansão dos *clusters* e a restrição imposta pelos cristalitos presentes na matriz.

Gebel³⁸ estudou a evolução morfológica do Nafion partindo de uma membrana seca, passando pelo processo de inchamento até a dissolução do material, utilizando técnicas de espalhamento de baixo ângulo como SAXS e SANS. A membrana seca contém *clusters* iônicos esféricos e isolados, que se modificam à medida que o nível de inchamento aumenta e formam poços de água com grupamentos iônicos dispostos na sua interface com a matriz polimérica, de modo a minimizar a energia interfacial. Neste inchamento inicial os poços ainda se encontram isolados, fato revelado pela baixa condutividade iônica do material. Para uma fração volumétrica de água acima de 20%, o grande aumento percebido na condutividade indica que houve percolação entre os agregados iônicos. O aumento do volume dos *clusters* induz também um aumento no espaçamento entre eles, porém este está limitado pela deformação elástica imposta à cadeia polimérica. Junto ao efeito causado pela energia interfacial, vê-se um aumento no número de grupos iônicos nos *clusters* e uma simultânea redução do número de *clusters*, para manter constante a área superficial, como já observado por Elliot *et al.*⁶⁹ Entre 30% e 50% de água em volume, a estrutura é formada por domínios esféricos conectados por cilindros

de água dispersos na matriz. A conectividade, o comprimento e o diâmetro dos canais formados durante a percolação eram até então desconhecidos. O aumento da condutividade sugere que tanto a conectividade quanto o diâmetro destes cilindros também aumenta. Em valores acima de 50%, ocorre uma inversão da estrutura e a membrana corresponde a uma rede de agregados poliméricos em haste. Entre 50% e 90% há um inchamento destas hastes, mas que não modifica o raio das mesmas já que este é imposto pela energia interfacial, ocorrendo uma dissolução parcial do material. Uma descrição esquemática deste processo de dissolução do polímero está representada pela Figura 2.5.

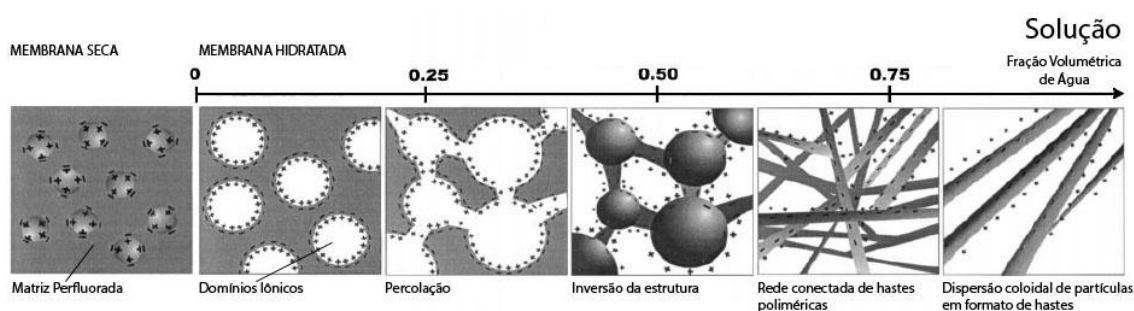


Figura 2.5. Evolução estrutural do Nafion de acordo com a fração volumétrica de água presente na membrana. Fonte: Adaptado de Gebel³⁸.

Um outro modelo foi proposto por Schmidt-Rohr e Chen³⁹, onde eles alegam a incapacidade dos modelos apresentados até então de explicar as curvas obtidas por SAXS, ou por explicarem dentro de uma faixa estreita de q . Eles utilizam uma nova metodologia para calcular as curvas SAXS por meio de transformada de Fourier numérica a partir de uma dada distribuição de densidade de espalhamento. Neste modelo, a estrutura é composta por canais longos de, em média, 2,4 nm de diâmetro, revestidos de grupos laterais hidrofílicos, localizados paralelamente aos seus vizinhos e que podem ser considerados como micelas cilíndricas invertidas (Figura 2.6). Há também a presença de cristalitos cilíndricos e alongados em meio aos canais, que auxiliam no alinhamento dos mesmos. Ambos os sinais característicos observados são reproduzidos com fidelidade ao se calcular as curvas

relacionadas ao modelo de canais. Além disso, a alta condutividade de prótons e a alta permeabilidade de água, duas propriedades de maior destaque do Nafion, são explicadas pelo modelo.

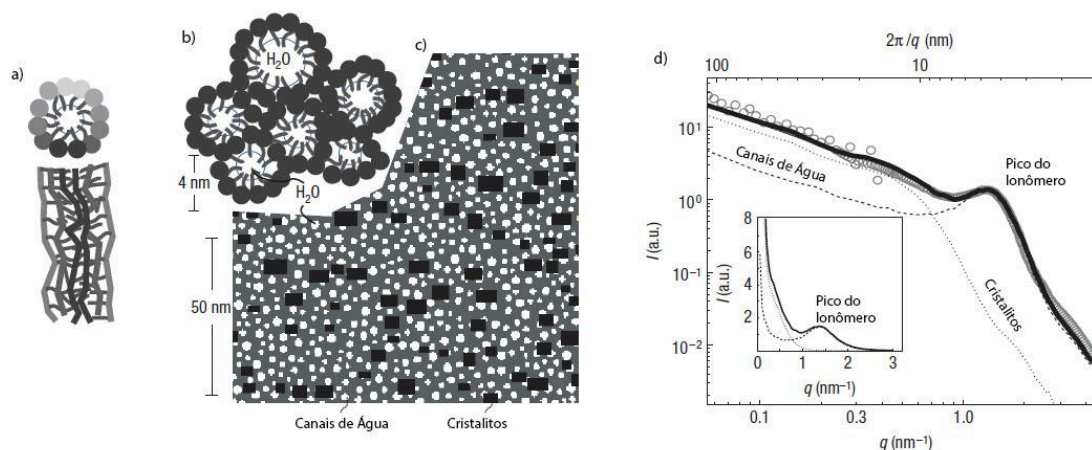


Figura 2.6. Representação esquemática das estruturas presentes no modelo de cilindros paralelos: a) Micela cilíndrica invertida; b) Empacotamento hexagonal das micelas; c) Corte transversal através dos canais (branco), cristalitos (preto) e matriz amorfa (cinza); d) Dados de espalhamento de Rubatat *et al*³⁵ (círculos brancos) e a curva simulada para o modelo (linha preta). Fonte: Adaptado de Schmidt-Rohr e Chen³⁹,

Mesmo assim, o modelo de cilindros paralelos falha em alguns aspectos. Reproduzir corretamente os dados de espalhamento de raios-X é necessário, mas não é suficiente para explicar a estrutura morfológica pois desconsidera as informações de fase. Para além disso, o modelo requer comprimentos muito grandes para os cristalitos de PTFE e para os canais, maiores do que 100 nm, seriam estabilizados pela rigidez da cadeia principal.^{39,40} Ele também não leva em consideração a reorganização estrutural necessária para explicar a divergência de comportamento entre os inchamentos microscópico e macroscópico da membrana.^{37,41}

Elliot *et al*⁴² propuseram o último e mais recente modelo morfológico, baseando-se na combinação entre a interpretação dos dados experimentais de SAXS através da metodologia *MaxEnt*, e simulações em mesoescala da

morfologia do Nafion usando dinâmica de partículas dissipativa (DPD). Os resultados obtidos demonstram que as morfologias previstas pelas simulações DPD estão quantitativamente de acordo com as distribuições de densidade de carga mais prováveis reconstruídas a partir dos dados SAXS pela técnica *MaxEnt*, e que, de certa forma, os modelos estruturais estatisticamente mais prováveis são também os mais estáveis termodinamicamente. Neste modelo, o qual está exposto na Figura 2.7, uma rede de pequenos agregados iônicos de baixa densidade de carga, que dá origem ao sinal de SAXS em maiores ângulos, está cercada de regiões de alta densidade de carga, que correspondem a cadeias perfluoradas amorfas e semicristalinas, que dão origem ao sinal em baixos ângulos. Este é um resultado similar ao obtido por Elliot *et al*³⁷, exceto que neste o sinal em baixos ângulos foi atribuído somente à formação de agregados de *clusters* iônicos. O que este novo modelo expressa é uma morfologia que consiste em redes bicontínuas e independentes de *clusters* iônicos e cadeias perfluoradas. A existência de uma rede contínua de canais preenchidos com água explica o alto coeficiente de difusão de água da membrana sem a necessidade de canais paralelos, e permite um fácil rearranjo estrutural devido a redistribuição dos grupos sulfonados entre agregados iônicos adjacentes, o que por sua vez explica a comportamento de inchamento macroscópico da membrana.

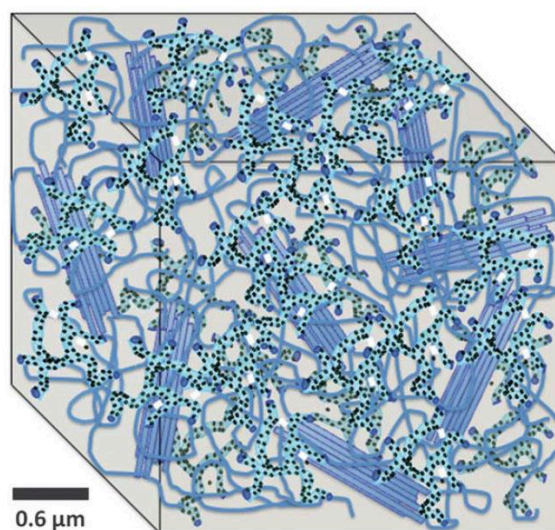


Figura 2.7. Esquema representativo da morfologia proposta por Elliot, mostrando uma rede contínua tridimensional (azul claro) de *clusters* iônicos (pontos pretos) cercados por regiões cristalinas e amorfas de cadeias perfluoradas (azul escuro). Fonte: Adaptado de Elliot *et al*⁴²

2.2 Morfologia dos Copolímeros

Uma forma de se obter estruturas poliméricas controladas em escala nanométrica é pelo uso de copolímeros, mais especificamente em bloco, onde as interações entre os monômeros constituintes pode levar à separação de fases e à formação de microestruturas e nanoestruturas.⁴³ Normalmente os copolímeros em bloco são sintetizados por meio de polimerização aniônica viva, uma técnica considerada importante por ser capaz de gerar polímeros de arquitetura controlada através do controle do crescimento da cadeia polimérica. Ela permite a produção de cadeias poliméricas com distribuição de massa molar estreita e índices de polidispersão próximos de 1.⁴⁴ Dois fatores são extremamente importantes para determinar a segregação do copolímero, estes são o parâmetro de Flory-Huggins (χ_{AB}), que define a interação entre os monômeros de A e de B e está relacionado à contribuição entálpica para a energia livre, sendo que valores positivos representam repulsão entre os monômeros (maioria dos casos) e valores negativos representam uma mistura entre os monômeros, e o grau de polimerização da cadeia (N), que está relacionado à contribuição entrópica para a energia livre, onde valores altos representam uma perda da entropia configuracional e translacional e aumentam a desordem do sistema. Nesse sentido, o produto $\chi_{AB}N$, que podemos considerar como a incompatibilidade entre os monômeros, é de interesse pois expressa esta relação entálpica-entrópica do polímero e contribui para o entendimento da separação das microfases.⁴⁵ O diagrama de fases de copolímeros dibloco já foi mapeado e estudos experimentais feitos em cima destes sistemas condizem com os resultados teóricos obtidos. Diferentes morfologias podem surgir em função da incompatibilidade ($\chi_{AB}N$) e a fração volumétrica (f) dos blocos (Figura 2.8), transicionando entre desordem e ordem a medida que f aumenta e espelhando as fases quando o componente

majoritário muda.⁴⁶ A modificação da arquitetura do copolímero, mantendo a sua composição constante, assim como a modificação das suas condições de processamento, também tem uma enorme influência sobre a sua morfologia.⁴⁷

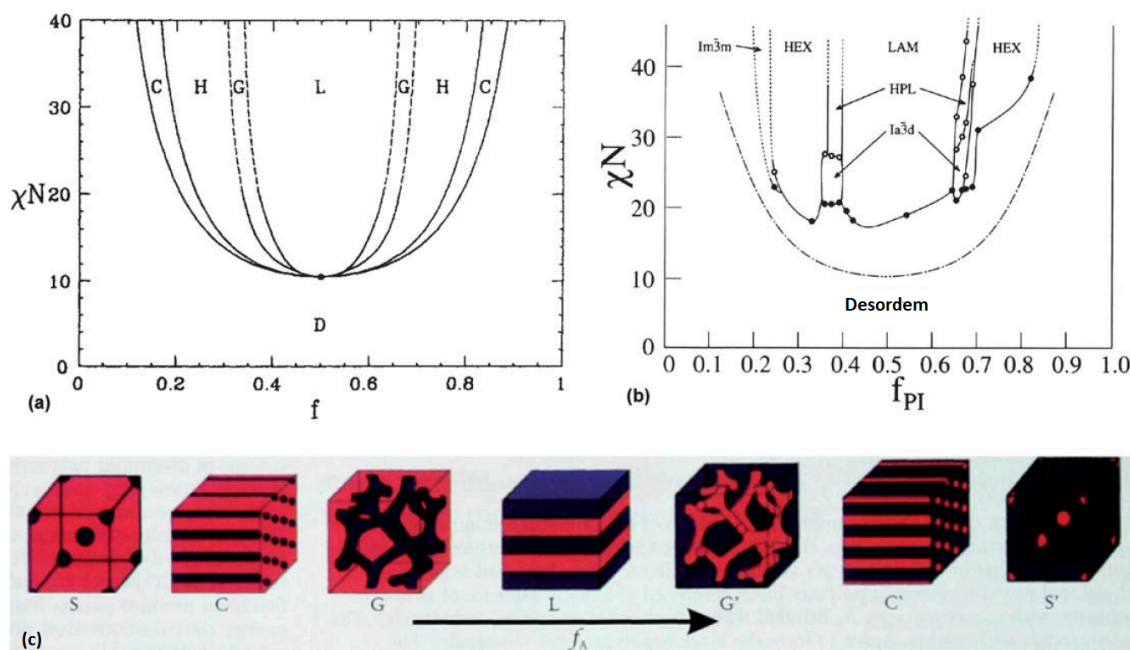


Figura 2.8. Diagrama de fases de um polímero linear dibloco (A-b-B) em função de $\chi_{AB}N$ e f . (a) Predições por teoria de campo médio autoconsistente. (b) Observações experimentais em copolímeros dibloco de estireno e isopreno. C/ $Im\bar{3}m$, H/HEX, G/ $Ia\bar{3}d$, L/LAM denotam estruturas esféricas, cilíndricas de empacotamento hexagonal, giroide bicontínuo e lamelar, respectivamente. (c) Representação das estruturas das diferentes fases em três dimensões, onde um componente está em vermelho e o outro em preto.⁴⁶

Os copolímeros tribloco possuem um diagrama de fases muito similar ao dos copolímeros dibloco, passando pelas mesmas estruturas, mas havendo uma leve distorção do mesmo quando comparamos ambos os gráficos. Isso se deve ao fato de um copolímero tribloco possuir uma relação entre o tamanho das cadeias terminais e sua simetria, sendo completamente simétrico quando estas têm tamanhos iguais e levemente assimétrico à medida que uma terminação se torna maior que a outra. Essa assimetria resulta na distorção vista no diagrama de fases. Apesar das semelhanças entre o comportamento

morfológico destes copolímeros, os copolímeros tribloco do tipo ABA possuem uma característica única. Em copolímeros do tipo ABA, ambas as terminações do monômero B estão atreladas a uma interface, formando pontes entre as fases de A. Estas pontes não chegam a afetar o equilíbrio entre as fases, mas impactam significativamente nas propriedades mecânicas do material, tomando as propriedades mecânicas à temperatura ambiente próximas às de uma borracha vulcanizada ao mesmo tempo que mantém as suas propriedades de processamento de um termoplástico, podendo fluir em temperaturas acima da T_g dos blocos laterais.⁴⁸

A possibilidade de se alcançar morfologias como a de giroide bicontínuo é de grande interesse no desenvolvimento de IPMCs, baseados em copolímeros em bloco sulfonados, devido à existência de percolação iônica aproximadamente isotrópica. Todo o princípio de funcionamento destes materiais se baseia na condução de íons através dos canais ionoméricos presentes dentro do polímero, porém uma boa conectividade dos mesmos somente ocorrerá caso haja uma boa separação das microfases, além de uma redução nos defeitos morfológicos que levam a becos sem saída dentro na matriz e prejudicam a condutividade iônica.⁴⁶ O SBS surge como um ótimo candidato, quando tratamos do controle da morfologia, por apresentar esta ótima separação de fases e por ser possível modificar a sua estrutura por meio da adição de elementos condutores de íons, alterando a sua morfologia por meio da incompatibilidade entre as cadeias.

Um fator importante a ser considerado é a influência da modificação química do copolímero em sua morfologia de fases. As alterações morfológicas devido a esta modificação são abordados em um *review* por Wang *et al.*⁴⁶, onde é enfatizado que a mudança no parâmetro de interação de Flory Huggins e o volume molar do mero irão ter uma influência determinante no tipo de morfologia dos domínios. No caso da presente proposta, o grupo lateral sulfônico, além de ter um grande volume, apresenta parâmetro de interação bastante diferente tanto do estireno quanto do butadieno. Portanto, espera-se que a sulfonação do copolímero em bloco deva levar a uma modificação

considerável na morfologia original do SBS. Este fator será um dos pontos chave a ser investigado no presente trabalho.

2.2.1 Sulfonação de Polímeros Visando Condutividade Iônica

Por meio da sulfonação de cadeias poliméricas, podemos adicionar propriedades de condução iônica a outros polímeros além dos perfluorados, permitindo o desenvolvimento de ionômeros a partir de muitas outras resinas. A possibilidade de se trabalhar com materiais de custo mais baixo, assim como aqueles que sejam biodegradáveis e ou recicláveis, mais estáveis ou mais resistentes, nos ajuda a refinar as propriedades do material de interesse e solucionar os problemas que estão atrelados ao Nafion.

A presença dos grupos sulfonila é responsável pela formação dos *clusters* iônicos e das zonas hidrofílicas dentro da matriz hidrofóbica, viabilizando a formação de canais onde os íons podem fluir e resultando na mobilidade iônica do material. É essa alta condutividade iônica que permite a aplicação de polímeros sulfonados em células eletrolíticas, células combustíveis, ultrafiltração e osmose reversa. Os agregados iônicos, na faixa de 0,5-2 mol% de grupos metal-sulfonato, são também responsáveis pela melhoria das propriedades mecânicas, viscosidade do fundido, e ou estabilidade química de elastômeros sulfonados.⁴⁹ Alguns dos polímeros modificados com grupos sulfonila são polietersulfona^{50,51}, poliestireno sindiotático⁵², blenda de poli(arileno tioéter óxido de fosfina) com polibenzimidazóis⁵³, poli(arileno etersulfona)⁵⁴, poli(fenileno arileno)⁵⁵ e poliimidaz⁵⁶.

Quanto maior o grau de sulfonação, maior será o número de grupos iônicos no material que poderão interagir com moléculas de água presentes na sua vizinhança, conseqüentemente aumentando a sua capacidade de absorção de água. Análises térmicas por TGA de polímeros sulfonados mostram uma perda de peso em regiões acima de 100°C relacionados a perda dessa água, e posteriormente a decomposição dos grupos sulfonila. Em comparação aos polímeros não modificados, não há uma grande distinção entre as estabilidades térmicas das cadeias principais, porém nota-se que há um aumento na

temperatura de degradação em polímeros sulfonados que vem da possível formação de ligações cruzadas na sua estrutura em temperaturas elevadas.^{50,51} Não somente isso, mas a maior interação entre os grupos laterais irá aumentar a viscosidade do material e a sua T_g . O tipo de contra-íon usado também influenciará nas propriedades térmicas do material, tendo efeitos mais predominantes em cátions monovalentes do que bivalentes, e, entre eles, cátions de maior raio iônico.⁵²

A condutividade dos polímeros sulfonados está diretamente relacionada à quantidade de grupos iônicos presentes no meio, portanto um grau de sulfonação maior leva a um aumento na condutividade. Neste sentido, a presença de elementos que possam interagir com esses grupos iônicos e impedi-los de participarem do processo de condução levam à diminuição da mesma.⁵³ A quantidade de água presente no polímero também é de grande importância, pois promove a deformação do material pelo deslocamento da água que solvata os cátions móveis, além de inchar os canais ionoméricos e proporcionar o fluxo de cátions. A umidade relativa irá influenciar diretamente na quantidade de água presente no polímero, e portanto influenciará também a sua condutividade. Menores níveis de umidade promovem menor inchamento dos canais ionoméricos e impedem o fluxo, e vice-versa.^{54,55} Os polímeros perfluorados possuem uma boa separação entre as partes hidrofílica e hidrofóbica, possibilitando a formação de canais largos e pouco ramificados. Um polímero sulfonado não-perfluorado, como o sPEEK, já apresenta uma outra morfologia por não ter uma boa separação entre as partes, levando a formação de canais mais estreitos. Para contornar esse tipo de problema, é preciso controlar a estabilidade morfológica do polímero.⁵⁷

Dentro da estrutura molecular do copolímero de SBS, o bloco de poliestireno (PS) está suscetível a modificações químicas para adição de grupos ionizáveis, como por exemplo metodologias de sulfonação do anel benzênico, e por essa razão é de interesse saber como ele se comporta. A fim de avaliar os efeitos dos *clusters* iônicos sobre as propriedades viscoelásticas e os efeitos da variação do contra-íon na sua estrutura, *Weiss et al.*⁵⁸ realizaram análises reológicas de amostras de oligômeros de poliestireno sulfonado (sPS)

e sais dos mesmos com diferentes metais monovalentes, com massa molar ($MM = 4000 \text{ g/mol}$) menor do que a massa molar de emaranhamento ($MM_e = 16600 \text{ g/mol}$) para não haver interferência sobre os resultados. De acordo com os resultados de espalhamento de raios-x de baixo ângulo (SAXS), há uma diminuição do tamanho dos *clusters* causada pelo aumento da densidade eletrônica do contra-íon presente, como também pelo aumento do grau de sulfonação da amostra. Este último também provoca um aumento na intensidade do pico observado, que corresponde a um aumento na concentração desses pequenos agregados. O PS puro não exibe nenhum pico de espalhamento, como esperado para o homopolímero, porém a amostra com hidrogênio como contra-íon (sPS-H) também não apresentou, indicando que esta não passa por uma separação de fases. Pelas análises reológicas, houve um acréscimo no módulo do platô borrachoso com o aumento do grau de sulfonação, isso porque ele é dependente da densidade de *cross-links*, que por sua vez está relacionada à quantidade de interações entre as espécies iônicas. A viscosidade em baixas taxas de cisalhamento para as amostras de PS e sPS-H foram bem similares, levando a crer que a ligações de hidrogênio entre os grupos sulfônicos exerce pouca influência sobre as propriedades reológicas. Para os sais metálicos, essa viscosidade mostrava um crescimento linear com a densidade eletrônica do contra-íon, além de ser maior em várias ordens de grandeza, e era equivalente a cadeias de PS com massa molar muito maior do que 4000 g/mol .

2.3 Incorporação dos Nanocristais de Celulose

Cargas podem ser adicionadas à matriz polimérica de modo a alterar certas propriedades de interesse ou trazer melhorias de processabilidade ao material, sendo adicionadas em quantidades pequenas, mas suficientes para estarem dispersas pela matriz e exercerem um impacto na morfologia final do material. Estas cargas, quando são parte da estrutura final, são capazes de absorver parte da tensão mecânica aplicada a ela.⁵⁹ Como exemplo, fibras de vidro são amplamente empregadas como cargas em compósitos com polímeros, a fim de melhorar essas propriedades, no desenvolvimento de materiais leves e resistentes. A celulose é um material de baixo custo e alta disponibilidade que é tanto renovável quanto biodegradável, podendo ser usada de duas formas como carga nanométrica: nanofibrilas; e nanocristais, também chamados de *nanowhiskers* devido o seu formato. Ambas são obtidas a partir da hidrólise ácida das microfibrilas sobre a região amorfa do macrofibra, separando as estruturas cristalinas e formando estruturas menores. Microfibrilas são obtidas por meio de hidrólises controladas e cisalhamento mecânico, gerando fibras de celulose com diâmetro entre 2 e 20 nm e comprimento de alguns micrômetros, já os nanocristais são obtidos a partir de hidrólises mais agressivas e geram estruturas cristalinas menores, com diâmetro entre 8 e 20 nm e comprimento que pode variar entre 100 nm até 1000 nm a depender do material de partida.⁵⁹⁻⁶¹ Um esquema demonstrando a estrutura destas duas cargas pode ser visto na Figura 2.9.

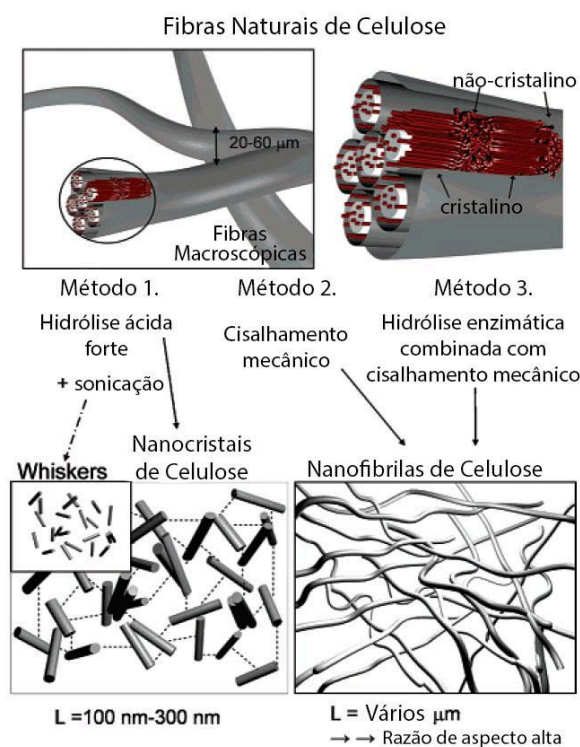


Figura 2.9. Estrutura e dimensões das nanocargas de celulose, e metodologias aplicadas para obtenção das mesmas. Fonte: Adaptado de Pääkö *et al.*⁶⁰

Apesar das resistências à tração de fibras naturais, como a celulose, serem menores do que a resistência à tração de fibras de vidro, as suas densidades são menores e resultam em forças específicas que são comparáveis com as de fibras de vidro ou até superiores, se mostrando como ótimas substitutas no desempenho dessa função de carga de reforço.^{59,62} A característica de transmissão de tensões aplicadas ao material da matriz para a carga depende da interação entre ambas, principalmente na interface gerada entre matriz e carga. A celulose, por ser um material polar e hidrofílico, pode não ter uma boa interação com a matriz polimérica, que em geral é formada por monômeros apolares e hidrofóbicos. A adesão interfacial entre os componentes dentro do compósito pode se dar de três formas distintas: adesão química, que ocorre quando há ligações químicas entre a matriz e a carga; adesão física, quando a energia livre do sistema diminui pela interação das superfícies e formação da interface; e adesão mecânica, que se refere ao entrelaçamento das cadeias e carga na escala microscópica.^{48,63} A modificação da superfície,

seja da carga ou da matriz, influencia diretamente nestas interações. A presença de anidrido maleico enxertado em polipropileno, por exemplo, adiciona grupos ácidos na cadeia polimérica e agrega um caráter mais polar à mesma, facilitando a formação da interface com os nanocristais de celulose. Se esta não ocorre de uma maneira distribuída ao longo do material, a função de dissipação de estresse não ocorre bem e vemos que não há uma melhoria das propriedades mecânicas como se esperava.⁶⁴ A compatibilidade entre carga e matriz é crucial para a dispersão. Ela, por sua vez, impacta sobre a concentração e tamanho dos *clusters* iônicos em polímeros perfluorados, além de afetar a retenção de água, dada a hidrofiliçidade da carga.³⁶

Ainda que haja uma diferença entre polaridades, a mistura entre celulose e SBS ainda é capaz de produzir compósitos com propriedades mecânicas superiores às do polímero puro. Em membranas de pervaporação para recuperação de álcool etílico, tanto as nanofibras quanto os nanocristais apresentaram melhorias nas propriedades do material final, com ressalvas em relação aos nanocristais, pois os mesmos não se dispersam tão bem quanto as fibrilas em soluções de tetrahidrofurano (THF) e SBS, se sedimentando. Nesse tipo de aplicação, supõe-se que o mecanismo de transporte do álcool etílico pela membrana seja facilitado pela celulose, já que o álcool seria capaz de mover-se sobre a superfície da nanofibra ou do nanocristal. Isso resulta num grande aumento do transporte de massa e, apesar de uma diminuição da separação do álcool de outros constituintes, um aumento da performance final.⁶⁵ De maneira a melhorar a interação entre os constituintes, os nanocristais de celulose podem ter sua superfície modificada, adicionando elementos que possam estabilizar a interface com a matriz de SBS, como a adição de ácido oleico à estrutura da celulose. Este grupo lateral, pelo seu grande tamanho e caráter apolar, interage facilmente com a matriz ao contrário da celulose e permite alcançar melhores níveis de dispersão da carga na matriz.⁶⁶ Dessa mesma forma, podemos imaginar que a modificação do SBS pela sulfonação, ao agregar grupos ácidos sulfônicos na estrutura do estireno, seria capaz de interagir de forma mais forte com a celulose e proporcionar a

interface e a dispersão adequadas para alcançar a melhoria das propriedades mecânicas do produto final.

A adição da nanocelulose é capaz de influenciar também no comportamento do material com relação à água. Ao contrário de uma grande parcela dos polímeros, que são comumente compostos hidrofóbicos, a nanocelulose é um composto extremamente hidrofílico. A alta concentração de grupos hidroxila facilita a interação com moléculas de água via ligações de hidrogênio, bem como o transporte de prótons por sua superfície.⁶⁷ Quando utilizada em blendas com polivinilálcool (PVA), é visto que o material obtido tem uma melhoria na sua capacidade de absorção de água e, por consequência, uma melhoria também na sua condutividade iônica.⁶⁸ Isso porque a presença de água é de suma importância para os mecanismos de condução, posto que sem um meio no qual o íon possa migrar, não há fenômeno de condução. É preciso levarmos também em consideração que o mecanismo de atuação e sensoriamento do IPMC se baseia na presença da água. Além de prover o meio no qual um íon é conduzido, a própria água que o solvata é levada junto dele para o eletrodo negativo, fenômeno este responsável pelo gradiente de concentração que é observado nos dispositivos quando o mesmo está conectado ao circuito. Uma maior quantidade de água presente no sistema acentua este efeito.⁶⁸

2.3.1 Mecanismos de Condução Iônica

A condutividade dentro da membrana envolve vários processos sequenciais e interconectados, partindo da dissociação do próton e formação do par iônico com a água na escala molecular, seguindo com o transporte através dos domínios hidratados na nanoescala, e mobilidade de longo alcance pela rede hidratada onde a tortuosidade e restrições ao transporte impactam a condutividade na escala macroscópica. A condutividade de uma membrana perfluorada como o Nafion depende da presença de portadores de carga, onde os aspectos principais da condução de prótons são a formação de uma rede de moléculas de água, conectadas por ligações de hidrogênio, e a natureza anfótera da água, que pode atuar tanto como uma espécie doadora de prótons quanto aceptora. Quando um próton é separado de um dos grupos sulfonila ele passa a ser solvatado pelas moléculas de água, levando a formação do íon hidrônio (H_3O^+). A adição de cada vez mais água acaba criando uma maior camada de hidratação, e resulta na formação de espécies protônicas complexas, como os íons Eigen (H_9O_4^+) e Zundel (H_5O_2^+), que ampliam a rede de moléculas de água interconectadas.^{69,70}

Existem dois mecanismos através dos quais pode se manifestar o fenômeno de condução: o mecanismo de Grotthuss e o mecanismo veicular (Figura 2.10). Este primeiro compreende a condução como uma série de reações de transferência de prótons, que transcorrem pelo interior de uma rede de moléculas de água. Esta transferência é movida por diversas etapas de formação e quebra de ligações de hidrogênio através da rede, como descrito por Agmon *et al.*⁷¹, que são viabilizadas pela reorientação das moléculas de água. Essas reações ocorrem numa escala de tempo da faixa de 1,5 ps. A rápida resposta do mecanismo de Grotthuss se mostra como uma característica interessante para aplicações que envolvam sensoriamento. O salto do próton entre as moléculas de água requer uma rápida rotação e reorganização por parte das mesmas, algo que só é possível em condições de alta hidratação, e resulta em rápida condução, tendo em vista que o próton que adentra a rede não é o mesmo que sai e seu movimento por ela não é limitado.^{70,71}

Com a diminuição do conteúdo de água da membrana, a concentração de prótons aumenta, o que por sua vez suprime a transferência intermolecular de prótons por haver mais espécies doadoras presentes do que espécies receptoras. Dessa forma, o processo de condução em graus baixos e intermediários de hidratação é dominado pelo mecanismo veicular, onde a migração dos íons ocorre pela formação de uma ligação entre os mesmos e um veículo, neste caso uma molécula de água, e ambos irão se mover através do material.^{70,72}

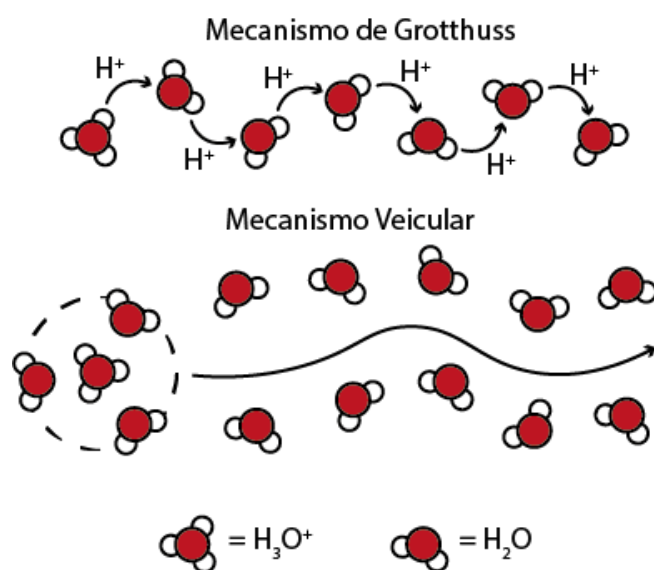


Figura 2.10. Representação esquemática dos mecanismos de Grotthuss e Veicular.

Ao investigar a difusão de prótons em membranas de PEEK sulfonado dentro de uma faixa de níveis de hidratação, Paddison *et al.*⁷³ confirmaram a predominância do mecanismo veicular de condução em níveis baixos, e o surgimento de uma contribuição advinda do mecanismo de Grotthuss em níveis mais altos. Os resultados obtidos demonstram ainda que a difusão da água e dos íons solvatados, em baixa hidratação, é retardada por consequência de estarem confinados em um ambiente onde ambas as espécies sofrem perturbações causadas pela alta densidade de grupos sulfonila negativamente carregados.

Por meio da incorporação de nanocargas é possível modificar as propriedades condutoras do material. A presença de funcionalidades na

superfície de nanocristais de celulose podem, por exemplo, auxiliar na formação de canais hidrofílicos pela interação com moléculas de água através de ligações de hidrogênio. O aumento na quantidade de água dentro dos canais permite uma maior difusão dos íons hidrônio no seu meio, melhorando a eficiência do mecanismo veicular. Não somente isso, as ligações de hidrogênio presentes na interface entre os nanocristais e a matriz polimérica, além do aumento no número de grupos capazes de realizar estas interações, provêm um meio para a transmissão de prótons e propiciam uma aceleração da sua taxa de transferência, exercendo influência sobre o mecanismo de Grotthuss. Uma boa dispersão dos nanocristais resulta também na formação de canais iônicos contínuos e bem definidos, o que leva a uma melhora das propriedades condutoras.^{71,74-76} Bano *et al*⁷¹ identificaram uma melhora das mesmas com a incorporação de nanocristais de celulose em membranas de PEEK sulfonado até a marca de 4% em peso, sendo que valores acima deste resultaram na agregação das nanopartículas que por sua vez passam a bloquear os caminhos para transporte de prótons e reduzem consideravelmente a condutividade. As energias de ativação para condução calculadas por meio da equação de Arrhenius para as membranas obtidas resultaram em valores na faixa de 16-33 kJ/mol, que são comparáveis às energias requeridas para o mecanismo de Grotthuss, na faixa de 16-40 kJ/mol, o que sugere que este mecanismo domina os fenômenos de transporte dentro da membrana.

Dentro deste contexto, espera-se uma modificação dos mecanismos de transporte iônico dentro dos canais ionoméricos do SBS sulfonado devido à presença de celulose e sua interação com os grupos sulfonila, com predominância do mecanismo de Grotthuss. Outra influência esperada é a maior capacidade de absorção e estabilização da presença de água pelo nanocompósito em relação ao sSBS devido à grande hidrofiliabilidade da celulose. Juntamente com a modificação das propriedades mecânicas da matriz sSBS pela nanocelulose, espera-se uma grande influência desta carga nas propriedades de atuação e sensoriamento de deformação de IPMCs tendo como elemento eletroativo o nanocompósito sSBS/CNC.

Em uma busca exaustiva nas bases de dados científicas, não foram encontrados trabalhos utilizando o nanocompósito sugerido nesta proposta como IPMC para uso como sensor de deformação ou atuador mecânico, comprovando o ineditismo do presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS) foi adquirido pela empresa Kraton, sob o nome Kraton D1155E e foi fornecido na forma de *pellets* porosos, com conteúdo de estireno de 40% em massa. Os nanocristais de celulose a serem utilizados foram comprados da empresa Bio Nano, obtidos por meio da hidrólise ácida de fibras de algodão branco comercial, com comprimento médio de 271 nm e diâmetro de 12 nm. O copolímero sulfonado foi obtido por meio de síntese em laboratório em três níveis de sulfonação distintos. Os compósitos foram todos produzidos em laboratório. Outros reagentes foram obtidos de fontes comerciais e usados da maneira como foram recebidos.

3.2 Métodos

3.2.1 Fluxograma de Trabalho

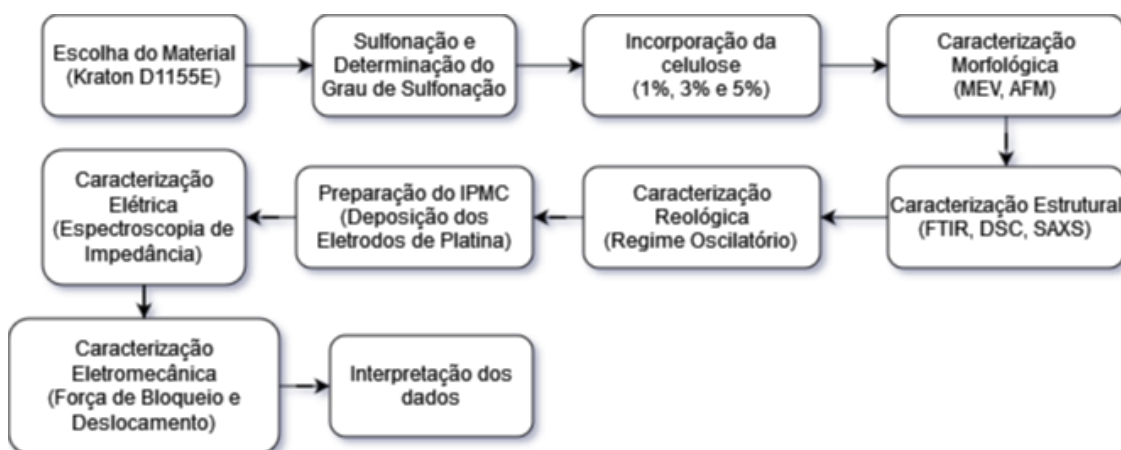


Figura 3.1. Fluxograma de atividades.

3.2.2 Sulfonação do SBS

A metodologia de sulfonação se baseia numa versão modificada da utilizada no trabalho de Kim *et al.*⁷⁷ e de Xie *et al.*⁷⁸ Inicia-se com a solubilização de 5g do copolímero de SBS Kraton D1155E em 100 mL de uma mistura entre acetona e ciclohexano na proporção de 1:9 em volume. O agente sulfonante

(AS) é preparado logo antes da reação de sulfonação, dada a sua instabilidade, pela reação entre anidrido acético (Ac_2O) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizando o próprio anidrido acético como solvente numa temperatura entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ e $5\text{ }^\circ\text{C}$. Um excesso de anidrido é utilizado nesta etapa, com proporção entre $\text{Ac}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4$ igual a 1,75:1 mol%, para garantir a remoção de qualquer água presente no meio, bem como a total conversão do ácido sulfúrico, para não haver qualquer fração remanescente do mesmo capaz de degradar o copolímero durante o processo de sulfonação feito em sequência. A solução inicial contendo o copolímero deverá primeiro ser purgada com nitrogênio durante 20 minutos, e posteriormente o AS será adicionado no centro do vórtice da agitação. A reação progride em temperatura ambiente até um dos tempos predeterminados, sendo eles 60, 120, e 240 minutos. Com o objetivo de estimar uma relação entre o tempo de reação e o grau de sulfonação obtido, fixamos a proporção entre agente sulfonante e a quantidade de estireno em 0,4:1, limitando a sulfonação máxima do copolímero em 40% para observar como o grau de sulfonação se comporta com o decorrer da reação. Finda a reação, a solução contendo o SBS sulfonado é vertida em etanol contendo 0,5% m/v de BHT para consumir o que restar de AS e precipitar o polímero. O produto obtido passa então por 3 etapas de ressolubilização utilizando a mesma mistura de ciclohexano/acetona 9:1, para remoção de impurezas. Por fim, a última ressolubilização é vertida em uma solução alcoólica de NaOH 1M em etanol. A mistura é deixada sob agitação durante 24h, tempo no qual ocorre a evaporação dos solventes mais voláteis, neste caso a mistura entre ciclohexano e acetona, e uma massa polimérica coesa se forma. Essa massa é então retirada e imersa em um béquer contendo água destilada fervente durante 30 minutos, para remoção do excesso de NaOH. Para secagem, os materiais são levados a uma estufa com circulação de ar a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h.

A determinação do grau de sulfonação foi feita indiretamente pela capacidade de absorção de água e diretamente por titulação. A titulação foi feita utilizando um padrão secundário de hidróxido de potássio (KOH) em solução alcoólica para a neutralização dos grupos ácidos sulfonila, utilizando fenolftaleína como indicador. A adição de etanol à amostra forçará uma

pequena precipitação do polímero, mas a absorção dos íons em solução continua a ocorrer, de forma lenta, até a completa saturação dos grupos sulfônicos. O ponto de virada para a titulação ocorre quando a solução alcançar uma coloração rosa forte e que se mantenha por um tempo em agitação, indicando a saturação das cadeias. O conteúdo de grupos sulfonila é então calculado levando em consideração a massa da amostra de SBS usada (m_{SBS}), a porcentagem de estireno presente, que é de 40%, a massa molar do estireno (MM_S), o volume da solução de KOH usada (V_{KOH}) e a sua concentração molar (M_{KOH}), como mostrada na equação (1):

$$D_S = \frac{M_{KOH} V_{KOH}}{\frac{m_{SBS} \cdot 0,4}{MM_S}} * 100 \quad (1)$$

3.2.3 Incorporação de Nanocristais de Celulose

A incorporação da nanocarga foi feita com a solubilização do copolímero e dispersão da nanocelulose, ambos em THF, em recipientes separados para posterior mistura de ambos. A dispersão foi feita inicialmente com a agitação da carga no solvente para depois a suspensão ser colocada em banho ultrassônico durante 1h a 40°C. Após o banho, a carga é adicionada à solução polimérica, agitada e novamente colocada em banho ultrassônico a 40°C, por mais 1h. Foram estipuladas três cargas de celulose diferentes, sendo elas de 1%, 3% e 5%, para incorporação nas amostras obtidas.

3.2.4 Fabricação dos Filmes

Todos os filmes foram confeccionados de modo que cada um pesasse cerca de 1g. Para os filmes feitos apenas com o material sulfonado a produção se inicia com a solubilização do material em THF e, com a solução pronta, o seu posterior despejo em placas de PTFE para evaporação do solvente. As placas são então colocadas em um recipiente contendo um béquer, este preenchido com o mesmo solvente utilizado na solubilização, para saturar a atmosfera do recipiente, de modo que a evaporação ocorra de maneira lenta. Para os filmes feitos com incorporação de nanocelulose, a dispersão preparada

no banho ultrassônico, mencionada anteriormente, é adicionada à solução contendo o material sulfonado, a mistura é novamente levada ao banho ultrassônico e posteriormente segue o mesmo procedimento para evaporação do solvente. Após 24h, os filmes são retirados cuidadosamente das placas de PTFE com a utilização de uma pinça e devidamente armazenados.

3.2.5 Preparação do IPMC pela Deposição de Eletrodos Metálicos

A deposição dos eletrodos de Pt se deu seguindo o procedimento de Oguro⁷⁹, mais especificamente pela incorporação dos íons de platina e sua posterior redução. Para a adsorção dos íons é preparada uma solução de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, contendo cerca de 3 mg de íon Pt^{2+} para cada cm^2 de membrana utilizada. A membrana é então imersa na solução de íons platina e 1 mL de hidróxido de amônio 5% em volume é adicionado para cada 100 mg de íons Pt^{2+} em solução. Por fim, a membrana é mantida imersa à temperatura ambiente com uma leve agitação por pelo menos 24h. Para a deposição foi preparada uma solução de NaBH_4 5% em peso, sendo dela utilizados cerca de 0,5 mL por cm^2 de amostra. A membrana foi enxaguada com água deionizada e mantida sob agitação imersa em água a 60 °C. Ainda sob agitação deve ser adicionada a solução de NaBH_4 , esta adição feita em quatro parcelas com intervalos de 30 minutos cada, tomando as devidas precauções e cuidados devido à formação de bolhas de H_2 . Ao fim é necessário enxaguar a membrana com água, podendo esta ser armazenada imersa em um béquer com água deionizada.

Foi realizado também a deposição de prata como eletrodo secundário sobre a deposição de platina em algumas amostras. Para isso, seguiu-se a metodologia proposta por Preethichandra⁸⁰. Foram preparadas três soluções: uma de nitrato de prata 1M; outra de NH_4OH 1M; e uma última de NaOH 0,5M. As soluções são misturadas seguindo uma proporção de 1:2:1,2 respectivamente. A membrana é imersa na mistura entre estas soluções, e à ela é adicionada uma solução de glicose 0,5M, onde a partir disso inicia a formação de um precipitado marrom e a deposição da prata no recipiente, bem

como na membrana. A reação é mantida até que não seja mais observada a deposição da prata.

3.2.6 Caracterização Estrutural (FTIR, RMN)

Filmes finos das amostras sulfonadas, bem como do material de partida, foram feitos por meio da técnica de *solvent casting*, utilizando THF como solvente. Estes filmes foram então levados para análise de FTIR com ATR. Os espectros obtidos foram feitos com 64 *scans*, resolução de 2 e na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando o equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. Para as análises de RMN ^1H , cerca de 200mg de amostra foram pesados e solubilizados em 500 μL de clorofórmio deuterado. Para auxiliar na solubilização do copolímero o tubo foi submetido ao agitador vórtex. As análises foram todas feitas no equipamento da marca Bruker, modelo NanoBay de 9,4 Tesla, com frequência de 400 MHz.

3.2.7 Caracterização Morfológica (AFM)

Para realização das micrografias em Microscopia de Força Atômica, AFM, foi utilizado o equipamento da marca Bruker, modelo Nanoscope V, no modo tapping. As amostras, de dimensões de 1x1 cm, foram cortadas dos filmes obtidos anteriormente. As análises foram feitas na superfície do filme cortado. Foi feito também o embutimento da amostra de sSBS240 para fazer um recorte no eixo transversal à superfície. Uma tira da amostra foi colocada em um molde e posteriormente imersa em resina da marca Spurr, de baixa viscosidade. A amostra foi curada em estufa a 80°C durante 12h e depois microtomada. Para o recorte foi utilizado um micrótomo da marca RMC, modelo Ultra MT-7000, a temperatura ambiente e utilizando uma faca de vidro, com cortes feitos de 10 em 10 μm até expor a estrutura interna do material. Foram obtidas imagens de tamanhos de 30x30 μm , 15x15 μm e 1x1 μm .

3.2.8 Caracterização Térmica (DSC, DMA)

Para as análises de DSC foi utilizado o equipamento da marca TA Instruments, modelo Q2000, variando a temperatura entre 120°C e 220°C, com rampa de

aquecimento de 10°C/min e em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo em 25 mL/min. Foram feitas duas varreduras em sequência para todas as amostras. Os pesos das placas de alumínio e das amostras utilizadas foram devidamente medidos anteriormente às análises em uma balança de precisão. A análise de DMA foi feita no equipamento da marca TA Instruments, modelo Q800, usando rampa de temperatura entre 30°C e 180°C a 5°C/min, frequência única de 1 Hz, amplitude de 15 µm. As amostras foram cortadas a partir dos filmes produzidos dentro das dimensões especificadas para a análise de filmes finos no aparelho, com 25 mm de comprimento, 8 mm de largura e 200 micras de espessura em média.

3.2.9 Caracterização Elétrica

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos. O procedimento padrão consiste em aplicar um estímulo elétrico, geralmente, uma tensão alternada do tipo senoidal e, em seguida, medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência.⁸¹

Este estudo é crucial para dimensionar as características do sinal elétrico necessário para ativar e controlar a deformação das amostras de músculos artificiais.⁴ Além disso, uma vez que as características de impedância do IPMC mudam com o grau de hidratação, a análise de impedância pode ser usada como uma verificação do comportamento destes materiais como atuadores, permitindo um controle mais efetivo. Ainda, os dados de impedância fornecem informações sobre a difusão e os processos químicos que ocorrem no material, ou seja, permite determinar os tempos característicos da migração iônica e outros efeitos, inclusive aqueles ligados aos eletrodos e às fases presentes.⁸² Após a caracterização elétrica, será possível correlacionar a flexão mecânica com características elétricas.

Os experimentos foram conduzidos no equipamento PalmSens4 Impedance Analyzer da PalmSens, com varredura de frequências entre 1 MHz e 0,01 Hz, dentro de um sistema de controle de umidade em câmara hermética. O controle da umidade é feito por meio de uma placa Arduino conectada à bombas que retiram ou bombeiam ar úmido de dentro da câmara, sendo a

umidade de interesse definida alterando o código carregado na placa. Foram preparados cortes de 1x1 cm das amostras sulfonadas de sSBS-60, sSBS-120 e sSBS-240 sem celulose, bem como das amostras de sSBS-240 com as três diferentes cargas de nanocelulose. As amostras foram acondicionadas dentro da câmara durante 2 dias para cada valor de umidade, devido ao tempo necessário para estabilização da água absorvida pela amostra, sendo eles definidos em 30%, 60% e 90%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sulfonação do SBS e Preparação dos Filmes

A primeira rodada de sulfonações se sucedeu com algumas dificuldades devido à metodologia proposta nos estágios iniciais do projeto. A começar pela primeira modificação feita na mesma, no que tange a escolha do solvente que inicialmente foi tolueno, na primeira sulfonação feita já foi possível identificar a necessidade de se trabalhar com solventes não aromáticos. A reação aqui discutida envolve justamente um ataque do anel aromático presente nas cadeias de poliestireno do SBS, ataque este que, na presença de outros compostos aromáticos como a molécula de tolueno, não faz distinção entre o polímero e o solvente. Logo após a adição do agente sulfonante, a reação tomou uma coloração acinzentada e gelificou rapidamente. Este problema foi rapidamente resolvido com a troca do solvente, onde deixamos de utilizar tolueno e partimos para uma mistura de 9:1 entre ciclohexano e acetona, capaz de solubilizar o SBS e o agente sulfonante, sem levar à formação de subprodutos.

Na sequência, outra problemática encontrada envolve a quantidade de material a ser utilizada na reação. Inicialmente foi proposto o uso de 10g de SBS para a sulfonação, uma quantidade razoável de material que, apesar de eventuais perdas de massa ao longo do procedimento, resultaria em uma quantidade de polímero sulfonado suficiente para fabricação de várias amostras e realização de análises de caracterização. Porém, a solubilização desses 10g de SBS resultava em uma solução muito viscosa no balão reacional, algo que dificulta a posterior solubilização do agente sulfonante e pode colocar em risco a reação como um todo. Foram avaliadas três quantidades diferentes de massa, com valores de 1g, 5g e 10g. Como já dito anteriormente, a solução com 10g é muito viscosa, sendo perceptível a dificuldade do agitador magnético em proporcionar uma agitação vigorosa durante a reação. As soluções com 1g e 5g, por sua vez, se mostraram bem menos viscosas e mais fáceis de serem trabalhadas. Porém, após o término da reação com 1g de SBS e durante a etapa de precipitação do polímero sulfonado, o material acaba por formar uma suspensão no álcool etílico.

Mesmo com etapas subsequentes de filtração, a remoção do SBS sulfonado é extremamente trabalhosa, para não dizer infrutífera, e tomando ciência disso decidimos optar por realizar as reações com 5g de material de partida, uma quantidade razoável suficiente para produzir as amostras que fossem necessárias.

Outro grande elemento dentro da reação de sulfonação é o próprio agente sulfonante. Neste trabalho, optamos por utilizar um agente sulfonante produzido a partir da reação entre anidrido acético e ácido sulfúrico, para produzir o agente acetil sulfato (Figura 4.1). Devido à instabilidade do acetil sulfato, o mesmo deve ser produzido anterior à reação, de modo a não haver problemas durante a reação que possam ser causados pelos produtos de sua decomposição.

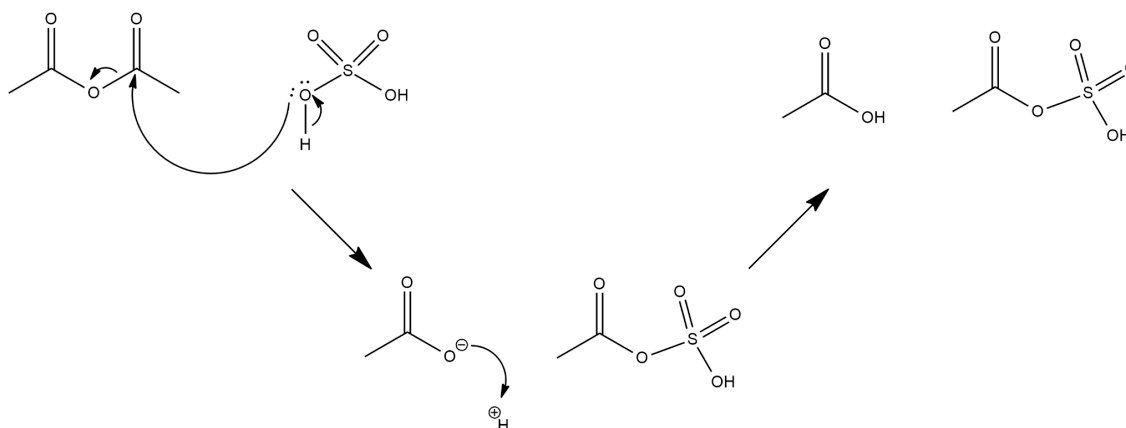


Figura 4.1. Mecanismo de formação do agente sulfonante acetil sulfato.

A temperatura é o fator mais determinante na hora de produzir o agente sulfonante, sendo necessário resfriar o balão reacional para temperaturas entre 0 e 10°C. A adição de ácido sulfúrico ao anidrido acético resfriado é algo que deve ser feito com muito cuidado, pois a reação de formação do acetil sulfato é uma reação exotérmica, e foi possível ver um aumento de temperatura com cada adição de ácido no meio. Com isso em mente, decidimos por realizar duas adições de ácido sulfúrico no anidrido acético, com uma pausa entre elas e uma após para que houvesse tempo para a mistura retornar à temperatura do banho de gelo. Outro fator extremamente relevante é a presença de água no

meio reacional. É preciso garantir que todos os solventes utilizados estejam “secos”, ou seja, sem qualquer presença de água, além de muito cuidado para não contaminar a reação com água proveniente do banho de gelo. O produto dessa reação é um líquido com coloração que fica entre o incolor um amarelo pálido, e que deve ser rapidamente adicionado à solução com SBS, sob uma vigorosa agitação, para dar início a sulfonação. Logo nos primeiros 10 minutos de reação já é possível identificar a eficácia da reação de formação do agente sulfonante. Em algumas das sulfonações feitas, a coloração da solução tornou-se um laranja que ao longo de algumas horas começa a tomar uma cor avermelhada intensa, que pode ser vista na Figura 4.2. Ao tratar estas reações, o produto obtido delas era apenas a borracha de SBS com muito pouca ou nenhuma modificação, sem haver sequer uma mudança de coloração na borracha.

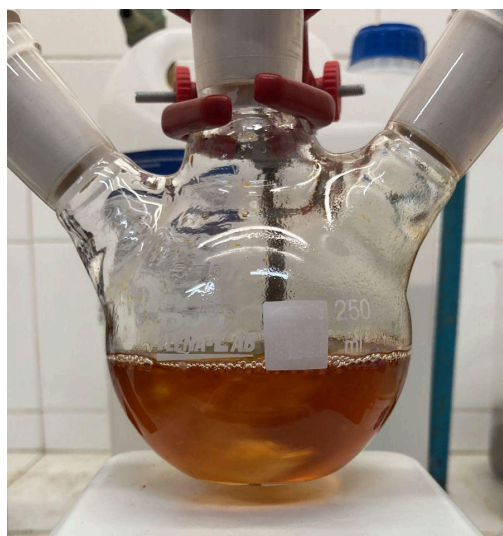


Figura 4.2. Sulfonação mal sucedida com coloração laranja.

Quando não há problemas durante as primeiras etapas da sulfonação, lidamos com uma reação que se inicia com uma coloração amarelada, mas que ao longo dos primeiros 15 minutos começa a caminhar para um roxo acinzentado, como na Figura 4.3.

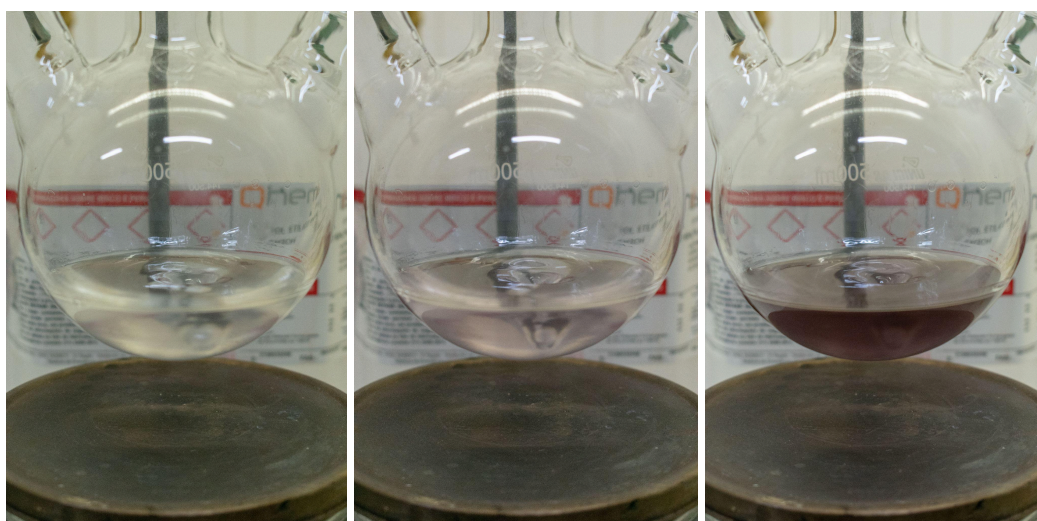


Figura 4.3. Evolução da reação de sulfonação, com alteração da coloração de amarelo para roxo avermelhado (esquerda para a direita).

Durante a etapa de precipitação do material, ao fim do tempo correspondente de reação para cada amostra, foi possível observar cada vez mais a reticulação do material, devido à presença de alguns aglomerados que apenas inchavam durante a ressolubilização. Estes aglomerados eram então removidos da solução, para garantir a qualidade do material final. Notamos também que a borracha obtida ao final do processo começava a ficar mais rígida e escurecer ao longo do tempo, sendo este processo acelerado quando a borracha era exposta a temperaturas mais elevadas, como quando era levada para secagem em estufa. Os mesmos solventes que antes foram capazes de solubilizar o material, agora apenas o inchavam, dando grandes indícios de uma reticulação das cadeias poliméricas. Por essa razão não foi possível realizar análises de caracterização sobre estas amostras, visto que a fabricação de um filme para análise de FTIR por ATR e a solubilização do material em um solvente deuterado para RMN seriam impraticáveis. Uma das possíveis causas disso seria o uso de uma grande quantidade de agente sulfonante, que ao longo da reação pode acabar atuando de forma negativa sobre o material. De acordo com o trabalho de Martins *et al*⁶³ sobre a síntese de poliestireno sulfonado, a tendência à reação de *crosslinking* é provavelmente aumentada de acordo com a concentração de agente

sulfonante utilizada, bem como a temperatura na qual a reação ocorre. Ele pode ocorrer tanto entre dois grupos sulfônicos presentes na mesma molécula, de forma intramolecular, quanto entre grupos de diferentes moléculas, intermolecular, e o mais provável mecanismo para a reação de *crosslinking* está ilustrado na Figura 4.4.

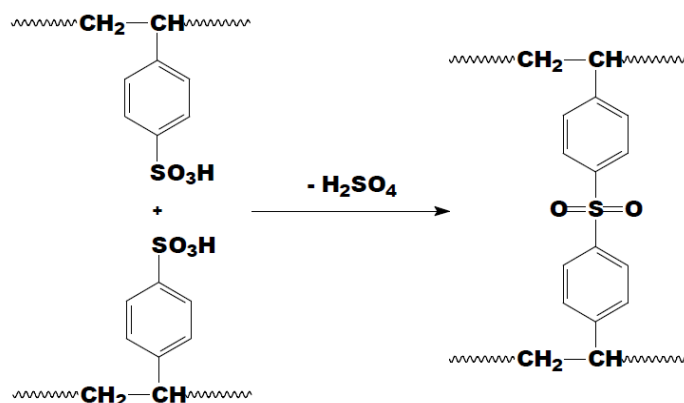


Figura 4.4. Possível mecanismo para a reação de *crosslinking*. Adaptado de Martins *et al.*⁸³

Com esta informação em mãos, decidimos reduzir a proporção entre o agente sulfonante e a quantidade de estireno usada, partindo de uma proporção inicial de 2:1, respectivamente, até 0,4:1. À medida que a quantidade de agente sulfonante usado diminuía, a frequência com que os aglomerados observados na ressolubilização apareciam também diminuía, bem como o tempo até a degradação do material depois de seco aumentava.

Apesar disso, a grande problemática da degradação do material final ainda não havia sido solucionada. Considerando que a reticulação ocorre no material final que se encontra na forma ácida, uma opção que consideramos foi a neutralização do mesmo em meio básico. Para isto, foi adicionado mais uma etapa de precipitação, desta vez em uma solução alcoólica de NaOH 1M em etanol, para que o material fosse neutralizado. De imediato vemos uma clara separação de fases, entre uma fase alcoólica e uma fase de ciclohexano e acetona que contém o polímero. Essa mistura é deixada sob agitação e, no decorrer do tempo, a fase de ciclohexano e acetona evapora, restando apenas

uma massa polimérica imersa no álcool etílico. A massa é então retirada do álcool e levada para ser limpa por imersão em água destilada fervente, para que todo o excesso de álcool etílico e NaOH sejam removidos. Por fim, mesmo depois de ser levada para secagem em estufa a 50°C, a borracha ainda manteve sua flexibilidade e sua cor não foi alterada, indicando que a neutralização dos grupos ácidos impede a degradação do material.

A partir de todas estas experiências, conseguimos definir uma metodologia adequada para a síntese destes materiais, que está devidamente colocada na seção de “Métodos” deste trabalho, e então produzir as amostras de interesse. Mantendo todos os parâmetros constantes com exceção do tempo, três diferentes valores deste foram considerados para serem analisados: (1) 60 minutos; (2) 120 minutos; e (3) 240 minutos. As amostras de SBS sulfonado foram então nomeadas de acordo com estes tempos, sendo elas: (1) sSBS-60; (2) sSBS-120; e (3) sSBS-240. Neste cenário, um maior tempo de reação estaria relacionado a um maior número de grupos sulfônicos adicionados à estrutura do copolímero de SBS. A partir dos *bulks* obtidos para cada tempo, foram fabricados os primeiros filmes do material sulfonado por meio de *solvent casting* utilizando THF como solvente. A escolha do THF se deu em razão de este ser a melhor escolha de solvente para a incorporação da nanocelulose, algo que será discutido na seção correspondente, e por ser capaz de solubilizar o material sulfonado.

Os filmes resultantes se mostraram bem homogêneos de modo geral, porém vemos algumas regiões esbranquiçadas na superfície do filme de sSBS-120, que podem ser consequência de uma solubilização incompleta previamente ao *casting*, ou a presença de regiões reticuladas no material. Ainda assim, uma boa parte da sua superfície demonstrou homogeneidade, e foi possível fazer as análises sobre esta parte. Os filmes foram facilmente removidos do substrato de PTFE, havendo somente uma fraca adesão entre o material e a placa petri. O mesmo não pode ser dito de placas de vidro, que acabaram tendo maior adesão ao filme, impossibilitando a remoção de uma amostra coesa, sem rasgos, furos ou arranhões. A superfície que permaneceu em contato com o ar durante o *casting* possui um certo brilho comumente visto

em filmes plásticos, porém a superfície em contato com o substrato se mostra mais opaca, havendo um contraste entre as duas. Com o passar do tempo, os filmes foram tomando uma coloração mais amarelada e levemente escurecida, nos fazendo supor que um processo de degradação poderia estar ocorrendo. Durante os ensaios de absorção de água, vimos que na verdade o material estava escurecendo devido à perda de água, um comportamento interessante que discutiremos adiante. Com os filmes devidamente prontos, deu-se início a etapa de caracterização estrutural para confirmar a presença dos grupos sulfônicos, começando pelas análises de FTIR que serão abordadas a seguir.

4.2 Caracterização por FTIR

A escolha de trabalharmos com a técnica de ATR em conjunto do FTIR se deu principalmente por estarmos trabalhando com filmes poliméricos. Desta forma, foi possível realizar as análises diretamente sobre a superfície do filme sem a necessidade de outras etapas de preparo, como o preparo de uma pastilha de KBr. O foco dessas análises foi identificar a presença dos grupos sulfônicos que foram adicionados aos grupos estirênicos através da observação dos picos característicos referentes às ligações presentes nos mesmos. Levando em consideração que o copolímero por si só é composto apenas de ligações carbono/carbono, tanto simples quanto dupla, e carbono/hidrogênio, a inserção de ligações simples e duplas entre enxofre/oxigênio, e ligações simples entre oxigênio/hidrogênio, fazem surgir no espectro de infravermelho alguns novos picos referentes à estas ligações. Como se trata também de um grupo ácido, com uma ligação ionizável entre o oxigênio e o hidrogênio, há também o surgimento de uma banda alargada nas regiões de maior número de onda. Antes de avaliarmos estes fatores, vale observarmos o espectro referente ao nosso material de partida, para entendermos quais são seus picos característicos e poder identificar quais são os novos picos introduzidos pela sulfonação. O espectro obtido para o filme de SBS pode ser visto na Figura 4.5, a seguir:

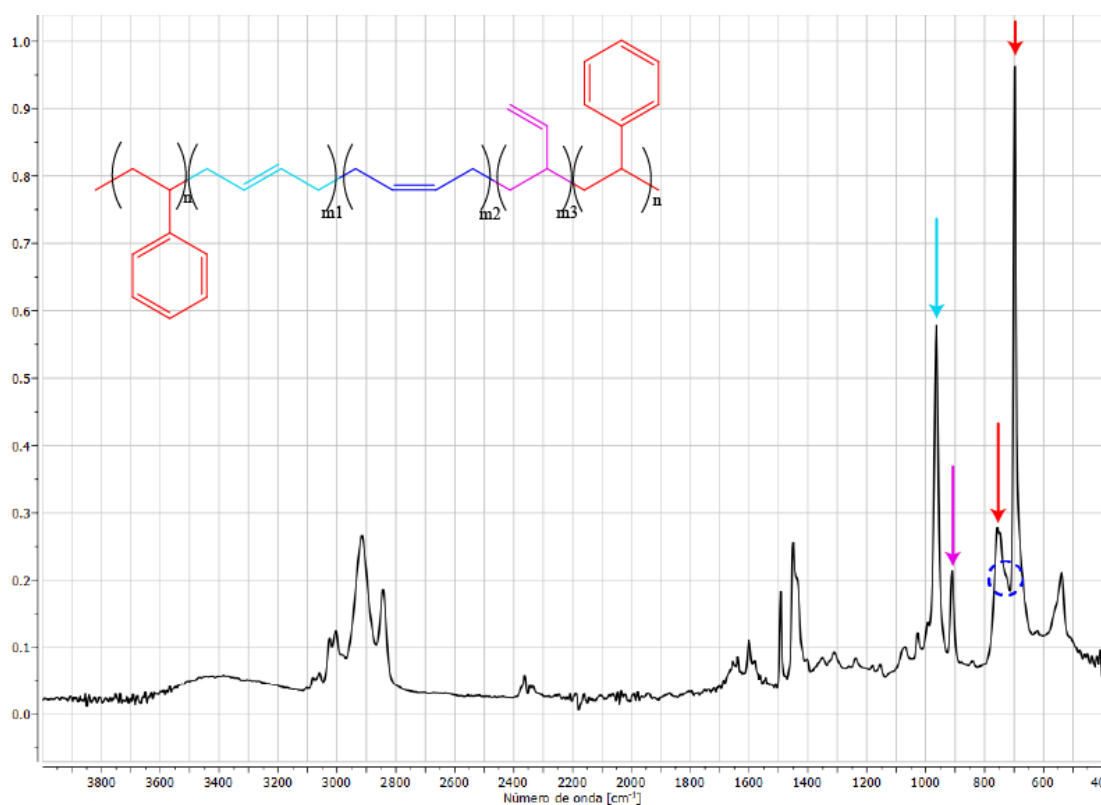


Figura 4.5. Espectro de FTIR ATR do copolímero de SBS.

Dentro da região entre 600 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} estão presentes alguns picos que são referentes aos blocos de polibutadieno e de poliestireno. Os picos de alta absorção em 700 cm^{-1} e 760 cm^{-1} (setas vermelhas) estão associados ao estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos do bloco de poliestireno. Podemos ver também dois picos na região entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , sendo estes associados aos estiramentos das diferentes formas de polimerização do bloco de polibutadieno: (1) trans-1,4 em 967 cm^{-1} (seta azul claro); e (2) vinil-1,2 em 912 cm^{-1} (seta roxa). Há também um pico referente à forma cis-1,4, porém este se encontra em 729 cm^{-1} (círculo azul tracejado) e acaba se sobrepondo aos picos do poliestireno, não sendo possível a sua identificação. Estes resultados estão de acordo com outros espectros de FTIR encontrados na literatura, como os trabalhos de Lacoste *et al*⁶⁴ e Canto *et al*⁶⁵.

Após a sulfonação do SBS vemos o surgimento de três picos entre 1000 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , mais especificamente em 1043 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , que estão associados aos estiramentos das ligações presentes nos grupos

sulfônicos (setas em laranja). Um dos picos mais expressivos é o de 1350 cm^{-1} , que se deve ao estiramento da ligação S=O. Estes mesmos picos já foram observados em outros trabalhos cujo objeto de estudo também eram polímeros sulfonados à base de SBS, como os de Xie *et al*⁷⁸ e Xie *et al*⁸⁶, com exceção do pico em 1350 cm^{-1} . Apesar disso, as análises de FTIR feitas por Peña *et al*⁸⁷ sobre amostras de ácido propilsulfônico nos revelam este mesmo pico na região de 1350 cm^{-1} , nos levando a crer que este também está relacionado ao grupo sulfônico. Há também o surgimento da banda alargada entre 3100 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} (circulada em laranja), mencionada anteriormente e que está relacionada à ligação O-H ionizável do ácido sulfônico. Abaixo, na Figura 4.6, podemos ver os espectros de FTIR das amostras de sSBS-60, sSBS-120 e sSBS-240 sobrepostas ao espectro do nosso material de partida, evidenciando as diferenças ocasionadas pela sulfonação.

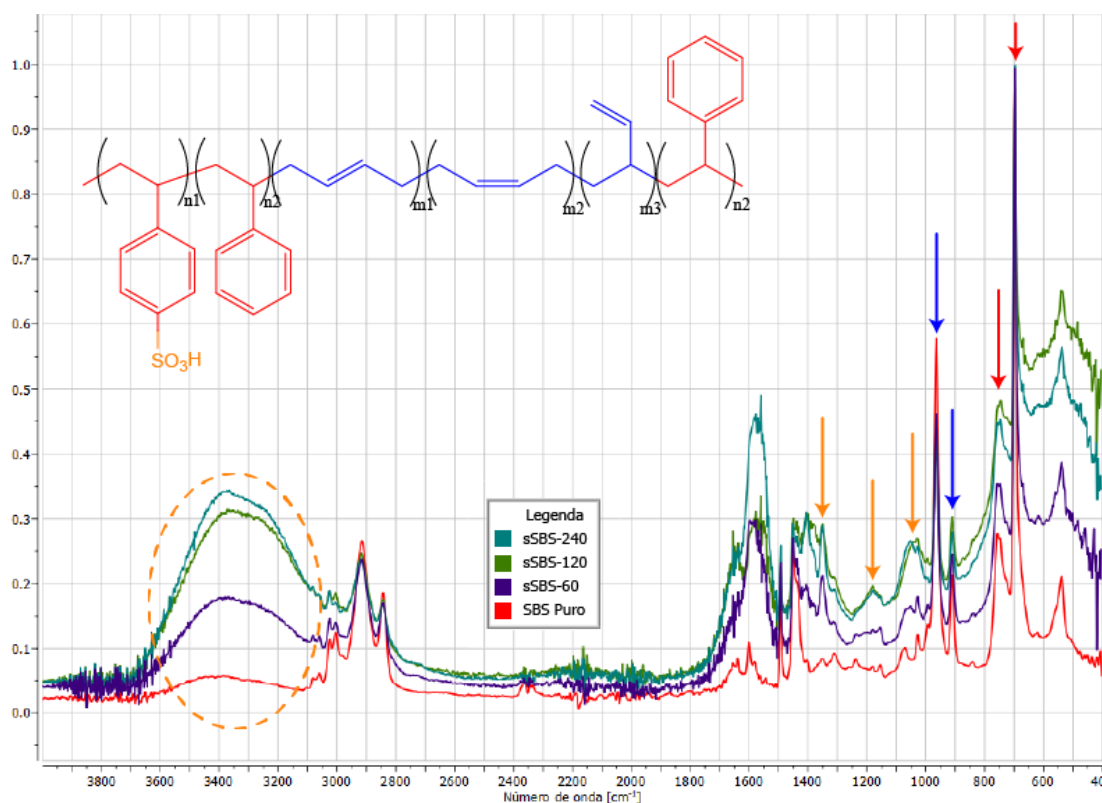


Figura 4.6. Sobreposição entre os espectros das amostras sulfonadas e o material de partida.

Algo peculiar também pode ser notado nos espectros acima, e é melhor visto quando ampliamos o espectro sobre os picos associados ao bloco de polibutadieno. É possível notar uma diminuição da intensidade do pico em 967 cm^{-1} à medida que a amostra passa mais tempo em reação, intensidade esta que está relacionada à concentração do polibutadieno na forma trans-1,4. Apesar deste resultado não possuir caráter quantitativo, pela perspectiva qualitativa podemos supor que a sulfonação está ocorrendo não somente nos anéis aromáticos dos blocos de poliestireno, como também nas duplas ligações do bloco de polibutadieno. A Figura 4.7 nos mostra esta região do espectro sob uma maior ampliação.

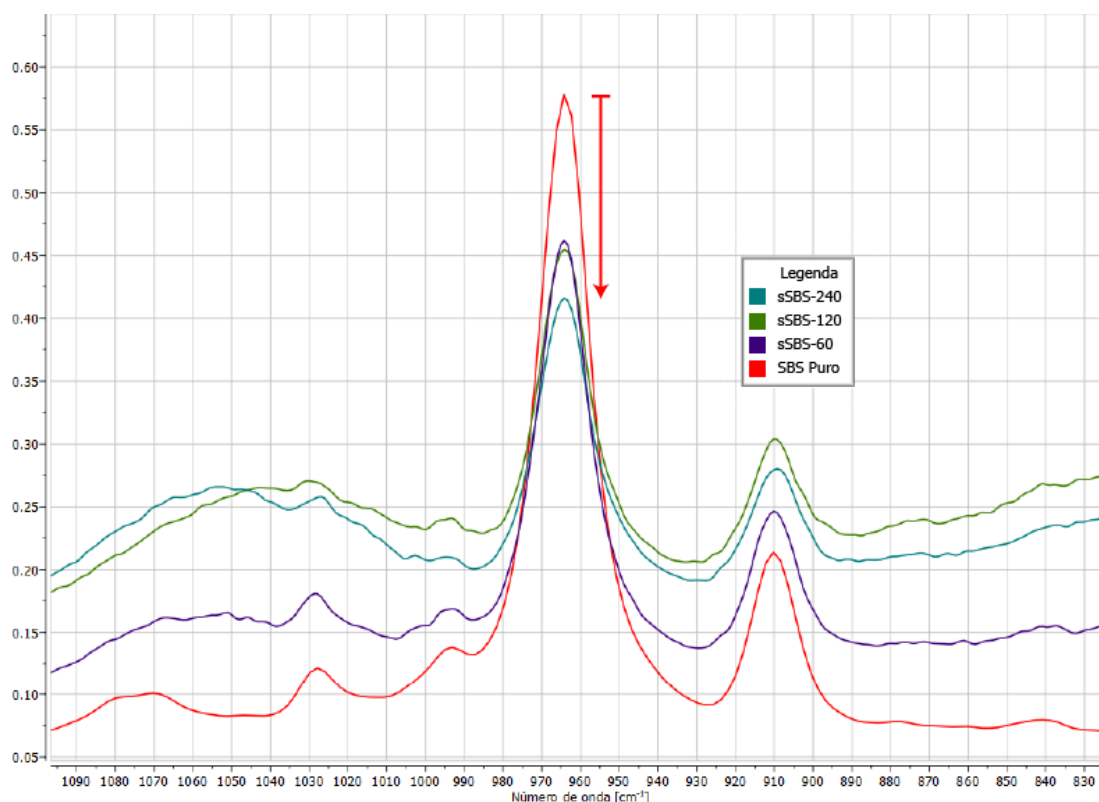


Figura 4.7. Região ampliada do pico em 967 cm^{-1} referente à dupla ligação do polibutadieno trans-1,4.

Vale lembrar que a reação de sulfonação ocorre por meio de uma substituição eletrofílica aromática, onde o anel aromático dos blocos de poliestireno atua como um nucleófilo para realizar um ataque sobre o agente

sulfonante. Da mesma forma que as duplas ligações do anel podem agir como um nucleófilo, a dupla ligação presente no bloco de polibutadieno também pode realizar um ataque sobre o agente sulfonante. Esta reação está explicitada na Figura 4.8 abaixo. Apesar disso, a estabilidade do intermediário da reação é um fator crucial para identificarmos qual é a rota reacional mais favorável. Um anel aromático, pela ressonância de suas ligações duplas, pode estabilizar com mais facilidade a carga positiva do intermediário, enquanto que a dupla ligação do polibutadieno não possui esta mesma vantagem. Isso não significa que a reação prossegue de forma unilateral com preferência para o ataque do anel aromático, havendo somente produtos com grupos sulfônicos nas regiões estirênicas, mas sim que é possível também a substituição do polibutadieno, mesmo que em pouca quantidade. Através das análises feitas em RMN encontramos mais alguns indícios de que esta substituição de fato ocorreu, fato que será discutido a seguir.

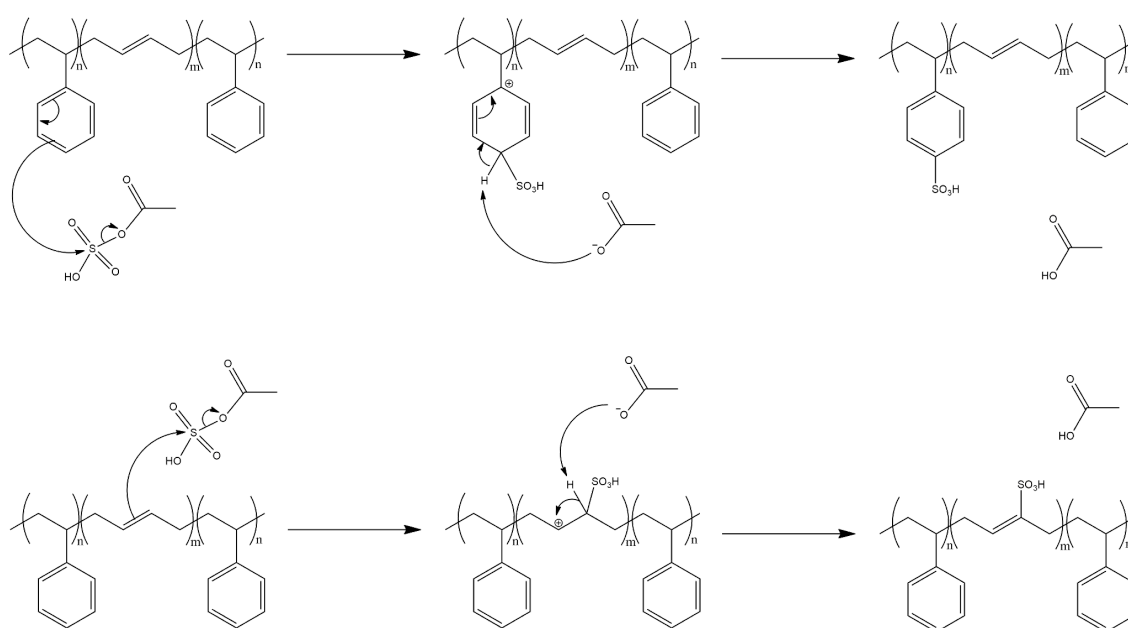


Figura 4.8. Mecanismo reacional para substituição do anel aromático (acima) e substituição da dupla ligação (abaixo).

4.3 Caracterização por RMN

Para sustentar as observações feitas com relação aos espectros de FTIR, foram realizadas análises de RMN tanto de ^1H como de ^{13}C . Iniciando a interpretação destes espectros pelas análises de ^1H , partimos do resultado obtido para o nosso material de partida, a fim de relacionar os picos observados com a estrutura molecular do mesmo. O espectro para o material de partida pode ser visto na Figura 4.9 abaixo.

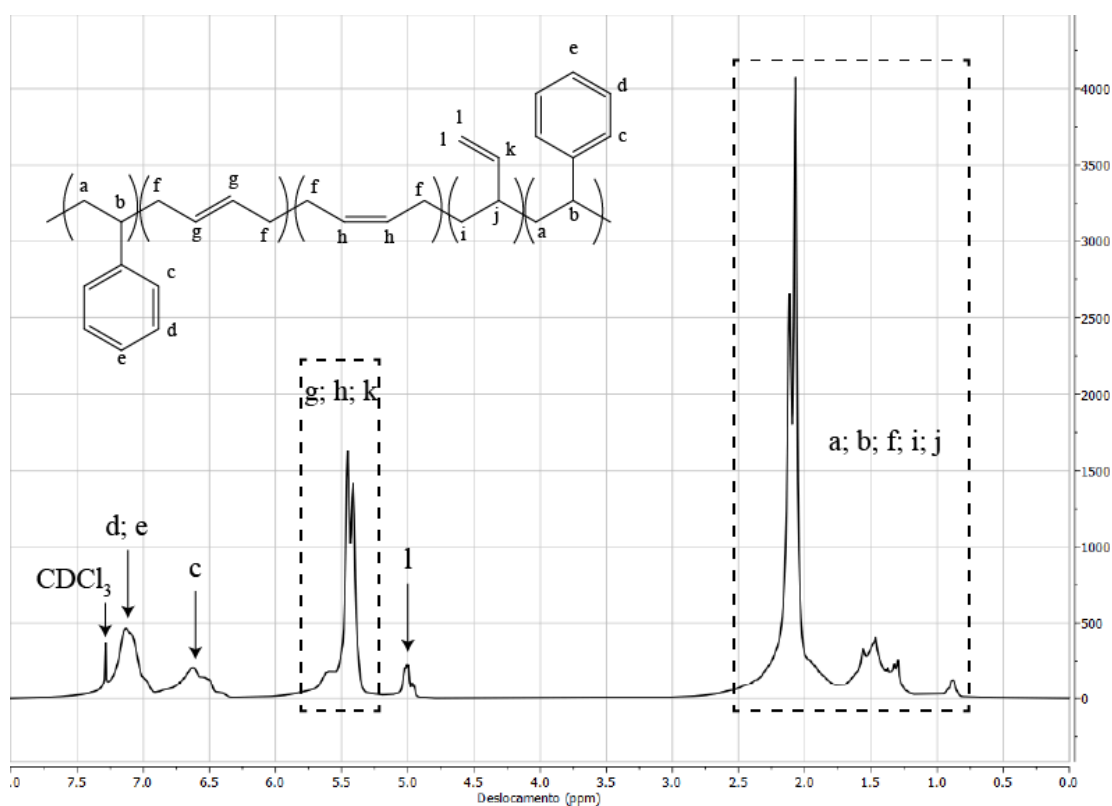


Figura 4.9. Espectro de RMN ^1H para o copolímero de SBS.

Na região entre 0,5 e 3 ppm vemos os picos referentes aos hidrogênios que estão ligados aos carbonos presentes na cadeia principal. Aqui os sinais da cadeia principal dos blocos de poliestireno e polibutadieno estão sobrepostos, porém ainda é possível identificá-los. Os picos mais intensos em 2,07 e 2,11 ppm, bem como o multiplete na região de 1,5 ppm, estão associados à cadeia principal de polibutadieno. Próximo do pico de 2,07 ppm vê-se também um ombro à direita do mesmo, que é referente aos hidrogênios

da cadeia principal dos blocos de poliestireno. Esperava-se também ver um outro pico em torno de 1,5 ppm, também associado à cadeia principal do poliestireno, porém este se encontra sobreposto com o multipletto da cadeia de polibutadieno. Acima dessa região inicial já começamos a ver alguns picos que estão especificamente relacionados à estrutura de cada bloco e não à cadeia principal. Entre 4,5 e 6 ppm estão localizados os sinais dos hidrogênios ligados às duplas ligações presentes no bloco de polibutadieno, enquanto que acima de 6 ppm, mais especificamente em 6,6 e 7,1 ppm, se encontram dois picos na região que está associada aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos do poliestireno. Para além de todos esses picos, vemos também o pico referente ao solvente utilizado, no nosso caso CDCl_3 , em 7,27 ppm. Estes resultados estão de acordo com outras análises feitas sobre homopolímeros de polibutadieno nos trabalhos de Haddad *et al*⁸⁸ e Behera *et al*⁸⁹, bem como sobre homopolímeros de poliestireno no trabalho de Wackerly *et al*⁹⁰.

Com relação aos espectros de RMN ^{13}C do SBS, começamos a relacionar os picos com a estrutura do polímero, a iniciar pela região entre 20 e 50 ppm. Os picos desta região estão relacionados aos carbonos da cadeia principal, sendo mais importante observarmos os picos mais deslocados. Em 77 ppm vemos um tripleto que está atrelado ao solvente utilizado, o CDCl_3 . De acordo com o trabalho de Pop *et al*⁹¹, que analisou homopolímeros de poliestireno, os picos em 128 ppm e 145 ppm (setas vermelhas) estão relacionados aos carbonos presentes nos anéis aromáticos do poliestireno. Já os picos em 114 ppm, 128 ppm, 129,5 ppm, 130 ppm, 131 ppm e 142 ppm (setas azuis) estão relacionados aos carbonos insaturados dos blocos de polibutadieno, e estão de acordo com o que foi observado no trabalho de Canto *et al*⁸⁵ para homopolímeros de polibutadieno. O espectro de RMN ^{13}C para o SBS pode ser visto na Figura 4.10 abaixo.

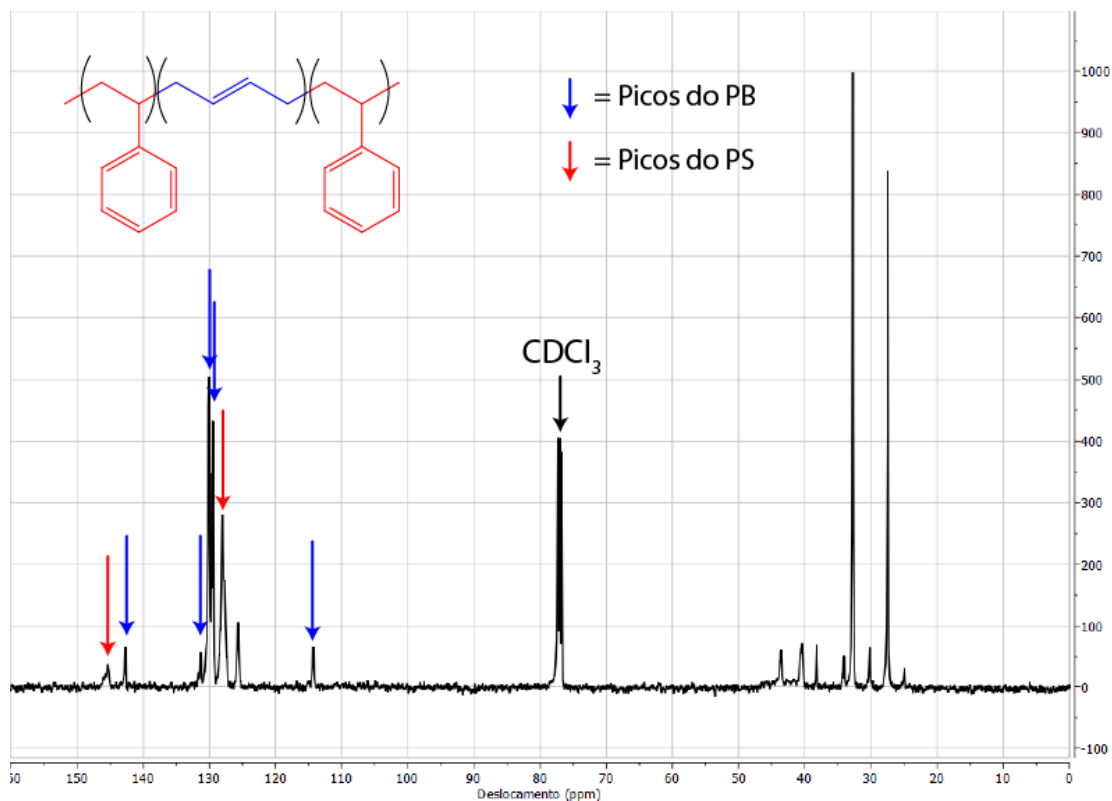


Figura 4.10. Espectro de RMN ^{13}C para o copolímero de SBS.

Qualquer modificação que venha a ocorrer sobre o SBS em decorrência da reação de sulfonação deve acarretar em um deslocamento de certos picos nestes espectros. Tendo em vista que a sulfonação incorre na inserção de um grupo sulfônico na posição *para* do anel aromático, a mudança esperada para o espectro de ^1H seria o surgimento de um pico levemente mais deslocado à esquerda do pico em 7,1 ppm, na região dos hidrogênios aromáticos. Isso se deve ao fato do grupo sulfônico ser um grupo retirador de elétrons, que acaba desblindando os hidrogênios das posições *meta* adjacentes. Por essa mesma razão, espera-se também esse tipo de mudança no espectro de ^{13}C , com o surgimento de um pico à esquerda do pico localizado em 145 ppm devido a desblindagem do carbono ligado ao grupo sulfônico. No entanto, a identificação da sulfonação no espectro de ^1H foi dificultada pela superposição do pico do solvente sobre o pico de interesse. É possível ver um pequeno ombro se formando próximo ao pico do CDCl_3 , como exposto na Figura 4.11, mas devido à baixa intensidade deste pico, a sua identificação se torna difícil. Como

estamos lidando com um material polimérico, é possível que esta baixa intensidade esteja relacionada a um baixo grau de sulfonação, onde a quantidade de hidrogênios cujo pico foi deslocado é muito baixa frente aos hidrogênios aromáticos não modificados da cadeia polimérica.

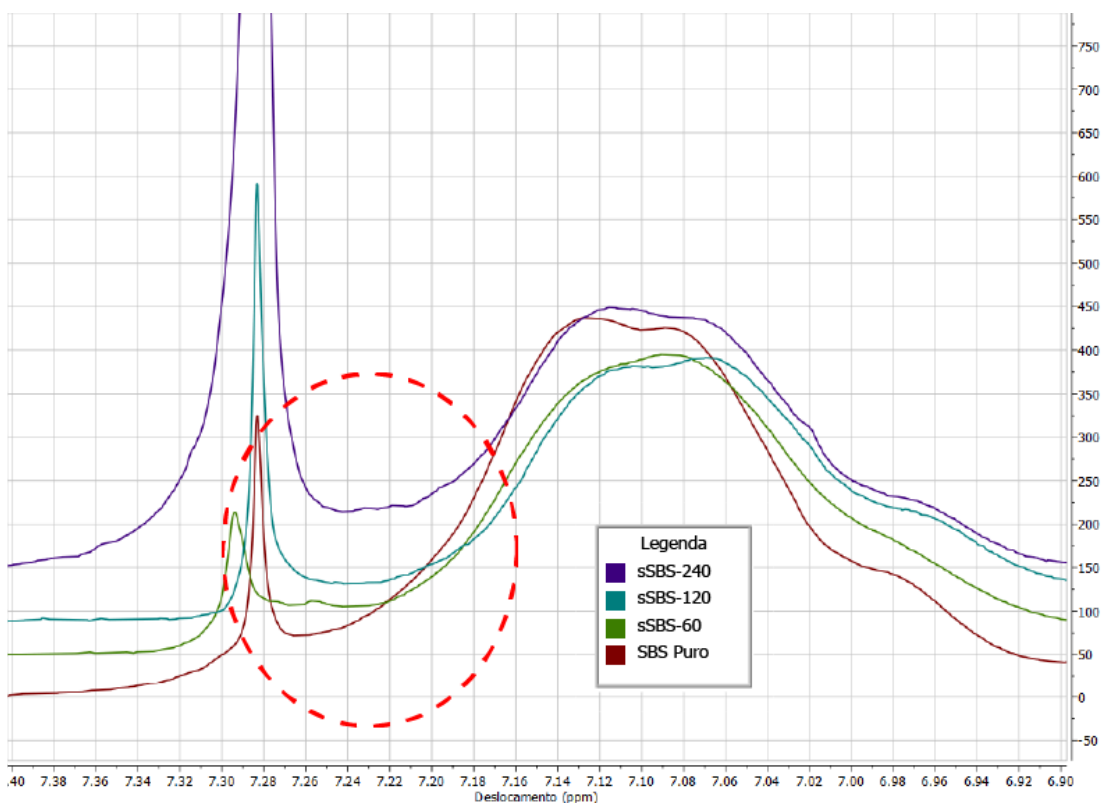


Figura 4.11. Região ampliada dos sinais relacionados aos hidrogênios aromáticos com destaque para o surgimento de um pequeno ombro.

Alguns outros solventes foram testados para a solubilização do SBS sulfonado, como DMSO e DMF, os quais são solventes cuja versão deuterada estaria disponível para uso, porém nenhum destes foi capaz de solubilizá-lo, sendo necessário manter o uso do clorofórmio deuterado. Ainda com relação aos espectros de ^1H , vê-se uma mudança no perfil do multipletto na região de 1,5 ppm, indicando uma alteração na vizinhança destes carbonos da cadeia principal, algo que só seria possível caso a sulfonação ocorresse sobre a dupla ligação dos blocos de polibutadieno. Isso corrobora as interpretações feitas

sobre os espectros de FTIR, de que a sulfonação não ocorreu somente sobre os anéis aromáticos do poliestireno, mas também sobre o polibutadieno.

Ao comparar os espectros de ^{13}C , não foi possível identificar o surgimento do pico deslocado próximo aos picos referentes ao anel aromático do poliestireno, conforme esperado, algo que pode ser atribuído à menor sensibilidade desta técnica quando comparada ao próprio RMN de ^1H . No entanto, vale destacar o surgimento de um pequeno pico que está sobreposto ao do solvente, na marca de 77,22 ppm, como visto na Figura 4.12. Tendo em vista que ele está numa região muito afastada do que seria considerado um deslocamento de um carbono aromático, podemos supor que este pico esteja relacionado à sulfonação de um carbono presente na cadeia de polibutadieno, novamente reforçando as interpretações feitas anteriormente.

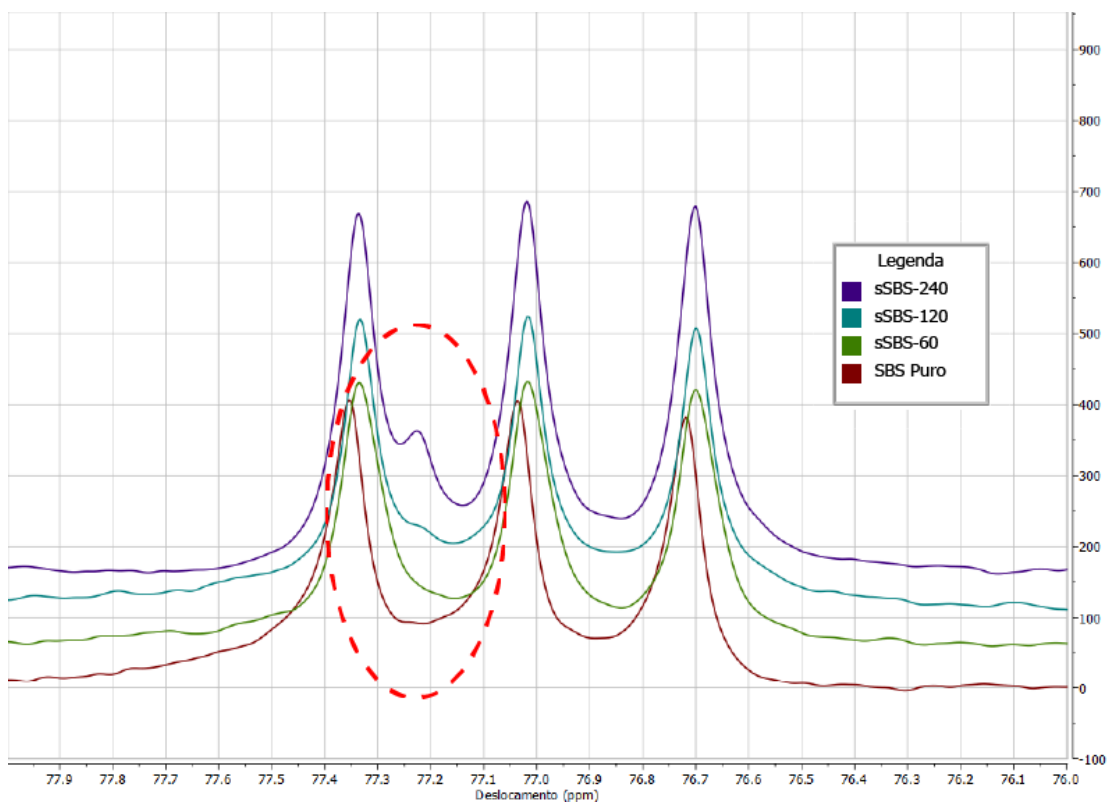


Figura 4.12. Região ampliada sobre o pico do solvente (CDCl_3) no RMN ^{13}C , onde se vê o surgimento de um novo pico.

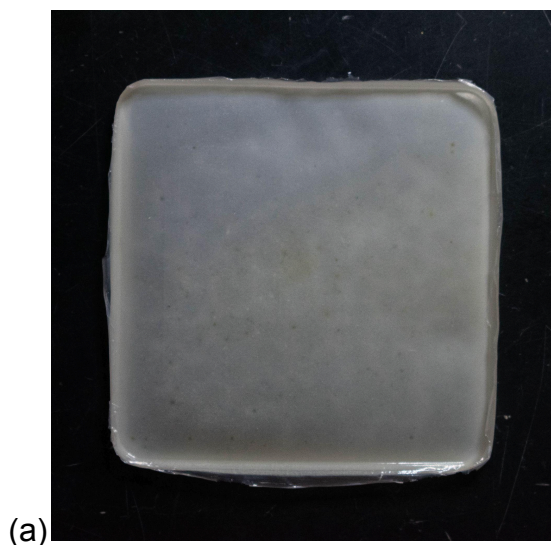
4.4 Titulação

Pequenas alíquotas retiradas da reação de sulfonação, em tempos definidos de 30, 60, 120 e 240 minutos, foram diluídas em THF e à elas adicionadas 3 gotas do indicador fenolftaleína. A solução se comportava de maneira errática durante a titulação, onde a adição de uma pequena quantidade de titulante já levava a mudança de cor para um rosa intenso. Se deixada sob agitação por alguns minutos, a solução logo retornava ao transparente. Isso gera muita dúvida quanto ao ponto de viragem da titulação, sendo difícil identificá-lo. Aqui vale considerar o comportamento do polímero em solução, onde a sua conformação mais estável é novelada. Por essa razão, alguns grupos sulfônicos presentes na cadeia polimérica estarão expostos ao solvente enquanto outros estarão oclusos no interior do novelo. Conforme o titulante se encontra com as moléculas de polímero em solução, estes grupos expostos são os primeiros a serem neutralizados, enquanto os grupos mais internos se mantêm, sendo mais difíceis de serem alcançados. Não à toa, quanto mais titulante é adicionado, mais tempo de agitação também é necessário para total interação do titulante com o polímero.

Junto disso, grandes quantidades de titulante foram consumidas ao longo da titulação, quantidades essas que superaram o limite teórico calculado previamente ao ensaio, dando a entender que pode ter havido erro na sua execução. Um destes erros pode estar atrelado à padronização do titulante. Dadas estas condições, não foi possível chegar em uma conclusão quanto ao grau de sulfonação por meio desta metodologia de titulação. A definição de um ponto de virada a partir da mudança de coloração se torna impraticável, e se faz necessário o acompanhamento de parâmetros mais estáveis, como o pH da solução ou o potencial elétrico do polímero em solução. Considerando estes fatores, propomos que o acompanhamento do pH da solução por meio de um pHmetro ou potenciômetro seria o ideal para encontrarmos o ponto de virada desta titulação.

4.5 Incorporação da Nanocelulose

Com os filmes puros prontos, buscamos avaliar a capacidade de incorporação da nanocelulose das diferentes amostras, a começar pela amostra de sSBS-60. A maior dificuldade durante esta etapa foi encontrar um solvente capaz de solubilizar o polímero ao mesmo tempo que fosse capaz de dispersar a nanocelulose. Uma das alternativas seria o uso de DMSO, porém em testes de solubilidade feitos anteriormente para estabelecer um solvente para as análises de RMN vimos que o DMSO não era capaz de solubilizar as amostras. Dessa forma, optamos por utilizar o THF como solvente, visto que o mesmo é capaz de dispersar a nanocelulose, bem como solubilizar o copolímero sulfonado. Dentre as três cargas de nanocelulose estabelecidas, a amostra de sSBS-60 se mostrou capaz de incorporar somente 1% em peso de nanocelulose, sendo obtido um filme homogêneo sem regiões com aglomerados de carga. A partir de 3% de carga, o filme passava a apresentar algumas regiões mais esbranquiçadas, com acúmulo da nanocarga na sua superfície. Isso fica mais evidente ao observarmos as superfícies dos filmes, nas Figuras 4.13 e 4.14.



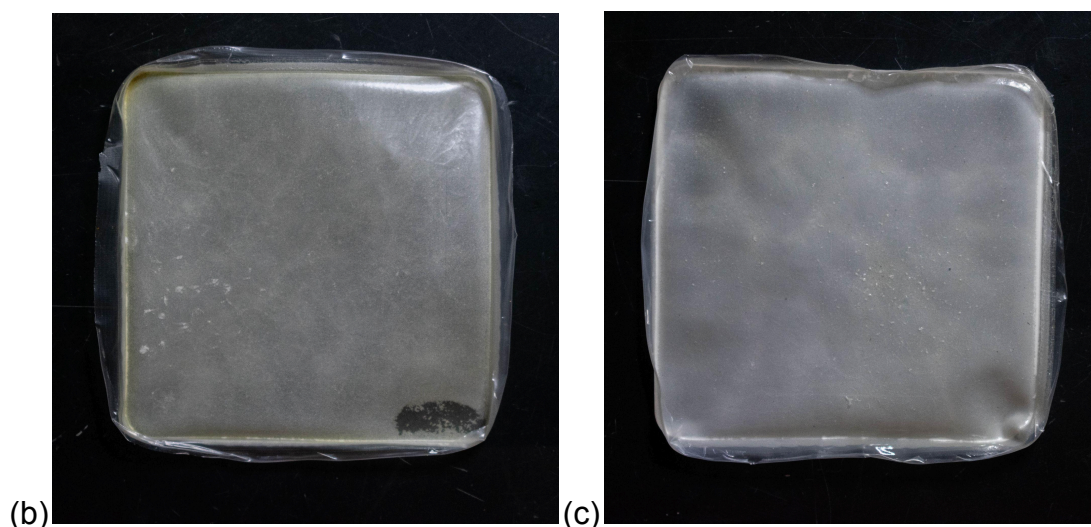


Figura 4.13. Filmes de sSBS60 com (a) 1% de CNC; (b) 3% de CNC; e (c) 5% de CNC.

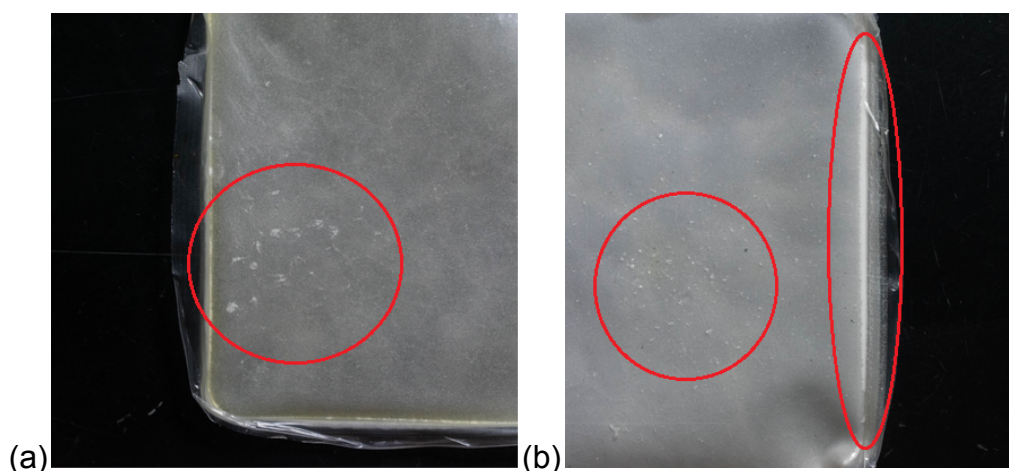


Figura 4.14. Imagem ampliada das regiões com acúmulo da carga de CNC nos filmes contendo (a) 3% de CNC e (b) 5% de CNC.

Conforme o tempo de reação aumenta, a capacidade de incorporação da nanocarga também aumentava. Isto fica mais claro quando observamos os resultados para os filmes de sSBS-120 contendo 1% e 3% de nanocelulose. Visto que a amostra anterior é capaz de incorporar até 1%, este resultado já era esperado para a amostra de sSBS-120, mas a partir desta também foi possível obter um filme homogêneo contendo 3% em peso de nanocelulose. Isto se deve à maior concentração de grupos sulfônicos no material, que auxiliam na incorporação da mesma por proporcionarem um ambiente onde

mais ligações de hidrogênio entre a nanocelulose e a fase estirênica contendo os grupos possam se formar. Apesar disso, 5% em peso de nanocelulose já se mostrou ser uma quantidade muito elevada, havendo novamente a formação de regiões com aglomerado de nanocarga, como pode ser visto nas Figuras 4.15 e 4.16.

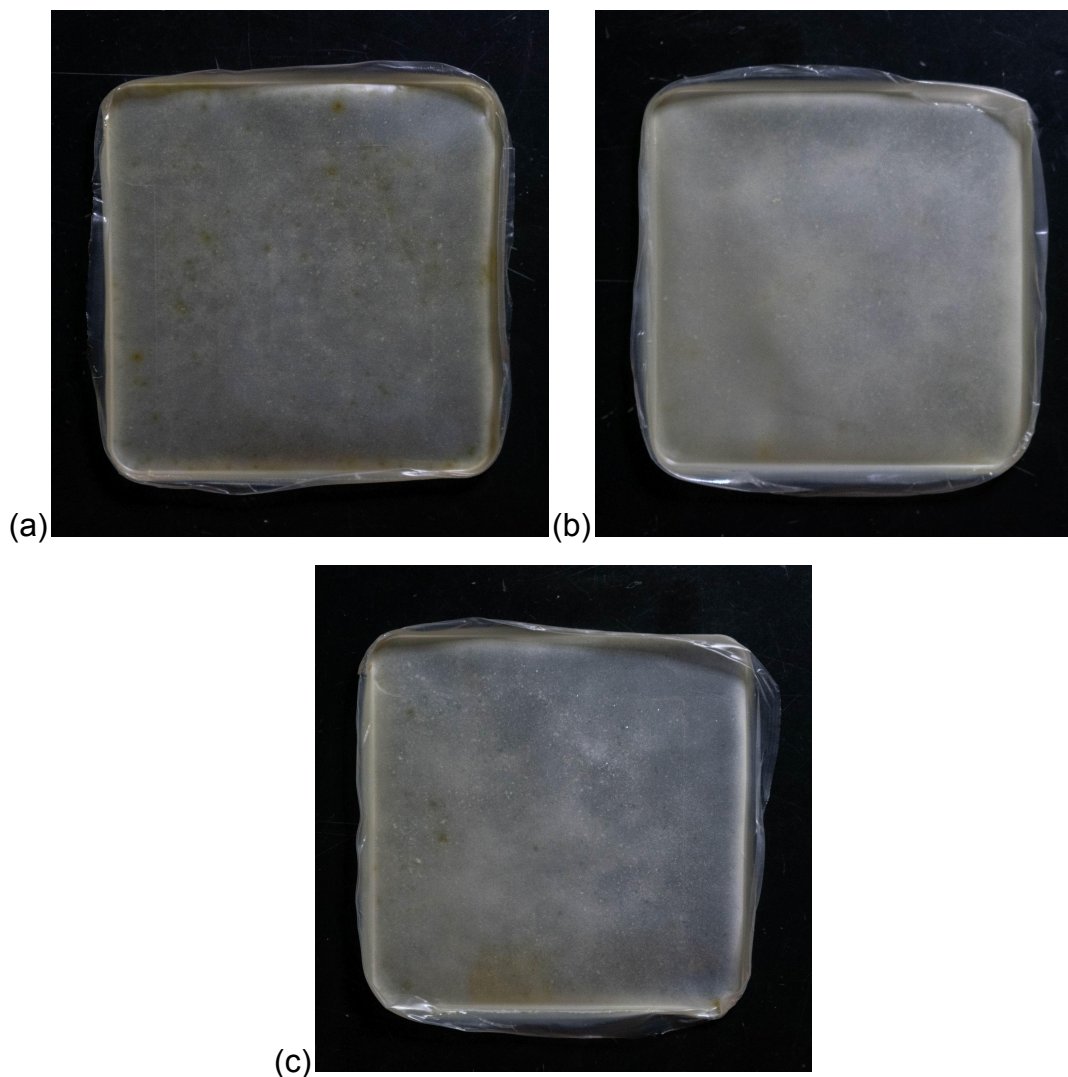


Figura 4.15. Filmes de sSBS120 com (a) 1% de CNC; (b) 3% de CNC; e (c) 5% de CNC.



Figura 4.16. Imagem ampliada das regiões com acúmulo da carga de CNC no filme de sSBS120 contendo 5% de CNC.

Por fim, testamos a incorporação da nanocelulose na amostra de sSBS-240, que, por ter passado mais tempo em reação, assumimos ter a maior concentração de grupos sulfônicos inseridos na cadeia polimérica. Novamente, dado os resultados anteriores, era de se esperar que esta amostra seria capaz de incorporar tanto 1% quanto 3% em peso de carga, sendo a quantidade de 5% em peso o verdadeiro teste para esta amostra. Dentre todos os filmes produzidos, os que foram obtidos para esta amostra se mostraram os mais homogêneos, não havendo acúmulos de nanocelulose na sua superfície. Estes resultados estão de acordo com a suposição de que mais grupos sulfônicos presentes na estrutura levariam a uma melhor assimilação da nanocarga na mesma. Os filmes obtidos para a amostra de sSBS-240 podem ser vistos na Figura 4.17 abaixo.

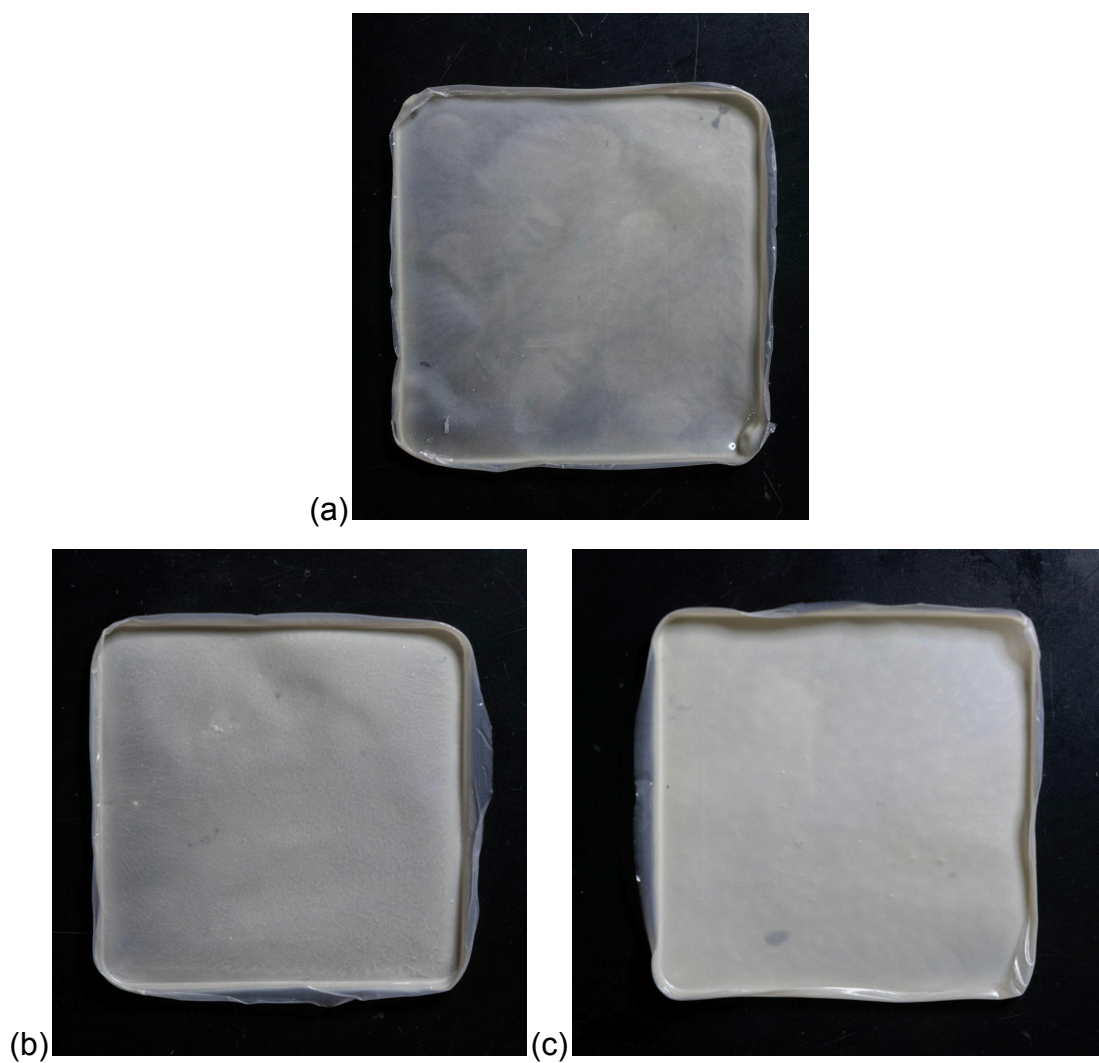


Figura 4.17. Filmes de sSBS240 com (a) 1% de CNC; (b) 3% de CNC; e (c) 5% de CNC.

4.6 Absorção de água

A absorção de água pelos materiais ocorreu de maneira lenta, levando cerca de uma semana para a estabilização do peso das amostras, sendo que algumas levaram mais tempo até atingirem um equilíbrio do que outras. Os valores obtidos para a absorção de água, com relação ao peso seco das amostras, obtidos via testes de absorção, estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Valores médios de absorção de água para as amostras de SBS sulfonado e as suas respectivas incorporações de nanocelulose.

Amostra	sSBS60	sSBS60 1%	sSBS60 3%	sSBS60 5%
Média de Absorção (%)	86,13 ± 6,49	75,16 ± 3,79	19,5 ± 1,3	49,0 ± 0,85
Amostra	sSBS120	sSBS120 1%	sSBS120 3%	sSBS120 5%
Média de Absorção (%)	82,25 ± 0,97	44,67 ± 1,13	54,27 ± 0,79	96,56 ± 1,44
Amostra	sSBS240	sSBS240 1%	sSBS240 3%	sSBS240 5%
Média de Absorção (%)	160,66 ± 4,7	183,67 ± 3,31	96,74 ± 1,84	190,16 ± 2,89

A primeira grande diferença que pode ser vista é a diminuição da capacidade de absorção das amostras de sSBS60 e sSBS120 a partir da adição da carga de nanocelulose. Isso pode ser resultado da acomodação da nanocarga nas regiões polares do material, no caso os domínios sulfônicos. O volume que antes estava disponível para ser preenchido com água agora está ocupado pela nanocelulose. Uma outra possibilidade é a de que a presença da nanocelulose interfere na formação da estrutura de equilíbrio do material, levando a formação de um filme sem ordenação de domínios e com menor capacidade de absorção. Ainda assim, os níveis de absorção visto são muito maiores que os do material de partida, que é menor do que 0,5% de seu peso.⁶⁶ Este aumento na absorção de água é crucial para o funcionamento do

compósito, visto que a presença de água no interior do material é o que permite a difusão dos íons, bem como o fenômeno de inchaço e contração das suas superfícies que leva ao movimento do IPMC. Os valores ainda menores vistos para o sSBS60 3% e 5% podem estar relacionados à má incorporação destas quantidades de nanocarga no material e as regiões de aglomerados da mesma vistas na superfície do filme. As amostras de sSBS120 seguem um comportamento parecido, sendo observada a mesma diminuição a partir da adição de nanocelulose, mas um crescimento à medida que a quantidade dela aumenta. Levando em consideração que apenas o filme de 5% de celulose havia demonstrado sinais de problemas na incorporação da carga, podemos considerar o cenário onde o valor de absorção obtido está relacionado à uma presença maior de celulose no pedaço de filme utilizado para esta amostra.

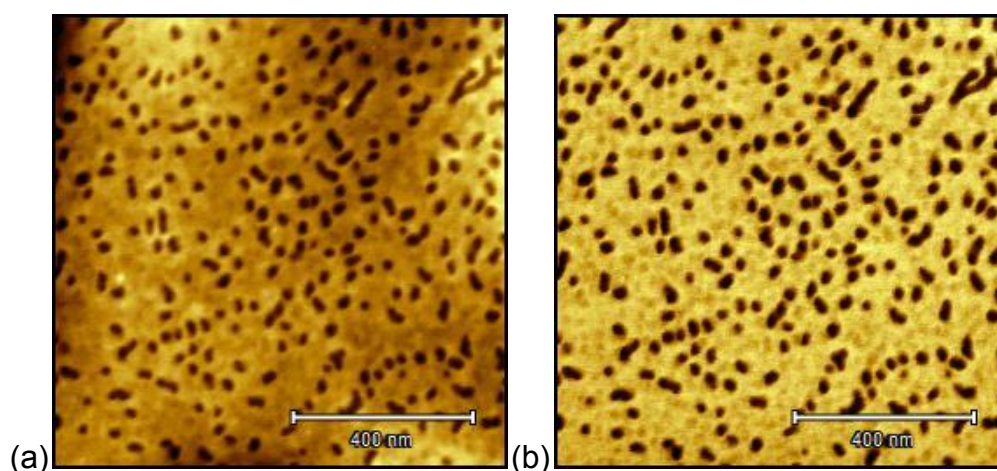
A partir das amostras de sSBS240 podemos ver um aumento brusco entre a quantidade de água absorvida pelo material. Diferente das outras amostras, a inserção de carga não reduz a quantidade de água absorvida, pelo contrário, a aumenta e este aumento parece ser proporcional à quantidade de carga. Lembrando que esta foi a amostra que melhor conseguiu incorporar a nanocarga, sendo possível adicionar até 5% de CNC sem haver a sua precipitação. Levando em consideração a morfologia dos filmes puros, que será discutida em maiores detalhes no item a seguir, a estrutura do filme de sSBS240 pode ser mais favorável para a absorção. Por não estar restrita a uma morfologia organizada, a estrutura interna pode expandir sem muitas restrições e acomodar uma maior quantidade de água. Algo estranho ocorre com a amostra de sSBS240 3%, havendo uma diminuição considerável na absorção de água. Isso pode estar relacionado ao preparo da amostra, já que, devido à pouca quantidade de material obtido pela sulfonação, este filme teve de ser produzido com menos massa. A cor mais esbranquiçada dos filmes também pode estar escondendo regiões com carga aglomerada, dessa forma podemos suspeitar da incorporação de nanocelulose no filme de sSBS240 3%.

Além disso, os filmes exibiram uma mudança de cor quando hidratados, tornando-se mais esbranquiçados, enquanto que, quando secos, apresentaram uma cor mais amarelada e escura. Até mesmo filmes de algumas amostras

reticuladas, estes feitos por meio de prensa hidráulica, exibiam essa mudança de cor entre suas formas seca e hidratada.

4.7 Caracterização por AFM

Um dos objetivos do trabalho é justamente identificar como a sulfonação é capaz de modificar a morfologia do nosso material de partida, de modo a promover a formação de uma estrutura que possibilite o fluxo de íons no seu meio. Tendo como referência a morfologia observado para o Nafion, que possui uma rede de canais internos por onde os íons se propagam, busca-se formar uma rede de canais pela interação dos domínios estirênicos. A morfologia observada no material de partida (Figura 4.18), um copolímero de SBS contendo 40% de estireno, apresenta domínios de poliestireno bem espaçados e definidos numa matriz de polibutadieno, porém sem muita organização, podendo ser interpretada como sendo próxima à do tipo cilíndrica. O tamanho destes domínios de poliestireno está entre 30 e 40 nm, havendo também a coalescência entre alguns deles, mas isto pode ser devido a interferências na formação da morfologia de equilíbrio durante a produção do filme, uma vez que a taxa de evaporação podia estar muito elevada, se distanciando de algumas micrografias já observadas na literatura.⁹² Conforme os blocos de poliestireno são modificados pela inserção de grupos sulfônicos, é esperado que o surgimento de interações do tipo eletrostática entre eles faça aumentar o contato entre os domínios, favorecendo a formação de conexões entre os domínios.



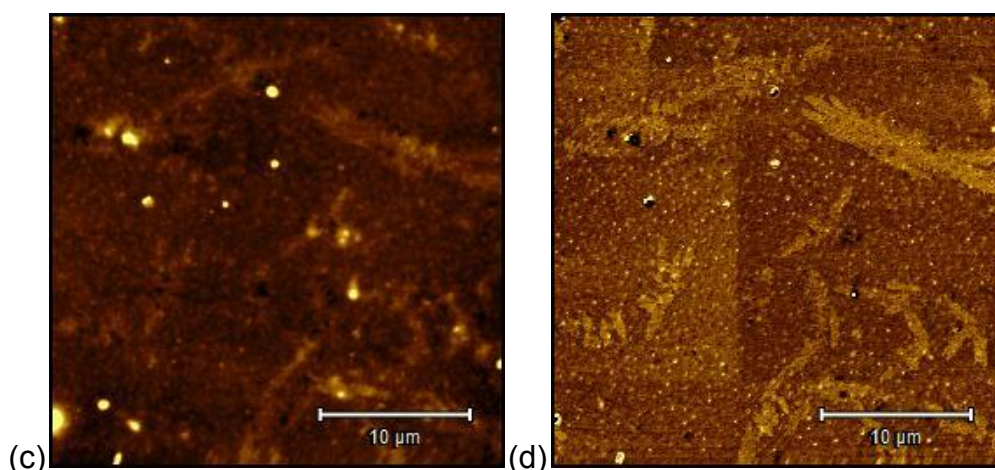
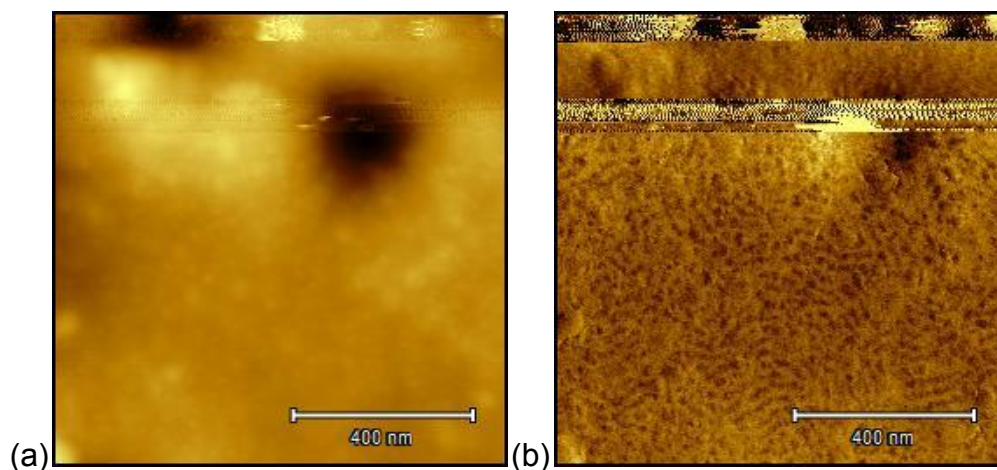


Figura 4.18. Micrografias da superfície do filme de SBS puro. (a) Altura 1x1 μm ; (b) Fase 1x1 μm ; (c) Altura 30x30 μm ; (d) Fase 30x30 μm .

De fato, já nas primeiras micrografias da superfície do filme de sSBS60 foi possível observar a coalescência dos domínios estirênicos (Figura 4.19). Houve uma diminuição tanto no tamanho, onde agora o tamanho varia entre 15 e 25 nm, quanto no espaçamento entre os domínios, que agora se encontram muito mais próximos uns dos outros.



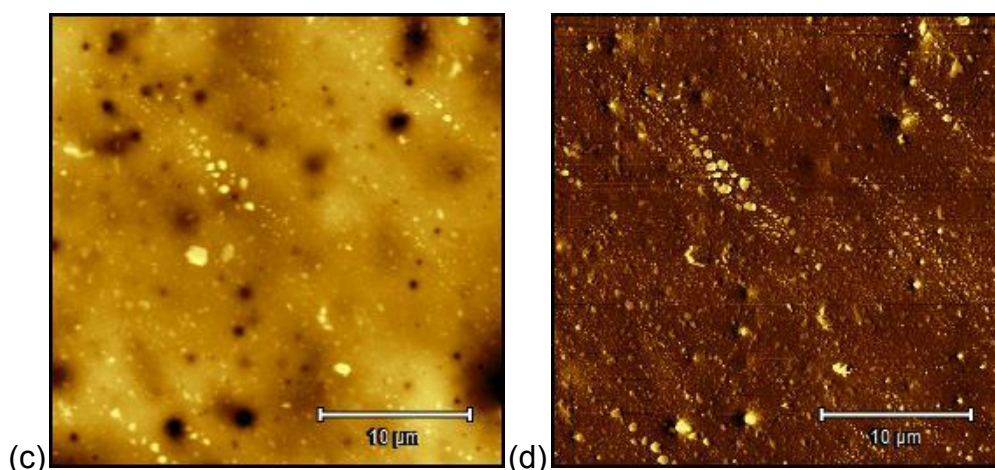
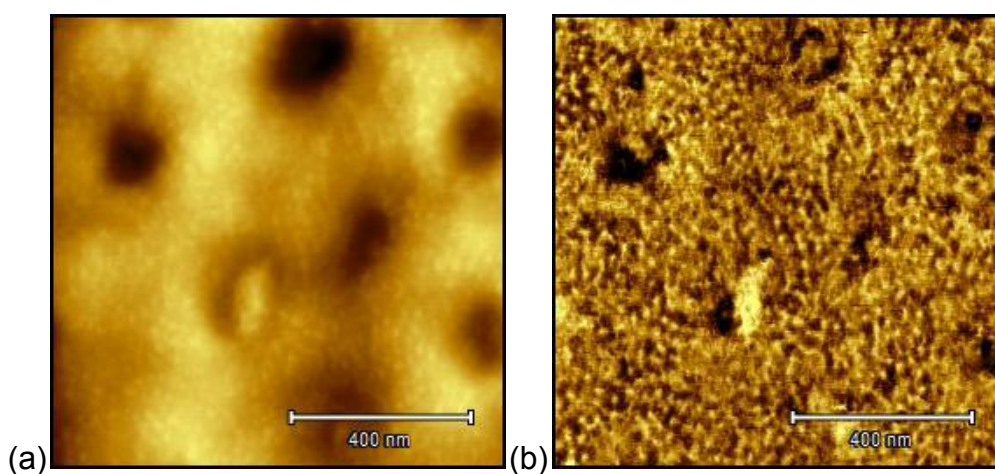


Figura 4.19. Micrografias da superfície do filme de sSBS60. (a) Altura 1x1 µm; (b) Fase 1x1 µm; (c) Altura 30x30 µm; (d) Fase 30x30 µm.

Com mais tempo reagindo, e conseqüentemente mais grupos sulfônicos inseridos, essa coalescência é mais intensa. Isso pode ser visto nas micrografias da superfície do filme de sSBS120 na Figura 4.20. Entre o filme anterior e este, não aparenta haver uma mudança significativa no tamanho dos domínios, mantendo-se a faixa entre 15 a 25 nm, porém a conexão entre eles aumentou, formando o que parece ser uma rede entre os domínios estirênicos, da mesma forma como a própria matriz de butadieno se emaranha no meio deles.



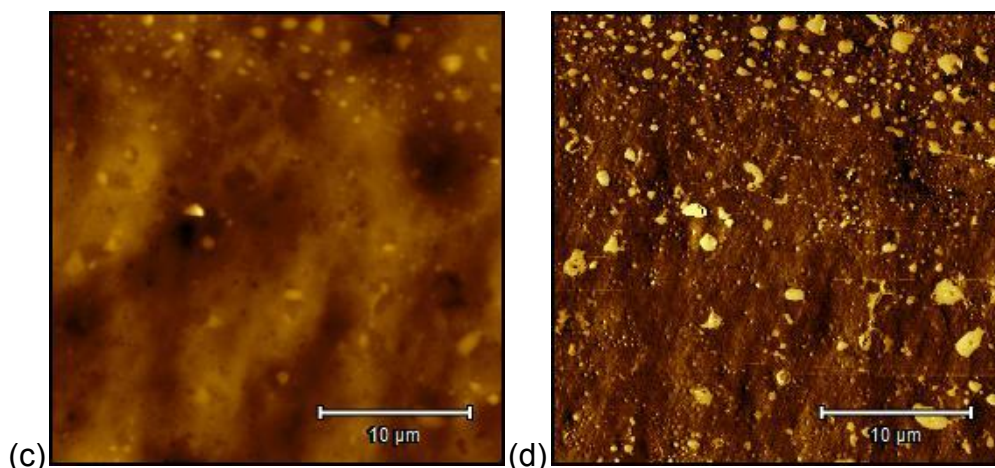


Figura 4.20. Micrografias da superfície do filme de sBS120. (a) Altura 1x1 μm ; (b) Fase 1x1 μm ; (c) Altura 30x30 μm ; (d) Fase 30x30 μm .

A partir de 4 horas de reação, a morfologia se altera completamente. A estrutura organizada vista para as três outras amostras desaparece, dando espaço para algo sem organização, como pode ser observado na Figura 4.21. Algumas regiões ainda demonstram ter domínios estirênicos conectados, mas estes agora estão mais difusos na matriz, não havendo uma estrutura de longo alcance bem definida. O tamanho dos domínios também apresenta uma aleatoriedade, onde antes havia uma homogeneidade entre eles, aqui temos regiões maiores e menores, com um intervalo de tamanho muito superior ao visto nas outras amostras. Há também uma diferença entre as imagens de fase de 30x30 μm . Nesta é possível ver regiões com uma maior quantidade de butadieno e outras com maior quantidade de estireno, havendo uma mescla entre ambos ao longo de toda a superfície e dando essa aparência mais ruidosa à micrografia. Considerando a estrutura mais desorganizada dessa amostra vista na imagem ampliada, a imagem de fase de 30x30 μm é condizente. Podemos desconsiderar que este “ruído” é resultado de interferência na análise quando olhamos para a micrografia de altura, feita de maneira simultânea à fase, que não apresenta problemas.

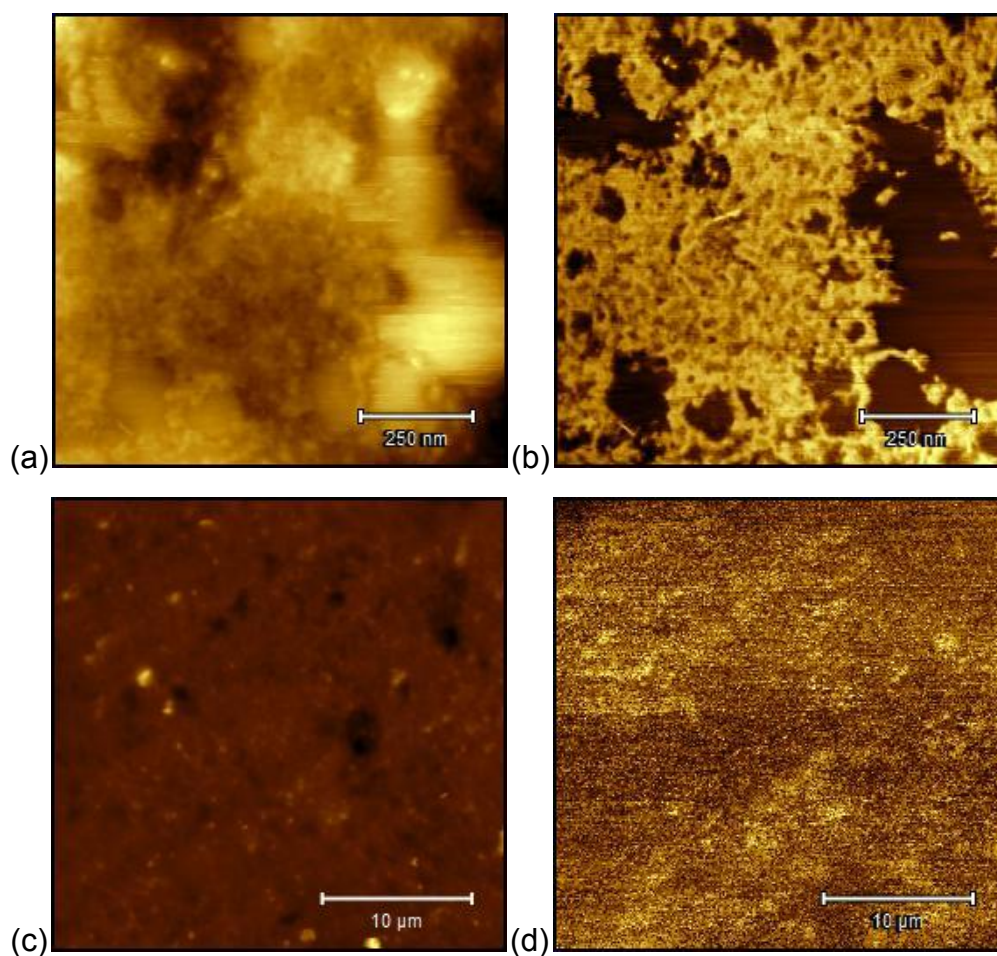


Figura 4.21. Micrografias da superfície do filme de sSBS240. (a) Altura 1x1 μm ; (b) Fase 1x1 μm ; (c) Altura 30x30 μm ; (d) Fase 30x30 μm .

Para observar melhor a estrutura interna do filme de sSBS240 foi feito o embutimento da amostra e sua posterior microtomia. Aqui podemos ver claramente como a morfologia perde totalmente a sua organização, vide a Figura 4.22, havendo regiões ricas em polibutadieno e outras em poliestireno. Ainda assim, apesar da desorganização, vê-se uma certa interpenetração entre as fases e a formação de alguns canais que conectam os domínios estirênicos. Vale ressaltar que a amostra embutida foi feita por meio de microtomia em temperatura ambiente, não sendo feita em criomicrotomo. Por mais afiada que seja a faca de vidro utilizada no processo, e por maior que tenha sido o cuidado com a amostra durante o mesmo, é possível que ocorram deformações plásticas no material ao longo dos cortes, fazendo surgir distorções na morfologia observada.

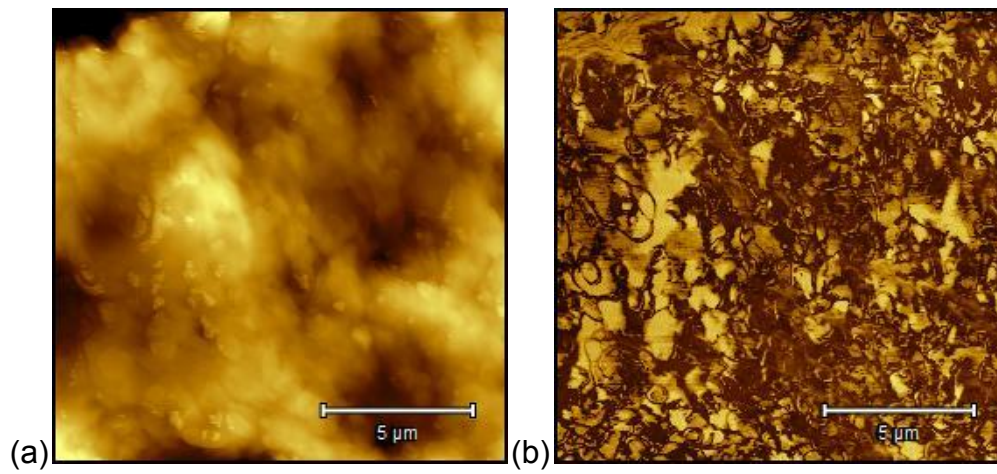


Figura 4.22. Micrografias da amostra embutida de sSBS240. (a) Altura 15x15 μm ; (b) Fase 15x15 μm .

4.8 Caracterização por DSC e DMA

O objetivo das análises de DSC foi identificar qualquer transição de fase dentro da faixa de temperatura que seria utilizada nos ensaios reológicos, entre 140°C e 220°C. Se houvesse, a mesma poderia ser também caracterizada através de um ensaio reológico em regime oscilatório. No entanto, o que se observou para todas as amostras foram curvas padrão de DSC. Ao longo da primeira corrida (Figura 4.23), o comportamento da curva pode estar associado à relaxação de tensões do material, que parece aumentar com o grau de sulfonação da amostra. Após passar por toda a faixa de temperatura da análise, a segunda corrida se inicia sem apresentar qualquer comportamento fora do padrão, algo que ocorre em todas as amostras (Figura 4.24). Por não haver qualquer transição nesta faixa de temperatura, não houve justificativa para realizar os ensaios reológicos. Nos ensaios de DMA, as amostras não suportaram as condições de análise, havendo rompimento das tiras de todas as amostras. Tendo em vista que isso ocorreu até mesmo com o material de partida, procuramos encontrar análises de DMA de materiais similares aos nossos em algumas bases de dados^{93,94}, e consideramos que a causa para a falha da análise deve estar associada ao preparo dos filmes, em especial à sua espessura. No caso, nossas amostras foram preparadas com as análises de AFM e a preparação dos IPMCs em mente, sendo necessário que fossem filmes finos. Mesmo um filme fino feito por *spin casting*, como no trabalho de Ghioca *et al*⁹³, possuía cerca de 0,5 mm de espessura, enquanto nossas amostras tinham algo em torno de 0,2 mm. Um filme mais grosso seria ideal para a realização deste ensaio, porém não havia material suficiente para fazê-lo.

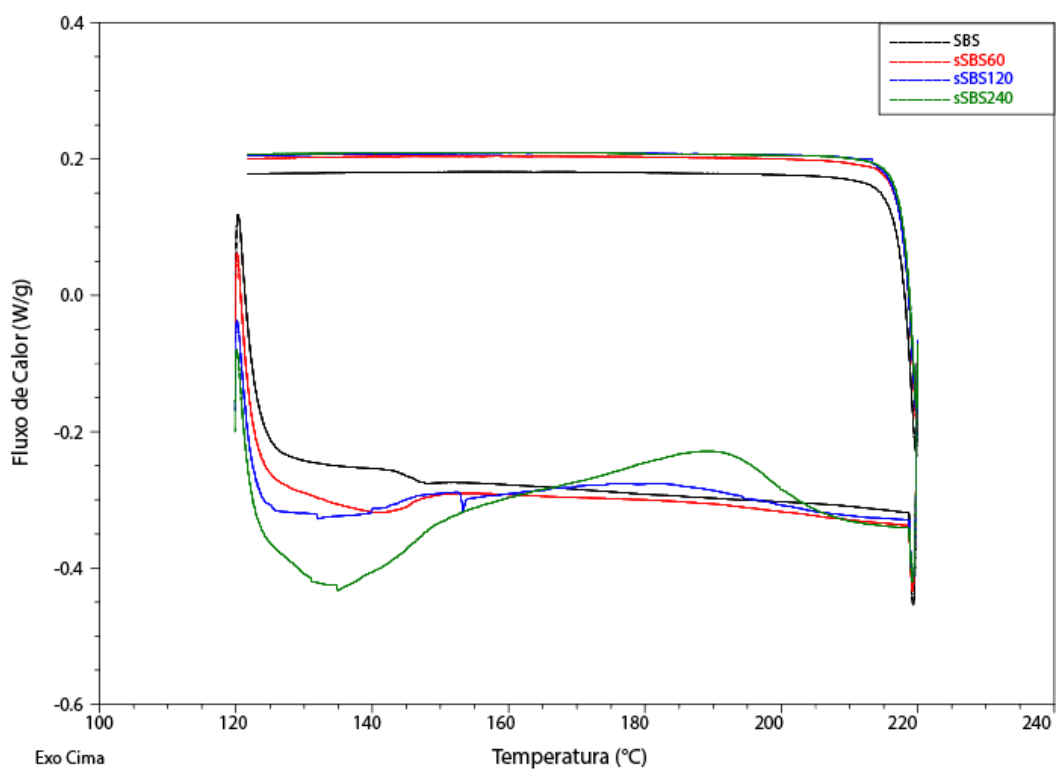


Figura 4.23. Primeira corrida da análise de DSC.

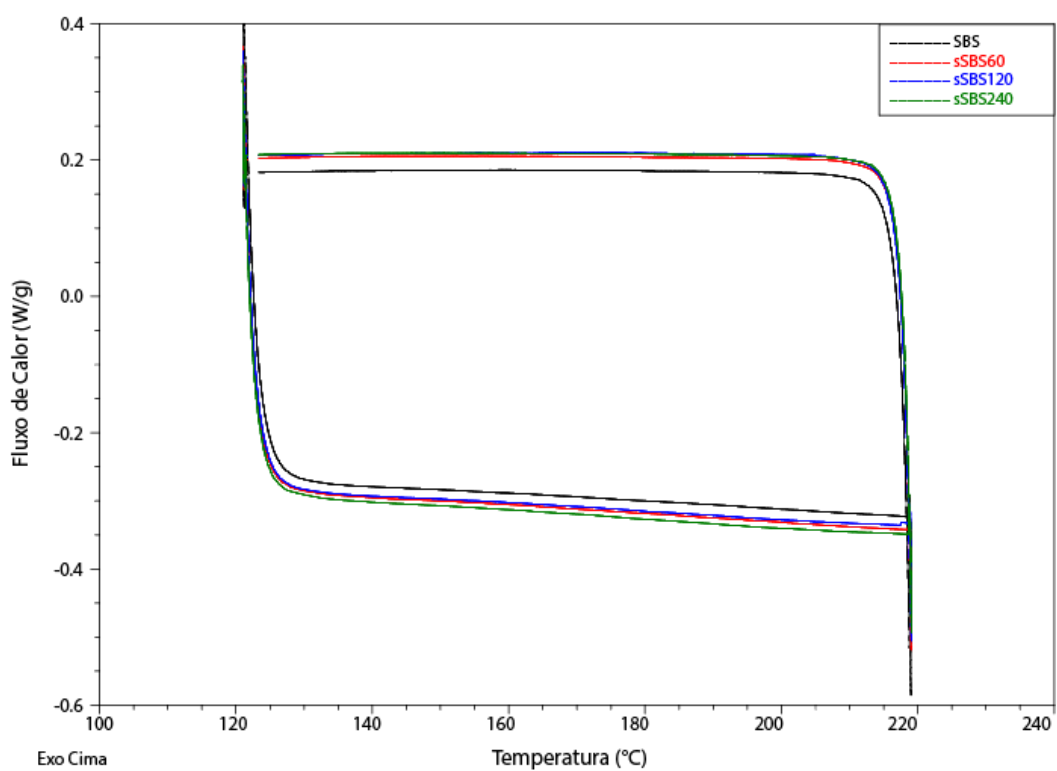


Figura 4.24. Segunda corrida da análise de DSC.

4.9 Deposição dos Eletrodos Metálicos

Os procedimentos para deposição dos eletrodos se iniciaram com a amostra de sSBS240. Por ser a amostra mais sulfonada e por demonstrar a maior absorção de água, esperava-se que esta incorporaria os íons de Pt^{2+} com facilidade. Apesar disso, durante a redução do metal, não houve a formação de uma camada metálica coesa. Ao invés disso, a membrana adquiriu uma coloração acinzentada (Figura 4.25) e não apresentou condutividade na sua superfície, levando a entender que os íons que foram reduzidos estavam presentes na parte interna do material. Isto pode ser em razão da sulfonação do bloco de polibutadieno, levando os grupos sulfônicos a estarem presentes também na matriz do material e não somente nos domínios estirênicos. Dessa forma, os íons Pt^{2+} não se limitam a serem reduzidos apenas na superfície do filme, como também no seu interior, levando a coloração acinzentada observada, bem como a falta de condução nas suas superfícies. As deposições subsequentes, das amostras de sSBS120 e sSBS60, demonstraram um melhor comportamento, algo que deve estar relacionado à morfologia mais organizada dessas amostras. É possível ver que nelas há uma quantidade maior de platina sendo depositada, porém ainda insuficiente para formar uma camada completa, seguindo a ordem de: sSBS60 > sSBS120 > sSBS240. Vale lembrar que o tamanho dos domínios estirênicos diminuiu conforme o tempo de reação aumenta, o que pode dificultar a difusão dos íons para a membrana. Uma tentativa foi feita de aumentar o tempo no qual a membrana permanecia imersa na solução de platina, ficando 7 dias em meio aos íons. Ainda assim, após a redução a membrana apresentava o mesmo aspecto da membrana que ficou imersa apenas 24h, não apresentando qualquer diferença.

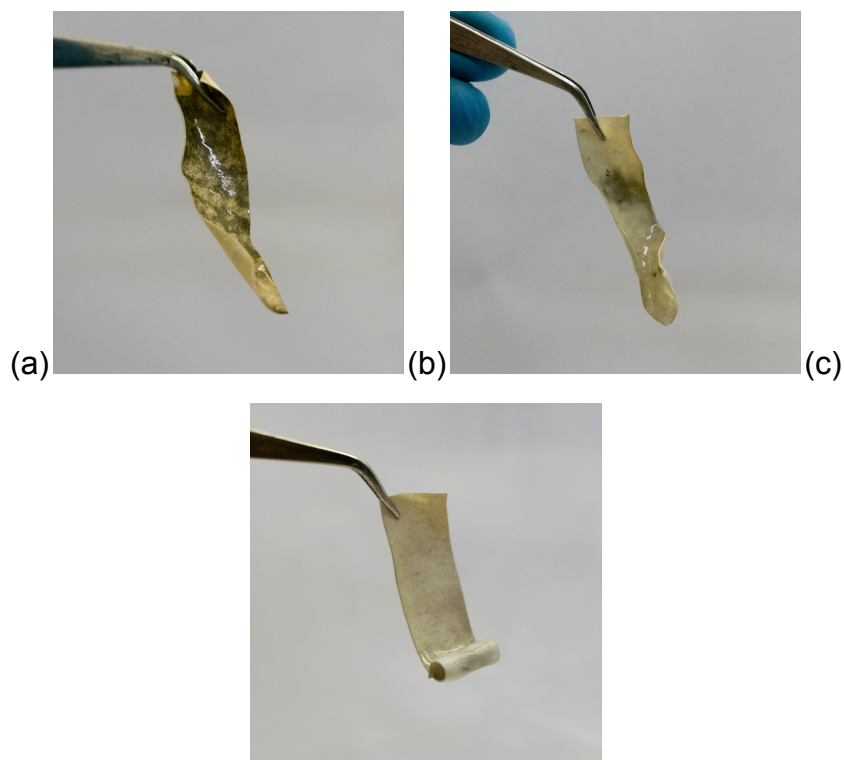


Figura 4.25. Membranas após a deposição de platina: (a) sSBS60-Pt; (b) sSBS120-Pt; (c) sSBS240-Pt.

Uma segunda deposição, desta vez com prata, foi feita sobre as membranas após a redução da platina (Figura 4.26). Isso porque a presença da platina auxilia na aderência da prata na superfície. Apesar da membrana de sSBS60 ter mostrado mais regiões escuras com presença da platina, ela foi a menos recoberta por prata após a deposição. É possível que a membrana já estivesse saturada após a incorporação de platina e não foi capaz de adsorver os íons de prata, ou até mesmo a quantidade de grupos sulfônicos na membrana não é suficiente para ter uma boa interação com eles. A membrana de sSBS120 apresentou um resultado similar, porém com algumas regiões mais acinzentadas onde a prata se depositou. Dessa forma, a maior quantidade de grupos iônicos deve ter auxiliado na adsorção, porém não foi suficiente. Vale lembrar que estas duas membranas possuem uma morfologia mais organizada e com domínios estreitos, estando mais conectada na membrana de sSBS120 do que na de sSBS60. Devemos considerar que isto tem um papel importante na incorporação de íons tão grandes como são os de

platina e prata. Quando observamos o resultado da membrana de sSBS240, vemos uma cobertura completa da membrana, a qual fica toda acinzentada, sem brilho metálico. Mesmo assim, ambas as suas superfícies apresentam condução, e principalmente uma condução de ponta a ponta na membrana. Esta amostra possui uma morfologia mais desorganizada, que, como visto anteriormente, é capaz de acomodar uma maior quantidade de água. Da mesma forma, podemos supor que esta membrana foi capaz de adsorver mais íons de prata que as outras, resultando na deposição mais completa da superfície que observamos.

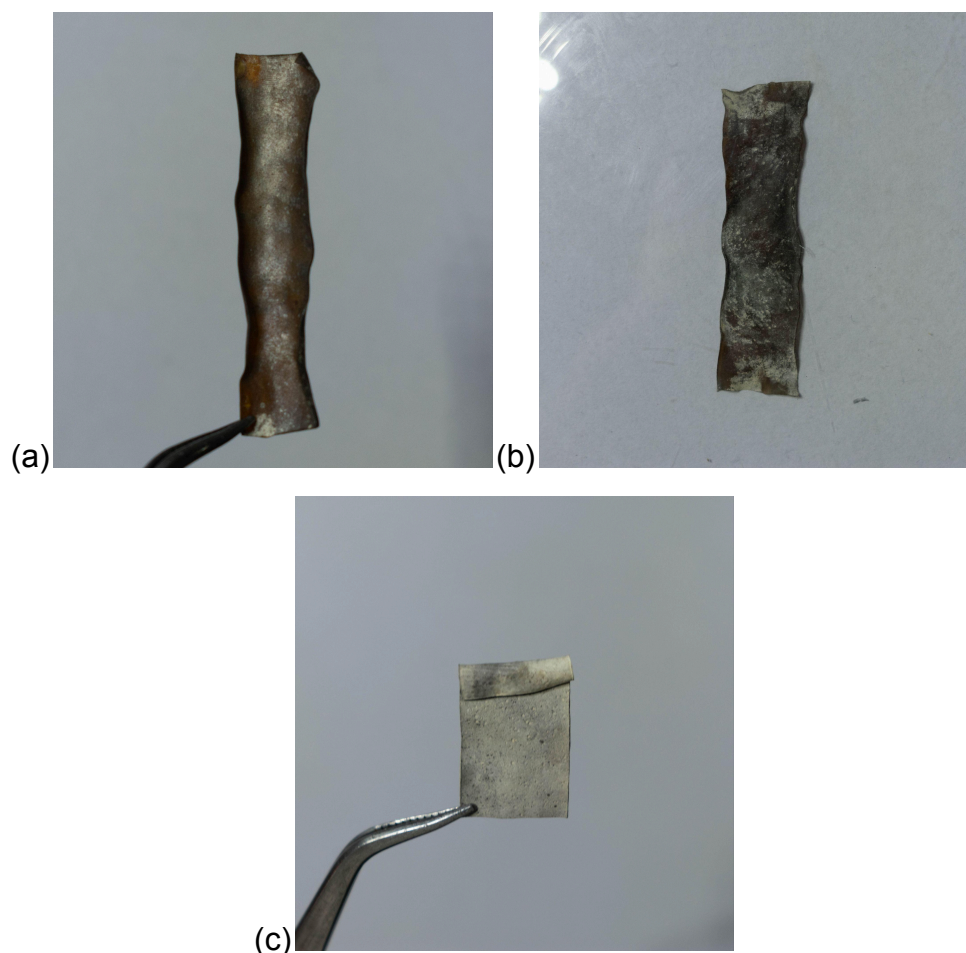


Figura 4.26. Membranas após a deposição de prata sobre a camada de platina: (a) sSBS60-Pt-Ag; (b) sSBS120-Pt-Ag; (c) sSBS240-Pt-Ag.

A incorporação de nanocelulose provoca uma mudança significativa no andamento da deposição, havendo a formação de uma camada metálica mais

preenchida e brilhante numa de suas superfícies. A presença dos nanocristais, que possuem diversos grupos hidroxila na sua superfície, aumenta a interação com os íons de platina e favorece a sua adsorção. Contudo, a metalização não ocorreu por toda a superfície, com algumas regiões não cobertas pela platina (Figura 4.27). Apenas as pequenas regiões com maior cobertura metálica demonstraram condução, não se estendendo por toda a membrana.

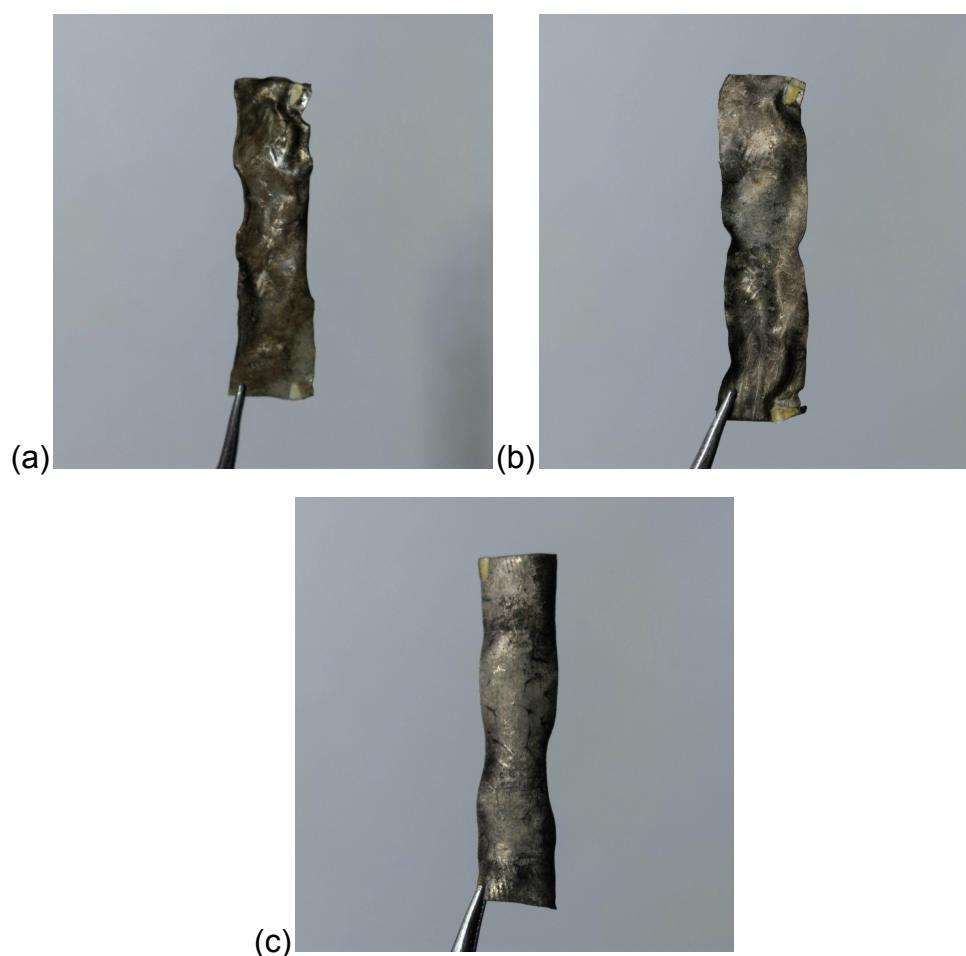


Figura 4.27. Superfície metalizada das membranas de sSBS240 com (a) 1% de CNC, (b) 3% de CNC e (c) 5% de CNC.

Por outro lado, uma de suas superfícies se torna completamente preta durante a redução (Figura 4.28), indicando uma alta adsorção de íons, porém é completamente fosca. Esta superfície, quando testada, não conduz, e isso pode ser por conta da redução dos íons dentro do material ao invés de na sua superfície.

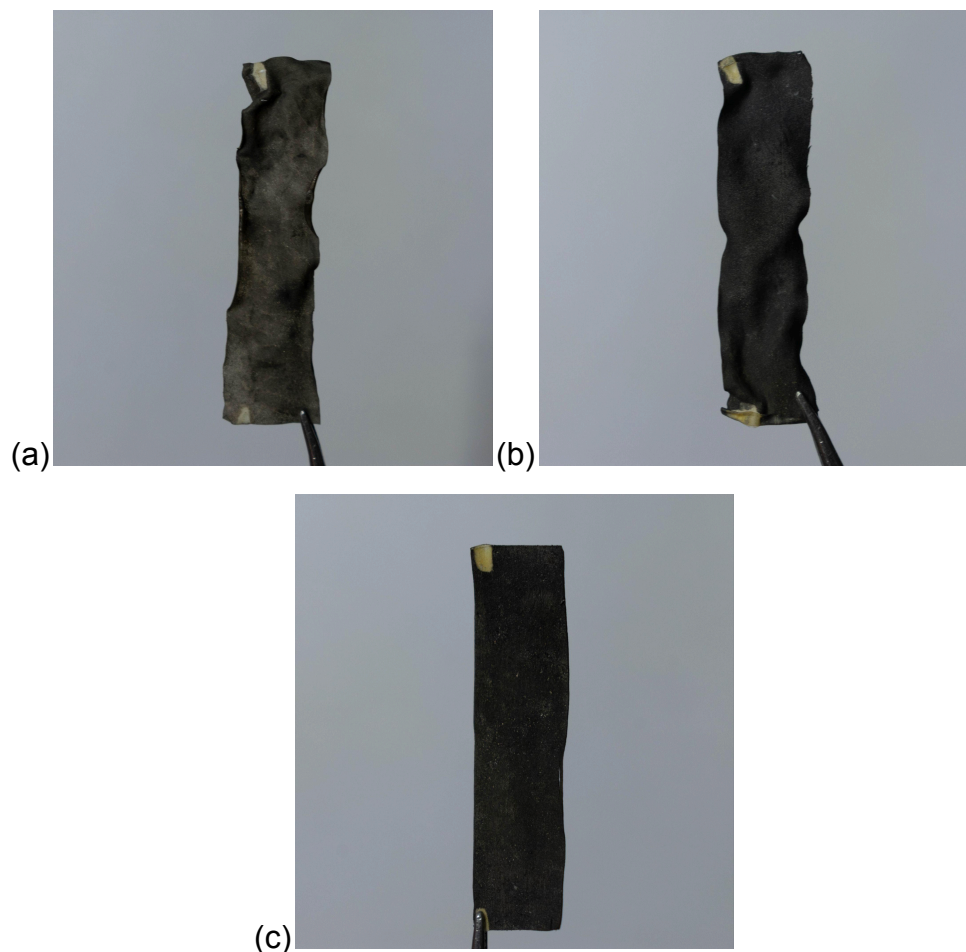


Figura 4.28. Superfície preta formada nas membranas de sSBS240 com (a) 1% de CNC, (b) 3% de CNC e (c) 5% de CNC.

Algo curioso é que este fenômeno ocorre na superfície que estava em contato com o substrato, no nosso caso uma placa petri de teflon, enquanto que a superfície exposta ao ar metaliza. Uma mudança no substrato pode alterar este resultado, mas é necessário fazer uma escolha criteriosa, uma vez que em substratos como vidro a membrana cola na superfície, dificultando a retirada e arriscando rasgar a amostra. Foi tentado lixar ambas as superfícies para expor o material e torná-las mais semelhantes. Desta vez ambas as superfícies estavam pretas, novamente sem apresentar condução (Figura 4.29). Podemos supor que a lixa, ao desgastar as superfícies, causa deformações plásticas na mesma, quebrando qualquer ordenação de longo alcance na região. Da mesma forma, a parte da membrana que estava em

contato com o substrato de teflon pode não ter se auto-organizado completamente, levando à formação dessa camada preta em amostras não lixadas.



Figura 4.29. Resultado da deposição para a membrana que foi previamente lixada.

Foi feita também uma tentativa de *annealing* de uma amostra de sSBS240 em estufa a vácuo, a 140°C durante 3 dias, para que o *annealing* permitisse à morfologia do material se auto-organizar e atingir o equilíbrio. Após o processo de *annealing*, a membrana aparentava ter degradado, com uma coloração marrom muito similar à cor de amostras antigas já degradadas, com baixa capacidade de absorção de água, além de uma alta fragilidade quando seca, e quando levada à etapa de deposição mostrou-se incapaz de adsorver a platina.

4.10 Ensaios de Impedância

Um diagrama de Nyquist, resultado da análise de espectroscopia de impedância, nos dá uma relação entre as componentes em fase e fora de fase da resposta elétrica, apresentada através do plano complexo. Diferente dos comportamentos de um resistor ideal e de um capacitor ideal, os quais resultam em diagramas marcados por um único ponto do plano complexo para o resistor, e por uma linha vertical para o capacitor, o diagrama esperado para os nossos materiais é de um semicírculo, que caracteriza o comportamento resistivo e capacitivo dos mesmos. A parte resistiva advém da resistência encontrada pelo íons ao migrar pelos canais no interior da estrutura do material, enquanto a parte capacitiva vem do acúmulo destes mesmos íons em uma das superfícies da membrana.

As amostras sem celulose foram as primeiras a serem analisadas, começando pela umidade de 30%, e os seus respectivos diagramas de Nyquist não foram capazes de fechar o semicírculo, com valores de resistência que alcançam os giga ohms em ordens de grandeza. A pequena quantidade de água que entra nas amostras não é suficiente para promover o fluxo de íons até a superfície, encontrando mais resistência e resultando em valores altos. Além disso, já foi discutido em outros trabalhos do grupo de pesquisa que, em níveis tão baixos de umidade, há uma menor absorção de água por parte da membrana que ocasiona uma piora no desempenho dos IPMCs.⁹⁵ A partir de 60% de umidade, apenas os filmes de sSBS60 e sSBS120 não fecharam o semicírculo. Novamente, a absorção mais baixa de água por parte destas amostras deve ter sido a causa para este comportamento, havendo absorvido água insuficiente para favorecer o fluxo de íons. Com a umidade definida para 90%, todas passam a fechar o semicírculo e começamos a ver comportamentos interessantes com resistências menores, na casa dos mega ohms para o sSBS60 e sSBS120 e giga ohm para o sSBS240. Comparando as amostras por tempo de reação, nas Figuras 4.30 e 4.31, vemos que há uma diminuição da resistência entre as amostras de sSBS60 e sSBS120, isso devido ao aumento no número de grupos iônicos dentro da estrutura polimérica. Isso somado ao fato de termos visto a coalescência dos domínios

estirênicos na morfologia destas duas amostras, nos dá indícios da formação de uma rede mais conectada de caminhos por onde os íons podem fluir. De maneira contrária, a membrana de sSBS240, que não possui uma organização estrutural, resulta em valores mais altos. A falta de organização deve levar a formação de mais caminhos mais intrincados e caminhos sem saída, oferecendo resistência ao fluxo de íons. A Tabela 4.2 nos traz os valores aproximados de resistência observados para cada membrana em umidade relativa de 90%.

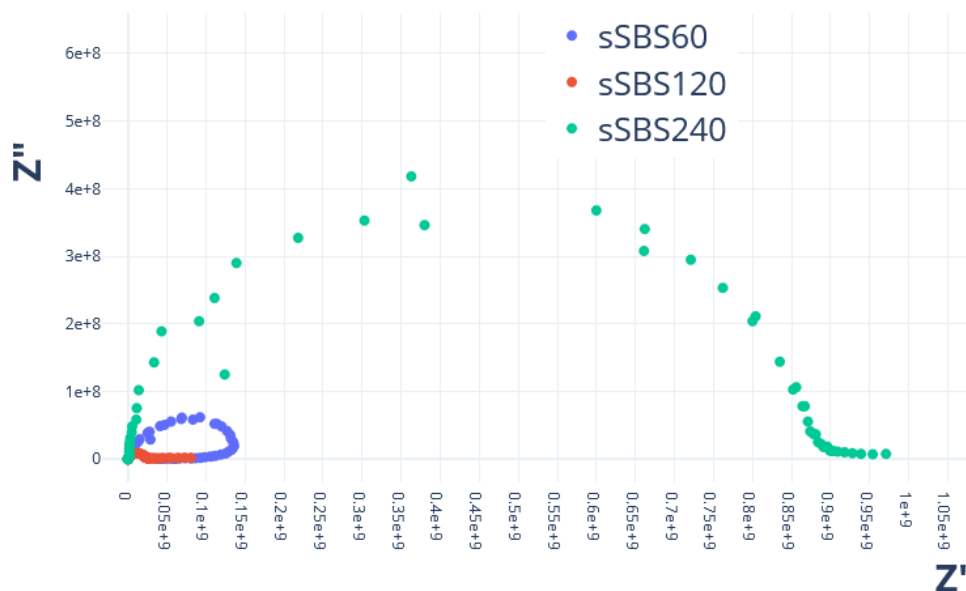


Figura 4.30. Diagramas de Nyquist para as amostras de sSBS60, sSBS120 e sSBS240 ambientadas em umidade de 90%.

Tabela 4.2. Valores aproximados para as resistências observadas em UR de 90% para as amostras sem celulose.

Amostra	sSBS60	sSBS120	sSBS240
Resistência (M Ω)	136	22,8	884



Figura 4.31. Ampliação da região contendo os semicírculos das amostras de sSBS60 e sSBS120.

Através do diagrama de Bode, que faz uma relação da diferença de fase entre a resposta resistiva e capacitiva com a frequência de análise, podemos identificar o tempo de relaxação das nossas amostras mediante os pontos de inflexão das curvas, baseando-se no inverso da frequência em que ele ocorre, e relacioná-lo com o mecanismo de condução presente no material. Não é possível dizer que um destes mecanismos atua no material de maneira isolada, mas sim que a condução é uma contribuição de ambos. Neste caso, os mecanismos possíveis são por difusão do íon pelos canais formados no interior do material e pelo mecanismo de Grotthuss, que envolve a transferência de íons de hidrogênio através de uma rede de ligações de hidrogênio. Frequências mais longas nos indicam uma contribuição maior por parte da difusão, enquanto frequências mais curtas indicam uma maior contribuição do mecanismo de Grotthuss. Podemos notar de imediato, na Figura 4.32, um deslocamento do ponto de inflexão entre as curvas do sSBS60 e sSBS120, havendo uma diminuição no tempo de relaxação. A morfologia deles é semelhante, porém o contato entre os canais é maior para o sSBS120, o que

deve proporcionar melhores caminhos para o fluxo de íons, além de conexões mais curtas entre as superfícies que reduziriam a distância percorrida na rede de ligações de hidrogênio entre uma ponta e outra. Por consequência o seu tempo de relaxação é menor e o mecanismo pelo qual os íons são transportados passa a ter maior contribuição do mecanismo de Grotthuss. Já o sSBS240, com sua morfologia desorganizada, mostrou um aumento do tempo de relaxação quando comparado ao sSBS60. A maior aleatoriedade dos caminhos retarda a difusão através do material e dificulta a formação de uma rede coesa de ligações de hidrogênio. Não à toa, seu tempo de relaxação aumentou. Os valores aproximados para as frequências e tempos de relaxação de cada membrana estão expostos na Tabela 4.3.

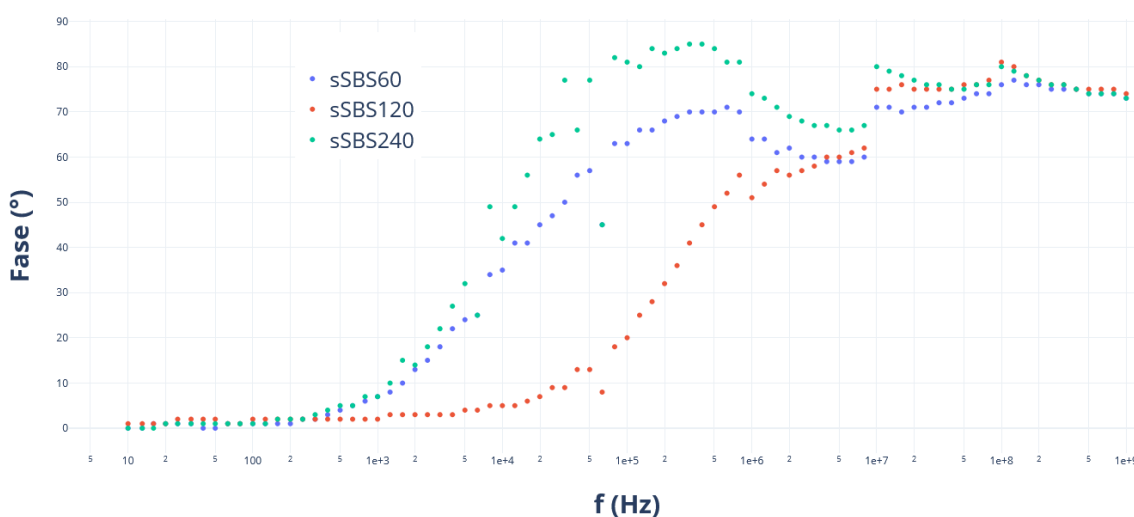


Figura 4.32. Diagramas de Bode para as amostras de sSBS60, sSBS120 e sSBS240 ambientadas em umidade de 90%.

Tabela 4.3. Valores aproximados para as frequências e tempos de relaxação observados em UR de 90% para as amostras sem celulose.

Amostra	sSBS60	sSBS120	sSBS240
Frequência (Hz)	15.849	251.189	12.589
Tempo de Relaxação (s)	$6,31 \times 10^{-5}$	$3,98 \times 10^{-6}$	$7,94 \times 10^{-5}$

Observando agora as mudanças ocasionadas pela inserção de nanocelulose, dirigimos a nossa atenção à Figura 4.33. Logo percebemos uma grande diminuição da resistência quando comparados ao diagrama de Nyquist da amostra de sSBS240 sem celulose, já indicando que a presença dela, mesmo em pequenas quantidades, auxilia no transporte de íons através da membrana. A adição dos nanocristais revestidos de grupos hidroxila aumenta as interações do tipo eletrostática no meio, e favorece o transporte. A posterior adição de mais carga aumenta este efeito, resultando em resistências cada vez menores, progredindo de maneira linear, como visto na Figura 4.34. Os valores aproximados para as resistências estão colocados na Tabela 4.4.

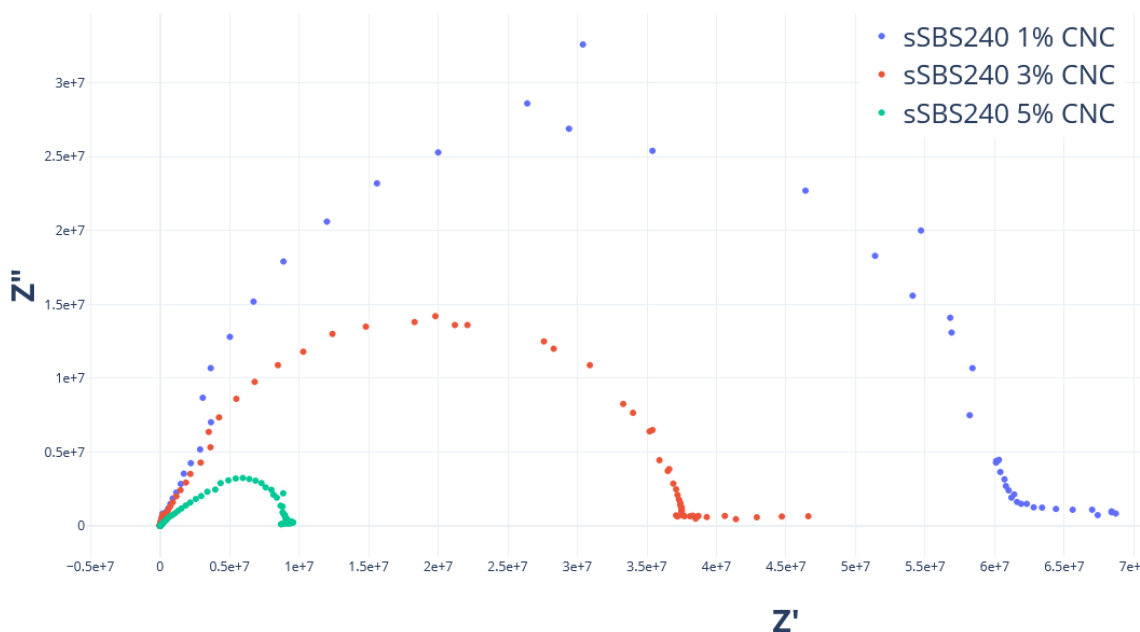


Figura 4.33. Diagramas de Nyquist para as amostras de sSBS240 contendo 1%, 3% e 5% de nanocelulose, ambientadas em umidade de 90%.

Tabela 4.4. Valores aproximados para as resistências observadas em UR de 90% para as amostras de sSBS240 com nanocelulose.

Amostra	sSBS240 1%	sSBS240 3%	sSBS240 5%
Resistência (MΩ)	60	37	9

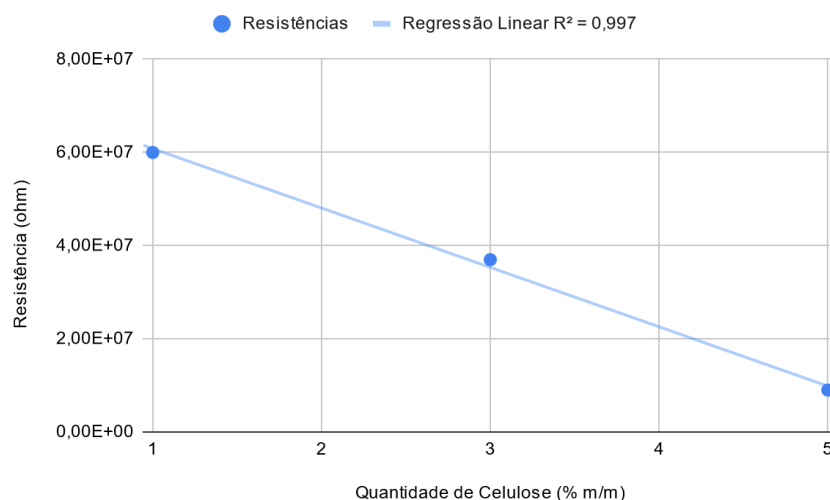


Figura 4.34. Relação entre resistência e quantidade de celulose incorporada.

Passando para os diagramas de Bode, na Figura 4.35, vemos novamente uma diminuição do tempo de relaxação das amostras. A grande concentração de grupos hidroxila dos nanocristais influenciam positivamente na construção das redes de ligações de hidrogênio dentro da estrutura do material. Dessa forma, a contribuição do mecanismo de Grotthuss é muito maior nestas amostras, o que resulta em tempos de relaxação menores. Estas frequências e tempos de relaxação estão colocados na Tabela 4.5.

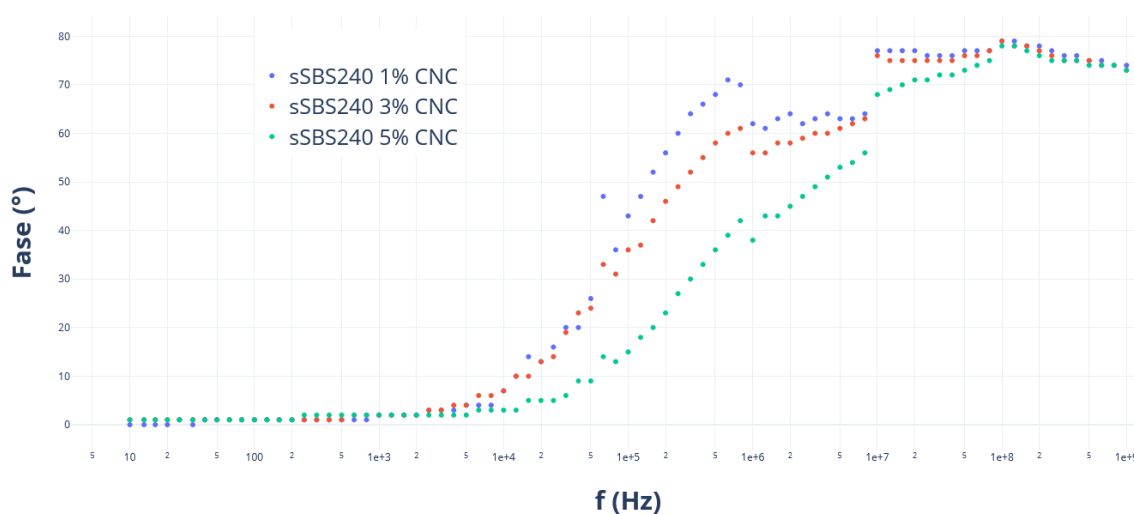


Figura 4.35. Diagramas de Bode para as amostras de sSBS240 contendo 1%, 3% e 5% de nanocelulose, ambientadas em umidade de 90%.

Tabela 4.5. Valores aproximados para as frequências e tempos de relaxação observados em UR de 90% para as amostras de sSBS240 com nanocelulose.

Amostra	sSBS240 1%	sSBS240 3%	sSBS240 5%
Frequência (Hz)	79.433	125.893	501.187
Tempo de Relaxação (s)	$1,26 \times 10^{-5}$	$7,94 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-6}$

5 CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados nos permitem chegar a algumas conclusões sobre os diversos temas discutidos durante o trabalho. A capacidade de absorção de água do material sulfonado, quando comparado à do material de partida, aumenta de maneira drástica, algo esperado dada a inserção dos grupos sulfônicos nos blocos de poliestireno. Isso é de extrema importância para o fenômeno de condução de íons dentro do material, e reforça a possibilidade de se trabalhar com insumos que, apesar de inicialmente serem hidrofóbicos, possam ser modificados quimicamente.

Um dos pontos importantes deste trabalho é a mudança morfológica provocada pela sulfonação dos anéis aromáticos, onde vemos claramente, através das micrografias de AFM, um processo de coalescência dos domínios estirênicos com o aumento do tempo de reação. Isso demonstra a capacidade de formação de uma estrutura interna mais interconectada a partir da inserção de grupos iônicos no material. Vimos que em até 2 horas de reação, a morfologia ainda se mantém organizada, havendo mudanças no tamanho e no espaçamento entre os domínios. Porém, a partir de 4 horas de reação vemos que a morfologia passa a ser desorganizada, algo que pode estar relacionado à modificação dos blocos de polibutadieno.

Com relação à incorporação dos nanocristais de celulose, vimos uma capacidade crescente de incorporação à medida que o material passa mais tempo no processo de sulfonação. Este resultado condiz com o esperado, dado que o aumento no número de grupos sulfônicos proporciona uma melhor interação da nanocarga hidrofílica com o material. Nas amostras que demonstraram homogeneidade, não foi possível observar quaisquer regiões com acúmulo de nanocarga, mesmo sob microscópio óptico. Ainda assim, vale uma futura realização de análises de microscopia eletrônica de varredura para identificar a qualidade da dispersão da carga.

No que diz respeito à deposição dos eletrodos metálicos, constatamos que a sulfonação sozinha não é suficiente para que haja uma boa adsorção dos íons de platina. Quanto maior o tempo de sulfonação, maior a quantidade de metal adsorvido, porém o material resultante do processo de redução não

possui uma camada metálica coesa e capaz de condução. A partir da incorporação da carga de nanocelulose vemos uma melhoria considerável na cobertura metálica das superfícies, com o escurecimento total da membrana e até mesmo a formação de uma superfície brilhante. No entanto, ainda não há condução sobre a membrana, algo que deve estar associado à modificação do bloco de polibutadieno e à possível redução do íon metálico no interior da matriz do material, ao contrário da redução do mesmo na superfície, o que explicaria a ausência de condução.

Por fim, conseguimos observar os efeitos da sulfonação sobre as propriedades elétricas do material, assim como as mudanças ocorridas no mecanismo de condução ocasionados pela inserção da nanocelulose. Partimos de um material que por natureza possui características isolantes para um capaz de conduzir íons por sua estrutura. Uma maior concentração de grupos sulfônicos presentes nos domínios estirênicos facilita o fluxo desses íons à medida que a interação entre eles aumenta e os domínios passam a estar mais próximos uns dos outros, fenômeno este constatado pelas micrografias de AFM e a redução da resistência do material. Quando a morfologia deste passa a ser desorganizada, vemos um aumento significativo da resistência, indicando a sua importância no fenômeno de condução. Com a adição de nanocelulose, há novamente uma redução da resistência, bem como uma diminuição do tempo de relaxação observado, o que nos indica que há uma maior contribuição do mecanismo de Grotthuss dentro do sistema. Para além disso, vimos que há uma relação entre a quantidade de nanocarga adicionada e o tempo de relaxação, demonstrando que a nanocelulose afeta positivamente na formação de redes de ligações de hidrogênio dentro do material.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Dadas as dificuldades de se trabalhar com a modificação direta do copolímero de SBS, bem como a reação paralela com o bloco de polibutadieno do mesmo, sugere-se que em futuros trabalhos seja utilizado um material de partida que não envolva essas problemáticas. A utilização de um copolímero como SEBS evitaria as reações paralelas e garantiria que a reação de sulfonação ocorra somente no bloco de poliestireno. Também é possível a utilização de um copolímero de SBS cujos blocos de poliestireno já estejam previamente sulfonados, tornando desnecessária a realização de uma etapa de sulfonação, poupando tempo de trabalho que posteriormente poderá ser dedicado à realização de mais análises e caracterizações.

Para a obtenção de filmes finos, vale a sugestão de se trabalhar com as metodologias de *spin coating* ou *blow spinning*, porém é preciso levar em consideração a capacidade destas técnicas de produzir filmes com um bom controle morfológico.

Trabalhos futuros podem também utilizar-se de técnicas como condutimetria para realizar a determinação do grau de sulfonação de possíveis amostras sulfonadas, caso a modificação química do material de partida seja feita. Em casos onde o copolímero seja adquirido já sulfonado, o mesmo já virá com esta característica definida pelo fabricante.

Outra possibilidade é a modificação superficial da nanocarga a ser utilizada. No caso dos nanocristais de celulose, é possível realizar uma modificação química do mesmo para agregar grupos ácidos carboxílicos ou mesmo grupos sulfônicos na sua superfície, bem como a inserção de grupos alifáticos, que possam auxiliar na sua incorporação dentro do material polimérico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARPI, F.; DE ROSSI, D., Electroactive polymer artificial muscles: an overview, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 138, p 353-364, 2010.
- [2] MAKSIMKIN, A.V.; DAYYOUB, T.; TELYSHEV, D.V.; GERASIMENKO, A.Y., Electroactive Polymer-Based Composites for Artificial Muscle-like Actuators: A Review. *Nanomaterials*, 12, 2272, 2022.
- [3] MIRFAKHRAI, T.; MADDEN, J. D. W.; & BAUGHMAN, R. H., Polymer artificial muscles, *Materials Today*, 10(4), 30–38, 2007.
- [4] 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, *Artificial Organs*, 35(5), 478–483, 2011.
- [5] BAO, X.; BAR-COHEN, Y.; & LIN, S.-S., Measurements and macro models of ionomeric polymer-metal composites (IPMC), *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2002.
- [6] KANEDA, Y.; KAMAMICHI, N.; YAMAKITA, M.; ASAKA, K.; LUO, Z. W., "Control of linear artificial muscle actuator using IPMC," *SICE 2003 Annual Conference (IEEE Cat. No.03TH8734)*, pp. 1650-1655 Vol.2, 2003.
- [7] BONOMO, C.; FORTUNA, L.; GRAZIANI, S.; STRAZZERI, S.; & GIANNONE, P., A Method to Characterize IPMC Membrane Sensor, *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings*, 2005.
- [8] LEE, J. S.; QUAN, N. D.; HWANG, J. M.; LEE, S. D.; KIM, H.; LEE, H.; KIM, H. S. Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 12 (2), p. 175-183, 2006.

- [9] LIU, L.; CHEN, W.; LI, Y., An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis. *Journal of Membrane Science*, 504, 1–9, 2016.
- [10] YEE, R. S. L.; ROZENDAL, R. A.; ZHANG, K.; LADEWIG, B. P., Cost effective cation exchange membranes: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(7), 950–959, 2012.
- [11] 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, 1290, 2022.
- [12] UCHIDA, M.; XU, C.; LE GUILLY, M.; & TAYA, M., Design of Nafion actuator with enhanced displacement, *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2002.
- [13] ONISHI, K.; SEWA, S.; ASAKA, K.; FUJIWARA, N.; & OGURO, K., Biomimetic microactuators based on polymer electrolyte/gold composite driven by low voltage, *Proceedings IEEE Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.00CH36308)*, 2000.
- [14] PAOLA, B.; FORTUNA, L.; GIANNONE, P.; GRAZIANI, S.; & STRAZZERI, S., IPMCs as Vibration Sensors, *2008 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 2008.
- [15] YAMAKITA, M.; KAMAMICHI, N.; KOZUKI, T.; ASAKA, K.; & LUO, Z. W., A snake-like swimming robot using IPMC actuator and verification of doping effect, *2005 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, 2005.
- [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, *Marine Technology Society Journal*, 50(5), p 24-34, 2016.

- [17] ZHAO, D.; WANG, Y.; LIU, J.; LUO, M.; LI, D.; & CHEN, H., A multi-segment soft actuator for biomedical applications based on IPMCs, *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2015.
- [18] INAMUDDIN; KHAN, A.; JAIN, R. K.; & NAUSHAD, M., Development of sulfonated poly(vinyl alcohol)/polypyrrole based ionic polymer metal composite (IPMC) actuator and its characterization, *Smart Materials and Structures*, 24(9), 095003, 2015.
- [19] WANG, Y.; CHEN, H.; WANG, Y.; ZHU, Z.; LI, D., Effect of Dehydration on the Mechanical and Physicochemical Properties of Gold- and Palladium-Ionomeric Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuators. *Electrochimica Acta*, 129, 450–458, 2014.
- [20] HIRANO, L. A.; ACERBI, L. W.; KIKUCHI, K.; TSUCHITANI, S.; SCURACCHIO, C. H., Study of the Influence of the Hydration Level on the Electromechanical Behavior of Nafion Based Ionomeric Polymer-metal Composites Actuators. *Materials Research*, 18(suppl 2), 154–158, 2015.
- [21] MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B., State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 104(10), 4535–4586, 2004.
- [22] YEO, S. C.; EISENBERG, A., Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(4), 875–898, 1977.
- [23] GIERKE, T. D.; MUNN, G. E.; & WILSON, F. C., The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(11), 1687–1704, 1981.
- [24] MARX, C. L.; CAULFIELD, D. F.; COOPER, S. L., Morphology of Ionomers. *Macromolecules*, 6(3), 344–353, 1973.

- [25] ROCHE, E. J.; STEIN, R. S.; RUSSELL, T. P.; MACKNIGHT, W. J., Small-angle x-ray scattering study of ionomer deformation. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18(7), 1497–1512, 1980.
- [26] MACKNIGHT, W. J.; TAGGART, W. P.; STEIN, R. S., A model for the structure of ionomers. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 45(1), 113–128, 2007.
- [27] HSU, W. Y.; GIERKE, T. D., Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, 13(3), 307–326, 1983.
- [28] GAVACH, C.; PAMBOUTZOGLOU, G.; NEDYALKOV, M.; POURCELLY, G., AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion® perfluorosulfonic membranes. *Journal of Membrane Science*, 45(1-2), 37–53, 1989.
- [29] YEAGER, H. L., Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(9), 1880, 1981.
- [30] SCHMIDT-ROHR, K., Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation. *Journal of Applied Crystallography*, 40(1), 16–25, 2007.
- [31] FUJIMURA, M.; HASHIMOTO, T.; KAWAI, H., Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum. *Macromolecules*, 15(1), 136–144, 1982.
- [32] DREYFUS, B.; GEBEL, G.; ALDEBERT, P.; PINERI, M.; ESCOUBES, M.; THOMAS, M., Distribution of the « micelles » in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments. *Journal de Physique*, 51(12), 1341–1354, 1990.
- [33] LITT, M. H., Reevaluation of Nafion morphology, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, vol. 38, no. 1, pp. 80–81, 1997.

- [34] HAUBOLD, H.-G.; VAD, T.; JUNGBLUTH, H.; HILLER, P., Nano structure of NAFION: a SAXS study. *Electrochimica Acta*, 46(10-11), 1559–1563, 2001.
- [35] RUBATAT, L.; ROLLET, A. L.; GEBEL, G.; DIAT, O., Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. *Macromolecules*, 35(10), 4050–4055, 2002.
- [36] LEE, J.-W.; YOO, Y.-T.; LEE, J. Y., Characterization of Nafion nanocomposites with spheric silica, layered silicate, and amphiphilic organic molecule and their actuator application. *Macromolecular Research*, 23(2), 167–176, 2015.
- [37] ELLIOTT, J. A.; HANNA, S.; ELLIOTT, A. M. S.; COOLEY, G. E., Interpretation of the Small-Angle X-ray Scattering from Swollen and Oriented Perfluorinated Ionomer Membranes. *Macromolecules*, 33 (11), 4161-4171, 2000.
- [38] GEBEL, G., Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 41(15), 5829–5838, 2000.
- [39] SCHMIDT-ROHR, K.; & CHEN, Q., Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nature Materials*, 7(1), 75–83, 2007.
- [40] CHEN, Q.; SCHMIDT-ROHR, K., Backbone Dynamics of the Nafion Ionomer Studied by ^{19}F - ^{13}C Solid-State NMR. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208(19–20), 2189–2203, 2007.
- [41] KUSOGLU, A.; SANTARE, M. H.; KARLSSON, A. M., Mechanics-based model for non-affine swelling in perfluorosulfonic acid (PFSA) membranes. *Polymer*, 50(11), 2481–2491, 2009.
- [42] ELLIOTT, 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(15), 6820, 2011.

- [43] FODOR, C.; KALI, G.; THOMANN, R.; THOMANN, Y.; IVÁN, B.; & MÜLHAUPT, R., Nanophasic morphologies as a function of the composition and molecular weight of the macromolecular cross-linker in poly(N-vinylimidazole)-l-poly(tetrahydrofuran) amphiphilic conetworks: bicontinuous domain structure in broad composition ranges. *RSC Advances*, 7(12), 6827–6834, 2017.
- [44] ARAÚJO, C. L., “Polimerização Radicalar Controlada De Estireno Com Alfa- Metil-Estireno E Metacrilato De Metila Mediada Por Nitróxido Em Reator Tubular”, 2010.
- [45] HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S.; FLOUDAS, G., *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. [S. l.: s. n.], 2003.
- [46] WANG, X.; GOSWAMI, M.; KUMAR, R.; SUMPTER, B. G.; & MAYS, J., Morphologies of block copolymers composed of charged and neutral blocks, *Soft Matter*, 8(11), 3036, 2012.
- [47] ADHIKARI, R.; & MICHLER, G. H., Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems, *Progress in Polymer Science*, 29(9), 949–986, 2004.
- [48] MATSEN, M. W.; & THOMPSON, R. B., Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts, *The Journal of Chemical Physics*, 111(15), 7139–7146, 1999.
- [49] MONTONERI, E.; & CASCIOLA, M., Organoinorganic sulfonated polymers Review, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 6(4), 301–312, 1996.
- [50] GHOSH, A. K.; RAMACHANDHRAN, V.; HANRA, M. S.; & MISRA, B. M., Synthesis, Characterization, and Performance of Sulfonated Polyethersulfone Nanofiltration Membranes, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 39(3), 199–216, 2002.

- [51] SAMPERI, F.; BATTIATO, S.; PUGLISI, C.; ASARISI, V.; RECCA, A.; CICALA, G.; & MENDICHI, R., Synthesis and characterization of sulfonated copolyethersulfones, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(14), 3010–3023, 2010.
- [52] LI, H.-M.; LIU, J.-C.; ZHU, F.-M.; & LIN, S.-A., Synthesis and physical properties of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomers, *Polymer International*, 50(4), 421–428, 2001.
- [53] LIU, D.; LIAO, H.; TAN, N.; XIAO, G.; & YAN, D., Sulfonated poly(arylene thioether phosphine oxide)/sulfonated benzimidazole blends for proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 372(1-2), 125–133, 2011.
- [54] HU, Z.; BI, H.; CHEN, S.; CHEN, S.; LIU, J.; & WANG, L., Synthesis and Properties of Novel Post Cross-Linked Sulfonated Poly (arylene Ether sulfone)s for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications, 2010 International Conference on Digital Manufacturing & Automation, 2010.
- [55] ZHANG, X.; CHEN, S.; LIU, J.; HU, Z.; CHEN, S.; & WANG, L., Preparation and properties of sulfonated poly(phenylene arylene)/sulfonated polyimide (SPA/SPI) blend membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 371(1-2), 276–285, 2011.
- [56] SUN, F.; WANG, T.; YANG, S.; & FAN, L., Synthesis and characterization of sulfonated polyimides bearing sulfonated aromatic pendant group for DMFC applications, *Polymer*, 51(17), 3887–3898, 2010.
- [57] KREUER, K. D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1), 29–39, 2001.
- [58] WEISS, R. A.; ZHAO, H., Rheological behavior of oligomeric ionomers. *Journal of Rheology*, 53(1), 191–213, 2009.

- [59] REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; & MOHANTY, A. K., Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1653–1689, 2013.
- [60] PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; ... LINDSTRÖM, T., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941, 2007.
- [61] DE SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R., Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(7), 771–787, 2004.
- [62] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; & DRZAL, L. T., *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1/2), 19–26, 2002.
- [63] THOMASON, J. L., The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength, *Composites*, 26(7), 467–475, 1995.
- [64] KIM, H.-S.; LEE, B.-H.; CHOI, S.-W.; KIM, S.; & KIM, H.-J., The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(6), 1473–1482, 2007.
- [65] KAMTSIKAKIS, A.; MCBRIDE, S.; ZOPPE, J. O.; & WEDER, C., Cellulose Nanofiber Nanocomposite Pervaporation Membranes for Ethanol Recovery, *ACS Applied Nano Materials*, 4(1), 568–579, 2021.
- [66] KAMTSIKAKIS, A.; DELEPIERRE, G.; & WEDER, C., Cellulose nanocrystals as a tunable nanomaterial for pervaporation membranes with asymmetric transport properties, *Journal of Membrane Science*, 635, 119473, 2021.

- [67] ZHANG, Y.; ZHONG, Y.; BIAN, W.; LIAO, W.; ZHOU, X.; JIANG, F., Robust proton exchange membrane for vanadium redox flow batteries reinforced by silica-encapsulated nanocellulose. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 9803-9810, 2020.
- [68] MUHMED, S. A.; NOR, N. A. M.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; OTHMAN, M. H. D.; RAHMAN, M. A.; ... YUSOF, N., Emerging chitosan and cellulose green materials for ion exchange membrane fuel cell: a review. *Energy, Ecology and Environment*, 5, 85-107, 2019.
- [69] AGMON, N., The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 244(5-6), 456-462, 1995.
- [70] KREUER, K.-D.; PADDISON, S. J.; SPOHR, E.; SCHUSTER, M., Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chemical Reviews*, 104(10), 4637-4678, 2004.
- [71] BANO, S.; NEGI, Y. S.; ILLATHVALAPPIL, R.; KURUNGOT, S.; RAMYA, K., Studies on nano composites of SPEEK/ethylene glycol/cellulose nanocrystals as promising proton exchange membranes. *Electrochimica Acta*, 2018.
- [72] KREUER, K.-D.; RABENAU, A.; WEPPNER, W., Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21(3), 208-209, 1982.
- [73] PADDISON, S. J.; PAUL, R.; KREUER, K.-D., (2002). Theoretically computed proton diffusion coefficients in hydrated PEEKK membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(7), 1151-1157, 2002.
- [74] WEI, Y.; LI, X.; HU, Q.; NI, C.; LIU, B.; ZHANG, M.; ... HU, W., Sulfonated nanocrystal cellulose/sulfophenylated poly(ether ether ketone) composites for proton exchange membranes. *RSC Advances*, 6(69), 65072-65080, 2016.

- [75] ZHAO, Q.; WEI, Y.; NI, C.; WANG, L.; LIU, B.; LIU, J.; ... LU, Y., Effect of aminated nanocrystal cellulose on proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membranes. *Applied Surface Science*, 466, 691–702, 2019.
- [76] XU, X.; ZHAO, G.; WANG, H.; LI, X.; FENG, X.; CHENG, B.; ... YIN, Y., Bio-inspired amino-acid-functionalized cellulose whiskers incorporated into sulfonated polysulfone for proton exchange membrane. *Journal of Power Sources*, 409, 123–131, 2019.
- [77] KIM, S. Y.; KIM, S.; PARK, M. J., Enhanced proton transport in nanostructured polymer electrolyte/ionic liquid membranes under water-free conditions. *Nature Communications*, 1(7), 1–7, 2010.
- [78] XIE, H.-Q.; LIU, D.-G.; & XIE, D., Preparation, characterization, and some properties of ionomers from a sulfonated styrene-butadiene-styrene triblock copolymer without gelation, *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4), 1398–1404, 2005.
- [79] OGURO, K., Preparation procedure ion-exchange polymer metal composites (IPMC) membrane. Osaka National Research Institute, AIST, Japan, 2005. Available at: https://ndea.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/IPMC_PrepProcedure.htm Acessado em Outubro 13, 2021.
- [80] PREETHICHANDRA, D. M. G.; KANETO, K. An Easy Fabrication Method for Artificial Muscles and Bending Curvature Sensors Using Ionic Polymer Metal Composites. *First International Conference on Industrial and Information Systems*, 227-230, 2006.
- [81] CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R., *Espectroscopia de impedancia no laboratorio de ensino*, vol. 4, p. 4504, 2008.
- [82] BAR-COHEN, Y.; LEARY, S. P.; SHAHINPOOR, M.; HARRISON, J. S.; SMITH, J. G., "Electroactive polymer (EAP) actuators for planetary

applications,” in *Smart Structures and Materials 1999: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, vol. 3669, pp. 57–63, 1999.

- [83] MARTINS, C. R.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.-A., Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(5), 797–802, 2003.
- [84] LACOSTE, J.; DELOR, F.; PILICHOWSKI, J. F.; SINGH, R. P.; VISHWA PRASAD, A.; SIVARAM, S., Polybutadiene content and microstructure in high impact polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(6), 953–959, 1996.
- [85] CANTO, L. B.; MANTOVANI, G. L.; DE AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; HAGE, E.; PESSAN, L. A., Molecular Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymers (SBS) by GPC, NMR, and FTIR. *Polymer Bulletin*, 57(4), 513–524, 2006.
- [86] XIE, H.-Q.; LIU, D.-G.; XIE, D.; GUAN, J.-G., Behavior of ionomers of sulfonated styrene-butadiene-styrene triblock copolymer in polymer blends with crystalline polyolefins and as compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4), 1887–1894, 2005.
- [87] PEÑA, L.; XU, F.; HOHN, K.; LI, J.; WANG, D., Propyl-Sulfonic Acid Functionalized Nanoparticles as Catalyst for Pretreatment of Corn Stover. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 5, 8-16, 2014.
- [88] HADDAD, T. S.; MOORE, L. M. J.; REAMS, J. T.; FORD, M. D.; MARCISCHAK, J. C.; GUENTHNER, A. J.; ... GHIASSI, K. B., NMR Analysis of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene End Groups and Reactivity Differences with Monoisocyanates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 56(23), 2665–2671, 2018.
- [89] BEHERA, P. K.; MANDAL, P.; MAITI, M.; JASRA, R. V.; SINGHA, N. K., Insights into the preparation of vinyl polybutadiene via cobalt-based catalyst: Tuning its properties by thiol-ene modification of vinyl group. *Rubber Chemistry and Technology*, 89(2), 335–348, 2016.

- [90] WACKERLY, J. W.; DUNNE, J. F., Synthesis of Polystyrene and Molecular Weight Determination by ^1H NMR End-Group Analysis. *Journal of Chemical Education*, 94(11), 1790–1793, 2017.
- [91] POP, M.; TRAIAN, S.; DARABAN, L.; FECHETE, R.; ^{13}C NMR Study of Gamma Irradiated Polystyrene, *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.*, 56(3), 129–134, 2011.
- [92] KIM, G.; LIBERA, M. Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene–Polybutadiene–Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules*, 31(8), 2569–2577, 1998.
- [93] GHIOCA, P.; IANCU, L.; GRIGORESCU, R. M.; ION, R-M.; GRIGORE, M. E.; SPURCACIU, B.; GABOR, R. A.; NICOLAE, C-A. Mechanical and Thermal Properties of Styrene-Butadiene Block Copolymers Films Obtained by Spin Casting from Different Solvents. *Materiale Plastice (Mater. Plast.)*, 53(1), 163-166, 2019.
- [94] ADHIKARI, R.; MICHLER, G. H.; HUY, T. A.; IVAN'KOVA, E.; GODEHARDT, R.; LEBEK, W.; KNOLL, K. Correlation between Molecular Architecture, Morphology, and Deformation Behaviour of Styrene/Butadiene Block Copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(3), 488–499, 2003.
- [95] 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. *Materials Chemistry and Physics*, 244, 122674, 2020.