



**Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DAS
PROPRIEDADES DO POLI(METACRILATO DE
METILA) USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VIVIANE BATISTA DE OLIVEIRA

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Brasília – 2011

**Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química
Laboratório de Pesquisa em Polímeros – LabPol**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DAS
PROPRIEDADES DO POLI(METACRILATO DE
METILA) USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Viviane Batista de Oliveira

**Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Química da
Universidade de Brasília como requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Brasília - 2011

A Deus, minha força; a quem devo tudo que tenho,
tudo que sou e tudo o que conquistei!

Aos meus pais, por todo o amor e esforço que
fizeram para que eu estivesse aqui!

Ao Ivaldo, meu querido, pela ajuda, dedicação,
companheirismo e por me fortalecer em momentos
difíceis!

Agradecimentos

À Nizamara Simenrenmis Pereira, por sua dedicação, amizade, companhia, conversas agradáveis e pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho!

À Angélica de Fátima Silva Barreto, pela amizade, pela colaboração e exemplo de dedicação, responsabilidade e disciplina!

À professora Maria José Araújo Sales, por sua orientação, paciência, e por confiar em mim. Obrigada por tudo!

À minha família pelo apoio, força e carinho.

À Jussara pela convivência, amizade e disponibilidade para diversas discussões, sendo sempre prestativa.

À Roseany pela amizade e conversas agradáveis.

Aos amigos do LabPol e Laqmos pela amizade e momentos de descontração.

Aos amigos da FUP/UnB pela amizade, apoio e por me aturarem durante momentos críticos deste trabalho.

Ao professor Carlos Kleber Zago de Andrade por disponibilizar o Laboratório de Química Metodológica e Orgânica Sintética e pelas discussões valiosas.

À professora Artemis Marti Ceschin, do Departamento de Engenharia Elétrica (FT/UnB) por possibilitar a obtenção das imagens por MFA e curvas I x V.

À Nizamara, novamente, pelas imagens por MFA e aquisição das curvas I x V.

À professora Inês Sabioni Resck pela obtenção dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C e pela colaboração na interpretação deles.

À Otilie pela obtenção dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C , e pela disposição de seus conhecimentos para me ajudar na síntese dos líquidos iônicos.

À Monike Ferro Costa Souza, pelos espectros na região do IV.

À Ana Cristina Mendes, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da EMBRAPA, pela aquisição das micrografias por MEV e pela atenção.

Ao professor Júlio Lemos pela disponibilização do Laboratório de Catálises para obtenção dos espectros na região do visível e pela disposição em ajudar.

Ao Faustino dos Santos pela amizade, colaboração e incrível capacidade de solucionar problemas.

Aos funcionários do IQ/UnB, especialmente ao Teles e Reginaldo.

À CAPES e ao DPP/UnB pelo apoio financeiro.

Resumo

Os polímeros, em especial os plásticos, são muito importantes em quase todos os seguimentos da atualidade, em função de suas propriedades, tais como, leveza, durabilidade e capacidade de serem moldados. Entretanto, para que eles possam ter tantas utilidades, é necessária a adição de algumas substâncias às matrizes poliméricas, que vão depender da sua utilização. Nos últimos anos, uma nova classe de compostos, os líquidos iônicos (LIs), vem sendo estudada como aditivo para polímeros. Estes compostos têm sido utilizados como solventes para polimerização, plastificantes, estabilizantes térmicos, e para proporcionar propriedades condutoras aos polímeros. Os LIs continuam tendo um papel de destaque na busca por novos meios para reações e alternativas a solventes voláteis e tóxicos. Nesse sentido, suas aplicações têm sido bastante investigadas. Este trabalho tem como objetivo sintetizar os LIs tradicionais tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆) e os compostos quirais tetrafluoroborato de acetilmentol-1-butilimidazólio e hexafluorofosfato de acetilmentol-1-butilimidazólio ([amebim]BF₄ e [amebim]PF₆) e adicioná-los ao poli(metacrilato de metila) (PMAM), nas proporções 10, 20 e 30% em massa, bem como caracterizar os LIs e os materiais PMAM:LIs obtidos. Os LIs e os materiais PMAM:LIs preparados foram analisados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C, espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV) e visível (vis), termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e curvas corrente *versus* tensão (I x V). Também, foram analisados os desvios da luz plano polarizada dos LIs quirais. Os espectros na região do IV do PMAM puro e do PMAM modificado com os LIs apresentaram-se semelhantes. Os LIs atuaram como estabilizantes térmicos do PMAM e diminuíram a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. As imagens obtidas por MEV mostraram diferenças na morfologia dos materiais em relação ao PMAM. Porém, as imagens de MFA revelaram que algumas destas mudanças na morfologia não foram significativas. As I x V tensão do polímero e dos materiais não apresentaram condução elétrica.

Abstract

The polymers, particularly plastics, are very important in almost all segments of today, according to their properties such as lightness, durability and ability to be molded. However, that they may have many uses, it is necessary to add some substance in the polymeric matrices, which will depend on its use. In recent years, a new class of compounds has been studied as an additive for polymers. This is the class of ionic liquids (ILs), which have been used as polymerization solvents, plasticizers, heat stabilizers, and to provide conductive properties to polymers. These ILs still have a role in the search for new ways to reactions and alternatives to volatile and toxic solvents. In this sense, its applications have been investigated. This paper aims to synthesize the traditional tetrafluoroborate ILs 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIM.BF₄ and BMIM.PF₆) tetrafluoroborate and chiral acetyl-menthol-1-butylimidazolium and hexafluorophosphate acetyl-menthol-1-butylimidazolium ([amebim]BF₄ and [amebim]PF₆) and add them to the poly (methyl methacrylate) (PMMA) in the proportions 10, 20 and 30% by weight, and to characterize the ILs and materials PMMA:ILs obtained. The ILs and materials PMMA:ILs prepared was analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR) ¹H and ¹³C NMR, infrared spectroscopy (IR) and visible spectroscopy (vis), thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG), calorimetry differential scanning (DSC), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and current *versus* voltage curves. Also, were analyzed the deviations from plane polarized light of the chiral ILs. IR spectra of PMMA and the PMMA modified with ILs were similar. These ILs acted as thermal stabilizers of PMMA and decreased the glass transition temperature (T_g) of polymer. SEM images showed differences in the morphology of materials in relation to pure PMMA. However, AFM images revealed that some these changes in morphology were not significant. Current *versus* voltage curves of the polymer and PMMA:ILs showed no electrical conduction.

Índice

Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xiii
Listas de Tabelas.....	xvi
Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Esquemas.....	xxiv
Capítulo 1.....	1
1. Introdução e Objetivos.....	2
1.1. Contextualização Geral do Trabalho.....	2
1.2. Objetivos do Trabalho.....	3
1.2.1. Objetivo Geral.....	3
1.2.2. Objetivos Específicos.....	3
Capítulo 2.....	5
2. Revisão Teórica.....	6
2.1. Poli(metacrilato de metila).....	6
2.2. Líquidos Iônicos.....	10
2.3. Aplicações de LI Tradicionais e Quirais em Polímeros.....	14
Capítulo 3.....	34
3. Parte Experimental.....	35
3.1. Materiais.....	35
3.2. Métodos Cromatográficos.....	35
3.3. Síntese dos Líquidos Iônicos Tradicionais.....	35
3.3.1. Síntese do iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio.....	35
3.3.2. Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	36
3.3.3. Síntese do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	36
3.4. Síntese dos Líquidos Iônicos Quirais.....	37
3.4.1. Síntese do cloreto de acetilmentol.....	37

3.4.2. Síntese do cloreto de acetilmentol-1-butylimidazólio.....	37
3.4.3. Síntese do tetrafluoroborato de acetilmentol-1-butylimidazólio	38
3.4.4. Síntese do hexafluorofosfato de acetilmentol-1-butylimidazólio	38
3.5. Preparação dos Materiais PMAM:LI	39
3.6. Técnicas de Caracterização	40
3.6.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	40
3.6.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)	40
3.6.3. Espectroscopia na região do visível	40
3.6.4. Rotação específica dos LIs quirais.....	40
3.6.5. Análise térmica.....	41
3.6.5.1. Termogravimetria (TG)/Termogravimetria derivada (DTG)	41
3.6.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	41
3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.6.7. Microscopia de força atômica (MFA).....	42
3.5.8. Curvas corrente vs tensão (I x V)	42
Capítulo 4.....	43
4. Resultados e Discussões	44
4.1. LIs e PMAM:LIs	44
4.2. Caracterização dos LIs, do PMAM e dos materiais PMAM:LIs	48
4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C	48
4.2.1.1. LIs tradicionais	48
4.2.1.2. LIs quirais.....	55
4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	64
4.2.2.1. LIs tradicionais	64
4.2.2.2. LIs quirais.....	66
4.2.2.3. PMAM:LIs (LIs tradicionais).....	68

4.2.2.4. PMAM:LIs (LIs quirais)	70
4.2.3. Espectroscopia de absorção na região do visível	71
4.2.4. Rotação específica dos LIs quirais	77
4.2.5. Análise Térmica.....	77
4.2.5.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)	78
4.2.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	85
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	91
4.2.7. Microscopia de Força Atômica (MFA)	102
4.2.7.1. Materiais PMAM:LIs obtidos por <i>casting</i>	102
4.2.7.2. Materiais PMAM:LIs obtidos por <i>spin coating</i>	107
4.2.8. Caracterização Elétrica	111
Capítulo 5.....	117
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	118
5.1. Conclusões.....	118
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	119
Referências Bibliográficas	120
Capítulo 6.....	123
ANEXO 1.....	124
ANEXO 2.....	139

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

$[\alpha]_D^{20}$	Rotação óptica específica a 20 °C
[abobim]BF ₄	Tetrafluoroborato de acetilborneol-1-butylimidazólio
[abobim]Cl	Cloreto de acetilborneol-1-butylimidazólio
[abobim]PF ₆	Hexafluorofosfato de acetilborneol-1-butylimidazólio
[abompir]BF ₄	Tetrafluoroborato de acetilborneol-1-metilpirrolidina
[abompir]Cl	Cloreto de acetilborneol-1-metilpirrolidina
[abompir]PF ₆	Hexafluorofosfato de acetilborneol-1-metilpirrolidina
[amebim]BF ₄	Tetrafluoroborato de acetilmentol-1-butylimidazólio
[amebim]Cl	Acetilmentol-1-butylimidazólio
[amebim]PF ₆	Hexafluorofosfato de acetilmentol-1-butylimidazólio
[amempir]BF ₄	Tetrafluoroborato de acetimentol-1-metilpirrolidina
[amempir]Cl	Cloreto de acetimentol-1-metilpirrolidina
[amempir]PF ₆	Hexafluorofosfato de acetimentol-1-metilpirrolidina
AC	Corrente alternada
AIBN	Azobisisobutironitrila
BEDOT- NMCz	Bis(3,4-etilenodioxitifeno)-N-metilcarbazol
BEDOT-NMCz	Poli[3,6-bis(3,4-etilenodioxitifeno)-N-metilcarbazol]
BMIM.BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIM.PF ₆	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
BzO ₂	Peróxido de Benzoíla
CP	Carbonato de propileno
Curvas I x V	Curvas corrente <i>versus</i> tensão
DCC	1,3-diciclohexilcarbodiimida
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DRX	Difração por raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (<i>Derivative thermogravimetry</i>)
EDOT	3,4-etilenodioxitifeno

EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
FTO	Titânio dopado com Flúor
ITO	Estanho dopado com óxido de índio
IV	Infravermelho
LI	Líquido iônico
LIP	Líquido iônico polimérico
LiTFSI	bis (trifluorometanosulfonil)imida de lítio
MAM	Metacrilato de metila
MDOB	1,2-metilenodioxibenzeno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
M_w	Massa molecular
PCs	Polímeros com características condutoras inerentes
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PEG-DA	Diacrilato de poli(etilenoglicol)
PEG-MA	Monoacrilato de poli(etilenoglicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PMAM	Poli(metacrilato de metila)
PMDOB	Poli(1,2-metilenodioxibenzeno)
PYR ₁₄ TFSI	N-metil-N-butilpirrolidínio bis(trifluorometanosulfonil)imida
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
T _d	Temperatura em que a velocidade da decomposição da amostra é máxima
T _f	Ponto de fusão
TG	Termogravimetria
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _{onset}	Temperatura de degradação inicial
TPP	Trifenilfosfite
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta

Vis

δ

ρ

Visível

Deslocamento químico em ppm

Densidade

Listas de Tabelas

Tabela 1. Compatibilidade do BMIM.PF ₆ com alguns monômeros e seus polímeros.....	7
Tabela 2. Estruturas e algumas propriedades dos LIs quirais. Adaptada da referência 22.	13
Tabela 3. T _g para uma variedade de composições do gel eletrólito.....	17
Tabela 4. T _g e T _d de uma variedade de composições de gel eletrólito.	17
Tabela 5. Síntese e algumas propriedades físicas das poliamidas preparadas, usando os métodos I e II (micro-ondas e banho de óleo).	19
Tabela 6. Espessuras dos materiais PMAM e PMAM:LIs.....	47
Tabela 7. Dados de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do BMIM.I.....	49
Tabela 8. Dados de RMN ¹³ C (75,46 MHz, CDCl ₃) do BMIM.I.....	50
Tabela 9. Dados de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do BMIM.BF ₄	51
Tabela 10. Dados de RMN ¹³ C (75,46 MHz, CDCl ₃) do BMIM.BF ₄	52
Tabela 11. Dados de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do BMIM.PF ₆	53
Tabela 12. Dados de RMN ¹³ C (75,46 MHz, (CD ₃) ₂ CO) do BMIM.PF ₆	54
Tabela 13. Dados de RMN ¹³ C (75,46 MHz, CDCl ₃) do cloreto de acetilmentol.	56
Tabela 14. Dados de RMN ¹³ C (75,46 MHz, CDCl ₃) do [amebim]Cl.....	59
Tabela 15. Dados de RMN ¹³ C (75,46 MHz, CDCl ₃) do [amebim]BF ₄	61
Tabela 16. Dados de RMN ¹³ C (75,46 MHz, CDCl ₃) do [amebim]PF ₆	64
Tabela 17. Valores de T _d e perda de massa para os materiais em estudo.....	80
Tabela 18. Valores de T _d e perda de massa para os materiais em estudo.....	82
Tabela 19. Valores de T _d e perda de massa para os materiais em estudo.....	83
Tabela 20. Valores de T _d e perda de massa para os materiais em estudo.....	85

Lista de Figuras

Figura 1. Curvas TG do PMAM puro, MAM com frações de BMIM.PF ₆ e BMIM.PF ₆ puro.....	8
Figura 2. Curvas DSC do PMAM puro e de MAM com diversas frações de BMIM.PF ₆	9
Figura 3. Espectros no IV do PMAM puro e PMAM com diversas frações de BMIM.PF ₆	9
Figura 4. Estruturas do PEDOT e do PBDOT-NMCz, polímeros eletrocromicos.....	16
Figura 5. Representação do dispositivo eletrocromico polimérico duplo com sete camadas.....	16
Figura 6. Curvas TG de duas poliamidas típicas. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	20
Figura 7. Espectros no IV do (A) MDOB e (B) PMDOB, obtido potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl a partir de BMIM.PF ₆	20
Figura 8. Espectros de RMN ¹ H do (A) PMDOB, (B e C) MDOB, obtido potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl, a partir de BMIM.PF ₆ . Solvente dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d ₆).	21
Figura 9. Espectros no UV-vís do (A) MDOB, (B) PMDOB dopado e (C) PMDOB não dopado, obtidos potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl, a partir de BMIM.PF ₆ . Solvente: DMSO. As cores inseridas são de filmes de PMDOB dopado e não dopado em eletrodo de óxido de índio.	21
Figura 10. Curva TG do PMDOB, obtido potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl, a partir de BMIM.PF ₆	22
Figura 11. Curvas DSC dos compósitos PEO/PYR ₁₄ TFESI/LiTFSI. Curva (1): razão molar 10/1/1, antes da cura com UV; curva (2): razão molar 10/1/1, após a cura com UV; curva (3): razão molar 10/2/1, antes da cura com UV; curva (4): razão molar 10/2/1, após cura com UV.	24
Figura 12. Condutividade iônica (escala logarítmica) do compósito PEO/PYR ₁₄ TFESI/LiTFSI, após cura com UV, em função do inverso da temperatura, nas razões molares: (■) 10/1/1 e (●) 10/2/1.....	24
Figura 13. Micrografia por MEV do compósito PEO/PYR ₁₄ TFESI/LiTFSI (10/2/1), após cura com UV.	25

Figura 14. RMN ^1H 250 MHz do poli(dialildimetilamônio)Cl poli(dialildimetilamônio)TFSI.	26
Figura 15. Espectros na região do IV dos poli(dialildimetilamônio) X^- (onde X^- = (a) Cl, (b) TFSI, (C) PF_6 , (d) BF_4 , e (e) DBSA).	27
Figura 16. Curvas TG dos polímeros poli(dialildimetilamônio) X^- (onde X^- = TFSI, BF_4 , DBSA, PF_6 e Cl).	28
Figura 17. Condutividade iônica em função da temperatura de misturas binárias LIP:LiTFSI com diferentes quantidades de sal.	28
Figura 18. Condutividade iônica em função do inverso da temperatura de misturas binárias LIP:PYR ₁₄ TFSI.	29
Figura 19. Condutividade iônica em função da temperatura das blendas LIP:PYR ₁₄ TFSI:LiTFSI com 14,5 % de sal de Li e diferentes quantidades de PYR ₁₄ TFSI.	29
Figura 20. Curvas TG dos (a) LIs e (b) dos materiais PMAM:LIs.	30
Figura 21. Curvas DSC dos materiais PMAM:LIs.	31
Figura 22. Difractogramas DRX do PMAM e dos materiais PMAM:LIs.	32
Figura 23. Absorção de água.	32
Figura 24. Fluxograma da preparação dos materiais PMAM:LI.	39
Figura 25. Representação do imidazólio.	44
Figura 26. Representação do (-)-mentol.	44
Figura 27. Imagens digitais dos materiais: (a) PMAM, (b) PMAM:BMIM. BF_4 10%, (c) PMAM:BMIM. BF_4 20%, (d) PMAM:BMIM. BF_4 30%, (e) PMAM:BMIM. PF_6 10%, (f) PMAM:BMIM. PF_6 20%, (g) PMAM:BMIM. PF_6 30% (h) PMAM:[amebim] BF_4 10%, (i) PMAM:[amebim] BF_4 20%, (j) PMAM:[amebim] BF_4 30% (k) PMAM:[amebim] PF_6 10%, (l) PMAM:[amebim] PF_6 20%, (m) PMAM:[amebim] PF_6 30%.	46
Figura 28. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMIM.I. Os espectros RMN ^1H e ^{13}C estão apresentados em maior tamanho no Anexo 1.	48
Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do BMIM.I.	50
Figura 30. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMIM. BF_4	51
Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do BMIM. BF_4	52
Figura 32. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMIM. PF_6	53
Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C APT (75,46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) do BMIM. PF_6	54

Figura 34. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do cloreto de acetilmentol.	55
Figura 35. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do cloreto de acetilmentol.	56
Figura 36. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do [amebim]Cl.	57
Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim]Cl.	58
Figura 38. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do [amebim] BF_4	60
Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] BF_4	61
Figura 40. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do [amebim] PF_6	62
Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] PF_6	63
Figura 42. Espectro no FTIR do BMIM.I.	65
Figura 43. Espectro no FTIR do BMIM. BF_4	65
Figura 44. Espectro no FTIR do BMIM. PF_6	66
Figura 45. Espectro no FTIR do [amebim]Cl.	67
Figura 46. Espectro no FTIR do [amebim] BF_4	67
Figura 47. Espectro no FTIR do [amebim] PF_6	68
Figura 48. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:BMIM. BF_4 10%, PMAM:BMIM. BF_4 20%, PMAM:BMIM. BF_4 30% e BMIM. BF_4	69
Figura 49. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:BMIM. PF_6 10%, PMAM:BMIM. PF_6 20%, PMAM:BMIM. PF_6 30% e BMIM. PF_6	69
Figura 50. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:[amebim] BF_4 10%, PMAM:[amebim] BF_4 20%, PMAM: [amebim] BF_4 30% e [amebim] BF_4	70
Figura 51. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:[amebim] PF_6 10%, PMAM:[amebim] PF_6 20%, PMAM:[amebim] PF_6 30% e [amebim] PF_6	71
Figura 52. Espectro de absorção na região do visível, comparando o óleo de buriti, PS e PMAM.	72
Figura 53. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:BMIM. BF_4 10%, e PMAM:BMIM. BF_4 30%.	73
Figura 54. Espectro de absorção na região do visível para o material PMAM:BMIM. BF_4 20%.	74
Figura 55. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:BMIM. PF_6 10% e PMAM:BMIM. PF_6 30%.	74
Figura 56. Espectro de absorção na região do visível para o material PMAM:BMIM. PF_6 20%.	75

Figura 57. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:[amebim].BF ₄ 10%, PMAM:[amebim].BF ₄ 20% e PMAM:[amebim].BF ₄ 30%.....	76
Figura 58. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:[amebim].PF ₆ 10%, PMAM:[amebim].PF ₆ 20% e PMAM:[amebim].PF ₆ 30%.....	76
Figura 59. Curvas TG para os materiais PMAM, BMIM.BF ₄ , PMAM:BMIM.BF ₄ 10%, PMAM:BMIM.BF ₄ 20% e PMAM:BMIM.BF ₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	79
Figura 60. Curvas DTG para os materiais PMAM, BMIM.BF ₄ , PMAM:BMIM.BF ₄ 10%, PMAM:BMIM.BF ₄ 20% e PMAM:BMIM.BF ₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	79
Figura 61. Curvas TG para os materiais PMAM, BMIM.PF ₆ , PMAM:BMIM.PF ₆ 10%, PMAM:BMIM.PF ₆ 20% e PMAM:BMIM.PF ₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	81
Figura 62. Curvas DTG para os materiais PMAM, BMIM.PF ₆ , PMAM:BMIM.PF ₆ 10%, PMAM:BMIM.PF ₆ 20% e PMAM:BMIM.PF ₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	81
Figura 63. Curvas TG para os materiais PMAM, [amebim]BF ₄ , PMAM:[amebim]BF ₄ 10%, PMAM:[amebim]BF ₄ 20% e PMAM:[amebim]BF ₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	82
Figura 64. Curvas DTG para os materiais PMAM, [amebim]BF ₄ , PMAM:[amebim]BF ₄ 10%, PMAM:[amebim]BF ₄ 20% e PMAM:[amebim]BF ₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	83
Figura 65. Curvas TG para os materiais PMAM, [amebim]PF ₆ , PMAM:[amebim]PF ₆ 10%, PMAM:[amebim]PF ₆ 20% e PMAM:[amebim]PF ₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	84
Figura 66. Curvas DTG para os materiais PMAM, [amebim]PF ₆ , PMAM:[amebim]PF ₆ 10%, PMAM:[amebim]PF ₆ 20% e PMAM:[amebim]PF ₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	84
Figura 67. Curva DSC do BMIM.BF ₄ . Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	86
Figura 68. Curva DSC do BMIM.PF ₆ . Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	87
Figura 69. Curva DSC do [amebim]BF ₄ . Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	87
Figura 70. Curva DSC do [amebim]PF ₆ . Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	88

Figura 71. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:BMIM.BF ₄ 10%, PMAM:BMIM.BF ₄ 20% e PMAM:BMIM.BF ₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ .	88
Figura 72. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:BMIM.PF ₆ 10%, PMAM:BMIM.PF ₆ 20% e PMAM:BMIM.PF ₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ .	89
Figura 73. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:[amebim]BF ₄ 10%, PMAM:[amebim]BF ₄ 20% e PMAM:[amebim]BF ₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ .	90
Figura 74. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:[amebim]PF ₆ 10%, PMAM:[amebim]PF ₆ 20% e PMAM:[amebim]PF ₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ .	90
Figura 75. Sinais produzidos pela amostra sob irradiação com feixe de elétrons. Adaptada da referência 68.	92
Figura 76. Micrografias por MEV do PMAM: (a) 500 x e (b) 5000 x.	93
Figura 77. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.BF ₄ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	94
Figura 78. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.BF ₄ 20%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	94
Figura 79. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.BF ₄ 30%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	95
Figura 80. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.PF ₆ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	96
Figura 81. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.PF ₆ 20%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	97
Figura 82. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.PF ₆ 30%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	98
Figura 83. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]BF ₄ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	99
Figura 84. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]BF ₄ 20%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	99
Figura 85. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]BF ₄ 30%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	100

Figura 86. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]PF ₆ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.	101
Figura 87. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]PF ₆ 30%:(a) 500 x, (b) 5000 x.	101
Figura 88. Imagens por MFA dos materiais obtidos por <i>casting</i> : PMAM e PMAM:BMIM.BF ₄ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.	103
Figura 89. Imagens por MFA dos materiais obtidos por <i>casting</i> :PMAM e PMAM:BMIM.PF ₆ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.	104
Figura 90. Imagens por MFA dos materiais obtidos <i>por casting</i> : PMAM e PMAM:[amebim]BF ₄ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.	105
Figura 91. Imagens por MFA dos materiais obtidos por <i>casting</i> : PMAM e PMAM:[amebim]PF ₆ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.	106
Figura 92. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:BMIM.BF ₄ 10, 20 e 30%, obtidos por <i>spin coating</i> e analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.....	107
Figura 93. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:BMIM.PF ₆ 10, 20 e 30%, obtidos por <i>spin coating</i> e analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.....	108
Figura 94. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:[amebim]BF ₄ 10, 20 e 30%, obtidos por <i>spin coating</i> e analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.....	109
Figura 95. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:[amebim]PF ₆ 10, 20 e 30%, obtidos por <i>spin coating</i> e analisados pelo modo <i>tapping</i> , em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.....	110
Figura 96. Curvas I x V para o (a) PMAM e (b) circuito aberto.....	111
Figura 97. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.BF ₄ 10%.....	112
Figura 98. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.BF ₄ 20%.....	112
Figura 99. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.BF ₄ 30%.....	112
Figura 100. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.PF ₆ 10%.....	113
Figura 101. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.PF ₆ 20%.....	113

Figura 102. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.PF ₆ 30%.....	113
Figura 103. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]BF ₄ 10%.	114
Figura 104. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]BF ₄ 20%.	114
Figura 105. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]BF ₄ 30%.	114
Figura 106. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]PF ₆ 10%.	115
Figura 107. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]PF ₆ 20%.	115
Figura 108. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]PF ₆ 30%.	115

Lista de Esquemas

Esquema 1. Representação da polimerização do metacrilato de metila.	7
Esquema 2. Rota para síntese dos LIs quirais baseados no (-)-mentol e no (-)-borneol.	12
Esquema 3. Representação das reações de policondensação do diácido (1) com as diaminas 2a-2h.	18
Esquema 4. Cura do PEO por irradiação UV na presença de benzofenona como fotoiniciador.	23
Esquema 5. Representação da reação de troca do íon.	26
Esquema 6. Representação da reação de síntese do iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio.	36
Esquema 7. Representação da reação de síntese do BMIM.BF ₄	36
Esquema 8. Representação da reação de síntese do BMIM.PF ₆	37
Esquema 9. Representação da reação de síntese do cloreto de acetilmentol.	37
Esquema 10. Representação da reação de síntese do [amebim]Cl.	38
Esquema 11. Representação da reação de síntese do [amebim]BF ₄	38
Esquema 12. Representação da reação de síntese do [amebim]PF ₆	39

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1. Introdução e Objetivos

1.1. Contextualização Geral do Trabalho

Os polímeros retratam a grande colaboração da química para o desenvolvimento da indústria do último século. O homem teve o primeiro contato com esses materiais na antiguidade, com os egípcios e romanos utilizando materiais resinosos e graxas para vedar vasilhames e colar documentos.

Até o final da Primeira Guerra Mundial, as descobertas nessa área foram por acaso. Somente a partir da Segunda Guerra Mundial houve um crescimento significativo nas pesquisas para desenvolvimento de polímeros sintéticos, que pudessem substituir materiais de origem natural e novos materiais com aplicações tecnológicas.

A importância dos polímeros na vida contemporânea é inegável. Os materiais poliméricos, em especial os plásticos, são muito importantes em quase todos os seguimentos da atualidade, devido à versatilidade das suas propriedades. Em função disto, estes materiais obtiveram destaque como substitutos em potencial de materiais como, madeira, papel, vidro e metal.

No entanto, a maioria desses materiais não possui, por exemplo, propriedades de condutividade elétrica e atividade óptica. O desenvolvimento de materiais poliméricos com tais propriedades tem despertado o interesse de muitos pesquisadores e se tornou uma área de grande investimento, tanto intelectual como financeiro, nos últimos anos. Estas propriedades, em geral, não são obtidas por meio da síntese de novos polímeros, mas pela inserção de aditivos às matrizes poliméricas.

Líquidos iônicos (LIs) têm tido cada vez mais aplicações em diversas áreas da química, devido às propriedades interessantes que possuem como alta condutividade elétrica, larga janela eletroquímica, pressão de vapor desprezível, baixa toxicidade, não inflamabilidade, além de possuírem alta estabilidade térmica.

Nos últimos anos, os LIs vêm sendo estudados como aditivos para polímeros. Muitos trabalhos relatam a atuação dos LIs como solventes para polimerização, plastificantes, estabilizantes térmicos, e também para

proporcionar propriedades condutoras aos polímeros. Consequência disso, foi o crescimento no número de publicações sobre o tema.

1.2. Objetivos do Trabalho

1.2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a modificação nas propriedades de um polímero sintético, o poli(metacrilato de metila) (PMAM) com a adição dos LIs tradicionais, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆); e os quirais tetrafluoroborato de acetil-mentol-1-butylimidazólio ([amebim]BF₄) e hexafluorofosfato de acetil-mentol-1-butylimidazólio ([amebim]PF₆).

1.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- sintetizar os LIs tradicionais BMIM.BF₄, BMIM.PF₆, e os quirais [amebim]BF₄ e [amebim]PF₆;
- caracterizar os LIs por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e ¹³C), e por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e absorção na região do visível (vis);
- obter as rotações específicas dos LIs quirais;
- avaliar o comportamento térmico dos LIs por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- incorporar os LIs à matriz polimérica de PMAM para produção de materiais PMAM:BMIM.BF₄, PMAM:BMIM.PF₆, PMAM:[amebim]BF₄, PMAM:[amebim]PF₆;
- caracterizar os materiais PMAM e PMAM:LIs por FTIR, UV-vis, TG, DTG e DSC;
- investigar a morfologia dos materiais PMAM e PMAM:LIs por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA);
- estudar o comportamento elétrico dos materiais PMAM:LIs por meio de curvas corrente *versus* tensão;

- comparar o comportamento dos materiais obtidos com a incorporação dos LIs tradicionais aos materiais com os LIs quirais.

Capítulo 2
Revisão Teórica

2. Revisão Teórica

2.1. Poli(metacrilato de metila)

Polímeros são macromoléculas constituídas por unidades químicas (monômeros), iguais ou diferentes, que se repetem regularmente por toda a cadeia e são unidas por ligação covalente.¹ É sabido que os polímeros têm vasta aplicabilidade: seus usos vão desde a construção civil a utensílios domésticos. A vasta utilização desses materiais se deve à grande variedade de macromoléculas existentes, como também à possibilidade de modificação dessas macromoléculas pela adição de outras substâncias.

Os aditivos são componentes utilizados durante a polimerização ou incorporados ao polímero já existente, visando à modificação das propriedades finais dos polímeros originais. Eles podem ser orgânicos ou inorgânicos. São usados, na maioria das vezes, em pequenas quantidades e possuem diversas finalidades.²

Entre as principais finalidades dos aditivos podem ser destacadas sua atuação como: pigmentos; estabilizantes químicos e térmicos; modificadores de propriedades elétricas, químicas, físicas e mecânicas.³

Nesse contexto, o PMAM tem sido muito estudado por possuir diversas aplicações industriais. Conhecido popularmente como acrílico, o PMAM é muito utilizado na fabricação de lentes para óculos infantis, frente para telas de televisores e em parabrisas de aviões.⁴ Este polímero é um material termoplástico amorfo e incolor com excelente transparência óptica e transmitância luminosa de aproximadamente 92%. Possui boa resistência à abrasão e estabilidade dimensional, porém é quebradiço e sensível ao corte. Além disso, tem baixa absorvidade de água, comparado a outros polímeros.⁵

O PMAM é obtido por meio da polimerização de adição do metacrilato de metila (MAM), como mostra o Esquema 1.

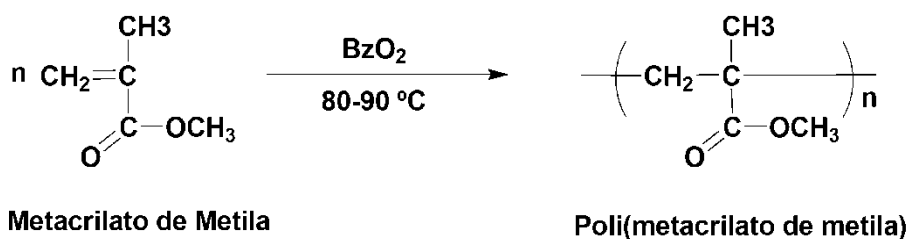
¹ Mano, E. B.; Mandes, L. C.; *Introdução a Polímeros*, 2ª Ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2004.

² Rabelo, M.S.; *Aditivação de Polímeros*, Artliber Editora: São Paulo, 2000.

³ Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P.F.; Murta, M. M.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 92, 529.

⁴ <http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/quimica/paginahtml/polimeros7.htm>. Acessado em 11 de junho de 2010.

⁵ Assael, M. J.; Antoniadis, K. D.; Wu, J.; *Int. J. Thermophys.* **2008**, 29, 1257.



Esquema 1. Representação da polimerização do metacrilato de metila.⁶

Neste tipo de polimerização, o MAM é polimerizado via radicais livres e o iniciador usado é o peróxido de benzoíla (BzO₂).⁶

O MAM também pode ser polimerizado na presença de LIs, por exemplo o BMIM.PF₆. A vantagem é que tanto o monômero quanto o polímero apresentam compatibilidade com esse LI.^{7,8}

Jiang e colaboradores (2006)⁷ investigaram a polimerização no seio da reação via radical livre de cinco monômeros vinílicos comuns, usando BMIM.PF₆ como um solvente para a polimerização. Antes da polimerização dos monômeros MAM, acrilonitrila, acetato de vinila, estireno e acrilamida foi realizada a purificação e o borbulhamento com gás nitrogênio para tornar a atmosfera inerte no caso dos monômeros líquidos. Misturas equimolares de LI e dos monômeros foram compatíveis, e a polimerização ocorreu no meio reacional a 80 °C durante 12 h na presença de 1% em massa de azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador. Os dados das polimerizações estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Compatibilidade do BMIM.PF₆ com alguns monômeros e seus polímeros.⁷

	Monômeros	Polímeros
metacrilato de metila	compatível	Compatível
Acrilonitrila	compatível	Separação de fases
acetato de vinila	compatível	Não houve polimerização
Estireno	compatível	Separação de fases
Acrilamida	compatível	Separação de fases

⁶ Mano, E. B.; Dias, M. L.; Oliveira, C. M. F.; *Química Experimental de Polímeros*, 1^a Ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2004.

⁷ Jiang, j.; Gao, D.; Li, Z.; Su, G.; *React. funct. Polym.* **2006**, 66, 1141.

⁸ Harrisson, S.; Mackenzie, S. R.; Haddlenton, D. M.; *Chem. Comm.* **2002**, 2850.

O PMAM teve boa compatibilidade com o LI, enquanto que poliacrilonitrila, poliestireno e poliácridamida não foram compatíveis.

A Figura 1 mostra as curvas TG do MAM com diferentes frações em massa de BMIM.PF₆.

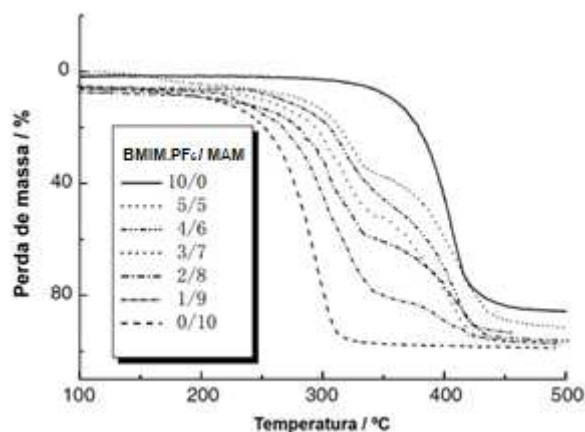


Figura 1. Curvas TG do PMAM puro, MAM com frações de BMIM.PF₆ e BMIM.PF₆ puro.⁷

Percebe-se uma etapa de degradação acima de 370 °C para o BMIM.PF₆ puro, o que indica sua alta estabilidade térmica nessa faixa de temperatura. A matriz polimérica apresentou uma etapa de degradação em 250 °C. Por outro lado, as curvas TG para o polímero com BMIM.PF₆ dissolvido apresentam dois estágios de degradação: o primeiro se refere ao polímero e o segundo ao BMIM.PF₆. Nota-se que temperatura de degradação do polímero, no sistema, é superior à do polímero puro. Isso indica uma maior estabilidade térmica do eletrólito polimérico, comparado com o PMAM puro.⁷

A Figura 2 apresenta as curvas DSC de diferentes eletrólitos poliméricos em forma de gel, contendo diferentes frações em massa de BMIM.PF₆. O PMAM puro exibe T_g em 107,5 °C. Apesar de o sistema ser binário, as curvas DSC apresentaram apenas uma T_g, que diminui com o aumento da fração de LI adicionada. Possivelmente, o LI enfraquece as interações entre as camadas do gel polimérico e facilita a locomoção de segmentos das cadeias de PMAM, aumentando assim a condutividade iônica do eletrólito polimérico em forma de gel.⁷

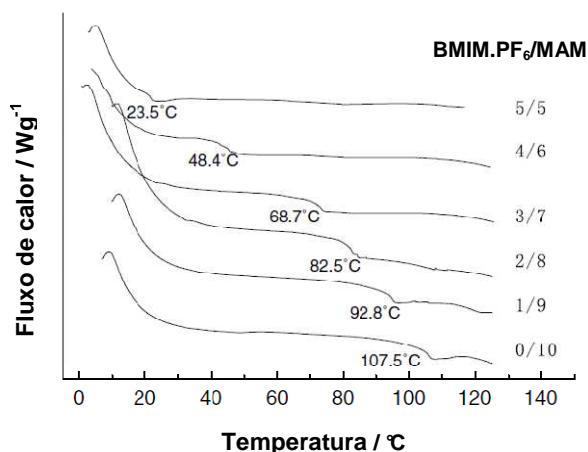


Figura 2. Curvas DSC do PMAM puro e de MAM com diversas frações de BMIM.PF₆.⁷

Espectros na região do IV desses materiais (Figura 3) sugeriram que o átomo de oxigênio dos grupos C=O e C-O-C tem interação com o átomo de H do N-H. E que, além disso, a vibração característica de absorção do PF₆ também se desloca para 840, 842, 845, 846 e 850 cm⁻¹. Os autores observaram ainda que a interação entre o átomo de oxigênio do MAM e o BMIM⁺ acelera a dissociação de BMIM.PF₆. Eles concluíram, então, que a intensidade da interação entre o LI e a matriz polimérica aumenta com o aumento das quantidades de BMIM.PF₆.⁷

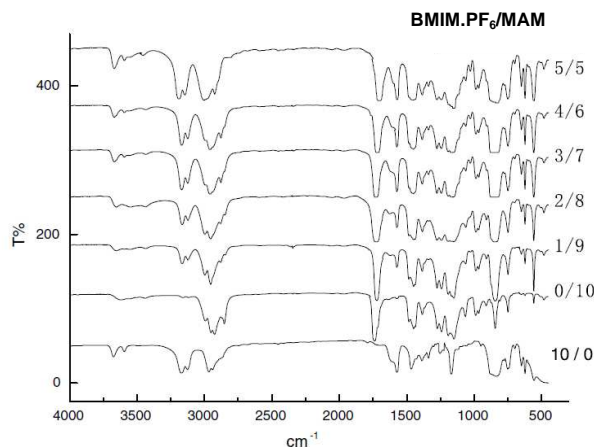


Figura 3. Espectros no IV do PMAM puro e PMAM com diversas frações de BMIM.PF₆.⁷

Além disso, o PMAM também apresenta boa compatibilidade com LIs quirais, como será apresentado na seção 2.3.⁹

2.2. Líquidos Iônicos

Além de todos os aditivos já conhecidos e utilizados em polímeros, nos últimos anos, uma nova classe de substância, os LIs, vem sendo estudada também com essa finalidade. Os LIs têm sido utilizados como solventes para polimerização, plastificantes, estabilizantes térmicos e para proporcionar propriedades condutoras aos polímeros. O grande número de publicações sobre este tema mostra que, além da sua diversidade de aplicações, os LIs atuam também como aditivos para polímeros.

Há muito tempo, que substâncias iônicas no estado líquido têm despertado o interesse de pesquisadores. Faraday, ainda no século XIX, foi um dos primeiros a investigar sais fundidos sob a óptica da eletroquímica.⁵ Porém, os materiais estudados nessa época tinham o uso limitado por possuírem elevados pontos de fusão.

No século passado, as pesquisas para produção de novos LIs foram intensificadas, para que essa classe de substância tivesse aplicações mais abrangentes. Assim, LIs como, BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆ passaram a ser largamente estudados por serem de fácil obtenção e possuem características físico-químicas importantes, dentre as quais, serem líquidos à temperatura ambiente.

Os LIs possuem baixo ponto de fusão (<100 °C) e, geralmente, apresentam-se no estado líquido à temperatura ambiente.¹⁰ Isso porque os LIs são compostos formados por um cátion volumoso, assimétrico e com baixa intensidade de carga e por um ânion pequeno. Este fato proporciona baixa energia no retículo cristalino.¹¹

⁹ Andrade, C. K. Z.; Matos, R. A. F., Oliveira, V. B., Durães, J. A., Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 99, 539.

¹⁰ Mark, H. F.; *Polymerization in Ionic Liquids, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, published online, 2005.

¹¹ Consort, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 830.

Na busca por novos meios para reações e alternativas para solventes voláteis e tóxicos, os LIs continuam se destacando.¹² Esses compostos possuem baixa pressão de vapor, baixa toxicidade, não são inflamáveis, dissolvem tanto materiais orgânicos como inorgânicos e possuem alta estabilidade química e térmica. Eles melhoram a estabilidade de reagentes organometálicos e biocatalíticos e são utilizados em diversas áreas da química. Suas aplicações mais comuns são: solventes para hidrogenação de óleos vegetais;¹³ na recuperação de produtos e reciclagem de catalisadores homogêneos;¹⁴ e são reutilizáveis.

Os LIs mostram-se excelentes meios para vários tipos de reações de polimerização^{15,16} e são estabilizantes térmicos e plastificantes de polímeros.^{17, 18,19} Também estão sendo pesquisados como meio para solvatação e hidrólise de biomassa na produção de etanol.²⁰ Essas aplicações somadas às características físico-químicas permitem que os LIs sejam classificados nos padrões da química verde.

Takada (2006)²¹ utilizou os LIs BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆ como solventes alternativos para reação de Passerini, obtendo bons rendimentos dos produtos e os solventes alternativos foram reutilizados em vários ciclos sem perda da eficiência.

Com todas essas propriedades relevantes, espera-se que os LIs tenham um papel importante na síntese assimétrica, um dos principais interesses do meio industrial e acadêmico.¹⁴

Para fazer uma reação assimétrica podem ser utilizadas três estratégias:

¹² Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2458.

¹³ Carvalho, M. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.

¹⁴ Baudequin, C.; Baudox, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 3081.

¹⁵ Lu, J.; Yan, F.; texter, J.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 431.

¹⁶ Nett, S. K.; Kircher, G.; Gutmann, J. S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 971.

¹⁷ Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1947.

¹⁸ Bircan, H.; Seshadri, V.; Padilla, J.; Ivernale, M.; Otero, T. F.; Sotzing, G. A.; *J. Phys.: Conference Series* **2008**, 127, 012011.

¹⁹ Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 3371.

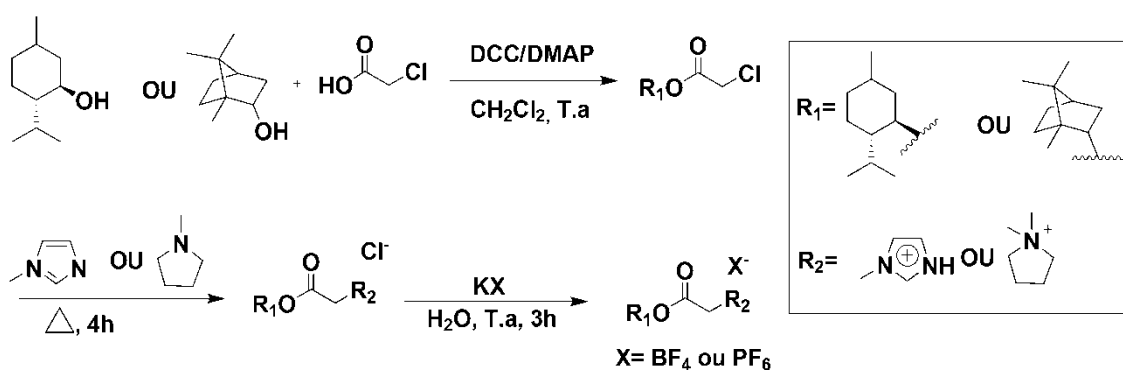
²⁰ Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 7, 1549.

²¹ a) Takada, S. C. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2006. b) Andrade, C. K. Z.; Takada, S. C. S.; Suarez, P. A. Z.; Alves, M. B.; *Synlett* **2006**, 10,1539.

1. um substrato quiral ou um reagente quiral podem originar a quiralidade e o LI é usado na transferência da quiralidade com a vantagem de não usar solvente orgânico como meio;
2. a quiralidade pode advir de um catalisador (metal de transição ou biocatalisador) e o LI é usado para estabilizar e/ou possibilitar a recuperação do catalisador quiral;
3. o LI pode ser quiral e promover a quiralidade.¹⁴

Por esses motivos, pesquisadores têm se interessado pelo desenvolvimento de LIs quirais.

Andrade e Matos (2008)²² desenvolveram e sintetizaram LIs quirais baseados no (-)-mentol e no (-)-borneol em três etapas simples e eficientes, mostradas no Esquema 2.



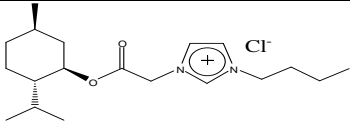
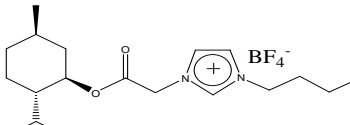
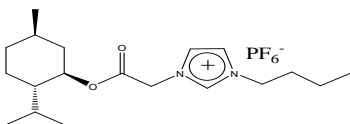
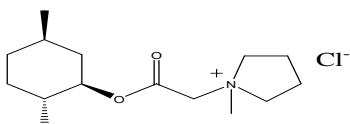
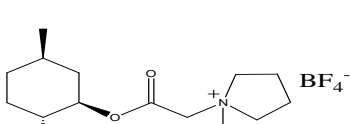
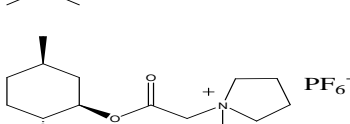
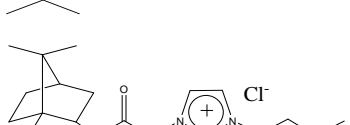
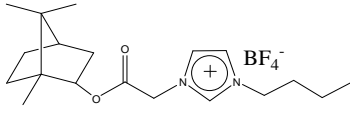
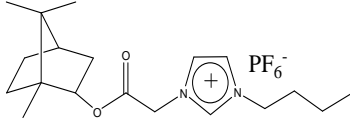
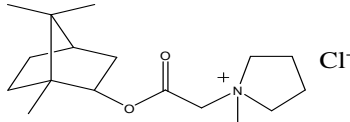
Esquema 2. Rota para síntese dos LIs quirais baseados no (-)-mentol e no (-)-borneol.²²

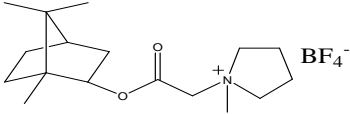
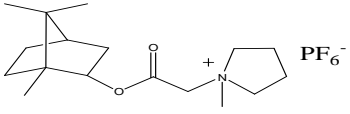
Na Tabela 2 estão apresentadas as estruturas e algumas propriedades dos LIs quirais sintetizados: cloreto de acetilmentol-1-butilimidazólio [amebim]Cl; tetrafluoroborato de acetilmentol-1-butilimidazólio [amebim]BF₄; hexafluorofosfato de acetilmentol-1-butilimidazólio [amebim]PF₆; cloreto de acetimentol-1-metilpirrolidina [amempir]Cl; tetrafluoroborato de acetimentol-1-metilpirrolidina [amempir]BF₄; hexafluorofosfato de acetimentol-1-metilpirrolidina [amempir]PF₆; cloreto de acetilborneol-1-butilimidazólio [abobim]Cl; tetrafluoroborato de acetilborneol-1-butilimidazólio [abobim]BF₄; hexafluorofosfato de acetilborneol-1-butilimidazólio [abobim]PF₆; cloreto de acetilborneol-1-metilpirrolidina [abompir]Cl; tetrafluoroborato de acetilborneol-1-

²² Matos, R. A. F.; Andrade, C. K. Z.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49,1652.

metilpirrolidina [abompir]BF₄; hexafluorofosfato de acetilborneol-1-
metilpirrolidina [abompir]PF₆.

Tabela 2. Estruturas e algumas propriedades dos LIs quirais. Adaptada da referência 22.

Nome	Estrutura	Rendimento / %	$[\alpha]_D^{20}$ (c 5,0 MeOH)	T _f / °C
[amebim]Cl		96	- 37,4	Líquido
[amebim]BF ₄		97	- 28,0	Líquido
[amebim]PF ₆		86	- 40,0	Líquido
[amempir]Cl		81	- 44,2	63
[amempir]BF ₄		90	- 45,1	64
[amempir]PF ₆		72	- 53,8	66
[abobim]Cl		97	- 37,4	Líquido
[abobim]BF ₄		79	- 3,2	Líquido
[abobim]PF ₆		86	- 12,2	Líquido
[abompir]Cl		80	- 31,3	67

[abompir]BF ₄		86	-11,1	88
[abompir]PF ₆		74	- 12,5	84

Os valores de rotação específica da luz plano polarizada $[\alpha]_D^{20}$, obtidos na concentração de 5 g de LI para 100 mL de metanol, mostram que os LIs são quirais. Os pontos de fusão (T_f) mostram que dos doze LIs sintetizados, tanto os originados do (-)-mentol quanto do (-)-borneol, que possuem imidazólio em sua estrutura, são líquidos à temperatura ambiente.

As sínteses dos LIs ocorreram em condições brandas e tiveram bons rendimentos.

2.3. Aplicações de LI Tradicionais e Quirais em Polímeros

Os LIs têm sido usados em polímeros com o intuito de melhorar suas propriedades químicas e físicas e como alternativa às reações tradicionais de polimerização. Polímeros com características condutoras inerentes (PCs) podem ser obtidos usando LI. PCs que apresentam novas propriedades químicas e eletroquímicas vêm sendo amplamente estudados e empregados como supercapacitores, sensores e dispositivos eletrocromáticos.²³

Eletrocromismo é um fenômeno de mudança reversível de cor apresentado por alguns materiais, quando submetidos a uma descarga elétrica. Nesses materiais, ocorrem reações de transferência de carga eletrônica que provocam alterações em suas propriedades ópticas e no potencial eletroquímico. Devido a essas características, diversas aplicações tecnológicas têm sido investigadas. A aplicação mais comum para os materiais eletrocromáticos é como componente para “janelas inteligentes”, ou outro dispositivo como espelhos retrovisores antibrilho.²⁴

Materiais que podem mudar de forma reversiva do estado transmissivo claro para o estado absorvente escuro são candidatos ideais para esse propósito. Dispositivos eletrocromáticos são células eletroquímicas compostas

²³ Dong, B.; Zheng, L.; Xu, J.; Liu, H.; Pu, S.; *Polymer* **2007**, 48, 5548.

²⁴ da Rocha, A. S.; Scarminio, J.; Scarminio, I. S.; Chiaramonte, T.; *Rev. Bras. de Apl. de Vácuo* **2000**, 19, 2, 7.

por dois eletrodos e um meio eletrolítico. Materiais constituídos por dois polímeros diferentes com propriedades ópticas corretas, revestidos em cada um dos eletrodos, são empregados para construir células, usando a mesma reação eletroquímica, para promover mudanças de cor em ambos os materiais e assim aumentar a eficiência do dispositivo. O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é um dos polímeros mais utilizados para esse fim.¹⁸

Entre os eletrólitos para o uso em dispositivos, eletrólitos líquidos podem ser indesejáveis por dois motivos principais: questões de segurança relativa a danos nos olhos, se empregados na fabricação de produtos com uso nessa parte do corpo; e potencial evaporação do solvente que pode conduzir ao mau funcionamento do dispositivo. Há relatos de que o emprego de LIs em variados dispositivos eletroquímicos aumenta seu tempo de vida. LIs são uma boa alternativa para evitar o uso de solventes orgânicos e prevenir a evaporação.¹⁸

Bircan e colaboradores (2008)¹⁸ propuseram a inclusão de LIs como parte de gel eletrólito sólido usado como plastificante para polímeros baseados em óxido de polietileno, PEDOT e poli[3,6-bis(3,4-etilenodioxitiofeno)-N-metilcarbazol] (PBEDOT-NMCz), esperando acrescentar os benefícios dos eletrólitos sólidos aos dos LIs. Ambos, PEDOT neutro e PBEDOT-NMCz possuem cor azul escuro. Isso aumenta a densidade óptica do dispositivo electrocrômico no estado colorido. Polieletrólitos típicos incluem um sal sólido em uma matriz polimérica com solvente para plastificá-la de maneira que aumente a mobilidade de íons na matriz. Os LIs na matriz polimérica atuam simultaneamente como plastificante e sal.

Esses autores produziram uma célula especial para polimerização eletroquímica do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e bis(3,4-etilenodioxitiofeno)-N-metilcarbazole (BEDOT-NMCz) de substrato revestido com 56 cm² de estanho dopado com óxido de índio (ITO). Aproximadamente, 30 cm² foram cobertos com os polímeros electrocrômicos usando essa célula. PEDOT foi depositado eletroquimicamente sobre o substrato vidro/ITO em uma solução de acetonitrila contendo 20 mmol de EDOT e 0,1 mol de BMIM.PF₆ ou BMIM.BF₄ a 1,2 V (vs referência de Ag/Ag⁺ não aquosa, 0,456 V vs eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)). PBEDOT-NMCz foi depositado sobre o PET/ITO em uma solução de BEDOT-NMCz 1 mM, contendo 0,1 molar de BMIM.PF₆ ou BMIM.BF₄ a 0,7 V, promovendo redução à forma neutra (amarela) a -0,8 V. Os polímeros foram

lavados com acetonitrila, secos, e armazenados em dessecador, até que o dispositivo fosse preparado. A Figura 4 mostra as estruturas dos polímeros utilizados.

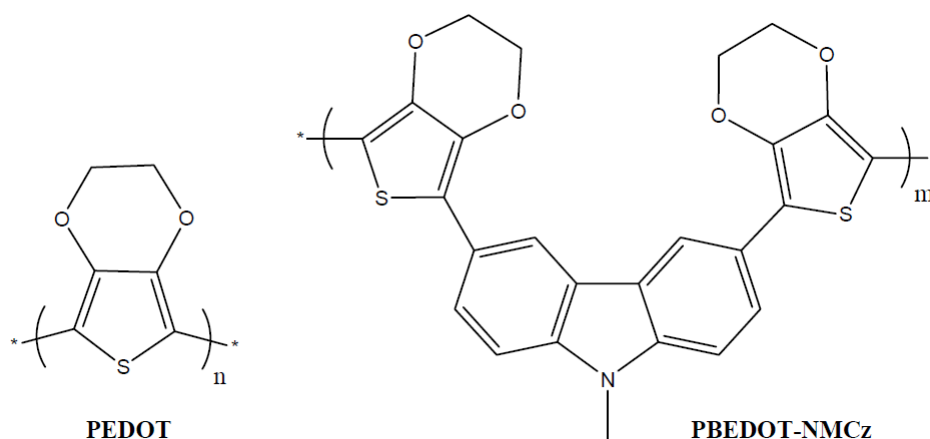


Figura 4. Estruturas do PEDOT e do PBDOT-NMCz, polímeros eletrocromáticos.¹⁸

Um dispositivo eletrocromático polimérico duplo consiste de sete camadas: substrato plástico ou vítreo, camada condutora, polimérica, eletrólito (gel ou líquido), camada polimérica complementar, outra camada condutora e outra de substrato isolante.

Em géis eletrólitos, resinas curadas por irradiação ultravioleta (UV) são usadas como meio para formação de ligações cruzadas e, conseqüentemente, selam os géis. Nesse sistema, os LIs substituem o plastificante carbonato de propileno (CP) e a porção eletrolítica no gel da matriz. A Figura 5 ilustra a formação de um dispositivo típico.

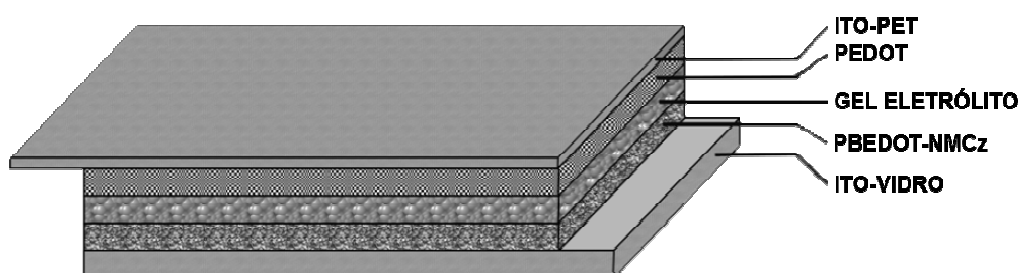


Figura 5. Representação do dispositivo eletrocromático polimérico duplo com sete camadas.¹⁸

Foram obtidas as curvas DSC para uma variedade de composições do gel eletrólito. A T_g do gel eletrólito foi avaliada, usando diferentes percentagens em massa de CP e diacrilato de poli(etilenoglicol) (PEG-DA), bem como

diversas percentagens em massa dos LIs e monoacrilato de poli(etilenoglicol) (PEG-MA). Um resumo desses dados é apresentado na Tabela 3. Em todos os casos houve redução no valor da T_g correspondente ao aumento das concentrações de CP ou LI.

Tabela 3. T_g para uma variedade de composições do gel eletrólito.¹⁸

% Massa LI / PEG-MA	$T_g / ^\circ\text{C}$	% Massa PC / PEG-DA	$T_g / ^\circ\text{C}$
20/80	-53,63	10/90	-33,44
40/60	-56,93	20/80	-36,38
60/40	-59,12	30/70	-31,64
80/20	-72,01	40/60	-44,48
100% PEG-MA (w/LITRIF)	-37,43	100% PEG-DA (w/LITRIF)	N/A

A Tabela 4 apresenta as temperaturas de degradação térmica (T_{onset}) dos géis com composições diferentes dos LIs com PEG-DA.

Tabela 4. T_g e T_d de uma variedade de composições de gel eletrólito.¹⁸

% Massa LI / PEG-DA	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{onset} / ^\circ\text{C}$
20 BMIM.PF ₆ / 80	-30,70	345,73
40 BMIM.PF ₆ / 60	-32,49	357,55
60 BMIM.PF ₆ / 40	-39,87	357,95
80 BMIM.PF ₆ / 20	-54,67	366,82
100 BMIM.PF ₆	-77,20	387,13
20 BMIM.BF ₄ / 80	-35,30	369,45
40 BMIM.BF ₄ / 60	-36,68	377,19
60 BMIM.BF ₄ / 40	-43,28	371,25
80 BMIM.BF ₄ / 20	-70,91	378,57
100 BMIM.BF ₄	-82,79	385,69

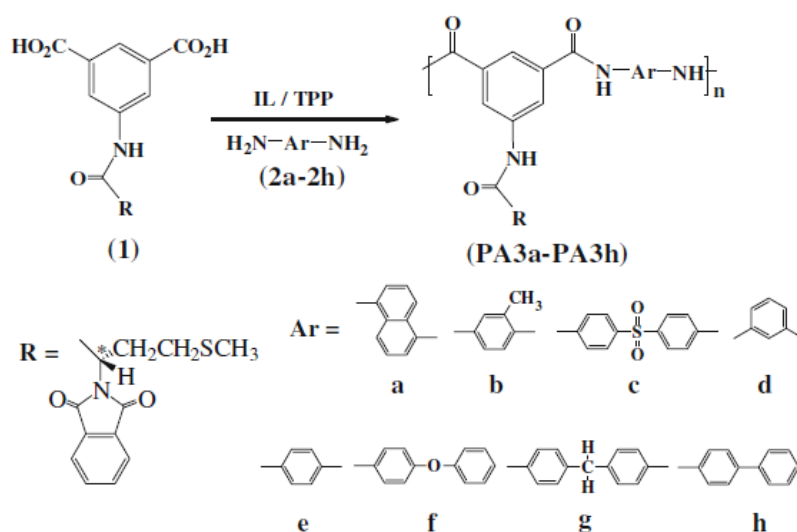
Essas informações são importantes porque a temperatura de degradação inicial (T_{onset}) dos eletrólitos conduz diretamente a falhas nos dispositivos. Nesse sentido uma vantagem observada é o aumento da temperatura de tolerância com o aumento da porcentagem de LI. Houve um

aumento de 21,9 °C na T_{onset} , comparando os géis com 20 e 80% de BMIM.PF₆. E o gel com 80% de BMIM.BF₄ teve temperatura de tolerância 9,12 °C maior que a T_{onset} do gel com 20% de BMIM.BF₄. Todos os géis eletrólitos apresentaram menos que 10% em perda de massa em temperatura de 350 °C.

A partir dos resultados obtidos os autores concluíram que a incorporação de LI na composição do gel eletrólito curado por UV proporciona aumento da estabilidade térmica do gel.

Mallakpour e Seyedjamali (2009)²⁵ realizaram um estudo, comparando a síntese de poliamidas aromáticas opticamente ativas em LI, usando microondas e banho de óleo.

O Esquema 3 mostra as reações de policondensação do ácido opticamente ativo 5-(4-metiltio-2-ftalimidibutanolamino)isoftálico (1) com diaminas diferentes. Nessas reações o LI, brometo de 1,3-dipropilimidazólio, atua como solvente e catalisador e, juntamente com o trifenilfosfito (TPP), funciona como um eficiente agente verde de condensação.



Esquema 3. Representação das reações de policondensação do diácido (1) com as diaminas 2a-2h.²⁵

Para avaliar os dois métodos, microondas e banho de óleo, foram realizadas comparações entre os tempos de reação, rendimentos e as viscosidades dos produtos obtidos por meio de cada um deles (Tabela 5).²⁵

²⁵ Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 1111.

Tabela 5. Síntese e algumas propriedades físicas das poliamidas preparadas, usando os métodos I e II (micro-ondas e banho de óleo).²⁵

Diamina	Polímero	Método de aquecimento	Tempo de reação (min.)	Rendimento ^a (%)	η_{in} (dL/g)	$[\alpha]_{Na,589}^{25,b}$
2 ^a	PA3aI	Microondas	2	93	0,53	-27,32
2 ^a	PA3aII	Banho de óleo	150	91	0,42	-23,05
2b	PA3bI	Microondas	2	93	0,57	-24,20
2b	PA3bII	Banho de óleo	150	93	0,47	-21,76
2c	PA3cI	Microondas	2	95	0,65	-30,07
2c	PA3cII	Banho de óleo	150	94	0,57	-28,62
2d	PA3dI	Microondas	2	95	0,52	-25,51
2d	PA3dII	Banho de óleo	150	95	0,45	-21,03
2e	PA3eI	Microondas	2	94	0,50	-29,56
2e	PA3eII	Banho de óleo	150	94	0,39	-26,65
2f	PA3fI	Microondas	2	93	0,47	-28,72
2f	PA3fII	Banho de óleo	150	91	0,35	-24,93
2g	PA3gI	Microondas	2	91	0,55	-22,13
2g	PA3gII	Banho de óleo	150	91	0,43	-19,03
2h	PA3hI	Microondas	2	95	0,52	+29,98
2h	PA3hII	Banho de óleo	150	94	0,43	+26,80

^aRendimento do produto isolado

^bMedido na concentração de 0,5 g/dL em *N,N*-dimetilformamida (DMF) a 25 °C.

Na reação de polimerização catalisada por um LI, foi observado que o método usando microondas foi mais vantajoso. Isso, devido à alta polaridade do LI utilizado, que absorve e transfere de maneira eficiente a energia da irradiação microondas, diminuindo o tempo e aumentando a temperatura do meio reacional.²⁵

As propriedades térmicas dos materiais poliméricos obtidos foram investigadas por TG. A Figura 6 mostra as curvas TG típicas de duas das poliamidas obtidas (PA3aI e PA3dII), em atmosfera inerte. Nota-se que esses materiais são muito estáveis termicamente, pois a 600 °C a massa

remanescente para as amostras PA3aI e PA3dII foram, respectivamente, 62 e 53%.²⁵

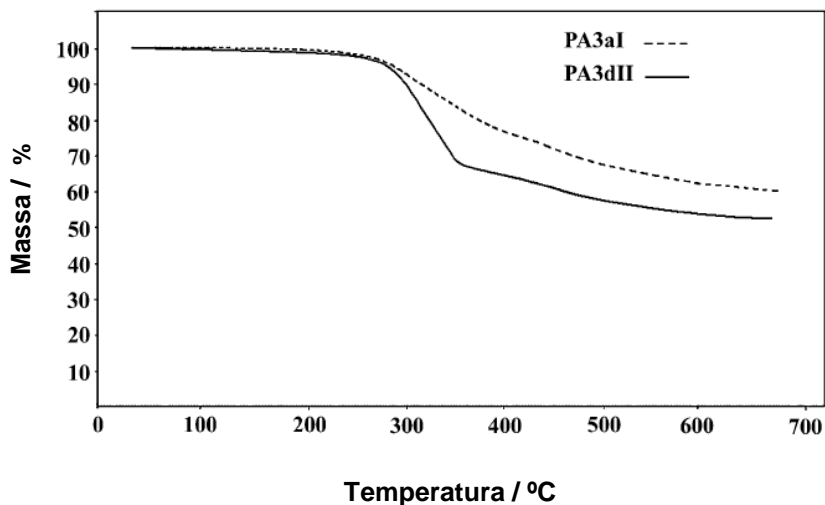


Figura 6. Curvas TG de duas poliamidas típicas. Razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.²⁵

Dong e colaboradores (2007)²³ investigaram a polimerização eletroquímica do 1,2-metilenodioxibenzeno (MDOB) em BMIM.PF₆. O poli(1,2-metilenodioxibenzeno) (PMDOB) obtido exibiu boa atividade redutora e estabilidade em ácido sulfúrico concentrado.

A Figura 7 apresenta os espectros de absorção na região do IV para o MDOB e o PMDOB.

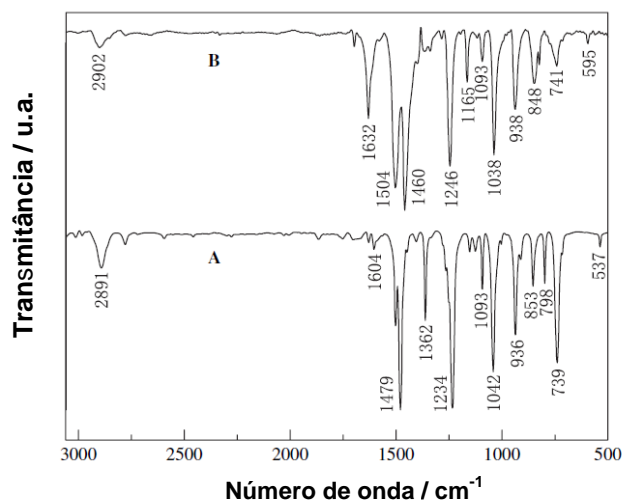


Figura 7. Espectros no IV do (A) MDOB e (B) PMDOB, obtido potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl a partir de BMIM.PF₆.²³

Os espectros de RMN ^1H do MDOB e PMDOB estão apresentados na Figura 8.

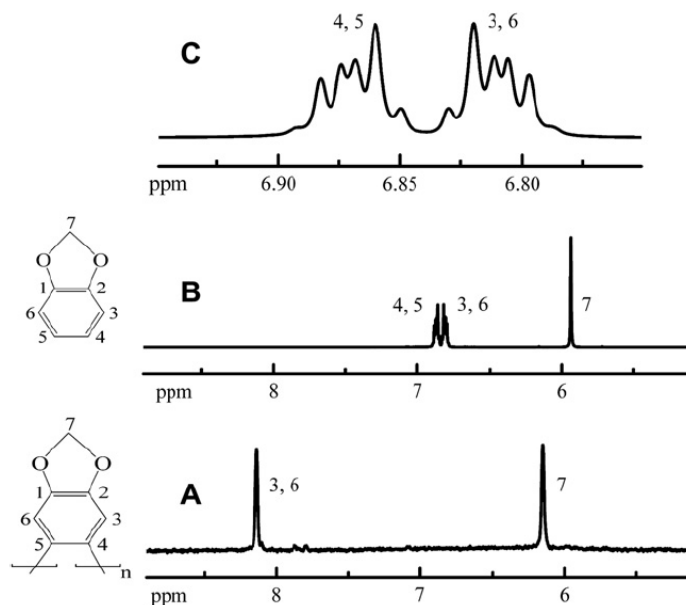


Figura 8. Espectros de RMN ^1H do (A) PMDOB, (B e C) MDOB, obtido potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl, a partir de BMIM.PF₆. Solvente dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- d_6).²³

Os espectros no IV e de RMN ^1H comprovaram a ocorrência da reação de polimerização nos carbonos C₄ e C₅ do anel aromático do MDOB, sendo a cadeia principal do PMDOB semelhante à do poliacetileno.²³

Os autores usaram também a espectroscopia na região UV-vís para caracterizar o MDOB e o polímero PMDOB dopado e não dopado. Esses resultados estão apresentados na Figura 9.

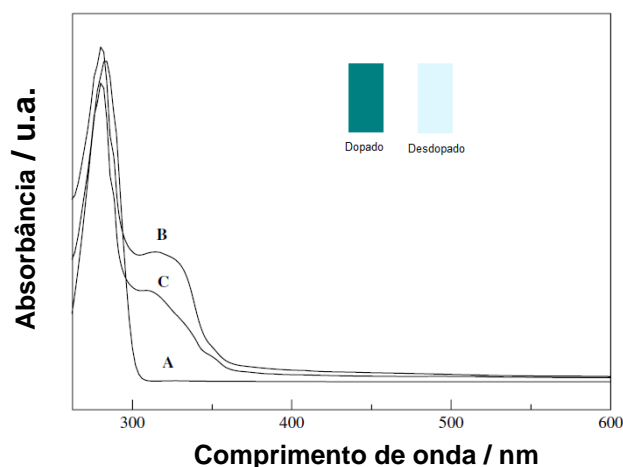


Figura 9. Espectros no UV-vís do (A) MDOB, (B) PMDOB dopado e (C) PMDOB não dopado, obtidos potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl, a partir de BMIM.PF₆. Solvente: DMSO. As cores inseridas são de filmes de PMDOB dopado e não dopado em eletrodo de óxido de índio.²³

Os espectros no UV-vís do monômero e dos polímeros mostraram semelhança, uma vez que exibem forte absorção em 280 nm. Os espectros do polímero apresentaram ainda uma larga absorção entre 303 e 359 nm, confirmando a formação de um polímero conjugado.²³

A determinação da estabilidade térmica de um material polimérico é fundamental para estabelecer suas aplicações. Então, os autores realizaram o estudo por TG do PMDOB, sob atmosfera de nitrogênio, de 300 a 1058 K, a 10 K min⁻¹ (Figura 10).

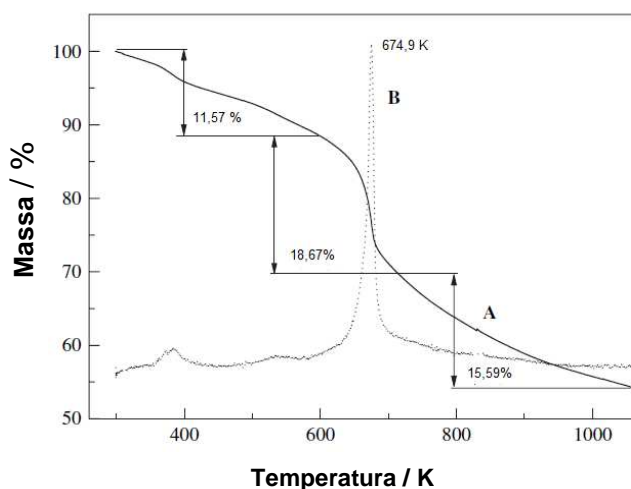


Figura 10. Curva TG do PMDOB, obtido potenciostaticamente a 1,54 V vs Ag/AgCl, a partir de BMIM.PF₆.²³

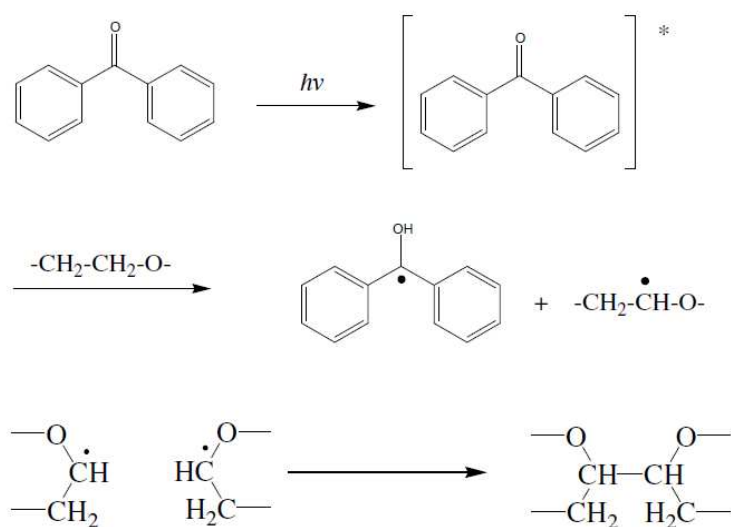
A curva TG mostra três estágios de decomposição térmica. O primeiro ocorre de 300 a 598 K, com 11,57 % de perda de massa, referente à água ou outra mistura localizada no interior do polímero. No segundo estágio, a perda de massa de 18,67 %, entre 598 e 707 K, foi atribuída à decomposição da cadeia principal do PMDOB. O terceiro e último estágio, entre 707 e 1058 K, com 15,59 % de perda de massa, refere-se, possivelmente, à decomposição de oligômeros presentes no PMDOB. Os resultados apresentados na Figura 10 indicam que a estabilidade térmica do material polimérico é aceitável.²³

O estudo realizado por MEV para os filmes de PMDOB revelou superfícies lisas e uniformes, contendo nanoestruturas da ordem de 40 nm, indicando que os eletrólitos são acessíveis à superfície da matriz polimérica.²⁶

²⁶ Bock, C.; Smith, A.; MacDougall, B.; *Electrochim. Acta* **2002**; 48, 57.

Os autores informaram que essas nanoestruturas melhoraram a capacidade de transferência de elétrons e a condutividade do material.

Rupp e colaboradores (2008)²⁷ estudaram eletrólitos poliméricos para baterias de lítio baseados em poli(óxido de etileno) (PEO) e Li. Os eletrólitos com PEO, o N-metil-N-butilpirrolidínio bis (trifluorometanosulfonil)imida (PYR₁₄TFSI) e o sal condutor, bis (trifluorometanosulfonil)imida de lítio (LiTFSI), LiCF₃SO₃ foram misturados à temperatura elevada em ambiente livre de umidade. O PEO foi curado por irradiação UV, tendo como fotoiniciador benzofenona, como mostra o Esquema 4. Os materiais obtidos apresentaram-se transparentes, após a cura, indicando uma estrutura com baixa cristalinidade.



Esquema 4. Cura do PEO por irradiação UV na presença de benzofenona como fotoiniciador.²⁷

Compósitos de PEO/PYR₁₄TFSI/LiTFSI nas razões molares de 10/1/1 e 10/2/1, antes e após a cura, foram investigados.

A técnica de DSC foi utilizada para avaliar o grau de cristalinidade e, conseqüentemente, a influência da radiação UV na cura dos materiais. As curvas DSC foram obtidas de -80 até 90 °C, com fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹.

A Figura 11 apresenta as curvas DSC dos compósitos PEO/PYR₁₄TFSI/LiTFSI.

²⁷ Rupp, B.; Schumuck, M.; Balducci, A.; Winter, M.; Kern, W.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2986.

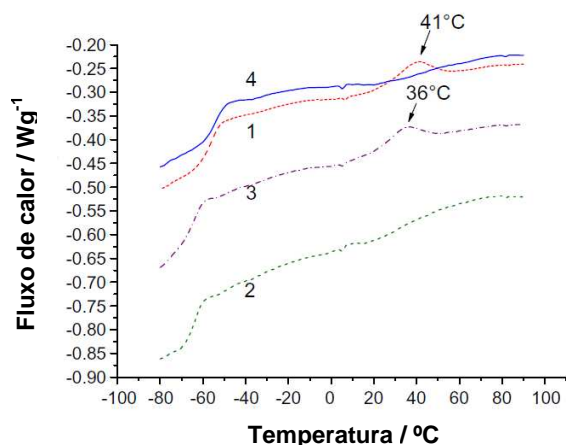


Figura 11. Curvas DSC dos compósitos PEO/PYR₁₄TFSI/LiTFSI. Curva (1): razão molar 10/1/1, antes da cura com UV; curva (2): razão molar 10/1/1, após a cura com UV; curva (3): razão molar 10/2/1, antes da cura com UV; curva (4): razão molar 10/2/1, após cura com UV.²⁷

Os dados revelaram amostras com T_g entre -70 e -55 °C. Comparando-se a T_f do PEO puro com as das amostras dos compósitos com frações cristalinas de PEO, nota-se uma diminuição expressiva nas suas T_f . Os autores observaram também que, quanto maior a quantidade de LI na amostra, maior a T_f (Figura 11).²⁷

Os resultados mostraram que a cura com radiação UV a 70 °C, acima da T_f das frações cristalinas do PEO, além de reduzirem de forma expressiva a T_f dos compósitos, elevam a sua condutividade, já que a condução é restrita às regiões amorfas do PEO (Figura 12).²⁷

A curva de condutividade iônica (Figura 12) obtida por espectroscopia de impedância AC foi realizada no intervalo de temperatura entre 25 e 80 °C.

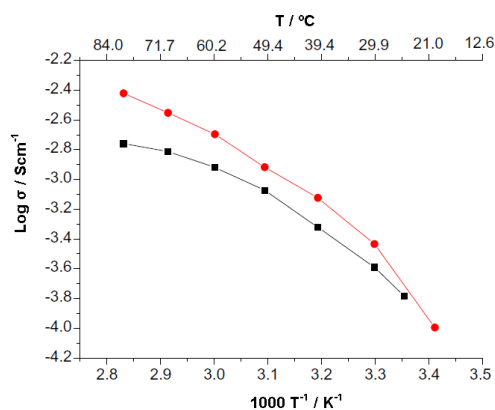


Figura 12. Condutividade iônica (escala logarítmica) do compósito PEO/PYR₁₄TFSI/LiTFSI, após cura com UV, em função do inverso da temperatura, nas razões molares: (■) 10/1/1 e (●) 10/2/1.²⁷

A Figura 13 exibe a micrografia obtida por MEV do eletrólito polimérico PEO/PYR₁₄TFSI/LiTFSI (10/2/1) e sugere superfície homogênea.

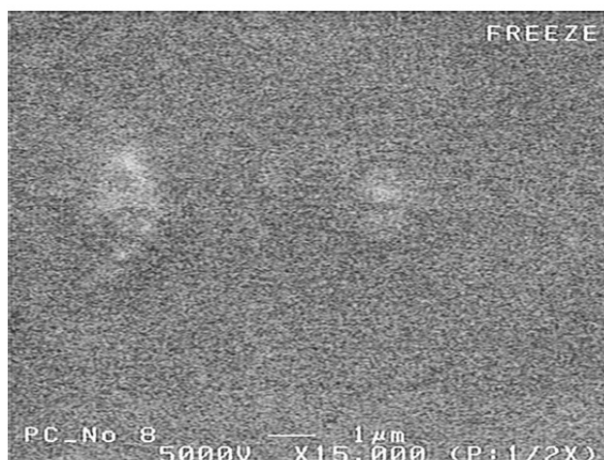


Figura 13. Micrografia por MEV do composto PEO/PYR₁₄TFSI/LiTFSI (10/2/1), após cura com UV.²⁷

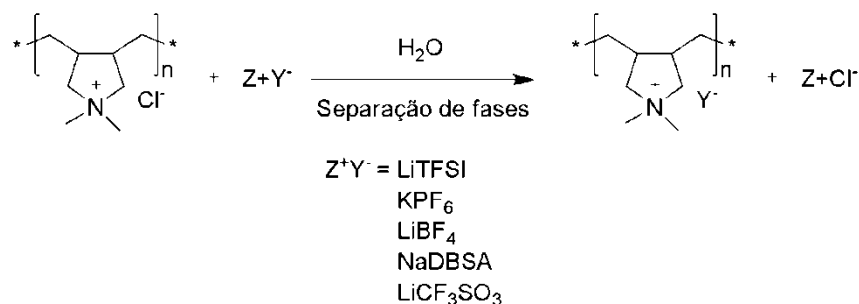
As medidas mostraram que a condutividade iônica dos materiais é diretamente proporcional à temperatura. Foi observado ainda que a amostra com maior quantidade de LI tem condutividade maior, principalmente, em temperaturas mais elevadas.²⁷

Resultados relatados na literatura apontam que o processo de cura com UV não interfere na condutividade iônica dos materiais poliméricos obtidos.²⁸

Pont e colaboradores (2009)²⁹ sintetizaram uma nova classe de líquidos iônicos poliméricos (LIPs), contendo cátion pirrolidínico, a partir do cloreto de poli(dialildimetilamônio). Para obter os líquidos iônicos poliméricos, os autores realizaram a troca do ânion do cloreto de poli(dialildimetilamônio), utilizando diversos sais como LiTFSI, KPF₆, LiBF₄ e NaDBSA, como mostra o Esquema 5. Em todos os casos, com exceção do LiCF₃SO₃, os novos polímeros formados tornaram-se hidrofóbicos e precipitaram quantitativamente no meio aquoso. Todos os materiais poliméricos obtidos foram lavados, filtrados e secos até massa constante.

²⁸ Kim, G.-T.; Appetecchi, G.; Alessandrini, F.; Passerini, S.; *J. Power Sources* **2007**, 171, 861.

²⁹ Pont, A.-L.; Marcilla, R.; De Meazza, I.; Grande, H.; Mecerreyes, D.; *J. Power Sources* **2009**, 188, 558.



Esquema 5. Representação da reação de troca do íon.²⁹

Entre os polímeros, o poli(dialildimetilamônio)(TFSI) mostrou-se excelente matriz polimérica em composições de eletrólitos poliméricos junto com Li pirrolidínico e sal de lítio, contendo o mesmo contra-ânion TFSI.

Foram preparados filmes poliméricos dissolvendo-se poli(dialildimetilamônio)TFSI, PYR₁₄TFSI e sal de LiTFSI em acetona, com diferentes proporções. As concentrações em massa percentual do sal no eletrólito foram obtidas em relação à massa da matriz polimérica para misturas binárias, e para misturas ternárias houve a adição de Li. Os filmes mostraram-se transparentes e mecanicamente estáveis.

Os polímeros sintetizados foram analisados por RMN ¹H e espectroscopia na região do IV, como mostram as Figuras 14 e 15, respectivamente.

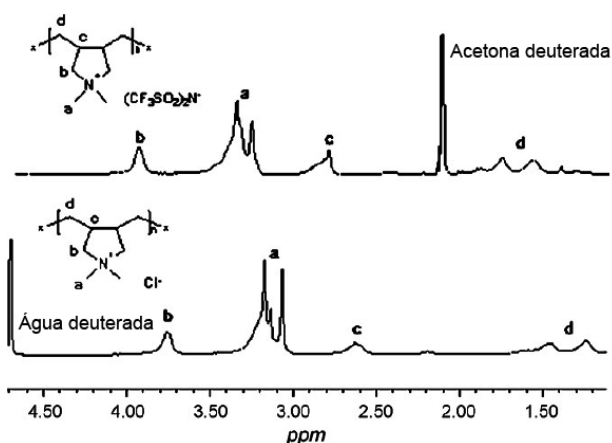


Figura 14. RMN ¹H 250 MHz do poli(dialildimetilamônio)Cl poli(dialildimetilamônio)TFSI.²⁹

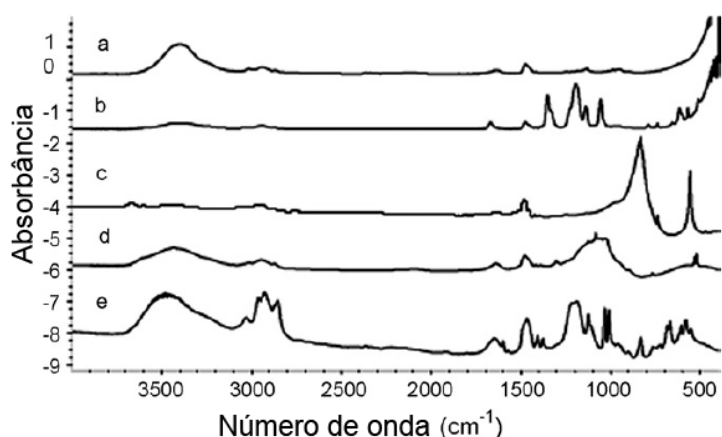


Figura 15. Espectros na região do IV dos poli(dialildimetilamônio) X^- (onde X^- = (a) Cl, (b) TFSI, (c) PF_6 , (d) BF_4 , e (e) DBSA).²⁹

Os autores observaram que o espectro de RMN 1H do poli(dialildimetilamônio)Cl comercial é semelhante ao apresentado na literatura.³⁰ Eles notaram também que apareceram os mesmos picos no espectro do poli(dialildimetilamônio)TFSI, mas estavam deslocados entre 0,21 e 0,25 ppm. Esses deslocamentos foram atribuídos à atuação de maneira diferente dos ânions Cl^- e $TFSI^-$. Os dados permitiram perceber que a reação de troca dos ânions não afetou a estrutura da cadeia principal do polímero.

A análise na região do IV mostrou picos característicos do cátion localizados entre 2300 e 3100 cm^{-1} e em 1640 e 1476 cm^{-1} , em todos os espectros. O pico em 3391 cm^{-1} característico do cloreto no polímero comercial desapareceu nos espectros dos polímeros com os outros ânions. Conseqüentemente, houve aparecimento de bandas correspondentes aos novos ânions: TFSI em 1354, 1194, 1136 e 1053 cm^{-1} ; PF_6 em 835 cm^{-1} ; BF_4 em 1085 cm^{-1} ; e DBSA em 3450, 2949, 2923, 2846, 1399, 1367, 1094, 1027 e 1008 cm^{-1} .²⁹

Pont e seus colaboradores também analisaram por TG os polímeros sintetizados. As curvas TG (Figura 16) mostraram que a estabilidade térmica do polímero é influenciada de maneira diferente por cada íon. O polímero inicial com cloreto foi o mais higroscópico, apresentou menor estabilidade térmica e se degradou em três estágios. A decomposição dos materiais com BF_4 e PF_6

³⁰ Assem, Y.; Chaffey-Millar, H.; Weber, C. G.; Agarwal, S.; *Macromolecules* **2007**, 40, 3907.

ocorreu em três estágios. O polímero mais estável foi o que continha o ânion TFSI, que apresentou apenas um estágio de degradação acima de 400 °C.

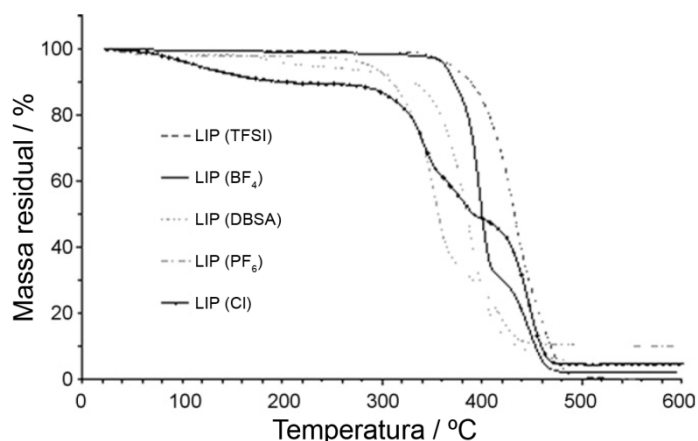


Figura 16. Curvas TG dos polímeros poli(dialildimetilamônio) X^- (onde $X =$ TFSI, BF_4 , DBSA, PF_6 e Cl).²⁹

A estrutura do poli(dialildimetilamônio)TFSI é semelhante à do LI pirrolidínico $PYR_{14}TFSI$, um dos mais promissores LIs utilizados como eletrólito para baterias de lítio. Essa característica associada à boa estabilidade térmica do polímero, faz com que o poli(dialildimetilamônio)TFSI atue como uma ótima matriz em blendas de LIP:LI:sal de Li.

Os autores também analisaram a condutividade iônica de misturas binárias de LIP:LiTFSI (Figura 17); de LIP: $PYR_{14}TFSI$ (Figura 18) e das blendas LIP: $PYR_{14}TFSI$:LiTFSI (Figura 19).

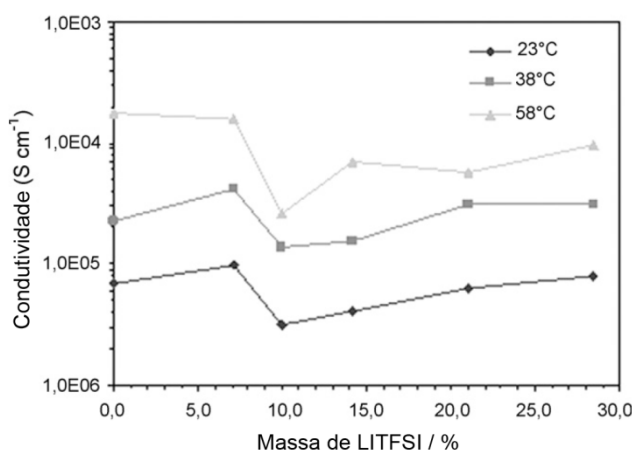


Figura 17. Condutividade iônica em função da temperatura de misturas binárias LIP:LiTFSI com diferentes quantidades de sal.²⁹

Nota-se que quanto maior a temperatura maior a condutividade iônica das misturas LIP:LiTFSI. As misturas com sal apresentaram melhor condutividade que o polímero puro. Os materiais têm um aumento significativo em sua condutividade, quando a concentração de sal é de 7,1 %, porém, quando a concentração é aumentada para 10% há uma queda apreciável. Depois disso a condutividade varia de maneira mais sutil.

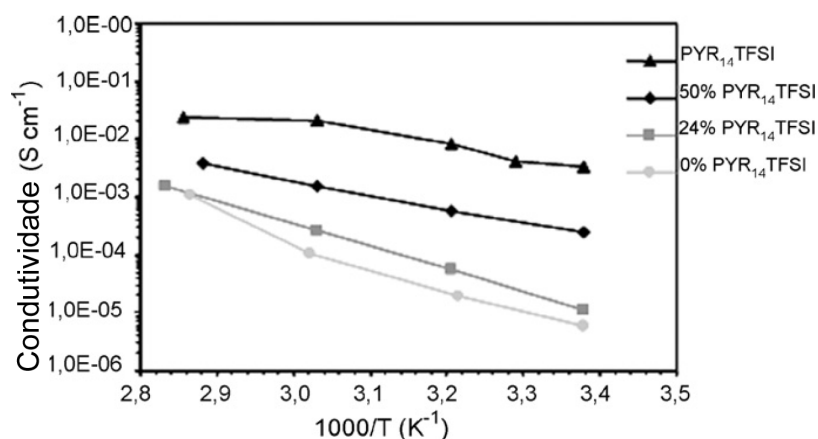


Figura 18. Condutividade iônica em função do inverso da temperatura de misturas binárias LIP:PYR₁₄TFSI.²⁹

O LI PYR₁₄TFSI puro possui condutividade iônica muito superior a do LIP. A adição de LI na matriz polimérica provoca aumento na condutividade iônica do material. Portanto, a mistura com 50% teve melhores resultados que a mistura com 24% de LI.

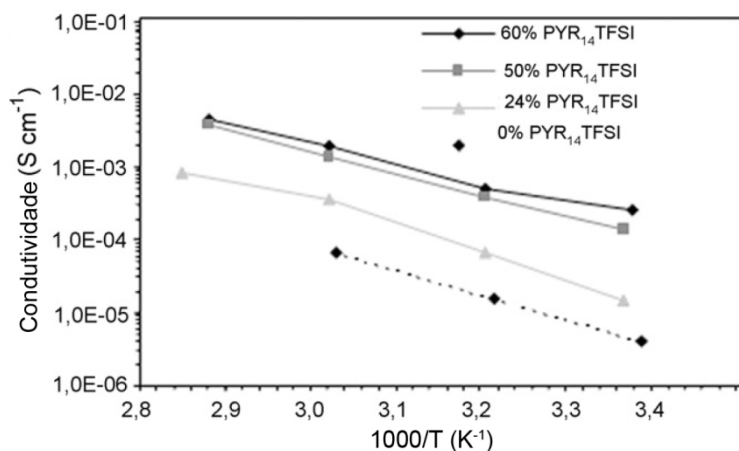


Figura 19. Condutividade iônica em função da temperatura das blends LIP:PYR₁₄TFSI:LiTFSI com 14,5 % de sal de Li e diferentes quantidades de PYR₁₄TFSI.²⁹

Observa-se que quanto maior a quantidade de LI presente nas blendas LIP:PYR₁₄TFSI:LiTFSI maior a condutividade iônica. Apesar da blanda com 60% de LI apresentar maior condutividade, ela apresentou-se pegajosa, dificultando sua manipulação. Então, a adição de LI à matriz polimérica é limitada, devido à mudança na textura do material.

Por meio dos resultados obtidos, Pont e seus colaboradores consideraram os polímeros sintetizados como excelentes candidatos a eletrólitos no estado sólido para baterias de lítio.

Andrade e colaboradores (2010)⁹ realizaram um estudo sobre a modificação das propriedades do PMAM com Lis quirais. Os autores observaram que o PMAM possui boa compatibilidade com os Lis quirais: [amebim]Cl, [amebim]BF₄, [amebim]PF₆, [amempir]Cl, [amempir]BF₄, [amempir]PF₆. Para isso, dissolveu-se PMAM comercial juntamente com 10% em massa de cada LI em acetona. As misturas foram transferidas para placas de Petri e o solvente foi evaporado por *casting*. Então, para completa evaporação do solvente, os materiais foram submetidos à pressão reduzida (~ 5 Torr) até obter massa constante. A amostra de PMAM puro foi preparada utilizando o mesmo procedimento. O comportamento térmico dos materiais PMAM:LI foi investigado por TG e DSC (Figuras 20 e 21, respectivamente).

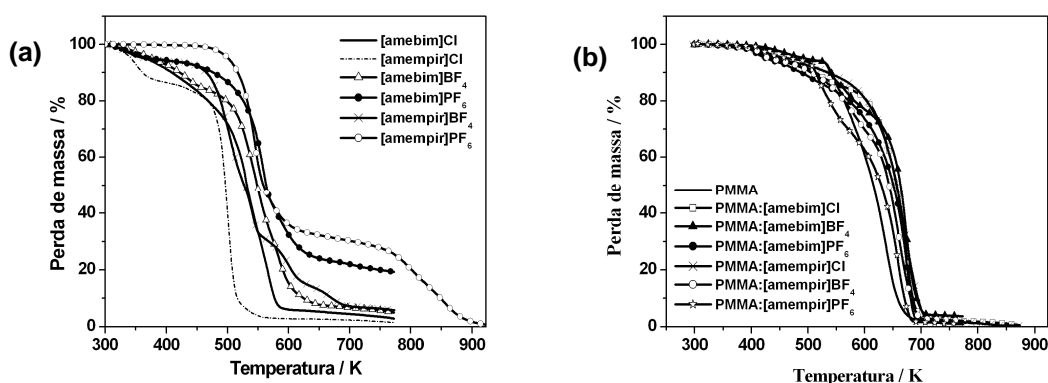


Figura 20. Curvas TG dos (a) Lis e (b) dos materiais PMAM:Lis.⁹

As curvas TG dos Lis mostraram que todos eles possuem boa estabilidade térmica. Todos os Lis apresentam temperatura de perda de 10% de massa acima de 433,15 K. Pode-se observar que os materiais com cloro são menos estáveis que os outros, isso porque a alta reatividade deste íon acelera o processo de degradação.⁹

A curva TG do PMAM apresenta três estágios de degradação. A incorporação dos LIs faz com que haja mudanças significativas no processo de degradação térmica do polímero. Todos os LIs provocaram aumento da temperatura de degradação do PMAM em ao menos um dos três estágios.⁹

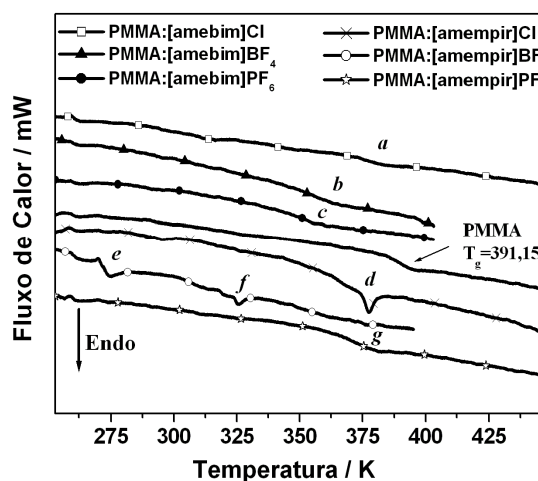


Figura 21. Curvas DSC dos materiais PMAM:LIs.⁹

Os resultados obtidos por DSC mostram que a matriz polimérica possui boa compatibilidade com os LIs baseados no mentol. Os materiais apresentaram transições térmicas que são características dos LIs. As curvas DSC revelaram também que os LIs diminuem a T_g do polímero. As transições estão marcadas no termograma: em *d* ocorre uma fusão a 377,15 K; em *e* ocorre uma T_g a -271,86 K e em *f* há uma fusão a 323,55 K. Em outros casos, foi registrada apenas uma T_g : *a* em 347,65 K; *b* em 374,15 K; *c* em 364,85 K e *g* em 369,65 K.⁹

A morfologia dos materiais foi investigada por difração de raios X e teste de absorção de água (Figuras 22 e 23, respectivamente).⁹

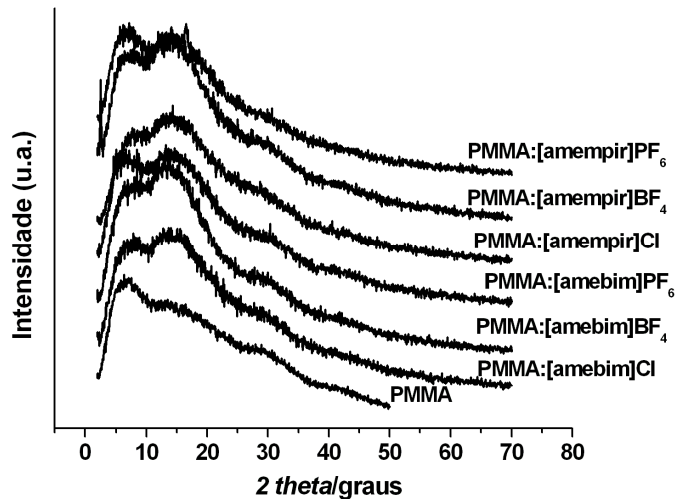


Figura 22. Difratogramas DRX do PMAM e dos materiais PMAM:LIs.⁹

Os difratogramas por DRX revelaram que a incorporação dos LIs não provocou mudanças significativas na estrutura do polímero. Os picos largos em torno de 11° mostram que há poucos ou nenhum domínio cristalino na matriz polimérica.⁹

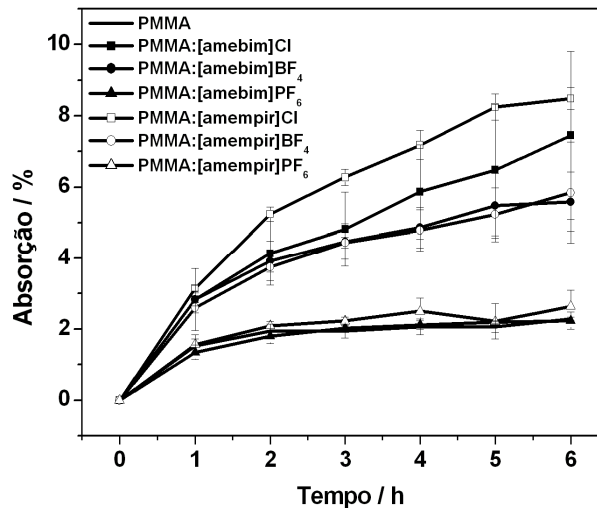


Figura 23. Absorção de água.⁹

O teste de absorção de água confirmou os resultados obtidos por DRX, pois sugere que os LIs utilizados não favorecem a organização das cadeias do polímero, uma vez que todos os materiais dopados absorveram mais água que o PMAM puro. Os materiais com o íon Cl^- absorveram mais água que os materiais com os demais íons, e que o polímero puro.

Os LIs estudados possuem boa estabilidade térmica e características de plastificante, além de atuarem como estabilizantes térmicos do PMAM.⁹

Estes exemplos citados mostram como os LIs são versáteis e têm contribuído para o desenvolvimento das pesquisas em diversas áreas da química. Mas, apesar de todas essas propriedades interessantes e de tantas aplicações, os LIs possuem algumas limitações que precisam ser superadas, como alto custo e viscosidade elevada. E ainda há necessidade de mais estudos sobre a ecotoxicidade dos novos LIs desenvolvidos.³¹

³¹ Wells, A. W.; Coomble, V. T.; *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 798.

Capítulo 3
Parte Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

Para a síntese dos líquidos iônicos tradicionais foram utilizados o iodeto de butila (Aldrich), que foi destilado, e metilimidazólio (Alfa Aeser) sem purificação prévia.

Os reagentes (-)-mentol (Aldrich Co.), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (Sigma), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (Fluka) e ácido cloroacético (Aldrich Co.), para síntese dos líquidos iônicos quirais, foram utilizados sem que houvesse purificação prévia. O CH_2Cl_2 foi destilado com hidreto de cálcio.

Os solventes utilizados na purificação dos LIs quirais, álcool metílico e clorofórmio de pureza analítica, PA 99,8 %, foram obtidos da Vetec e utilizados como recebidos.

PMAM, ($M_w = 120.000 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho = 1,188 \text{ g mL}^{-1}$; $T_g = 114 \text{ }^\circ\text{C}$), 99% procedente da Sigma-Aldrich[®] Inc., e acetona (Vetec) 99,5 % de pureza também foram utilizados como recebidos.

3.2. Métodos Cromatográficos

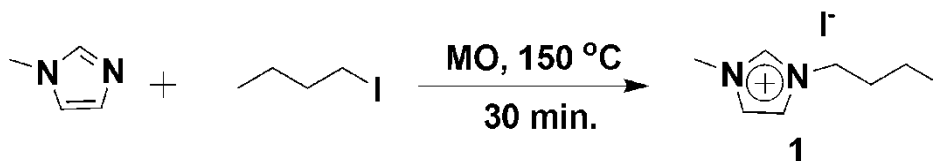
As reações químicas foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (placas de cromatofolhas de alumínio revestidas com sílica gel 60 F 254, da Merck) e reveladas em solução de ácido fosfomolibdico 10% em etanol. Os produtos foram purificados por cromatografia de adsorção em coluna (gravidade) com sílica gel (70-230 mesh).

3.3. Síntese dos Líquidos Iônicos Tradicionais

3.3.1. Síntese do iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio

Em um recipiente reacional apropriado, foram acrescentados 27,55 mmol de iodeto de butila e 25,05 mmol de metilimidazólio. A reação ocorreu em um reator de microondas CEM Discoverer Systems, modelo SPS da CEM Corporation a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. O produto, um óleo avermelhado, foi lavado três vezes com acetato de etila para remoção do excesso de iodeto de butila e, em seguida, rotaevaporado, permanecendo sob vácuo por 10 h. O

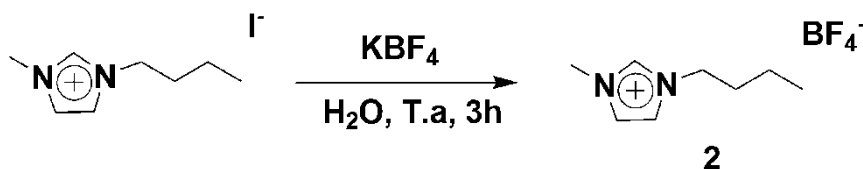
rendimento obtido foi de 98% (Esquema 6). Estas condições foram adaptadas do procedimento utilizado por Bazureau e colaboradores (2002).³²



Esquema 6. Representação da reação de síntese do iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio.

3.3.2. Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

O iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio foi colocado sob agitação magnética em água à temperatura ambiente por 3 h com 1 equivalente mol de tetrafluoroborato de potássio (KBF_4) para se obter o produto tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio. Ao final do tempo reacional, a água foi evaporada em evaporador rotatório. CH_2Cl_2 foi adicionado ao composto que foi seco com Na_2SO_4 , filtrado em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrado, produzindo um líquido viscoso e avermelhado. O rendimento foi 50% (Esquema 7).

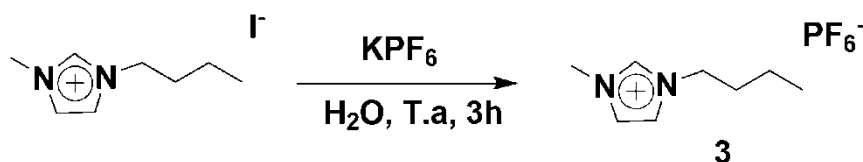


Esquema 7. Representação da reação de síntese do BMIM. BF_4 .

3.3.3. Síntese do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

O iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio foi submetido à agitação magnética em água à temperatura ambiente por 3 h com 1 equivalente mol de hexafluorofosfato de potássio (KPF_6) para se obter o produto hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio. Ao final do tempo reacional, a água foi evaporada em evaporador rotatório. CH_2Cl_2 foi adicionado ao composto que foi seco sob Na_2SO_4 , filtrado em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrado, produzindo um líquido viscoso e amarelado. O rendimento foi 81% (Esquema 8).

³² Fraga-Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J. P.; Hamelin, J.; *Catal. Commun.* **2002**, 3, 185.

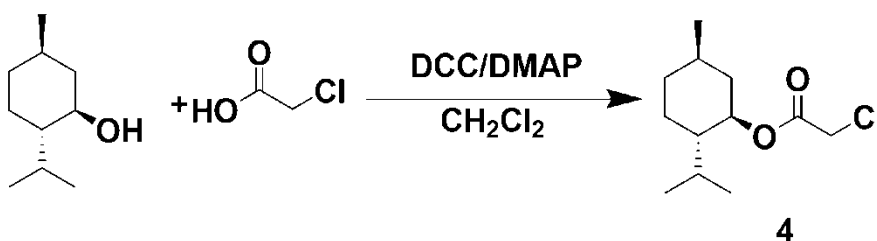


Esquema 8. Representação da reação de síntese do BMIM.PF₆.

3.4. Síntese dos Líquidos Iônicos Quirais

3.4.1. Síntese do cloreto de acetilmentol

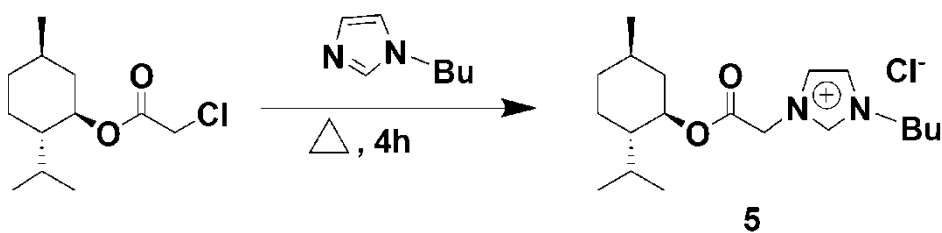
Em um balão apropriado, adicionaram-se 35,59 mmol de (-)-mentol (5,62g) em diclorometano seco (30 mL). Sob agitação magnética a 0 °C, foram adicionados 46,36 mmol de ácido cloroacético (4,38 g), 46,36 mmol de DCC (9,64 g) e 3,14 mmol de DMAP (0,38 g). O sistema foi mantido sob agitação por 15 h. A solução foi filtrada a vácuo e lavada com diclorometano, sendo o filtrado lavado posteriormente com 2,5 mL de HCl (10%), 5 mL de solução saturada de NaHCO₃ e 5 mL de solução saturada de NaCl. O filtrado foi então seco com Na₂SO₄, filtrado em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrado, produzindo um líquido viscoso e acastanhado. O rendimento foi 98% (Esquema 9).



Esquema 9. Representação da reação de síntese do cloreto de acetilmentol.

3.4.2. Síntese do cloreto de acetilmentol-1-butylimidazólio

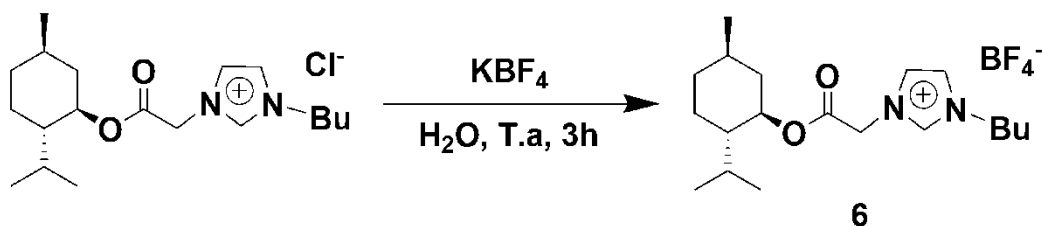
O cloreto de acetilmentol butylimidazólio foi aquecido a 80 °C sob agitação magnética na presença de 1-butylimidazólio (proporção 1:1 em mol) por 4 h, produzindo um líquido viscoso acastanhado, [amebim]Cl impuro, que, após purificação por coluna em clorofórmio (CHCl₃) e metanol, foi obtido o produto puro com 89% de rendimento (Esquema 10).



Esquema 10. Representação da reação de síntese do [amebim]Cl.

3.4.3. Síntese do tetrafluoroborato de acetilmentol-1-butilimidazólio

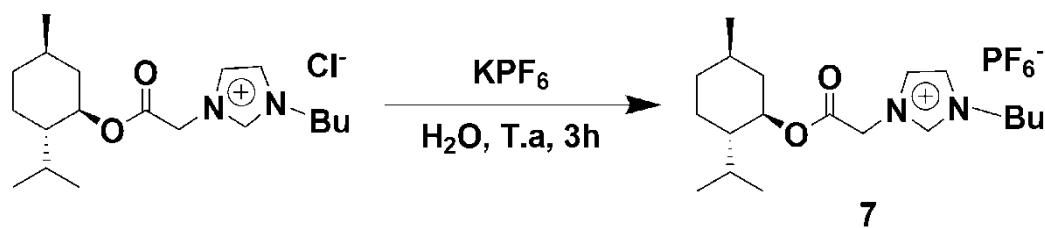
O composto [amebim]Cl foi colocado sob agitação magnética em água à temperatura ambiente por 3 h com 1 equivalente de KBF_4 para se obter o produto [amebim] BF_4 . Ao final do tempo reacional, a água foi evaporada em evaporador rotatório. CH_2Cl_2 foi adicionado ao composto que foi seco com Na_2SO_4 , filtrado em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrado, produzindo um líquido acastanhado muito viscoso. O rendimento foi 63% (Esquema 11).



Esquema 11. Representação da reação de síntese do [amebim] BF_4 .

3.4.4. Síntese do hexafluorofosfato de acetilmentol-1-butilimidazólio

O composto [amebim]Cl foi colocado sob agitação magnética em água, aproximadamente 25 mL, à temperatura ambiente por 3 h com 1 equivalente de KPF_6 para se obter o produto [amebim] PF_6 . A água foi evaporada em evaporador rotatório ao final do tempo reacional e CH_2Cl_2 foi adicionado ao composto que foi seco com Na_2SO_4 , filtrado em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrado, obtendo assim, o produto, um líquido amarelado muito viscoso, com rendimento de 81% (Esquema 12).



Esquema 12. Representação da reação de síntese do [amebim]PF₆.

3.5. Preparação dos Materiais PMAM:LI

Os LIs sintetizados foram utilizados na preparação dos materiais PMAM:LI. Para isso, o PMAM foi dissolvido com 10, 20 e 30% em massa de cada LI em acetona. As misturas permaneceram sob agitação magnética por 2 h em temperatura ambiente. A Figura 24 mostra a sequência para preparação dos materiais PMAM:LI. Em seguida, as soluções foram transferidas para placas de Petri e cobertas com papel alumínio, para não haver deposição de partículas da atmosfera nas amostras. Assim, o solvente foi evaporado por *casting* (evaporação à temperatura ambiente). Então, para completa evaporação do solvente, os materiais foram submetidos à pressão reduzida de, aproximadamente, $1,333 \times 10^2$ Pa, até estabilização da massa.

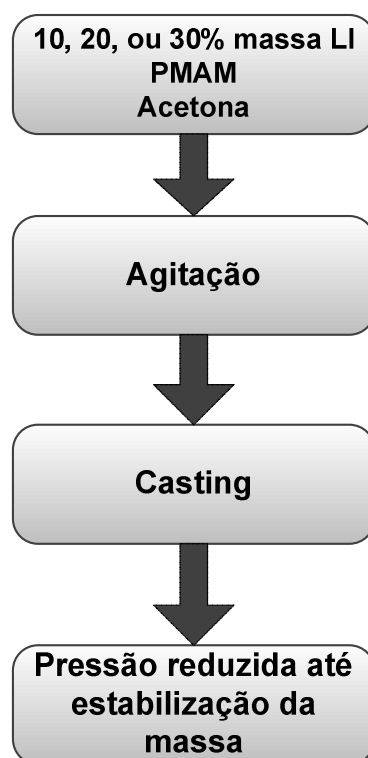


Figura 24. Fluxograma da preparação dos materiais PMAM:LI.

3.6. Técnicas de Caracterização

3.6.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

As análises por ressonância magnética nuclear foram realizadas na Central analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB). Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos utilizando um espectrômetro Varian (modelo Mercury plus, 7,04 T) com 300 MHz para os espectros de RMN ^1H e 75 MHz para os espectros de RMN ^{13}C . Nos espectros de RMN, os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em ppm tendo-se como referência interna TMS nos espectros de ^1H e CDCl_3 nos espectros de ^{13}C , respectivamente, e indicando-se a multiplicidade (s, simpleto; m, multiplete; d, duplete, t, tripleto; q, quarteto; qt, quinteto; dd, duplo duplete; td, tripleto de dupletos), as constantes de acoplamento J em Hertz. Para as análises, as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e foi utilizado tetrametilsilano (TMS = 0) como padrão interno. Os sinais FID (*free induction decay*) foram processados no *software* Mestre C.

3.6.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR Michelson Bomem Hartmann & Braun, série B, com resolução de 4 cm^{-1} , (modelo BM 100) com região espectral entre 400 a 4000 cm^{-1} , na Central Analítica do IQ-UnB.

3.6.3. Espectroscopia na região do visível

As análises por espectroscopia na região do visível foram monitoradas por um espectrofotômetro modelo Beckman DU-600 na faixa de 400-900 nm, no Laboratório de Catálise (LabCat) do IQ-UnB.

3.6.4. Rotação específica dos Lis quirais

As rotações específicas dos Lis quirais foram medidas usando um polarímetro Bellingham Stanley Ltd. (modelo ADP 220), na Central Analítica do IQ-UnB.

3.6.5. Análise térmica

3.6.5.1. Termogravimetria (TG)/Termogravimetria derivada (DTG)

A estabilidade térmica dos materiais foi investigada por meio de curvas termogravimétricas (curvas TG) obtidas em um Analisador Termogravimétrico (TGA) Shimadzu, modelo TGA 50, no Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol) do IQ-UnB. Para isso, foram pesados entre 6,0 e 8,0 mg de cada amostra e, em seguida, aquecidas em cadinho de platina, da temperatura ambiente até 500 °C ou 650 °C, a 10 °C min⁻¹, em atmosfera de hélio (50 mL min⁻¹). As temperaturas em que a velocidade de decomposição foi máxima (T_d) foram obtidas por meio da primeira derivada das curvas termogravimétricas (curvas DTG). As propriedades térmicas foram calculadas por meio do *software* TA-50.

3.6.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas colorimétricas (curvas DSC) foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial da Shimadzu, modelo DSC-60, na Central Analítica do IQ-UnB. As amostras com massa entre 6,0 e 8,0 mg, com exceção dos líquidos iônicos, foram seladas em cadinhos de alumínio e resfriadas até -150 °C, usando nitrogênio líquido. Em seguida, foram submetidas ao aquecimento até 200 °C, a 10 °C min⁻¹, em atmosfera de hélio (30 mL min⁻¹). Duas varreduras foram executadas para cada amostra, sendo a segunda utilizada para a obtenção das transições termodinâmicas. As transições termodinâmicas foram obtidas com o *software* TA-60.

3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma das técnicas utilizadas para investigar a morfologia dos materiais PMAM:LI foi a MEV. A análise morfológica das superfícies das amostras por MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro Nacional de Pesquisa de Recursos Genéticos e Biotecnologia (CENARGEN) da Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA). As amostras foram fraturadas e fixadas em suporte de alumínio com fita de carbono. Em seguida, foram recobertas com ouro em um metalizador da Emitech, modelo K550 e analisada em 8 KV (~ 90 A), utilizando um Sputter Coater Balzers SDC 050, nas condições de 50 mV e 160 s. As micrografias foram obtidas utilizando

voltagem de 15 kV e corrente de 60 μ A. Foi utilizado um microscópio Zeiss, modelo DSM 962.

3.6.7. Microscopia de força atômica (MFA)

As imagens de MFA foram realizadas no modo *tapping* em um microscópio de sonda Veeco Innova (Instruments) obtidas no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI) do Departamento de Engenharia Elétrica da Faculdade de Tecnologia da UnB. As imagens topográficas (*height*) e de fase foram gravadas simultaneamente em condições ambientes. O *cantilever* utilizado foi de antimônio dopado com Si (dopagem tipo n) com uma constante de mola na faixa de 1-5 N/m que oscilou em sua frequência fundamental, que fica entre 60 e 100 KHz. As imagens foram analisadas pelo *software* SPMLabAnalysis v7.00.

3.5.8. Curvas corrente vs tensão (I x V)

As soluções foram depositadas em substratos de vidro (1,0 x 2,5 cm), cobertos com óxido de titânio dopado com flúor (FTO) (do inglês *fluorine tin oxide*), com resistividade planar da ordem de 30 Ω cm, pela técnica de *spin coating* com rotação de 2000 rpm. As curvas corrente vs tensão foram obtidas por meio de medidas elétricas realizadas à temperatura ambiente, em um sistema de medição programável semicondutor Keithley 2400. As pontas dos eletrodos de aço inoxidável do equipamento foram colocadas sobre os filmes poliméricos separados por uma distância de 1 cm. Não foi usado eletrodo especial para fazer contato.

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

4.1. LIs e PMAM:LIs

Dentre os objetivos deste trabalho, a primeira etapa foi a síntese dos LIs tradicionais BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆. E, a segunda, a síntese dos LIs quirais [amebim]BF₄ e [amebim]PF₆. Os quatro LIs sintetizados são baseados no imidazólio (Figura 25).

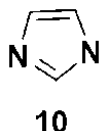


Figura 25. Representação do imidazólio.

A escolha do núcleo imidazólico ocorreu em função do grande número de publicações sobre o tema e simplicidade e facilidade de obtenção, comercialmente, deste núcleo.^{33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40} Para desenvolvimento da quiralidade, optou-se por utilizar uma molécula com centro quiral já definido: o (-)-mentol (Figura 26). Esta molécula foi selecionada por ser disponível comercialmente e ter baixo custo. Além disso, os LIs com o (-)-mentol, em um trabalho anterior, apresentaram boa atuação como estabilizante térmico e plastificante do PMAM.⁷

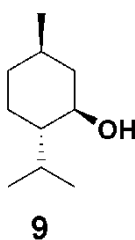


Figura 26. Representação do (-)-mentol.

³³ Earle, J.; Seddon, K. R.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 7, 1391.

³⁴ Sing, B.; Sekhon, S. S.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16539.

³⁵ Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441.

³⁶ Estager, J.; Lévêque, J.-M.; Cravotto, G.; Boffa, L.; Bonrath, W.; Draye, M.; *Synlett* **2007**, 13, 2065.

³⁷ Shinde, S. S.; Lee, B. S.; Chi, D. Y.; *Org. Lett.* **2008**, 10, 5, 733.

³⁸ Shinde, S. S.; Lee, B. S.; Chi, D. Y.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4245.

³⁹ Lu, J.; Yan, F.; Texter, J.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 431.

⁴⁰ Zhuang, D.-X.; Chen, P.-Y.; *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 626, 197.

LIs produzidos pelo método tradicional (refluxo) necessitam de haloalcanos em grande excesso (entre 10 e 400%), para serem sintetizados, e sua purificação consome solventes em larga escala.⁴¹

Como alternativa ao refluxo, a irradiação por microondas tornou-se um método de aquecimento eficiente na realização de reações químicas. Esta irradiação aumenta a velocidade e a eficiência das reações, o que explica porque têm sido realizados muitos estudos sobre reações utilizando microondas.^{42,43,44,45}

Os primeiros relatos sobre síntese por microondas ocorreram em 1986. Varma e colaboradores (2001) foram os primeiros a reconhecerem a técnica microondas para solucionar alguns problemas.⁴⁶

Devido à consciência ambiental desenvolvida no meio acadêmico, nos últimos anos, optou-se por realizar a primeira etapa da síntese dos LIs tradicionais utilizando microondas, em vez de refluxo. Essa opção, além de não utilizar solventes e reduzir drasticamente o tempo de reação, também economiza água. Em uma síntese de LI, que utiliza refluxo, passam-se horas usando água para resfriamento do condensador. Essa água normalmente não é reutilizada e é descartada.

As imagens digitais dos materiais obtidos por casting estão apresentadas na Figura 27. Essas imagens mostram que o PMAM é transparente e incolor, e que os materiais PMAM:LI continuam transparentes, porém alguns apresentam coloração amarelada devido às cores acastanhadas dos LIs. O BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆ são normalmente incolores, mas apresentaram coloração acastanhada, devido à presença de impurezas do iodo proveniente do iodeto de butila, utilizado na síntese da primeira etapa dos LIs.

⁴¹ Detlefs, M.; Seddon, K. R.; *Green Chem.* **2003**, 5, 181.

⁴² Zhao, H.; Song, Z.; Cowins, J. V.; Olubajo, O.; *Int. j. Mol. Sci.* **2008**, 9, 33.

⁴³ Cravotto, G.; Gaudino, E. C.; Boffa, L.; Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Bonrath, W.; *Molecules* **2008**, 13, 149.

⁴⁴ Hoffmann, J.; Nüchter, M.; Ondruschka, B. Wasserscheid; *Green Chem.* **2003**, 5, 296.

⁴⁵ Cravotto, G.; Boffa, L.; Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Draye, M.; Bonrath, W.; *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 946.

⁴⁶ Varma, R. S.; Namboodiri, V. V.; *Chem. Commun.* **2001**, 643.

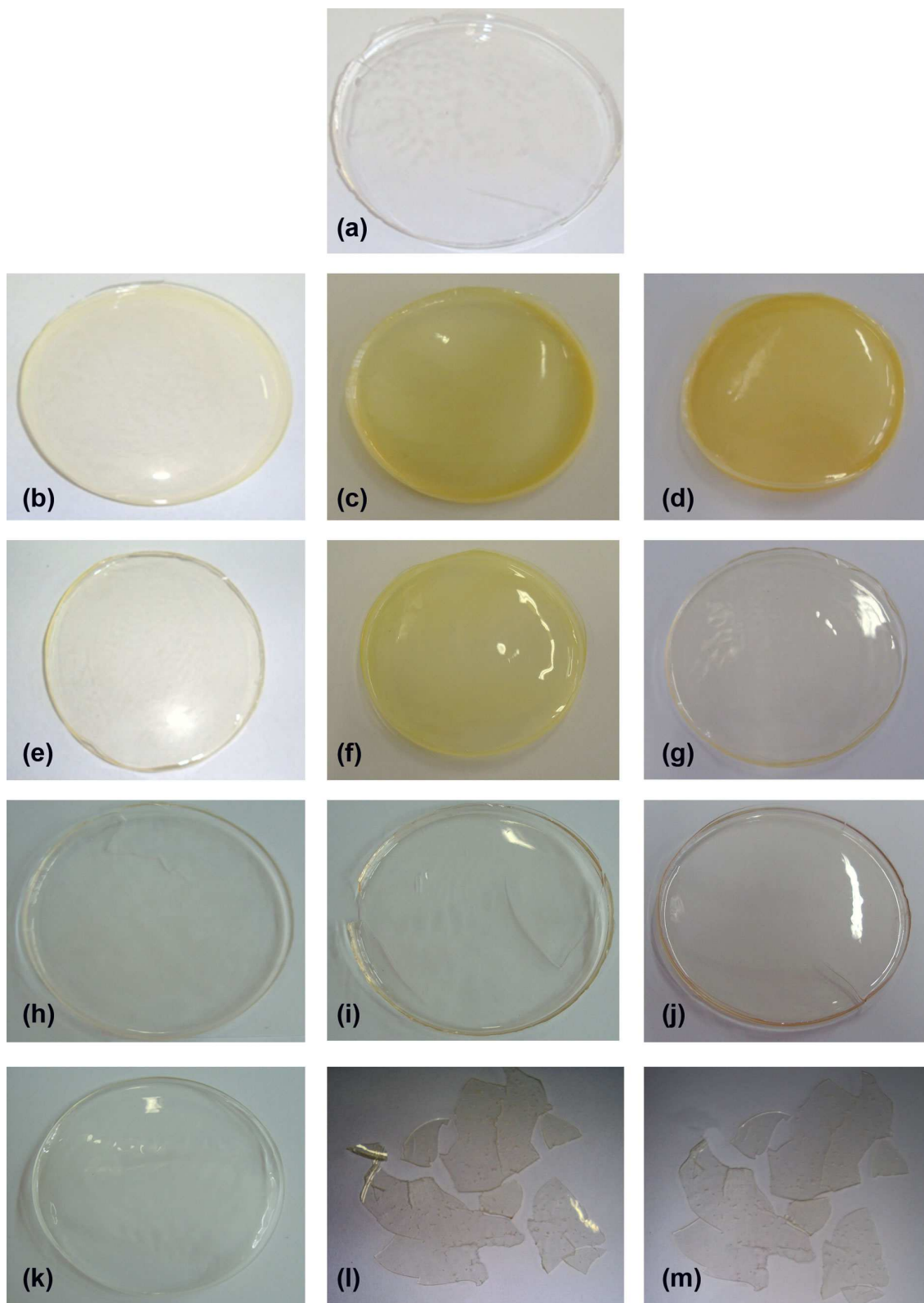


Figura 27. Imagens digitais dos materiais: (a) PMAM, (b) PMAM:BMIM.BF₄ 10%, (c) PMAM:BMIM.BF₄ 20%, (d) PMAM:BMIM.BF₄ 30%, (e) PMAM:BMIM.PF₆ 10%, (f) PMAM:BMIM.PF₆ 20%, (g) PMAM:BMIM.PF₆ 30% (h) PMAM:[amebim]BF₄ 10%, (i) PMAM:[amebim]BF₄ 20%, (j) PMAM:[amebim]BF₄ 30% (k) PMAM:[amebim]PF₆ 10%, (l) PMAM:[amebim]PF₆ 20%, (m) PMAM:[amebim]PF₆ 30%.

A Tabela 6 apresenta as medidas de espessura para os materiais PMAM e PMAM:LIs, obtidas da média de cinco medidas em pontos diferentes das amostras. Não foi possível obter as espessuras dos materiais PMAM:[amebim]PF₆ na concentração de 20 e 30%, devido à natureza quebradiça das amostras (ver Figuras 27l e 27m).

Tabela 6. Espessuras dos materiais PMAM e PMAM:LIs.

Material	Espessura / μm
PMAM	277
BMIM.BF ₄ 10%	250
BMIM.BF ₄ 20%	272
BMIM.BF ₄ 30%	286
BMIM.PF ₆ 10%	291
BMIM.PF ₆ 20%	240
BMIM.PF ₆ 30%	212
[amebim]BF ₄ 10%	244
[amebim]BF ₄ 20%	293
[amebim]BF ₄ 30%	315
[amebim]PF ₆ 10%	166

4.2. Caracterização dos LIs, do PMAM e dos materiais PMAM:LIs

4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C

4.2.1.1. LIs tradicionais

A espectroscopia de RMN é uma das melhores ferramentas para elucidar a estrutura química de um material, como também determinações quantitativas da espécie absorvente.⁴⁷

A primeira etapa para sintetizar o BMIM.BF₄ e o BMIM.PF₆ foi alquilação do *N*-metilimidazólio com 10 equiv. de excesso de iodeto de butila produzindo BMIM.I (1), um líquido viscoso e avermelhado. E para obter o BMIM.BF₄ (2) e o BMIM.PF₆ (3) foi realizada troca iônica com KBF₄ e KPF₆, respectivamente.

A formação do BMIM.I foi evidenciada pelo espectro de RMN ^1H (Figura 28). Os quatro sinais em 0,91; 1,28; 1,80 e 4,23 ppm caracterizam a formação da cadeia butílica lateral. O sinal em 3,91 ppm refere-se à metila ligada ao anel imidazólico. O simpleto largo em 9,27 ppm é atribuído ao Ha. O alto valor de deslocamento químico é devido à carga positiva sobre o anel imidazólico e à vizinhança dos dois átomos de nitrogênio.

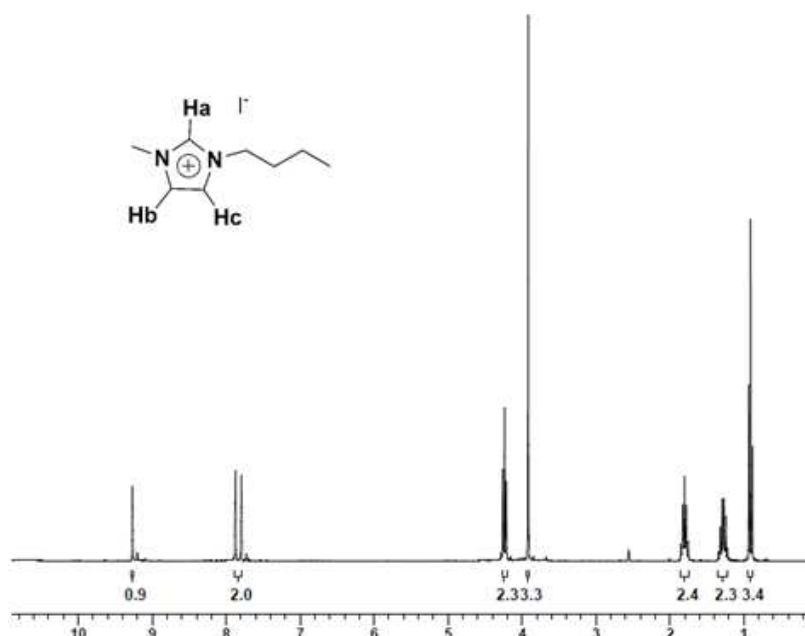


Figura 28. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl₃) do BMIM.I. Os espectros RMN ^1H e ^{13}C estão apresentados em maior tamanho no Anexo 1.

⁴⁷ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Princípios de Análise Instrumental, 5^a Ed., Bookman: Porto Alegre 2002.

De acordo com dados da literatura²¹, o sinal do hidrogênio em 7,77 ppm na Figura 28 se refere ao hidrogênio **Hb**, por ele estar mais próximo à metila do anel imidazólico. Já em 7,79 ppm, é provável que o sinal seja do hidrogênio **Hc**, que é o que mais se aproxima da cadeia butílica. Ambos se apresentam como duplos dupletos, sugerindo acoplamento à longa distância com o hidrogênio **Ha** que está entre os dois nitrogênios do anel imidazólico.

Na Tabela 7 estão apresentados dados complementares do BMIM.I, obtidos por meio do espectro de RMN ¹H.

Tabela 7. Dados de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do BMIM.I.

δ_H / PPM	Integração	Multiplicidade	Hidrogênios Correspondentes
0,91	3,0	Tripleto	CH ₂ -CH ₃
1,28	2,0	Sexteto	CH ₂ -CH ₃
1,80	2,0	Quinteto	CH ₂ -CH ₂
3,91	3,0	Simpleto	N-CH ₃
4,23	2,0	Tripleto	N-CH ₂
7,79	1,0	Duplo duplete	CH=CH c
7,77	1,0	Duplo duplete	CH b =CH
9,27	1,0	Simpleto largo	N-CH a -N

Os dados obtidos por RMN ¹³C também evidenciaram a formação do BMIM.I. Os deslocamentos dos oito carbonos na molécula estão apresentados na Figura 29 e na Tabela 8.

A análise de RMN ¹³C confirmou a estrutura carbônica do BMIM.I. Em 13,4 ppm, tem-se a metila ligada ao grupo butila e em 37,1 ppm a outra metila ligada ao imidazólio. Os grupos CH₂ apresentaram deslocamentos em 32,0; 19,2; e 49,6 ppm. E, por último, os grupos CH encontraram-se situados em 122,5; 123,8 e 136,0 ppm.

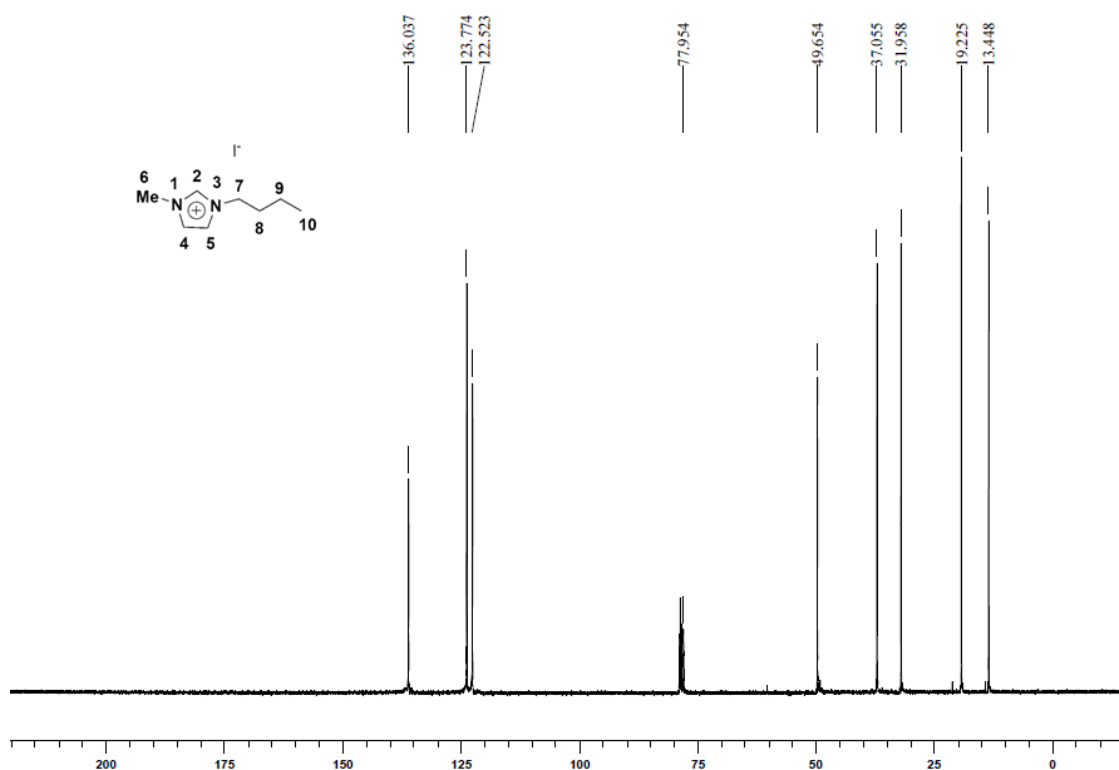


Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do BMIM.I.

Tabela 8. Dados de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do BMIM.I.

Estrutura	δ	Carbono correspondente
	13,4	C10
	19,2	C9
	32,0	C8
	37,1	C6
	49,6	C7
	122,5	C4
	123,8	C5
	136,0	C2

A Figura 30 e a Tabela 9 apresentam os dados de RMN ^1H do BMIM. BF_4 .

A formação do BMIM. BF_4 foi confirmada pelo espectro de RMN ^1H (Figura 30). A presença de quatro sinais em 0,96; 1,40, 1,92 e 4,36 ppm caracteriza a cadeia butílica lateral. E, em 4,13 ppm, tem-se o sinal da metila ligada ao grupo imidazólio.

O simpleto largo em 9,82 ppm foi atribuído ao Ha. Os demais hidrogênios ligados ao anel são encontrados nos deslocamentos de 7,62 e 7,69 ppm, Hb e Hc, respectivamente.

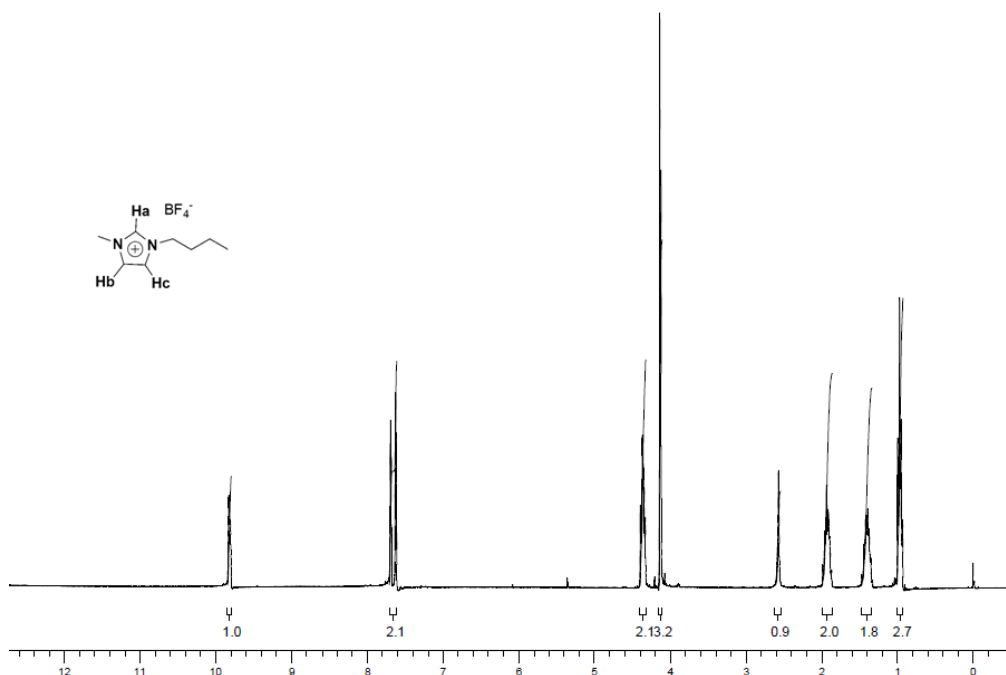


Figura 30. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMIM.BF_4 .

Tabela 9. Dados de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMIM.BF_4 .

δ_{H}	Integração	Multiplicidade	Hidrogênios correspondentes
0,96	3	multiplete	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1,40	2	multiplete	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1,92	2	multiplete	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$
4,13	3	duplete	N-CH_3
4,36	2	Triplete	N-CH_2
7,62	1	Duplo duplete	CH=CHb
7,69	1	Duplo duplete	CHc=CH
9,82	1	Simpleto largo	N-CHa=N

Os dados de RMN ^1H obtidos para o BMIM.BF_4 estão de acordo com dados da literatura.⁴⁸

⁴⁸ Lin, S.-T. ; Ding, M.-F. ; Chang, C.-W.; Lue, S.-S.; *Tetrahedron* **2004**, 60, 9441.

A análise de RMN ^{13}C da estrutura carbônica do BMIM.BF₄ está apresentada na Figura 31 e na Tabela 10. Em 11,5 ppm, tem-se a metila ligada ao grupo butila e, em 35,0 ppm, a outra metila ligada ao imidazólio. Os grupos CH₂ apresentaram deslocamentos em 17,0; 30,0 e 47,0 ppm. E os grupos CH estão situados em 120,4; 121,6 e 133,8 ppm. Os dados obtidos de RMN ^{13}C também estão de acordo com a literatura.⁴⁹

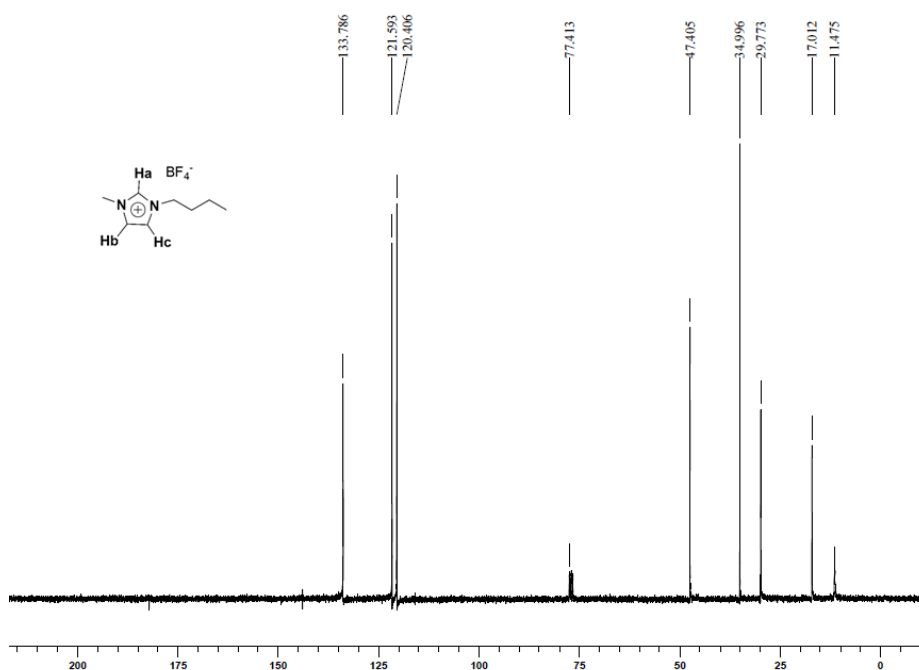


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl₃) do BMIM.BF₄.

Tabela 10. Dados de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl₃) do BMIM.BF₄.

Estrutura	δ	Carbono correspondente
	13,4	CH ₃ -CH ₂
	11,5	CH ₂ -CH ₃
	30,0	CH ₂ -CH ₂
	35,0	CH ₃ -N
	47,4	CH ₂ -N
	120,4	CHb=CH
	121,6	CH=CHc
	133,8	N-CHa=N

⁴⁹ Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D.; *Green Chem.* **2001**, 3, 156.

A principal evidência da formação do BMIM.PF₆ é o deslocamento do sinal do hidrogênio entre os nitrogênios do anel imidazólico (Ha) para 9,06 ppm (Figura 32 e Tabela 11), o que demonstra a menor interação do íon PF₆⁻ com este hidrogênio, quando comparado ao íon I⁻ (deslocamento de 9,27 ppm para o mesmo hidrogênio do BMIM.I).

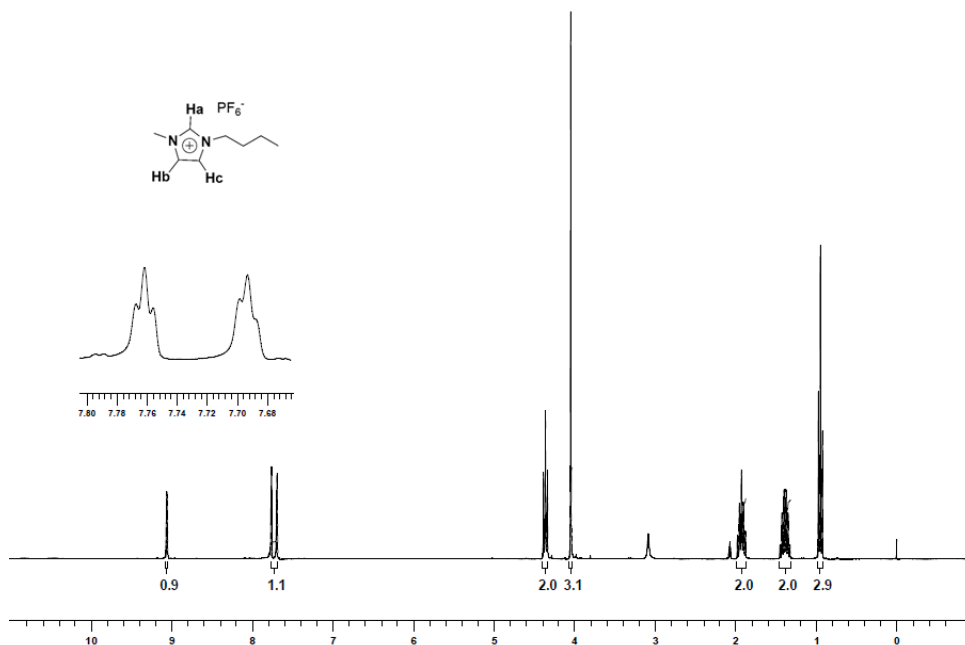


Figura 32. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do BMIM.PF₆.

Tabela 11. Dados de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do BMIM.PF₆.

δ_H	Integração	Multiplicidade	Hidrogênios correspondentes
0,95	3	Tripleto	CH ₂ -CH ₃
1,39	2	Sexteto	CH ₂ -CH ₃
1,93	2	Quinteto	CH ₂ -CH ₂
4,04	3	Simpleto	N-CH ₃
4,36	2	Tripleto	N-CH ₂
7,69	1	Tripleto	CH=CH _c
7,77	1	Tripleto	CH _b =CH _c
9,06	1	Simpleto largo	N-CH _a =N

A Figura 33 mostra o espectro de RMN ¹³C APT do BMIM.PF₆ e a Tabela 12 contém os dados obtidos do espectro. Em 13,1 ppm encontra-se o sinal da metila ligada ao grupo butila e em 36,0 ppm o sinal da outra metila ligada ao

imidazólio. Os grupos CH₂ apresentaram deslocamentos em 19,0; 32,0; e 49,5 ppm. E, por último, os grupos CH encontram-se situados em 122,6; 123,9 e 136,7 ppm. Os sinais em 29,8 ppm e 206,5 ppm referem-se, respectivamente, aos grupos CH₃ e C=O da acetona, usada como solvente.⁵⁰ Todos os sinais foram obtidos com deslocamento correto, porém o espectro apresentou defeito na fase que afetou alguns sinais como em 136,7 ppm, o qual apresentou-se com fase contrária.

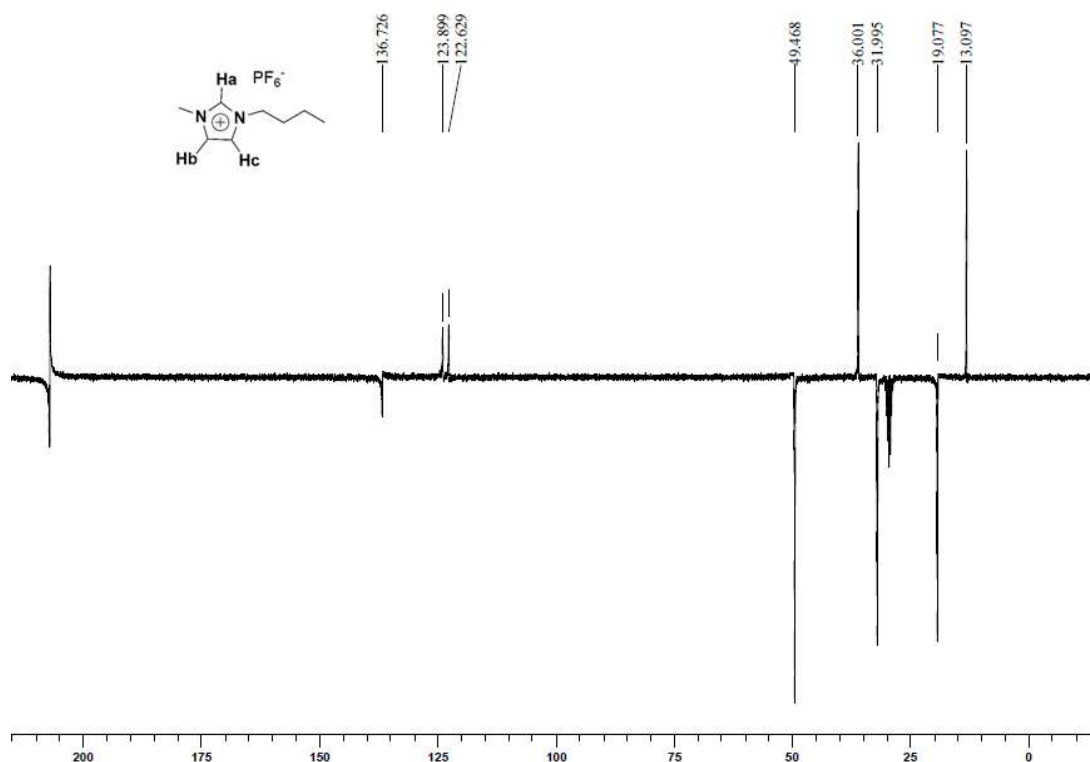


Figura 33. Espectro de RMN ¹³C APT (75,46 MHz, (CD₃)₂CO) do BMIM.PF₆.

Tabela 12. Dados de RMN ¹³C (75,46 MHz, (CD₃)₂CO) do BMIM.PF₆.

Estrutura	δ	Carbono correspondente
	13,1	CH ₃ -CH ₂
	19,1	CH ₂ -CH ₃
	32,0	CH ₂ -CH ₂
	36,0	CH ₃ -N
	49,5	CH ₂ -N
	122,6	CH _b =CH
	123,9	CH=CH _c
	136,7	N-CH _a =N

⁵⁰ Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.

4.2.1.2. Lis quirais

A primeira etapa para a síntese dos [amebim] foi a reação do (-)-mentol com o ácido cloroacético para produzir o cloreto de acetilmentol.²² Esta etapa possuiu a vantagem de ocorrer à temperatura ambiente.

Observa-se no espectro de RMN ¹H para o cloreto de acetilmentol (Figura 34), a presença de dupletos, referentes aos três grupos metila do mentol situados entre 0,75 e 0,94 ppm. E, entre 1,0 e 2,1 ppm são encontrados multipletos atribuídos aos grupos CH e CH₂ do anel do mentol. O sinal em 4,04 ppm se refere ao CH₂ ligado ao grupo C=O. E, finalmente, o tripleto de dupletos situado em 4,77 ppm, associado ao CH α-éster.

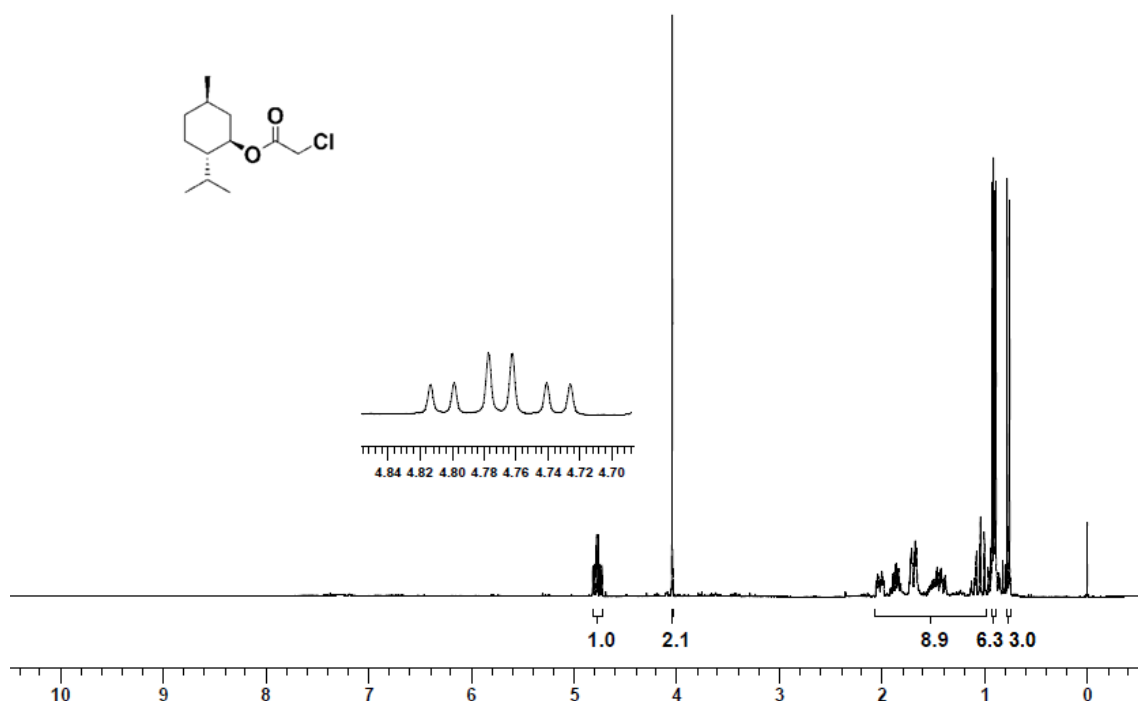


Figura 34. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do cloreto de acetilmentol.

A Figura 35 e a Tabela 13 contêm os dados da análise de RMN ¹³C do cloreto de acetilmentol. Esta técnica foi fundamental para revelar a estrutura carbônica do composto sintetizado. Em 15,6 ppm, encontra-se sinal da metila ligada ao anel do mentol. Os sinais em 20,0 e 21,3 ppm são correspondentes

às metilas do grupo isopropila. Os grupos CH₂ e CH são observados entre 22,7 e 75,5 ppm. Já, o grupo C=O está representado em 166,0 ppm.

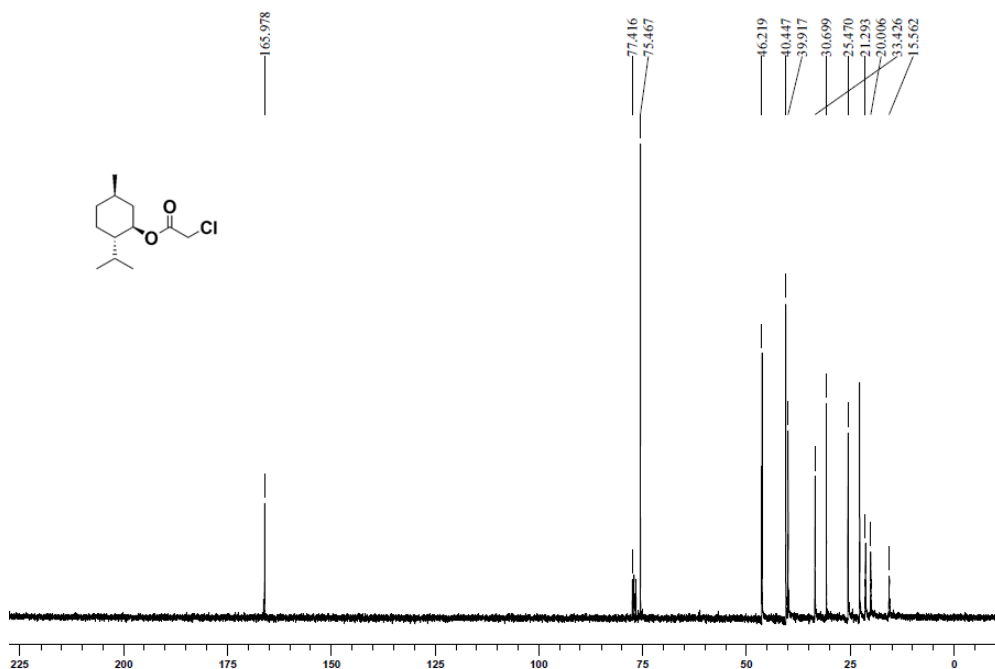


Figura 35. Espectro de RMN ¹³C (75,46 MHz, CDCl₃) do cloreto de acetilmentol.

Tabela 13. Dados de RMN ¹³C (75,46 MHz, CDCl₃) do cloreto de acetilmentol.

Estrutura	δ	Carbono correspondente
	15,6	CH₃
	20,0	CH(CH₃)₂
	21,3	CH(CH₃)₂
	22,7	CH₂-CH(CH₃)
	25,5	CH(CH₃)₂
	30,7	CH-CH₃
	33,4	CH₂-CH₂-CH-CH₃
	39,9	CH₂-CH-O
	40,4	CH₂-Cl
	46,2	CH-CH(CH₃)₂
	75,5	CH-O
	166,0	C=O

A segunda etapa para a produção dos [amebim] foi a reação do cloreto de acetilmentol com o 1-butylimidazólio, produzindo o [amebim]Cl. Devido à alta viscosidade da mistura reacional, a agitação foi dificultada, sendo impossível fazer esta etapa à temperatura ambiente. Por isso, ela foi realizada à 80°C. O produto obtido, na segunda etapa, foi caracterizado por RMN ¹H. O espectro (Figura 36) mostrou sinais de hidrogênios imidazólicos e do grupo butila ligado a ele. Os sinais situados entre 0,72 e 1,00 ppm possuem integração igual a 12Hs (3Hs a mais que no espectro do cloreto de acetilmentol) e referem-se aos hidrogênios das metilas do mentol e do grupo butila. Isso indica que houve a reação de acoplamento do butylimidazólio ao cloreto de acetilmentol, resultando na formação do composto [amebim]Cl. O tripleto em 4,30 ppm com integração igual a 2, corresponde aos hidrogênios do grupo CH₂ α-nitrogênio da cadeia butílica. O tripleto de dupletos em 4,70 ppm com integração igual a 1 foi atribuído ao CH-O do anel do mentol. O duplo duplete em 5,30 ppm com integração igual a 2 refere-se ao CH₂ situado entre a acila e o nitrogênio. Os demais sinais dos grupos CH₂ e CH do mentol e do grupo butila, estão localizados entre 1,00 e 2,00 ppm. Finalmente, os hidrogênios do anel imidazólico são encontrados em 7,41; 7,46 e 10,06 ppm (hidrogênio localizado entre os nitrogênios do anel).

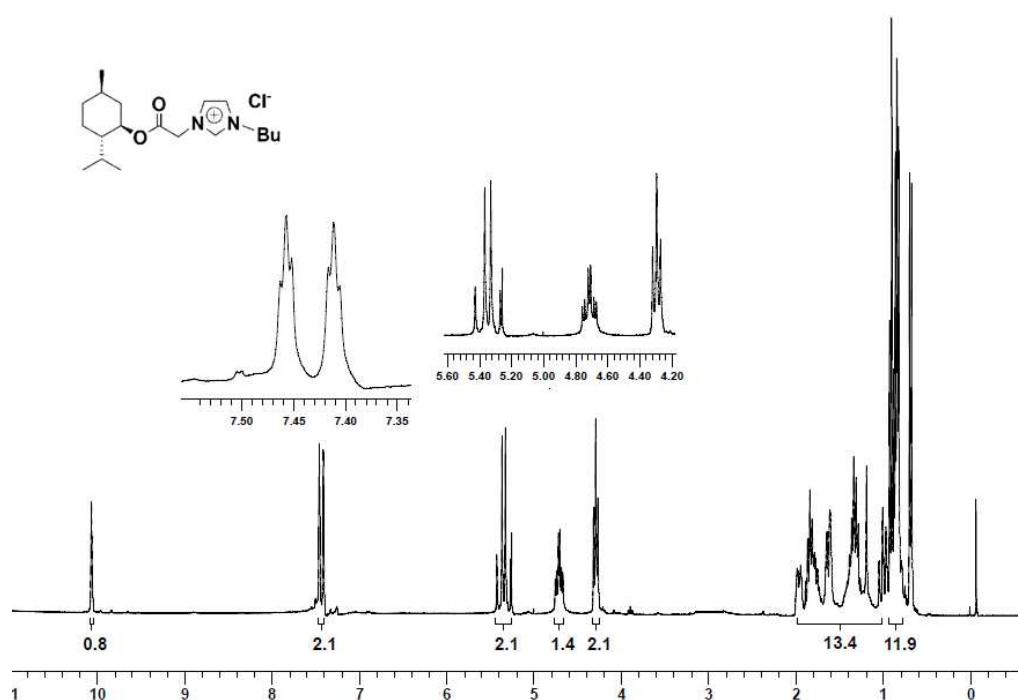


Figura 36. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do [amebim]Cl.

A Figura 37 e a Tabela 14 mostram os dados da análise de RMN ^{13}C para o [amebim]Cl. Esta análise foi muito importante na verificação da estrutura carbônica do composto obtido. Nos sinais entre 13,3 e 49,8 ppm estão localizados todos os carbonos do mentol e da cadeia butílica do imidazólio. O sinal característico do grupo CH ligado ao oxigênio encontra-se em 63,7 ppm. Os demais sinais em 121,8; 123,5 e 138,1 ppm são atribuídos aos grupos CH do anel imidazólico. E, o último sinal do espectro em 165,7 ppm é característico do grupo acila do éster.

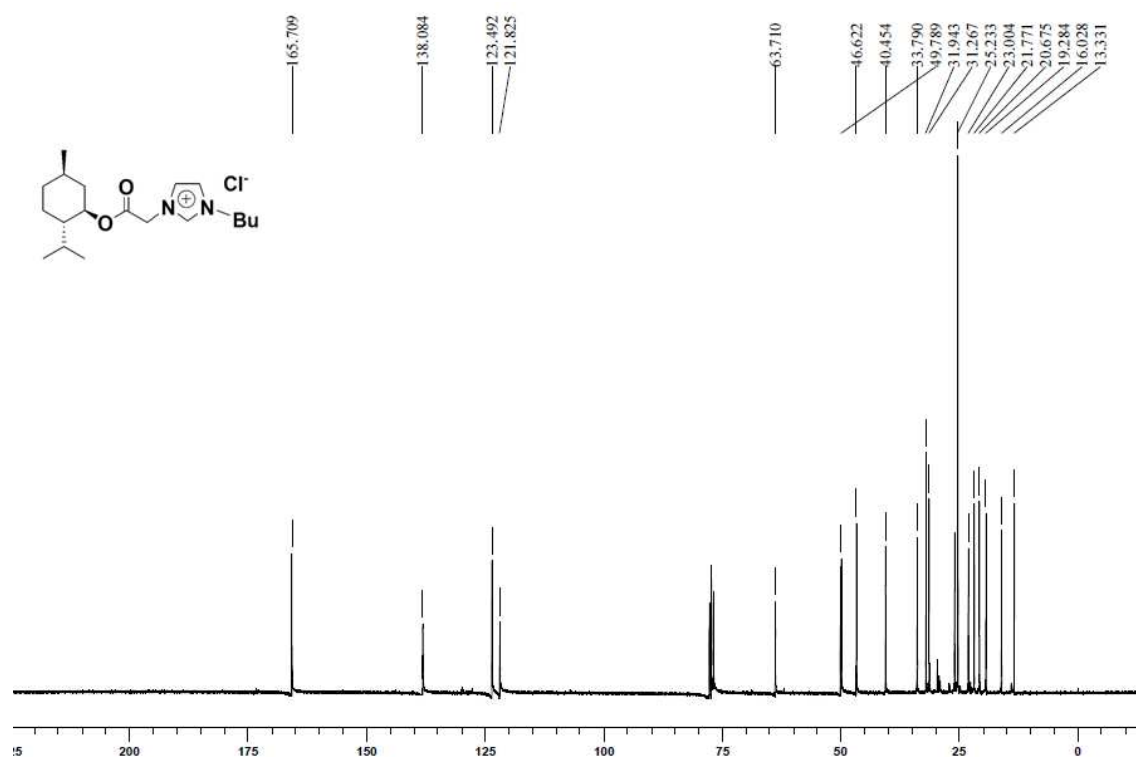
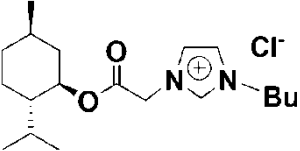


Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim]Cl.

Tabela 14. Dados de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim]Cl.

Estrutura	δ	Carbono correspondente
	13,3	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
	16,0	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
	19,3	CH-CH_3
	20,7	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	21,8	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	23,0	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}(\text{CH}_3)$
	25,2	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	31,3	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$
	31,9	CH-CH_3
	33,8	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$
	40,4	$\text{CH-CH}_2\text{-CH-C-O}$
	46,6	$\text{CH-CH}(\text{CH}_3)_2$
	49,8	$(\text{C=O})\text{-CH}_2\text{-N}$
	63,7	CH-CO
	77,4	CDCl_3
	121,8	CH-N
	123,5	N-CH
	138,1	N-C-N
	165,7	C=O

O [amebim]Cl já constitui um LI, porém por possuir como ânion o cloreto, este composto é muito instável. Por isso, foi realizada uma terceira reação para substituir o cloreto por BF_4^- e PF_6^- . Estes ânions aumentam a estabilidade dos compostos com o cátion [amebim] $^+$.

Para obtenção do [amebim] BF_4 , foi realizada a reação de troca iônica entre o [amebim]Cl e o sal KBF_4 .

Os resultados da análise de RMN ^1H para o [amebim] BF_4 (Figura 38) são semelhantes aos obtidos para o [amebim] Cl . Porém, houve mudanças nos valores de deslocamentos dos picos, devido à troca do ânion. O pico relativo ao hidrogênio do anel imidazólico que tinha deslocamento de 10,06 ppm para o LI com Cl^- foi alterado para 10,12 ppm para o LI com BF_4^- . E o sinal de deslocamento químico do CH_2 , localizado entre a acila e o nitrogênio também foi alterado de 5,30 para 5,40 ppm no novo LI.

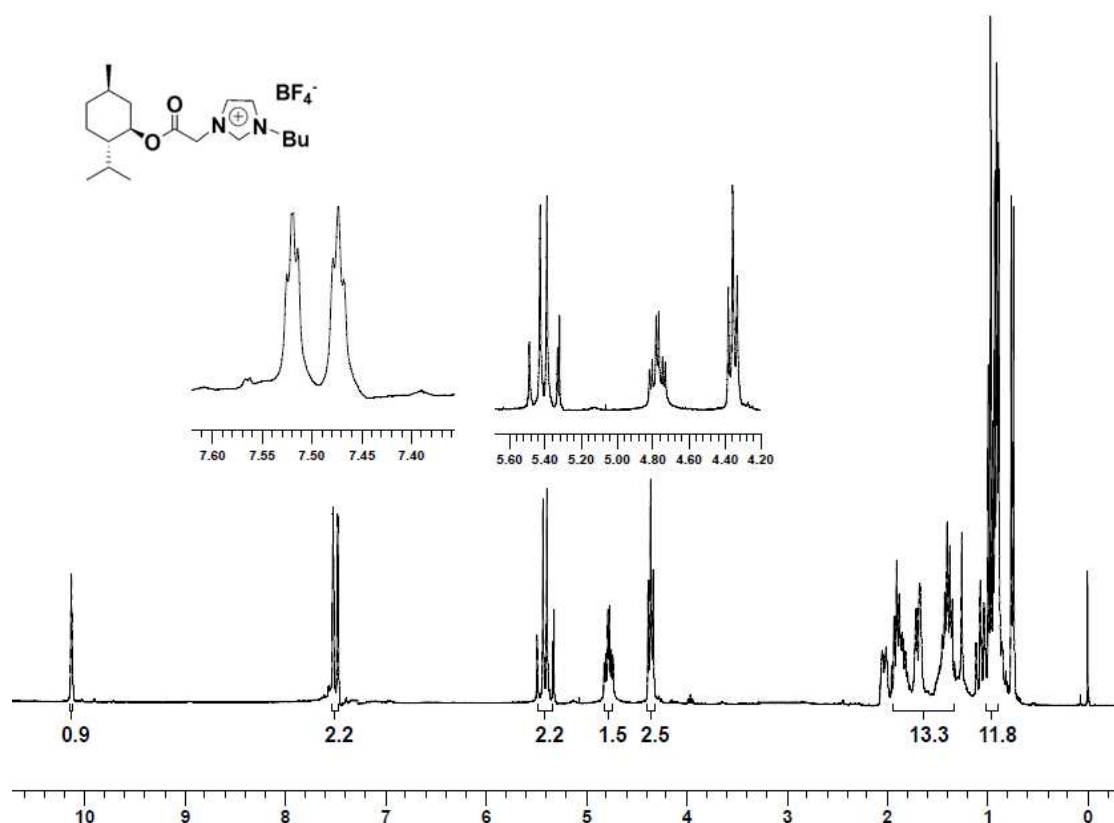


Figura 38. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do [amebim] BF_4 .

Os dados da análise de RMN ^{13}C do [amebim] BF_4 (Figura 39 e Tabela 15) são, praticamente, idênticos aos dados para o [amebim] Cl . A diferença mais significativa é o deslocamento do sinal do grupo CH , ligado à acila, que foi alterado de 63,7 ppm no LI com Cl^- para 76,6 ppm no LI com BF_4^- .

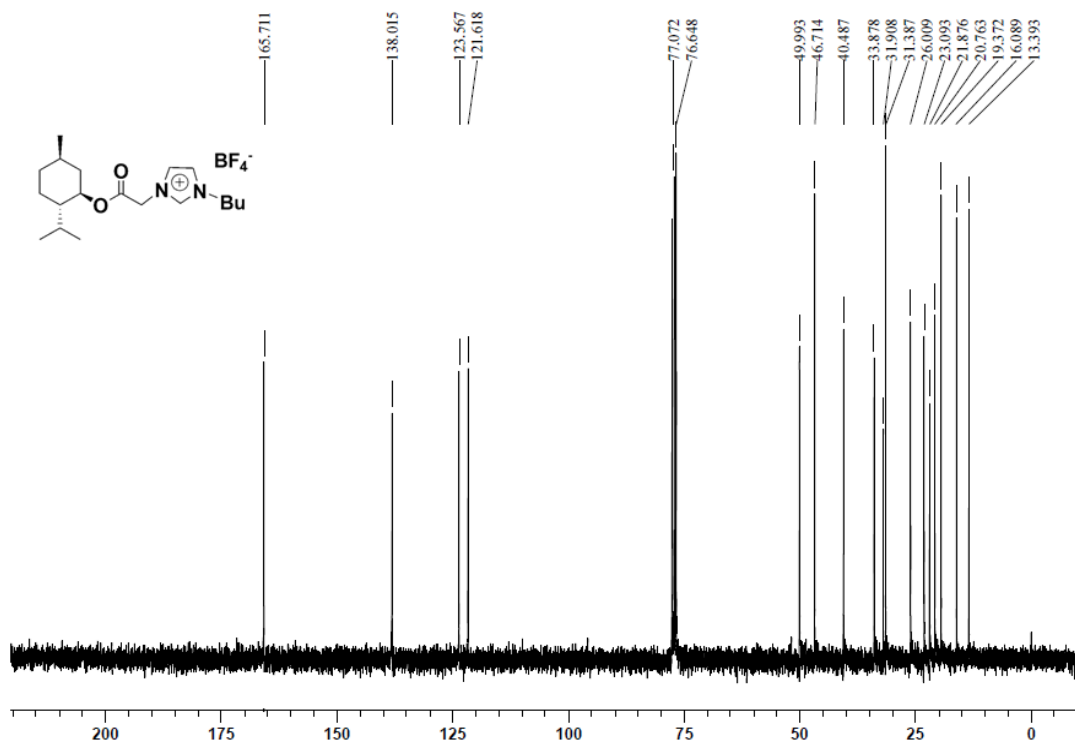


Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] BF_4 .

Tabela 15. Dados de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] BF_4 .

Estrutura	δ	Carbono correspondente
	13,9	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
	16,1	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
	19,4	CH-CH_3
	20,8	$\text{CH(CH}_3)_2$
	21,9	$\text{CH(CH}_3)_2$
	23,1	$\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$
	26,0	$\text{CH(CH}_3)_2$
	31,4	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$
	31,9	CH-CH_3
	33,9	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$
	40,5	$\text{CH-CH}_2\text{-CH-C-O}$
	46,7	$\text{CH-CH(CH}_3)_2$
	50,0	$(\text{C=O})\text{-CH}_2\text{-N}$
	76,6	CH-CO
	121,6	CH-N
	123,6	N-CH
138,0	N-C-N	
165,7	C=O	

Para obtenção do [amebim]PF₆, foi realizada a reação de troca iônica entre o [amebim]Cl e o sal KPF₆.

Os resultados da análise de RMN ¹H para o [amebim]PF₆ (Figura 40) são semelhantes aos obtidos para o [amebim]Cl. Contudo, houve alterações nos valores de deslocamentos dos picos, devido à troca do ânion. O PF₆⁻ apresentou, aparentemente, menos interação com os hidrogênios do cátion. Por isso, todos os sinais de deslocamento químico foram alterados para valores inferiores aos do LI com Cl⁻, que é um íon mais reativo. Por exemplo, o pico relativo ao hidrogênio do anel imidazólico, que tinha deslocamento de 10,06 ppm para o [amebim]Cl, foi alterado para 8,59 ppm para o LI com PF₆⁻. E o sinal de deslocamento químico do CH₂, localizado entre a carbonila e o nitrogênio, também mudou de 5,30 ppm no LI com Cl⁻ para 4,96 ppm no [amebim]PF₆. Além disso, a multiplicidade deste pico também foi mudada de duplo duplete para simpleto.

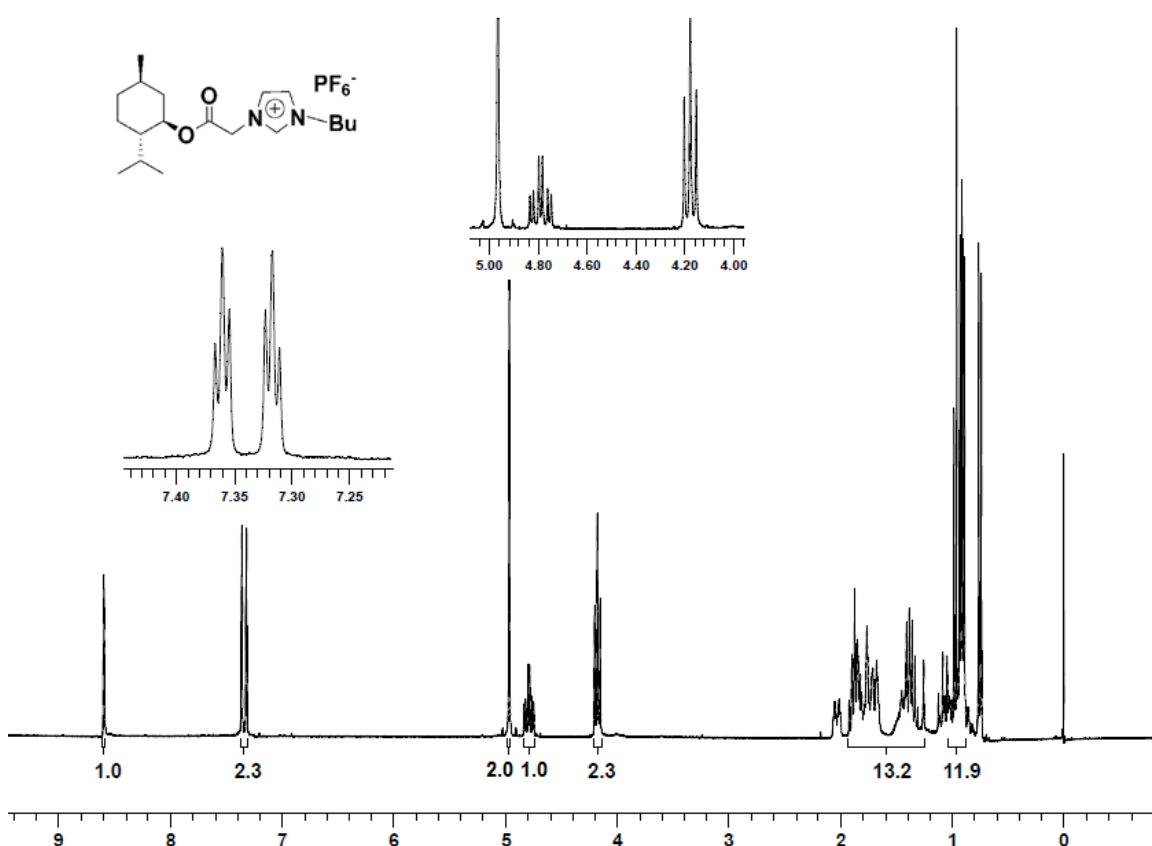


Figura 40. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do [amebim]PF₆.

Os dados da análise de RMN ^{13}C para o [amebim] PF_6 (Figura 41 e Tabela 16) são, praticamente, idênticos aos dados para o [amebim]Cl. A mudança mais significativa observada foi o deslocamento do sinal do grupo CH-O, ligado à acila, de 63,7 ppm no [amebim]Cl foi para 76,6 ppm no [amebim] PF_6 .

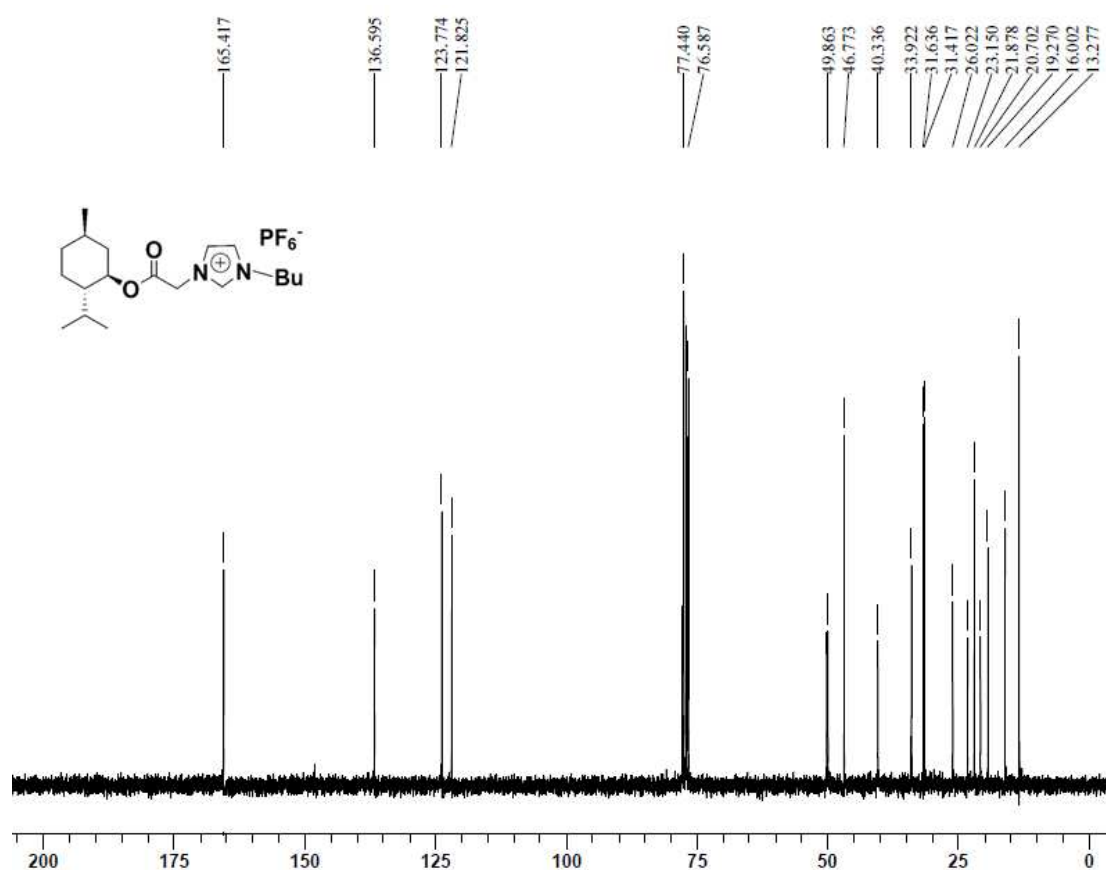
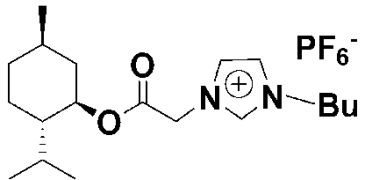


Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] PF_6 .

Tabela 16. Dados de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] PF_6^- .

Estrutura	δ	Carbono correspondente
	13,3	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
	16,0	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
	19,3	CH-CH_3
	20,7	$\text{CH(CH}_3)_2$
	21,9	$\text{CH(CH}_3)_2$
	23,1	$\text{CH}_2\text{-CH-CH(CH}_3)_2$
	26,0	$\text{CH(CH}_3)_2$
	31,4	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$
	31,6	CH-CH_3
	33,9	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$
	40,3	$\text{CH-CH}_2\text{-CH-C-O}$
	46,8	$\text{CH-CH(CH}_3)_2$
	49,9	$(\text{C=O})\text{-CH}_2\text{-N}$
	76,6	CH-O
	121,8	CH-N
	123,8	N-CH
	136,6	N-C-N
165,4	C=O	

Todos os resultados obtidos por RMN ^1H e ^{13}C para os LIs quirais estão de acordo com dados obtidos, anteriormente, por Matos (2008).⁵¹

4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A análise por espectroscopia vibracional na região do IV contribuiu para confirmação das estruturas dos produtos obtidos.

4.2.2.1. LIs tradicionais

O espectro no FTIR para o BMIM.I (Figura 42) mostrou estiramento de C-H aromático, em 3146 e 3083 cm^{-1} , C-H alifático, na frequência de 2960 a 2850 cm^{-1} , e estiramento da ligação C=C, em 1568 e 1456 cm^{-1} . Essas bandas são características do BMIM.I e confirmam a obtenção do produto pretendido. O referido espectro está de acordo com o obtido por Jeon e colaboradores

⁵¹ Matos, R. A. F.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.

(2008).⁵² A banda em 3500 cm^{-1} está relacionada à presença de água na amostra.

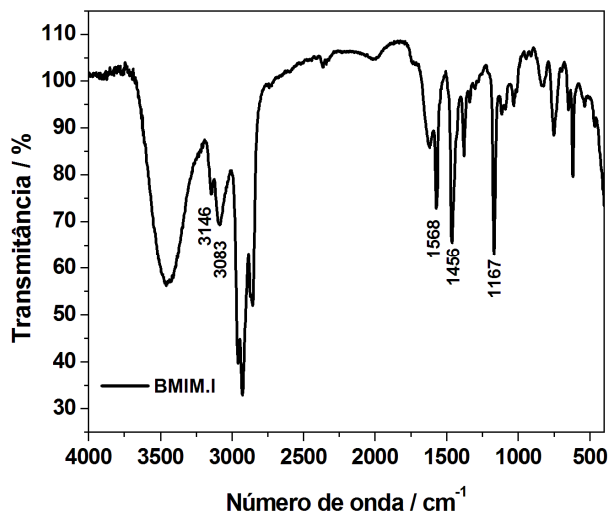


Figura 42. Espectro no FTIR do BMIM.I.

A Figura 43 apresenta o espectro de FTIR do BMIM.BF₄, onde foram observadas bandas referentes ao estiramento de C-H aromático, entre 3100 e 3000 cm^{-1} , e C-H alifático, entre e 3000 cm^{-1} . A principal evidência da formação do BMIM.BF₄ foi a presença do estiramento da ligação C=C nas frequências de 1572 cm^{-1} . Também foi observada a presença de água na amostra por meio da banda em 3500 cm^{-1} .

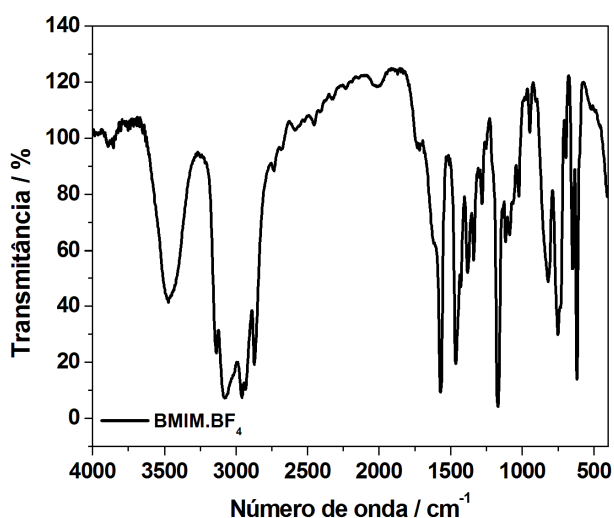


Figura 43. Espectro no FTIR do BMIM.BF₄.

⁵² Jeon, Y.; Sung, J.; Lim, H.; Cheong, H.; Kang, M.; Moon, B.; Ouchi, Y.; Kim, D.; *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 475.

No espectro de FTIR do BMIM.PF₆ (Figura 44), foi possível observar a presença de estiramento de C-H aromático, entre 3100 e 3000 cm⁻¹, e C-H alifático, entre 3000 e 2800 cm⁻¹. A presença do íon PF₆⁻ foi confirmada com a absorção em 839 cm⁻¹, uma banda referente à deformação da ligação entre os átomos de flúor e o fósforo. Novamente, pode-se notar umidade na amostra devido à presença da banda em 3500 cm⁻¹.

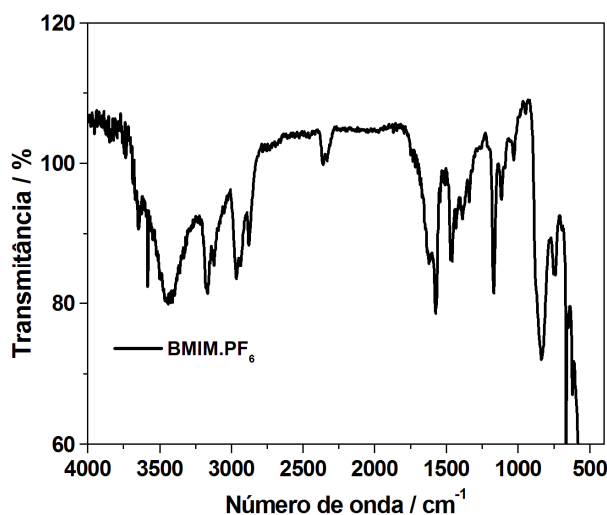


Figura 44. Espectro no FTIR do BMIM.PF₆.

4.2.2.2. Lis quirais

O espectro no FTIR do [amebim]Cl (Figura 45) revelou a presença do estiramento de C-H alifático entre 2971 e 2872 cm⁻¹. Na frequência de 1749 cm⁻¹, o espectro apresentou um pico característico de estiramento de grupo acila de éster. Em 1644 cm⁻¹, foi possível identificar a banda característica de deformação da ligação C=C. O sinal da vibração de deformação de C-O do éster está localizado em 1176 cm⁻¹.⁵³

⁵³ Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; tradução: Alencastro, R. B.; *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

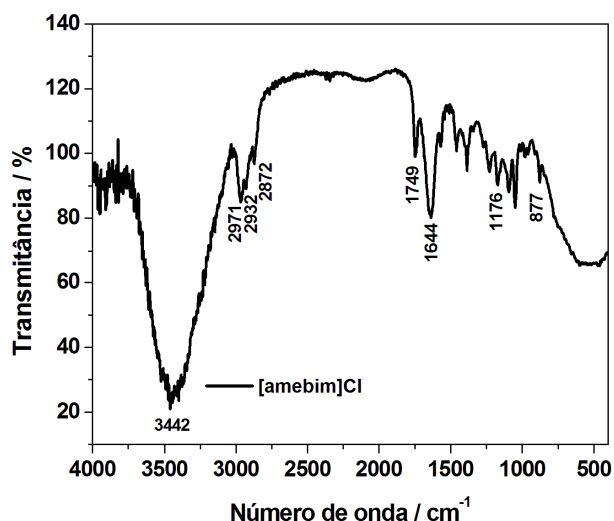


Figura 45. Espectro no FTIR do [amebim]Cl.

Na Figura 46, que mostra o espectro de FTIR para o [amebim]BF₄, pode-se observar que a absorção referente ao estiramento do grupo C=O do éster foi alterada de 1749 cm⁻¹ ([amebim]Cl) para 1744 cm⁻¹ ([amebim]BF₄). Na região de 3500 cm⁻¹, observa-se uma banda atribuída à umidade na amostra (estiramento OH), que, apesar das exaustivas tentativas de secar e manter as amostras livres de umidade, não foi possível remover completamente a água. Isso ocorreu para todos os LIs, com exceção do [amebim]PF₆.

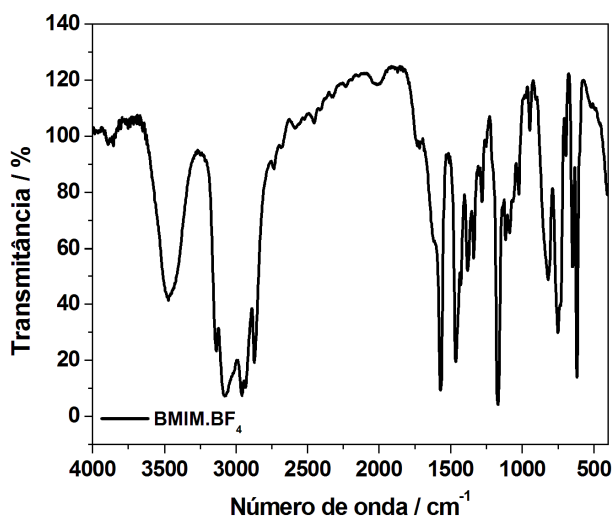


Figura 46. Espectro no FTIR do [amebim]BF₄.

Foi observado no espectro FTIR para o [amebim]PF₆ (Figura 47) que a absorção referente ao estiramento do grupo C=O do éster se deslocou de 1749

cm^{-1} ([amebim]Cl) para 1747 cm^{-1} ([amebim]PF₆). A análise mostrou que não havia umidade na amostra.

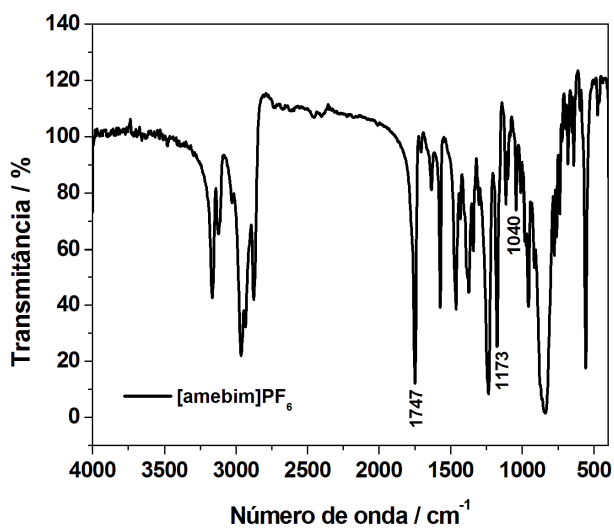


Figura 47. Espectro no FTIR do [amebim]PF₆.

Todos os resultados obtidos por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do IV para os LIs quirais estão de acordo com resultados obtidos anteriormente por Matos.⁵¹

4.2.2.3. PMAM:LIs (LIs tradicionais)

Os materiais PMAM e PMAM:LIs também foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do IV.

A Figura 48 apresenta os espectros no FTIR do PMAM, do PMAM:BMIM.BF₄ (10, 20 e 30%) e do BMIM.BF₄.

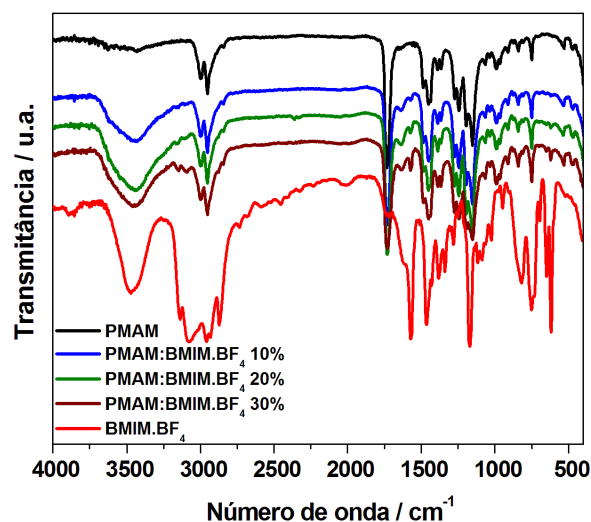


Figura 48. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:BMIM.BF₄ 10%, PMAM:BMIM.BF₄ 20%, PMAM:BMIM.BF₄ 30% e BMIM.BF₄.

Os espectros no FTIR referentes aos materiais PMAM:BMIM.BF₄ mostram absorções no IV características do polímero e do LI que compõem os materiais. Entre elas, podem ser destacados os estiramentos do BMIM.BF₄ em aproximadamente 1500 cm⁻¹ (C=C) e próximo a 3100 cm⁻¹ (C-H aromático).

A Figura 49 mostra os espectros de FTIR do PMAM, do PMAM:BMIM.PF₆ (10, 20 e 30%) e do BMIM.PF₆.

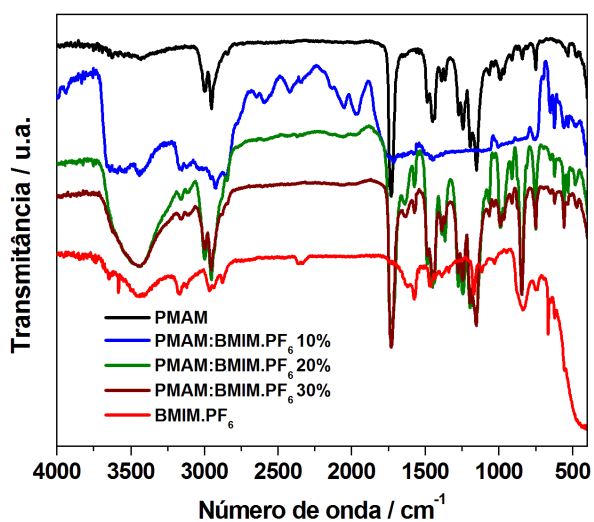


Figura 49. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:BMIM.PF₆ 10%, PMAM:BMIM.PF₆ 20%, PMAM:BMIM.PF₆ 30% e BMIM.PF₆.

Os espectros no FTIR referentes aos materiais PMAM:BMIM.PF₆ mostraram absorções no IV características da matriz polimérica, PMAM, e do BMIM.PF₆. Entre elas, podem ser destacados os estiramentos do BMIM.PF₆ em aproximadamente 836 cm⁻¹ (deformação da ligação entre os átomos de flúor e fósforo) e entre de 3100 e 3000 cm⁻¹ (C-H aromático). Em aproximadamente 1725 cm⁻¹ é observada a banda de absorção de C=O de éster alifático saturado característica do PMAM.

4.2.2.4. PMAM:LIs (LIs quirais)

Os LIs quirais proporcionaram, aparentemente, maiores mudanças no espectro no FTIR do PMAM que os LIs tradicionais. Os materiais com os [amebim] apresentaram surgimento de bandas de absorção na região do IV em frequências diferentes das do PMAM, que são características desses LIs.

Os espectros no FTIR dos materiais PMAM:[amebim]BF₄ (Figura 50) revelaram a presença de absorções características do LI.

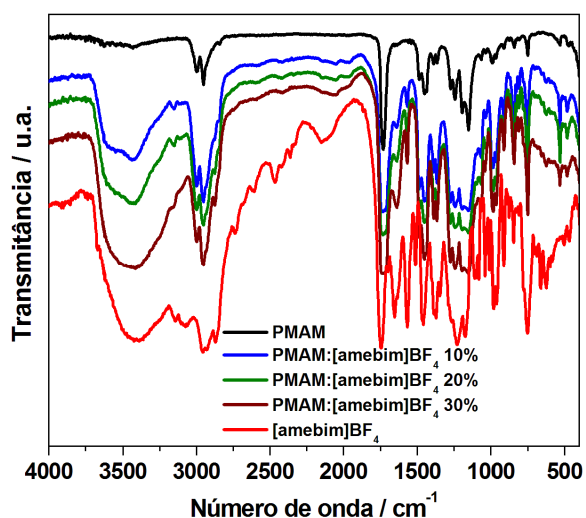


Figura 50. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:[amebim]BF₄ 10%, PMAM:[amebim]BF₄ 20%, PMAM:[amebim]BF₄ 30% e [amebim]BF₄.

Ficaram evidentes as absorções entre 3100 e 3000 cm⁻¹ que também estão presentes no espectro do LI. O surgimento da banda larga em aproximadamente 3500 cm⁻¹ foi atribuído à umidade da amostra.

O [amebim]PF₆ parece provocar mudanças menos significativas no espectro no FTIR da matriz polimérica do que o [amebim]BF₄. Os espectros de

FTIR dos materiais PMAM:[amebim]PF₆ (Figura 51) revelaram a presença de absorções características do LI entre 3100 e 3000 cm⁻¹. As alterações causadas pelo LI também podem ser vistas nas absorções entre 1600 e 1500 cm⁻¹. A banda larga em aproximadamente 3500 cm⁻¹ foi atribuída à presença de água na amostra.

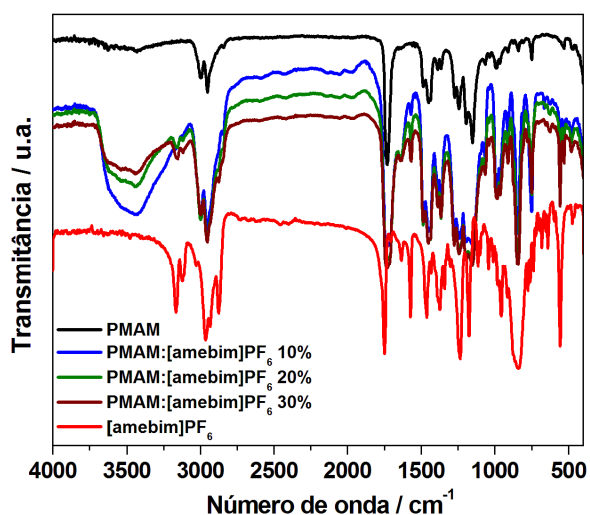


Figura 51. Espectroscopia no FTIR do PMAM, PMAM:[amebim]PF₆ 10%, PMAM:[amebim]PF₆ 20%, PMAM:[amebim]PF₆ 30% e [amebim]PF₆.

4.2.3. Espectroscopia de absorção na região do visível

A absorção e transmitância seletiva da luz visível e da radiação ultravioleta são a base de uma técnica espectroscópica de identificação de compostos e determinação de suas concentrações em amostras.⁵⁴

Quando a radiação eletromagnética incide em uma molécula, ocorre excitação de elétrons para um estado de maior energia. O estudo da absorção no visível e no ultravioleta dá informações sobre os níveis eletrônicos de energia das moléculas. E o espectro ajuda na avaliação quantitativa da absorção e permite a análise precisa da capacidade de absorção de energia de uma molécula.⁵⁴

Nesse contexto, as propriedades ópticas dos materiais obtidos foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do visível.

⁵⁴ Atkins, P.; Jones, L.; tradução Alencastro, R. B.; Princípios de Química, 3ª Ed., Bookman: Porto alegre, 2006.

Durães e colaboradores (2006)⁵⁵ realizaram estudo sobre absorção e fluorescência de blendas de poliestireno(PS)/óleo de buriti e PMAM/óleo de buriti e demonstraram que o PMAM não possui propriedades de absorção na região do visível.

Bicalho (2006)⁵⁶ em sua dissertação de mestrado investigou as propriedades físicas do PS e do PMAM modificados com óleo de buriti e também demonstrou que não há absorção do PMAM no visível (Figura 52).

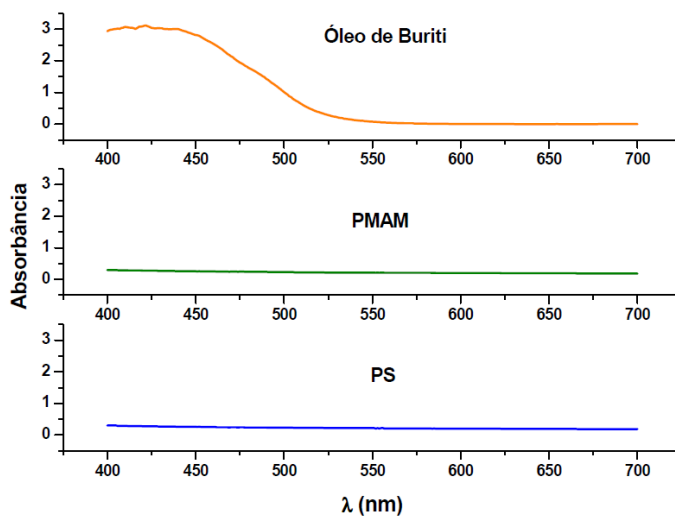


Figura 52. Espectro de absorção na região do visível, comparando o óleo de buriti, PS e PMAM.⁵⁶

Por isso, foram analisadas por espectroscopia na região do visível somente os materiais com os LIs.

Os materiais com BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆ apresentaram comportamento muito diferente para as três concentrações usadas dos LIs.

O material com 10% de BMIM.BF₄ apresentou uma absorção com comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) em 583 nm, na faixa do amarelo do espectro de luz visível (Figura 53). Como esta absorção tem valor próximo à 400 nm, esse material, provavelmente, deve apresentar absorção na faixa do UV. Esses resultados estão de acordo com Qi e colaboradores (2008)⁵⁷, que

⁵⁵ Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P.F.; Murta, M. M.; Bicalho, F. da S., Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 3324.

⁵⁶ Bicalho, F. da S.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2006.

⁵⁷ Qi, M.; Wu, G.; Li, Q.; Luo, Y.; *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, 77, 877.

realizaram um estudo sobre BMIM.BF₄ e relataram que o LI absorve em aproximadamente 300 nm.

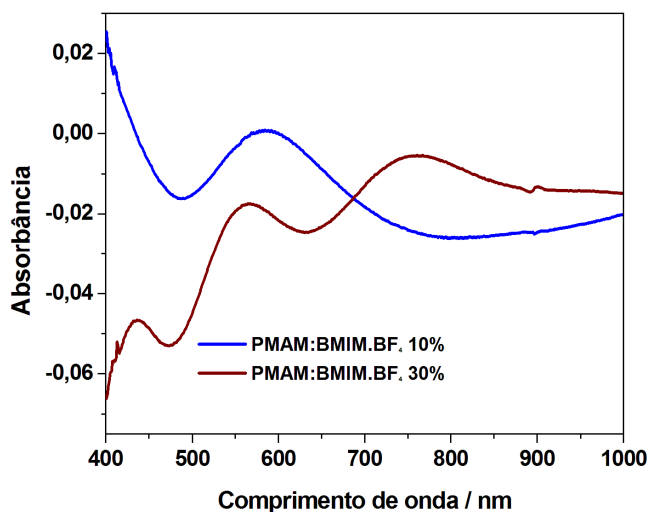


Figura 53. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:BMIM.BF₄ 10%, e PMAM:BMIM.BF₄ 30%.

O material com 30% de BMIM.BF₄ apresentou três regiões de absorção (Figura 53). A primeira região possui $\lambda_{\text{máx}}$ em 439 nm, na faixa do violeta do espectro de luz visível. A segunda região está localizada em $\lambda_{\text{máx}}$ 565 nm, faixa do verde. E a última possui $\lambda_{\text{máx}}$ em 756 nm, na faixa do vermelho.

O espectro de absorção no visível para o material com 20% de BMIM.BF₄ (Figura 54) mostrou uma região de absorção também próxima a 400 nm, porém com muito maior intensidade que a absorção no material com 10% de LI.

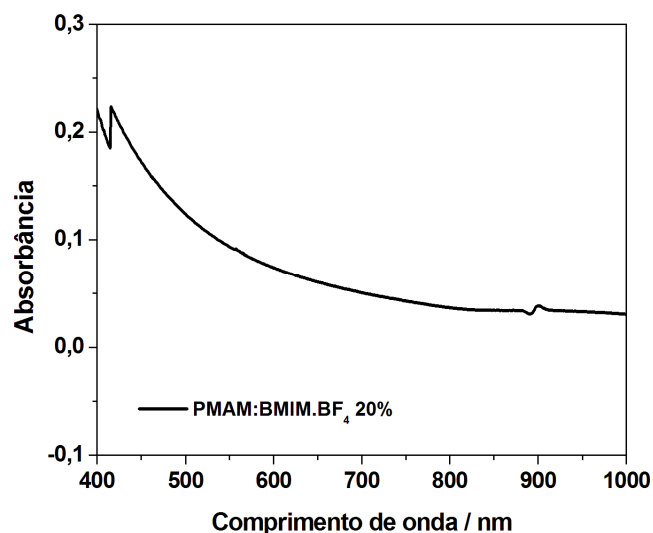


Figura 54. Espectro de absorção na região do visível para o material PMAM:BMIM.BF₄ 20%.

Paul e colaboradores (2005)⁵⁸ relataram que o BMIM.PF₆ apresenta $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção entre 250 e 400 nm. Esse resultado também foi confirmado por Qi e colaboradores (2007).⁵⁹

A Figura 55 apresenta os espectros de absorção no visível dos materiais PMAM:BMIM.PF₆ com as concentrações de 10 e 30% do LI.

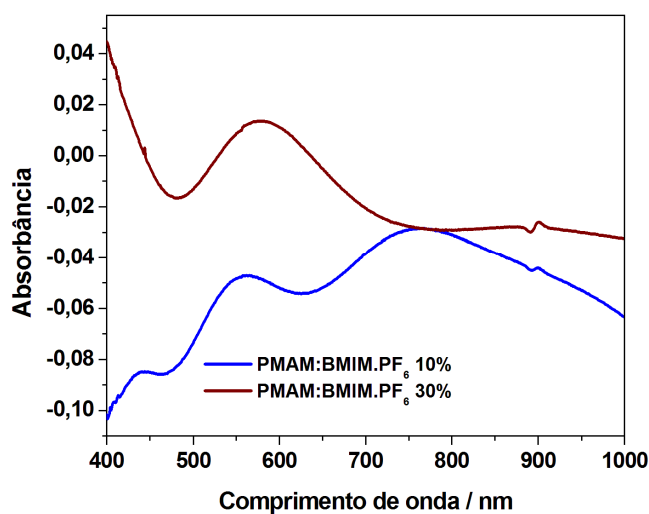


Figura 55. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:BMIM.PF₆ 10% e PMAM:BMIM.PF₆ 30%.

O material com 10% de BMIM.PF₆ apresentou três regiões de absorção no espectro (Figura 55). A primeira região possui $\lambda_{\text{máx}}$ em 439 nm, na faixa do violeta do espectro de luz visível. A segunda região está localizada em $\lambda_{\text{máx}}$ de

⁵⁸ Paul, A.; Mandal, P. K.; Samanta, A.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 375.

⁵⁹ Qi, M.; Wu, G.; Chen, S.; Liu, Y.; *Radiat. Res.* **2007**, 167, 508.

557 nm, faixa do verde. E, a última possui $\lambda_{\text{máx}}$ em 760 nm, na faixa do vermelho.

O material com 30% de BMIM.PF₆ apresentou uma absorção com $\lambda_{\text{máx}}$ em 578 nm, na faixa do amarelo do espectro de luz visível. Isto sugere que este material absorve, provavelmente, na faixa do UV, uma vez que o $\lambda_{\text{máx}}$ tem valor próximo a 400 nm.

O espectro para o material com 20% de BMIM.PF₆ (Figura 56) mostrou uma região de absorção próxima a 400 nm, porém com menor intensidade que a absorção no material com 30% do LI.

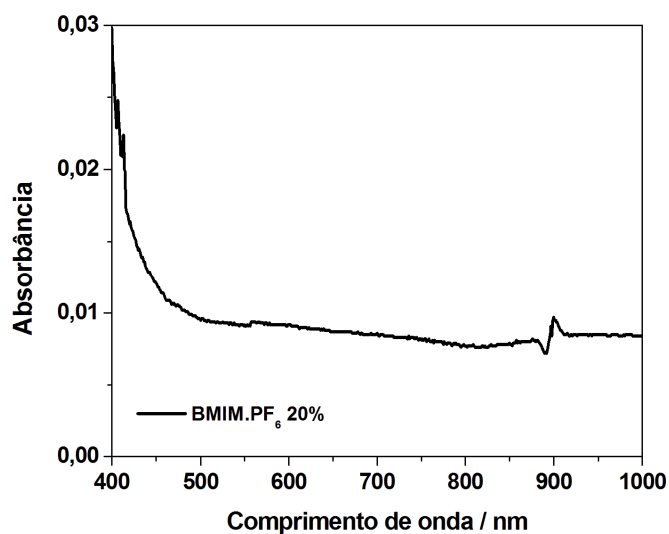


Figura 56. Espectro de absorção na região do visível para o material PMAM:BMIM.PF₆ 20%.

Os materiais produzidos com os LIs quirais apresentaram uniformidade no comportamento da absorção na região do visível para as três concentrações utilizadas.

Os espectros na região do visível para os materiais com [amebim]BF₄ apresentaram três regiões de absorção (Figura 57). Foi observado que os três materiais possuem a primeira absorção em $\lambda_{\text{máx}}$ com valor próximo de 436 nm, na região do violeta. A segunda absorção ocorreu na região do verde em, aproximadamente, 560 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) para todas as amostras. Já, o terceiro $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção foi observado em, aproximadamente, 770 nm, região do vermelho.

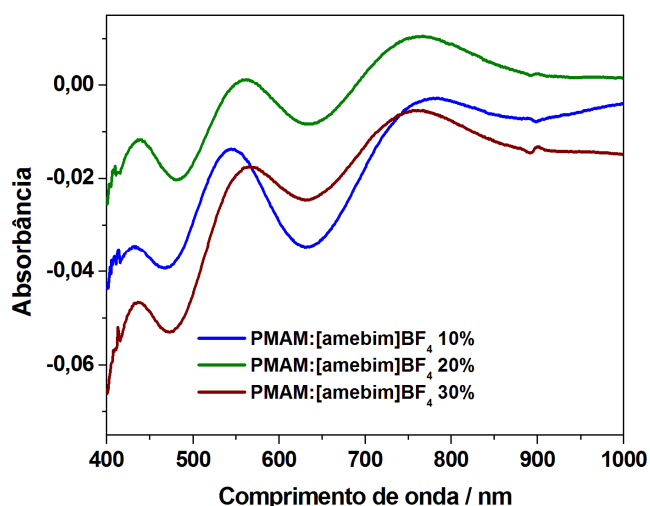


Figura 57. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:[amebim].BF₄ 10%, PMAM:[amebim].BF₄ 20% e PMAM:[amebim].BF₄ 30%.

Os espectros para os materiais com [amebim]PF₆ apresentaram uma região de absorção no visível (Figura 58).

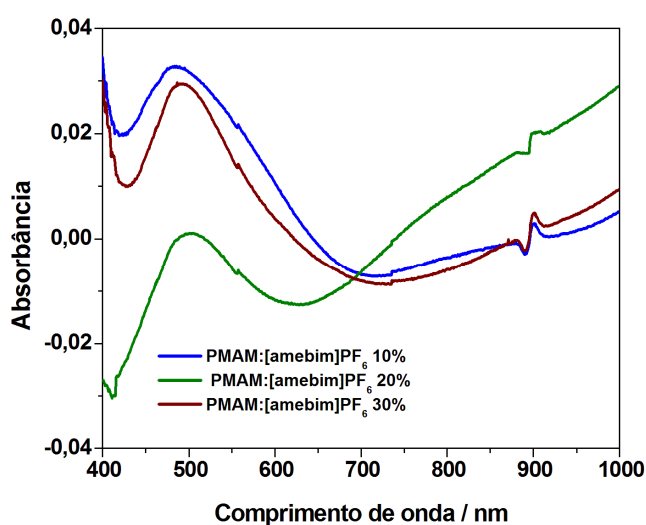


Figura 58. Espectro de absorção na região do visível para os materiais: PMAM:[amebim].PF₆ 10%, PMAM:[amebim].PF₆ 20% e PMAM:[amebim].PF₆ 30%.

Foi observado que o material com 10 % do LI apresentou absorção em uma faixa mais larga que os demais, essa faixa com $\lambda_{\text{máx}}$ de 482 nm começa na região do azul e se estende até a faixa do laranja. A amostra com 20% mostrou $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção em 501 nm, faixa do verde. E o material com 30% apresentou $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção em 492 nm, na região do ciano.

Então, pode-se afirmar que os LIs incorporados à matriz polimérica lhe conferiu a propriedade de absorção de radiação em algumas regiões do visível.

Este fato sugere a utilização dos materiais aqui estudados para aplicações com a finalidade de absorver essas radiações.

4.2.4. Rotação específica dos LIs quirais

Foram investigadas as atividades ópticas dos LIs [amebim]BF₄ e [amebim]PF₆. O ângulo de rotação da luz plano polarizada, provocada por um composto, depende de fatores como, comprimento do caminho óptico, concentração da solução, temperatura, solvente e comprimento de onda da luz polarizada. Os solventes mais utilizados são o clorofórmio e o etanol.⁶⁰

As rotações específicas $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 5,0 \text{ g (100 mL)}^{-1}$) em MeOH dos LIs foram calculadas pela seguinte equação:

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha \cdot 100 (c \cdot l)^{-1}$$

onde, α é o ângulo observado, l é o comprimento do tubo do polarímetro em decímetros, e c é a concentração da solução em g (100 mL)^{-1} .

As soluções foram preparadas em metanol. O valor de $[\alpha]_D^{20}$ para o [amebim]BF₄ foi -10,36 e o $[\alpha]_D^{20}$ para o [amebim]PF₆ foi -7,12. Estes valores confirmaram a quiralidade dos LIs sintetizados.

4.2.5. Análise Térmica

Segundo a Confederação Internacional de Análises Térmicas e Calorimetria (ICTA), Análise Térmica (AT) é definida como um grupo de técnicas onde as propriedades físicas ou químicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação são monitorados em função da temperatura, enquanto a temperatura da amostra é submetida a uma programação controlada.⁶¹ Ou seja, é um conjunto de técnicas que permite acompanhar as mudanças das propriedades físicas ou químicas de uma substância em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura e tempo.

Durante a AT, podem ocorrer muitos eventos térmicos como: fusão, transição de fase, sublimação, decomposição, transição vítrea, oxidação,

⁶⁰ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, 1st Ed., Oxford: New York, 2001.

⁶¹ http://abrateg1.tempsite.ws/abrateg/download/nomenclatura_anal_termica_part_ell.pdf. Acessado em 17 de junho de 2010.

combustão, volatilização e catálise. Estes eventos podem ser detectados por um conjunto de técnicas que abrange, entre outras, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando essas duas técnicas.

4.2.5.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)

Pela TG é possível monitorar as mudanças de massa que ocorrem em uma amostra em função do tempo a uma temperatura constante, ou em função da variação de temperatura. Para polímeros, as velocidades de varredura mais usadas estão entre $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.⁶² Ao analisar a curva TG, é possível identificar a T_{onset} , que é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa, e a T_{endset} , que se refere à menor temperatura, na qual o processo responsável pela variação de massa termina. A variação de massa em função da temperatura (dm/dT) é a derivada da curva TG, conhecida como DTG, que é utilizada para determinação da temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima (T_d).⁶²

Essa variação de massa da amostra em função da temperatura, além de ser influenciada pelo tipo de atmosfera e pelo modelo do aparelho utilizado, também depende de outros fatores. A literatura relata que a decomposição térmica de sais está relacionada à estrutura destes compostos, bem como à composição do cadinho onde a análise é realizada. Por exemplo, sais à base de imidazólio são mais estáveis que sais de tetra-alquilamônio. E o material do cadinho pode catalisar algumas etapas de degradação destes compostos. A decomposição de sais imidazólicos com o ânion PF_6^- é catalisada para temperaturas mais baixas, quando é usado cadinho de alumínio.⁶³

Na Figura 59, estão apresentadas as curvas TG para os materiais PMAM, BMIM.BF₄ e PMAM:BMIM.BF₄. Como relatado na literatura, é possível observar que o PMAM possui três estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio em $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ é uma consequência da quebra das ligações calda-calda, seguido pela decomposição radicalar das duplas ligações do polímero,

⁶² Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros*, 1ª Ed., e-papers: Rio de Janeiro, 2001.

⁶³ Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B.; *Thermochim. Acta* **2000**, 357, 97.

em 291 °C. Acredita-se que o terceiro e último estágio (393 °C) seja devido à quebra randômica das cadeias poliméricas do PMAM.⁶⁴

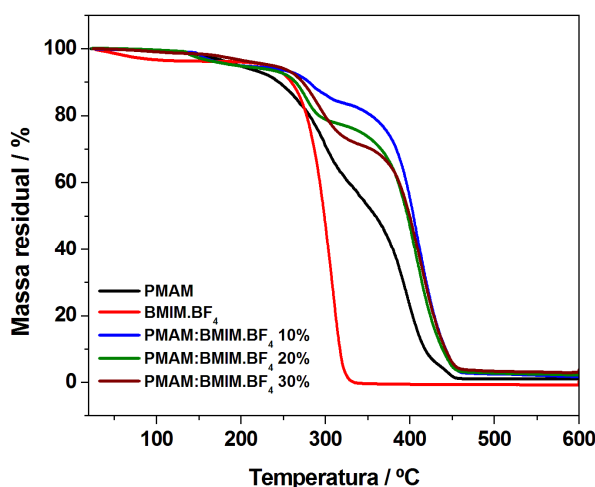


Figura 59. Curvas TG para os materiais PMAM, BMIM.BF₄, PMAM:BMIM.BF₄ 10%, PMAM:BMIM.BF₄ 20% e PMAM:BMIM.BF₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

A curva TG para o BMIM.BF₄ mostra uma discreta decomposição próxima à 100 °C, relacionada, provavelmente, à volatilização do solvente e um estágio de decomposição bem definido e com velocidade acentuada, associado à decomposição dos componentes do LI. Já, os materiais PMAM:BMIM.BF₄ apresentam três estágios de decomposição, como o PMAM puro.

A Figura 60 mostra as curvas DTG do PMAM, BMIM.BF₄ e PMAM:BMIM.BF₄ obtidas das curvas TG, apresentadas na Figura 59.

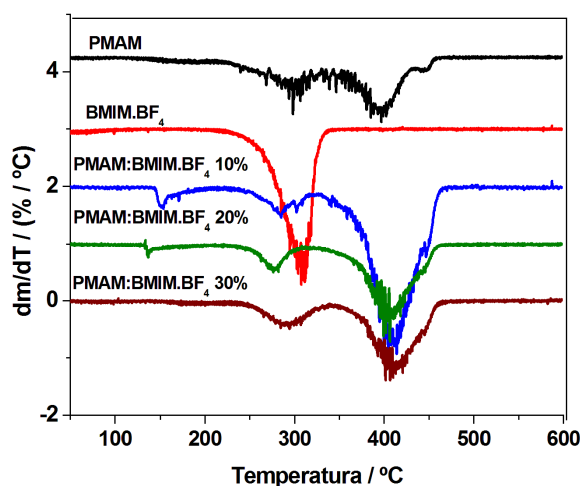


Figura 60. Curvas DTG para os materiais PMAM, BMIM.BF₄, PMAM:BMIM.BF₄ 10%, PMAM:BMIM.BF₄ 20% e PMAM:BMIM.BF₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

⁶⁴ Muraki, T.; Ueta, M.; Ihara, E.; Inoue, K.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 84, 87.

Na Tabela 17, estão listados os valores de T_d e perda de massa, obtidos a partir das curvas DTG.

Tabela 17. Valores de T_d e perda de massa para os materiais em estudo.

Material	$T_{d1} / ^\circ\text{C}$	$T_{d2} / ^\circ\text{C}$	$T_{d3} / ^\circ\text{C}$	Perda de massa / %
PMAM	178	291	393	99,0
BMIM.BF ₄	-	311	-	95,7
PMAM:BMIM.BF ₄ 10%	156	285	409	96,3
PMAM:BMIM.BF ₄ 20%	136	278	407	98,3
PMAM:BMIM.BF ₄ 30%	179	295	410	96,5

Os materiais com 10 e 20% de LI apresentaram uma diminuição na T_d nos dois primeiros estágios de decomposição, em relação ao PMAM puro. Mas, essas decomposições apresentaram perda de massa menor que 6%. De uma maneira geral, a perda de massa total do polímero com os LIs diminuiu, em relação ao PMAM. Pode-se inferir que este fato se deve à presença do BMIM.BF₄ na matriz polimérica, uma vez que aumenta a quantidade de átomos de carbono no material. Foi observado ainda que o terceiro estágio de decomposição térmica dos materiais PMAM:LI, em todas as concentrações estudadas, foi estabilizado pela presença do LI, sugerindo que o BMIM.BF₄ pode ser usado como estabilizante térmico para o PMAM, apesar de apresentar uma T_d bem definida em 311 °C, temperatura inferior à da terceira etapa de decomposição do PMAM.

A Figura 61 apresenta as curvas TG dos materiais PMAM, BMIM.PF₆ e PMAM:BMIM.PF₆, nas concentrações estudadas.

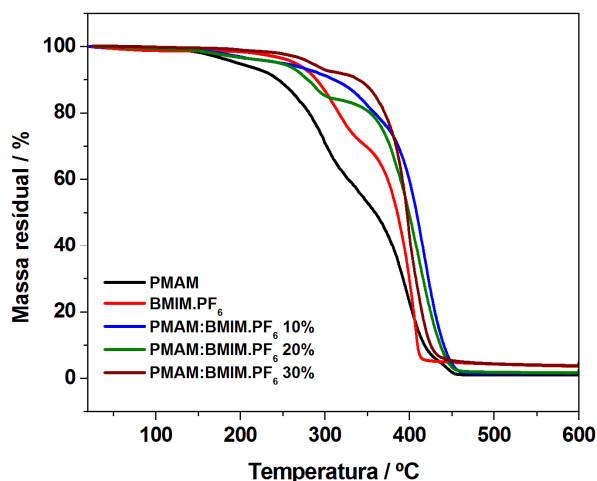


Figura 61. Curvas TG para os materiais PMAM, BMIM.PF₆, PMAM:BMIM.PF₆ 10%, PMAM:BMIM.PF₆ 20% e PMAM:BMIM.PF₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Nas curvas TG, fica evidente que o BMIM.PF₆ é mais estável termicamente do que o PMAM e, conseqüentemente, do que o BMIM.BF₄ (Figura 59). A decomposição térmica do BMIM.PF₆ inicia-se em temperatura relativamente elevada e ocorre em duas etapas. A primeira etapa (313 °C) pode ser atribuída à decomposição do LI no cátion BMIM⁺ e ânion PF₆⁻ e a segunda etapa (408°C) pode estar relacionada à decomposição do cátion BMIM⁺. Percebe-se ainda que a incorporação do LI à matriz polimérica causou um deslocamento das curvas TG para temperaturas mais elevadas, em relação ao PMAM e ao BMIM.PF₆ puros. Isto significa que o LI proporcionou uma estabilidade térmica ao polímero. Isto é também observado nas curvas DTG desses materiais (Figura 62).

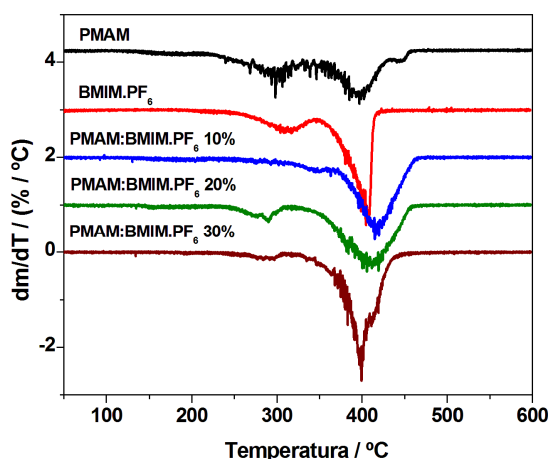


Figura 62. Curvas DTG para os materiais PMAM, BMIM.PF₆, PMAM:BMIM.PF₆ 10%, PMAM:BMIM.PF₆ 20% e PMAM:BMIM.PF₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Os valores de T_d e perda de massa, para estes materiais, determinados a partir das curvas DTG (Figura 62), estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Valores de T_d e perda de massa para os materiais em estudo.

Material	T_{d1} / °C	T_{d2} / °C	T_{d3} / °C	Perda de massa / %
PMAM	178	291	393	99,0
BMIM.PF ₆	-	313	408	95,7
PMAM:BMIM.PF ₆ 10%	183	-	409	98,3
PMAM:BMIM.PF ₆ 20%	155	290	409	97,8
PMAM:BMIM.PF ₆ 30%	-	284	398	95,9

O aumento na estabilidade térmica do polímero provocada pelo BMIM.PF₆ é melhor observada, em termos de valores da T_d , na terceira etapa de decomposição. Para esses materiais (PMAM:BMIM.PF₆), foi observado também uma redução da perda de massa total, em relação à perda de massa do polímero puro.

As curvas TG dos materiais PMAM, [amebim]BF₄ e do polímero com o [amebim]BF₄ nas concentrações estudadas estão apresentadas na Figura 63.

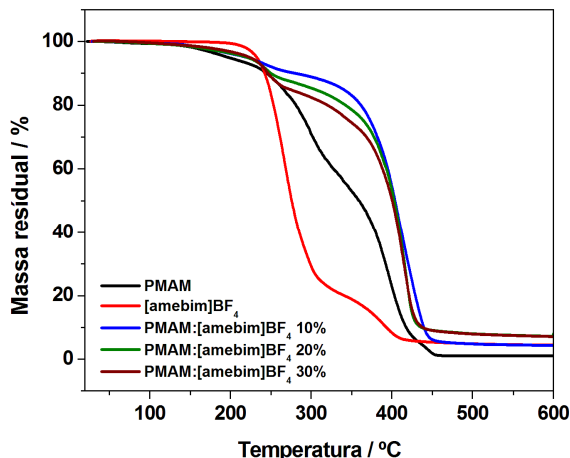


Figura 63. Curvas TG para os materiais PMAM, [amebim]BF₄, PMAM:[amebim]BF₄ 10%, PMAM:[amebim]BF₄ 20% e PMAM:[amebim]BF₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Apesar de apresentar menor estabilidade térmica que o PMAM, o [amebim]BF₄ proporciona maior estabilidade térmica ao polímero, quando a ele é incorporado, uma vez que as curvas TG dos materiais híbridos estão deslocadas para temperaturas mais elevadas, em relação à do polímero puro.

As curvas DTG (Figura 64) destes materiais e os dados de T_d listados na Tabela 19 confirmam este fenômeno.

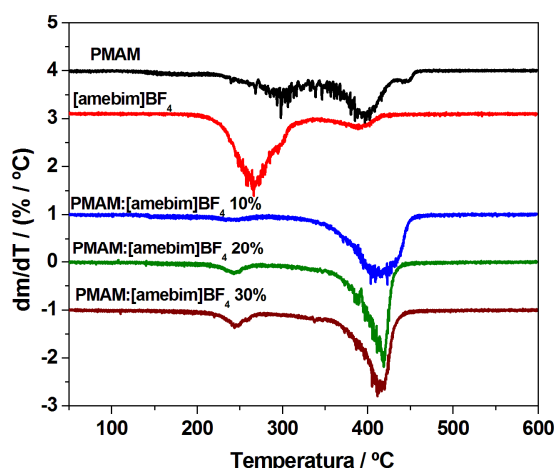


Figura 64. Curvas DTG para os materiais PMAM, [amebim]BF₄, PMAM:[amebim]BF₄ 10%, PMAM:[amebim]BF₄ 20% e PMAM:[amebim]BF₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Tabela 19. Valores de T_d e perda de massa para os materiais em estudo.

Material	T _{d1} / °C	T _{d2} / °C	T _{d3} / °C	Perda de massa / %
PMAM	178	291	393	99,0
[amebim]BF ₄	-	266	388	96,3
PMAM:[amebim]BF ₄ 10%	194	248	417	96,1
PMAM:[amebim]BF ₄ 20%	-	244	419	92,4
PMAM:[amebim]BF ₄ 30%	-	244	414	93,5

Então, pode-se dizer que o [amebim]BF₄ apresentou um ótimo desempenho como estabilizante térmico, principalmente na faixa de temperatura relacionada ao terceiro estágio de decomposição do polímero, elevando em mais de 20 °C a T_{d3} nos materiais com as três concentrações do LI. Essa estabilização pode ser provocada pela reação entre os produtos de decomposição do LI com os da cadeia polimérica. À semelhança dos materiais híbridos já analisados por TG, percebe-se que para os materiais PMAM:[amebim]BF₄ houve também redução na perda de massa total, em relação à matriz polimérica sem o LI.

No que se refere às etapas de decomposição do [amebim]BF₄, observa-se que sua curva TG apresenta duas etapas de decomposição: a primeira, em 266 °C, atribuída à hidrólise aniônica do LI, e a segunda, em 388 °C, pode estar relacionada à decomposição do cátion [amebim]⁺.⁹

Na Figura 65 estão apresentadas as curvas TG do PMAM, [amebim]PF₆ e dos materiais PMAM:[amebim]PF₆.

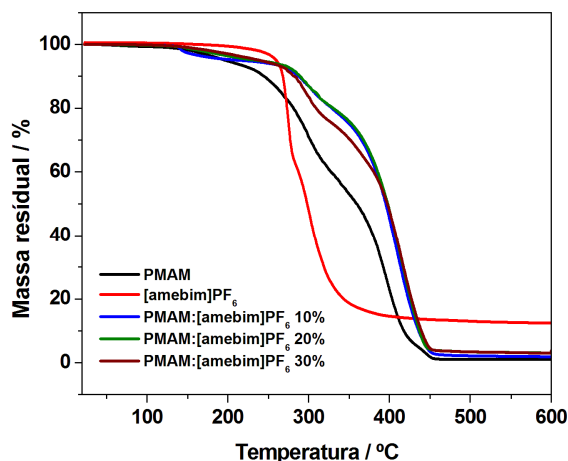


Figura 65. Curvas TG para os materiais PMAM, [amebim]PF₆, PMAM:[amebim]PF₆ 10%, PMAM:[amebim]PF₆ 20% e PMAM:[amebim]PF₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Da mesma forma que o [amebim]BF₄, o [amebim]PF₆ proporcionou uma maior estabilidade térmica ao polímero, apesar de se decompor em temperaturas menores que ele, deslocando as curvas TG dos materiais híbridos para maiores temperaturas, em relação ao PMAM puro. Observa-se ainda que as curvas TG dos materiais PMAM:[amebim]PF₆ exibem o mesmo formato da curva TG do PMAM.

O comportamento observado nas curvas TG é evidenciado nas curvas DTG destes materiais (Figura 66) e nos valores de T_d mostrados na Tabela 20.

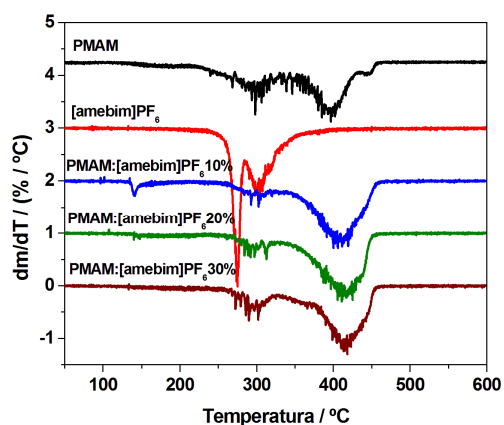


Figura 66. Curvas DTG para os materiais PMAM, [amebim]PF₆, PMAM:[amebim]PF₆ 10%, PMAM:[amebim]PF₆ 20% e PMAM:[amebim]PF₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Tabela 20. Valores de T_d e perda de massa para os materiais em estudo.

Material	$T_{d1} / ^\circ\text{C}$	$T_{d2} / ^\circ\text{C}$	$T_{d3} / ^\circ\text{C}$	Perda de massa / %
PMAM	178	291	393	99,0
[amebim]PF ₆	-	274	301	88,1
PMAM:[amebim]PF ₆ 10%	140	303	408	98,6
PMAM:[amebim]PF ₆ 20%	145	313	416	97,4
PMAM:[amebim]PF ₆ 30%	205	290	415	96,8

Além do comportamento semelhante ao [amebim]BF₄, no que se refere à ação como estabilizante térmico, o [amebim]PF₆ apresenta também duas etapas de decomposição, mudando apenas nos valores das T_d para 274 °C, na primeira etapa, e 301 °C, na segunda etapa. Estes valores sugerem que o [amebim]PF₆ é menos estável termicamente do que o [amebim]BF₄ (266 e 388 °C, Tabela 19) apenas em relação à segunda etapa de decomposição.

No que se refere ao efeito estabilizante no PMAM, o [amebim]BF₄ tem uma melhor atuação do que o [amebim]PF₆ apenas na terceira etapa de decomposição do PMAM, visto que o [amebim]PF₆ promove elevação na T_d do polímero, nas temperaturas relacionadas à sua segunda e terceira etapas de decomposição.

Então, pode-se dizer que todos os LIs estudados atuaram como estabilizantes térmicos em pelo menos uma das etapas de degradação do PMAM, sendo que os LIs quirais apresentaram melhor atuação que os LIs tradicionais.

4.2.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, como dureza, plasticidade, flexibilidade, tenacidade, viscosidade, entre outras. Essa mobilidade das cadeias se deve à agitação dos átomos nas moléculas, e está relacionada de forma direta com a temperatura. Assim, o conhecimento das propriedades inerentes a um polímero é fundamental para o entendimento de seu comportamento termomecânico.⁶⁵

A temperatura de transição vítrea (T_g) de um material é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de

⁶⁵ Canevarolo Jr., S. V.; *Ciência dos Polímeros*, 2ª Ed., Artliber Editora: São Paulo, 2006.

uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, deslocando-se umas sobre as outras.

Os LIs, o PMAM e os materiais híbridos foram analisados por DSC e os resultados obtidos serão analisados a seguir.

A curva DSC para o BMIM.BF₄ está apresentada na Figura 67.

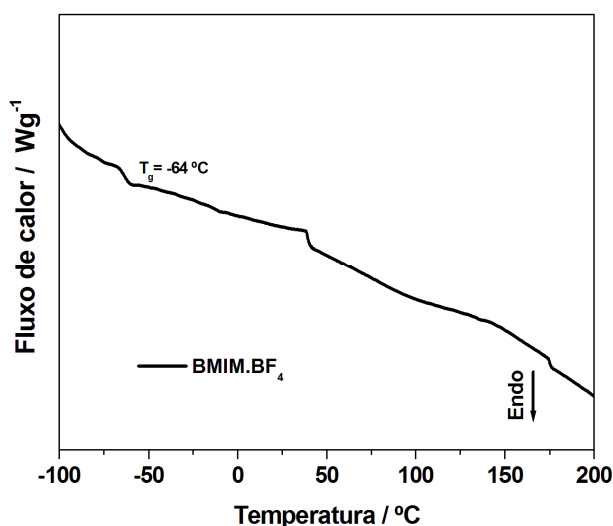


Figura 67. Curva DSC do BMIM.BF₄. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Esta curva apresenta uma T_g próxima a -64 °C e este valor está de acordo com relatos da literatura. Qi e colaboradores (2008)⁵⁷ relataram que o BMIM.BF₄ passa para um estado vítreo, enquanto o BMIM.PF₆ se cristaliza em baixas temperaturas. Esses autores observaram a T_g para o BMIM.BF₄ em -79,6 °C. Na curva DSC do BMIM.BF₄, observa-se também uma transição termodinâmica semelhante a uma transição vítrea, próxima a 175 °C. Entretanto, não há relatos na literatura sobre T_g nesta faixa de temperatura para este LI. Não foi observado evento relacionado à fusão deste LI, na faixa de temperatura estudada.

A curva DSC para o BMIM.PF₆ (Figura 68) mostra uma pequena fusão em -88 °C, que pode estar relacionada à cristalização deste LI em baixas temperaturas.

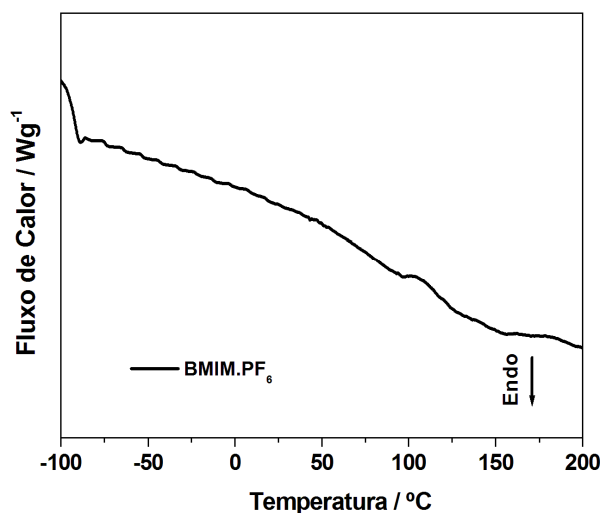


Figura 68. Curva DSC do BMIM.PF₆. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Na faixa de temperatura entre 100 e 175 °C aparece uma transição endotérmica bastante alargada, que pode estar relacionada à fusão de frações do LI, de forma muito lenta e com pouca quantidade de calor envolvido.

A curva DSC para o [amebim]BF₄ (Figura 69) apresentou uma transição endotérmica, em uma extensa faixa de temperatura (25 a 150 °C), associada à fusão do LI, em 81 °C ($\Delta H = 55,61 \text{ J g}^{-1}$). Isso pode ser explicado devido à dificuldade dos LIs cristalizarem, permanecendo na forma de líquidos metaestáveis. É o que ocorre com os LIs à temperatura ambiente que exibem um ponto crítico no qual coexistem uma fase líquida e outra sólida. Esse fato pode induzir a erros na determinação do ponto de fusão.⁶⁶

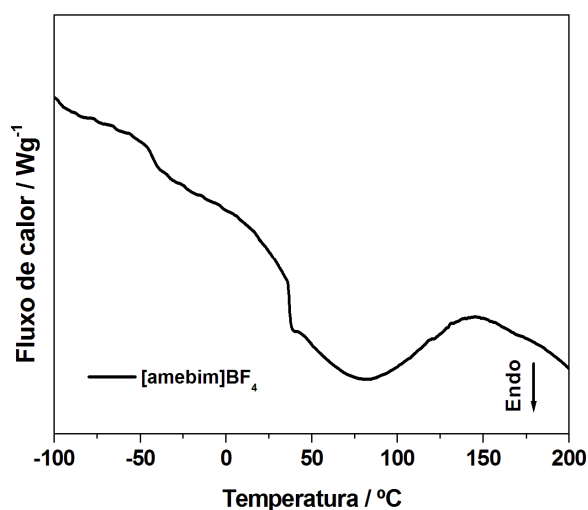


Figura 69. Curva DSC do [amebim]BF₄. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

⁶⁶ Frizzo, C. P.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, Brasil.

Além da transição associada à fusão, próximo a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ percebe-se uma transição relacionada, provavelmente, a uma T_g .

A curva DSC do [amebim]PF₆ está mostrada na Figura 70.

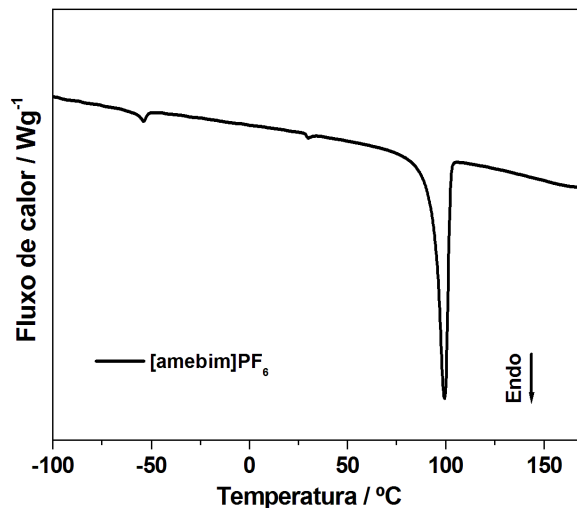


Figura 70. Curva DSC do [amebim]PF₆. Razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Esta curva apresentou uma fusão bem definida em $99\text{ }^{\circ}\text{C}$, com $\Delta H = 27,65\text{ J g}^{-1}$ e uma discreta transição próxima a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, provavelmente, relacionada a uma transição de fase do LI.

A Figura 71 mostra as curvas DSC para o PMAM e os materiais PMAM:BMIM.BF₄ nas três concentrações estudadas.

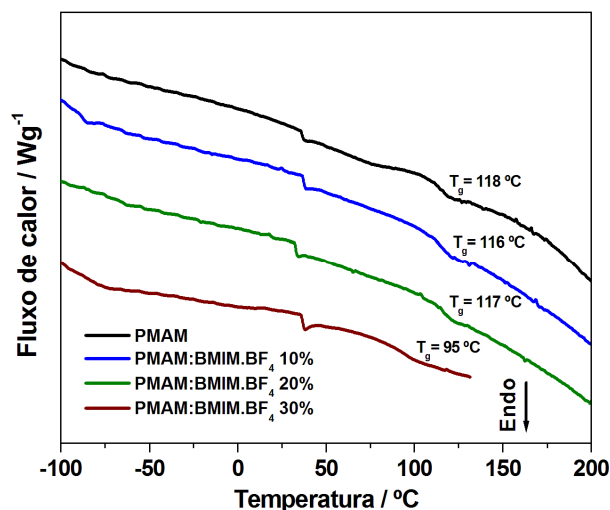


Figura 71. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:BMIM.BF₄ 10%, PMAM:BMIM.BF₄ 20% e PMAM:BMIM.BF₄ 30%. Razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Analisando as curvas DSC, percebe-se uma diminuição da T_g do PMAM (118 °C) com o aumento da quantidade de BMIM.BF₄ na matriz polimérica. Então, o material com 30% do LI teve uma melhor atuação, provocando uma redução de 23 °C na T_g do polímero. Pode-se inferir que o LI proporcionou maior mobilidade das cadeias poliméricas, em temperaturas mais baixas que 118 °C, sugerindo que ele tem possível atuação plastificante no PMAM, além de atuar como fonte iônica.

Li e colaboradores (2006)⁶⁷ já haviam relatado a atuação do BMIM.BF₄ como plastificante.

O sinal localizado entre 25 e 50 °C, em todas as curvas DSC, foi provocado pelo próprio equipamento, não correspondendo à transição dos materiais.

As curvas DSC para os materiais PMAM:BMIM.PF₆ (Figura 72) revelaram que o LI não só diminuiu o valor da T_g para o PMAM, bem como suavizou a diferença de patamar na linha de base das análises. Novamente, o material com 30% de BMIM.PF₆ apresentou melhor atuação, reduzindo o valor da T_g em até 38 °C. Portanto, o BMIM.PF₆ apresentou melhor atuação como plastificante para o PMAM do que o BMIM.BF₄.

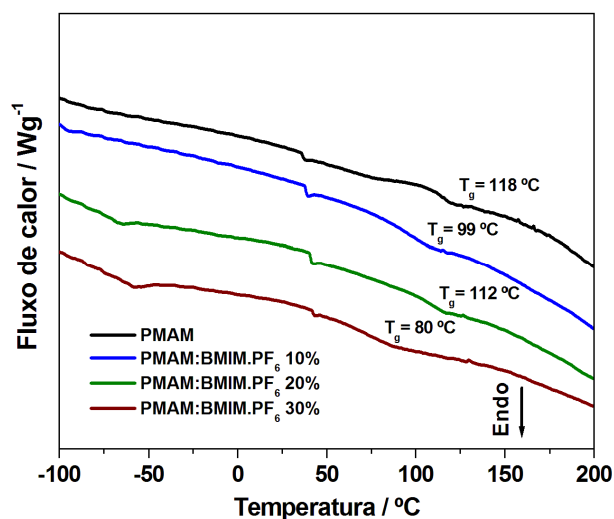


Figura 72. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:BMIM.PF₆ 10%, PMAM:BMIM.PF₆ 20% e PMAM:BMIM.PF₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

⁶⁷ Li, Z.; Liu, Y.; Liu, H.; He, P.; Zhang, Q.; Li, J.; *Solid State Ionics* **2006**, 177, 1281.

Nas curvas DSC obtidas para os materiais PMAM:[amebim]BF₄ (Figura 73) foi verificado também que o LI diminuiu o valor da T_g do PMAM.

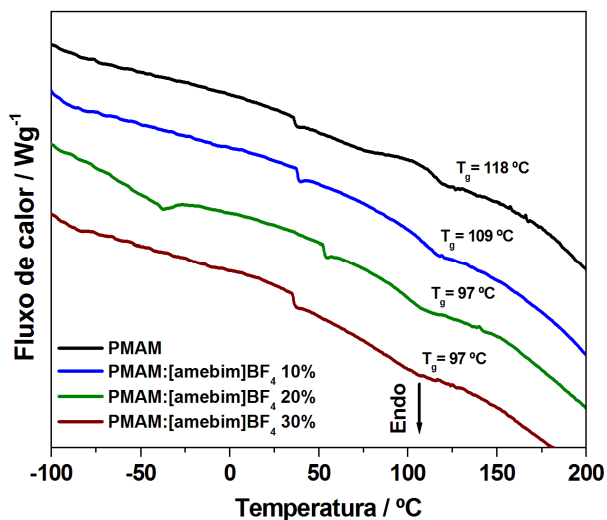


Figura 73. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:[amebim]BF₄ 10%, PMAM:[amebim]BF₄ 20% e PMAM:[amebim]BF₄ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

Nestas curvas, foi observado ainda que os materiais com 20 e 30% do LI apresentaram o mesmo valor de T_g (97 °C), reduzindo em 21 °C a T_g do PMAM. Assim, o [amebim]BF₄ comportou-se também como plastificante para o polímero.

As curvas DSC dos materiais PMAM:[amebim]PF₆ estão apresentadas na Figura 74.

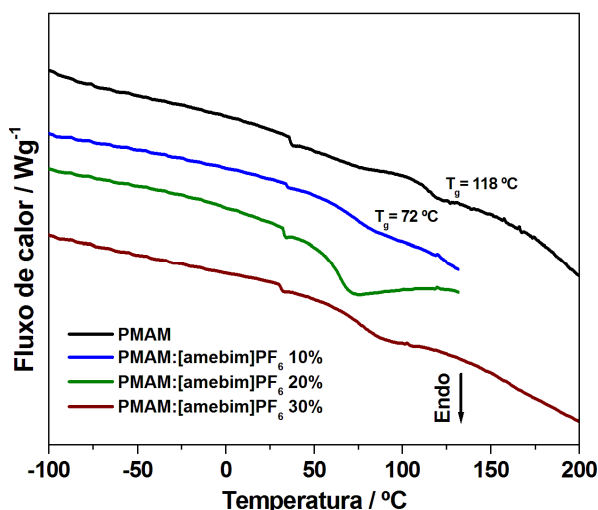


Figura 74. Curvas DSC dos materiais PMAM, PMAM:[amebim]PF₆ 10%, PMAM:[amebim]PF₆ 20% e PMAM:[amebim]PF₆ 30%. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹.

O comportamento das curvas DSC para os materiais híbridos com o LI [amebim]PF₆ mostrou-se diferente do comportamento das curvas DSC dos três LIs apresentados anteriormente. A curva DSC com 10 % do [amebim]PF₆ já mostrou redução de 46 °C no valor da T_g do PMAM. As curvas DSC dos materiais com 20 e 30% do LI apresentaram um pequeno pico endotérmico, aproximadamente, a 100 °C, referente à fusão do LI (Figura 70). Como a T_g do PMAM, está próximo a este valor, as duas transições se sobrepõem, sendo difícil determinar o valor da T_g para esses dois materiais. Além disso, o aparecimento reduzido do pico relacionado à fusão do [amebim]PF₆, nos materiais com 20 e 30%, sugere que o LI foi incorporado à matriz polimérica. Entretanto, é provável que a mistura entre o polímero e o LI não esteja completamente homogênea.

Então, a caracterização dos materiais por DSC revelou que todos os LIs investigados comportaram-se como plastificantes do PMAM e que o LI mais eficiente, nesse sentido, foi o [amebim]PF₆.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para uma análise mais completa de materiais, é necessário investigar a sua microestrutura. A MEV permite compreender as correlações entre microestrutura, defeito e propriedades, bem como prever as propriedades do material quando estas correlações são determinadas,⁶⁸ sendo uma das técnicas mais utilizada para essa análise.

Conforme o tipo de amostra, a ampliação da amostra pode ser de até 900.000 vezes, mas para a análise de materiais geralmente o aumento é da ordem de 10.000 vezes. Nessa técnica, a superfície da amostra é irradiada com feixe de elétrons, denominados primários. Como mostra a Figura 75, a consequência dessa irradiação é a emissão de diversos tipos de radiações: elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, elétrons secundários, entre outras, possibilitando obter informações sobre a morfologia e composição da amostra.⁶⁴

⁶⁸ Maliska, A. M.; Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura, disponível em www.ufsc.br/lcm/web-MEV_apostila.pdf . Acessado em 13 de julho de 2010.

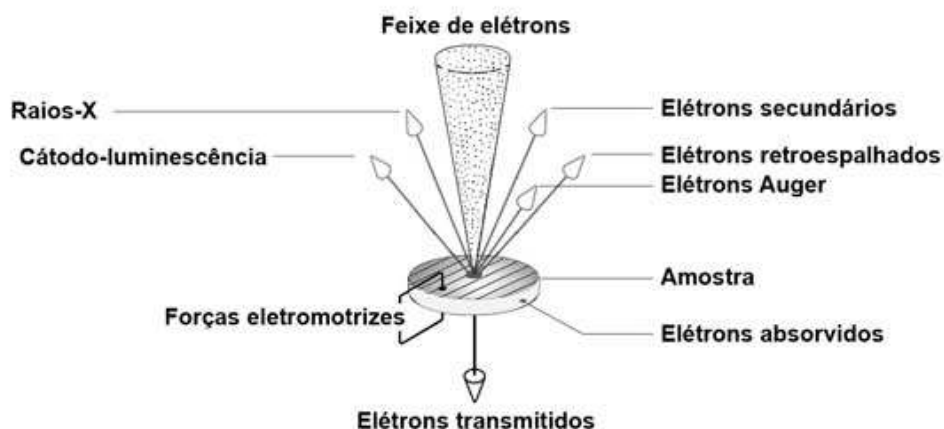


Figura 75. Sinais produzidos pela amostra sob irradiação com feixe de elétrons. Adaptada da referência 68.

Dessas radiações, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. O elétron incidente ao interagir com o átomo da superfície da amostra fica capturado nos orbitais inferiores deslocando outros elétrons que são emitidos na forma de elétrons secundários. Estes elétrons fornecem a imagem da topografia da superfície. Já, os elétrons retroespalhados (refletidos pela superfície da amostra) geram imagem característica de composição.^{68,69}

A preparação da amostra a ser analisada por MEV é relativamente simples. Materiais não condutores como a maioria dos polímeros requerem normalmente apenas revestimentos condutores ou uso de baixa voltagem de aceleração do feixe. Os materiais são fixados em suportes metálicos, utilizando adesivos condutores como fita de carbono, ou suspensões coloidais de prata, ou carbono. Quando não é condutora, a amostra é revestida por um filme de material condutor para evitar o acúmulo de carga negativa. Os revestimentos mais comumente usados são: ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono. A camada condutora deve ser uniforme e fina (menor que 20 nm) para não mascarar a topografia da superfície. As técnicas mais utilizadas para essa finalidade são a evaporação de metal e a metalização por *sputtering*.⁷⁰

Alguns polímeros como PMAM, poli(cloreto de vinila) (PVC), PS e polietileno (PE), são particularmente sensíveis a elétrons de alta energia. O resultado da interação do feixe de elétrons primário com materiais orgânicos é

⁶⁹ Bão, S. N.; Apostila do Curso de Microscopia Eletrônica de Varredura da Universidade de Brasília, 2008.

⁷⁰ Canevarolo Jr., S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora: São Paulo, 2003.

a ionização. Essa ionização pode provocar reticulação ou mesmo ruptura de ligações químicas. Esse efeito pode ser reduzido tomando-se algumas precauções: (1) adição de camadas de material condutor sobre a amostra, a fim de melhorar a condutividade; (2) utilização de técnicas de baixa dosagem de feixe; (3) uso de intensificadores eletrônicos de intensidade e (4) condução da análise em temperaturas baixas, para reduzir efeitos secundários.⁷⁰

Para investigar materiais multifásicos, é utilizado o método de fraturas vítreas. Esse método consiste em fraturar o material em temperaturas muito baixas para evitar a deformação plástica. Geralmente, a amostra é fraturada em nitrogênio líquido. A superfície da fratura criogênica possibilita o estudo da morfologia interna da amostra. Neste trabalho não foi necessário utilizar o método das fraturas vítreas em nitrogênio líquido, pois as amostras fraturaram em temperatura ambiente.

As micrografias do PMAM puro, Figura 76 (a) e (b), revelaram superfície relativamente homogênea, não porosa, porém com delaminações irregulares.

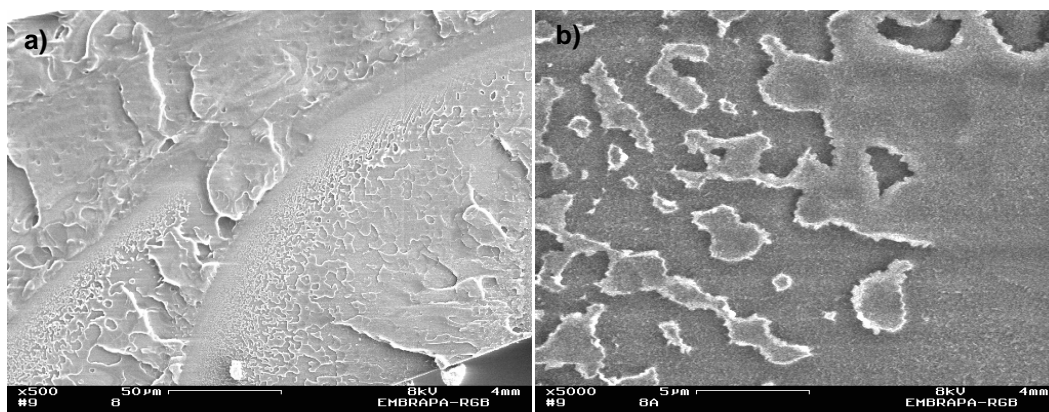


Figura 76. Micrografias por MEV do PMAM: (a) 500 x e (b) 5000 x.

Entretanto, as micrografias dos materiais PMAM:BMIM.BF₄ 10% (Figura 77) mostraram-se com aparência diferente da superfície do PMAM puro. Na Figura 77 (c) e (d), é possível observar superfície relativamente homogênea, porém com pequenas porosidades e delaminações irregulares. As imagens feitas em regiões distintas, com aumento de 500 x (a) e (b), e com aumento de 5000 x (c) e (d), confirmaram a homogeneidade da amostra em sua totalidade.

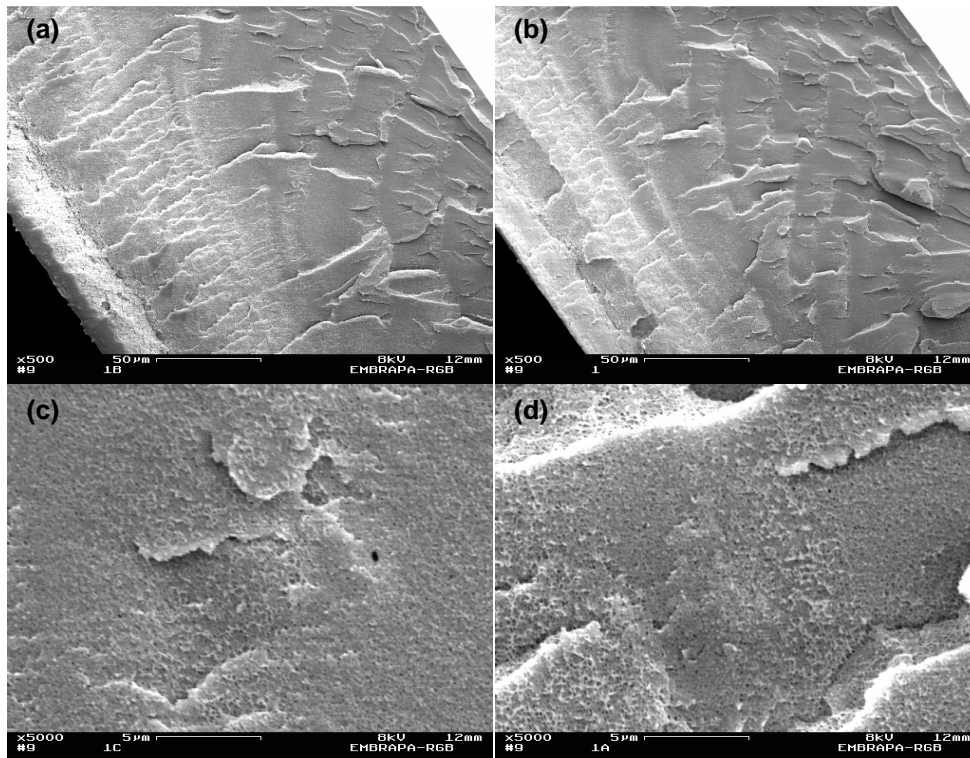


Figura 77. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.BF₄ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

As diferenças na superfície fraturada da amostra PMAM:BMIM.BF₄ 20% (Figura 78), em relação à superfície fraturada do PMAM puro são mais visíveis.

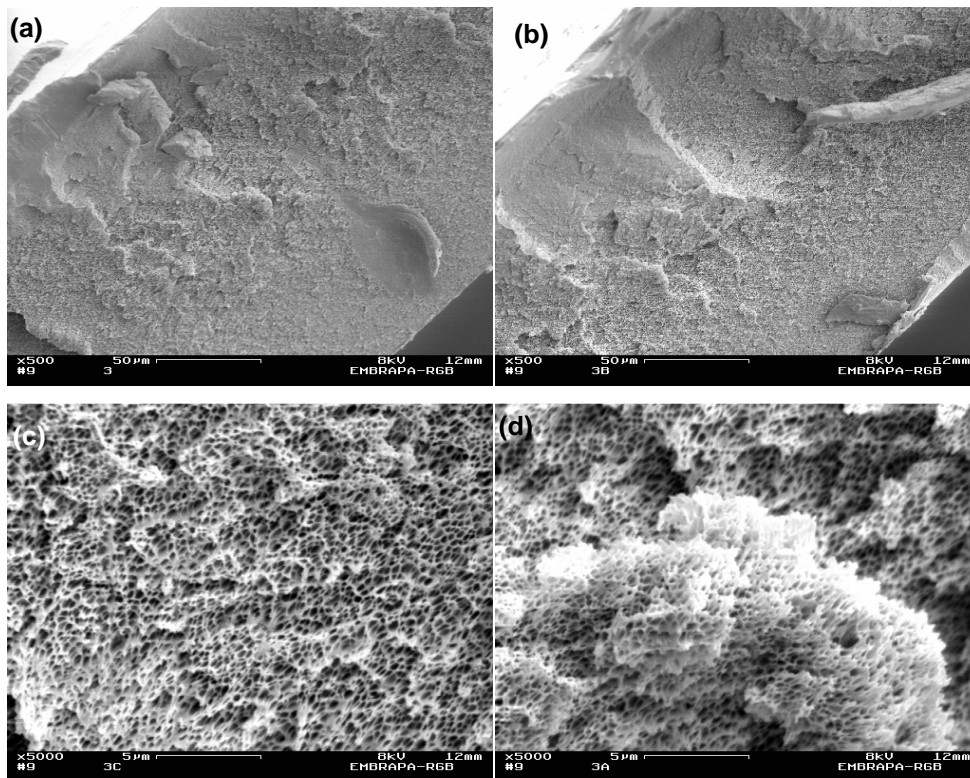


Figura 78. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.BF₄ 20%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

A superfície fraturada deste material mostrou-se menos uniforme e com grande quantidade de pequenos poros. Percebe-se a presença de delaminações com mais evidência nas imagens com aumento de 500 x. Enquanto, os poros são bastante visíveis nas micrografias com ampliação de 5000 x, mostrando a modificação da estrutura do PMAM com a adição do LI.

A Figura 79 apresenta as micrografias do PMAM:BMIM.BF₄ 30%, com aumento de 500 x (a) e (b), e com aumento de 5000 x (c) e (d). A presença de poros, delaminações e algumas formas estriadas na superfície são observadas nas micrografias com ampliação de 500 x. Contudo, com o aumento de 5000 x, o material se assemelha ao material com 20% do LI, porém com um maior número de poros, aparentando superfície mais uniforme e confirmando que a matriz polimérica, realmente, foi modificada com a incorporação de BMIM.BF₄.

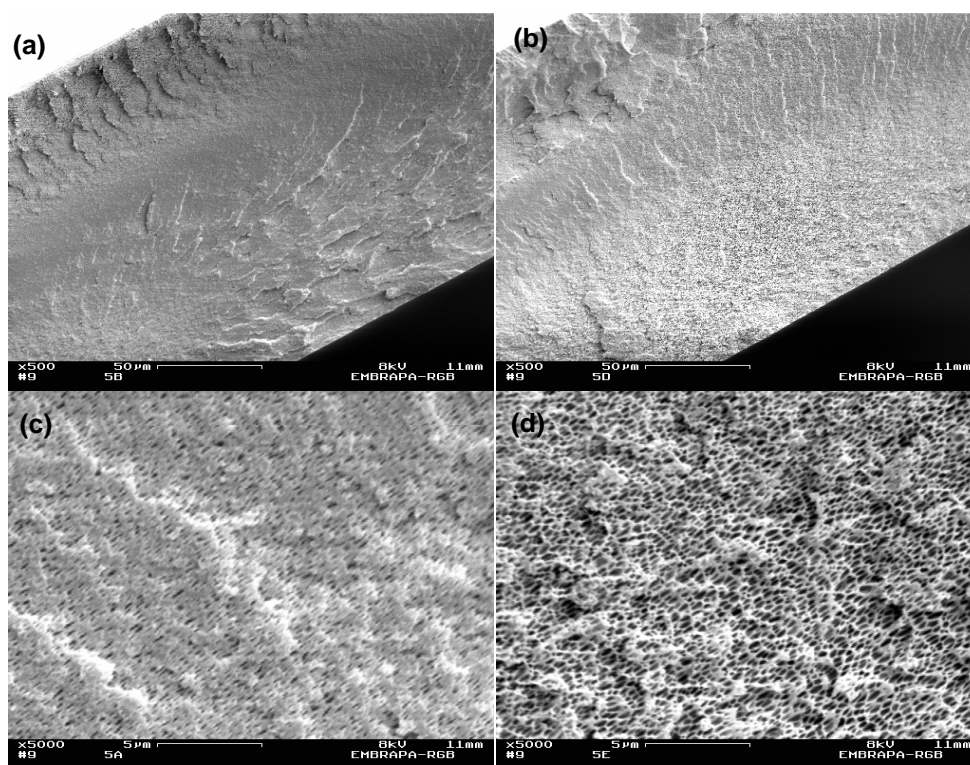


Figura 79. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.BF₄ 30%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

A Figura 80 apresenta as micrografias do PMAM:BMIM.PF₆ 10%.

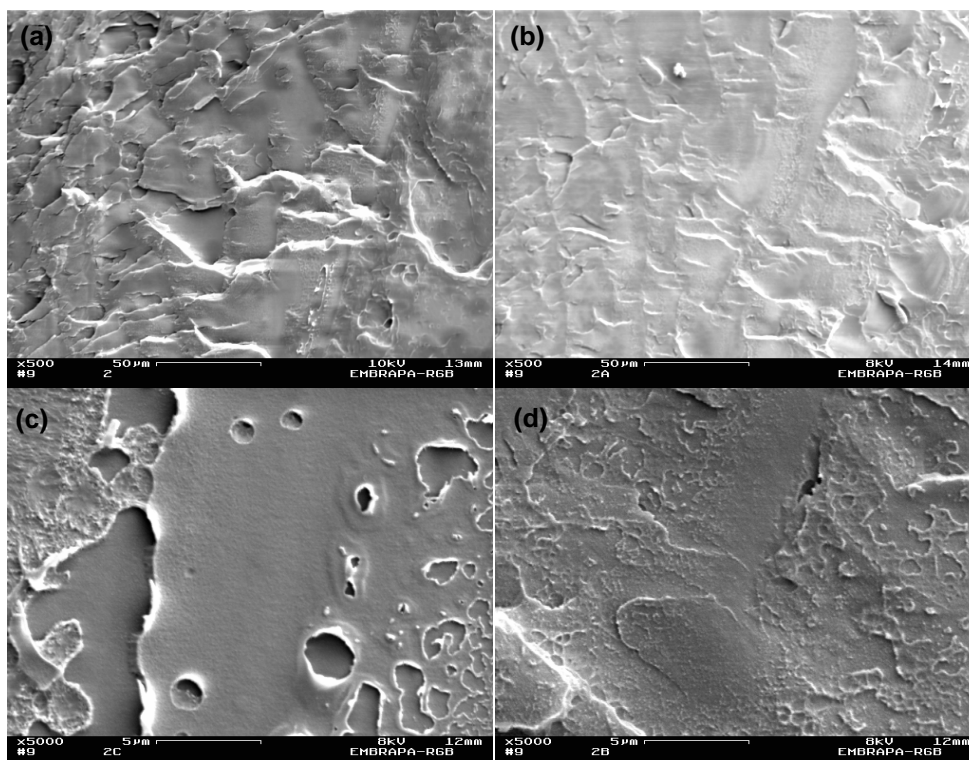


Figura 80. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.PF₆ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

A morfologia da superfície do PMAM:BMIM.PF₆ se apresentou muito distinta da superfície do PMAM puro e da superfície do polímero com o BMIM.BF₄. Pelas micrografias, com ampliação de 500 x, pode-se dizer que o BMIM.PF₆ proporcionou um maior número de delaminações no polímero e formas circulares ('cavidades') maiores, distribuídas irregularmente na matriz polimérica, que são melhor observadas nas micrografias da amostra com o aumento de 5000 x.

A Figura 81 exibe as micrografias do material PMAM:BMIM.PF₆ 20% com aumento de 500 x (a) e (b), e 5000 x (c) e (d).

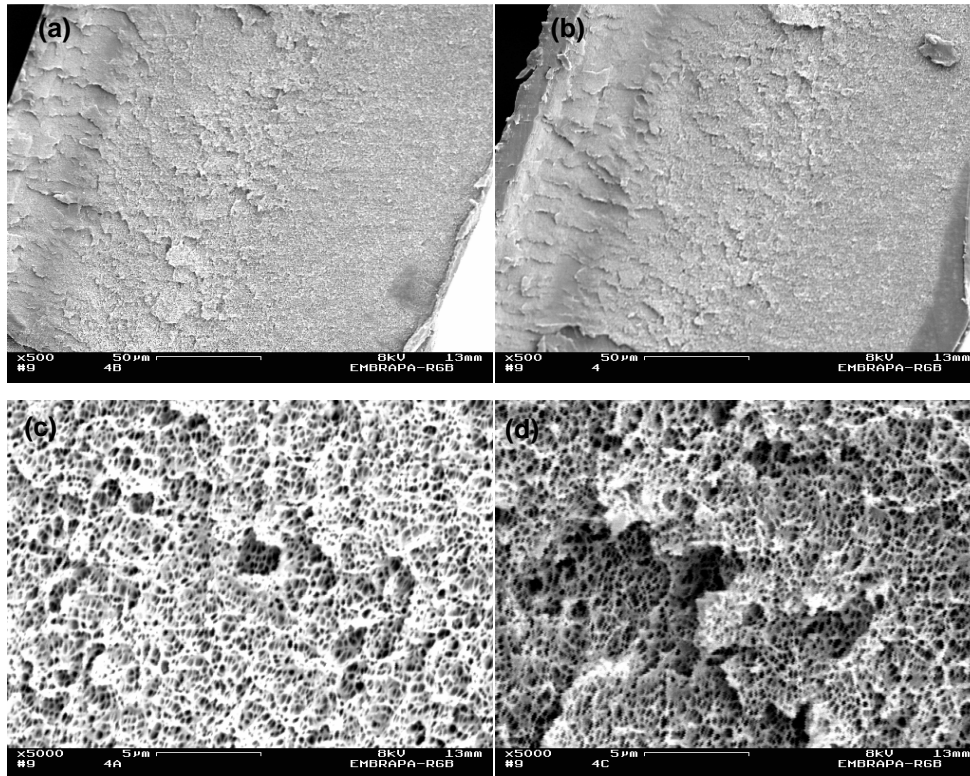


Figura 81. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.PF₆ 20%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

Como mostram as imagens, a superfície do material PMAM:BMIM.PF₆ com 20% do LI não apresenta semelhança com a superfície da matriz polimérica com 10% do LI, nas duas ampliações estudadas. A superfície do PMAM:BMIM.PF₆ parece apresentar menos delaminações, certa homogeneidade e muitos poros, em diferentes tamanhos, mas distribuídos com certa uniformidade.

As micrografias do material PMAM:BMIM.PF₆ 30% (Figura 82) apresentaram superfícies distintas do PMAM e dos materiais PMAM:BMIM.PF₆ com 10 e 20%.

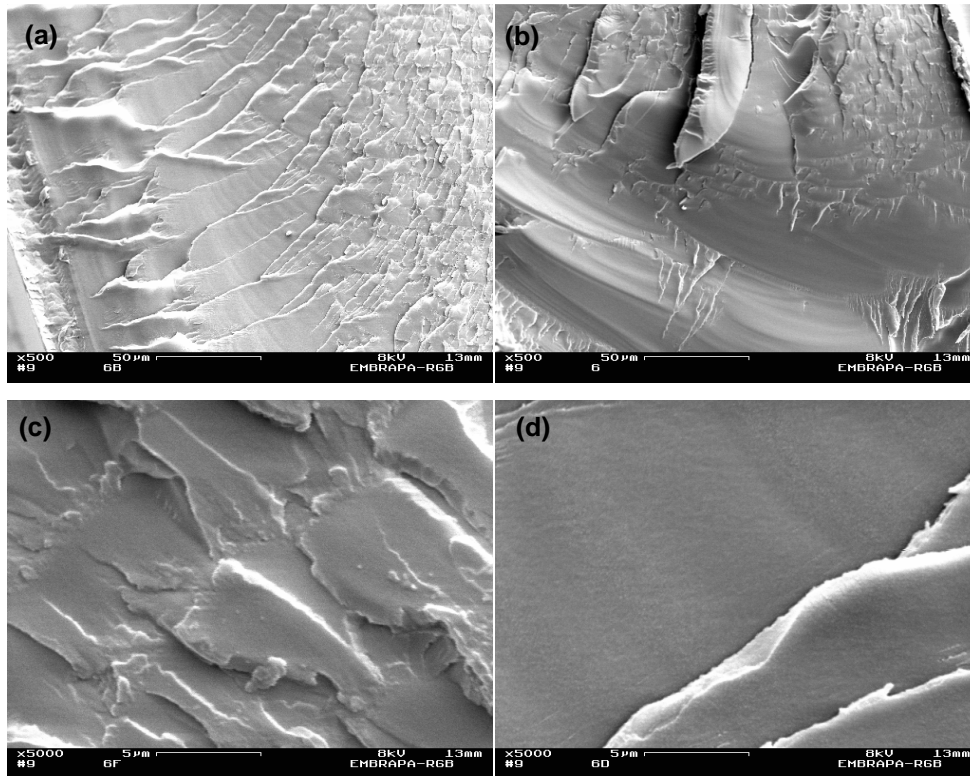


Figura 82. Micrografias por MEV do PMAM:BMIM.PF₆ 30%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

A superfície do material com 30% de BMIM.PF₆ não é porosa, mas apresenta regiões com delaminações regulares e outras com relevos disformes, sugerindo que a sua morfologia é constituída de diferentes microdomínios. Além disso, pode-se inferir que, para esta proporção do BMIM.PF₆, o LI parece ter interagido melhor com o polímero, confirmando dados obtidos por DSC.

A Figura 83 apresenta as micrografias por MEV do PMAM com 10% de [amebim]BF₄. Delaminações podem ser observadas na superfície do material e poucos poros são vistos na imagem (c) com ampliação de 5000 x. A estrutura do material não apresenta uniformidade.

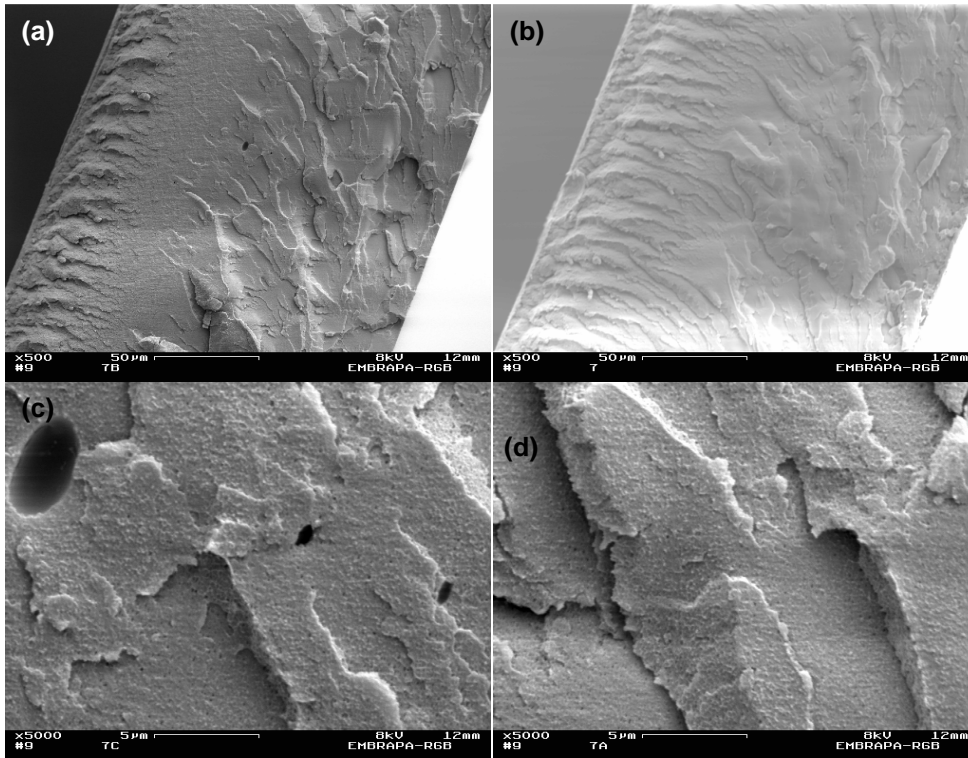


Figura 83. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]BF₄ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

A Figura 84 mostra as micrografias do PMAM:[amebim]BF₄ 20% com aumento de 500 x (a) e (b), e 5000 x (c) e (d).

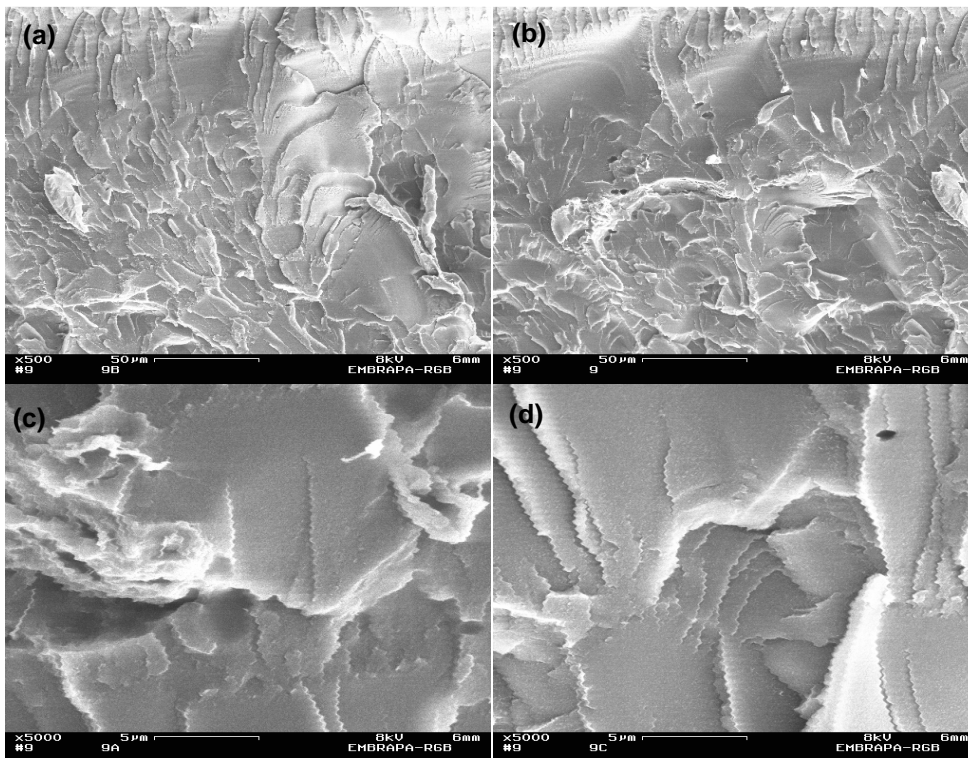


Figura 84. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]BF₄ 20%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

As imagens desse material mostram uma morfologia bastante diferente do material com 20% do [amebim]BF₄ e polímero puro. A sua superfície não apresenta porosidade e as delaminações apresentadas mostram, aparentemente, maior interação entre o LI e o polímero.

As micrografias por MEV do PMAM:[amebim]BF₄ 30% estão mostradas na Figura 85.

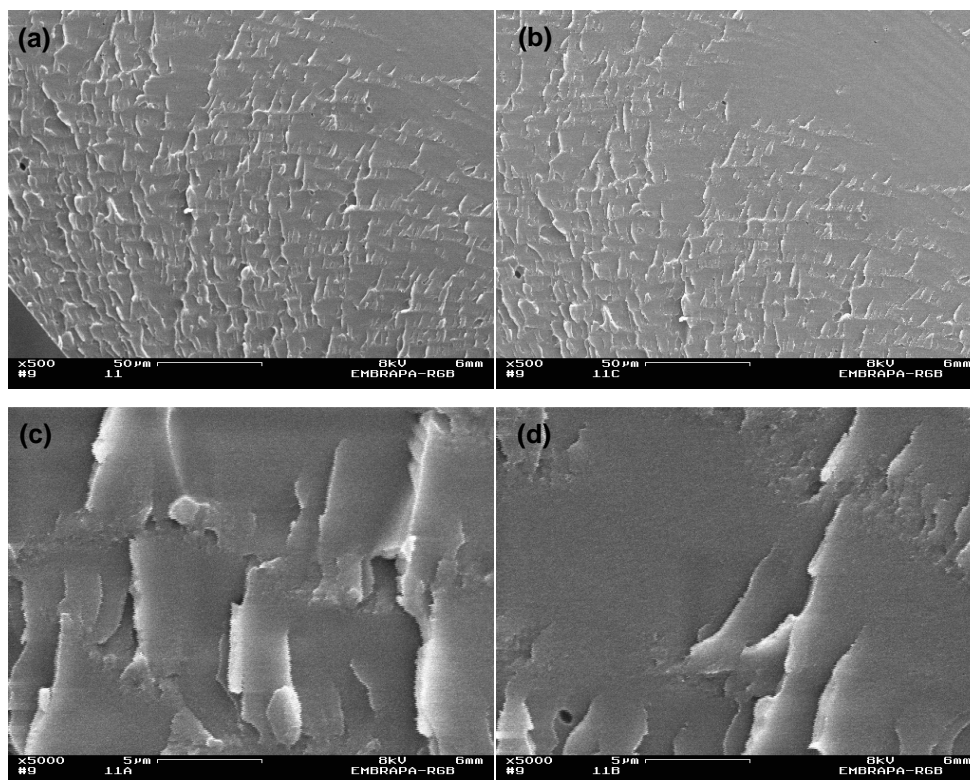


Figura 85. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]BF₄ 30%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

Nas imagens, foi possível observar que a adição de 30% do [amebim]BF₄ à matriz de PMAM provocou maior modificação na superfície do polímero do que as proporções de 10 e 20% do LI. As delaminações na superfície deste material são em maior quantidade, mas parecem apresentar menor extensão, sugerindo maior interação do LI com o polímero. Não foi observada porosidade na superfície deste material.

As imagens da superfície do material com 10% do [amebim]PF₆ estão dispostas na Figura 86. A superfície deste material é bem distinta da superfície do polímero puro. Ela revela delaminações, formas circulares (alguns poros) e depressões.

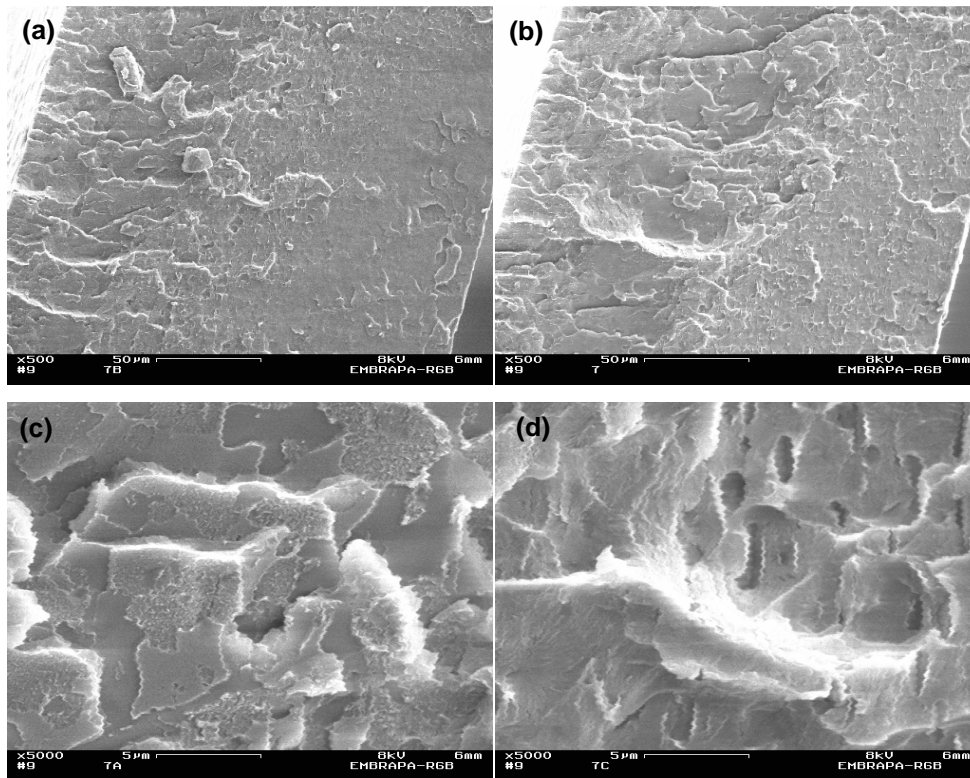


Figura 86. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]PF₆ 10%: (a) e (b) 500 x, (c) e (d) 5000 x.

Pode-se dizer que a superfície do material PMAM:[amebim]PF₆ apresenta domínios distintos na sua morfologia e uma interação razoável entre seus componentes.

As imagens obtidas por MEV da superfície do material com 30% de [amebim]PF₆ estão mostradas na Figura 87.

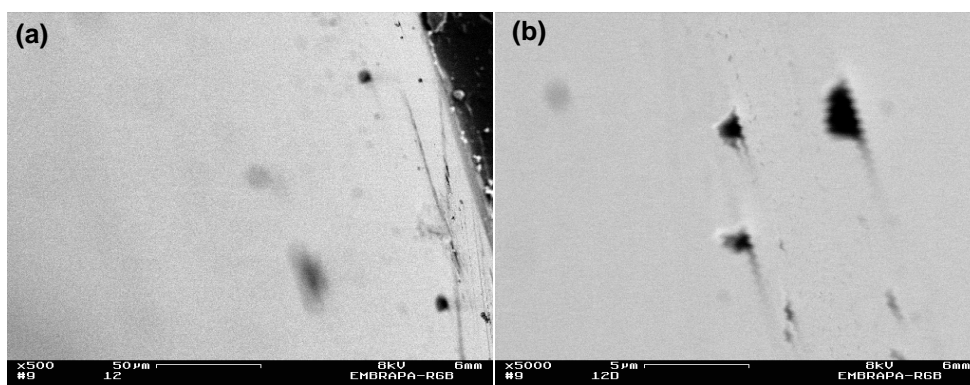


Figura 87. Micrografias por MEV do PMAM:[amebim]PF₆ 30%:(a) 500 x, (b) 5000 x.

A superfície deste material não apresenta semelhanças com a superfície do polímero puro nem com a do material com 10% de [amebim]PF₆. Ela parece ser mais homogênea e lisa, sem delaminações e com poucos poros. Este fato

sugere maior interação entre o PMAM e o LI na proporção de 30%, confirmando dados obtidos por DSC.

Os estudos por MEV revelaram que os LIs quirais parecem ter maior interação com a matriz polimérica, modificando a superfície do PMAM.

4.2.7. Microscopia de Força Atômica (MFA)

A utilização da técnica de MFA tem proporcionado avanços significativos no estudo das propriedades de polímeros. Esses avanços se devem, principalmente, à possibilidade da realização de medidas sem necessidade de recobrimento com metal ou uso de vácuo. Isso reduz as alterações decorrentes deste tipo de preparação das amostras, e ainda diminui o tempo e o custo com a análise.

A MFA possibilita a investigação das superfícies dos polímeros com melhor resolução que a obtida por MEV. Além disso, por meio desta técnica, é possível estudar características adicionais como rugosidade, força elétrica e força magnética.⁷⁰

O princípio de funcionamento da MFA baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns *microns* de comprimento (100 a 200 μm) e, normalmente, com menos de 20 nm de diâmetro, fixada em um *cantilever* flexível. A sonda é composta pela ponteira e o *cantilever*.⁷¹

Para obter mais informações sobre a morfologia dos materiais, além das já obtidas por MEV, foi realizada também a caracterização por MFA. Foram analisadas amostras obtidas por *casting* e por *spin coating*. *Spin coating* é um procedimento usado para aplicar filmes finos e uniformes em substratos planos. Esses filmes são obtidos colocando uma quantidade excessiva de uma solução sobre o substrato, que é girado em alta velocidade, a fim de espalhar o líquido pela força centrífuga.

4.2.7.1. Materiais PMAM:LIs obtidos por *casting*

As imagens obtidas por MFA para os materiais PMAM e PMAM:BMIM.BF₄ 10, 20 e 30% estão exibidas na Figura 88. Elas mostraram

⁷¹ Ferreira, A. A. P.; Yamanaka, H.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 137.

diferenças na topografia da matriz polimérica com a adição de 10 e 20% de BMIM.BF₄. O material com 30% do LI exibiu maiores modificações, em relação ao PMAM puro, apresentando uma superfície muito porosa.

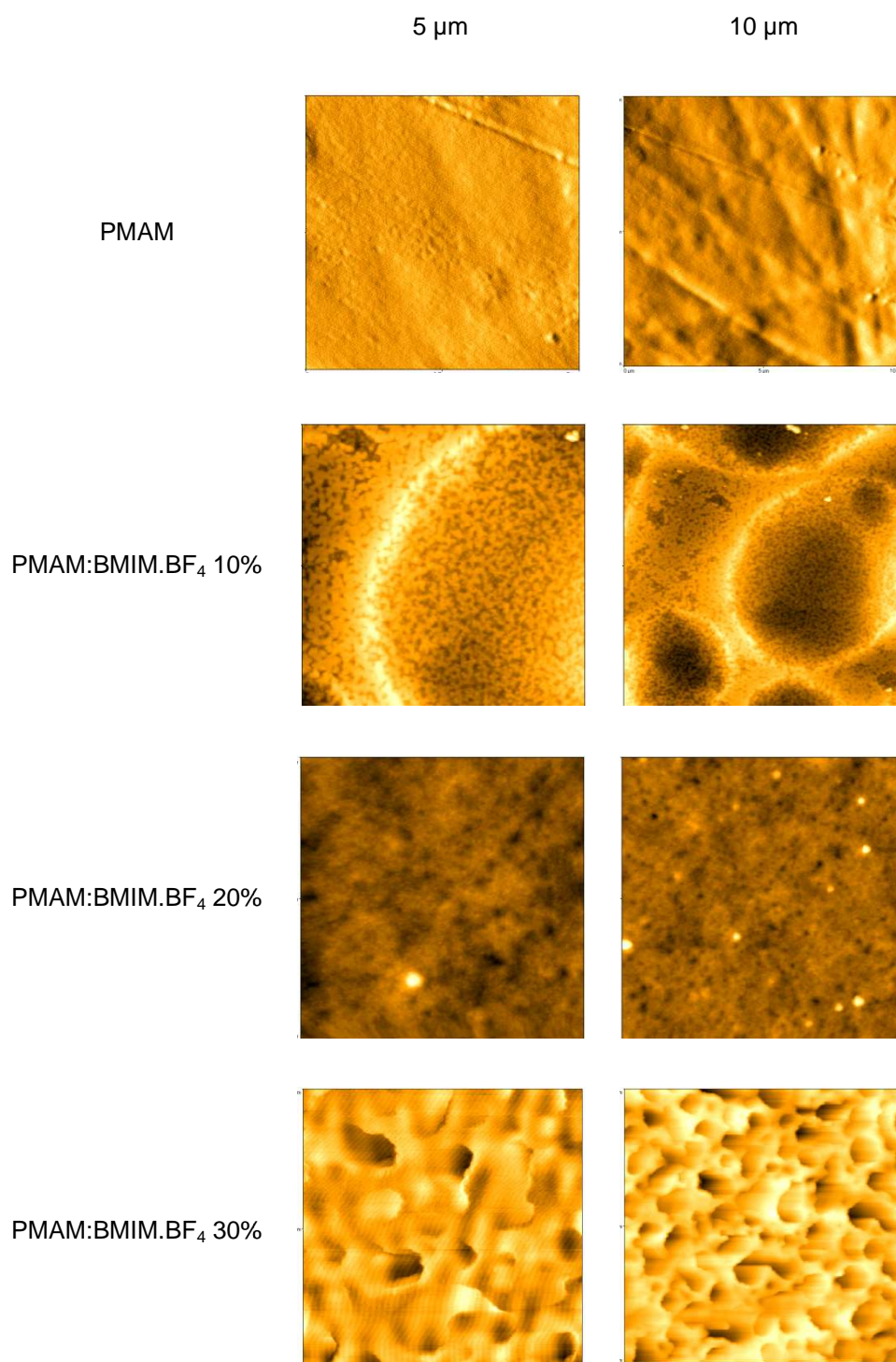


Figura 88. Imagens por MFA dos materiais obtidos por *casting*: PMAM e PMAM:BMIM.BF₄ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5 μ x 5 μ e 10 μ x 10 μ .

Além disto, foi observado, aparentemente, um aumento na rugosidade do material com o aumento da quantidade de LI adicionada.

Os dados obtidos por MFA, para estes materiais, estão em concordância com as análises feitas por MEV.

As imagens por MFA para os materiais PMAM e PMAM:BMIM.PF₆ 10, 20 e 30% estão apresentadas na Figura 89.

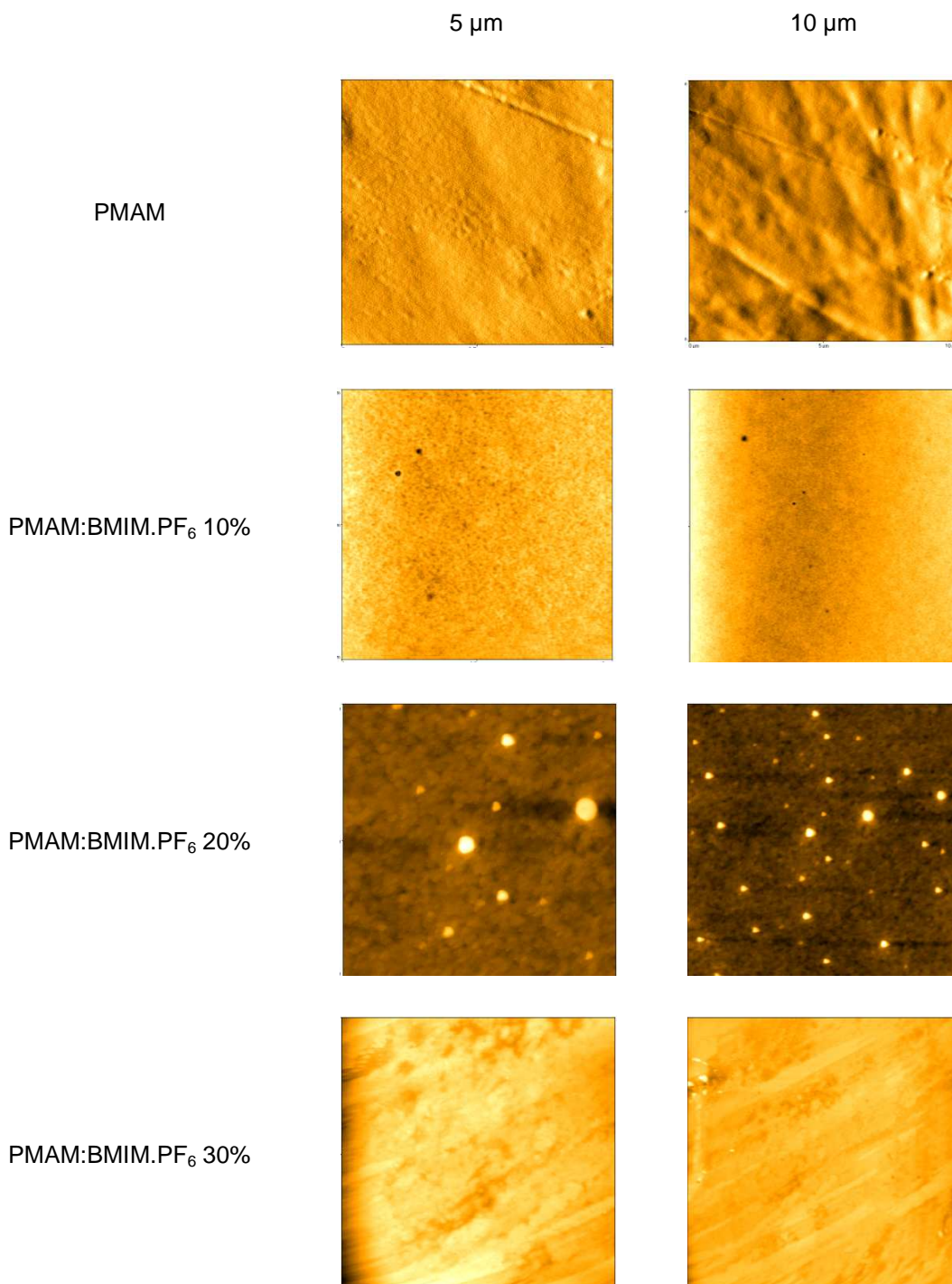


Figura 89. Imagens por MFA dos materiais obtidos por *casting* :PMAM e PMAM:BMIM.PF₆ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5 μ x 5 μ e 10 μ x 10 μ .

As imagens por MFA revelaram que a incorporação do BMIM.PF₆ modificou a topografia da matriz polimérica. Pode-se dizer que houve aumento na porosidade do material com o aumento da quantidade de LI adicionada, confirmando as análises obtidas por MEV, para este material.

A Figura 90 mostra as imagens obtidas por MFA dos materiais PMAM e PMAM:[amebim]BF₄ 10, 20 e 30%.

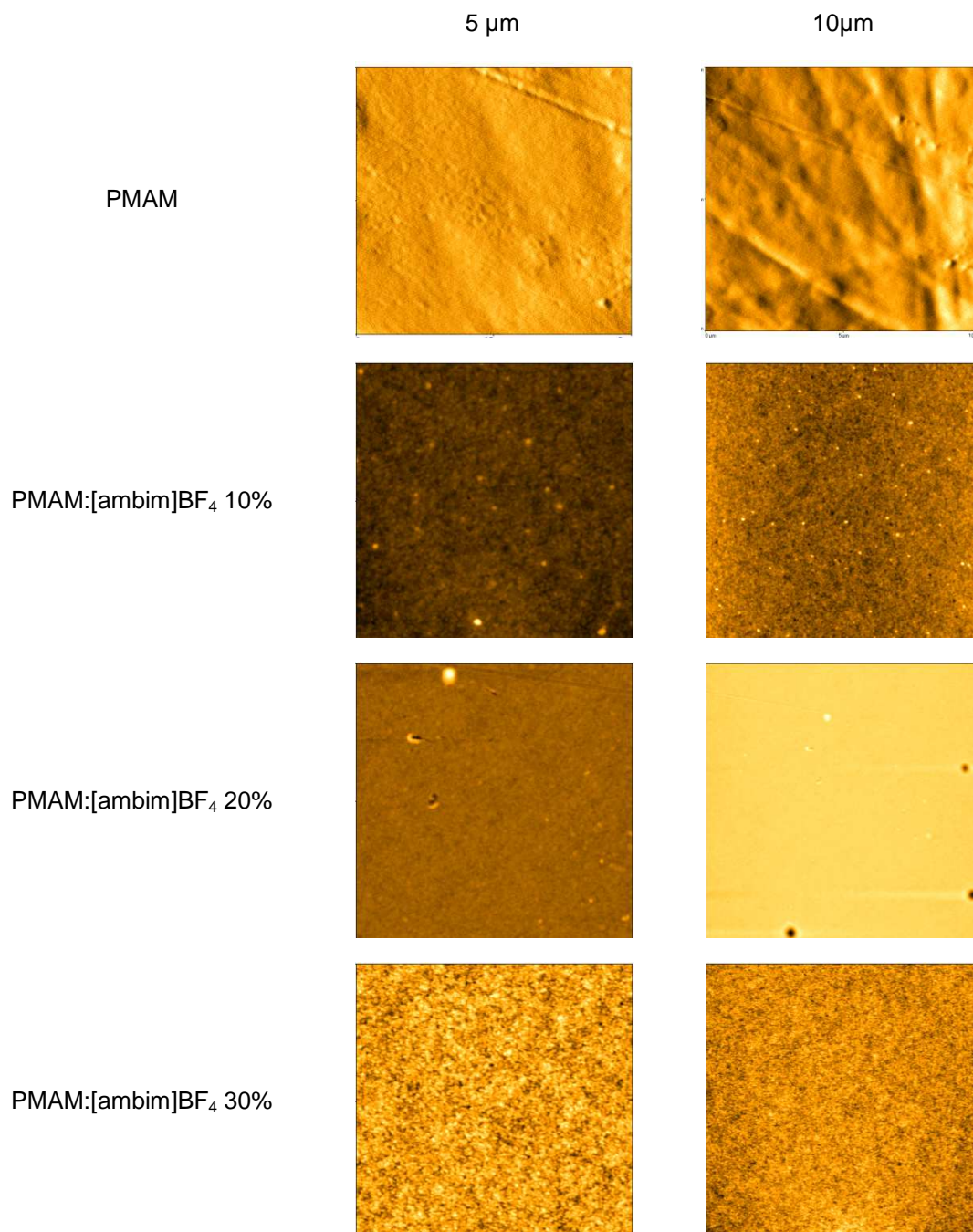


Figura 90. Imagens por MFA dos materiais obtidos *por casting*: PMAM e PMAM:[amebim]BF₄ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.

As imagens dos materiais híbridos mostraram superfícies com poros. O material que apresentou superfície mais lisa e uniforme foi o com 20% do LI. Estes resultados estão de acordo com o observado por MEV.

As imagens topográficas do PMAM e PMAM:[amebim]PF₆ nas diferentes proporções do LI estão mostradas na Figura 91.

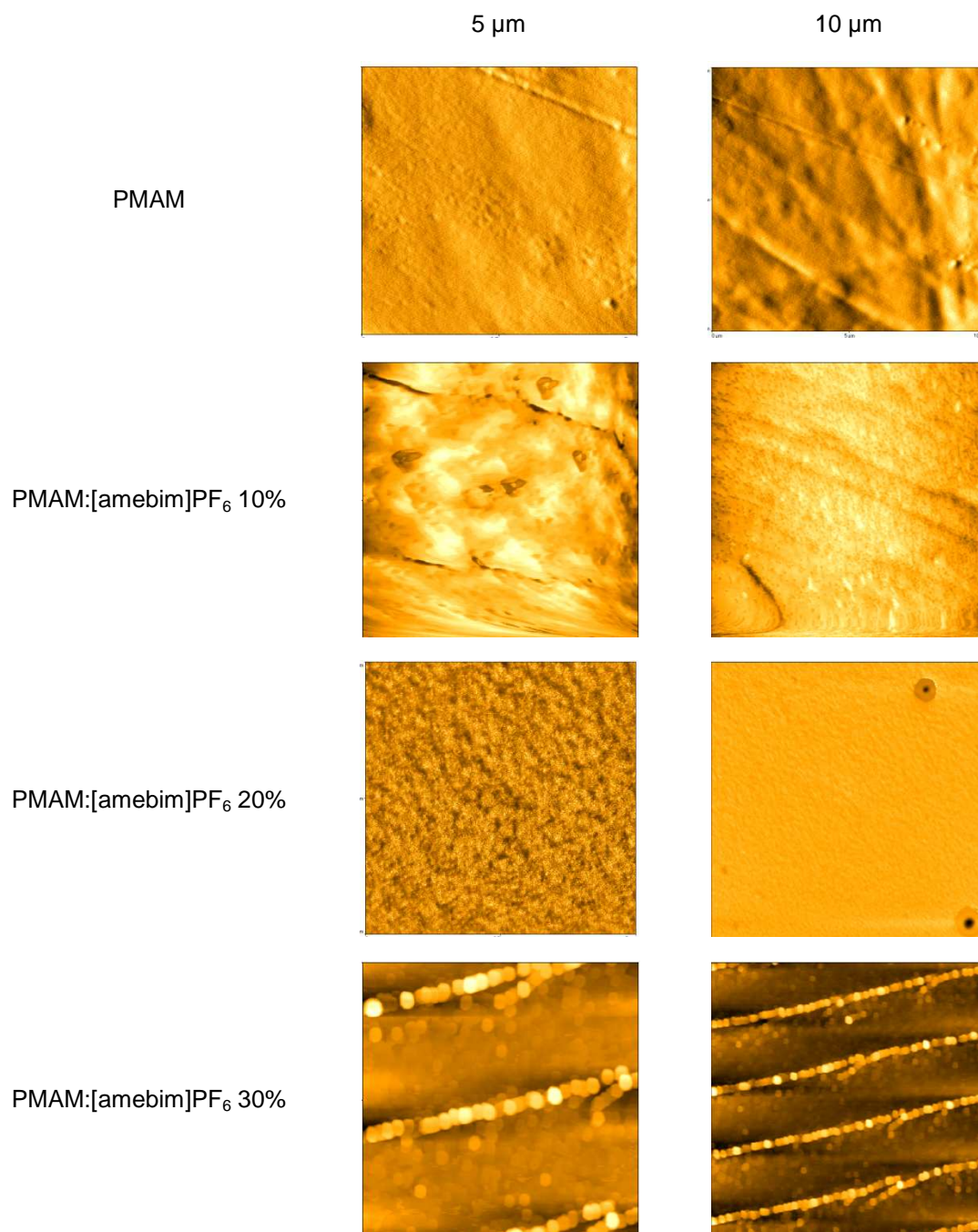


Figura 91. Imagens por MFA dos materiais obtidos por *casting*: PMAM e PMAM:[amebim]PF₆ 10, 20 e 30%, analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5μ x 5μ e 10μ x 10μ.

À semelhança do que foi exibido nas imagens obtidas por MEV, o [amebim]PF₆ foi o LI que provocou, aparentemente, maiores modificações na

topografia do PMAM. A diferença na topografia dos materiais híbridos em relação à do PMAM puro foi aumentada à medida que houve aumento na proporção do LI. Isso ficou bem evidente no material com 30% do LI.

4.2.7.2. Materiais PMAM:LIs obtidos por *spin coating*

As imagens por MFA para os materiais PMAM e PMAM:BMIM.BF₄ 10, 20 e 30%, que foram obtidos por *spin coating*, estão exibidas na Figura 92.

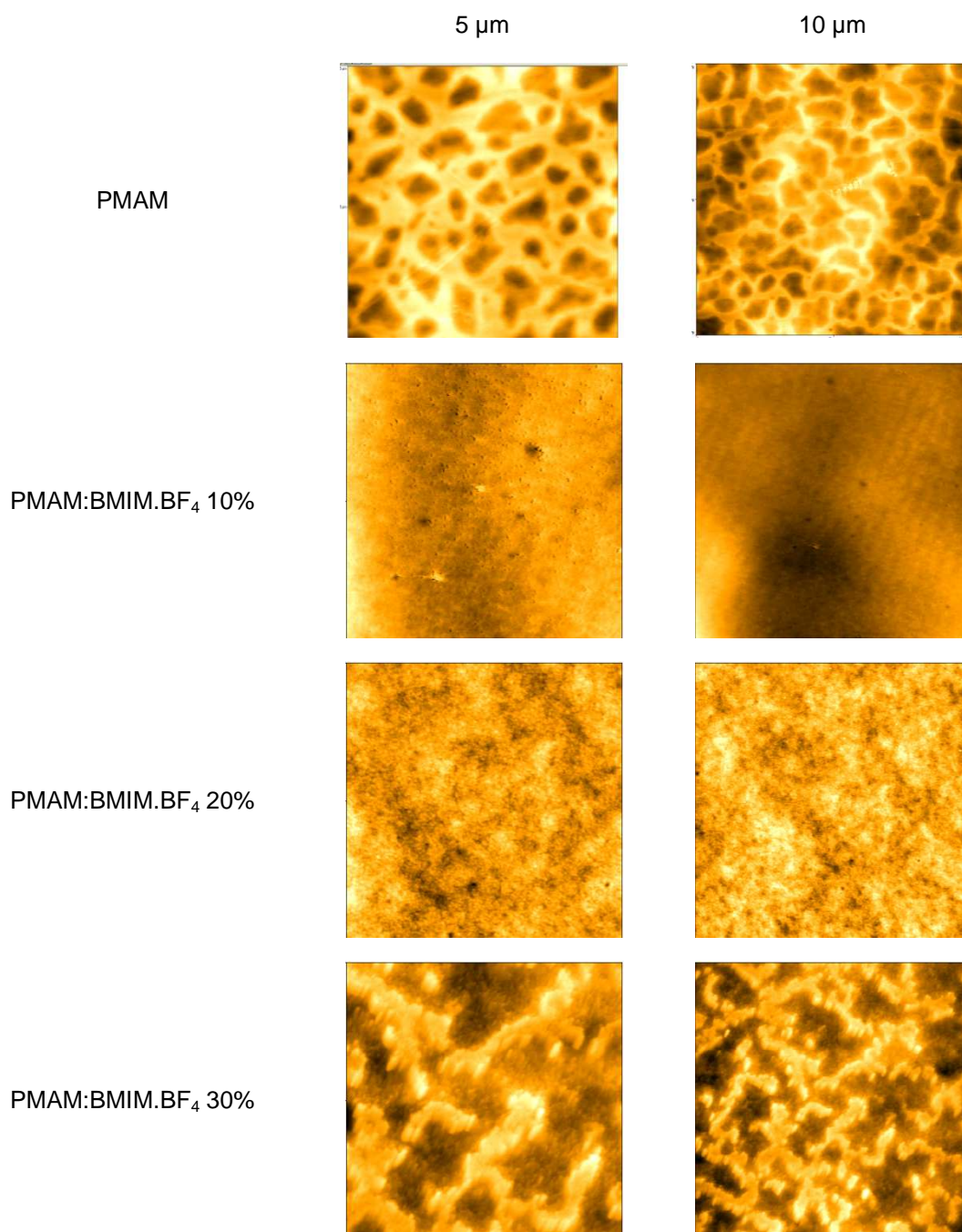


Figura 92. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:BMIM.BF₄ 10, 20 e 30%, obtidos por *spin coating* e analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5 μ x 5 μ e 10 μ x 10 μ .

A superfície do PMAM mostrou muitos relevos. As imagens apresentaram mudanças na topografia da matriz polimérica com a adição de BMIM.BF₄. Foi observado um aumento na rugosidade do material com o aumento da quantidade do LI. O material com 30% do LI apresentou formas delaminadas e com aparência de grânulos.

As imagens por MFA para os materiais PMAM e PMAM:BMIM.PF₆ 10, 20 e 30%, obtidos por *spin coating*, estão exibidas na Figura 93.

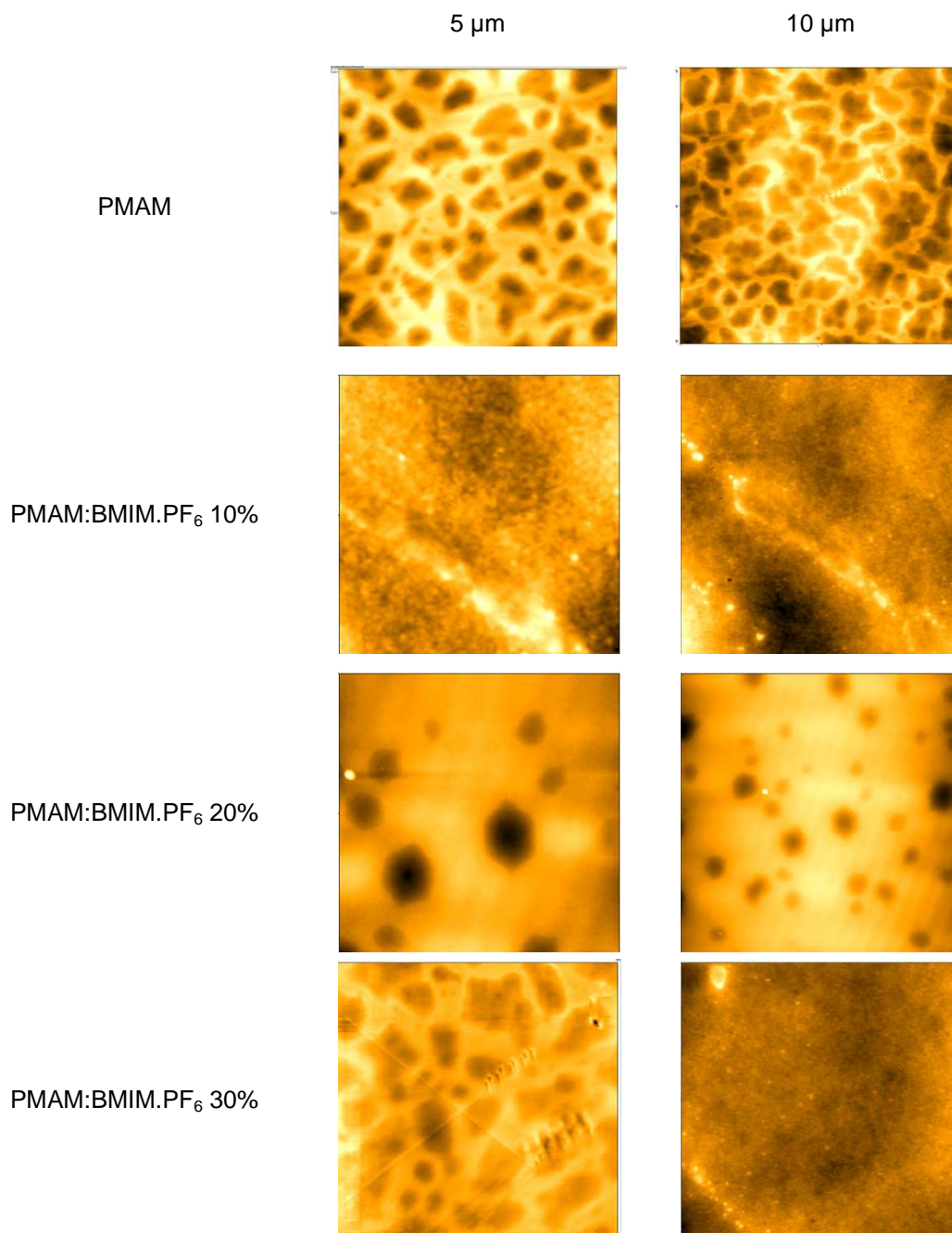


Figura 93. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:BMIM.PF₆ 10, 20 e 30%, obtidos por *spin coating* e analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5 μ x 5 μ e 10 μ x 10 μ .

As imagens mostraram que a adição de BMIM.PF₆ ao polímero mudou a sua topografia. Percebe-se um aumento na rugosidade do material com maior adição do LI. No material com 20% do LI, apareceram formas com aparência de grânulos, diferenciando-o dos materiais com 10 e 30% do LI.

A Figura 94 exibe as imagens por MFA dos materiais PMAM e PMAM:[amebim]BF₄ 10, 20 e 30%, obtidos por *spin coating*.

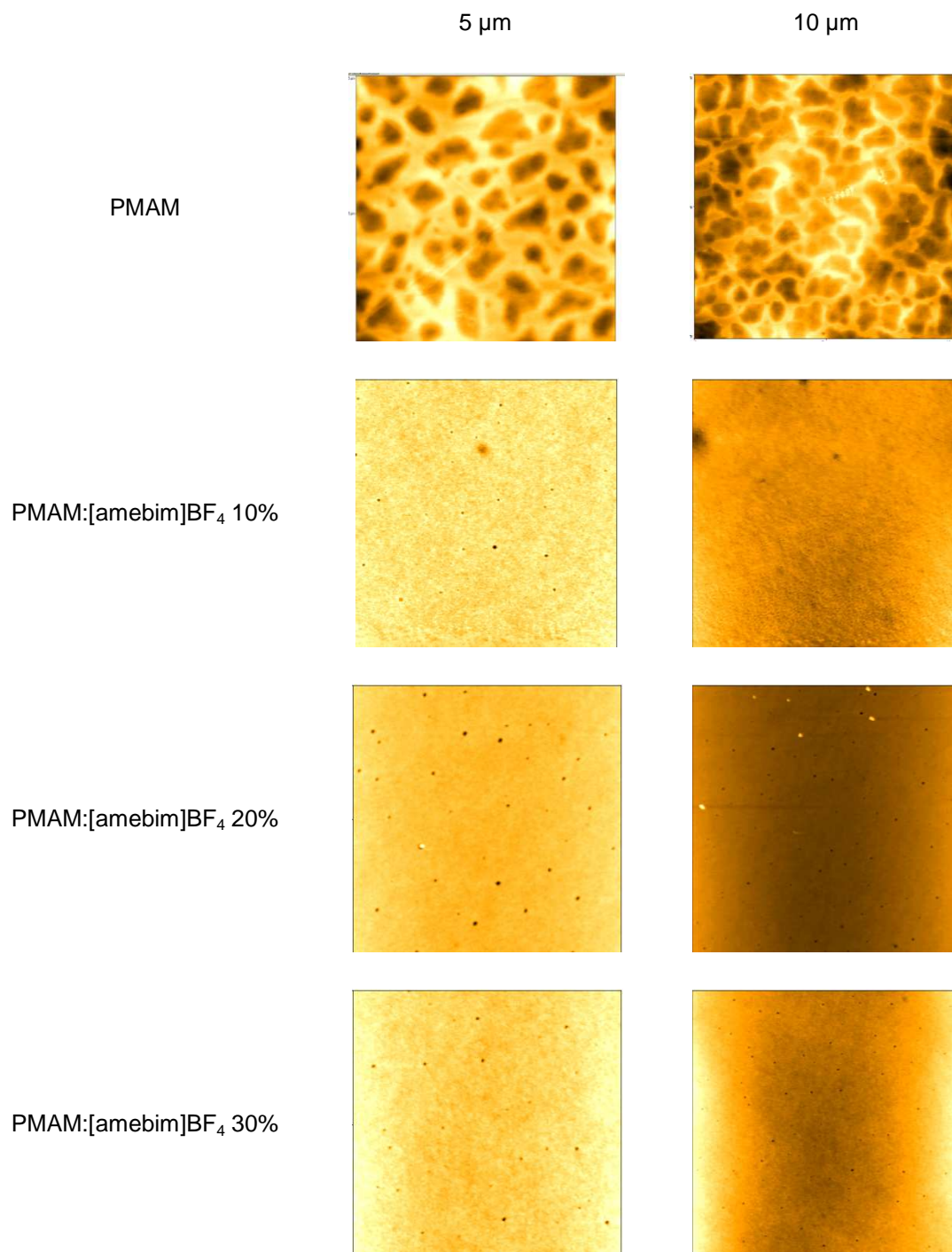


Figura 94. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:[amebim]BF₄ 10, 20 e 30%, obtidos por *spin coating* e analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5 μ x 5 μ e 10 μ x 10 μ .

As imagens por MFA mostraram que o LI provocou mudanças na superfície do PMAM. Foi observado que a morfologia dos materiais com o LI é diferente da morfologia do polímero puro, mas muito semelhantes entre si. Com a adição do [amebim]BF₄, as superfícies dos materiais tornaram-se mais lisas e sem porosidade. Essa uniformidade na topografia sugere maior interação entre o LI e o PMAM, confirmando as análises feitas por MEV.

Na Figura 95, estão apresentadas as imagens por MFA dos materiais PMAM e PMAM:[amebim]PF₆ 10, 20 e 30% obtidos por *spin coating*.

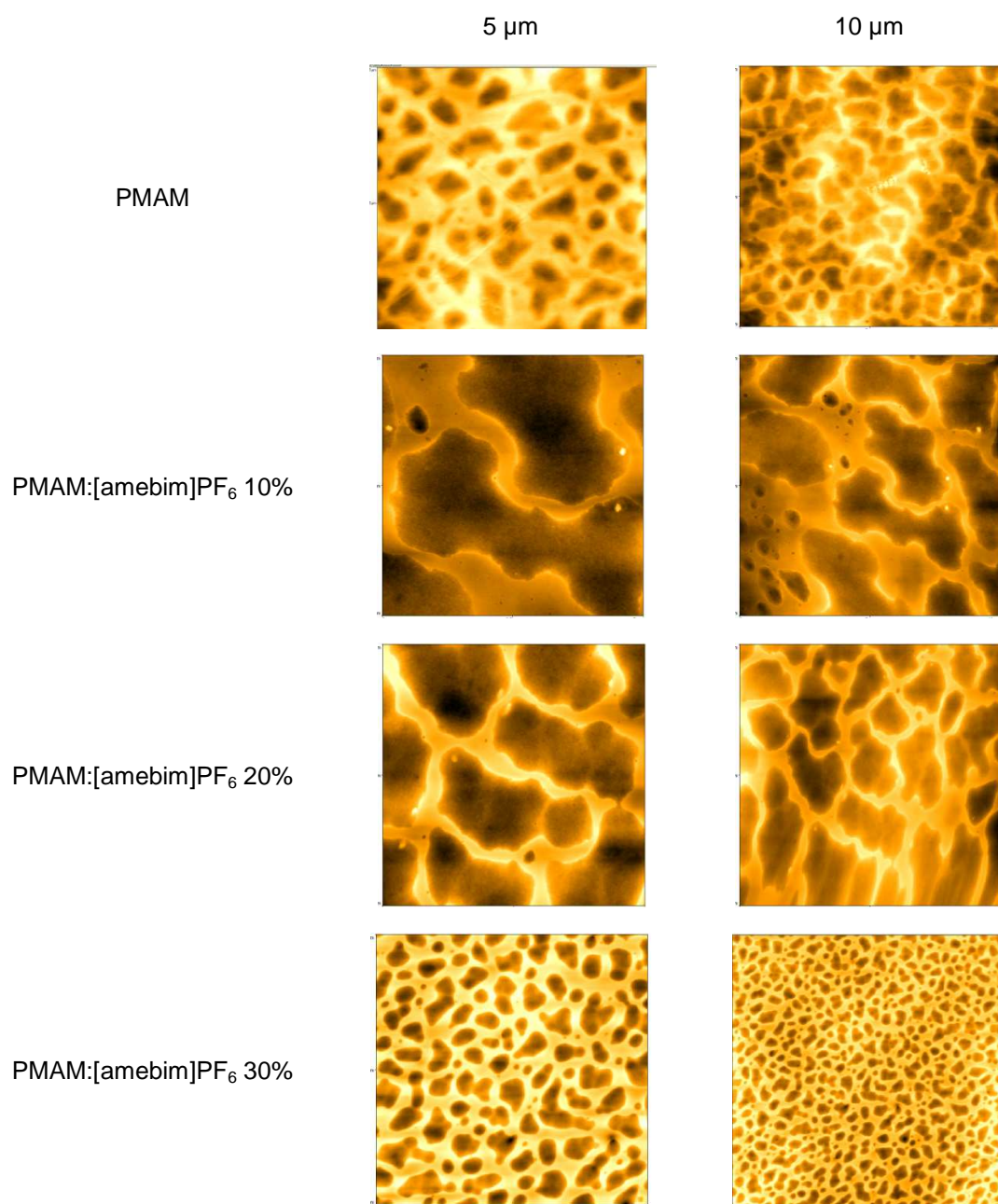


Figura 95. Imagens por MFA do PMAM e PMAM:[amebim]PF₆ 10, 20 e 30%, obtidos por *spin coating* e analisados pelo modo *tapping*, em área de varredura de 5 μ x 5 μ e 10 μ x 10 μ .

As imagens obtidas por MFA mostraram que o [amebim]PF₆ foi o LI que teve uma maior interação com a matriz polimérica, conforme resultados por MEV, pois as topografias dos materiais híbridos se assemelham à do polímero, com suas respectivas peculiaridades. O interessante nessas imagens foi observar que, com o aumento da quantidade do LI na matriz polimérica, houve uma diminuição na área dos domínios com altitude menos elevada.

Singh e colaboradores (2010)⁷² analisaram amostras de PMAM dopadas com cobre por MFA e as imagens obtidas do PMAM foram semelhantes às do PMAM puro deste trabalho.

4.2.8. Caracterização Elétrica

A condutividade elétrica dos materiais PMAM e PMAM:LIs foi investigada por meio de curvas corrente vs tensão, curvas I x V.

A Figura 96 mostra que não há diferenças entre a curva I x V para o PMAM e para o circuito aberto. Isto significa que o PMAM não é um material condutor.

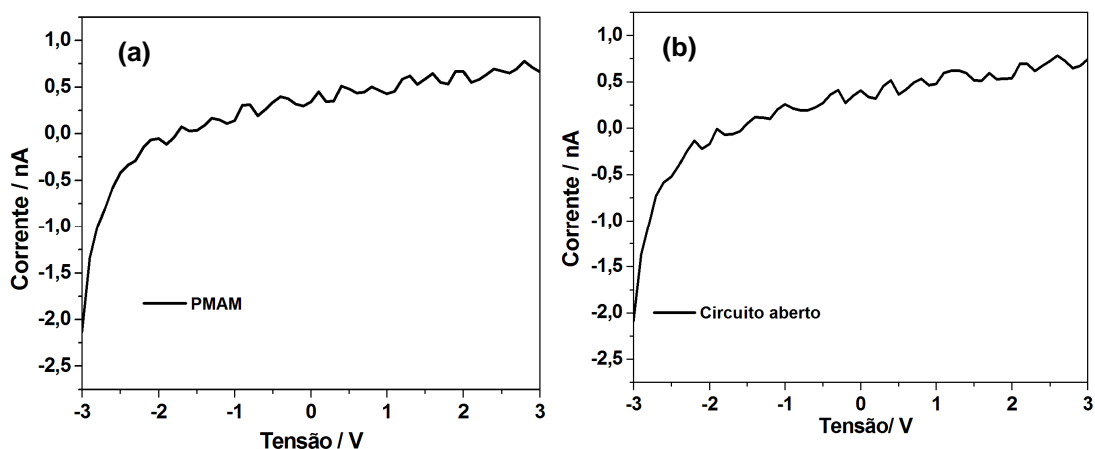


Figura 96. Curvas I x V para o (a) PMAM e (b) circuito aberto.

As Figuras 97, 98 e 99 mostram, respectivamente, as curvas I x V obtidas para os materiais PMAM:BMIM.BF₄, com 10, 20 e 30% do LI. Assim como o PMAM, os materiais com o LI não apresentaram propriedades de condução de corrente elétrica, pois tiveram o comportamento de um circuito aberto.

⁷² Singh, D.; Singh, N. L.; Qureshi, A.; Kulriya, P.; Tripathi, A.; Avasthi, K.; Gulluoglu, A. N.; *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, 356, 856.

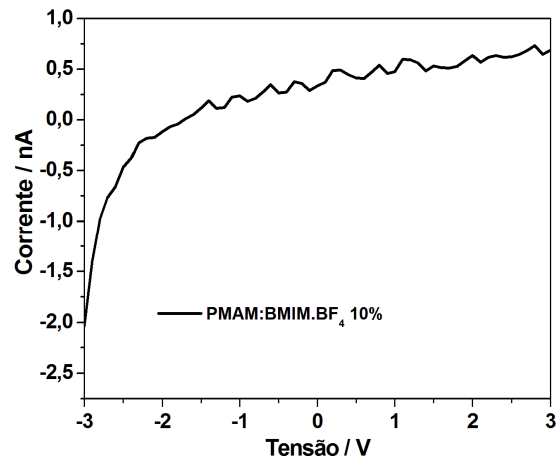


Figura 97. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.BF₄ 10%.

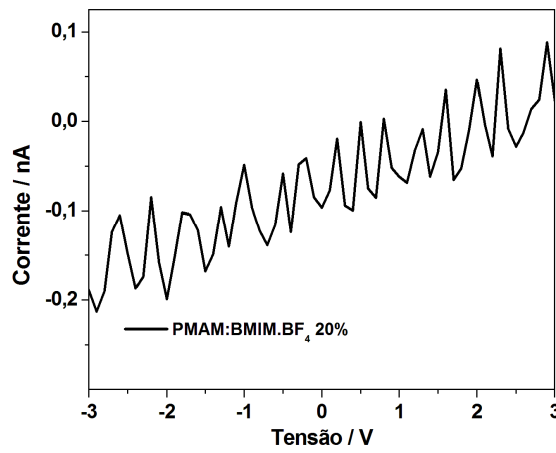


Figura 98. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.BF₄ 20%.

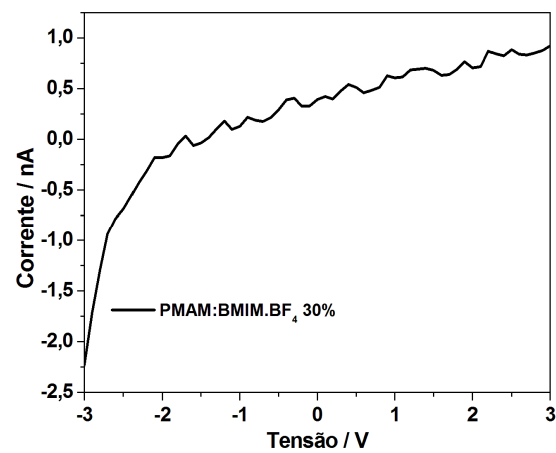


Figura 99. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.BF₄ 30%.

As curvas I x V para os materiais PMAM:BMIM.PF₆ com 10, 20 e 30% do LI estão mostradas nas Figuras 100, 101 e 102, respectivamente.

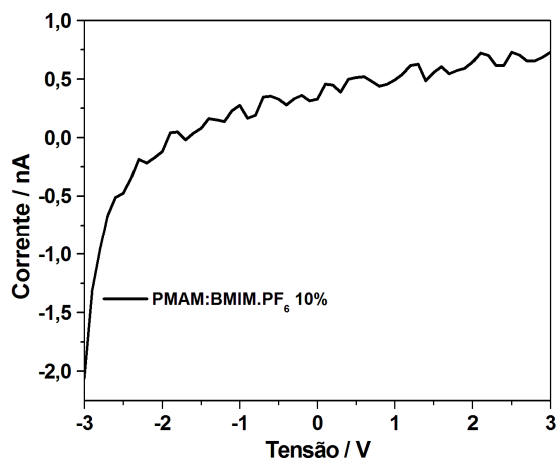


Figura 100. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.PF₆ 10%.

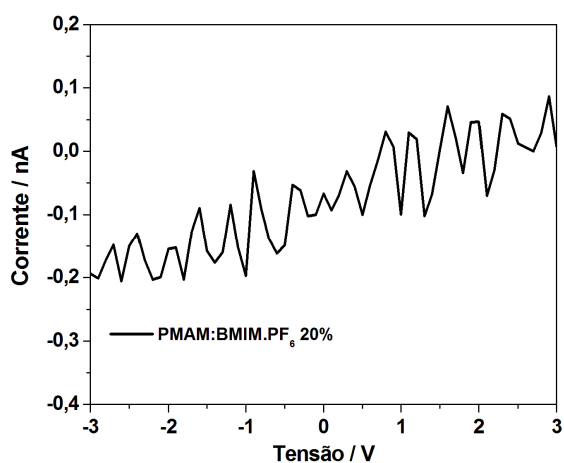


Figura 101. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.PF₆ 20%.

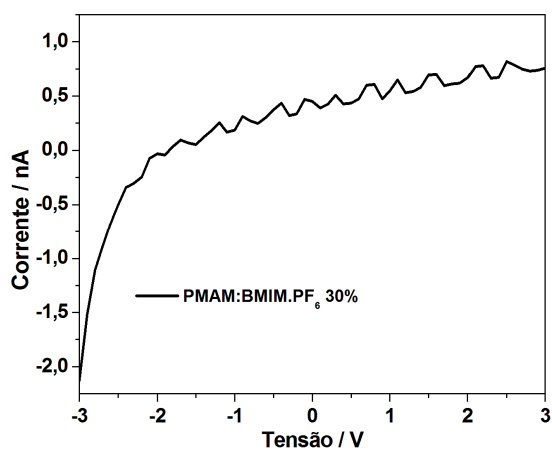


Figura 102. Curva I x V para o material PMAM:BMIM.PF₆ 30%.

Os dados das curvas mostraram que os materiais com BMIM.PF_6 não permitem passagem de corrente elétrica.

As Figuras 103, 104 e 105 revelaram que o $[\text{amebim}]\text{BF}_4$ não modificou as propriedades elétricas do PMAM. Os materiais com 10%, 20% e 30% do LI tiveram desempenho semelhante ao de um circuito aberto.

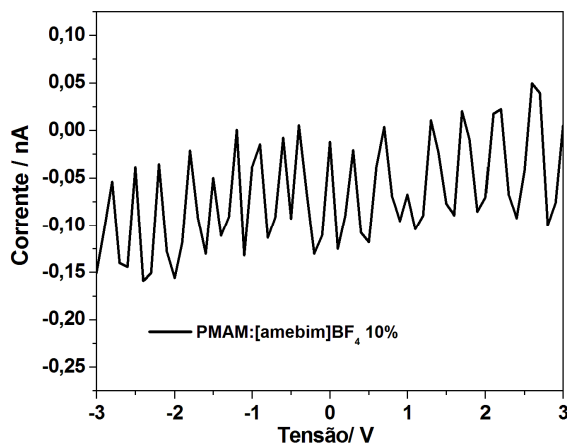


Figura 103. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]BF₄ 10%.

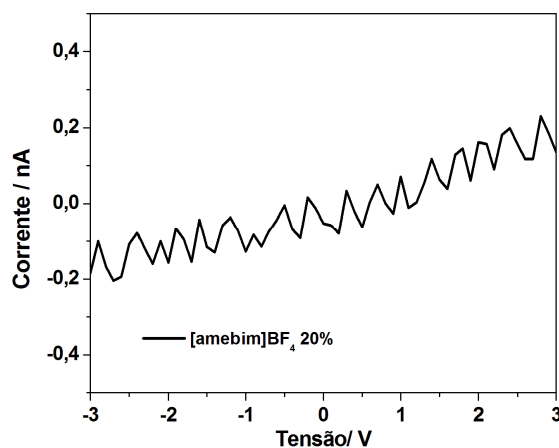


Figura 104. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]BF₄ 20%.

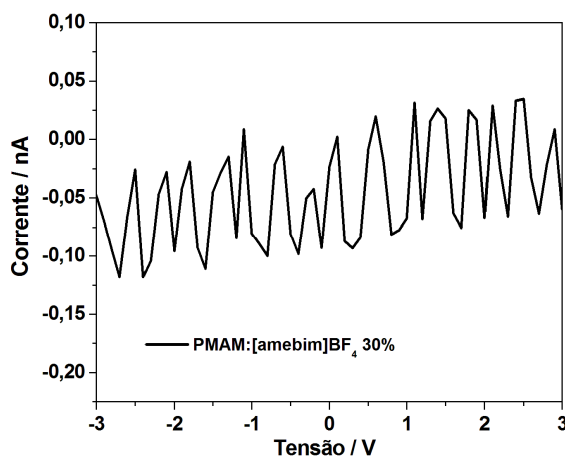


Figura 105. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]BF₄ 30%.

Os materiais PMAM:[amebim]PF₆, Figuras 106, 107 e 108 também não conduziram corrente elétrica.

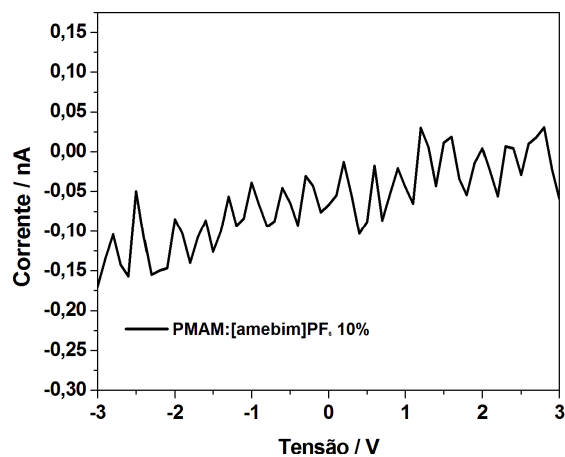


Figura 106. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]PF₆ 10%.

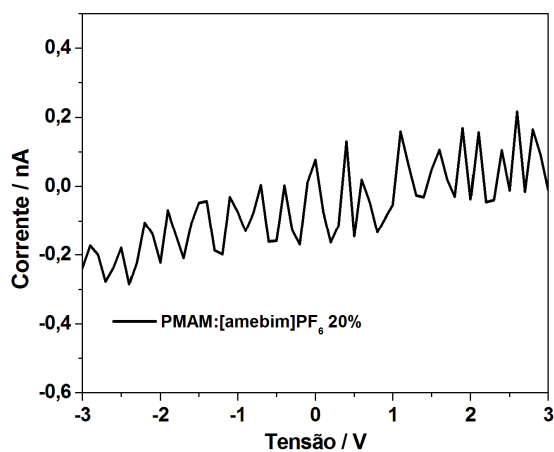


Figura 107. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]PF₆ 20%.

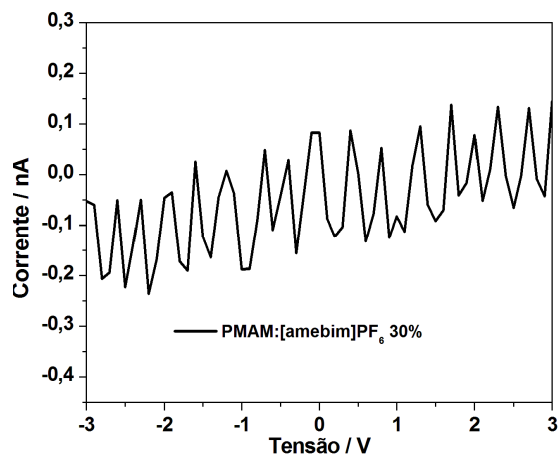


Figura 108. Curva I x V para o material PMAM:[amebim]PF₆ 30%.

A incorporação de LI à matriz polimérica não modificou as propriedades elétricas do PMAM. Mesmo tendo condutividade elétrica confirmada pela literatura^{73,74}, os LIs tradicionais não alteraram as propriedades elétricas do PMAM, nas concentrações estudadas. Isso pode ser explicado pelo fato de haver interações entre os grupos carboxilatos das cadeias do polímero e os íons que compõem os LIs, impedindo uma mobilidade suficiente dos íons, nos materiais produzidos, para condução de corrente elétrica. Essas interações foram observadas nas análises por FTIR, absorção no visível, TG, DSC, MEV e MFA.

⁷³ Lakshiminarayana, G.; Nogami, M.; *Solid State Ionics* **2010**, 181, 760.

⁷⁴ Picalek, J.; Kolafa, J.; *J. Mol. Liq.* **2007**, 134, 29.

***Conclusões e Sugestões para
Trabalhos Futuros***

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Em função das análises realizadas para caracterização dos materiais produzidos neste trabalho, algumas conclusões podem ser feitas.

O sucesso das sínteses dos LIs tradicionais (BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆) e quirais ([amebim]BF₄ e [amebim]PF₆) foi confirmado pelos espectros de RMN ¹H e ¹³C, bem como pelos espectros na região do IV. Os LIs sintetizados foram obtidos com rendimento aproximado de 90%, após purificação. Também, foi confirmada a quiralidade dos LIs [amebim]BF₄ e [amebim]PF₆, por meio do desvio da luz plano polarizada.

Os espectros na região do IV do PMAM puro e do PMAM modificado com os LIs apresentaram-se semelhantes. Por meio dessa análise, foi possível observar bandas do PMAM e dos LIs. Além disso, essas bandas foram intensificadas nos espectros para os materiais PMAM:LIs. Isso comprovou que realmente houve interação entre os LIs e o polímero.

Os resultados obtidos por espectroscopia de absorção na região do visível revelaram que os LIs modificaram as características ópticas do PMAM. Foi observado que o PMAM não absorve na região do visível e que os materiais com BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆ apresentaram absorção, principalmente, na região do violeta. Já os espectros para os materiais com [amebim]BF₄ e [amebim]PF₆ mostraram que houve absorção na região que vai do violeta ao vermelho.

Os LIs atuaram como estabilizantes térmicos em, pelo menos, uma das três etapas de degradação do PMAM.

Foi constatado que a incorporação dos LIs diminuiu a T_g do polímero. Indicando que esses compostos possuem possível ação plastificante no PMAM.

As imagens obtidas por MEV mostraram diferenças na morfologia das superfícies dos materiais em relação ao PMAM puro. Isso foi confirmado pelas imagens de MFA.

As curvas I x V para o polímero e para os materiais PMAM:LIs não apresentaram condução elétrica. Esses resultados consolidaram as

informações obtidas por FTIR, espectroscopia na região do visível, TG/DTG, DSC, MEV e MFA que mostraram haver interações entre as cadeias do PMAM e os íons que compõem os LIs.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

A produção e investigação das propriedades ópticas, térmicas e elétricas dos materiais PMAM:LIs apresentadas mostraram a viabilidade do uso dos LIs para conferir propriedades especiais ao PMAM. Dessa forma, são feitas a seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- investigar as absorções dos materiais na região do UV;
- realizar estudo sobre fotoluminescência dos materiais;
- verificar se os LIs e materiais apresentam emissão;
- analisar os materiais obtidos por difração de raios X;
- obter as constantes dielétricas dos LIs obtidos;
- produzir dispositivos eletrônicos para absorção de radiação na região do UV-vís;
- incorporar e investigar a atuação dos LIs em outros polímeros de uso comercial como o PS.

Referências Bibliográficas

1. Mano, E. B.; Mandes, L. C.; *Introdução a Polímeros*, 2ª Ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2004.
2. Rabelo, M.S.; *Aditivação de Polímeros*, Artliber Editora: São Paulo, 2000.
3. Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P.F.; Murta, M. M.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 92, 529.
4. <http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/quimica/paginahtml/polimeros7.htm>. Acessado em junho de 2010.
5. Assael, M. J.; Antoniadis, K. D.; Wu, J.; *Int. J. Thermophys.* **2008**, 29, 1257.
6. Mano, E. B.; Dias, M. L.; Oliveira, C. M. F.; *Química Experimental de Polímeros*, 1ª Ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2004.
7. Jiang, J.; Gao, D.; Li, Z.; Su, G.; *React. Funct. Polym.* **2006**, 66, 1141.
8. Harrisson, S.; Mackenzie, S. R.; Haddlenton, D. M.; *Chem. Comm.* **2002**, 2850.
9. Andrade, C. K. Z.; Matos, R. A. F., Oliveira, V. B., Durães, J. A., Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 99, 539.
10. Mark, H. F.; *Polymerization in Ionic Liquids, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, published online, 2005.
11. Consort, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 830.
12. Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2458.
13. Carvalho, M. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.
14. Baudequin, C.; Baudox, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 3081.
15. Lu, J.; Yan, F.; texter, J.; *Prog. Polym. Sci* **2009**, 34, 431.
16. Nett, S. K.; Kircher, G.; Gutmann, J. S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 971.
17. Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1947.
18. Bircan, H.; Seshadri, V.; Padilla, J.; Ivernale, M.; Otero, T. F.; Sotzing, G. A.; *J. Phys.: Conference Series* **2008**, 127, 012011.
19. Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 3371.
20. Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 7, 1549.
21. a) Takada, S. C. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2006. b) Andrade, C. K. Z.; Takada, S. C. S.; Suarez, P. A. Z.; Alves, M. B.; *Synlett* **2006**, 10, 1539.
22. Matos, R. A. F.; Andrade, C. K. Z.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1652.
23. Dong, B.; Zheng, L.; Xu, J.; Liu, H.; Pu, S.; *Polymer* **2007**, 48, 5548.
24. da Rocha, A. S.; Scarminio, J.; Scarminio, I. S.; Chiaramonte, T.; *Rev. Bras. de Apl. de Vácuo* **2000**, 19, 2, 7.
25. Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 1111.
26. Bock, C.; Smith, A.; MacDougall, B.; *Electrochim. Acta* **2002**, 48, 57.
27. Rupp, B.; Schumuck, M.; Balducci, A.; Winter, M.; Kern, W.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2986.

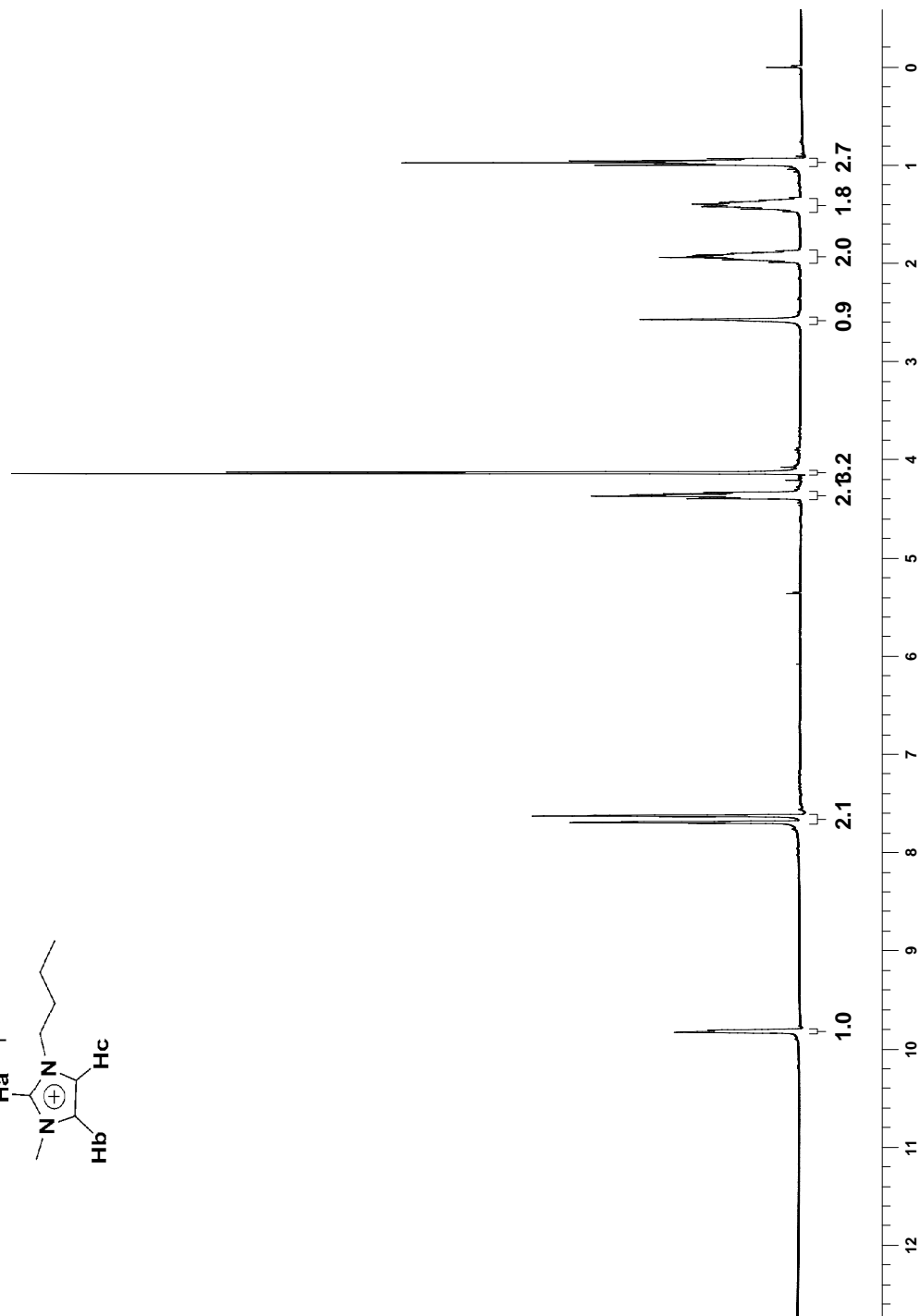
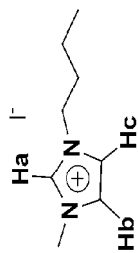
28. Kim, G.-T.; Appetecchi, G.; Alessandrini, F.; Passerini, S.; *J. Power Sources* **2007**, 171, 861.
29. Pont, A.-L.; Marcilla, R.; De Meatza, I.; Grande, H.; Mecerreyes, D.; *J. Power Sources* **2009**, 188, 558.
30. Assem, Y.; Chaffey-Millar, H.; Weber, C. G.; Agarwal, S.; *Macromolecules* **2007**, 40, 3907.
31. Wells, A. W.; Coomble, V. T.; *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 798.
32. Fraga-Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J. P.; Hamelin, J.; *Catal. Commun.* **2002**, 3, 185.
33. Earle, J.; Seddon, K. R.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 7, 1391.
34. Sing, B.; Sekhon, S. S.; *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 16539.
35. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 2441.
36. Estager, J.; Lévêque, J.-M.; Cravotto, G.; Boffa, L.; Bonrath, W.; Draye, M.; *Synlett* 2007, 13, 2065.
37. Shinde, S. S.; Lee, B. S.; Chi, D. Y.; *Org. Lett.* 2008, 10, 5, 733.
38. Shinde, S. S.; Lee, B. S.; Chi, D. Y.; *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, 4245.
39. Lu, J.; Yan, F.; Texter, J.; *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 431.
40. Zhuang, D.-X.; Chen, P.-Y.; *J. Electroanal. Chem.* 2009, 626, 197.
41. Detlefs, M.; Seddon, K. R.; *Green Chem.* **2003**, 5, 181.
42. Zhao, H.; Song, Z.; Cowins, J. V.; Olubajo, O.; *Int. j. Mol. Sci.* **2008**, 9, 33.
43. Cravotto, G.; Gaudino, E. C.; Boffa, L.; Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Bonrath, W.; *Molecules* **2008**, 13, 149.
44. Hoffmann, J.; Nüchter, M.; Ondruschka, B. Wasserscheid; *Green Chem.* **2003**, 5, 296.
45. Cravotto, G.; Boffa, L.; Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Draye, M.; Bonrath, W.; *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 946.
46. Varma, R. S.; Namboodiri, V. V.; *Chem. Commun.* **2001**, 643.
47. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a Ed., Bookman: Porto Alegre 2002.
48. Jeon, Y.; Sung, J.; Lim, H.; Cheong, H.; Kang, M.; Moon, B.; Ouchi, Y.; Kim, D.; *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 475.
49. Lin, S.-T.; Ding, M.-F.; Chang, C.-W.; Lue, S.-S.; *Tetrahedron* **2004**, 60, 9441.
50. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D.; *Green Chem.* **2001**, 3, 156.
51. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
52. Matos, R. A. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
53. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; tradução: Alencastro, R. B.; *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, 7^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.
54. Atkins, P.; Jones, L.; tradução Alencastro, R. B.; *Princípios de Química*, 3^a Ed., Bookman: Porto alegre, 2006.
55. Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Pimentel, T. A. P.F.; Murta, M. M.; Bicalho, F. da S., Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A.; *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 3324.

56. Bicalho, F. da S.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2006.
57. Qi, M.; Wu, G.; Li, Q.; Luo, Y.; *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 877.
58. Paul, A.; Mandal, P. K.; Samanta, A.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 375.
59. Qi, M.; Wu, G.; Chen, S.; Liu, Y.; *Radiat. Res.* **2007**, *167*, 508.
60. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, 1st Ed., Oxford: New York, 2001.
61. http://abratec1.tempsite.ws/abratec/download/nomenclatura_anal_termica_partell.pdf. Acessado junho de 2010.
62. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros*, 1^a Ed., e-papers: Rio de Janeiro, 2001.
63. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B.; *Thermochim. Acta* **2000**, *357*, 97.
64. Muraki, T.; Ueta, M.; Ihara, E.; Inoue, K.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 87.
65. Canevarolo Jr., S. V.; *Ciência dos Polímeros*, 2^a Ed., Artliber Editora: São Paulo, 2006.
66. Frizzo, C. P.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2007.
67. Li, Z.; Liu, Y.; Liu, H.; He, P.; Zhang, Q.; Li, J.; *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1281.
68. Maliska, A. M.; *Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura*, disponível em www.ufsc.br/lcm/web-MEV_apostila.pdf . Acessado em julho de 2010.
69. Bão, S. N.; *Apostila do Curso de Microscopia Eletrônica de Varredura da Universidade de Brasília*, Brasília, 2008.
70. Canevarolo Jr., S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora: São Paulo, 2003.
71. Ferreira, A. A. P.; Yamanaka, H.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 137.
72. Singh, D.; Singh, N. L.; Qureshi, A.; Kulriya, P.; Tripathi, A.; Avasthi, K.; Gulluoglu, A. N.; *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 856.
73. Lakshiminarayana, G.; Nogami, M.; *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 760.
74. Picalek, J.; Kolafa, J.; *J. Mol. Liq.* **2007**, *134*, 29.

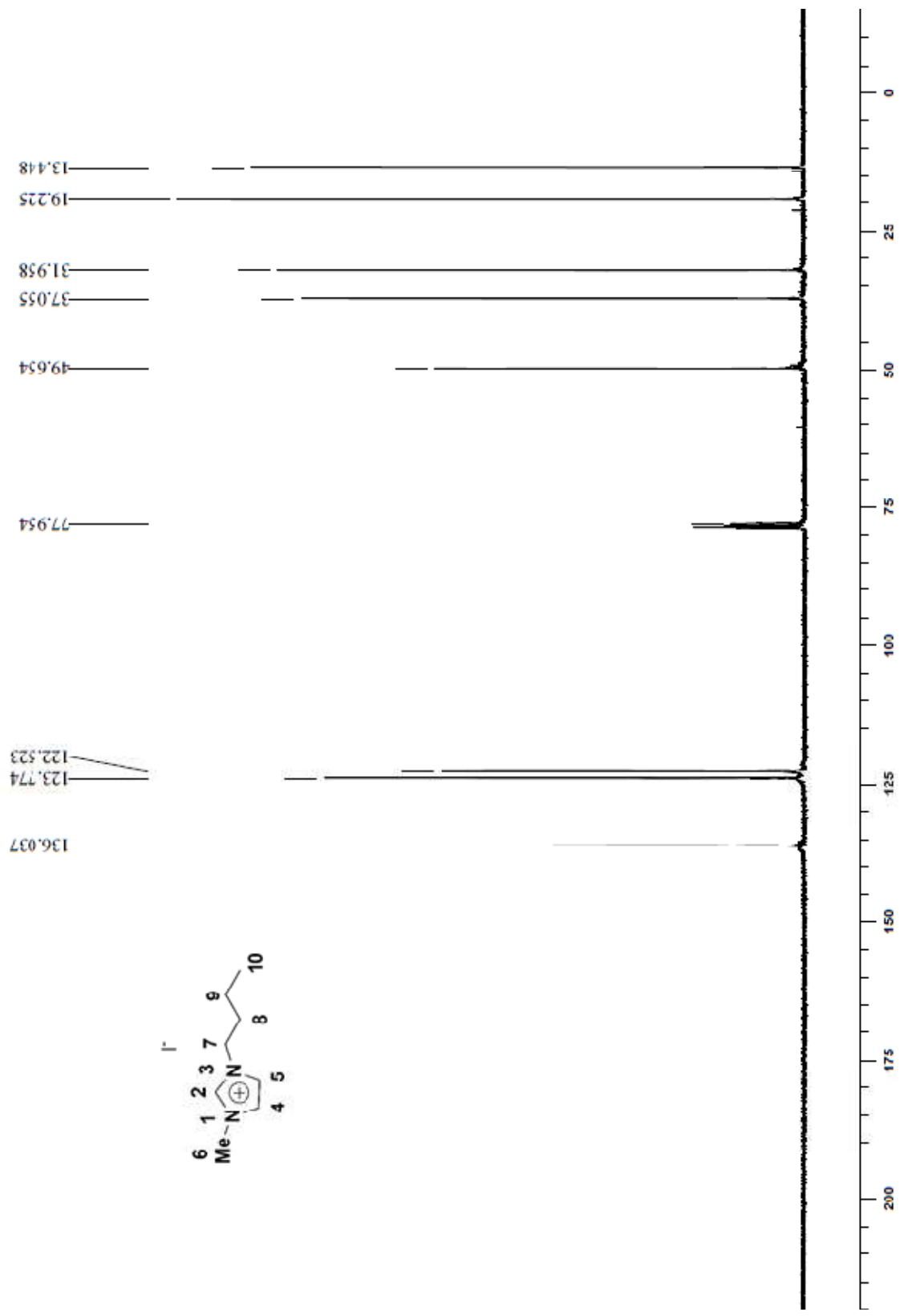
Capítulo 6
Anexos

ANEXO 1
Espectros de RMN ^1H e ^{13}C

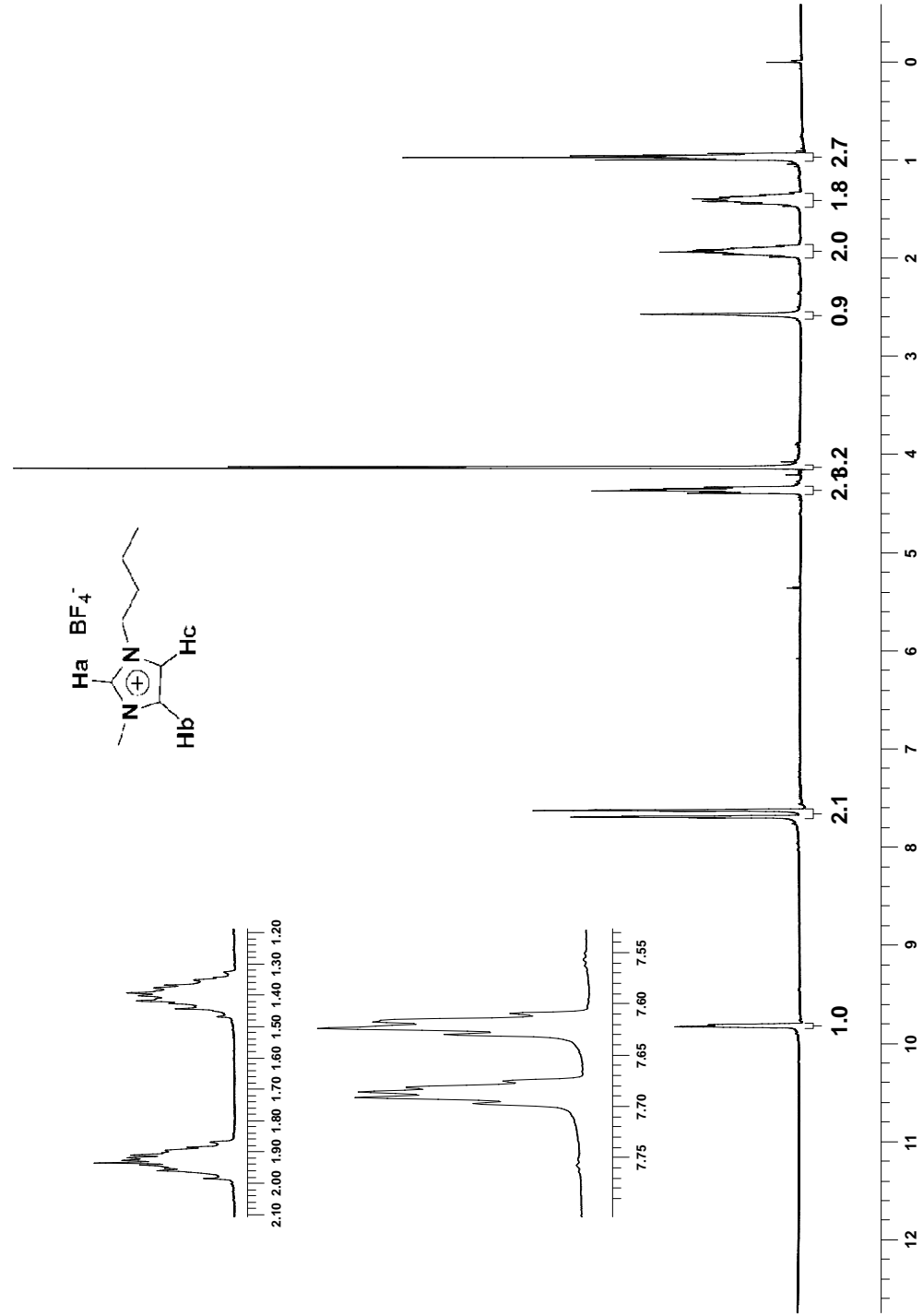
Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMIM.I.



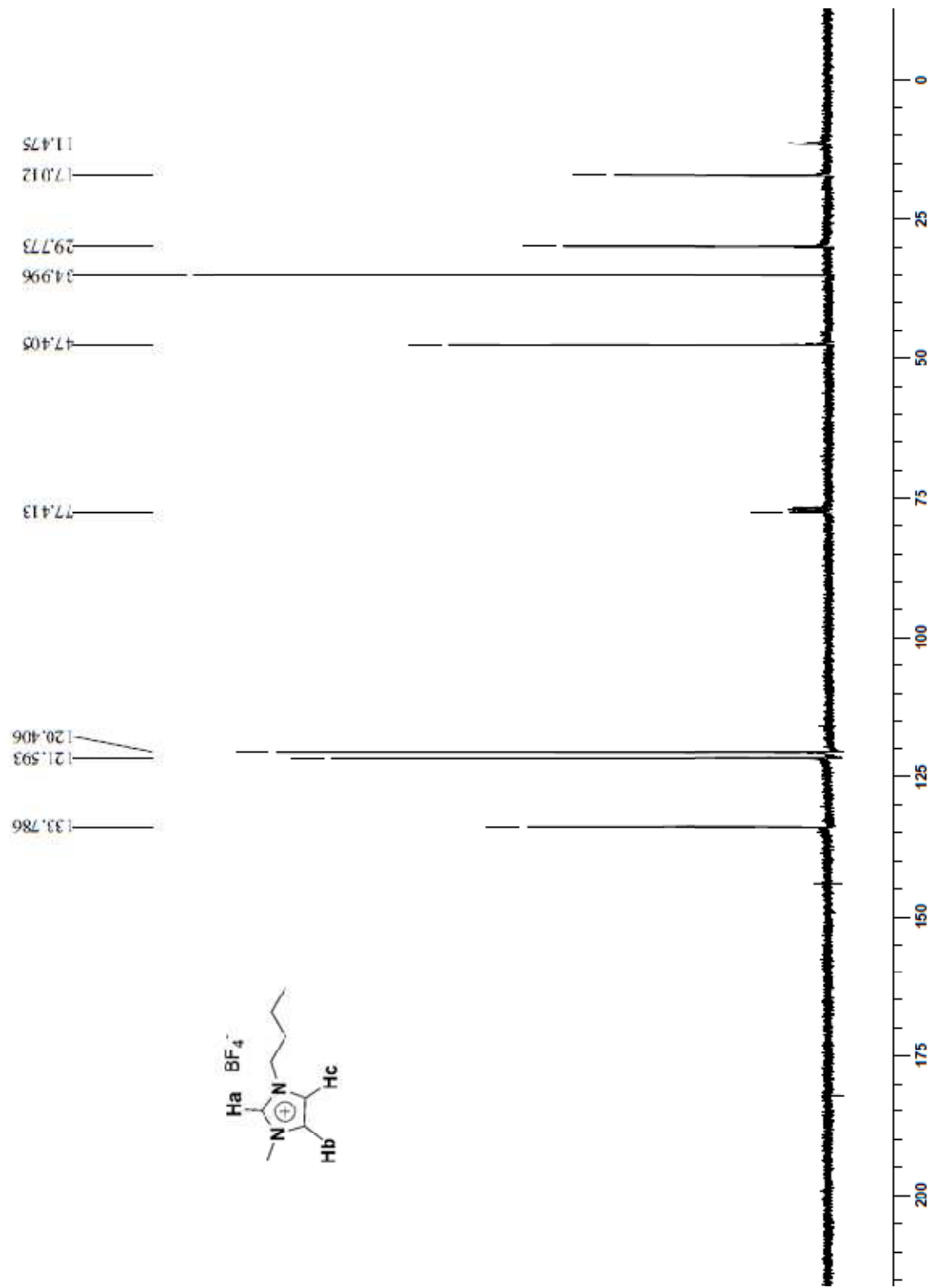
Espectro de RMN ¹³C (75,46 MHz, CDCl₃) do BMIM.I.



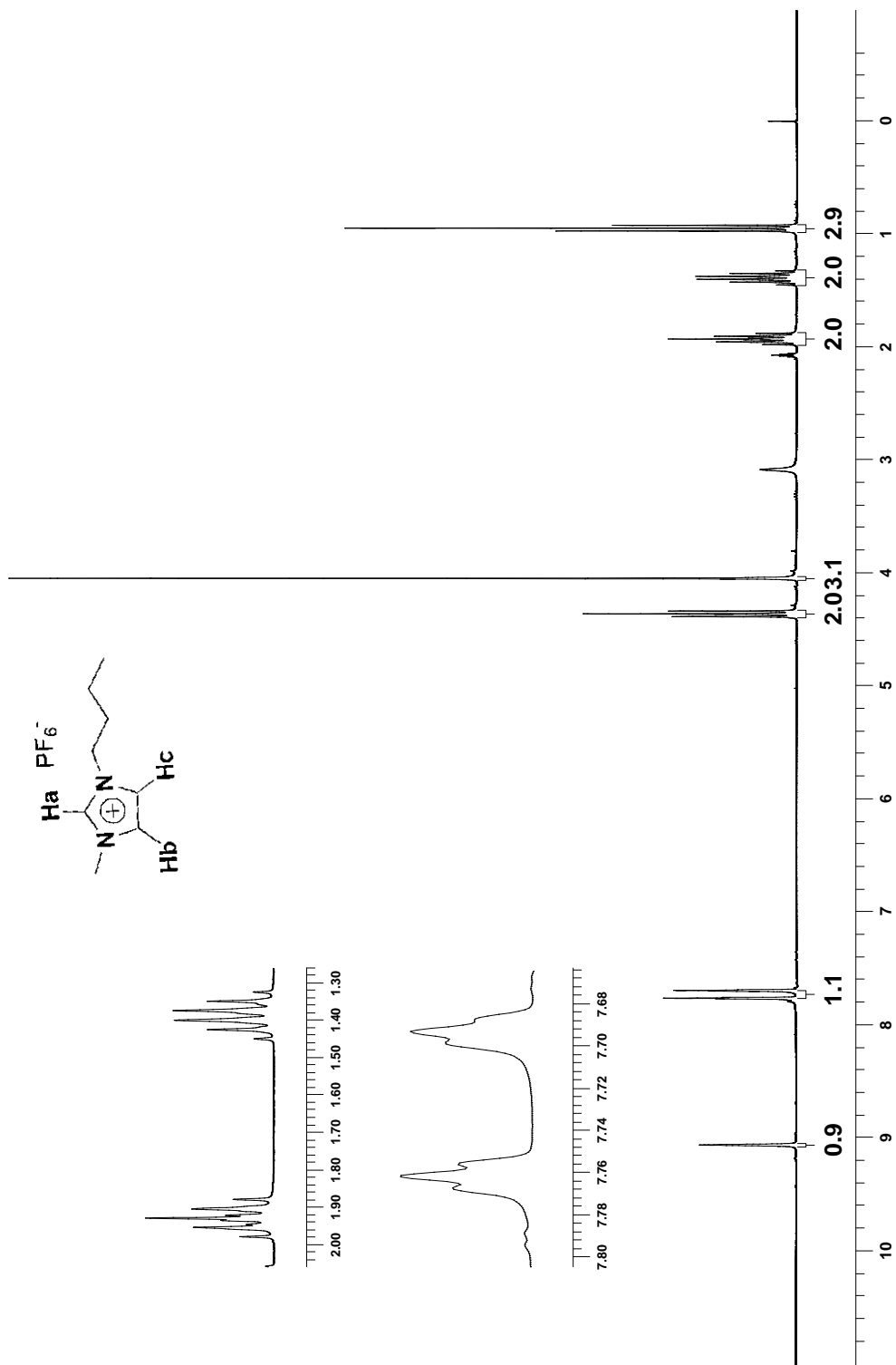
Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do BMIM.BF₄



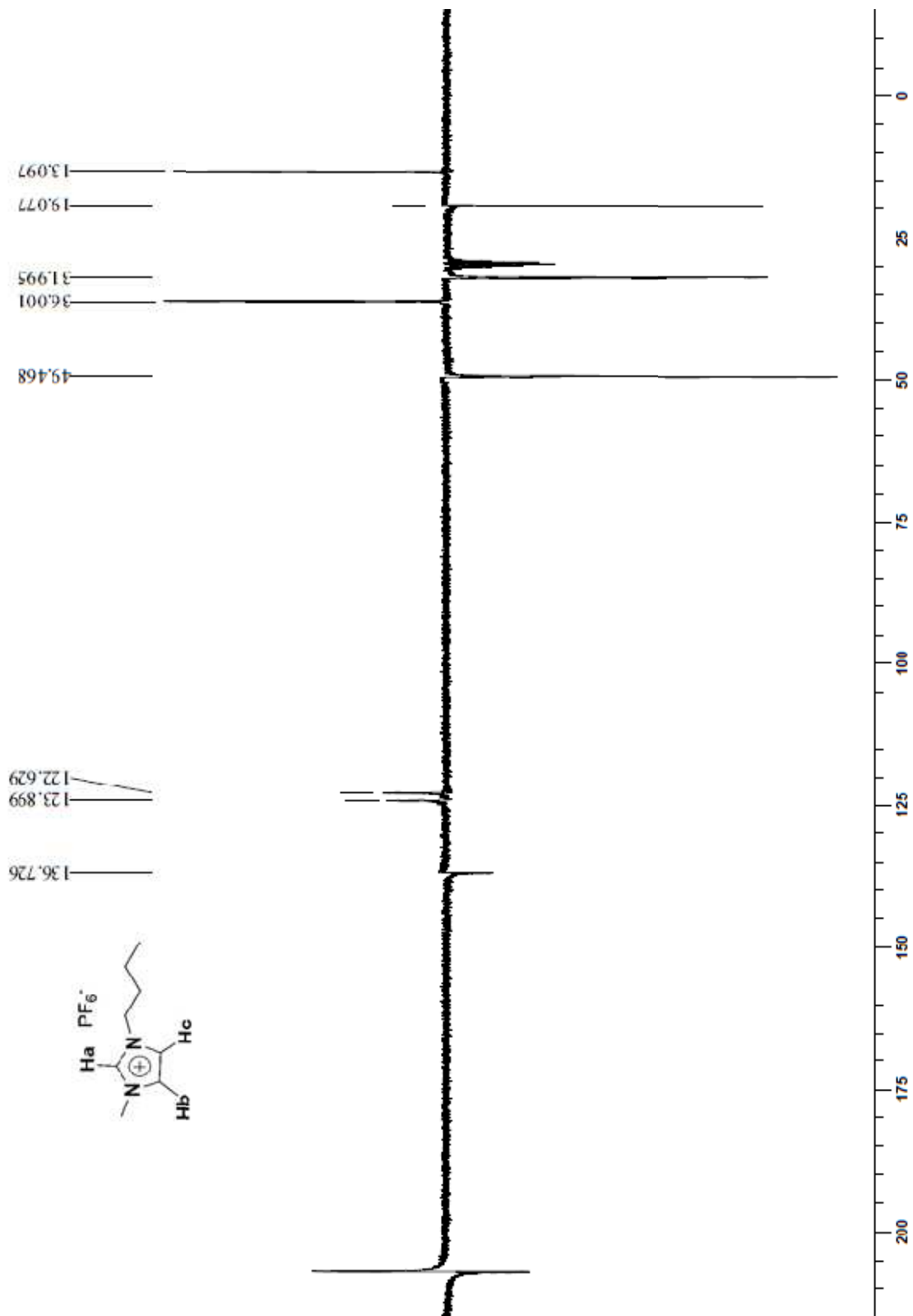
Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do BMIM. BF_4



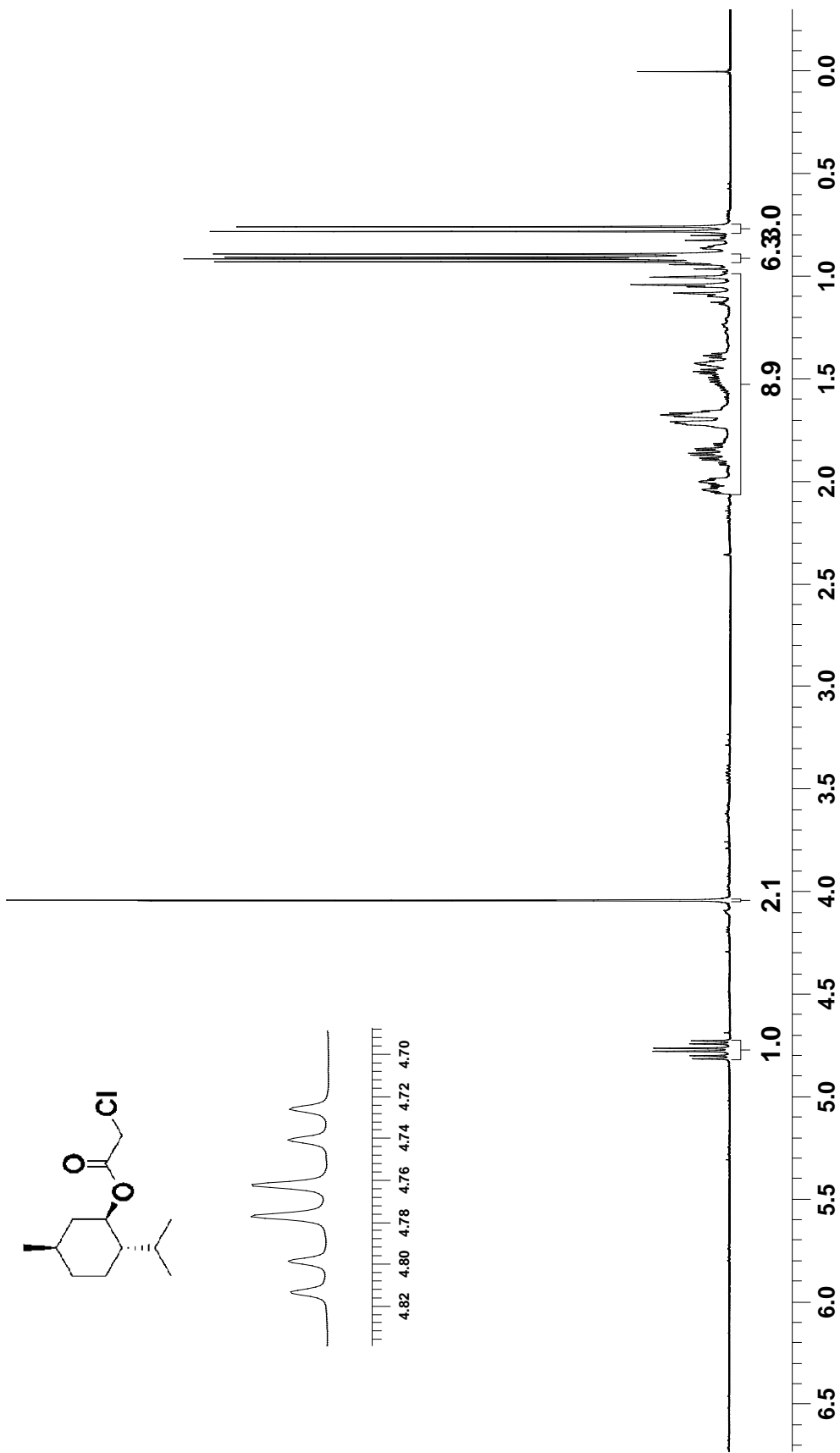
Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do BMIM.PF $_6$



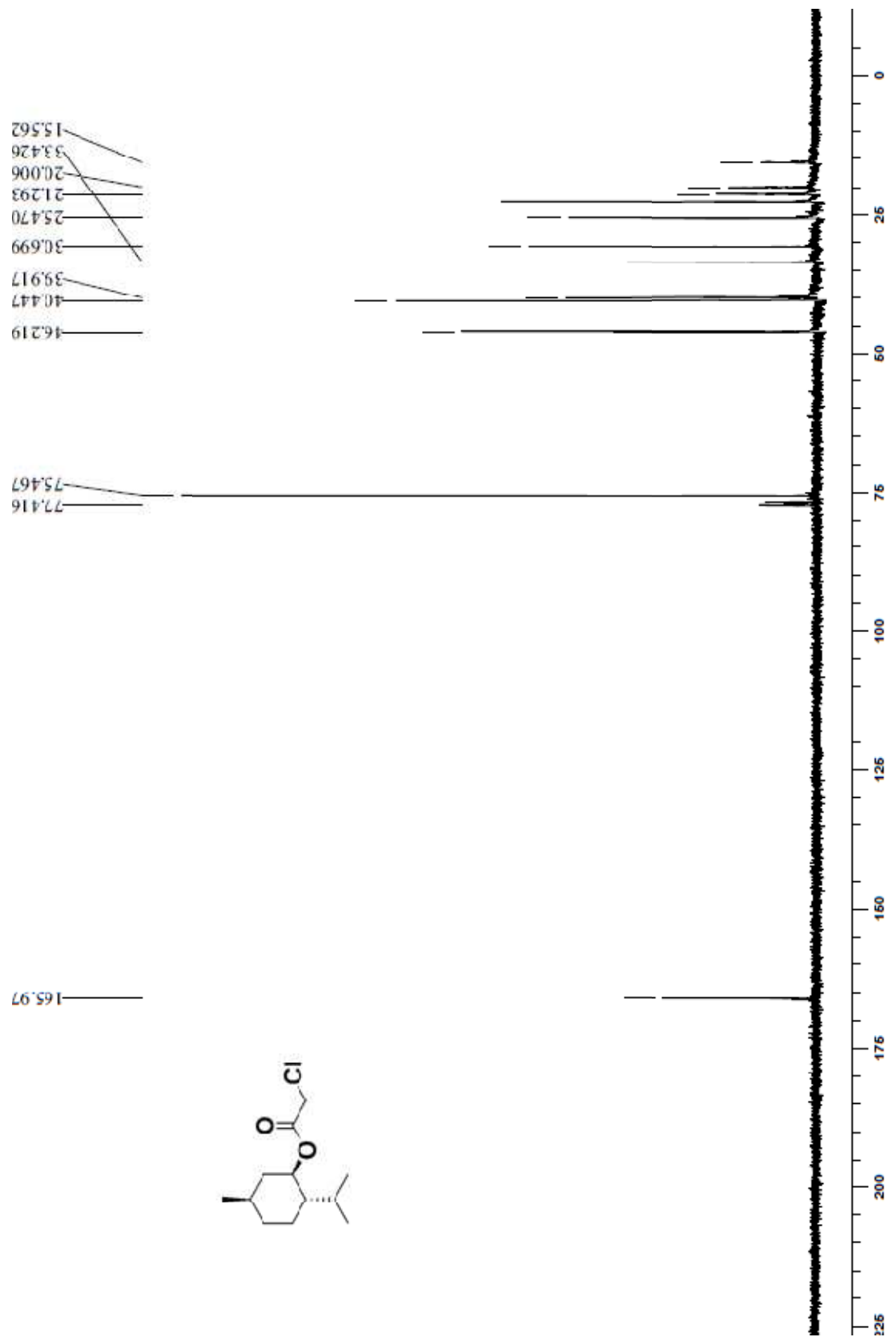
Espectro de RMN ^{13}C APT (75,46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) do BMIM.PF $_6$.



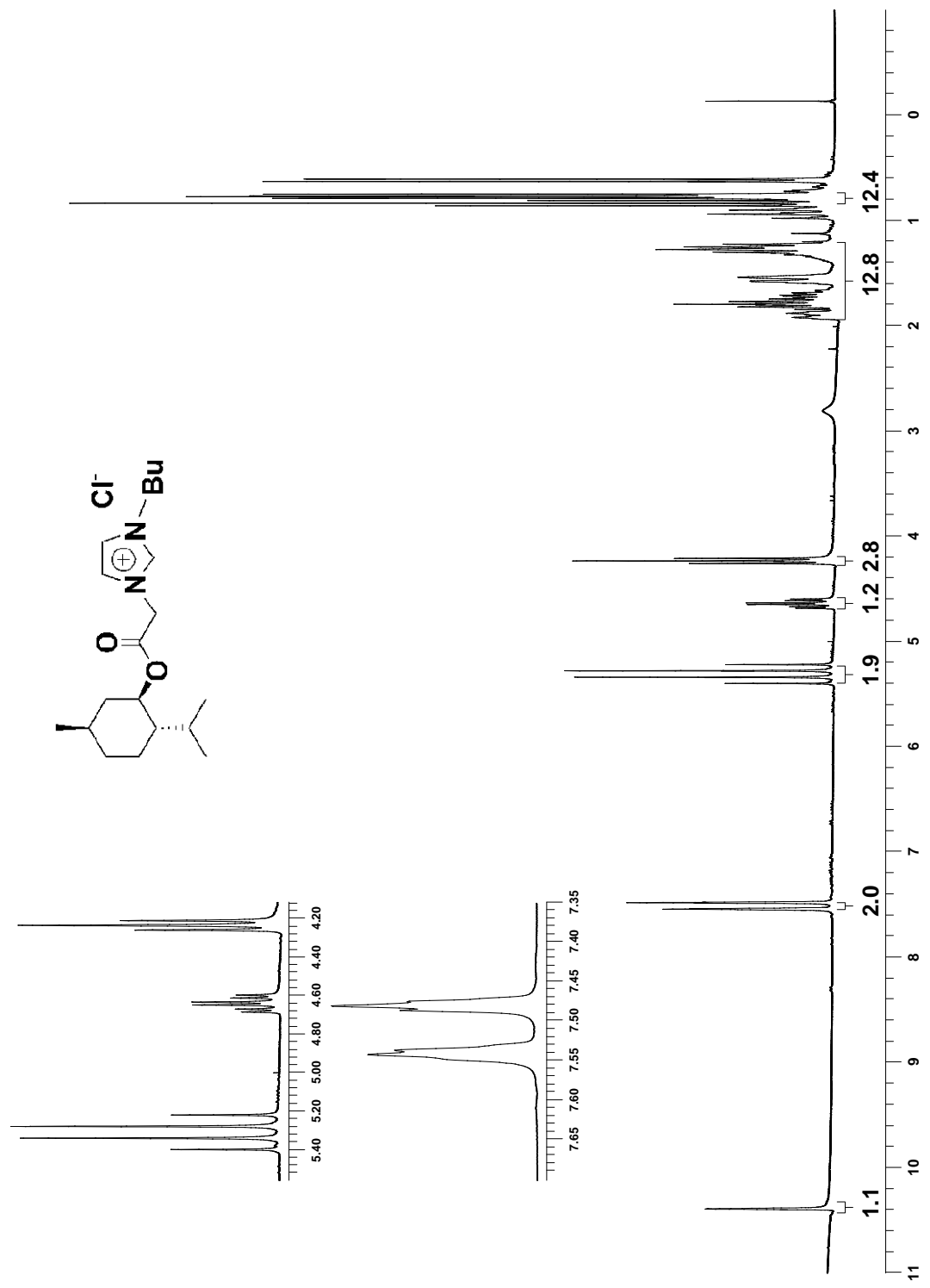
Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do Cloreto de Acetilmentol



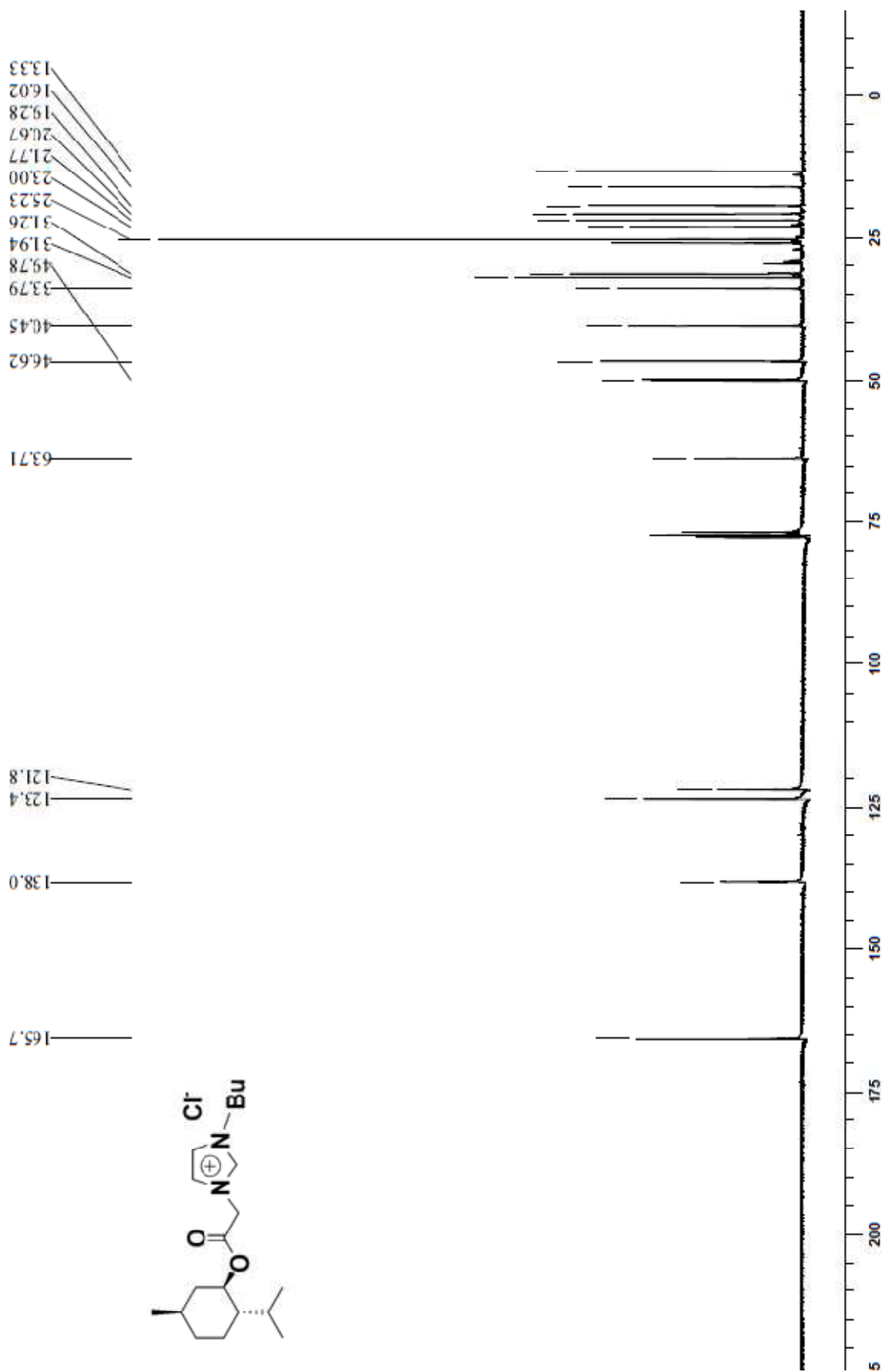
Espectro de RMN ¹³C (75,46 MHz, CDCl₃) do Cloreto de Acetilmentol



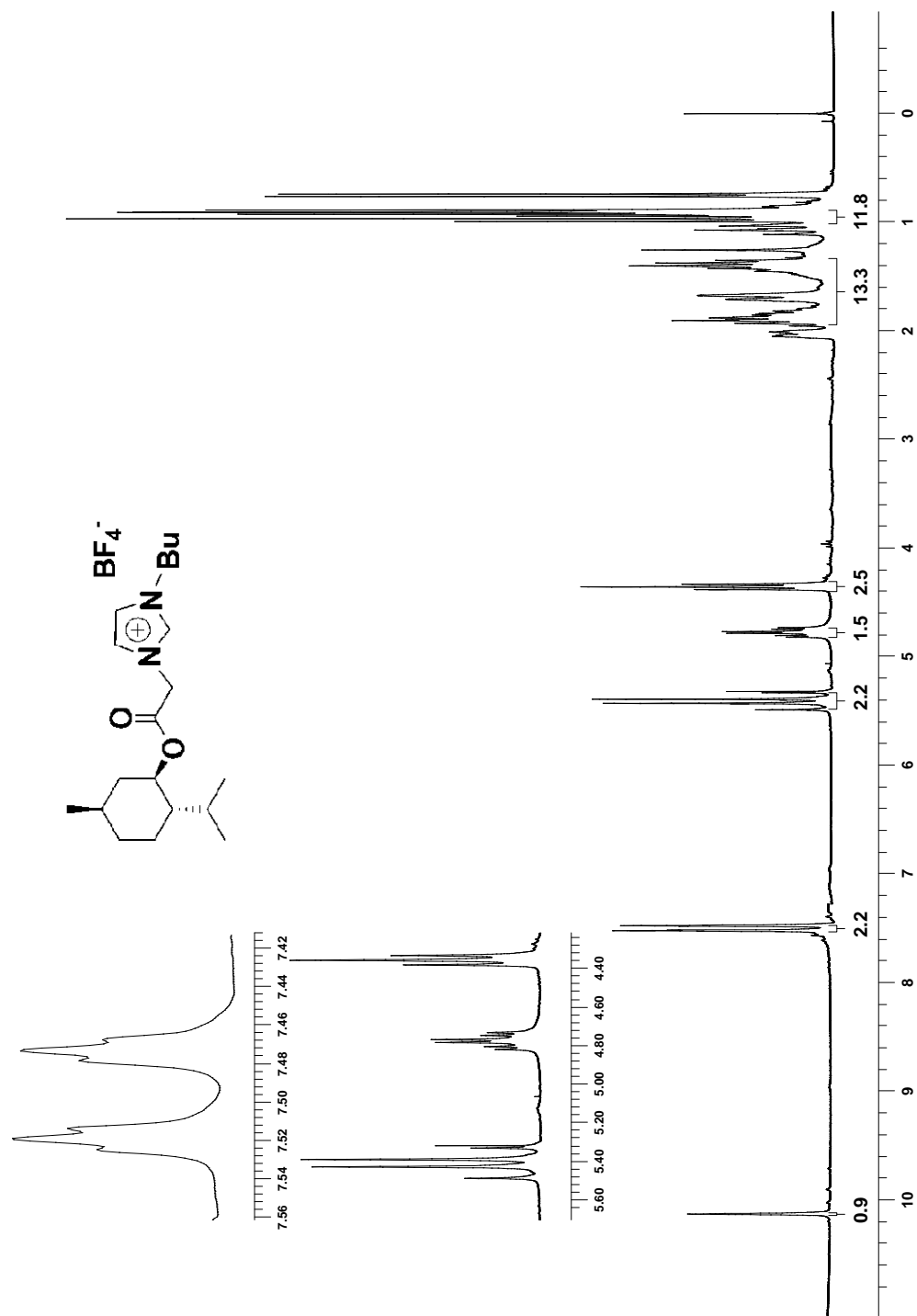
Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do [amebim]Cl.



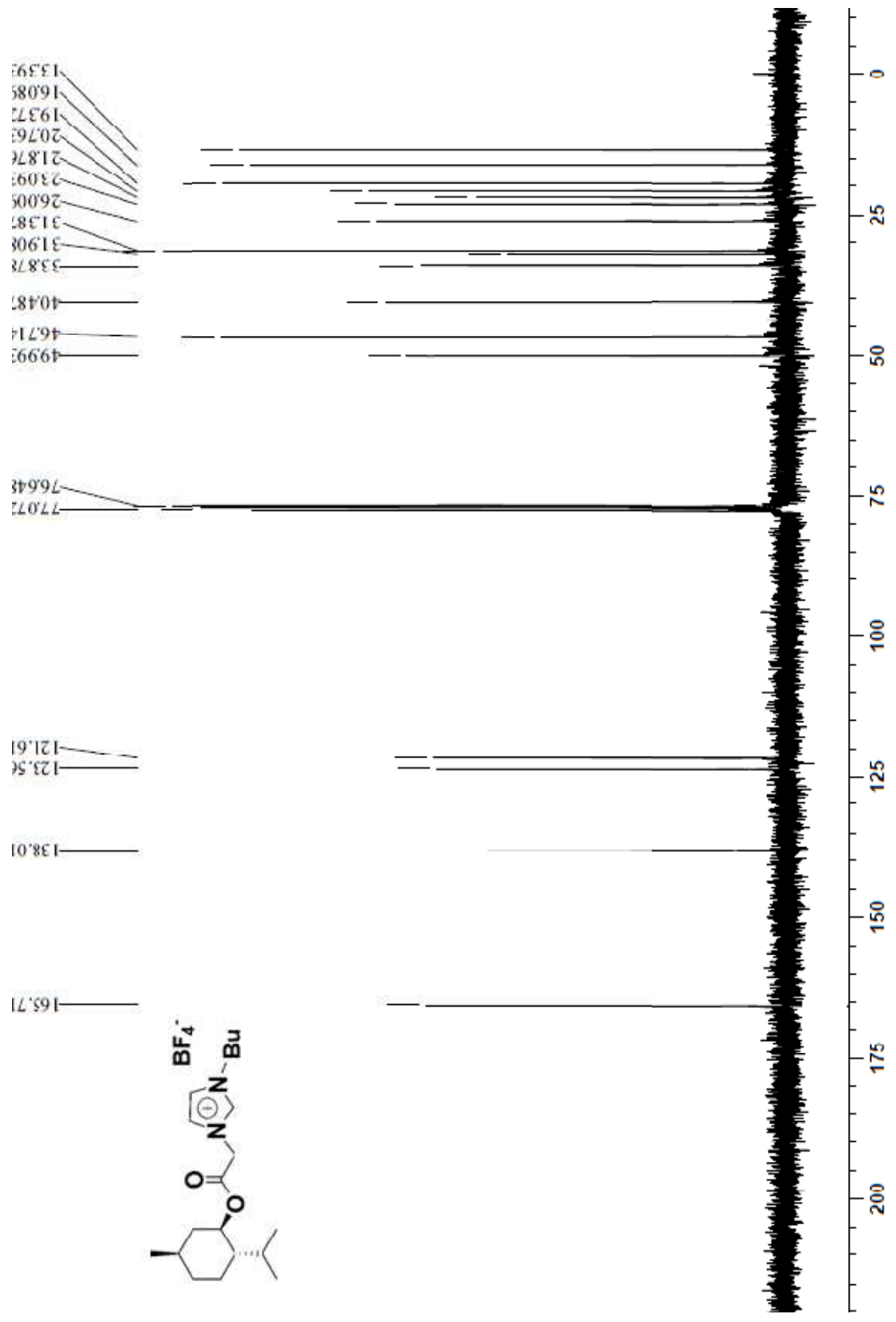
Espectro de RMN ¹³C (75,46 MHz, CDCl₃) do [amebim]⁺Cl⁻.



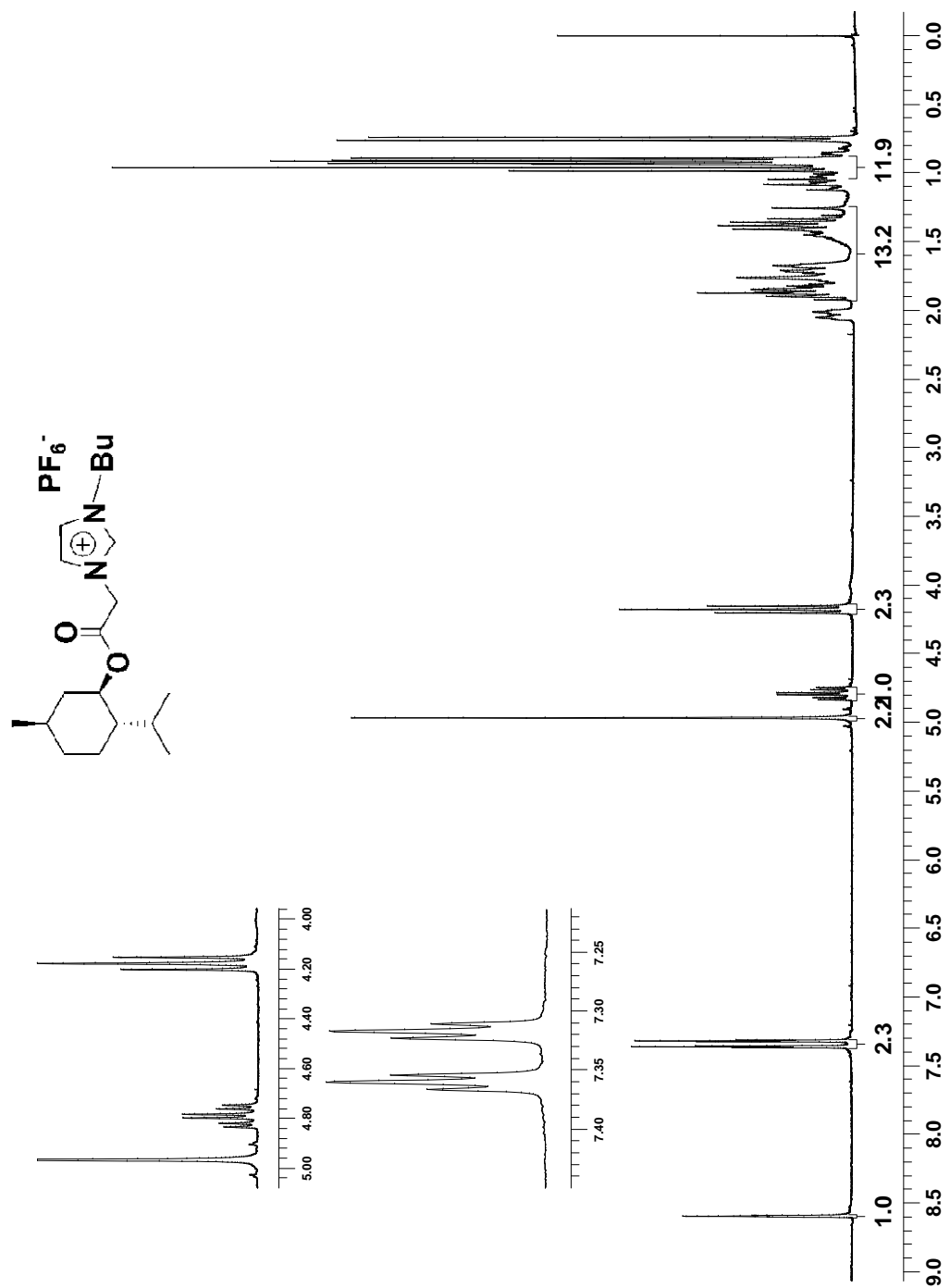
Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do [amebim] BF_4^- .



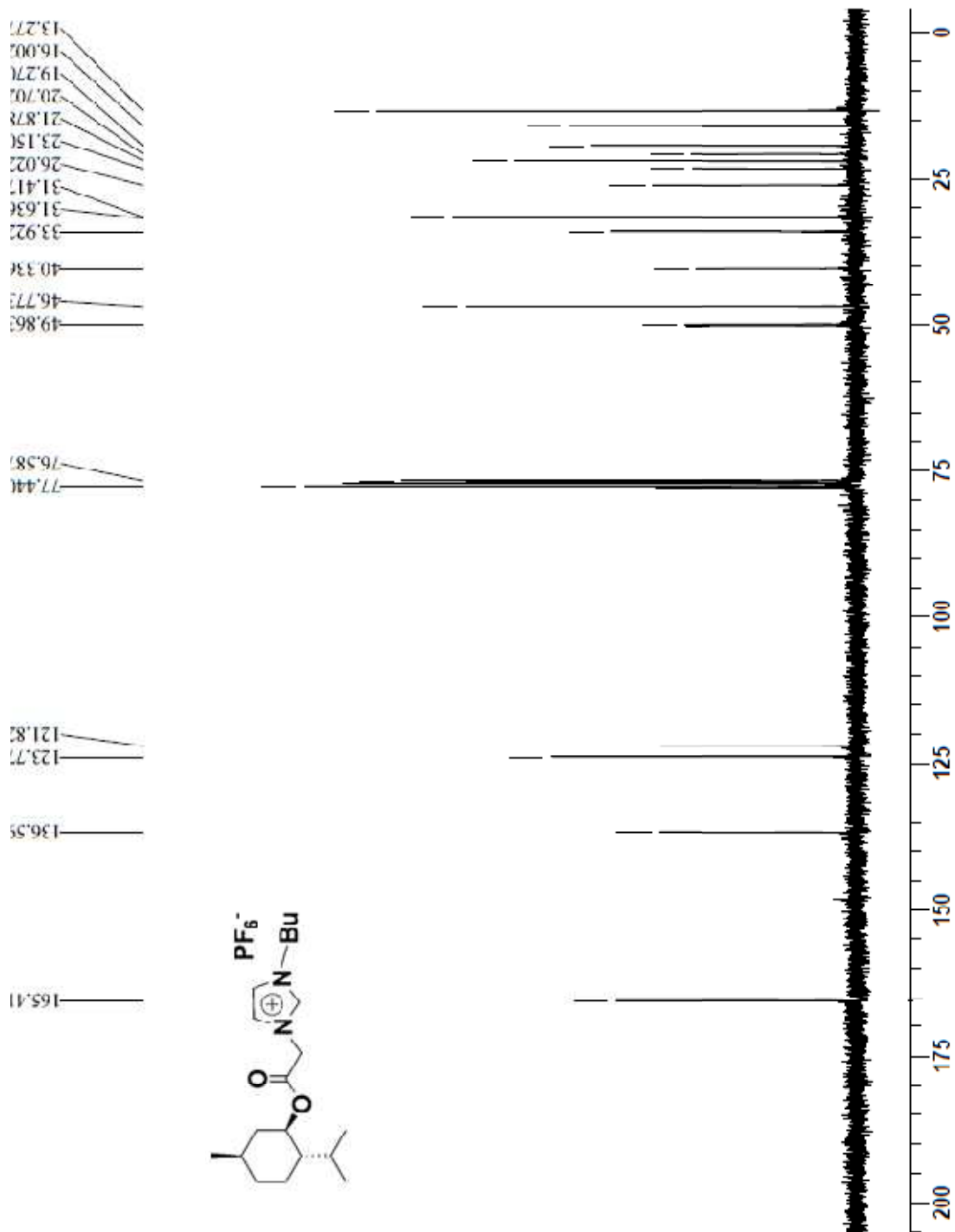
Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] BF_4^- .



Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do [amebim] PF_6^- .



Espectro de RMN ^{13}C (75,46 MHz, CDCl_3) do [amebim] PF_6^- .



ANEXO 2

Trabalho Apresentado em Congresso

Influência dos líquidos iônicos BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆ nas propriedades térmicas e morfológicas do PMAM

*Viviane B. de Oliveira¹ (PG), Maria José A. Sales¹ (PQ), Carlos Kleber Z. Andrade² (PQ), Artemis M. Ceschin³.

*vivianebatista@unb.br

¹Laboratório de Pesquisa em Polímeros – IQ/UnB, Caixa Postal 04478, CEP 70904-970 Brasília, Brasil.

²Laboratório de Química Metodológica e Orgânica Sintética – IQ/UnB, Caixa Postal 04478, CEP 70904-970, Brasília, Brasil.

³Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil.

Palavras Chave: líquido iônico, PMAM, análise térmica.

Introdução

Líquidos iônicos (LIs) são excelentes meios para vários tipos de reações de polimerização,^{1,2} além de serem estabilizantes térmicos e plastificantes.³

Os LIs tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆) (Figura 1) são de fácil obtenção e têm características importantes, como serem líquidos à temperatura ambiente.

O objetivo deste trabalho é investigar a influência desses LIs, nas propriedades térmicas e morfológicas do poli(metacrilato de metila) (PMAM).

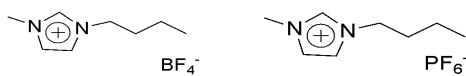


Figura 1. Estruturas do BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆

Resultados e Discussão

As curvas termogravimétricas (TG) (Figura 2a) revelaram que os LIs agem como estabilizantes térmicos do PMAM, principalmente, em relação à terceira etapa de decomposição (Tabela 1). O BMIM.PF₆ parece mais eficiente, pois a curva TG do PMAM:BMIM.PF₆ apresenta apenas duas etapas de decomposição térmica.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Figura 2b) mostraram que o PMAM com os LIs teve um decréscimo na temperatura de transição vítrea (T_g), em relação ao PMAM puro, indicando possível habilidade plastificante. O BMIM.PF₆ teve melhor atuação, pois provocou uma diminuição de 10 °C no valor da T_g do PMAM.

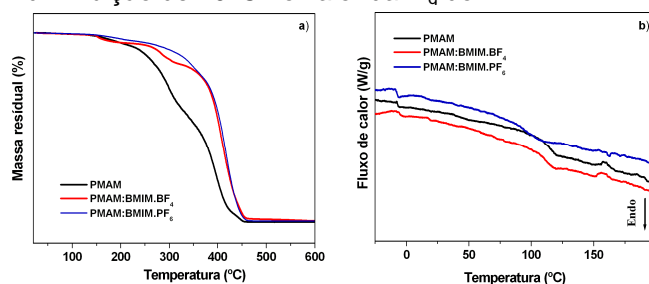


Figura 2. Curvas (a) TG (Shimadzu/TGA-50) e (b) DSC (Shimadzu/DSC-50) das amostras, em atmosfera de He (50 mL min⁻¹), a 10 °C min⁻¹.

Tabela 1. Valores das temperaturas de decomposição (T_d) e perda de massa para os materiais estudados.

Material	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)	Td ₃ (°C)	Perda de massa (%)
PMMA	178	291	393	99,0
PMMA:BMIM.BF ₄	156	285	409	96,3
PMMA:BMIM.PF ₆	183	-	409	98,3

A adição dos LIs no PMAM parece não ter provocado mudanças significativas na morfologia da matriz polimérica, observada por microscopia de força atômica (AFM) (Figura 3).

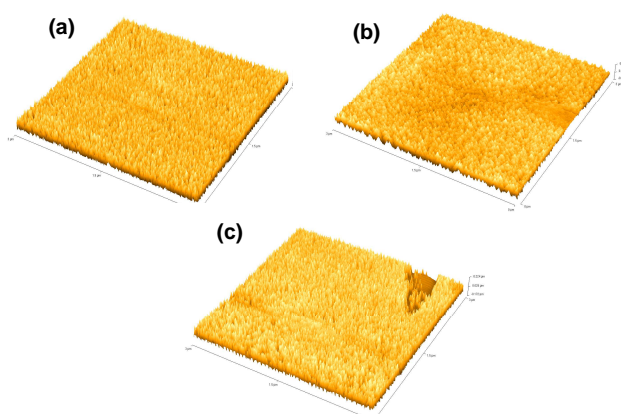


Figura 3. Imagens por AFM de: (a) PMAM, (b) PMAM:BMIM.BF₄, (c) PMAM:BMIM.PF₆, 3μ X 3μ.

Conclusões

Os LIs estudados atuaram como estabilizantes térmicos do PMAM, além de diminuir a T_g do polímero, sendo que o BMIM.PF₆ apresentou-se mais eficiente. As imagens por AFM não mostraram mudanças significativas na morfologia do PMAM com a adição dos LIs.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao IQ-UnB, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

¹ Lu, J.; Yan, F.; texter, J.; *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 431.

² Jiang, J.; Gao, D.; Li, Z.; Su, G.; *Reactive & functional polymers* **2006**, 66, 1141.

³ Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1947.