



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**Líquidos Iônicos como Compatibilizantes para a Preparação de
Nanocompósitos Poliméricos de Poliolefinas Apolares e Sílicas**

Dissertação de Mestrado

Ricardo Keitel Donato

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Porto Alegre, Junho de 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RICARDO KEITEL DONATO

**Líquidos Iônicos como Compatibilizantes para a Preparação de
Nanocompósitos Poliméricos de Poliolefinas Apolares e Sílicas**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de mestre em Química

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Orientador

Porto Alegre, Junho de 2008

DECLARAÇÃO

A presente dissertação foi desenvolvida no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul entre março de 2007 e junho de 2008, inteiramente por mim, Ricardo Keitel Donato, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas, sob a orientação do professor Doutor Henri Stephan Schrekker. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Neftalí Lenin Vilarreal Carreño

Prof. Dr. Edílson Valmir Benvenuti

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande
Júnior

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Orientador

Ricardo Keitel Donato

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
LISTA DE TRABALHOS GERADOS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Nanocompósitos poliméricos.....	4
2.2 Nanocargas.....	4
2.3 O método sol-gel.....	5
2.4 Formação de nanocompósitos poliméricos.....	8
2.4.1 Compósitos com Polipropileno.....	10
2.4.2 Efeitos das cargas na cristalinidade do polipropileno.....	11
2.4.3 Efeitos das cargas nas propriedades mecânicas.....	11
2.5 Agentes de compatibilização.....	13
2.6 Líquidos iônicos.....	16
2.6.1 Líquidos iônicos aplicados ao processo sol-gel.....	17
2.6.2 Líquidos iônicos como compatibilizantes entre sílicas e poliolefinas apolares.....	19
3. OBJETIVOS	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
4.1 Materiais.....	22
4.2 Métodos.....	23
4.2.1 Voltametria cíclica	23
4.2.2 Condutividades elétricas	23
4.2.3 Síntese de sílicas do tipo xerogel	23
4.2.4 Formação de nanocompósitos poliméricos.....	24

4.2.5	Caracterização	25
4.2.5.1	Microscopia eletrônica de varredura	25
4.2.5.2	Microscopia de força atômica	25
4.2.5.3	Análises termogravimétricas	25
4.2.5.4	Análises de adsorção-dessorção de nitrogênio	25
4.2.5.5	Análises de difração de raios-X	26
4.2.5.6	Análises calorimétricas diferenciais de varredura	26
4.2.5.7	Microscopia eletrônica de transmissão	27
4.2.5.8	Análises dinâmico-mecânicas	27
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Líquidos iônicos	28
5.1.1	Líquidos iônicos utilizados	28
5.1.2	Propriedades eletroquímicas	28
5.1.2.1	Análise da janela eletroquímica	28
5.1.2.1.1	Efeito do grupo funcional ligado ao cátion imidazólico	31
5.1.2.1.2	Efeito do ânion	32
5.1.2.1.3	Janelas eletroquímicas dos líquidos iônicos	35
5.1.2.2	Condutividades elétricas	36
5.2	Preparação e caracterização de sílicas do tipo xerogel	37
5.2.1	Imagens fotográficas das sílicas	42
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	43
5.2.3	Microscopia de força atômica	45
5.2.4	Análises termogravimétricas	47
5.2.5	Análises de adsorção-dessorção de nitrogênio	50
5.2.6	Análises de difração de raios-X	54
5.3	Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos	56
5.3.1	Análises termogravimétricas	61
5.3.2	Análises calorimétricas diferenciais de varredura	65
5.3.3	Análises de difração de raios-X	69
5.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão	73
5.3.5	Análises dinâmico-mecânicas	76

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de sílicas obtidas pelo método sol-gel na presença de grãos de pólen de diferentes plantas e posteriormente calcinados.....	7
Figura 2 Estratégias de síntese de nanocompósitos: a) mistura simples dos componentes, formação <i>ex situ</i> ; b) preparação de nanopartículas <i>in situ</i> e c) polimerização da matriz polimérica <i>in situ</i>	8
Figura 3 Microestruturas possíveis para o polipropileno.....	10
Figura 4 Efeito de cargas grandes na rigidez dos compósitos.....	12
Figura 5 Interação entre o anidrido maleico do PP-g-MA e os grupos hidroxila das nanopartículas de sílica.....	15
Figura 6 Quebra dos aglomerados de partículas de sílica com a adição de PP-g-MA.....	15
Figura 7 Afastamento interlamelar pela ação do anidrido maleico em silicatos lamelares.....	16
Figura 8 Ilustração esquemática do mecanismo de interação “ <i>hydrogen bond-co-π-π stack</i> ” proposto para a interação entre o LI [C ₄ MIm][BF ₄] e a superfície da sílica.....	18
Figura 9 Efeito da sílica modificada com LI na preparação de nanocompósitos de sílica e polímeros apolares.....	19
Figura 10 Nanocompósitos de sílica e polímeros apolares: Líquidos iônicos funcionalizados com grupos apolares (1-álquil) como compatibilizantes.....	20
Figura 11 Rota sintética dos LIs imidazólicos.....	22
Figura 12 LIs imidazólicos utilizados nesta pesquisa (H ₃ CSO ₃ ⁻ = metanosulfonato, BF ₄ ⁻ = tetrafluoroborato e PF ₆ ⁻ = hexafluorofosfato).....	28
Figura 13 Efeito do intervalo potencial nas curvas corrente x potencial do eletrodo de platina em LIs com ânion metanosulfonato desaerados, 1b [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] (a) e 1a [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃] (b), registrados a 0,1 V/s sob condições estáticas; primeira varredura potencial.....	30

Figura 14 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em LIs com ânion tetrafluoroborato desaerados, 2b [C ₇ O ₃ Mim][BF ₄] (a), 2d [C ₁₀ Mim][BF ₄] (b) e 2c [C ₄ Mim][BF ₄] (c), registrados a 0,1 V/s sob condições estáticas.....	31
Figura 15 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em LIs desaerados, com ânion metanosulfonato 1a [C ₃ O ₁ Mim][H ₃ CSO ₃] (a) e 1b [C ₇ O ₃ Mim][H ₃ CSO ₃] (b) [a], e LIs com o ânion hexafluorofosfato 3a [C ₃ O ₁ Mim][PF ₆] (a) e 3b [C ₇ O ₃ Mim][PF ₆] (b) [b], registrados a 0,1 V/s sob condições estáticas.....	32
Figura 16 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina nos LIs desaerados, 1a [C ₃ O ₁ Mim][H ₃ CSO ₃], 2a [C ₃ O ₁ Mim][BF ₄], e 3a [C ₃ O ₁ Mim][PF ₆], registrado a 0,1 V/s sob condições estáticas.....	33
Figura 17 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em LIs desaerados, 2a [C ₃ O ₁ Mim][H ₃ CSO ₃] (a) e 2c [C ₄ Mim][BF ₄] (b), registrado a 0,1 V/s sob condições estáticas.....	34
Figura 18 Mecanismo de formação da sílica a partir de organosilanos como o TEOS (R = -CH ₂ CH ₃), seguindo as etapas de hidrólise (a) e condensação (b) facilitados por catálise ácida, além do ataque nucleofílico do fluoreto (c).....	38
Figura 19 Reação genérica para a obtenção de sílicas do tipo xerogel com líquidos iônicos.....	38
Figura 20 Imagens fotográficas de sílicas do tipo xerogel sintetizadas na presença de 1mL de LI com cátion C ₃ O ₁ Mim em comum, variando apenas o ânion em H ₃ CSO ₃ , BF ₄ e PF ₆ , respectivamente.....	42
Figura 21 Imagens de MEV de sílicas xerogel formadas na presença de 1 mL de LIs com cátion [C ₃ O ₁ Mim] em comum, variando apenas o ânion em [H ₃ CSO ₃], [BF ₄] e [PF ₆], respectivamente.....	43
Figura 22 Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de LIs com os ânions; [H ₃ CSO ₃], variando o cátion em [C ₃ O ₁ Mim] e [C ₇ O ₃ Mim] respectivamente (a) e [BF ₄], variando o cátion em [C ₃ O ₁ Mim], [C ₇ O ₃ Mim] e [C ₁₀ Mim], respectivamente (b).....	44
Figura 23 Imagens de MEV de sílica formada na presença do LI [C ₃ O ₁ Mim][PF ₆] antes (a) e após (b e c) a extração, respectivamente. Barras de escala 5 μm (a e b) e 10 μm (c).....	45

Figura 24 Imagens 3D de MFA das sílicas S1a (LI = [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃]) (a), S2a (LI = [C ₃ O ₁ MIm][BF ₄]) (b) e S3a (LI = [C ₃ O ₁ MIm][PF ₆]) (c), após a submissão à extração dos LIs.....	46
Figura 25 Imagens 3D de MFA da sílica S2d1 (LI = [C ₁₀ MIm][BF ₄]).....	47
Figura 26 Análises termogravimétricas das sílicas; S1a (LI= [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃]), antes e após extração do LI; S2a (LI=[C ₃ O ₁ MIm][BF ₄]), antes e após extração do LI; e S3a (LI=[C ₃ O ₁ MIm][PF ₆]); antes e após a extração do LI.....	48
Figura 27 Análises termogravimétricas das sílicas na presença de diferentes teores do LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] : S2d1 (1ml), antes (1a) e após (1b) extração do LI; S2d2 (0,25ml), antes (2a) e após (2b) extração do LI; e S2d3 (0,1ml) sem extração (3).....	49
Figura 28 Análises térmicas diferenciais (TGA-DTA) das sílicas S3a (LI= [C ₃ O ₁ MIm][PF ₆]) (a), S2a (LI=[C ₃ O ₁ MIm][BF ₄]) (b), S1a (LI=[C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃]) (c) e S2d1 (LI=[C ₁₀ MIm][BF ₄]) (d) sem submissão à extração, demonstrando as temperaturas de decomposição dos LIs suportados.....	50
Figura 29 Diâmetros de poros das sílicas S1a (■) e S3a (●), onde ambas foram formadas na presença de LI com cátion [C ₃ OMIm] e apenas o ânion é variado em [H ₃ CSO ₃] e [PF ₆], respectivamente.....	51
Figura 30 Diâmetros de poros das sílicas S1b [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] (■), S2b1 [C ₇ O ₃ MIm][BF ₄] (●) e S2b2 [C ₇ O ₃ MIm][BF ₄] (▲).....	53
Figura 31 Diâmetros de poros das sílicas S2c (●) e S2d1 (■).....	54
Figura 32 Análises de XRD das sílicas: S1a [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃] (preto), S2a [C ₃ O ₁ MIm][BF ₄] (vermelho) e S3a [C ₃ O ₁ MIm][PF ₆] (verde) após a extração do LI (a). Análise de XRD do LI 1a [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃] (b).....	55
Figura 33 Análises de XRD das sílicas: S2a (preto), S2b1 (vermelho), S2c (verde) e S2d1 (azul); todos após extração do LI (a). S2d1 antes da extração do LI (preto), após extração do LI (vermelho) e após calcinação da sílica (verde) (b).....	56

Figura 34 Análises de TGA dos compósitos de PPi com 3% de sílica, todos na presença do LI 2d [C ₁₀ MIm][BF ₄] (exceto o PPi puro). C1a (a), C2a2 (b), C2a1 (c), C5a (d), C7 (e), C8 (f), C3a2 (g), C4 (h), C3a1 (i) e PPi processado puro (j).....	61
Figura 35 Análises de TGA-DTA de PPi processado puro (a) e dos compósitos com 3% de sílica; C1a (b), C2a2 (c) e C3a2 (d).....	62
Figura 36 Análises de TGA dos compósitos de PPi com 1,5% de sílica, todas na presença do LI 2d [C ₁₀ MIm][BF ₄] , exceto PPi puro e PP-g-MA. C2b1 (a), C2b2 (b), C1b (c), C5b (d), PPi processado puro (e) e PPi + PP-g-MA (f).....	63
Figura 37 Análises de TGA-DTA de PPi puro (a) e dos compósitos com 3% de sílica; C3a2 LI=[C ₁₀ MIm][BF ₄] (b), C6 LI=[C ₄ MIm][BF ₄] (c), C7 LI=[C ₇ O ₃ MIm][BF ₄] (d) e C8 LI=[C ₇ O ₃ MIm] [H ₃ CSO ₃] (e).....	64
Figura 38 Análises de TGA-DTA de PEAD processado puro (a), PEBD processado puro (b) e dos compósitos com 3% de sílica; com PEAD C9 (c) e com PEBD C10 (d).....	65
Figura 39 Análises de DSC demonstrando as diferenças entre T _c (a) e T _m (b) do PPi processado puro (vermelho) e dos compósitos C1a (preto) e C1b (verde)....	66
Figura 40 Análise de DSC demonstrando a diferença entre T _c (a) e T _m (b) do PPi processado puro (vermelho) e dos compósitos C1a (preto) e C2a2 (verde)...	66
Figura 41 Análises de DSC demonstrando as diferenças entre as T _m de PPi processado puro (vermelho) e C2b1 (verde) (a); PPi puro (vermelho) e C2b2 (verde) (b).....	67
Figura 42 Análise de DSC demonstrando as diferenças entre T _c (a) e T _m (b) do PPi processado puro (vermelho) e dos compósitos C3a1 (verde), C3a2 (preto) e C4 (azul).....	68
Figura 43 Análise de DSC demonstrando a diferença entre as T _m do PPi processado puro (vermelho) e dos compósitos C1a (preto), C1b (verde), C2a2 (rosa), C6 (azul) e C8 (marrom). Dados tirados do primeiro ciclo de temperatura.....	68

Figura 44 Análise comparativa de XRD entre PPI processado puro (vermelho) e o compósito C1a (preto).....	69
Figura 45 Análise comparativa de XRD entre PPI processado puro (vermelho) e os compósitos C2a1 (verde) e C2a2 (preto).....	70
Figura 46: Análise comparativa de XRD entre PPI processado puro (vermelho) e os compósitos C1b (preto), C2b1 (verde) e C2b2 (azul).....	71
Figura 47: Análise comparativa de XRD entre PPI puro (vermelho) e os compósitos C6 (preto), C7 (azul) e C8 (verde).....	72
Figura 48 Imagens de MET dos compósitos C3a1 (a), C2a1 (b) e C1a (c); com barras de escala 2 μm	75
Figura 49 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do compósito C2a1 , barra de escala de 200 nm.....	76
Figura 50 Análises dinâmico-mecânicas mostrando a rigidez de PPI processado puro (1), e dos compósitos C1a (2), C2b2 (3), C3a1 (4), C3a2 (5) e C4 (6); onde a tabela inserida serve para uma melhor comparação destes valores.....	79
Figura 51 Análises dinâmico-mecânicas mostrando a rigidez do compósito PEAD puro (1), C9 (2), PEBD puro (3) C10 (4); onde a tabela inserida na figura serve para uma melhor comparação entre os valores.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela I Janelas eletroquímicas de um eletrodo de platina em LIs sob condições estáticas.....	35
Tabela II Condutividades elétricas dos LIs a 25 °C.....	36
Tabela III Série de reações sol-gel realizadas na presença de LIs com o ânion metanossulfonato.....	39
Tabela IV Série de reações sol-gel realizadas na presença de LIs com o ânion tetrafluoroborato.....	40
Tabela V Série de reações sol-gel realizadas na presença de LIs com o ânion hexafluorofosfato.....	41
Tabela VI Sílicas utilizadas nas misturas para formação dos compósitos poliméricos.....	58
Tabela VII Compósitos de polipropileno isotático e 3% de sílica com o LI 2d [C ₁₀ MIm][BF ₄].....	58
Tabela VIII Compósitos de polipropileno isotático e 1,5% de sílica com o LI 2d [C ₁₀ MIm][BF ₄].....	59
Tabela IX Compósitos de polipropileno isotático e 3% em massa de sílica com os LIs 2c [C ₄ MIm][BF ₄], 2b [C ₇ O ₃ MIm][BF ₄] e 1b [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃]; além de PPI processado com e sem presença de compatibilizante, e não processado.....	60
Tabela X Compósitos de polietileno.....	60
Tabela XI: Módulos de armazenamento dos compósitos de PPI, PEAD e PEBD nas temperaturas de -20, 20 e 60 °C.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

α – alfa

β – beta

θ – theta

BET - Braunauer, Emmet e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

DMA – análise dinâmico-mecânica

d_{pa} – diâmetro de partícula

DSC – calorimetria diferencial de varredura

k₂₅ – condutividade elétrica a 25 °C

LIs – líquidos iônicos

MFA – microscopia de força atômica

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PP-g-MA – polipropileno modificado com anidrido maleico

PPi – polipropileno isotático

S_{BET} – área superficial específica obtida por BET

T_c – temperatura de cristalização

T_d – temperatura de decomposição

TEOS – tetraetóxisilano

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

TGA-DTA – análise termogravimétrica diferencial

T_m – temperatura de fusão

V_p – volume de poros

XRD – difração de raios-X

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegna, M. A.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. “The electrochemical properties of a platinum electrode in functionalized room temperature imidazolium ionic liquids”. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2007, 11, 1481.

Donato, R. K.; Benvegna, M. A.; Migliorini, M. V.; Dupont, J.; Schrekker, H. S.; Gonçalves, R. S. “Aspectos do Comportamento Eletroquímico da Platina em Líquidos Iônicos Imidazólicos Funcionalizados com o Grupo Trietilenoglicol Monometiléter”. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia-SP.

RESUMO

Esta pesquisa apresenta um estudo exploratório sobre a aplicação de líquidos iônicos imidazólicos (LIs) como agentes de compatibilização entre sílicas do tipo xerogel (carga polar), obtidas pelo método sol-gel, e poliolefinas apolares como o polipropileno isotático (PPi), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). Foi aplicado um método de modificação “in situ” onde o LI fica retido no volume e superfície da sílica a ser aplicada na formação dos compósitos. Isto foi feito com o objetivo de aumentar a distribuição de carga na matriz polimérica e obter compósitos poliméricos com propriedades diferenciadas.

Esta pesquisa pode ser dividida em três partes:

A primeira parte envolveu a determinação das janelas eletroquímicas e condutividades elétricas de uma série de LIs por voltametria cíclica com um eletrodo policristalino de platina e por condutometria, respectivamente. Isto, com o objetivo de avaliar seus potenciais para aplicações eletroquímicas. Ambos o cátion e o contra-íon afetaram as propriedades eletroquímicas estudadas. Vários eventos eletroquímicos com baixos valores de corrente foram observados, o que diminuiu as janelas eletroquímicas. Janelas eletroquímicas grandes foram obtidas com LIs que continham cadeias maiores (grupos funcionais). A maior janela eletroquímica foi obtida com LI [C₁₀MIm][BF₄].

A segunda parte envolveu a preparação de sílicas do tipo xerogel na presença de LIs. As sílicas sintetizadas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), difração de raios-X (XRD) e isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio. Os LIs exerceram uma forte influência na morfologia das sílicas. O ânion metanosulfonato induziu a formação de monólitos compactos com morfologia lamelar; o ânion tetrafluoroborato induziu a formação de um pó fino com morfologia esférica; o ânion hexafluorofosfato influenciou a formação de pedras mais agregadas, com aspecto de pedras de porcelana e apresentando morfologia com formas de colméia de abelhas. O TGA confirmou a presença dos LIs na superfície das sílicas, o que sugere que estes materiais são promissores como cargas para a preparação de nanocompositos poliméricos

com poliolefinas apolares. Isto, devido ao possível papel do LI como um agente compatibilizante.

A parte final desta pesquisa foi direcionada para a aplicação dos híbridos de sílica – LI na preparação de nanocompositos poliméricos com poliolefinas apolares usando um processo de mistura por fusão da matriz. Os compósitos formados foram caracterizados por TGA, calorimetria diferencial de varredura (DSC), XRD, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análises dinâmico-mecânicas (DMA). Especialmente os híbridos sílica – LI [C10MIm][BF₄] mostraram uma considerável melhoria da dispersão na matriz polimérica. Isto indica que este LI pode agir como um agente compatibilizante. Este LI possui uma longa cadeia alifática que pode interagir com o polímero apolar e ambos o anel imidazólico e o contra-íon podem interagir com a carga polar de sílica. Nanocompósitos poliméricos com aumento das resistências a decomposição térmica foram obtidas. Além disso compósitos de PPI com cristalinidade β foram identificados por XRD e DSC, o que sugere que o LI [C₁₀MIm][BF₄] pode agir como um agente β nucleante.

ABSTRACT

The research presented herein involves an exploratory study about the application of imidazolium room temperature ionic liquids (RTIL) as coupling agents (compatibilizers) between xerogel silica's (polar filler), obtained by a sol-gel procedure, and non-polar polyolefines like isotactic polypropylene (iPP), high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE). An *in situ* sol-gel modification method was applied for this approach, leaving the RTIL on the silica surface, which was used in the preparation of the polymeric composites. This was performed with the objective to improve the filler's distribution and to obtain polymeric composites with differentiated properties.

This research can be divided in three parts:

The first part involved the determination of the electrochemical windows and electrical conductivities of a set of imidazolium RTILs by cyclic voltammetry with a polycrystalline platinum electrode and by conductometry, respectively. This with the objective to evaluate their potential for electrochemical applications. Both the cation and the counter-ion affected the studied electrochemical properties. Various electrochemical events with low current values were observed, which diminished the electrochemical windows. Large electrochemical windows were obtained with the imidazolium RTILs that contained longer side-chains (functional groups). The largest electrochemical window was achieved with RTIL [C₁₀MIm][BF₄].

The second part involved the preparation of xerogel silica's in the presence of imidazolium RTILs. The synthesized xerogel silica's were characterized by thermogravimmetrical analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The RTIL anion exerted a strong influence on the xerogel silica's morphology. The methanesulfonate anion induced the formation of compact monoliths with lamellar morphology; the tetrafluoroborate anion induced the formation of a free flowing powder with spherical morphology; the hexafluorophosphate anion induced the formation of porcelain like aggregates with honeycomb shapes. The TGA confirmed the presence of

the RTILs on the xerogel silica surface, which suggested that these materials are promising fillers for the preparation of polymeric nanocomposites with non-polar polyolefines. This, due to the possible role of the RTILs as coupling agents.

The final part of this research was directed towards the application of the xerogel silica – ionic liquid hybrids in the preparation of polymeric nanocomposites with non-polar polyolefines using the melting mixture process. The composites were characterized by TGA, differential scanning calorimetry (DSC), XRD, transmission electron microscopy (TEM) and dynamical-mechanical analysis (DMA). Especially the silica – RTIL [C₁₀MIm][BF₄] hybrids showed an strongly improved dispersion in the polymer matrix. This indicates that RTIL can act as a coupling agent. RTIL has a long aliphatic chain that can interact with the non-polar polymer and both the imidazolium ring and counter-ion can interact with the polar silica filler. Polymeric nanocomposites with improved thermal decomposition resistance were obtained. Interestingly, iPP based nanocomposites with β crystallinity were identified by XRD and DSC, which suggests that RTIL [C₁₀MIm][BF₄] is a β nucleating agent.

1. INTRODUÇÃO

Quando os campos de pesquisa da nanociência e nanotecnologia iniciavam e mostravam seus primeiros resultados, não se imaginava que partículas 100.000 vezes menores que a largura de um fio de cabelo humano poderiam influenciar na economia e modo de vida a nível mundial. Protetores solares, cosméticos, drogas terapêuticas, agentes de polimento e catalisadores automotivos; são apenas alguns dos produtos comerciais que contêm nanopartículas^{1,2}. O sucesso na manipulação de material em nanoescala deixou computadores portáteis com mais recursos que a rede de processamento que suportou a missão espacial Apollo para chegada a lua, além de possibilitar a fabricação de compósitos 10 vezes mais fortes que o aço^{1,2}.

Deste novo foco da ciência surgiram os nanocompósitos poliméricos; na busca de materiais mais fortes, leves, baratos e versáteis para suprir as demandas dos consumidores, que a cada dia são maiores. Estes compósitos são constituídos de uma carga onde ao menos uma de suas dimensões esta na escala nanométrica.

Nanocargas são geralmente classificadas por sua geometria, divididas em três grandes classes; materiais particulados (negro de fumo, sílica), materiais lamelares (argilas) e materiais fibrosos (nanofibras e nanotubos de carbono)³.

As propriedades de materiais nanocompósitos não dependem apenas das características individuais da matriz e da carga, mas também de suas propriedades interfaciais^{4,5}, que vão caracterizar o tipo de associação que ocorrerá entre as espécies envolvidas. O grande diferencial entre estes materiais e os microcompósitos anteriormente fabricados, esta na presença de grandes áreas superficiais, isto possibilita causar grandes modificações nas características físico-químicas de materiais utilizando uma pequena quantidade de carga⁴.

Outro fator determinante nas características de um material nanocompósito é a dispersão da nanocarga na matriz polimérica, pois uma má dispersão destas cargas não permitirá que o material apresente propriedades uniformes⁴.

Como o foco deste trabalho esta na união entre uma carga polar (sílica) e matrizes poliméricas apolares (polipropileno e polietileno), devem ser aplicadas estratégias para

que ocorra um aumento na força de ligação interfacial entre a carga inorgânica e a matriz polimérica para obter uma dispersão homogênea. As principais estratégias aplicadas são: (1) A modificação da superfície dos materiais inorgânicos para tornar a superfície mais lipofílica/apolar e pronta para interagir com a poliolefina lipofílica/apolar. (2) A modificação da superfície das poliolefinas para tornar a superfície polar e pronta para interagir com a carga inorgânica/polar. (3) Novas tecnologias de misturas através da adição do modificador interfacial ou um compatibilizante para os nanocompósitos. Por isso, adição de surfactantes orgânicos e compatibilizantes são formas praticas para a melhoria da dispersão destas nanocargas na matriz polimérica⁴⁻⁶.

Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos com pontos de fusão abaixo de 100°C. Devido as suas pressões de vapor insignificantes; baixos pontos de fusão; boas características de solvente para materiais orgânicos e inorgânicos; estabilidades térmicas e químicas; possuem baixo potencial inflamável e alta condutividade iônica; LIs têm gerado interesse significativo para uma ampla quantidade de aplicações⁷⁻¹³. Líquidos iônicos imidazólicos funcionalizados com cadeias alifáticas apresentam estruturas moleculares muito próximas das observadas em surfactantes comuns, isto devido a sua característica anfifílica, que é conferida pelo seu anel imidazólico polar com uma cadeia alifática apolar associada.

Desde as fundações dos processos industriais para a obtenção de materiais avançados, existe o interesse em combinar propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos em um único compósito material com o intuito de melhorar propriedades óticas e mecânicas^{14,15}. Mas apenas recentemente com o desenvolvimento de processos inorgânicos com condições sintéticas mais brandas (“Chimie Douce”), tornou-se possível desenvolver quimicamente, de forma versátil, materiais híbridos orgânicos - inorgânicos^{14,15}. O desenvolvimento do processo sol-gel, por exemplo, permitiu a fácil obtenção de nanopartículas inorgânicas das mais variadas morfologias, sendo estas, potenciais aplicativos como nanocargas para nanocompósitos poliméricos. A combinação entre componentes inorgânicos em escala nanométrica e compostos orgânicos em um único material, deu acesso a uma nova área da ciência dos materiais que tem grandes implicações no desenvolvimento de novos materiais¹⁵. Muitos destes novos materiais são considerados avançados e inovadores, possibilitando novas aplicações em muitos

campos; como da ótica, eletrônica, mecânica, membranas, catalise, sensores e biologia^{15,16}.

Recentemente, os LIs do tipo imidazólicos baseados no cátion 3-metilimidazólio funcionalizado com um grupo 1-alkil mostraram-se capazes de influenciar as propriedades/estruturas das sílicas, quando aplicados no processo de sol-gel^{17,18}. Dentro deste contexto, a utilização de LIs como controladores de morfologia na formação de sílicas com propriedades diferenciadas permitem a formação de novas nanocargas^{17,18}. Após a formação das sílicas, os LIs ficam presentes nos poros das mesmas. Considerando a aplicação destas sílicas na preparação de nanocompósitos poliméricos, o LI presente nos poros da sílica poderia funcionar como uma nova classe de compatibilizante. Assim, a parte polar do LI poderia interagir com a superfície polar da sílica e a parte apolar do grupo 1-alkil poderia interagir com a poliolefina apolar. Uma nova classe de compatibilizantes líquidos poderia resultar na obtenção de nanocompósitos poliméricos com propriedades diferenciadas e avançadas.

2. REVISAO BIBLIOGRAFICA

2.1 Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos representam uma nova classe de materiais, alternativa a dos polímeros com aplicação de cargas convencionais (em escala micrométrica). Nesta nova classe de materiais, cargas em que ao menos uma dimensão esta em escala nanométrica (menor que 100 nm) são dispersas na matriz polimérica. Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades distintas dos compósitos poliméricos tradicionais¹⁹, onde proporcionam melhorias consideráveis em propriedades de desempenho do polímero. Além disso, os teores de carga aplicada para se obter os efeitos desejados na matriz são muito menores em relação aos compósitos tradicionais.

O interesse nas pesquisas sobre nanocompósitos poliméricos aumentou significativamente, devido ao prospecto de uma nova tecnologia para a obtenção de materiais que atuem como uma alternativa de baixo custo para a obtenção de materiais de alto desempenho, possibilitando melhorias físicas, térmicas e consideráveis aumentos de durabilidade¹⁹⁻²³.

2.2 Nanocargas

Uma alternativa muito atrativa para agregar características diferenciadas a materiais compósitos é a aplicação de cargas na matriz dos materiais a serem modificados. Nanocargas com diversas características e origens são utilizadas para a formação de compósitos poliméricos; desde minerais ou resíduos da mineração, materiais sintéticos e até fibras naturais de frutas e plantas.

Quando consideradas as nanocargas sintéticas, recentemente desenvolvimentos na nanotecnologia proporcionaram varias rotas para sua preparação; isto inclui técnicas como sol-gel, *flame spraying*, condensação por gás inerte, deposição de vapor químico e *ball milling*²⁴.

Apenas recentemente, a partir do desenvolvimento das pesquisas sobre cargas sintéticas se pode ter uma melhor idéia das formas que elas influenciam a matriz em que são aplicadas^{25,26}. Estas observações foram facilitadas a partir do desenvolvimento de técnicas como o método sol-gel, que permite uma modelagem da carga a ser formada.

Nanocompósitos poliméricos com sílicas nanoestruturadas mostram ser ideais para o desenvolvimento destes materiais avançados, pois possuem o potencial de agregar melhorias em características como; resistência, rigidez, resistência a fratura, resistência ao impacto, durabilidade, decréscimo na flamabilidade e permeabilidade de gases, entre outras; tudo isso com um aumento mínimo da massa total do material. A presença destas cargas com grandes áreas superficiais conseguiria alterar o estado de estresse local da matriz que a circunda. Assim, a dinâmica das cadeias do polímero na vizinhança das partículas fica substancialmente diferente da encontrada em outras regiões devido à interação específica entre polímero e nanopartícula^{27,28}. Compósitos de termoplásticos e elastômeros com sílica geralmente apresentam melhorias na rigidez e resistência em relação ao polímero original²⁹⁻³³.

2.3 O método sol-gel

O método sol-gel é um dos processos mais versáteis e brandos para a obtenção de cargas inorgânicas para a formação de compósitos poliméricos. O processo sol-gel envolve a evolução de redes inorgânicas através da formação de uma suspensão coloidal (sol) e a gelificação da sol para formar uma rede em uma fase líquida contínua (gel)³⁴. Os precursores para a síntese destes colóides são geralmente alcóxissilanos, como o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrametoxissilano (TMOS), que reagem com água sofrendo reações de hidrólise e condensação. Mas o processo sol-gel também permite ser realizada a partir de precursores de vários metais ou semimetais $M(OR)_n$, onde M representa o elemento formador de rede, que pode ser por exemplo, Ti, Zr, Al, B, etc.; e R é tipicamente um grupamento alquila³⁵.

As características e propriedades de uma rede inorgânica sol-gel são relacionadas com vários fatores que afetam as taxas das reações de hidrólise e condensação, como pH,

temperatura e tempo de reação, concentração de reagentes, natureza e concentração do catalisador, tempo e temperatura de maturação³⁶.

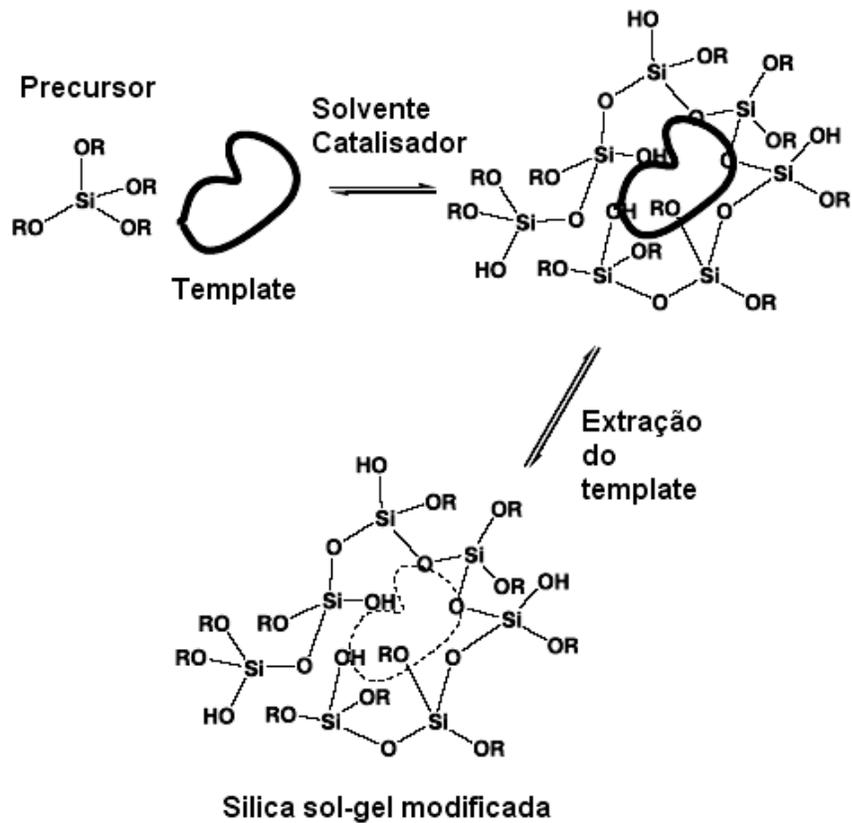
A partir de diferentes formas de maturação e secagem, o método sol-gel proporciona diferentes produtos:

- Sílicas hidrogel, são sílicas que não são submetidas à retirada da fase líquida e seus poros ficam preenchidos com a mesma.

- Sílicas xerogel são preparadas por secagem com solvente em condições subcríticas, geralmente em sistema aberto. As interfaces líquido-vapor se desenvolvem dentro do gel durante a secagem, e forças provenientes da tensão superficial causam um colapso substancial da estrutura do gel com a remoção do conteúdo líquido³⁷.

- Sílicas aerogel são geralmente secas sob condições supercríticas, onde a fase líquida é removida sem colapso ou mudança na estrutura, levando a formação de gel com até 99,9% de porosidade³⁸.

Outra forma de obtenção de estruturas diferenciadas pelo método sol-gel é a utilização de *templates* que proporcionam uma modelagem na morfologia do gel formado. Quando um gel é formado sobre um *template*, o qual é posteriormente removido (Esquema 1), o processo é conhecido como *casting* ou *molecular imprinting* e é o mais comumente utilizado para a obtenção de sílica sol-gel com características diferenciadas³⁹.



Esquema 1 Aplicação de um *template* na modificação de uma sílica sol-gel³⁵.

A partir da impressão molecular (molecular imprinting) dos templates se pode fazer um número incontável de formas de modelagem destes materiais. Na literatura são encontradas em aplicações como *template* desde solventes e surfactantes diversos, até os mais exóticos produtos naturais (Figura 1).

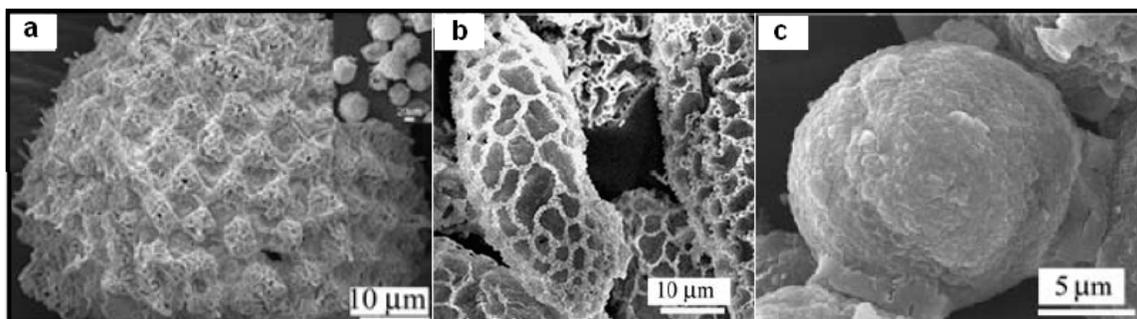


Figura 1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de sílicas obtidas pelo método sol-gel na presença de grãos de pólen de diferentes plantas e posteriormente calcinados⁴⁰.

2.4 Formação de nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos podem ser preparados a partir de cargas e matrizes poliméricas previamente prontas (Figura 2a), a partir de precursores inorgânicos que formarão a carga na presença de uma matriz polimérica (Figura 2b) ou pela formação do polímero na presença de uma carga (Figura 2c). O primeiro caso é de uma formação de compósitos *ex situ* e pode ser realizado via mistura por fusão da matriz na presença da carga, ou solubilização da matriz na presença da carga e posterior retirada do solvente. As duas seguintes são rotas de formação de compósitos *in situ*, sendo a primeira uma polimerização inorgânica, por exemplo o método sol-gel, e a segunda uma polimerização orgânica.

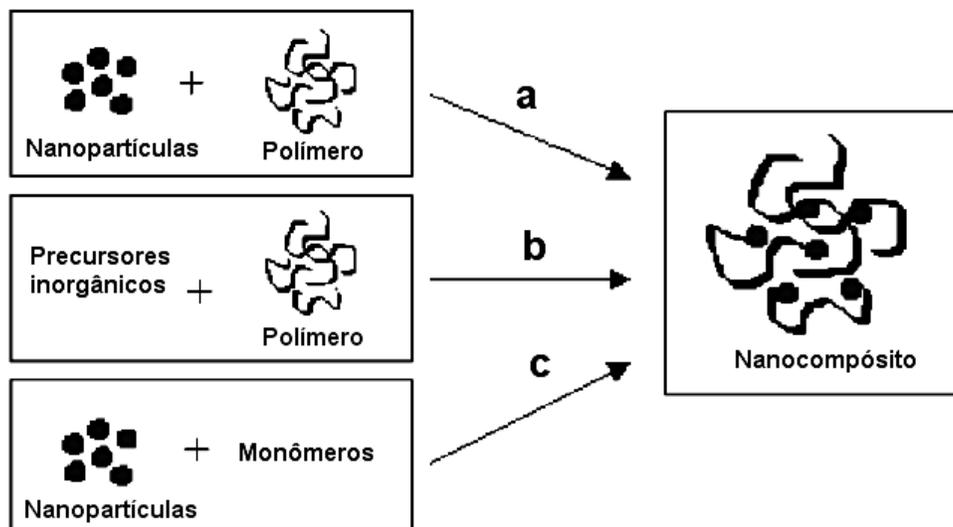


Figura 2 Estratégias de síntese de nanocompósitos: **a)** mistura simples dos componentes, formação *ex situ*; **b)** preparação de nanopartículas *in situ* e **c)** polimerização da matriz polimérica *in situ*¹⁹.

A obtenção de compósitos por fusão da matriz é uma rota efetiva para a produção em massa de nanocompósitos com efetividade de custo, já que pode ser aplicado direto na extrusora ou câmara de misturas. Entretanto, a dispersão homogênea das nanopartículas é mais difícil de ser obtida, porque as nanopartículas tendem a aglomerar devido às maiores compatibilidades superficiais entre si. O controle apropriado dos parâmetros de processo e tratamento superficial das nanopartículas e/ou da matriz (funcionalização ou

aplicação direta de compatibilizante) é necessário para a obtenção de dispersão homogênea⁴¹⁻⁴³.

Compósitos obtidos por solubilização da matriz polimérica é um processo mais comumente utilizado para produtos com fins farmacêuticos⁴⁴⁻⁴⁶. Por este método é possível a obtenção de dispersões muito mais homogêneas, formando produtos de alta uniformidade. Além disso, foi desenvolvida uma série de características diferenciadas com esta tecnologia, por exemplo, compósitos seletivos, sensíveis ao pH, fluorescentes e bioluminescentes. Isto permite uma diversidade de aplicações, como; entrega controlada e rastreamento de drogas, detecção de doenças por imagem *in vivo*, detecção, concentração e quantificação de espécies específicas, entre outras⁴⁴⁻⁴⁶. A desvantagem deste método é a inviabilidade de produção em larga escala devido ao alto valor agregado pela utilização e posterior retirada do solvente.

A rota sol-gel tem sido largamente utilizada para a preparação de partículas inorgânicas e compósitos híbridos orgânicos-inorgânicos *in situ*⁴¹⁻⁴³. Esta rota permite tanto a formação de nanopartículas inorgânicas, quanto nanopartículas inorgânicas modificadas com materiais orgânicos para utilização na formação de nanocompósitos poliméricos, onde estas podem então ser incorporadas *ex situ* na matriz polimérica para formar os nanocompósitos. Outra forma de utilização deste método é a formação *in situ* da carga inorgânica na presença da matriz polimérica. Há varias vantagens no uso da rota sol-gel, entre elas estão; a baixa temperatura de síntese, facilidade de obtenção de alta pureza devido à possibilidade das reações químicas manipularem a nível molecular, a versatilidade e o controle sobre a natureza da interface orgânica-inorgânica.

Formação de compósitos via polimerização *in situ* é a técnica mais recente das apresentadas. Esta técnica apresenta produtos com alto grau de dispersão de cargas, sendo uma das poucas técnicas capazes de formar compósitos com alto grau de esfoliamento com silicatos lamelares. Este é um método ainda em desenvolvimento e que atrai grande investimento da industria em suas pesquisas^{47,48}.

O método adotado para esta pesquisa foi o de fusão da matriz polimérica, devido ao seu baixo custo e simplicidade de execução. Neste método a dispersão da nanopartícula na matriz polimérica esta diretamente relacionada com o tratamento da superfície da partícula; portanto a adição de compatibilizante mostrou ser a melhor

estratégia para melhorar a interação polímero-carga, que acaba sendo um ponto crítico para o resultado final^{49,50}.

2.4.1 Compósitos com Polipropileno

Polipropileno (PP) é um dos mais leves termoplásticos, com uma densidade de aproximadamente $0,90\text{g/cm}^3$. O PP é produzido principalmente nas formas isotática (PPi) e atática (PPa). Além disso, com o avanço proporcionado pelos catalisadores metalocênicos, são varias as possibilidades de sua microestrutura (Figura 3) cada uma com suas características próprias de densidade e cristalinidade⁵¹. Ele possui excelentes propriedades elétricas e é quimicamente inerte, porem é menos resistente à temperatura, luz e ataques oxidativos, quando comparado a outras poliolefinas como o polietileno, por esse motivo é geralmente estabilizado com antioxidantes e absorventes de ultravioleta⁵¹.

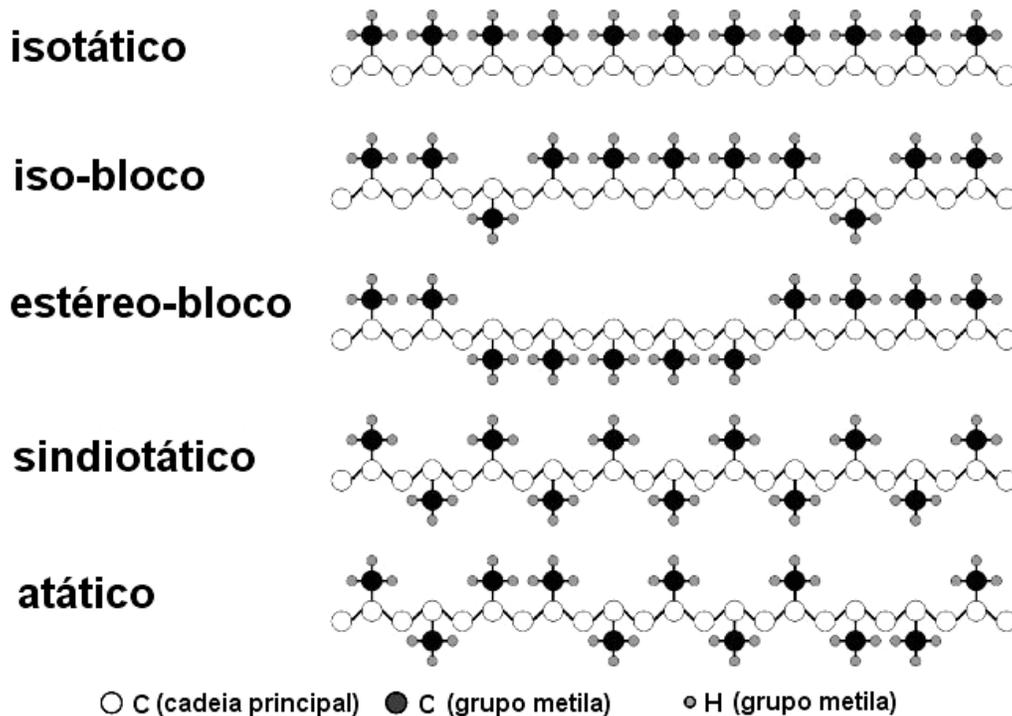


Figura 3 Microestruturas possíveis para o polipropileno⁵¹.

A dispersão de cargas polares em matriz de PP é dificultada, já que há uma incompatibilidade de polaridades. Tentativas iniciais de criar híbridos de PP com cargas

polares eram baseados na introdução de PP modificado com grupos polares para mediar a polaridade entre a superfície da carga e da matriz polimérica^{52,53}. Entretanto, um solvente orgânico era usado para facilitar a dispersão do polipropileno modificado, e apenas uma dispersão limitada de carga era observada por esse método. Mais tarde o grupo de pesquisa da Toyota^{54,55} apresentou uma alternativa mais eficiente e ambientalmente correta. Uma mistura de carga organicamente modificada, polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) e PP, foi processada por fusão da matriz, obtendo um compósito com alta dispersão e com melhorias consideráveis em suas propriedades⁶.

2.4.2 Efeitos das cargas na cristalinidade do polipropileno

Geralmente, partículas inorgânicas tendem a agir como sítios de nucleação heterogênea para as cadeias de polímeros, que pode ser evidenciado pela maior temperatura de cristalização (T_c) determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC)⁵⁶⁻⁵⁸. A literatura mostra que a energia de ativação da cristalização dos nanocompósitos é menor que a do PP puro e aumenta com o aumento do conteúdo de carga. Assim nanopartículas de sílica agem como núcleos heterogêneos e aceleram a taxa de cristalização do PP em conteúdos relativamente baixos de carga em condições não isotérmicas de cristalização⁵⁹. Para teores maiores de sílica a energia de ativação do compósito é maior que a do PP puro, neste caso as partículas de sílica tendem a aglomerar agindo como uma barreira para retardar a cristalização pela depressão do crescimento do cristal⁶⁰.

2.4.3 Efeitos das cargas nas propriedades mecânicas

O uso de cargas inorgânicas rígidas como agente de reforço é vastamente explorado pela literatura^{49,27,28,61-65}. Para que as partículas rígidas ajam com efetividade no reforço de matrizes poliméricas, elas devem suprir certos requerimentos. Entre eles; as partículas devem ser pequenas (menores que 5 μm), caso contrario os vazios que são criados agem como sítios iniciadores de rachaduras; as razões de aspecto devem estar próximas de serem unitárias para evitar altas concentrações de estresse; as partículas

devem estar homoganeamente distribuídas na matriz polimérica; as partículas devem agir diretamente na diminuição da taxa de esgotamento da matriz polimérica⁴⁹.

É conhecido que nanopartículas geralmente agregam rigidez a uma matriz polimérica. Um dos motivos desse efeito é a grande área de contato entre carga e matriz proporcionado pela carga nanoestruturada, outro é que cargas maiores deixam vazios em suas vizinhanças durante o processamento, ocasionando perda de propriedades mecânicas que podem ser observadas pela queda do modulo de armazenamento^{49,65}. A forma que a rigidez é afetada pela carga pode ser observada na Figura 4, onde partículas menores tendem a aumentar a rigidez do compósito.

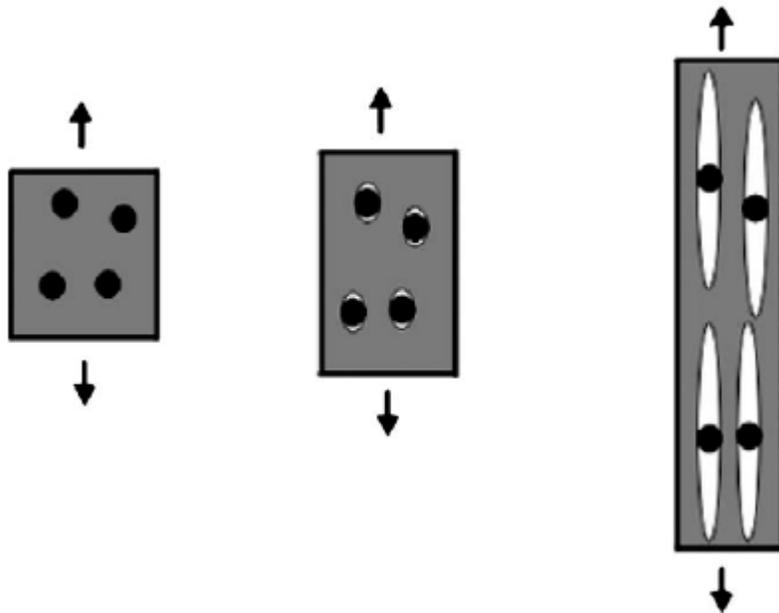


Figura 4 Efeito de cargas grandes na rigidez dos compósitos⁴⁹.

A Figura 4 mostra a formação de espaços vazios na vizinhança das cargas, no momento do estiramento de um compósito com cargas grandes, onde este efeito acarretaria na diminuição da rigidez e aumento na taxa de esgotamento desta matriz.

A forma mais comumente aplicada na avaliação das propriedades agregadas por uma carga aplicada na formação de um compósito polimérico, é por análises dinâmico-mecânicas (DMA). Análises de DMA determinam mudanças em propriedades das amostras resultantes de mudanças em cinco variáveis experimentais: temperatura, tempo,

freqüência, força, e desgaste. A deformação pode ser aplicada sinusoidalmente, em uma constante, ou sob uma taxa fixa. Para a realização de análises de DMA podem ser usadas amostras sólidas, filmes, fibras, gel, ou forma líquida viscosa. Varias propriedades podem ser medidas por DMA, entre elas estão; o módulo de armazenamento e o módulo de perda. O módulo de armazenamento ϵ' (resposta elástica) e módulo de perda ϵ'' (resposta viscosa) de compósitos são medidos em função da temperatura ou tempo enquanto o compósito é deformado sob uma carga oscilatória (estresse) a uma temperatura controlada (isotérmica ou programada) em uma atmosfera específica. O módulo de armazenamento está relacionado com a rigidez, e o módulo de perda ao amortecimento e a dissipação de energia. Compósitos vítreos, viscoelásticos, elásticos e líquidos podem ser diferenciados por DMA, e alguns detalhes da estrutura do compósito podem ser inferidos dos resultados. DMA é a mais sensível de todas as análises térmicas⁶⁶.

2.5 Agentes de compatibilização

O comportamento dos compósitos está diretamente relacionado às suas microestruturas hierárquicas. Portanto, as propriedades mecânicas dos compósitos são controladas por vários parâmetros microestruturais; como as propriedades da matriz, propriedades e distribuição das cargas, ligações interfaciais, e pelos métodos de síntese e processamento. As interfaces podem afetar a efetividade da transferência de carga do polímero para as nanocargas, por isso, a modificação da nanocarga, da matriz ou aplicação de um agente de compatibilização é necessária para promover uma melhor dispersão e aumento da adesão interfacial entre matriz e carga⁶⁷⁻⁶⁹.

Compatibilizantes são compostos que normalmente possuem duas partes com polaridades diferenciadas, assim cada parte pode interagir com diferentes polímeros ou cargas a serem compatibilizadas. Compatibilizantes podem ser divididos em:

- Reativos: que formam ligações covalentes; os mais usuais são poliolefinas modificadas com anidrido maleico, ácido esteárico, glicidil metacrilato, silano e isocianato, normalmente aplicadas para formação de compósitos com cargas ou fibras naturais^{70,71}.

- Não reativos: que não formam ligações covalentes, mas são miscíveis ou possuem algum tipo de interação com algum dos componentes do compósito. Alguns exemplos destes compatibilizantes são copolímeros de etileno-etilacrilato (EEA) e seus derivados de butilacrilato (EBA) e metilacrilato (EMA). Além de copolímeros também são conhecidos como compatibilizantes não reativos surfactantes como sais de sulfonato⁷⁰.

A preparação de nanocompositos de poliolefinas apolares como o polipropileno depende da seleção de um compatibilizante adequado, da otimização das condições de processo e da modificação orgânica da carga. É reportado na literatura que compatibilizantes de polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) apresentam alta eficiência quando aplicados em quantidades entre 0,5 e 4,0% em massa. Suas eficiências estão relacionadas ao aumento da polaridade da poliolefina, o que facilita a interação com a carga, também polar. Além disso, o menor peso molecular do compatibilizante exerce um efeito na viscosidade, diminuindo a temperatura de fusão do PP, facilitando que carga e matriz se intercalem. Já para teores maiores o PP-g-MA acarreta consideráveis perdas mecânicas do PP, exatamente por esse menor peso molecular que em grandes quantidades pode proporcionar um aumento nas características de fluido dessa matriz, levando a uma queda brusca na rigidez⁷². Polipropileno modificado com dietil maleato (PP-g-DEM) é outro compatibilizante usado com frequência para compósitos de polipropileno, ele é menos polar que o PP-g-MA e possui um momento de dipolo próximo de zero. Estas características fazem do PP-g-MA um melhor agente compatibilizante para cargas polares como a sílica⁷³. Kandola, B. K. et al, apresenta um estudo com vários agentes compatibilizantes onde demonstra a maior eficiência do PP-g-MA⁷⁴.

Compósitos com sílica são exemplos bem expressivos desta compatibilidade reduzida entre carga e matriz. Como os grupos hidroxila residem na superfície das partículas, conferindo uma polaridade considerável, a dispersão da sílica em matrizes poliméricas apolares é dificultada. Por esse motivo PP-g-MA é frequentemente utilizado como compatibilizante entre polipropileno e nanopartículas de sílica⁷⁵. Um mecanismo é proposto para esse aumento de compatibilidade, onde se supõe que o grupo anidrido

maleico pode reagir com os grupos hidroxil da superfície da sílica (Figura 5). Isto ocasionaria na destruição ou redução do tamanho dos aglomerados de carga (Figura 6).

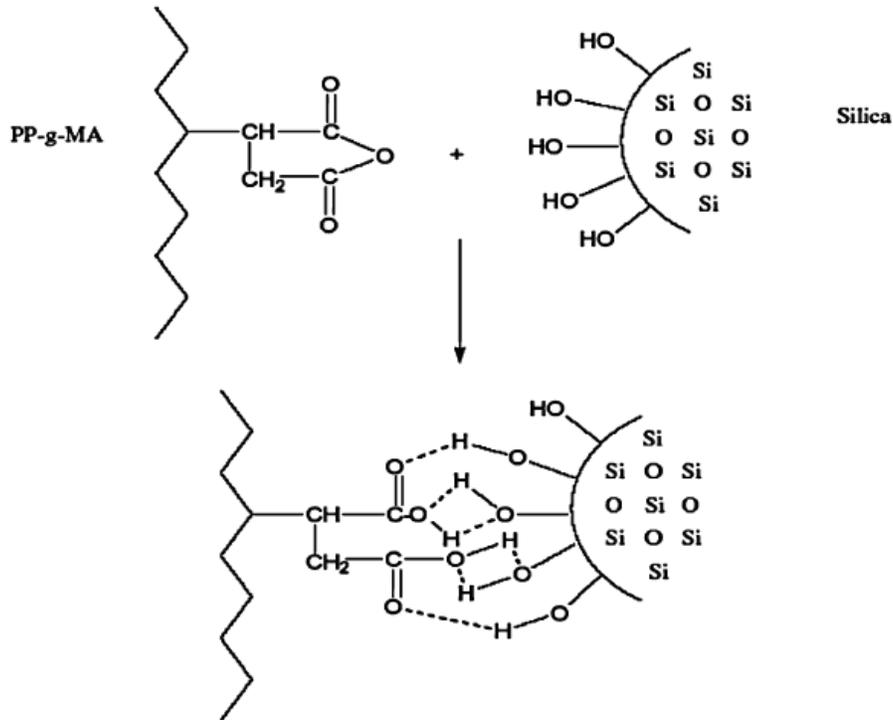


Figura 5 Interação entre o anidrido maleico do PP-g-MA e os grupos hidroxila das nanopartículas de sílica⁶.

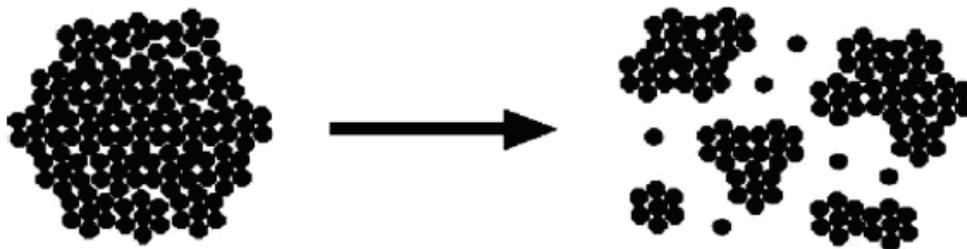


Figura 6 Quebra dos aglomerados de partículas de sílica com a adição de PP-g-MA⁶.

Além disso quando são considerados silicatos lamelares na aplicação para compósitos poliméricos o anidrido maleico pode exercer mais um mecanismo facilitador. Este tipo de silicato forma galerias orientadas que facilitam a entrada de compostos orgânicos de relativamente baixo peso molecular, ocorrendo inchamento da carga

proveniente do afastamento interlamelar da entrada destes compostos quando aplicados em excesso (Figura 7). Isto agiria como um facilitador da entrada de estruturas de maior peso molecular, como as cadeias da matriz polimérica⁶. Por isso, uma alternativa eficiente para a formação de compósitos com este tipo de silicato é a previa modificação com funcionalização de anidrido maleico (método *Grafting*).

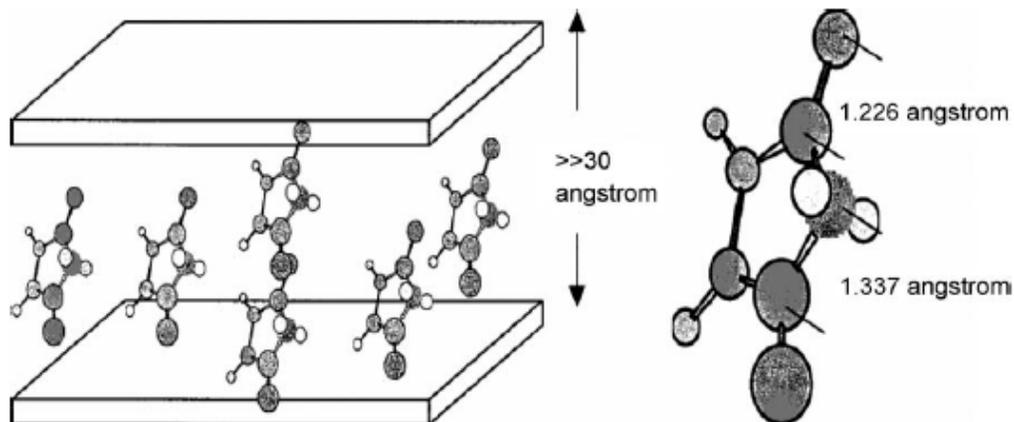


Figura 7 Afastamento interlamelar pela ação do anidrido maleico em sílicatos lamelares⁶.

2.6 Líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são compostos líquidos que apresentam estruturas cristalinas iônico-covalentes, e são amplamente conhecidos por suas características diferenciadas como; inflamabilidades e volatilidades insignificantes, altas estabilidades térmicas e químicas, amplas janelas eletroquímicas, boas condutividades térmicas, altas mobilidades iônicas, estabilidade ao ar e a misturas, entre outras⁷⁻¹². Devido a estas características e aos novos protocolos ambientais, mais rígidos quanto ao controle de todas as formas de poluentes industriais, seu maior foco inicial de estudo foi na substituição de solventes orgânicos voláteis, amplamente utilizados por muitas áreas da indústria⁷⁶.

Mais recentemente, com a ampliação do foco de estudo sobre os LIs, aprendeu-se mais sobre suas propriedades físico-químicas e a influência de seus cátions, ânions e comprimentos das cadeias dos grupos laterais ligados ao anel imidazólico, no caso de LIs

imidazolicos. Isto permitiu uma ampla manipulação destas propriedades, causando modificações na viscosidade, poder de solvatação, atividade catalítica, hidrofobicidade, ponto de fusão, entre outras^{77,78}. Esta amplitude de manipulação permitiu a aplicação de LIs em inúmeras áreas de pesquisa tecnológica. Mostrando, por exemplo, ser ideal para diversas aplicações em eletroquímica, como baterias recarregáveis, produção de materiais condutores e células solares de energia^{79,80}.

Outra área que tem demonstrado muitos resultados para a aplicação de LIs é a síntese de materiais inorgânicos, onde recentemente LIs tem mostrado potencial como *templates* ou “moldes” para estes materiais. Além disso, vários autores têm apontado que os LIs não agem apenas como *templates* mas também estabilizam as estruturas formadas, sendo eficientes solventes-*templates* e em alguns casos solventes-*templates*-reagentes⁸¹.

Os LIs são conhecidos por sua amplas janelas eletroquímicas, somando a isto a facilidade da troca de seus ânions os tornam materiais de grande interesse na obtenção de materiais condutores com potenciais controláveis. Por isso é de grande importância o conhecimento dos parâmetros de controle de suas janelas eletroquímicas e condutividades⁸².

Além disso, atualmente há um grande interesse na pesquisa de suas características físico-químicas em misturas com solventes, pois é conhecido que LIs em sua forma pura possuem estruturas supramoleculares poliméricas, formadas por ligações hidrogênio entre os cátions imidazolicos e seus respectivos ânions. Já em misturas com solventes os LIs apresentam estruturas altamente complexas e dependentes da concentração⁸³, e a elucidação destas estruturas e de suas condições de formação são de grande interesse para a aplicação em sistemas mistos, como por exemplo em processos sol-gel, onde o produto final é altamente dependente das estruturas presentes³⁹.

2.6.1 Líquidos iônicos aplicados ao processo sol-gel

Os LIs começaram a ser utilizados como *templates* em síntese de sílicas sol-gel e ciência dos materiais apenas recentemente^{84,85}. Suas propriedades e estruturas similares a de um surfactante também fazem deles candidatos ideais para atuarem no lugar dos surfactantes tradicionalmente utilizados para a produção de redes porosas periódicas^{18,85}.

Os LIs possuem a capacidade de produzir materiais com grandes áreas superficiais específicas, altas porosidades, poros com tamanhos controláveis e com estreita distribuição destes tamanhos. Estes materiais apresentam sistemas de poros interconectados tridimensionalmente (3D), e já mostram atuação como catalisadores, suportes para catalisadores, material para colunas cromatográficas, meios de imobilização, materiais hospedeiros para varias espécies em aplicações óticas e eletrônicas, e *templates* para a formação de nanoestruturas avançadas⁸⁶.

Esta capacidade de atuação dos LIs como template se deve ao regime de interação com a superfície do material formado. Baseado nas estruturas moleculares especiais de alguns destes LIs derivados do metilimidazol, foi proposto um novo mecanismo chamado “*hydrogen bond-co- π - π stack*” (Figura 8), que seria responsável pela formação do sistema de poros tridimensional quando o LI é aplicado na formação de sílicas pelo método sol-gel⁸⁷.

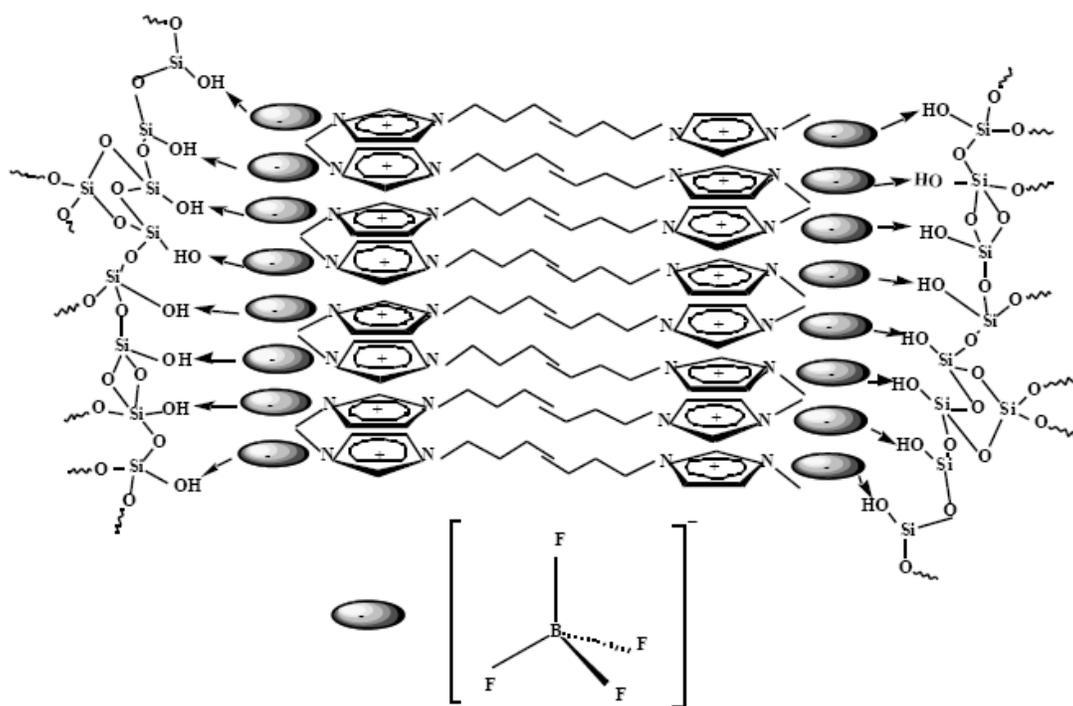


Figura 8 Ilustração esquemática do mecanismo de interação “*hydrogen bond-co- π - π stack*” proposto para a interação entre o LI [C₄Mim][BF₄] e a superfície da sílica¹⁸.

Acredita-se que durante o processo sol-gel os ânions interagem com os grupos silanois e formam ligações hidrogênio, o que poderia induzir o arranjo orientado dos ânions ao longo das paredes dos poros. Sendo assim, os cátions também tendem a ficar alinhados ao longo da sílica sol-gel, dirigidos pela força de acoplamento de Coulomb com os ânions. Acredita-se que o estado fluido facilite a relocação proposta das moléculas, que é estabilizada pelas interações adicionais entre os orbitais π dos anéis imidazolicos^{18,87}.

2.6.2 Líquidos iônicos como compatibilizantes entre sílicas e poliolefinas apolares

Apesar da vasta utilização de LIs para diversas áreas de pesquisa, a aplicação destes compostos na área de nanocompósitos poliméricos ainda é limitada. Alguns estudos relatam suas propriedades como lubrificante^{88,89} e melhorias dos potenciais de materiais poliméricos como eletrolitos⁹⁰, mas as características de LIs como compatibilizantes e dispersantes de cargas inorgânicas em matrizes poliméricas ainda são inexploradas.

Como mostrado anteriormente, a aplicação de LIs no processo sol-gel proporciona a formação de sílicas com interações diferenciadas com estes LIs. Após a formação das sílicas, os LIs permanecem presentes nos poros das mesmas. Considerando a aplicação destas sílicas na preparação de nanocompósitos poliméricos, o LI presente nos poros da sílica poderia funcionar como uma nova classe de compatibilizante (Figura 9).

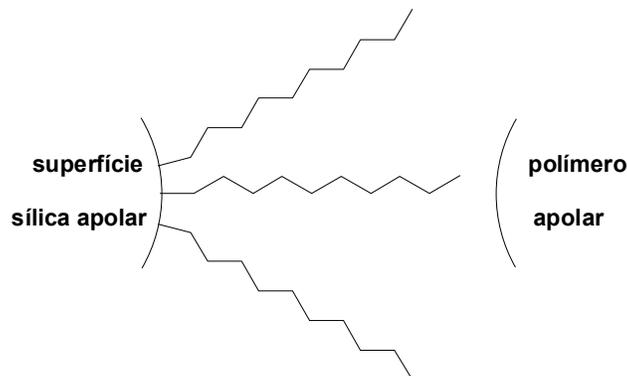


Figura 9 Efeito da sílica modificada com LI na preparação de nanocompósitos de sílica e polímeros apolares.

Assim, a parte polar do LI poderia interagir com a superfície polar da sílica e a parte apolar do grupo 1-alkil poderia interagir com a poliolefina apolar (Figura 10).

Estas interações diferenciadas poderiam resultar na obtenção de nanocompósitos poliméricos com propriedades diferenciadas e avançadas.

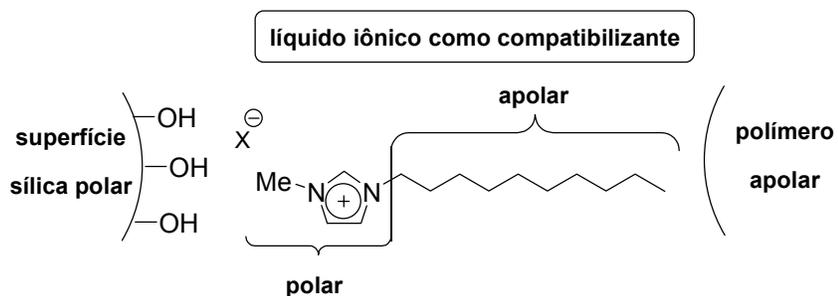


Figura 10 Nanocompósitos de sílica e polímeros apolares: Líquidos iônicos funcionalizados com grupos apolares (1-alkil) como compatibilizantes.

3. OBJETIVOS

Este projeto de pesquisa teve como objetivo principal a preparação e caracterização de novos nanocompósitos poliméricos a partir de poliolefinas apolares como polipropileno isotático, polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade com sílica, utilizando líquidos iônicos como compatibilizantes.

Os objetivos secundários foram: a caracterização eletroquímica dos LIs utilizados; além da preparação e caracterização de sílicas do tipo xerogel, obtidas através do método sol-gel na presença de LIs imidazólicos, para a obtenção e caracterização de novas nanocargas aplicáveis à formação de nanocompósitos poliméricos.

O foco para todos os objetivos foi realizar um estudo exploratório destas aplicações e de suas viabilidades para a formação de materiais avançados.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os solventes acetona e etanol foram comprados de VETEC Química Fina LTDA e utilizados sem previa purificação. Tetraetoxisilano foi adquirido de Sigma-Aldrich e utilizado sem nenhum tratamento prévio. Uma solução de HF 0,1M foi adquirida de SYNTH e diluída a $2,2 \times 10^{-3} \text{M}$ com água deionizada. Água deionizada foi produzida por Easy pure LF. Os polímeros; polipropileno de alta isotaticidade, polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade foram adquiridos de BRASKEM.

Os LIs imidazólicos já estavam disponíveis no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catalise e foram previamente preparados a partir de método simples e prático (Figura 11), segundo a literatura^{91,92}.

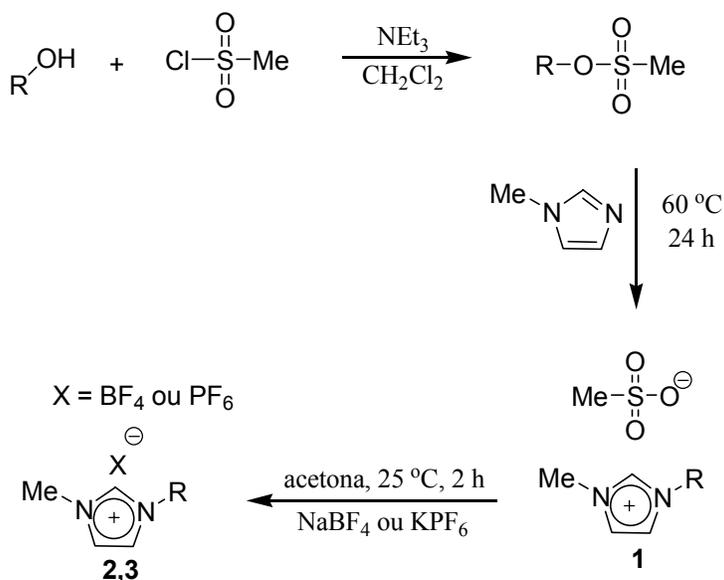


Figura 11 Rota sintética dos LIs imidazólicos.

4.2 Métodos

4.2.1 Voltametria cíclica

As propriedades eletroquímicas de um eletrodo policristalino de platina em LIs foram determinadas a 25 °C por voltametria cíclica usando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30. Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro “caseira”, equipada com um eletrodo de trabalho, um contraeletrodo e um eletrodo de quasireferência, todos de platina e com área superficial de 0,9 cm². Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados sob condições estáticas e incluíram dois ciclos consecutivos registrados a 0,1 V/s. Todos os experimentos partiram de um potencial catódico inicial.

4.2.2 Condutividades elétricas

As condutividades elétricas (k_{25}) dos LIs foram medidas usando um condutivímetro Digimed DM-31 equipado com uma célula de condutividade DMC 010M. As condutividades foram medidas a temperatura ambiente, imediatamente após a introdução da célula de condutividade nos LIs e automaticamente padronizados a 25 °C.

4.2.3 Síntese de sílicas do tipo xerogel

TEOS (10 mL) foi aquecido a 60 °C em um copo de becker. Em seguida uma solução de LI (quantidades especificadas nas Tabelas III, IV e V) em EtOH (5 mL) foi adicionado sob agitação, seguida pelo catalisador ácido (0,5 mL de HF (M especificado nas Tabelas III, IV e V) diluído em 2 mL de água deionizada). O becker foi coberto com um vidro de relógio e a mistura reacional foi agitada com agitador magnético por 10 minutos a 60 °C. Após o término dos 10 minutos foi cessada a agitação e a mistura reacional foi deixada a 60 °C sem agitação até a formação e secagem da sílica (entre 24 e 48 horas). Nesta etapa foram obtidas imagens fotográficas das sílicas formadas com o intuito de observar as diferenças visuais da morfologia. Em seguida as sílicas foram

maceradas, secas sob vácuo a 80 °C e estocadas em frasco dessecador. As sílicas foram separadas em duas alíquotas diferentes: (1) O produto reacional foi simplesmente seco em bomba de vácuo sob um aquecimento de 80 °C por 5 h. Ao término desta etapa foram realizadas análises termogravimétricas (TGA), microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e difração de raios-X (XRD). (2) A sílica foi submetida a uma extração Soxhlet com acetona por 24 h para remover o líquido iônico presente em sua superfície, o qual é recuperado após remoção da acetona. Os xerogeis extraídos foram secos sob vácuo por 5 h a 80 °C e caracterizados por TGA, XRD, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia de força atômica (MFA) e MEV.

4.2.4 Formação de nanocompósitos poliméricos

As misturas foram realizadas em uma câmara de misturas Haake Rheomix 600, a uma rotação de 60 rpm. Inicialmente a câmara de misturas foi pré-aquecida a uma temperatura de 180 °C (para PPI e PEBD) ou 190 °C (para PEAD). Foram pesados 45 g do polímero e colocados na câmara de mistura para prévio derretimento por 5 minutos, a seguir pesou-se 1,5 g ou 0,75 g de sílica descontando a massa de LI (determinada por TGA) retido na mesma (para misturas com 3% ou 1,5% de sílica (valor teórico), respectivamente). Decorridos os 5 minutos de pré-derretimento do polímero, adicionou-se a sílica ao polímero derretido na câmara de misturas e deixou-se homogeneizando por mais 5 minutos. Ao término do tempo de mistura, o compósito formado foi retirado da câmara de misturas e armazenado para posteriores análises. As análises de calorimetria diferencial por varredura (DSC) e TGA foram feitas com cortes diretos no material obtido após a mistura.

Os compósitos obtidos foram prensados para a obtenção de filmes que foram utilizados para as análises de XRD e análises dinâmico-mecânicas (DMA); também foram prensados na presença de molde para a formação de tabletes para posteriores cortes que foram utilizados para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

4.2.5 Caracterização

4.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

As sílicas do tipo xerogel foram depositadas em uma fita de dupla face, em um amostrador e recobertas por uma fina camada de ouro. A seguir foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um JEOL JSM 5800 com voltagem de aceleração de 20 kV.

4.2.5.2 Microscopia de força atômica

As imagens de microscopia de força atômica (MFA) das sílicas do tipo xerogel foram obtidas usando um microscópio de força atômica da Digital Instruments Co., Nanoscope IIIa[®]. As medidas foram feitas na técnica de modo de contato com sondas de nitrato de silício. Software WS M 4.0 da Nanotec Electronic S.L. foi usado para o tratamento das imagens. As amostras foram comprimidas na forma de tabletes e fragmentos de aproximadamente 16 mm² para a aplicação na análise.

4.2.5.3 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA) das sílicas do tipo xerogel e dos compósitos obtidos foram feitas em um analisador termogravimétrico TA Instruments Q50. O aparelho de TGA foi calibrado usando níquel. Amostras das sílicas com massas entre 8 e 12 mg foram colocadas na panela de platina e aquecidas a uma taxa de 20 °C/min de 30 a 800 °C sob um fluxo de nitrogênio.

4.2.5.4 Análises de adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção das sílicas xerogel, previamente aquecidas para retirada de gases (120 °C por 2 horas), foram determinadas na temperatura de ebulição do nitrogênio, usando um aparato volumétrico caseiro, conectado a um sistema

de linhas de vácuo turbo molecular Edwards. As medidas de pressão foram feitas empregando um barômetro de Hg capilar e um indicador Pirani. A área superficial específica e a distribuição dos tamanhos de poros foram determinadas usando os métodos BET (Braunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barrett, Joyner e Halenda), respectivamente.

4.2.5.5 Análises de difração de raios-X

As estruturas de fase das sílicas xerogel e dos compósitos foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD). As sílicas, após submissão à extração do LI e secagem sob vácuo (nas condições já descritas anteriormente), foram maceradas em forma de pó e colocadas no amostrador. Dos compósitos, foram feitos filmes obtidos por prensagem a uma temperatura de 190°C por 2 minutos, usando 0,7kgf de pressão. Os experimentos de XRD foram realizados em um difratômetro SIEMENS D500 equipado com cristal de grafite curvado usando radiação de Cu-K- α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Os dados de difração foram coletados a temperatura ambiente em uma geometria Bragg-Brentano θ - 2θ usando um cristal de grafite curvado como monocromador. O equipamento foi operado a 40 kV e 17.5 mA com um alcance de varredura entre 1° e 45°. Os difratogramas foram obtidos com um intervalo constante, $\Delta 2\theta = 0.05$.

4.2.5.6 Análises calorimétricas diferenciais de varredura

As análises calorimétricas diferenciais de varredura (DSC) dos compósitos foram feitas em um equipamento 2100 Thermal Analyst Instruments, onde os experimentos de aquecimento e resfriamento linear foram realizados de 0 a 200 °C e de 200 a 0 °C respectivamente, com uma rampa de 10°C/min sob um fluxo constante de nitrogênio. As temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c), foram obtidas a partir do segundo ciclo.

4.2.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de MET foram realizadas a partir de cortes ultrafinos de 50nm de espessura (obtidos por crioultramicrotomia com uma faca de diamante aquecida a 80°C) das amostras comprimidas em uma forma de 10mm de espessura, sob as mesmas condições de temperatura e pressão das amostras obtidas para análises de XRD. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-120 EXII, operando a uma voltagem de aceleração de 80 kV. As amostras cortadas foram colocadas em amostradores de cobre de 300 mesh.

4.2.5.8 Análises dinâmico-mecânicas

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um equipamento TA instruments Q 800, onde o modulo de armazenamento foi estudado pelo aquecimento (-30 °C a 130 °C com uma taxa de 3 °C/min) de filmes dos compósitos obtidos por compressão (mesmo procedimento das amostras de XRD).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

5.1.1 Líquidos iônicos utilizados

Todos os LIs imidazolicos utilizados nesta pesquisa são derivados do metilimidazol e estão representados na Figura 12. Esta serie de LIs possibilita o estudo do efeito de vários parâmetros; entre eles, a variação da funcionalidade (alquila ou éter), tamanho da cadeia ligada ao anel imidazólico (C_{10} vs. C_4 e C_7O_3 vs. C_3O_1) e a variação do ânion ($H_3CSO_3^-$, BF_4^- , PF_6^-).

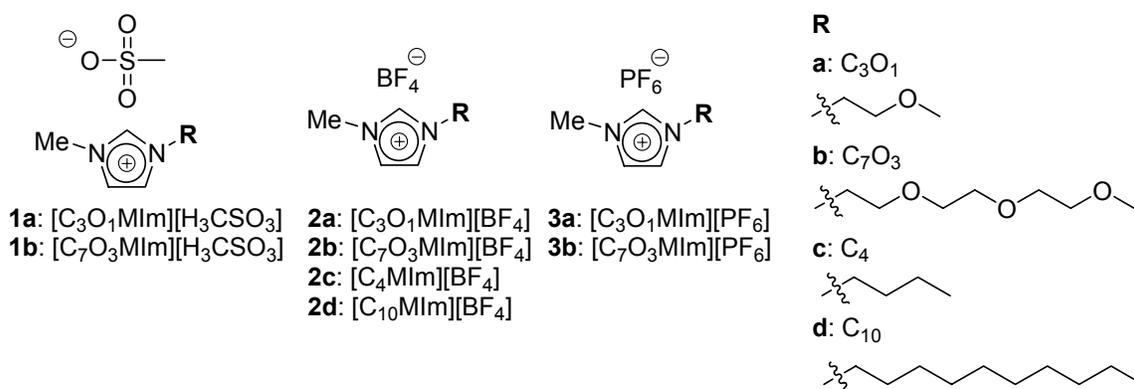


Figura 12 LIs imidazolicos utilizados nesta pesquisa ($H_3CSO_3^-$ = metanosulfonato, BF_4^- = tetrafluoroborato e PF_6^- = hexafluorofosfato).

5.1.2 Propriedades eletroquímicas

5.1.2.1 Análise da janela eletroquímica

O objetivo dos experimentos aqui apresentados foi determinar as janelas eletroquímicas de um eletrodo de platina em LIs imidazolicos funcionalizados (Figura 12). Um eletrodo de platina com uma área superficial relativamente grande foi utilizado ($0,9 \text{ cm}^2$) para aumentar a sensibilidade dos experimentos de voltametria cíclica. Isto

deveria permitir uma observação acurada dos processos eletroquímicos catódicos e anódicos na superfície do eletrodo de platina, o que é de decisiva importância para uma exata determinação das janelas eletroquímicas.

A estratégia adotada para estes experimentos de voltametria cíclica foi começar o voltamograma de diferentes valores de potencial negativo. Como a razão principal destes experimentos foi achar a janela eletroquímica onde não ocorria nenhum processo de transferência de carga, o valor anódico do intervalo de potencial foi propositadamente mudado. Exemplos representativos são apresentados na Figura 13, mostrando as curvas de corrente x potencial do eletrodo de platina nos LIs com ânion metanosulfonato **1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] e **1a** [C₃O₁MIm][H₃CSO₃]. Um comportamento eletroquímico similar foi observado para o eletrodo em ambos os LIs. Correntes catódicas iniciais foram observadas mesmo a -0,5 V e os valores de corrente dependiam do potencial catódico inicialmente aplicado ao eletrodo. Estas correntes foram melhor relacionadas à pré-adsorção de espécies na superfície do eletrodo devido à interação entre o eletrodo e o LI. Notavelmente, estes valores decresceram na segunda varredura de potencial consecutivo, o que sugere que este processo estava associado com a redução eletroquímica das espécies adsorvidas formadas na superfície do eletrodo. Estes processos de transferência de carga também foram relacionados à redução eletroquímica do anel imidazólico formando o carbeno correspondente^{93,94}. A quantidade destas espécies adsorvidas aumentou em maiores potenciais catódicos. Uma possível explicação para o decréscimo dos valores de corrente observados na segunda varredura de potencial poderia ser uma reorientação do cátion imidazólico na superfície do eletrodo de platina⁹⁵. Outra possível explicação pode ser relacionada à quantidade de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, o que poderia ser coerente ao decréscimo dos valores de corrente, porque o tempo em que o eletrodo de trabalho permaneceu polarizado no potencial inicial foi significativamente reduzido no segundo ciclo.

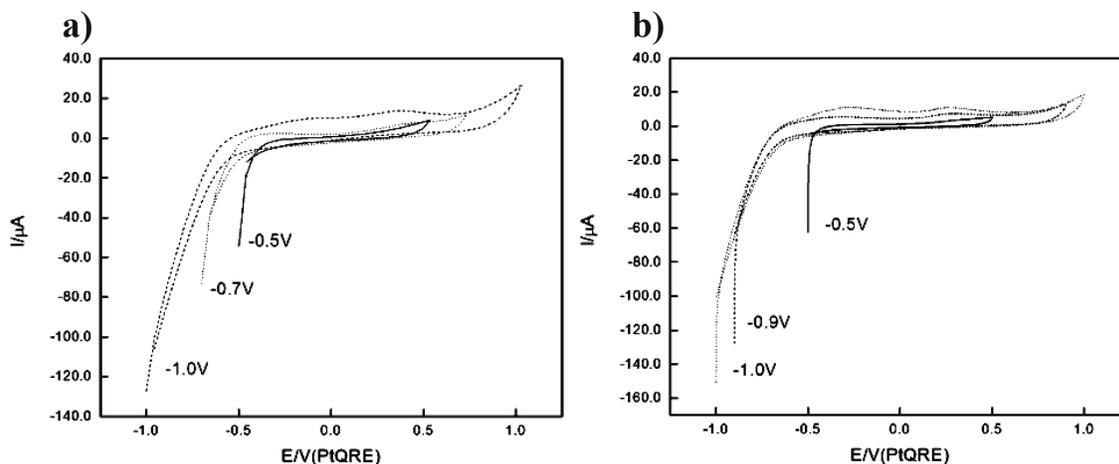


Figura 13 Efeito do intervalo potencial nas curvas corrente x potencial do eletrodo de platina em LIs com ânion metanosulfonato desaerados, **1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] (a) e **1a** [C₃O₁MIm][H₃CSO₃] (b), registrados a 0,1 V/s sob condições estáticas; primeira varredura potencial.

Pequenos valores de corrente foram observados a 0,5 V durante a varredura de potencial anódico, e valores de corrente aumentadas foram observadas em maiores potenciais anódicos finais. Dois eventos anódicos diferentes foram observados durante a varredura de potencial anódico quando um intervalo de potencial aumentado foi aplicado ao eletrodo. Aparentemente, o cátion imidazólico influenciou as propriedades eletroquímicas do eletrodo nestes meios como estes dois eventos apareceram em potenciais diferentes para **1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] (-0,09 e 0,35 V) e para **1a** [C₃O₁MIm][H₃CSO₃] (-0,29 e 0,26 V) caso um intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V fosse aplicado. Os processos de transferência de carga associados a estes eventos poderiam estar relacionados à oxidação das espécies formadas no potencial inicial. Entretanto, um aumento significativo do primeiro evento, -0,09 V para **1b** e -0,29 V para **1a**, foi observado durante a segunda varredura de potencial consecutiva. A presença de novas espécies, formadas no intervalo de potencial anódico, poderia ser responsável por este efeito. Em suma, os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 13 demonstraram a importância da aplicação de diferentes intervalos de potencial para a determinação exata das janelas eletroquímicas.

5.1.2.1.1 Efeito do grupo funcional ligado ao cátion imidazólico

Os voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina em LIs com ânion tetrafluoroborato **2b** [C₇O₃MIm][BF₄], **2d** [C₁₀MIm][BF₄], e **2c** [C₄MIm][BF₄] registrados com um intervalo de potencial de -1.0 a 1.0 V são apresentados na Figura 14. Estes dados mostram que as funcionalizações 1-álquil éter e 1-álquil do cátion imidazólio exercem um efeito considerável nas propriedades eletroquímicas dos LIs. A menor janela eletroquímica foi observada (1,23 V) para o LI **2b**, considerando o intervalo potencial sem processo de transferência de carga. Significativa transferência irreversível de carga foi observada abaixo de -0,50 V e acima de 0,73 V. A comparação entre os voltamogramas cíclicos de **2b** e **2d** nos permite estudar a diferença entre as funcionalizações 1-álquil éter e 1-álquil. A função 1-álquil éter de **2b** é responsável pelo processo de transferência de carga observado entre -1,0 e 1,0 V, já que o LI **2d** não apresentou o mesmo efeito. Uma redução do tamanho da cadeia 1-álquil de 1-decil para 1-butil resultou em uma menor janela eletroquímica para o LI **2c**. A janela eletroquímica de **2c** esta de acordo com dados previamente apresentados⁹⁵.

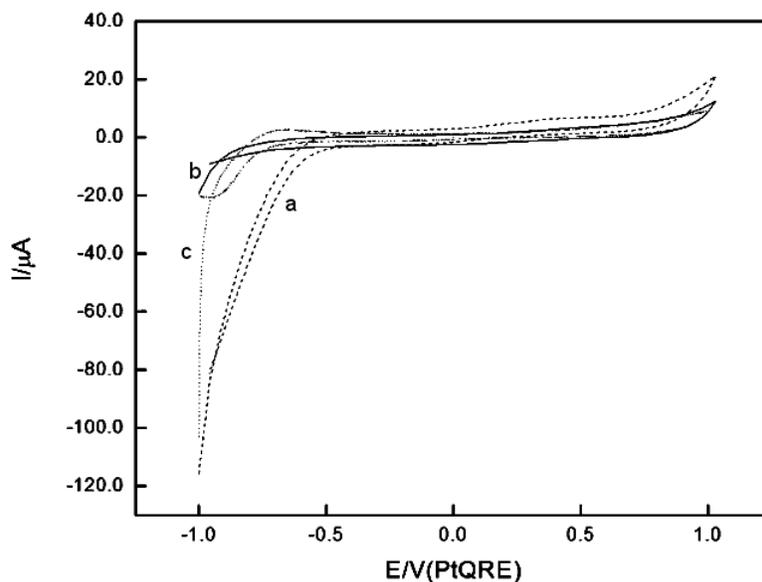


Figura 14 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em LIs com ânion tetrafluoroborato desaerados, **2b** [C₇O₃MIm][BF₄] (a), **2d** [C₁₀MIm][BF₄] (b) e **2c** [C₄MIm][BF₄] (c), registrados a 0,1 V/s sob condições estáticas.

O LI **2c** mostrou um processo de transferência de carga quase reversível no intervalo de potencial catiônico, efeito este que não havia sido previamente observado. A influência dos cátions C_3O_1Mim e C_7O_3Mim dos LIs com ânion metanosulfonato **1a** e **1b** e com ânion hexafluorofosfato **3a** e **3b** no comportamento eletroquímico do eletrodo de platina também foi estudado (Figura 15). Uma tendência similar foi observada para os LIs com ânion metanosulfonato e hexafluorofosfato. Processos de transferência de carga ocorreram em potenciais mais baixos com o cátion C_3O_1Mim . O mesmo comportamento foi observado na Figura 14 para os LIs funcionalizados com 1-álquil e ânion tetrafluoroborato **2d** e **2c**. Aparentemente, uma maior cadeia 1-álquil ou 1-álquil éter acarretam um aumento nas janelas eletroquímicas.

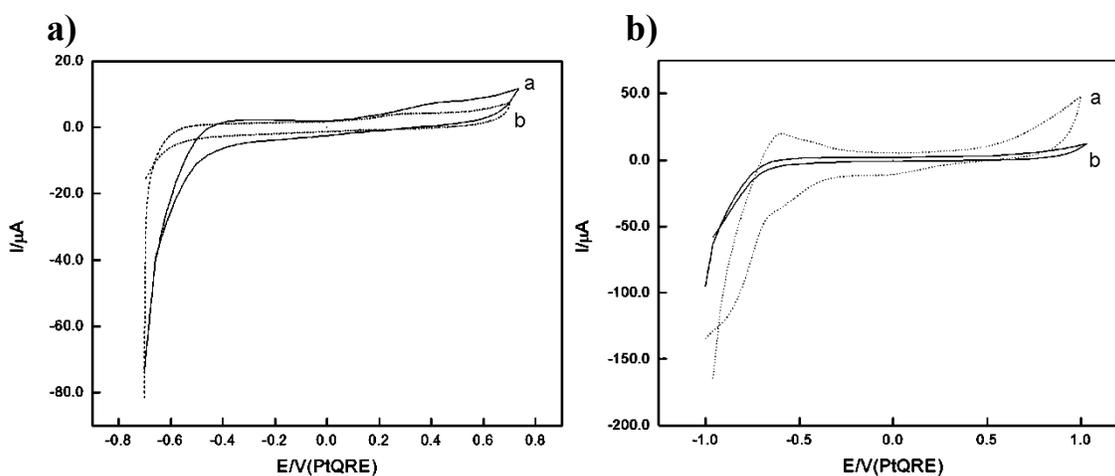


Figura 15 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em LIs desaerados, com ânion metanosulfonato **1a** $[C_3O_1Mim][H_3CSO_3]$ (a) e **1b** $[C_7O_3Mim][H_3CSO_3]$ (b) [a], e LIs com o ânion hexafluorofosfato **3a** $[C_3O_1Mim][PF_6]$ (a) e **3b** $[C_7O_3Mim][PF_6]$ (b) [b], registrados a 0,1 V/s sob condições estáticas.

5.1.2.1.2 Efeito do ânion

Os voltamogramas cíclicos dos LIs com ânion metanosulfonato **1a** e **1b**, e hexafluorofosfato **3a** e **3b**, apresentados na Figura 15, também permitem uma melhor compreensão do efeito do contra-íon e sua interação com o grupo funcional do cátion imidazólico, especialmente quando se leva em conta que os cátions C_3O_1Mim ou

C_7O_3Mim foram as únicas espécies adsorvidas na superfície do eletrodo no potencial inicial negativo. Em contraste com o cátion C_7O_3Mim , o contra-íon hexafluorofosfato induziu mudanças consideráveis na curva corrente vs potencial associada com o processo de transferência de carga que ocorreu durante a oxidação e a redução das espécies C_3O_1Mim adsorvidas. Este efeito observado com o cátion C_3O_1Mim foi provavelmente mais predominante devido à menor distância entre as espécies adsorvidas e o contra-íon em solução⁹⁶. Esta hipótese foi fortalecida pelas ligações hidrogênio entre o ânion PF_6^- e o anel imidazólico para o LI 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato, como observado anteriormente^{97,98}. A ausência de um contra-íon forte com o cátion C_7O_3Mim sugere que o grupo funcional mais longo interage com o ânion, que aumenta a distância entre o anel imidazólico adsorvido e o ânion. Esta suposição está de acordo com um relato anterior que o processo de adsorção envolve a coordenação do anel imidazólico e que o grupo funcional é destorcido para longe da superfície do eletrodo⁹⁹.

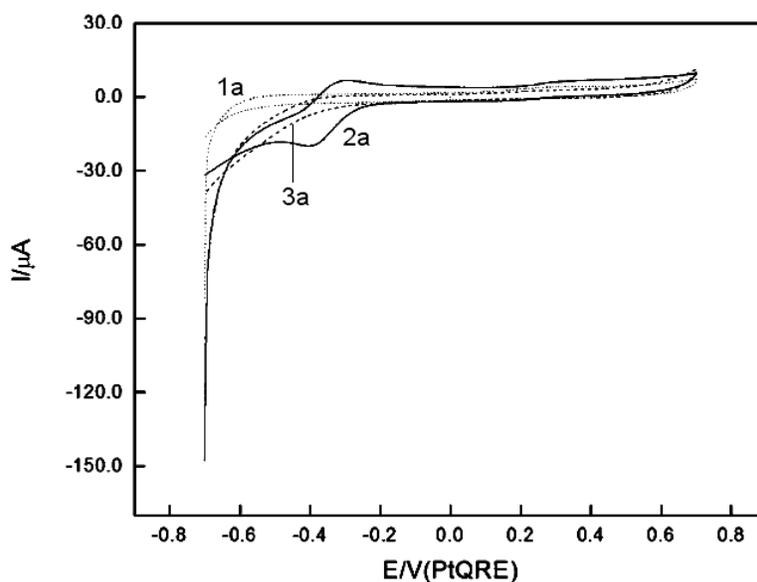


Figura 16 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina nos LIs desaerados, **1a** $[C_3O_1Mim][H_3CSO_3]$, **2a** $[C_3O_1Mim][BF_4]$, e **3a** $[C_3O_1Mim][PF_6]$, registrado a 0,1 V/s sob condições estáticas.

A Figura 16 mostra os voltamogramas cíclicos dos três LIs com o cátion C_3O_1Mim , **1a** $[C_3O_1Mim][H_3CSO_3]$, **2a** $[C_3O_1Mim][BF_4]$, e **3a** $[C_3O_1Mim][PF_6]$,

registradas em um intervalo de potencial de -0,7 V a 0,7 V. A comparação do comportamento eletroquímico do eletrodo de platina nestes LIs mostraram uma diferença notável para **2a**. Esta diferença poderia ser devido à influência da camada de ânion adsorvida na superfície do eletrodo, que poderia afetar as reações eletroquímicas envolvidas⁹⁶. Este evento eletroquímico foi mais pronunciado quando o LI foi estudado em um maior intervalo potencial de -1,0 a 1,0 V (Figura 17a). Processos quasireversíveis de transferência de carga foram observados apenas com os LIs com ânion tetrafluoroborato **2a** e **2c** (Figura 17). Estes processos puderam ser observados pela comparação entre o processo anódico durante a varredura potencial anódica ($E_a = -0,32$ V para **2a** e $-0,67$ V para **2c**) e o processo catódico durante a varredura potencial catódica ($E_c = -0,41$ V para **2a** e $-0,96$ V para **2c**). Estes processos quasireversíveis de transferência de carga permaneceram durante a segunda varredura potencial consecutiva, que sugeriu que as mesmas espécies, presentes no volume, foram responsáveis por este comportamento eletroquímico.

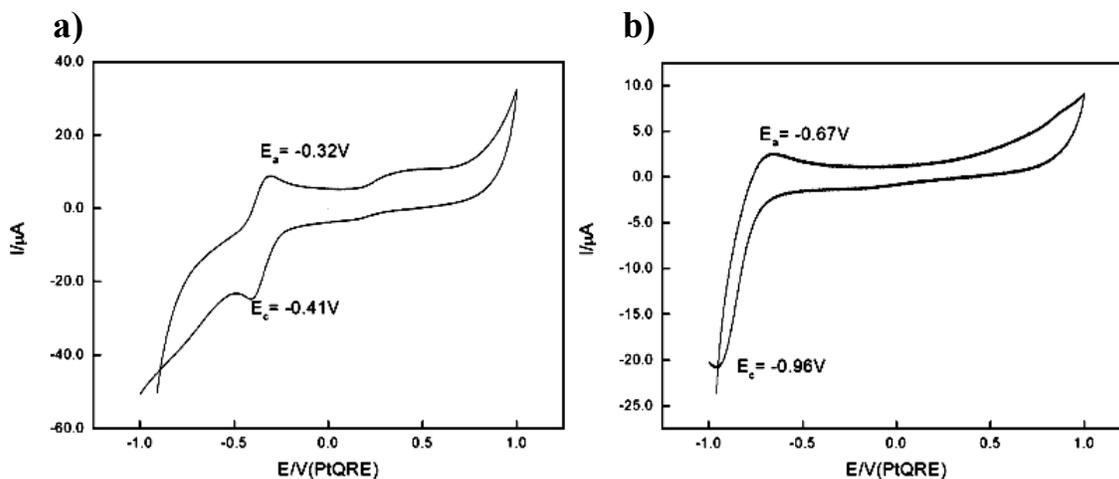


Figura 17 Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em LIs desaerados, **2a** $[\text{C}_3\text{O}_1\text{Mim}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$ (a) e **2c** $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{BF}_4]$ (b), registrado a 0,1 V/s sob condições estáticas.

5.1.2.1.3 Janelas eletroquímicas dos LIs

A janela eletroquímica, o intervalo de potencial onde não ocorre nenhum processo de transferência de carga, é o parâmetro mais importante para consideração de possíveis aplicações eletroquímicas de LIs (Tabela I). Valores de corrente acima de 10 μA foram considerados como associadas com processos de transferência de carga significativos. Este baixo valor de corrente foi escolhido para obter janelas eletroquímicas confiáveis, já que qualquer reação eletroquímica dos LIs poderia interferir em suas aplicações. Entretanto, deve ser mantido em mente que esta escolha resultou em janelas eletroquímicas consideravelmente reduzidas. Como foi observado nas seções anteriores, os processos eletroquímicos dos LIs imidazolicos funcionalizados foram influenciados por ambos o cátion imidazólico e seu contra-íon. Em geral, a presença de uma funcionalidade 1-alkil éter ou 1-alkil mais longa resultou em janelas eletroquímicas maiores (Tabela I). Em contraste aos LIs funcionalizados com 1-alkil **2d** e **2c**, janelas eletroquímicas menores foram observadas para os LIs funcionalizados com 1-alkil éter **2b** e **2a** (Tabela I). Especialmente os limites potenciais catódicos de **2b** e **2a** foram fortemente reduzidos. Em geral, a região potencial catódica foi mais sensível frente às modificações nas estruturas dos LIs.

Tabela I Janelas eletroquímicas de um eletrodo de platina em LIs sob condições estáticas.

Nº	Líquido iônico	Cátion	Ânion	Janela eletroquímica a 25 °C		
				Anódico (V)	Catódico (V)	Total
1	1a	C ₃ O ₁ MIm	H ₃ CSO ₃	0,64	-0,48	1,12
2	1b	C ₇ O ₃ Mim	H ₃ CSO ₃	0,70	-0,56	1,26
3	2a	C ₃ O ₁ MIm	BF ₄	0,80	-0,21	1,01
4	2b	C ₇ O ₃ Mim	BF ₄	0,73	-0,50	1,23
5	2c	C ₄ MIm	BF ₄	1,0	-0,66	1,66
6	2d	C ₁₀ Mim	BF ₄	1,0	-1,0	2,00
7	3a	C ₃ O ₁ MIm	PF ₆	0,37	-0,31	0,68
8	3b	C ₇ O ₃ Mim	PF ₆	1,0	-0,57	1,57

Uma tendência para o efeito do ânion na janela eletroquímica não foi observada; entretanto, o ânion hexafluorofosfato exerceu uma influência muito maior em comparação aos ânions metanosulfonato e tetrafluoroborato. A janela eletroquímica mais limitada foi observada para o LI **3a**, principalmente pelo efeito negativo do ânion

hexafluorofosfato. O LI **2c** [C₄MIm][BF₄] é hoje em dia um padrão para aplicações eletroquímicas^{100,101}, isto devido a sua grande janela eletroquímica conhecida¹⁰². A partir disso, salienta-se o LI **2d** [C₁₀Mim][BF₄] que apresentou uma janela eletroquímica ainda maior (Tabela I). Além disso, uma janela eletroquímica similar foi observada para o LI funcionalizado com 1-alkil éter **3b** [C₇O₃Mim][PF₆].

5.1.2.2 Condutividades elétricas

Outro parâmetro eletroquímico importante que foi determinado para os LIs foram suas condutividades elétricas. A Tabela II apresenta as condutividades elétricas (k_{25}) para todos os LIs, que são diretamente relacionadas ao grupo ligado ao anel imidazólico. Em todos os casos, independentemente de uma funcionalização 1-alkil éter ou 1-alkil, uma maior condutividade foi medida para LIs funcionalizados com cadeias mais curtas C₃O₁ e C₄. A presença do ânion tetrafluoroborato no LI **2b** [C₇O₃Mim][BF₄] e **2a** [C₃O₁Mim][BF₄] resultou em condutividades elétricas fortemente aumentadas em comparação com seus compostos equivalentes com os ânions metanosulfonato e hexafluorofosfato. Uma comparação entre os cátions C₇O₃Mim e C₁₀Mim dos LIs com ânion tetrafluoroborato **2b** e **2d** mostraram uma drástica redução da condutividade para **2d**, o qual mostrou a menor condutividade. Em contraponto, a substituição da funcionalidade C₃O₁ pela C₄ resultou em uma maior condutividade. Em geral, diferenças nas propriedades eletroquímicas dos LIs poderiam também ser originadas por seu comportamento como estruturas quasimoleculares ou como espécies iônicas em uma extensa rede de ligações hidrogênio^{97,98}.

Tabela II Condutividades elétricas dos LIs a 25 °C.

Nº	Líquido iônico	Cátion	Ânion	k_{25} (μS/cm)
1	1a	C ₃ O ₁ MIm	H ₃ CSO ₃	477
2	1b	C ₇ O ₃ Mim	H ₃ CSO ₃	356
3	2a	C ₃ O ₁ MIm	BF ₄	950
4	2b	C ₇ O ₃ Mim	BF ₄	874
5	2c	C ₄ MIm	BF ₄	1235 ^a
6	2d	C ₁₀ Mim	BF ₄	337
7	3a	C ₃ O ₁ MIm	PF ₆	451
8	3b	C ₇ O ₃ Mim	PF ₆	407

^aUm valor de 1,728 foi apresentado anteriormente para **2c**, preparado a partir de cloreto de 1- butil-3-metilimidazol^{97,98}.

5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS DO TIPO XEROGEL

Como os principais objetivos eram; dispersar o LI na sílica de forma homogênea e estudar o efeito do mesmo na morfologia da sílica formada; utilizou-se um único método para todas as amostras, de fácil realização, em condições brandas de temperatura e acidez, e secagem em sistema aberto sob pressão atmosférica; características para a formação de uma sílica do tipo xerogel¹⁰³.

As sílicas sintetizadas nesta pesquisa foram todas preparadas pelo método sol-gel por mecanismo de catálise ácida e nucleofílica (Figura 18), utilizando o ácido fluorídrico (HF) como catalisador de hidrólise e condensação do tetraetoxisilano (TEOS); onde o H^+ realiza o mecanismo de catálise ácida e o F^- o mecanismo de catálise nucleofílica. A utilização do HF como catalisador permite a utilização de uma menor concentração do meio ácido quando comparado a outros ácidos como o ácido clorídrico (HCl), sem um grande acréscimo nos tempos de hidrólise e condensação¹⁰⁴.

A metodologia foi desenvolvida a partir de procedimento encontrado na literatura¹⁰¹. As sínteses foram realizadas conforme Figura 19 com os LIs de 1-3, demonstrados na Figura 12. Foram variadas as quantidades de LI e a concentração do ácido fluorídrico (HF) para avaliar o efeito na formação das sílicas (Tabelas III, IV e V).

A figura 18 mostra os mecanismos de hidrólise e condensação do TEOS por catálise ácida, bem como a contribuição do fluoreto na hidrólise do organosilano. É citado na literatura que entre os motivos desta maior eficiência do HF na obtenção de sílicas pelo processo sol-gel podem ser destacados; o seu tamanho, por ser pequeno consegue fazer um ataque nucleofílico sem sofrer muitos efeitos do impedimento estérico; e sua eletronegatividade, pois quando ligado ao silício atrai os elétrons para si, por efeito indutivo, enfraquecendo as ligações dos ligantes alcoxidos e facilitando a ligação entre os grupamentos silanos¹⁰⁴.

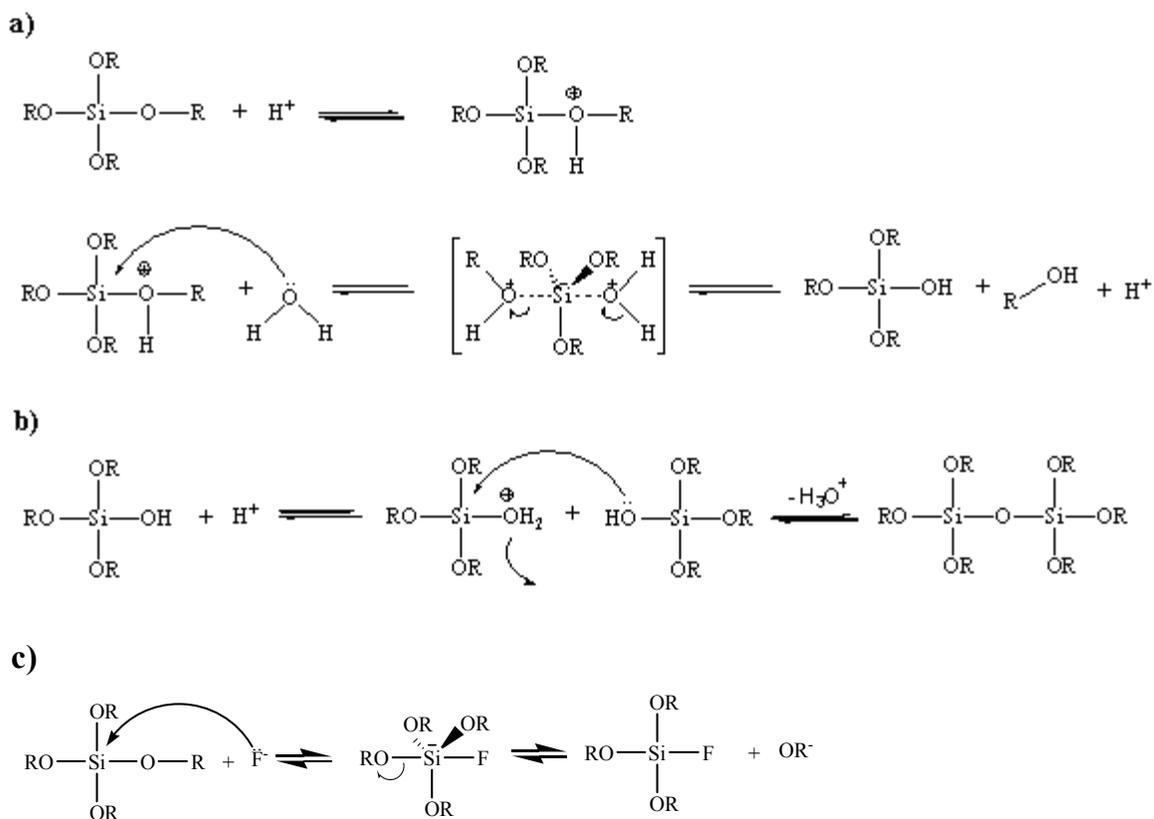


Figura 18 Mecanismo de formação da sílica a partir de organosilanos como o TEOS (R = -CH₂CH₃), seguindo as etapas de hidrólise (a) e condensação (b) facilitados por catálise ácida, além do ataque nucleofílico do fluoreto (c).

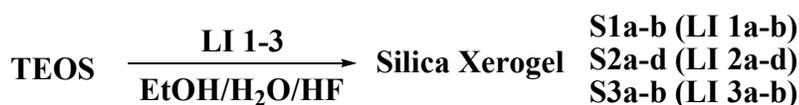
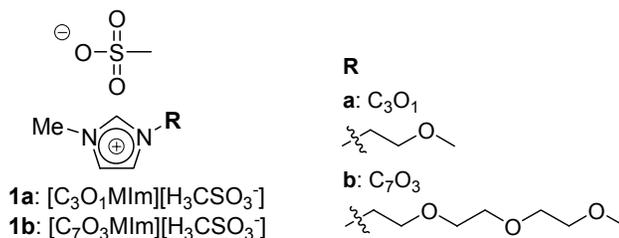


Figura 19 Reação genérica para a obtenção de sílicas do tipo xerogel com líquidos iônicos.

A Tabela III mostra as diferentes sílicas formadas na presença dos LIs com ânion metanosulfonato (**1a** e **1b**). Os rendimentos das reações foram muito aproximados (4,4g para **S1a** e 4,7g para **S1b**). Ambos apresentaram um produto denso e translúcido com aspecto muito semelhante entre si. Todas as condições aplicadas foram idênticas para as duas reações. A diferença entre seus tempos de formação foi imperceptível, onde ambas obtiveram um tempo de gelificação de aproximadamente 24h e mais 24h para maturação.

Tabela III Série de reações sol-gel realizadas na presença de LIs com o ânion metanosulfonato.



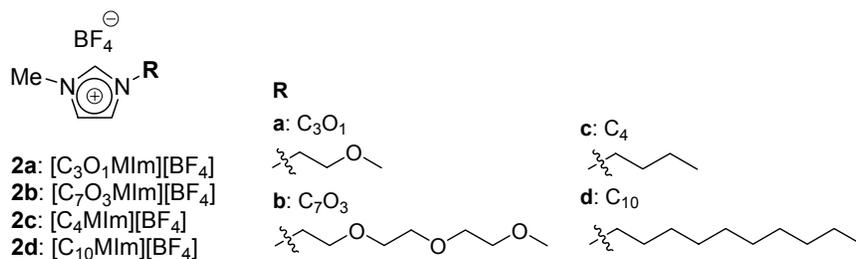
Nº	Sílica	LI (mL) ^a	HF (M)	Antes		Após extração		
				Extração		S_{BET} (m^2g^{-1}) ^c	V_p (cm^3g^{-1}) ^d	d_{pa} (nm) ^e
				% LI ^b	% LI ^b			
1	S1a	1a (1.0)	$2,2 \times 10^{-3}$	27	23	33	0,02	650
2	S1b	1b (1.0)	$2,2 \times 10^{-3}$	36	22	37	0,02	n.d. ^f

^a Líquido iônico. ^b Valor estimado por análise TGA. ^c S_{BET} = Área superficial específica determinada pelo método BET. ^d V_p = Volume de poro determinado pelo método BJH. ^e d_{pa} = Diâmetro de partícula determinado por análise de MFA. ^f Não determinado.

A Tabela IV mostra as diferentes sílicas formadas na presença de LIs com o ânion tetrafluoroborato (**2a**, **2b**, **2c** e **2d**). Os rendimentos das reações foram aproximados para reações utilizando o mesmo volume de LI (3,7g para **S2a**, 4,5g para **S2b1**, **S2b2**, **S2c** e 4,0g para **S2d1**), mas apresentaram uma queda quando o volume de LI aplicado é menor (2,6g para **S2d2** e 0,7g para **S2d3**). Também foi avaliado o efeito da concentração do HF utilizado, onde uma reação padrão ($[\text{HF}] = 2,2 \times 10^{-3} \text{M}$) com o LI **2b** $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{BF}_4^-]$ (**S2b1**) foi realizada trocando apenas a concentração do HF para 23 M (**S2b2**). Como já citado anteriormente, os valores do rendimento foram praticamente iguais para **S2b1** e **S2b2**, mostrando que o efeito da concentração do HF é mais significativo na velocidade de reação. Todas as sílicas formadas na presença dos LIs com ânion tetrafluoroborato apresentaram um aspecto muito parecido, onde o produto formado é um pó fino com uma cor branca leitosa e de menor densidade em relação as sílicas formadas na presença de LIs com ânion metanosulfonato. As diferenças entre os tempos de formação para as reações com mesmo volume de LI e mesma concentração do HF utilizado foram imperceptíveis, onde obtiveram um tempo de gelificação de aproximadamente 12h e mais 12h para maturação. O mesmo padrão foi seguido pela sílica **S2d2** (onde foi aplicado um volume 4 vezes menor do LI **2d**). Já as sílicas **S2d3** e **S2b2** apresentaram alterações

consideráveis em seus tempos de gelificação; a sílica **S2d3** (onde foi aplicado um volume 10 vezes menor do LI **2d**) apresentou um tempo de gelificação de aproximadamente 36h e seu tempo de maturação foi insignificante devido ao baixo rendimento da reação; a sílica **S2b2** (onde a concentração do HF aplicado foi aproximadamente 10000 vezes maior), apresentou um tempo de gelificação inferior a um minuto, mas seu tempo de maturação chegou a quase 24h.

Tabela IV Série de reações sol-gel realizadas na presença de LIs com o ânion tetrafluoroborato.



Nº	Sílica	LI (mL) ^a	HF (M)	Antes Extração		Após extração		
				% LI ^b	% LI ^b	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^c	V _p (cm ³ g ⁻¹) ^d	d _{pa} (nm) ^e
1	S2a	2a (1.0)	2,2x10 ⁻³	40	7	102	0,11	160-300
2	S2b1	2b (1.0)	2,2x10 ⁻³	30	11	84	0,13	n.d. ^f
3	S2b2	2b (1.0)	23	45	4	212	0,28	n.d. ^f
4	S2c	2c (1.0)	2,2x10 ⁻³	30	11	216	0,33	n.d. ^f
5	S2d1	2d (1.0)	2,2x10 ⁻³	25	7	84	0,17	250-450
6	S2d2	2d (0.25)	2,2x10 ⁻³	7	5	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f
7	S2d3	2d (0.1)	2,2x10 ⁻³	15	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f

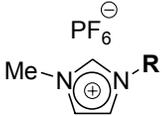
^a Líquido iônico. ^b Valor estimado por análise TGA. ^c S_{BET} = Área superficial específica determinada pelo método BET. ^d V_p = Volume de poro determinado pelo método BJH. ^e d_{pa} = Diâmetro de partícula determinado por análise de MFA. ^f Não determinado.

A Tabela V mostra as diferentes reações de formação de sílicas na presença de LIs com o ânion hexafluorofosfato (**3a** e **3b**). Apenas a sílica **S3a** obteve formação de produto (3,3g); a sílica **3b** foi sintetizada na presença de 1 mL de LI [C₇O₃MIm][PF₆], mas por razões ainda não explicadas não houve formação de produto (mesmo a reação sendo repetida varias vezes). A sílica formada na presença do LI **3a** [C₃O₁MIm][PF₆] apresentou um aspecto de pedras de porcelana, com uma cor branca leitosa e de

compactação intermediária as sílicas formadas na presença de LIs com ânions metanosulfonato e tetrafluoroborato. O tempo de gelificação da sílica **S3a** foi de aproximadamente 12h e mais 12h para maturação.

A partir da observação da queda drástica no rendimento de reação quando aplicada uma pequena quantidade de LI, como uma forma de avaliar melhor o efeito do LI na formação da sílica, duas reações sem a presença de LI foram realizadas nas mesmas condições padrão; uma com $[HF] = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e outra com $[HF] = 23 \text{ mol.L}^{-1}$. Na primeira reação não houve formação de produto, mesmo após consecutivas tentativas onde a amostra foi deixada reagindo por vários dias. Isto mostra que o efeito do LI na formação destas sílicas pelo método sol-gel vai além da influência na morfologia, mas não é objetivo deste trabalho ultrapassar este parâmetro de avaliação.

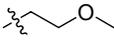
Tabela V Série de reações sol-gel realizadas na presença de LIs com o ânion hexafluorofosfato.



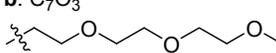
3a: $[C_3O_1MIm][PF_6]$
3b: $[C_7O_3MIm][PF_6]$

R

a: C_3O_1



b: C_7O_3



Nº	Sílica	LI (mL) ^a	HF (M)	Antes		Após extração		
				Extração		S_{BET} (m^2g^{-1}) ^c	V_p (cm^3g^{-1}) ^d	d_{pa} (nm) ^e
				% LI ^b	% LI ^b			
1	S3a	3a (1.0)	$2,2 \times 10^{-3}$	66	2	97	0,12	350-600
2	S3b	3b (1.0)	$2,2 \times 10^{-3}$	n.a. ^g	n.a. ^g	n.a. ^g	n.a. ^g	n.a. ^g

^a Líquido iônico. ^b Valor estimado por análise TGA. ^c S_{BET} = Área superficial específica determinada pelo método BET. ^d V_p = Volume de poro determinado pelo método BJH. ^e d_{pa} = Diâmetro de partícula determinado por análise de MFA. ^f Não determinado.

5.2.1. Imagens fotográficas das sílicas

As imagens foram obtidas com uma câmera fotográfica digital e possuem um caráter ilustrativo, onde podem ser observadas grandes diferenças entre as sílicas formadas na presença de diferentes LIs. A partir destas diferenças visuais pode-se perceber que os LIs estão exercendo uma função de molde para a formação das sílicas, pode-se também perceber que existe um padrão de dependência nestas formações no qual o principal responsável pelas modificações é o ânion do LI (Figura 20).

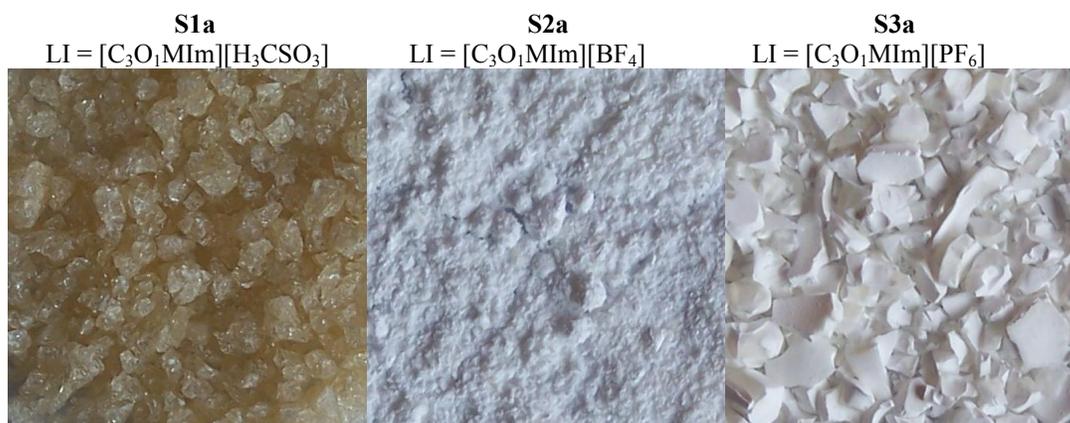


Figura 20 Imagens fotográficas de sílicas do tipo xerogel sintetizadas na presença de 1mL de LI com cátion C₃O₁MIm em comum, variando apenas o ânion em H₃CSO₃, BF₄ e PF₆, respectivamente.

As sílicas sintetizadas na presença de LIs contendo o ânion metanosulfonato [H₃CSO₃] apresentaram aspecto cristalino e translúcido, formaram um material mais compacto que as demais. As sílicas formadas na presença de LIs contendo o ânion tetrafluoroborato [BF₄] apresentaram um aspecto granular mais fino (pó) e formação de material menos compacto que a anterior. Na presença do ânion hexafluorofosfato [PF₆], a sílica formada apresentou um aspecto mais compacto com maior agregação de material (pedras de porcelana) que na presença de [BF₄]. Ambos, [BF₄] e [PF₆], formaram sílicas com coloração branca leitosa e que não permite a passagem da luz. A partir destas imagens pode-se constatar que os ânions dos LIs exercem uma função como controladores da morfologia na formação das sílicas do tipo xerogel.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Assim como constatado nas imagens fotográficas, as imagens de MEV das sílicas mostraram uma grande variação morfológica utilizando LIs com ânions diferentes na reação (Figura 21), porém a variação do cátion não acarreta em mudanças muito significativas em relação à morfologia (Figura 22).

A Figura 21 mostra o efeito do ânion na morfologia das sílicas formadas na presença de LIs com o cátion $[C_3O_1MIm]$ e os três diferentes ânions sem a previa submissão das sílica a extração do LI, que pode ser observado pelas imagens de MEV.

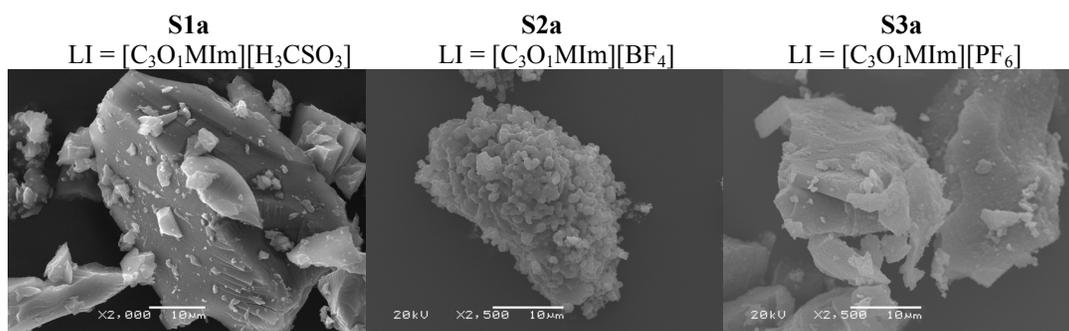


Figura 21 Imagens de MEV de sílicas xerogel formadas na presença de 1 mL de LIs com cátion $[C_3O_1MIm]$ em comum, variando apenas o ânion em $[H_3CSO_3]$, $[BF_4]$ e $[PF_6]$, respectivamente.

A Figura 22 mostra o efeito do cátion dos LIs na morfologia das sílicas. As sílicas formadas na presença de LIs com ânion $[H_3CSO_3]$ (Figura 22a) possuem características bem diversas das formadas na presença de LIs com ânion $[BF_4]$ (Figura 22b), onde apresentaram um produto compacto, partículas grandes e superfície lisa. As setas na figura 22a mostram que estas sílicas apresentaram também estrutura lamelar com um afastamento entre estas lamelas demonstrando certa regularidade em diversas regiões.

Pode-se observar que as sílicas com LIs contendo o ânion $[BF_4]$ possuem aglomerados de partículas esféricas pequenas.

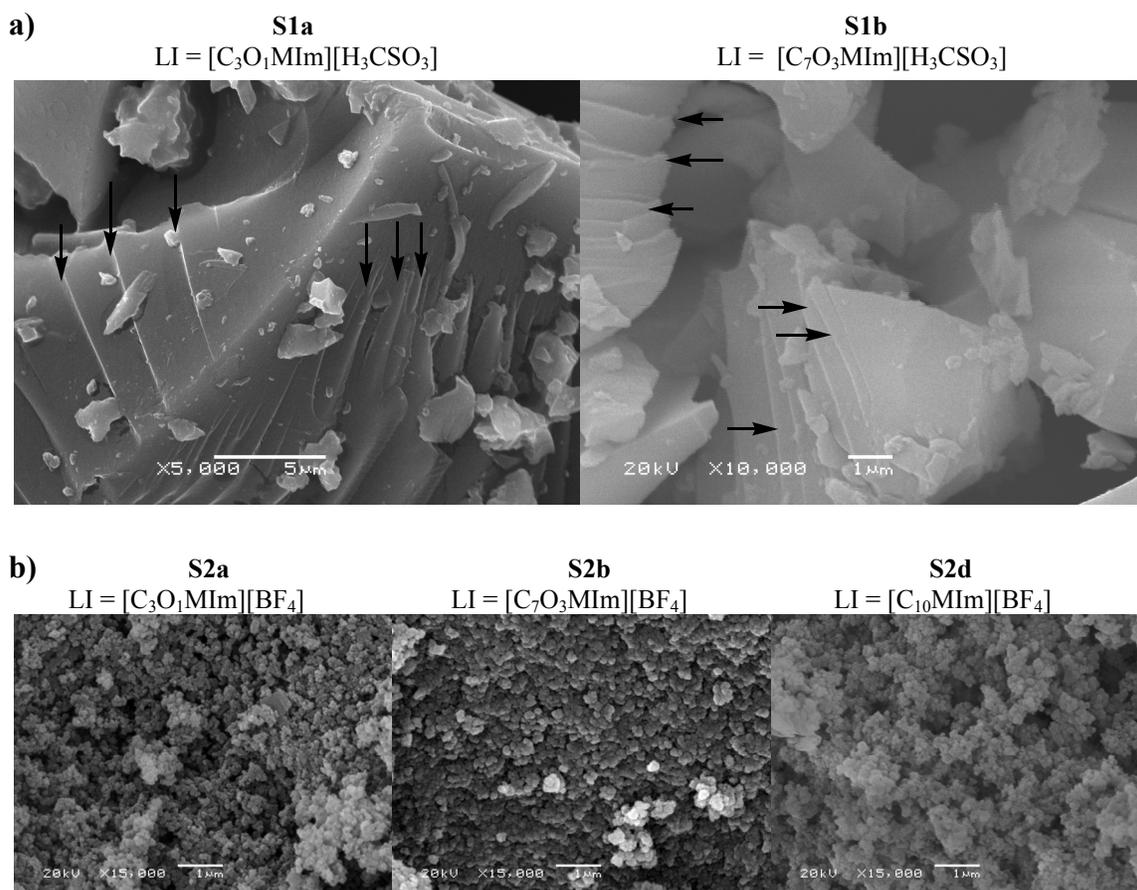


Figura 22 Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de LIs com os ânions; $[H_3CSO_3]$, variando o cátion em $[C_3O_1MIm]$ e $[C_7O_3MIm]$ respectivamente (a) e $[BF_4]$, variando o cátion em $[C_3O_1MIm]$, $[C_7O_3MIm]$ e $[C_{10}MIm]$, respectivamente (b).

A sílica sintetizada em presença do LI $[C_3O_1MIm][PF_6]$ possui partículas grandes, superfície rugosa mas com poucos orifícios aparentes antes da extração do LI (Figura 23a). Mas quando esta sílica foi submetida a uma extração sohxlet, ela tem sua superfície completamente modificada com o surgimento de poros periódicos circulares com aspecto de colméia de abelhas em algumas regiões (Figura 23b).

A observação da Figura 23c, que é uma imagem mais ampla desta sílica, leva a acreditar que há uma camada compacta de sílica na superfície destas partículas, mas em seu interior praticamente todo o volume é preenchido com estes orifícios, em sua maioria macroporos. Isto pode ser observado a partir das regiões das partículas que sofreram quebras, pois todas apresentam porosidades.

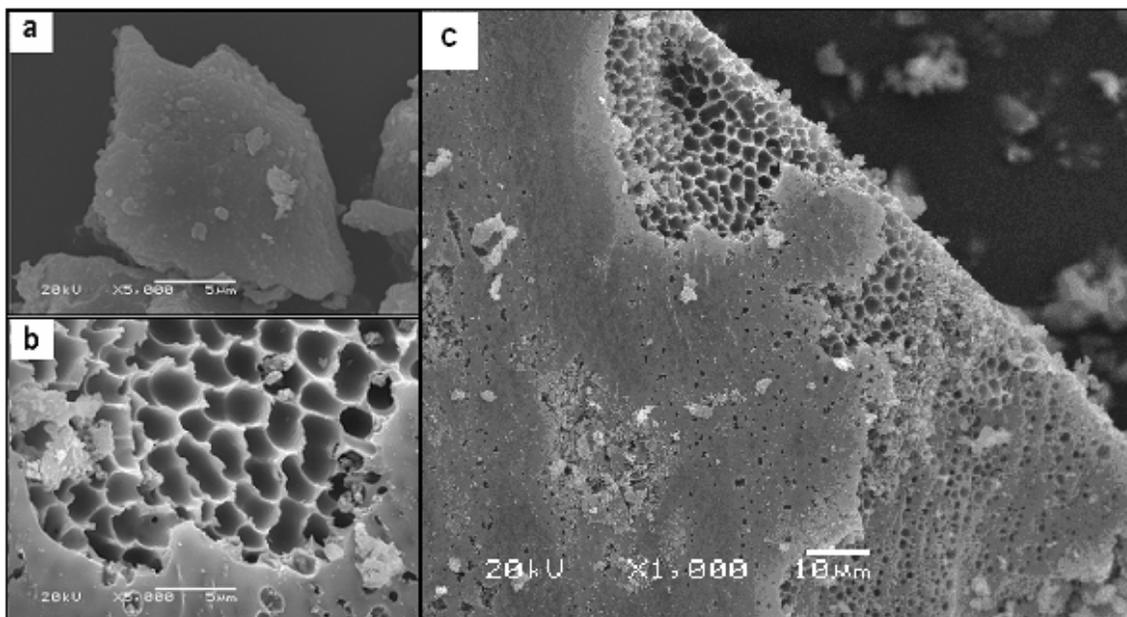


Figura 23 Imagens de MEV de sílica formada na presença do LI $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{PF}_6]$ antes (a) e após (b e c) a extração, respectivamente. Barras de escala 5 μm (a e b) e 10 μm (c).

5.2.3 Microscopia de força atômica

As imagens das superfícies foram obtidas a partir de sílicas após submissão à extração soxhlet e mostram diferenças significativas de rugosidade entre as sílicas formadas na presença de LIs com ânions diferentes (Figura 24), confirmando os resultados observados nas imagens de MEV. Outro parâmetro importante observado nas imagens de MFA foram os diâmetros de partícula (d_{pa}), que também coincidem com as imagens de MEV, onde sílicas formadas na presença de LIs com os ânions $[\text{H}_3\text{CSO}_3]$ e $[\text{PF}_6]$ possuem valores de d_{pa} próximos entre si e para LIs com ânion $[\text{BF}_4]$ estes valores caem consideravelmente (Tabelas III, IV e V). Neste parâmetro o cátion também exerce influência, pois o LI $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{BF}_4]$ tem tendência a formar partículas maiores que o LI $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{BF}_4]$, como apresentado na Tabela IV.

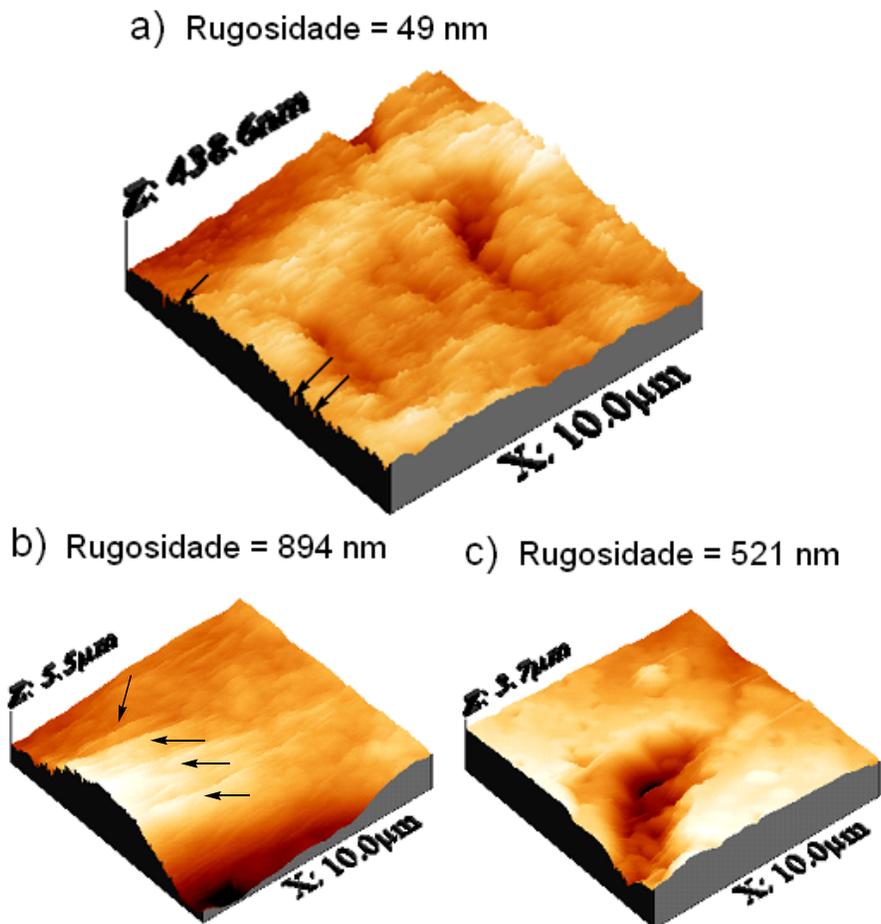


Figura 24 Imagens 3D de MFA das sílicas **S1a** (LI = $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$) (a), **S2a** (LI = $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{BF}_4]$) (b) e **S3a** (LI = $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{PF}_6]$) (c), após a submissão à extração dos LIs.

A Figura 24a mostra que o ânion $[\text{H}_3\text{CSO}_3]$ confere uma maior uniformidade à superfície da sílica, demonstrada pela baixa rugosidade. As setas na Figura 24a demonstram fissuras seqüenciais características de materiais lamelares⁸⁷, reforçando o que pode ser visto nas imagens de MEV (Figura 22a). A figura 24b mostra que o ânion BF_4^- confere uma superfície menos uniforme, e uma tendência a formar partículas esféricas (Figura 25b). As setas da Figura 25b mostram que também podem ser observadas algumas regiões lamelares. Já o ânion PF_6^- influenciou a sílica a formar uma superfície bastante disforme, com grandes porosidades e fissuras (Figura 24c).

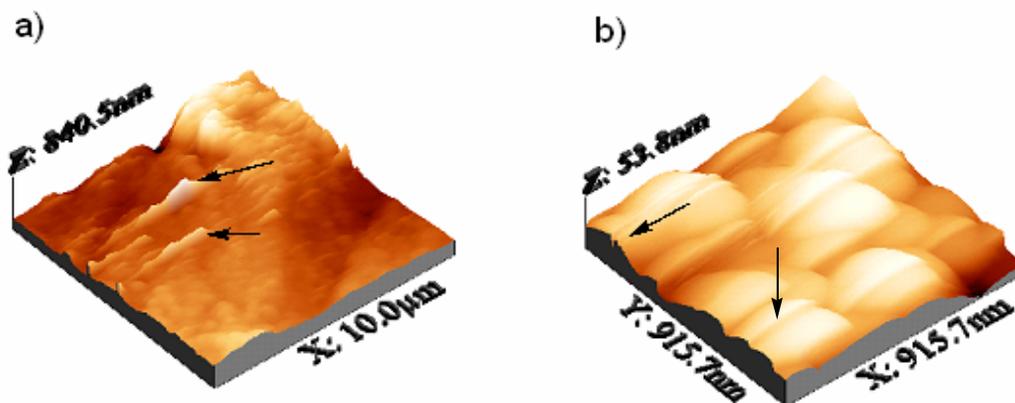


Figura 25 Imagens 3D de MFA da sílica **S2d1** (LI = $[C_{10}MIm][BF_4]$).

Na Figura 25, as setas mostram as lamelas formadas na sílica **S2d1**, de uma visão ampla (Figura 25a), e de uma forma mais aproximada (Figura 25b) onde aparecem em forma de riscos nas partículas esféricas formadas. Aparentemente, o LI **2d** $[C_{10}MIm][BF_4]$ tende a formar um menor número de lamelas, mais definidas, quando comparado com o LI **2a** $[C_3O_1MIm][BF_4]$ (Figura 24b).

5.2.4 Análises termogravimétricas

O principal objetivo da realização das análises termogravimétricas foi determinar a quantidade de LI retido na sílica, com a submissão ou não da amostra a uma extração Soxhlet com acetona.

A primeira informação obtida foi que o teor de LI preso a rede de sílica é muito mais dependente do ânion que do cátion do mesmo, isto pode ser observado a partir da diferença entre os teores de LI antes e após a extração Soxhlet (Tabela III n°1 vs Tabela IV n°1 vs Tabela V n°1).

O teor de LI preso à sílica após a extração, é significativamente maior em sílicas com LI com ânion $[H_3CSO_3]$ que em sílicas na presença de LIs com ânions $[BF_4]$ e $[PF_6]$ (Figura 26).

A sílica **S3a** foi a que apresentou o menor teor de LI após a extração soxhlet, provavelmente devido a sua estrutura que apresentou várias regiões com macroporos, que facilitariam a saída do LI.

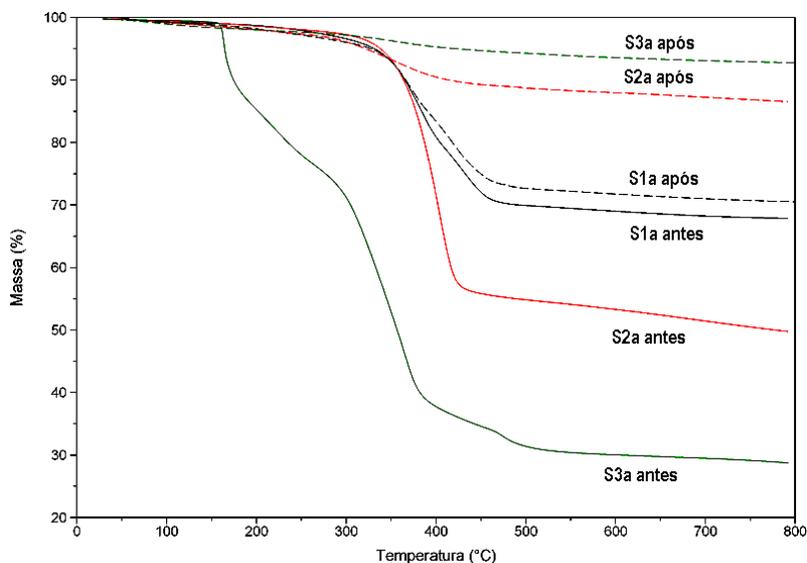


Figura 26 Análises termogravimétricas das sílicas; **S1a** (LI= [C₃O₁MIm][H₃CSO₃]), antes e após extração do LI; **S2a** (LI=[C₃O₁MIm][BF₄]), antes e após extração do LI; e **S3a** (LI=[C₃O₁MIm][PF₆]); antes e após a extração do LI.

O teor de LI utilizado na síntese não parece ter grande influência na retenção do mesmo à sílica quando utilizados volumes de LI entre 1,0 e 0,25 mL. Pode ser observado (Figura 27) que as massas de LI retidas nas cadeias de sílica após a extração, tanto utilizando 1,0 mL como 0,25 mL de LI [C₁₀MIm][BF₄], foram praticamente a mesmas. Provavelmente estes 0,25 mL estejam próximos do volume limite de retenção nas cadeias de sílica para as quantidades de reagente utilizadas nesta reação. Isto pode ser observado pelo rendimento de reação, que é próximo quando utilizado tanto 1,0 mL como 0,25 mL de LI. Já com a utilização de 0,1 mL ocorre uma queda drástica no rendimento de reação, o que acarreta em um teor mais alto de LI em relação à amostra com 0,25 mL na leitura do TGA, mesmo utilizando uma fração menor na reação.

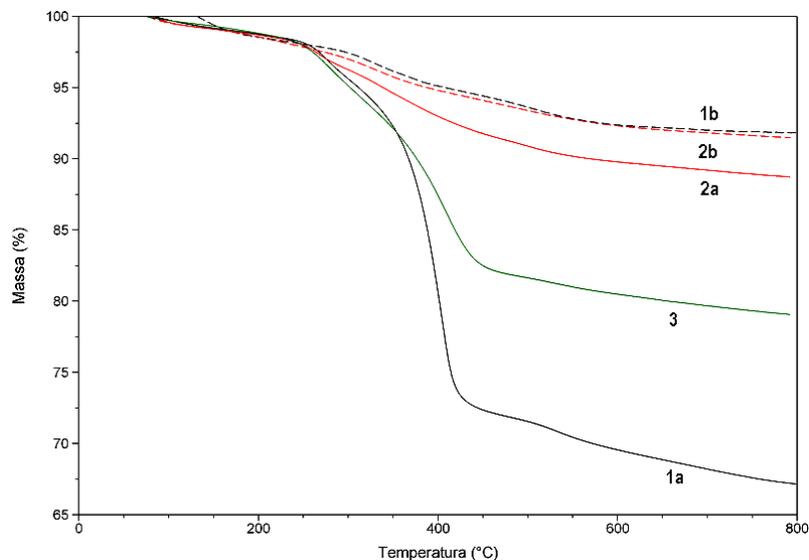


Figura 27 Análises termogravimétricas das sílicas na presença de diferentes teores do LI $[C_{10}MIm][BF_4]$: **S2d1** (1ml), antes (1a) e após (1b) extração do LI; **S2d2** (0,25ml), antes (2a) e após (2b) extração do LI; e **S2d3** (0,1ml) sem extração (3).

Outro fato que pode ser observado são as variações entre as temperaturas de decomposição (T_d) destes LIs suportados nas sílicas. As temperaturas de decomposição também seguem um padrão em função do ânion do LI utilizado. Os LIs com ânions $[H_3CSO_3]$ e $[BF_4]$ suportados nas sílicas possuem uma maior intensidade de decomposição, na faixa de $400^\circ C$; já a sílica com LI contendo ânion PF_6^- suportado possui um evento de decomposição abaixo desta temperatura (aproximadamente $360^\circ C$), além de apresentar seu evento de decomposição mais intenso na faixa de $160^\circ C$ (Figura 28). Este fenômeno é provavelmente reflexo da baixa estabilidade do ânion PF_6^- e sua tendência a formar ácido fluorídrico (HF) mesmo em temperaturas relativamente baixas, como visto na literatura^{106,107}. Isto justificaria a grande perda de massa em uma mesma fração de tempo, já que estaria sendo formada uma quantia considerável de HF gasoso a uma temperatura próxima de $170^\circ C$.

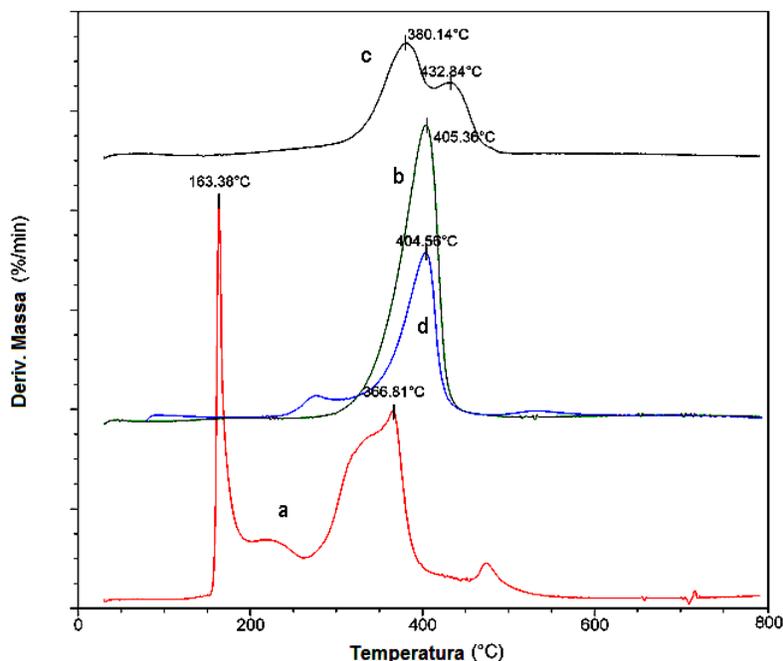


Figura 28 Análises térmicas diferenciais (TGA-DTA) das sílicas **S3a** (LI=[C₃O₁MIm] [PF₆]) (a), **S2a** (LI=[C₃O₁MIm] [BF₄]) (b), **S1a** (LI=[C₃O₁MIm] [H₃CSO₃]) (c) e **S2d1** (LI=[C₁₀MIm][BF₄]) (d) sem submissão à extração, demonstrando as temperaturas de decomposição dos LIs suportados.

5.2.5 Análises de adsorção-dessorção de nitrogênio

Como o objetivo principal da síntese das sílicas do tipo xerogel deste trabalho é o uso para formação de nanocompósitos poliméricos (para isso é interessante a presença de LI nas sílicas), os valores de área superficial e distribuição dos tamanhos dos poros obtidos podem ser usados apenas como parâmetro comparativo entre as próprias sílicas. Já que elas não foram submetidas à calcinação, somente a extração com solvente (acetona), por isso parte de sua área superficial estará ocupada pelo LI.

Pôde ser observado que tanto a área superficial específica quanto os volumes de poros das sílicas, assim como pode ser observado para outros parâmetros dependentes da morfologia, tem como maior influência o ânion dos LIs para a formação na sílica. Sílicas sintetizadas na presença de LIs com ânion [H₃CSO₃] obtiveram áreas superficiais específicas em torno de 35 m²g⁻¹ e volumes de poros de 0,02 cm³g⁻¹. Tanto para sílicas formadas na presença de LIs com ânion [BF₄] como [PF₆] estes valores subiram consideravelmente, as áreas superficiais específicas ficaram em torno de 100 m²g⁻¹ e os

volumes de poros em torno de $0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; para a sílica **S2c** com LI = $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$ o valor da área superficial subiu ainda mais, em torno de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Normalmente partículas menores conferem ao material uma maior área superficial específica, e partículas maiores o contrário. Resultados concordantes a esta idéia foram obtidos para sílicas formadas na presença de LIs com ânions $[\text{H}_3\text{CSO}_3]$ e $[\text{BF}_4]$, mas para o ânion $[\text{PF}_6]$ foi obtida uma sílica com partículas tão grandes quanto para ânions $[\text{H}_3\text{CSO}_3]$ e com áreas superficiais específicas tão grandes quanto para o ânion $[\text{BF}_4]$. Isto provavelmente esta relacionado com dois fatores; o teor de LI retido na sílica após a submissão à extração, pois já foi demonstrado que a sílica formada na presença do LI **3a** $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{PF}_6]$ é a que apresenta menor teor de LI após a extração (Figura 26); e o tamanho dos poros apresentados por esta sílica, onde já foi mostrado que ela possui regiões onde apresenta macroporos periódicos (Figura 23).

Estas sílicas também apresentaram variações consideráveis em seus valores de diâmetro de poros com a variação do LI presente ou da concentração do HF aplicado (Figuras 29, 30 e 31).

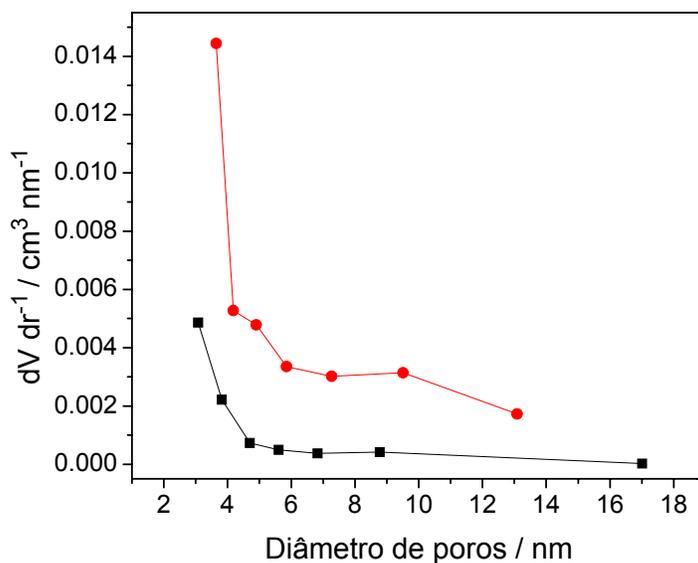


Figura 29 Diâmetros de poros das sílicas **S1a** (■) e **S3a** (●), onde ambas foram formadas na presença de LI com cátion $[\text{C}_3\text{OMIm}]$ e apenas o ânion é variado em $[\text{H}_3\text{CSO}_3]$ e $[\text{PF}_6]$, respectivamente.

A Figura 29 mostra a distribuição dos diâmetros de poros das sílicas **S1a** (LI = $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$) e **S3a** (LI = $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{PF}_6]$). Pode ser observado que a sílica **S1a** apresenta diâmetro de poros na faixa de 3 nm; como sua morfologia é lamelar, provavelmente este valor se refira aos espaçamentos interlamelares. Já na sílica **S3a**, pode ser observado um aumento no diâmetro de poros e também uma maior variação destes diâmetros.

Na Figura 30 podem ser observados dois efeitos nos diâmetros de poros; um em função do ânion do LI, onde o LI **1b** $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$ tende a formar sílicas com diâmetros de poros menores (4 nm) e faixa de variação mais estreita em relação ao LI **2b**, seu derivado contendo o ânion BF_4^- (**S2b1**), que demonstra um pequeno alargamento dos poros (~ 5 nm). Outro efeito observado foi em função da concentração do HF utilizado na formação da sílica, onde os diâmetros de poros de uma sílica formada na presença do LI **2b** $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{BF}_4]$ utilizando HF diluído (sílica **S2b1**) apresentou poros menores e com certa uniformidade no diâmetro; mas quando é utilizado o mesmo LI em reação catalisada por HF concentrado (sílica **S2b2**) a variação dos diâmetros de poros aumenta consideravelmente. Um provável causador destas diferenças é o tempo de gelificação, já que a sílica **S2b2** passa para o estado gel em aproximadamente 1 min após o início de reação, não permitindo nem mesmo o término do período de homogeneização da reação, enquanto para a sílica **S2b1** este processo demora aproximadamente 24h. O processo da sílica **S2b2** poderia acarretar no aprisionamento de pequenos aglomerados de LI de diversos tamanhos, diminuindo a uniformidade dos poros formados.

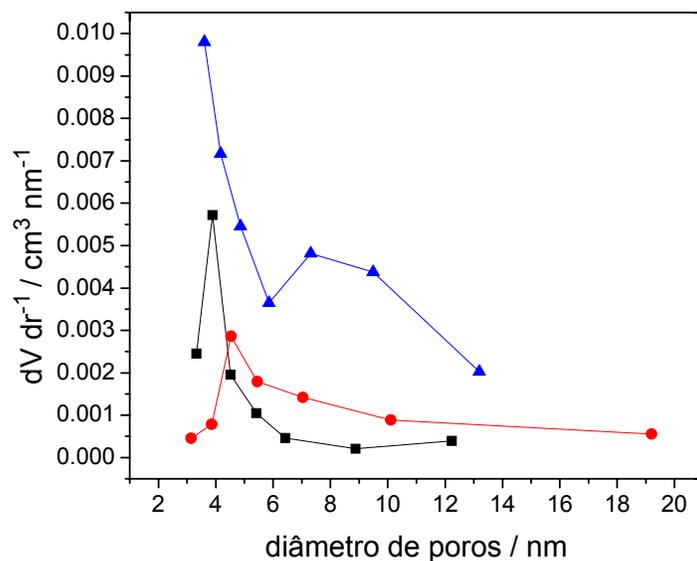


Figura 30 Diâmetros de poros das sílicas **S1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] (■), **S2b1** [C₇O₃MIm][BF₄] (●) e **S2b2** [C₇O₃MIm][BF₄] (▲).

Na Figura 31 pode ser observado que a sílica **S2c** (LI = [C₄MIm][BF₄]) apresenta diâmetros de poros maiores, além de maior variação destes diâmetros em relação a sílica **S2d1** (LI = [C₁₀MIm][BF₄]). Este resultado justifica a maior área superficial apresentada pela sílica **S2c**. Mas esta sílica apresenta uma funcionalidade menor em seu cátion, o que se esperaria uma formação de poros menores já que possui uma cadeia alifática que não tende a interagir com as redes de sílica. Uma possível explicação é que o Li **2c** [C₄MIm][BF₄] tenha a tendência a formar agregados maiores em solução que o LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄], o que obrigaria a formação de redes de sílica com poros maiores no entorno destes agregados durante a reação sol-gel.

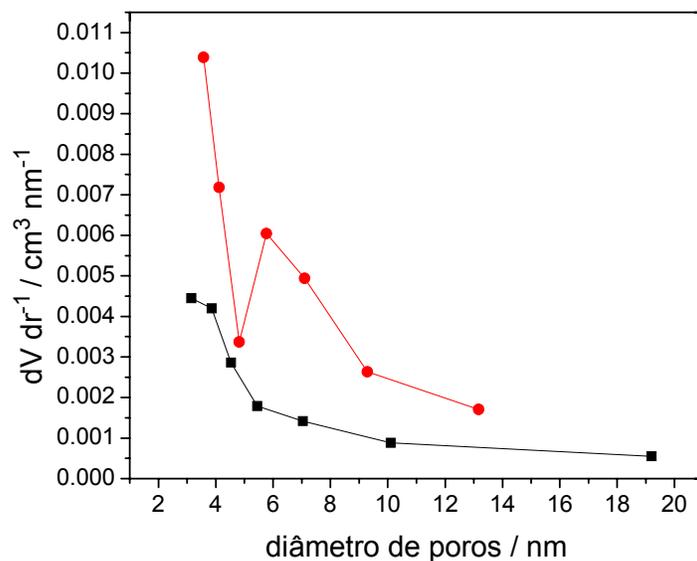


Figura 31 Diâmetros de poros das sílicas **S2c** (●) e **S2d1** (■).

5.2.6 Análises de difração de raios-X

O efeito do ânion dos LIs como controlador de morfologia em formações de sílica sol-gel pôde mais uma vez ser demonstrado a partir dos difratogramas de raios-X de sílicas formadas na presença de LIs com mesmo cátion, mas com seus ânions diferenciados (Figura 32a). Observa-se que as sílicas na presença de LIs com ânions $[\text{BF}_4]$ e $[\text{PF}_6]$ mostram apenas um pico largo em 23° , característico de materiais amorfos^{108,109}. Já ambas as sílicas sintetizadas na presença de LIs com ânion H_3CSO_3^- (**S1a** e **S1b**) além deste pico em 23° também apresentam um plano de cristalinidade em aproximadamente 6° , como já foi mostrado anteriormente estas sílicas apresentam morfologia lamelar, onde este plano representaria um espaçamento interlamelar de 1,5 nm. Este pico é apresentado na literatura como resultado de organização imposta por um composto orgânico com carga¹¹⁰, o que coincide com as características do LI.

Como a sílica **S1a** possui um alto teor de LI retido, foi observado o difratograma de raios-X do LI **1a** $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$ na mesma região do plano de organização da sílica (Figura 32b) para observar se este plano não é característico do próprio LI. Após a observação da Figura 32b pode ser observado que o plano em 6° apresentado na Figura

32a é característico apenas da sílica formada, mostrando ser reflexo do espaçamento interlamelar da mesma.

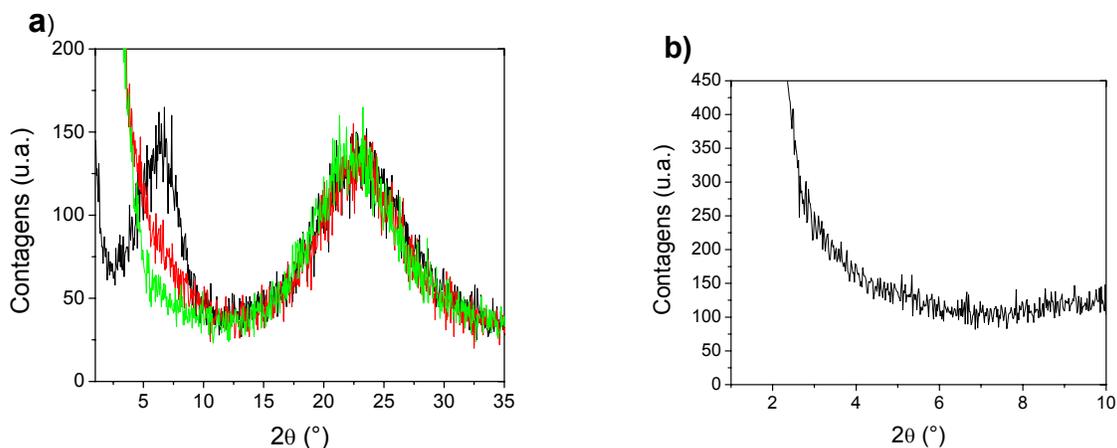


Figura 32 Análises de XRD das sílicas: **S1a** [C₃O₁MIm][H₃CSO₃] (preto), **S2a** [C₃O₁MIm][BF₄] (vermelho) e **S3a** [C₃O₁MIm][PF₆] (verde) após a extração do LI (a). Análise de XRD do LI **1a** [C₃O₁MIm][H₃CSO₃] (b).

Os cátions dos LIs também demonstram causar efeito nos espaçamentos interlamelares da sílica. Puderam ser observadas pequenas diferenças entre os difratogramas de sílicas formadas na presença de LIs com o mesmo ânion [BF₄] e variando seus cátions (Figura 33a).

Observa-se também variação nos difratogramas com diferença de conteúdo de LI retido à sílica (Figura 33b). Esta variação se apresenta na região de 3°, onde apenas a sílica que não foi submetida à extração apresenta distorções nesta região. Os difratogramas das sílicas submetida à extração e da calcinada apresentam apenas o sinal em 23°, característico de materiais amorfos^{108,109}, mostrando que este seria um efeito de afastamento interlamelar de 3,0 nm nas sílicas, promovido pelo excesso de LI; visto que já foi relatado que estas sílicas apresentam formações lamelares apesar das morfologias das partículas serem esféricas.

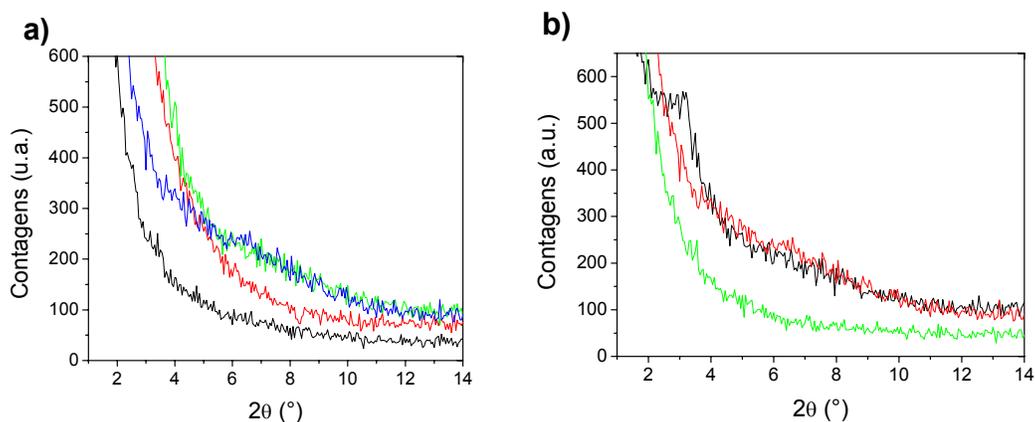


Figura 33 Análises de XRD das sílicas: **S2a** (preto), **S2b1** (vermelho), **S2c** (verde) e **S2d1** (azul); todos após extração do LI (a). **S2d1** antes da extração do LI (preto), após extração do LI (vermelho) e após calcinação da sílica (verde) (b).

5.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Visando o foco principal no estudo do efeito do LI na formação dos compósitos poliméricos, foi utilizado um processo típico de mistura em polímero fundido, simples e reprodutível, utilizando uma câmara de misturas onde ocorre a mistura e homogeneização da sílica modificada no polímero de interesse.

As sílicas do tipo xerogel utilizadas neste processo foram obtidas pelo mesmo processo descrito anteriormente. As sílicas selecionadas para o estudo da formação dos nanocompósitos são demonstradas na Tabela VI.

Objetivou-se neste trabalho a utilização de polímeros apolares na obtenção dos compósitos. Foram utilizados três polímeros diferentes na formação dos compósitos; polipropileno isotático (PPi), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). Para avaliar a efetividade do processo foram feitas varias misturas com o PPi, utilizando variações nas quantidades de sílica e LI (Tabelas VII, VIII e IX). Já os experimentos com PEAD e PEBD foram feitos com apenas um teor de sílica (3% em massa) formada na presença apenas do LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄], como uma forma de comparar os efeitos destas sílicas em diferentes matrizes poliméricas.

Como parâmetro de comparação para a avaliação do efeito compatibilizante do LI, em algumas amostras foi utilizado polipropileno isotático modificado com anidrido maleico (PP-g-MA), normalmente empregado para compatibilização de cargas polares em polímeros apolares^{111,112}.

A Tabela VI mostra o grupo de sílicas utilizadas nas misturas com os polímeros; onde a sílica **S2d1** foi formada na presença de LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄], e foi apenas macerada e seca em bomba de vácuo antes das aplicações. A sílica **S2d2** foi obtida exatamente da mesma forma que a **S2d1** e posteriormente foi submetida a uma extração soxhlet por 24h, isto com o intuito de avaliar o efeito da concentração do LI no compósito. A sílica **S2d3** é a mesma **S2d2** que foi posteriormente submetida à calcinação a uma temperatura de 700 °C por 2 horas, visando avaliar o efeito da sílica formada na ausência do LI. A sílica **S2d4** é a mesma **S2d3**, que após ser calcinada foi embebida com 0,6 mL de LI diluído em álcool etílico e em seguida evaporado o solvente, como uma forma de avaliar as diferenças de efeito entre uma modificação por método sol-gel e por método grafting com o mesmo LI; este teor de LI de 0,6 mL para modificar a sílica **S2d4** foi em função do teor médio de LI em que as sílicas por método sol-gel estavam obtendo sem submissão a extração, valor que foi confirmado por análise de TGA. A sílica **S2d5** foi obtida na presença de 0,25 mL do mesmo LI das sílicas anteriores, e foi um parâmetro de comparação com a sílica **S2d2**, pois possui o mesmo teor de LI quando não é submetida à extração. As sílicas **S1b**, **S2b** e **S2c** são obtidas na presença de 1 mL dos LIs **1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃], **2b** [C₇O₃MIm][BF₄] e **2c** [C₄MIm][BF₄] respectivamente, e são usados como parâmetro de comparação de tamanho e polaridade da cadeia do cátion, além do efeito da morfologia fornecido pelo ânion.

Tabela VI Sílicas utilizadas nas misturas para formação dos compósitos poliméricos.

N ^o	Sílica	LI (mL)	Comentário	% LI ^a
1	S2d1	2d (1.0)	-	24
2	S2d2	2d (1.0)	Após extração de S2d1	7
3	S2d3	2d (1.0)	Após calcinação de S2d2	0
4	S2d4	2d (0.6)	Após absorção de LI 2d em S2d3	30
5	S2d5	2d (0.25)	-	7
6	S2b	2b (1.0)	-	26
7	S1b	1b (1.0)	-	37
8	S2c	2c (1.0)	-	26

^a% de LI na sílica determinado por TGA.

A Tabela VII mostra os compósitos formados com 3% em massa das sílicas com LI 2d [C₁₀MIm][BF₄]. Os compósitos C1a, C2a1, C3a1, C4 e C5a são feitos com a simples aplicação das sílicas S2d1, S2d2, S2d3, S2d4 e S2d5, respectivamente. O compósito C2a2 é formado com a sílica S2d2 juntamente com o compatibilizante PP-g-MA. No compósito C3a2 são aplicados 0,6 mL de LI diretamente na câmara de misturas juntamente com o PPI e a sílica calcinada.

Tabela VII Compósitos de polipropileno isotático e 3% de sílica com o LI 2d [C₁₀MIm][BF₄].

N ^o	S ^a	SiO ₂ :PPI ^b	Compósito	% SiO ₂ ^c	T _m (°C) ^d	T _c (°C) ^e	T _g (°C) ^f	T _d (°C) ^g
1	S2d1	3 : 97	C1a	3.5	167.4	120.3	12.9	457.0
2	S2d2	3 : 97	C2a1	2.6	168.0	111.4	12.7	459.5
3	S2d2	3 : 97	C2a2 ^h	3.4	168.6	111.4	13.4	476.1
4	S2d3	3 : 97	C3a1	2.7	157.9	112.6	14.8	460.5
5	S2d3	3 : 97	C3a2 ⁱ	3.3	160.5	111.1	10.2	475.8
6	S2d4	3 : 97	C4	2.2	160.7	112.0	10.1	424.9
7	S2d5	3 : 97	C5a	2.6	166.2	111.5	n.d. ^j	475.0

^a Sílica do tipo xerogel. ^b Quantidade de sílica em relação à de PPI descontando o conteúdo de LI. ^c Conteúdo de sílica no compósito determinado por TGA. ^d Ponto de fusão determinado por DSC. ^e Temperatura de cristalização determinada por DSC. ^f Temperatura de transição vítrea determinada por DMA. ^g Temperatura de decomposição determinada por TGA. ^h Processado na presença de 5% em massa de PP-g-MA. ⁱ LI 2d adicionado separadamente. ^j Não determinado.

A Tabela VIII mostra os compósitos formados com 1,5% em massa de sílicas com LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄]. Os compósitos **C1b**, **C2b1** e **C5b** são feitos com a simples aplicação das sílicas **S2d1**, **S2d2** e **S2d5**, respectivamente. O compósito **C2b2** é formado com a sílica **S2d2** juntamente com o compatibilizante PP-g-MA.

Tabela VIII Compósitos de polipropileno isotático e 1,5% de sílica com o LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄].

N ^o	S ^a	SiO ₂ :PPi ^b	Compósito	% SiO ₂ ^c	T _m (°C) ^d	T _c (°C) ^e	T _g (°C) ^f	T _d (°C) ^g
1	S2d1	1.5 : 98.5	C1b	1.1	167.1	111.7	n.d. ⁱ	459.1
2	S2d2	1.5 : 98.5	C2b1	1.7	167.1	110.5	11.0	470.4
3	S2d2	1.5 : 98.5	C2b2^h	1.8	169.5	109.4	11.3	467.2
4	S2d5	1.5 : 98.5	C5b	1.1	165.9	110.8	n.d. ⁱ	442.6

^a Sílica do tipo xerogel. ^b Quantidade de sílica em relação à de PPi descontando o conteúdo de LI. ^c Conteúdo de sílica no compósito determinado por TGA. ^d Ponto de fusão determinado por DSC. ^e Temperatura de cristalização determinada por DSC. ^f Temperatura de transição vítrea determinada por DMA. ^g Temperatura de decomposição determinada por TGA. ^h Processado na presença de 5% em massa de PP-g-MA. ⁱ Não determinado.

A Tabela IX mostra os compósitos formados com 3% em massa de sílicas com os LIs **2c** [C₄MIm][BF₄], **2b** [C₇O₃MIm][BF₄] e **1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃]; além dos valores para PPi processado (puro e com a adição de compatibilizante PP-g-MA, Tabela IX N^{os} 4 e 6) e PPi não processado (Tabela IX N^o 5), que servem como base de comparação para os resultados de todos os compósitos das Tabelas VII, VIII e IX. Os compósitos **C6**, **C7** e **C8** são feitos com a simples aplicação das sílicas **S2c**, **S2b** e **S1b**, respectivamente.

Tabela IX Compósitos de polipropileno isotático e 3% em massa de sílica com os LIs **2c** [C₄MIm][BF₄], **2b** [C₇O₃MIm][BF₄] e **1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃]; além de PPI processado com e sem presença de compatibilizante, e não processado.

N ^o	S ^a	SiO ₂ :PPI ^b	Compósito	% SiO ₂ ^c	T _m (°C) ^d	T _c (°C) ^e	T _g (°C) ^f	T _d (°C) ^g
1	S2c	3 : 97	C6	2.1	163.5	112.5	11.2	475.3
2	S2b	3 : 97	C7	3.1	165.3	113.2	10.5	454.0
3	S1b	3 : 97	C8	2.2	166.2	112.6	n.d. ^m	447.1
4	-	0 : 100	n.a. ^h	n.a. ^h	165.6 ⁱ	111.7 ⁱ	13.4 ⁱ	460.2 ⁱ
5	-	0 : 100	n.a. ^h	n.a. ^h	163.0 ^j	112.0 ^j	10.7 ^j	477.0 ^j
6	-	0 : 100	n.a. ^h	n.a. ^h	165.9 ^l	112.3 ^l	14.8 ^l	464.2 ^l

^a Sílica do tipo xerogel. ^b Quantidade de sílica em relação a de PPI descontando o conteúdo de líquido iônico. ^c Conteúdo de sílica no compósito determinado por TGA. ^d Ponto de fusão determinado por DSC. ^e Temperatura de cristalização determinada por DSC. ^f Temperatura de transição vítrea determinada por DMA. ^g Temperatura de decomposição determinada por TGA. ^h Não aplicável. ⁱ Valores para PPI processado. ^j Valores para PPI não processado. ^l PPI processado na presença de PP-g-MA. ^m Não determinado.

A Tabela X mostra os compósitos formados com PEAD e PEBD com 3% em massa da sílica **S2d1**; além dos valores para PEAD puro (Tabela X N^o 2) e PEBD puro (Tabela X N^o 4), processados e não processados, que servem como base de comparação para os resultados dos compósitos da Tabela X. Os compósitos **C9** e **C10** são feitos com a simples aplicação da sílica **S2d1**.

Tabela X Compósitos de polietileno.^{a,b}

N ^o	S ^c	PE ^d	Compósito	% SiO ₂ ^e	T _m (°C) ^f	T _c (°C) ^g	T _g (°C) ^h	T _d (°C) ⁱ
1	S2d1	PEAD ^d	C9	3.4	130.6	112.0	57.4	489.5
2	-	PEAD ^j	n.a. ^l	n.a. ^l	130.3	113.7	55.4	476.7
3	S2d1	PEBD ^d	C10	3.5	107.9	92.2	66.9	480.5
4	-	PEBD ^m	n.a. ^l	n.a. ^l	108.6	91.8	67.4	480.5

^a Composição SiO₂ : PE = 3 : 97. ^b Quantidade de sílica em relação à de polietileno descontando o conteúdo de líquido iônico. ^c Sílica do tipo xerogel. ^d PE = polietileno, PEAD = polietileno de alta densidade, PEBD = polietileno de baixa densidade. ^e Conteúdo de sílica no compósito por TGA. ^f Ponto de fusão determinado por DSC. ^g Temperatura de cristalização determinada por DSC. ^h Temperatura de transição vítrea determinada por DMA. ⁱ Temperatura de decomposição determinada por TGA. ^j Valores para PEAD processado. ^l Não aplicável. ^m Valores para PEBD processado.

5.3.1 Análises termogravimétricas

A partir das análises de TGA dos compósitos, pode-se observar que muitos deles obtiveram uma resistência térmica maior que a do polímero puro (Figura 34). Em alguns casos houve uma melhoria de mais de 15°C na temperatura de maior decomposição (Figura 35).

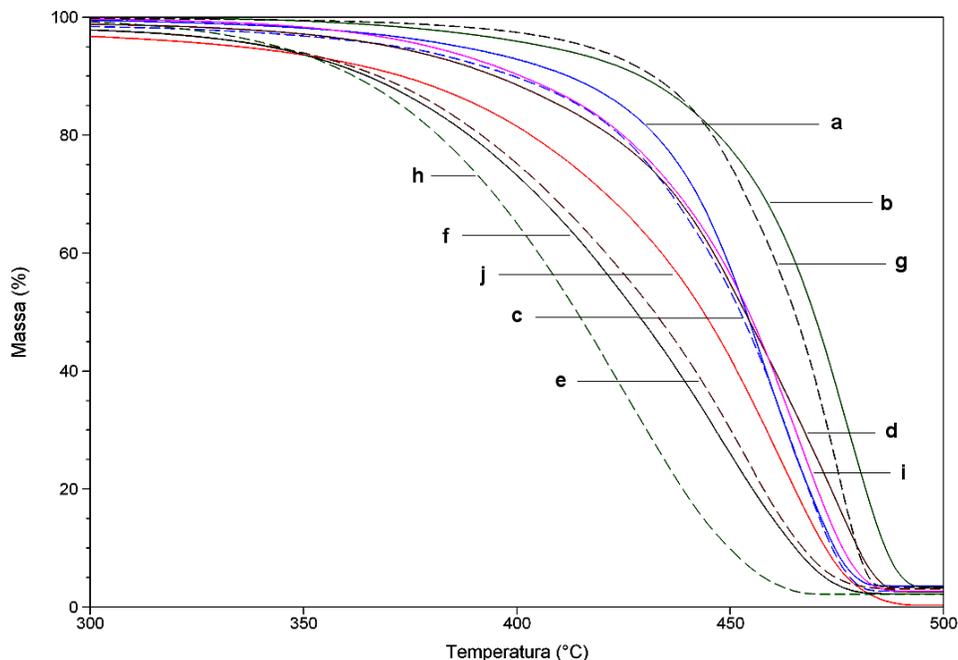


Figura 34 Análises de TGA dos compósitos de PPI com 3% de sílica, todos na presença do LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄] (exceto o PPI puro). **C1a** (a), **C2a2** (b), **C2a1** (c), **C5a** (d), **C7** (e), **C8** (f), **C3a2** (g), **C4** (h), **C3a1** (i) e PPI processado puro (j).

Curiosamente, o pior e o melhor resultado para resistência a decomposição térmica apresentados foram para compósitos formados com sílica em que o LI foi acrescentado após a formação da mesma. O compósito **C4** apresentou a pior resistência à decomposição térmica, e foi formado com uma sílica em que o LI foi enxertado diluído em álcool etílico. Já o compósito **C3a2** apresentou o melhor resultado, e foi formado com a adição do LI puro diretamente a câmara de misturas no momento do processo.

Se considerada a temperatura inicial de decomposição, houve maior variação. O PPI puro processado começa a ter perda de massa por decomposição abaixo de 300°C, já os compósitos formados, em sua maioria, começam a decompor acima de 350°C, oferecendo uma melhoria, em alguns casos, de aproximadamente 50°C. Percebe-se

também um aumento de intensidade e estreitamento do pico de decomposição dos compósitos (obtidos por análise térmica diferencial “TGA-DTA” considerando a 1ª derivada da taxa de perda de massa em função do tempo), mostrando que a temperatura de decomposição (T_d) é mais localizada (Figura 35).

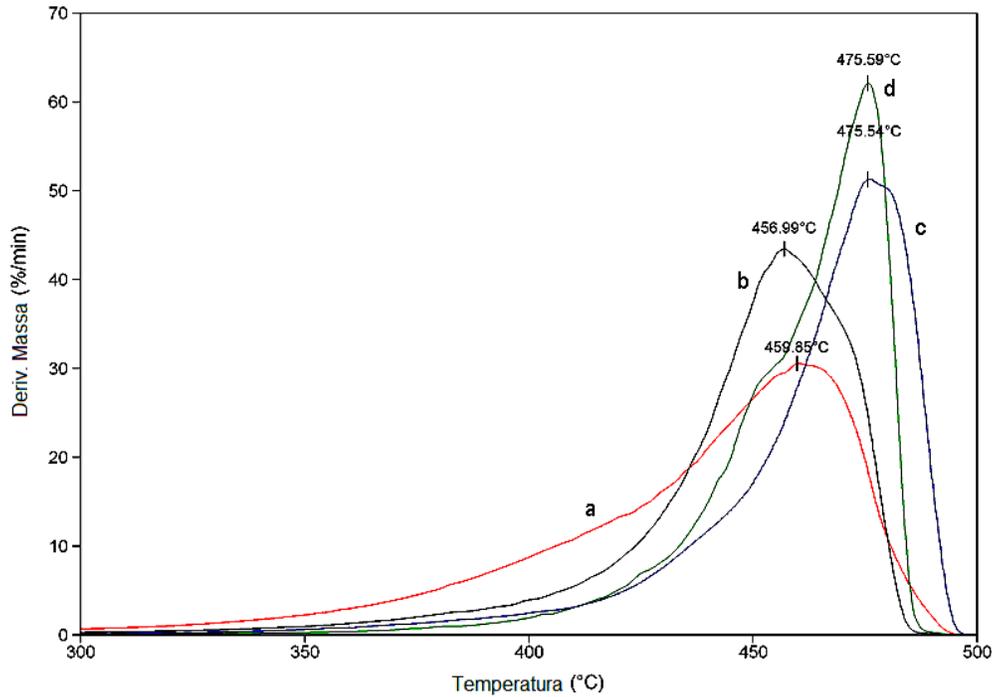


Figura 35 Análises de TGA-DTA de PPI processado puro (a) e dos compósitos com 3% de sílica; **C1a** (b), **C2a2** (c) e **C3a2** (d).

As melhorias são mais significativas para compósitos produzidos com 3% de sílica. Os compósitos com 1,5% de sílica obtiveram também melhorias na temperatura inicial de decomposição, mas nas temperaturas de maior taxa de decomposição as melhorias foram menos significativas (Figura 36).

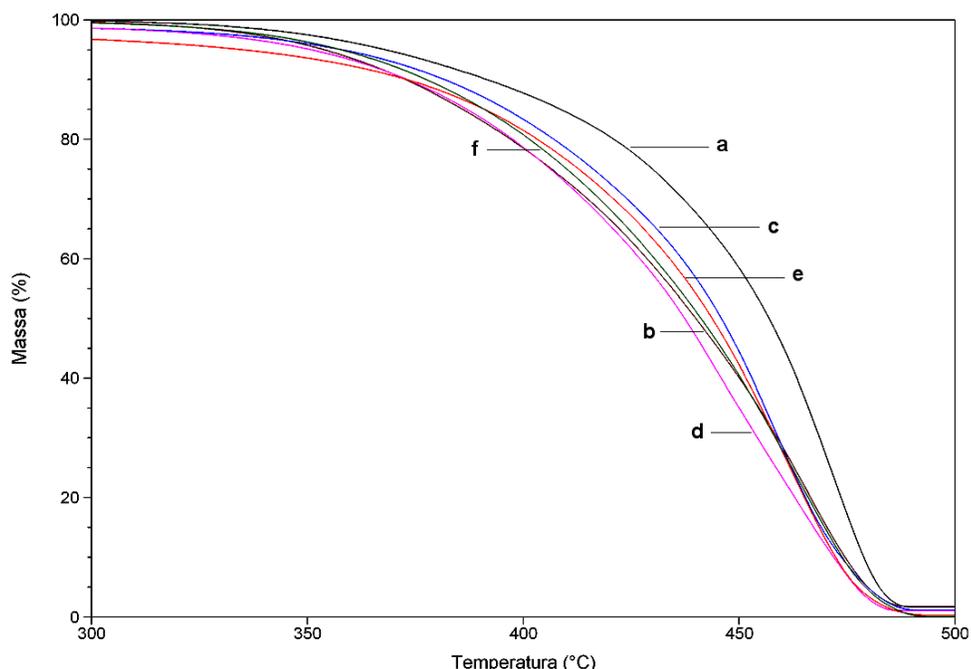


Figura 36 Análises de TGA dos compósitos de PPi com 1,5% de sílica, todas na presença do LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄], exceto PPi puro e PP-g-MA. **C2b1** (a), **C2b2** (b), **C1b** (c), **C5b** (d), PPi processado puro (e) e PPi + PP-g-MA (f).

A Figura 36 mostra que a principal contribuição para o aumento da resistência a decomposição térmica é fornecido pelo conteúdo de sílica aplicado ao compósito, pois nos compósitos com 1,5% de sílica o teor de LI não teve grande importância e todos os compósitos apresentaram uma T_d próxima do PPi puro. Já nos compósitos em que o teor de sílica é maior, outro ponto que se mostrou importante foi à distribuição da carga na matriz polimérica. Considerando este fator para compósitos com o LI **2d**, pode-se dizer que alto teor de LI ou a presença de LI juntamente com um compatibilizante significam aumento na resistência térmica, porque estes fatores melhoram a dispersão de carga; mas este assunto será melhor abordado mais adiante.

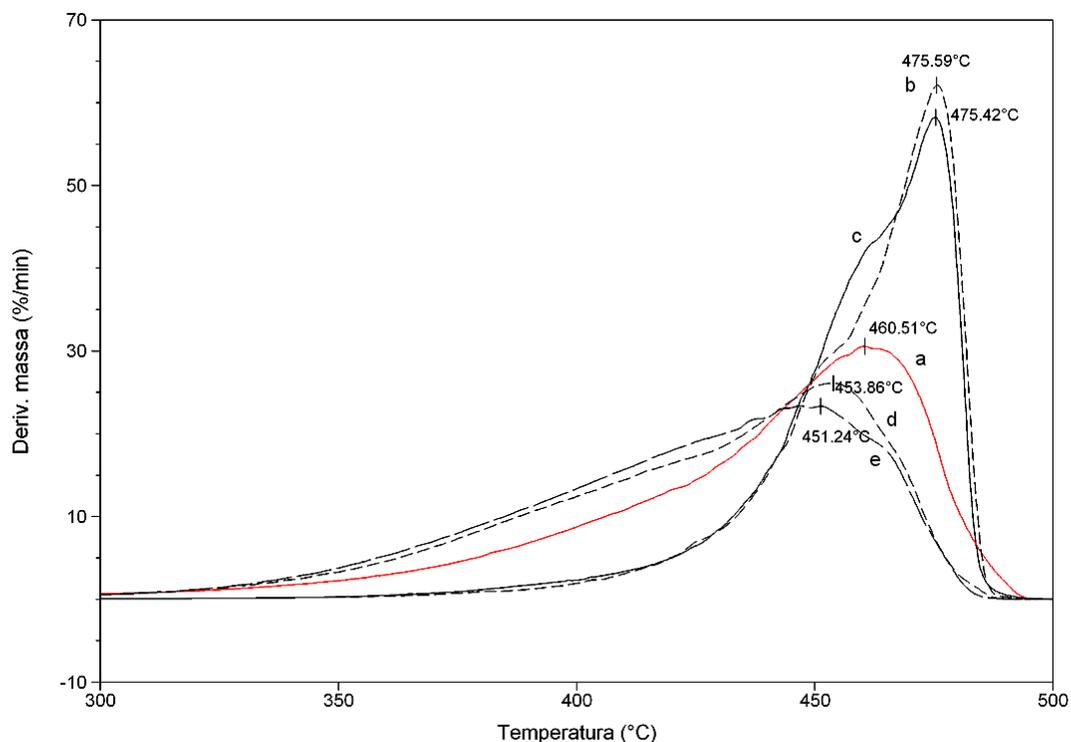


Figura 37 Análises de TGA-DTA de PPI puro (a) e dos compósitos com 3% de sílica; **C3a2** LI=[C₁₀MIm][BF₄] (b), **C6** LI=[C₄MIm][BF₄] (c), **C7** LI=[C₇O₃MIm][BF₄] (d) e **C8** LI=[C₇O₃MIm] [H₃CSO₃] (e).

A Figura 37 mostra o efeito de três variáveis na decomposição térmica; do tamanho da cadeia do grupo funcional do cátion, da polaridade da cadeia do grupo funcional do cátion e o efeito do ânion. Pode ser observado que o tamanho da cadeia não demonstra grande efeito nesta variável, pois as sílicas formadas na presença dos LIs **2c** (Figura 37c) e **2d** (Figura 37b) apresentaram curvas de decomposição térmica muito parecidas. Já a polaridade do grupo funcional do cátion mostrou ter grande influência tanto na temperatura inicial de decomposição como na temperatura de decomposição mais intensa, já que as sílicas formadas na presença dos LI **1b** (Figura 37e) e **2b** (Figura 37d) apresentaram resistência térmica inferior a do PPI puro. A variação do ânion não parece acarretar um efeito significativo na resistência térmica, como pode ser observado pela comparação entre as curvas dos compósitos **C7** e **C8**, formados com LIs com ânion tetrafluoroborato e metanosulfonato, respectivamente.

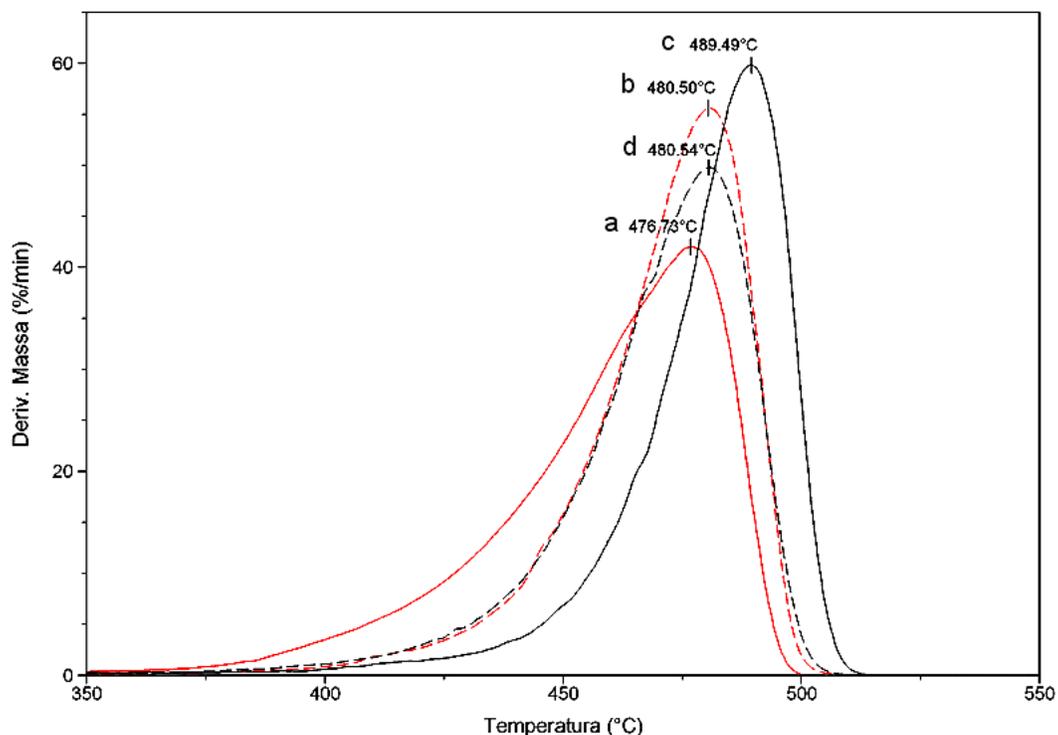


Figura 38 Análises de TGA-DTA de PEAD processado puro (a), PEBD processado puro (b) e dos compósitos com 3% de sílica; com PEAD **C9** (c) e com PEBD **C10** (d).

Quando são estudados os efeitos das sílicas modificadas para compósitos com polietileno, observa-se que a sílica com LI **2d** demonstra o mesmo efeito de aumento na temperatura de decomposição para o compósito com PEAD (Figura 38 a vs c). Já para o compósito com PEBD, não foi observada nenhuma modificação significativa em relação ao comportamento do polímero original (Figura 38 b vs d).

5.3.2 Análises calorimétricas diferenciais de varredura

A partir das análises de DSC pode-se observar um efeito do LI **2d** na temperatura de cristalização (T_c) do compósito, mas apenas uma pequena influência na temperatura de fusão (T_m) (Figura 39). Este efeito na T_c se mostrou em compósitos formados por sílicas que não passaram por extração, evidenciando um efeito do LI **2d** presente na superfície da sílica. Esta resposta na T_c é demonstrada na literatura como reflexo do aumento da cristalinidade do polímero⁵⁶.

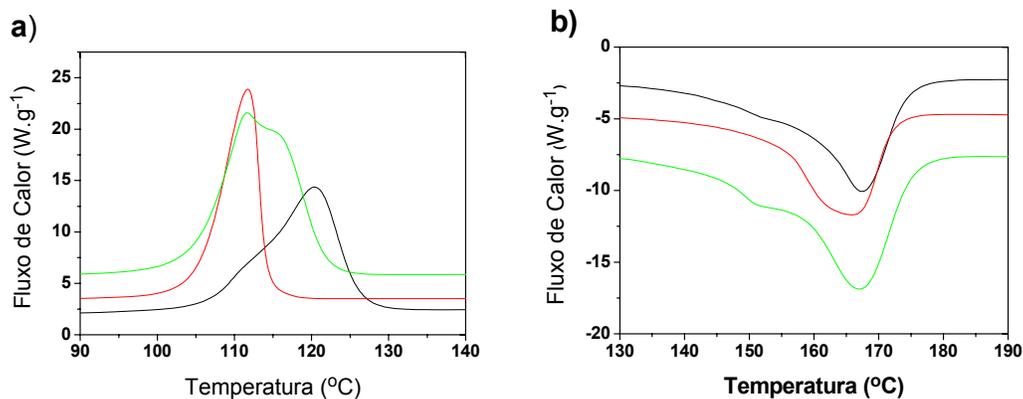


Figura 39 Análises de DSC demonstrando as diferenças entre T_c (a) e T_m (b) do PPI processado puro (vermelho) e dos compósitos **C1a** (preto) e **C1b** (verde).

Este efeito na T_c não mostra a mesma eficiência quando o LI é substituído por um compatibilizante de polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) (Figura 40). Já o efeito na T_m mostra ser efetivo tanto no uso de LI em maior quantidade quanto no uso de PP-g-MA.

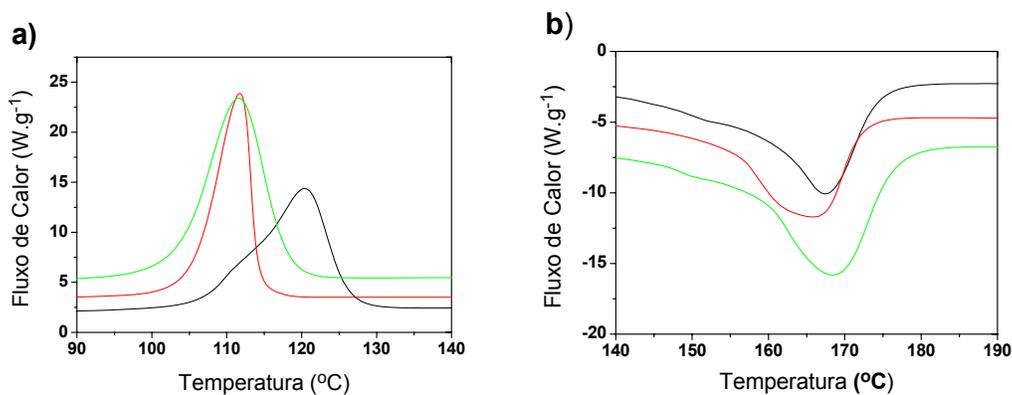


Figura 40 Análise de DSC demonstrando a diferença entre T_c (a) e T_m (b) do PPI processado puro (vermelho) e dos compósitos **C1a** (preto) e **C2a2** (verde).

Um acréscimo de aproximadamente 5 °C na T_m pode ser observado com a adição de PP-g-MA quando se produz dois compósitos com a mesma sílica, que passou por extração do LI **2d** (Figura 41). O mesmo efeito não ocorre quando o processo é realizado com uma sílica sem LI retido em suas redes (compósitos **C3a1**, **C3a2** e **C4**), sugerindo a ocorrência de um efeito sinérgico entre o PP-g-MA e o LI **2d**.

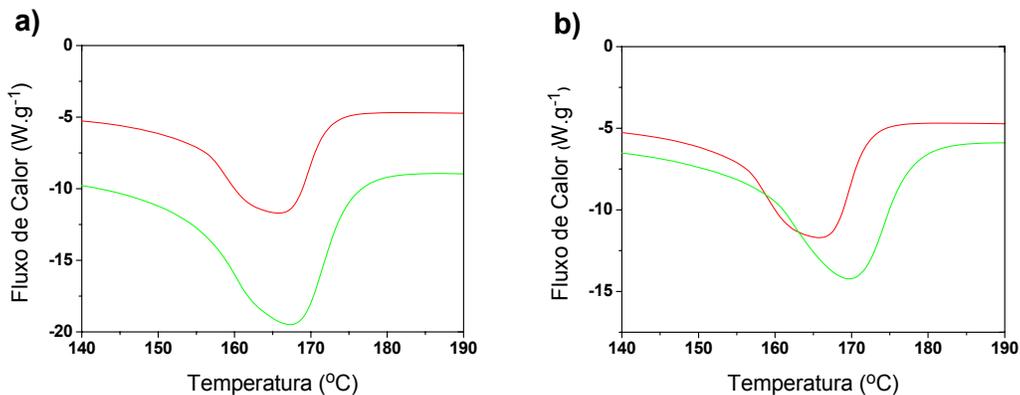


Figura 41 Análises de DSC demonstrando as diferenças entre as Tm de PPI processado puro (vermelho) e **C2b1** (verde) (a); PPI puro (vermelho) e **C2b2** (verde) (b).

A adição de sílica calcinada, tanto sem a presença de LI (**C3a1**), como com inserção de LI solubilizado em álcool etílico (**C4**) ou com inserção direta do LI **2d** na formação do compósito (**C3a2**) não apresentam alterações significativas na Tc em relação ao PPI puro; inclusive o compósito **C4** apresenta um pequeno decréscimo. Todos estes compósitos também apresentam decréscimo na Tm (Figura 42). Isto mostra que um critério para a ocorrência dos efeitos na Tc e Tm do PPI mostrados anteriormente é a presença do LI **2d** retido na sílica a ser aplicada para a formação do compósito, pois a simples adição do LI na formação do compósito não mostrou o mesmo efeito. Este efeito se mostrou exclusivo para sílicas com o LI **2d** em PPI, pois nenhum dos outros LIs testados apresentou mudanças significativas nas Tc e Tm do PPI; além disso, as sílicas com este LI não apresentaram este mesmo efeito para compósitos com PEAD e PEBD.

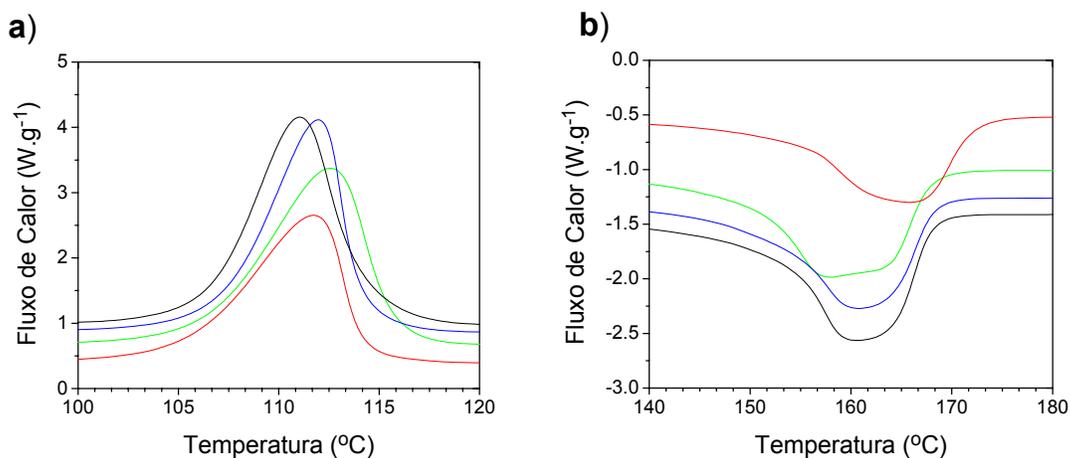


Figura 42 Análise de DSC demonstrando as diferenças entre T_c (a) e T_m (b) do PPI processado puro (vermelho) e dos compósitos **C3a1** (verde), **C3a2** (preto) e **C4** (azul).

Outro efeito observado foi que alguns compósitos apresentaram T_m com um comportamento bimodal, ou seja, com mais de um evento de fusão em temperaturas diferentes (Figura 43).

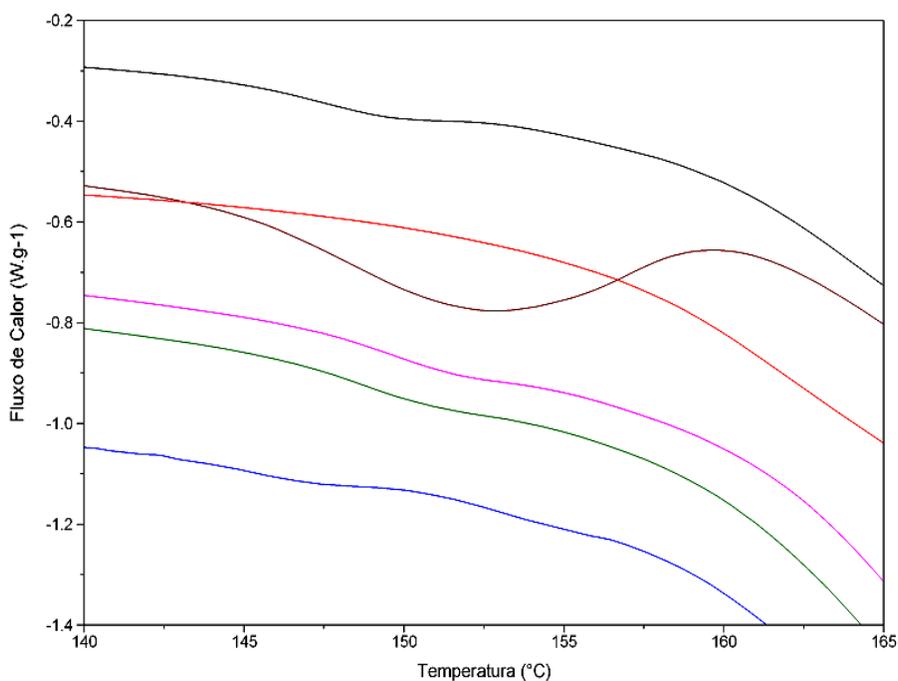


Figura 43 Análise de DSC demonstrando a diferença entre as T_m do PPI processado puro (vermelho) e dos compósitos **C1a** (preto), **C1b** (verde), **C2a2** (rosa), **C6** (azul) e **C8** (marrom). Dados tirados do primeiro ciclo de temperatura.

Na Figura 43 estão representadas as T_m observadas no primeiro ciclo de temperatura dos compósitos que apresentaram mais de um evento de fusão, além da T_m do PPI puro usada como base de comparação. Estes compósitos apresentam seu evento mais significativo de fusão na faixa dos 170 °C e um evento secundário entre 150 e 155°C. Esta comparação entre as temperaturas do primeiro ciclo do DSC foi realizada porque estes eventos são relacionados com a fusão de cristais β do polímero¹¹³ que normalmente não são estáveis após tratamento termico, podendo o evento diminuir de intensidade ou até desaparecer na observação do segundo ciclo. Foi o que aconteceu com o compósito **C8**, que ao avaliar a sua T_m retirada do primeiro ciclo observou-se um aumento significativo do evento de fusão secundário.

5.3.3 Análises de difração de raios-X

O primeiro resultado foi observado pela comparação do difratograma do PPI puro com os dos compósitos obtidos. Em alguns deles surgiu um plano de organização em 16°, característico de planos de organização β (beta)¹¹⁴.

O compósito **C1a**, com o LI **2d** (que possui uma longa cadeia alifática de 10 carbonos em seu cátion) retido na sílica, apresentou esse novo plano com um pico intenso (Figura 44).

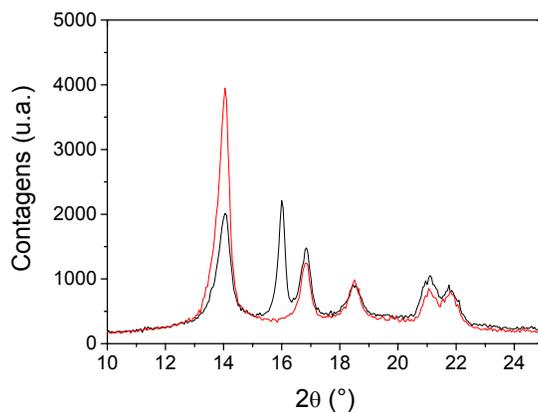


Figura 44 Análise comparativa de XRD entre PPI processado puro (vermelho) e o compósito **C1a** (preto).

O compósito **C2a1**, que é obtido da mesma sílica que o **C1a**, mas submetida à extração do LI, não obteve o mesmo plano de organização. Já no compósito **C2a2**, processado com a mesma sílica que o compósito **C2a1** mas na presença de um compatibilizante, (polipropileno modificado com anidrido maleico “PP-g-MA”) observa-se o aparecimento deste plano β de organização inclusive com uma intensidade semelhante a do compósito **C1a** (Figura 45).

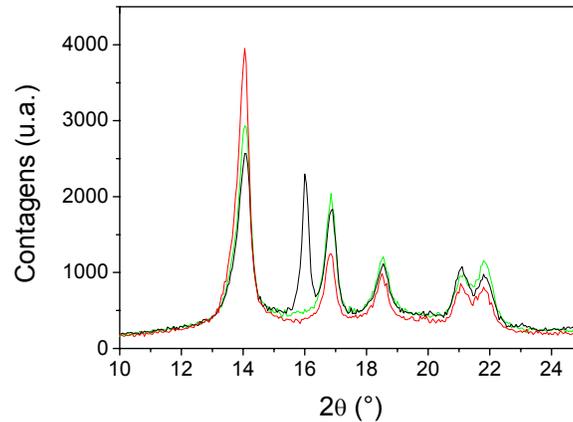


Figura 45 Análise comparativa de XRD entre PPi processado puro (vermelho) e os compósitos **C2a1** (verde) e **C2a2** (preto).

Estas evidências sugerem que alguns LIs (nestas condições de processo) podem agir como β nucleantes na formação de nanocompósitos poliméricos. Também ajudam a mostrar o efeito dos LIs como compatibilizantes para formação destes mesmos compostos, pois tanto o LI nas sílicas como o compatibilizante aplicado como comparativo mostraram o mesmo efeito. Este aparenta ser um efeito de orientação das cadeias do polímero nas cargas com a cadeia do grupo funcional do cátion do LI, que ficam expostas na superfície da sílica, ocasionando maior orientação e compatibilidade ao sistema.

A dependência da quantidade de LI em relação à sílica pôde ser evidenciada com a aplicação da mesma sílica que a utilizada na produção do compósito **C1a** (**S2d1**), mas utilizando apenas a metade do teor de sílica (1,5% em massa) (compósito **C1b**); onde se observou a formação de plano β , mas em menor quantidade devido às menores quantidades de sílica e LI retido à sílica (Figura 46). Já o efeito observado para o compósito **C2a2** não se repetiu para o compósito **C2b2**; onde no primeiro compósito o

acrécimo de PP-g-MA acarretou na formação do plano de organização β e no segundo, que apresenta metade do teor de sílica do primeiro, não foi percebida formação dos planos de organização.

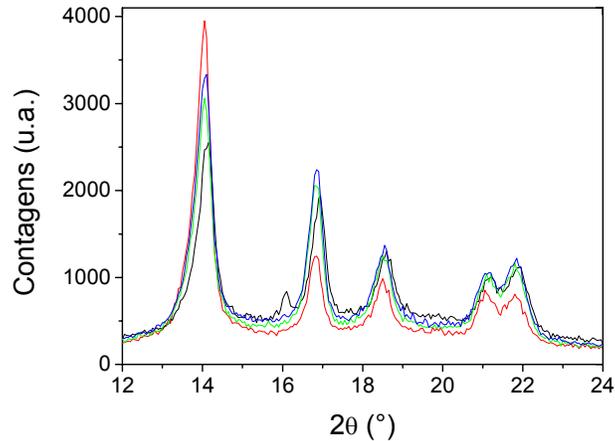


Figura 46: Análise comparativa de XRD entre PPI processado puro (vermelho) e os compósitos **C1b** (preto), **C2b1** (verde) e **C2b2** (azul).

Como se pode observar com os difratogramas dos compósitos **C2a1** (Figura 45) e **C2b1** (Figura 46), apenas o LI retido nas redes de sílica não basta para a formação deste novo plano de organização; se mostrou necessário também a presença de um excesso de LI ou compatibilizante na superfície da sílica, provavelmente para agir como facilitador da aproximação entre carga e matriz polimérica.

Para avaliar isoladamente o efeito do LI livre na superfície da sílica, foram processados três compósitos;

- (1) apenas com a sílica **S2d2** calcinada (**C3a1**).
- (2) a mesma sílica calcinada, mas acrescentando 30% (em massa, em relação à sílica) de LI diretamente à câmara de misturas no momento do processamento (**C3a2**).
- (3) foram solubilizados os mesmos 30% (em massa, em relação à sílica) de LI em álcool etílico para serem aplicados na sílica, evaporado o solvente, e só ai então a sílica é aplicada para a formação do compósito (**C4**).

O resultado obtido foi que nenhuma das amostras formou o plano de organização, mostrando a necessidade da presença de LI retido de uma forma mais fixa à rede de sílica para a formação deste efeito.

Este resultado somado às análises de TGA das sílicas, que apresentam mais de um evento de decomposição, leva a acreditar que o LI esta presente na sílica em mais de uma forma. Uma forma seria uma simples deposição do LI na superfície da sílica, sendo assim o LI estaria mais livre; e a outra forma seria com uma maior retenção deste LI, onde ele formaria ligações hidrogênio entre seu ânion e os grupos hidroxila da superfície da sílica¹⁸.

Todos os resultados mostrados anteriormente foram para compósitos com sílica formada na presença do LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄]. Quando se observa os difratogramas dos compósitos formados com os LIs **2c** [C₄MIm][BF₄] (**C6**), **2b** [C₇O₃MIm][BF₄] (**C7**) e **1b** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] (**C8**); pode ser constatado o aparecimento do mesmo plano de orientação em 16° (Figura 47) referente ao plano de cristalinidade β em dois destes compósitos (**C6** e **C8**). As intensidades destes planos apresentaram grande diferença entre os dois compósitos; onde no compósito **C6** a intensidade foi relativamente baixa para o novo plano e os planos originais do PPI continuaram íntegros. Já para o compósito **C8** a intensidade foi aproximadamente quatro vezes maior em relação ao anterior e alguns planos originais do PPI quase não são detectáveis, sugerindo que grande parte dos planos de orientação formados são de caráter β.

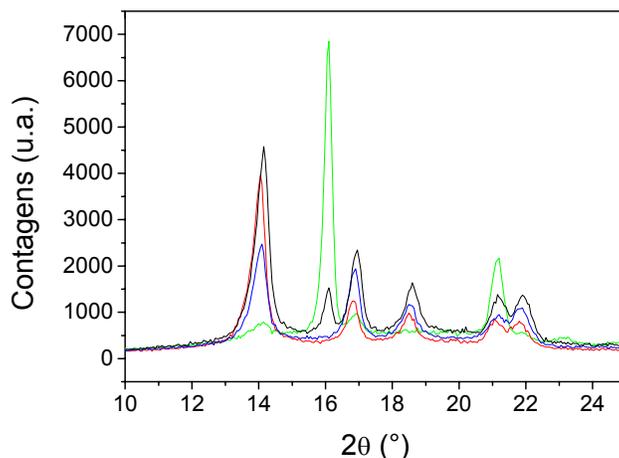


Figura 47: Análise comparativa de XRD entre PPI puro (vermelho) e os compósitos **C6** (preto), **C7** (azul) e **C8** (verde).

Um dos motivos para a baixa intensidade do plano β no compósito **C6**, é provavelmente o tamanho do grupo funcional ligado ao anel imidazólico do cátion do LI

utilizado na sílica aplicada neste compósito, pois o LI **2c** possui uma cadeia de apenas quatro carbonos ligada ao anel imidazólico; isto poderia diminuir a interação com as cadeias poliméricas e dificultar a orientação destas cadeias na superfície da sílica em que o LI está retido.

Possivelmente, o compósito **C8** apresentou esta grande variação em sua cristalinidade em relação ao PPI original devido ao efeito do seu ânion diferenciado [H₃CSO₃] ou, mais provavelmente, da morfologia da sílica aplicada que foi influenciada por este ânion em sua formação. Como já foi visto, as sílicas formadas na presença do ânion metanosulfonato apresentam morfologia lamelar, sendo mais compactas e organizadas; diferente das sílicas formadas na presença de LIs com ânion [BF₄], que possuem morfologias predominantemente esféricas. O efeito do ânion mostrou neste caso ser determinante para a formação do novo plano de organização, já que o compósito **C7** que foi formado na presença do LI **2b** com mesmo cátion do LI aplicado ao compósito **C8**, mas com ânion [BF₄], não ocasionou o mesmo efeito.

Outro fator que também deve ser levado em consideração é o teor de LI retido na sílica, já que foi anteriormente observado que as sílicas formadas na presença de LIs com ânion metanosulfonato tendem a reter um teor consideravelmente maior de LI em seus volumes, superfícies e provavelmente entre as suas lamelas.

Outra evidencia que reforça a observação do aumento da cristalinidade dos compósitos de PPI que apresentaram o plano β , é que todos eles apresentaram um comportamento bimodal da T_m (Figura 43), e geralmente estes dois efeitos estão relacionados⁵⁶.

Os compósitos formados com PEAD e PEBD não apresentaram mudanças significativas em seus difratogramas, e aparentemente permaneceram com as mesmas características morfológicas de suas matrizes poliméricas originais.

5.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Foi estudado o efeito do LI **2d** [C₁₀MIm][BF₄] como dispersante da carga na matriz polimérica por imagens de MET. Foram avaliados os compósitos; **C1a**, que é aplicado 3% em massa da sílica **S2d1** que não foi submetida à extração do LI; **C2a1**, que

é aplicado 3% em massa da sílica **S2d2** que foi submetida à extração do LI livre; **C3a1**, onde são aplicados 3% em massa da sílica **S2d3** que é a mesma sílica **S2d2** após ser submetida a calcinação, para garantir que não houvesse LI presente na sílica no momento do processamento. Com esta série de compósitos pode ser avaliado também o efeito da concentração de LI na dispersão de carga na matriz polimérica (Figura 48).

A partir da Figura 48, pode ser observado um aumento na dispersão das cargas na matriz polimérica, além de uma diminuição no tamanho dos aglomerados, com o aumento do teor de LI em relação à sílica aplicada. O compósito **C3a1** apresenta aglomerados maiores circundados por áreas com poucas cargas (Figura 48a); o compósito **C2a1** já apresenta melhoria na dispersão e diminuição dos aglomerados (Figura 48b); e o compósito **C1a** foi o que apresentou melhor dispersão e menor tamanho de partículas na matriz polimérica (Figura 48c).

Ambos compósitos com sílica submetida à extração ou não, obtiveram melhorias na dispersão e compatibilidade entre a carga e o polímero (Figura 48b e c), o que indica o efeito do LI **2d** como compatibilizante e dispersante entre sílicas e poliolefinas apolares. Com sílicas sem extração do LI **2d**, foi obtida uma considerável diminuição do tamanho dos aglomerados em relação às outras duas (Figura 48c), mostrando uma considerável quantidade de partículas nanoestruturadas dispersas na matriz polimérica.

Como pode ser observado pelas imagens de MFA das sílicas antes de aplicadas ao processo de formação dos compósitos, possuem partículas com aproximadamente 200 nm (Tabela IV); e após a formação dos compósitos podem ser observadas pelas imagens de MET (Figura 49) partículas com aproximadamente 40 nm. Isto sugere a ocorrência da diminuição dos tamanhos de partícula durante o processamento dos compósitos, mostrando um provável efeito de fragmentação dos aglomerados promovido pelo LI.

Como já foi demonstrado, por mais que as sílicas formadas na presença do LI **2d** tenham morfologias predominantemente esféricas, estas sílicas apresentam regiões lamelares (Figura 25). Portanto, outra razão para a dispersão e diminuição das cargas, seria que em sílicas com alto teor do LI **2d** poderia ocorrer um aumento do afastamento interlamelar (Figura 33b), provavelmente pela presença do LI nos espaços entre estas lamelas. Isto poderia facilitar a entrada de cadeias de polímero nesta região ou até mesmo o rompimento destas regiões durante o processamento do compósito, acarretando em

diminuição dos tamanhos de partícula por esfoliamento destas lamelas, facilitando a dispersão e a compatibilização da carga na matriz polimérica.

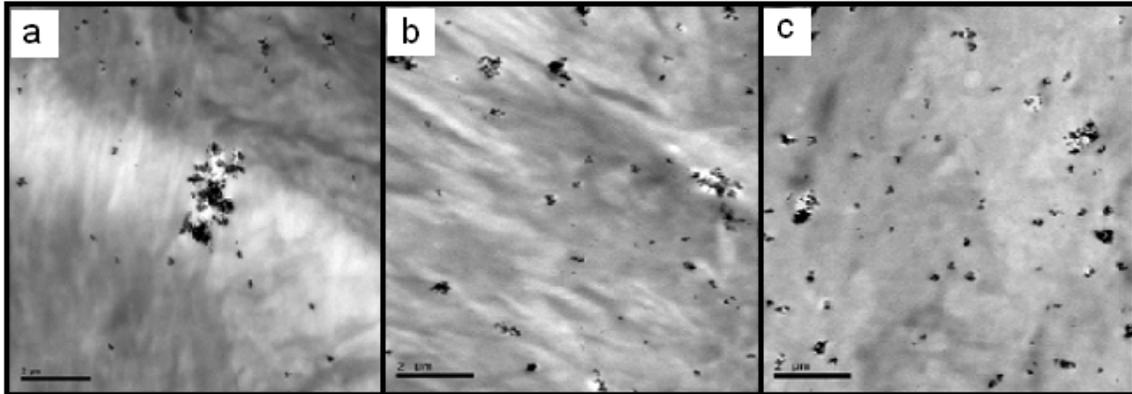


Figura 48 Imagens de MET dos compósitos **C3a1** (a), **C2a1** (b) e **C1a** (c); com barras de escala 2 μm .

A partir das regiões onde as partículas se desprenderam dos aglomerados, é possível ter uma idéia do tamanho médio das partículas formadas (Figura 49). Isto é melhor observado para o compósito com sílica submetida à extração, pois a partícula observada não sofre interferência de LI retido à superfície.

Na Figura 49, observa-se claramente a morfologia esférica das sílicas formadas na presença de LI com ânion tetrafluoroborato. A partir desta imagem aproximada pode ser observado o desprendimento de partículas dos grandes aglomerados, onde o tamanho médio destas partículas se mostrou na faixa de 35 nm.

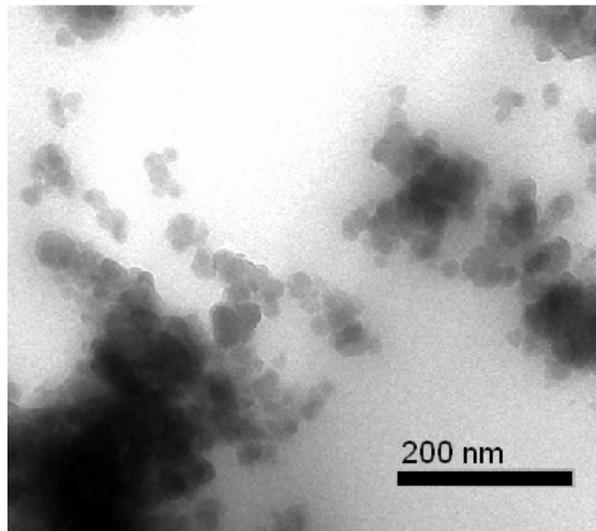


Figura 49 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do compósito **C2a1**, barra de escala de 200 nm.

5.3.5 Análises dinâmico-mecânicas

A Tabela XI mostra os módulos de armazenamento dos compósitos de PPI, PEAD e PEBD, bem como os polímeros puros processados ou com aditivos (no caso do PPI + PP-g-MA). Foram demonstradas três temperaturas; onde a primeira esta abaixo da Tg para todos os polímeros, a segunda esta próxima da Tg do PPI e abaixo das Tg do PEAD e PEBD, e a terceira esta acima da Tg do PPI e próxima das Tg do PEAD e PEBD; podendo assim avaliar seus comportamentos como materiais no estado vítreo e termoplástico.

Algumas características dinâmico-mecânicas diferenciadas puderam ser observadas nas análises de DMA. Uma delas é, provavelmente, um efeito sinérgico entre o LI retido nas redes de sílica e o compatibilizante PP-g-MA, formando um aumento considerável do módulo de armazenamento. Pode-se observar que tanto com a adição de PP-g-MA no PPI (Tabela XI N° 14), quanto com a adição de sílica calcinada (Tabela XI N° 7), ambos isoladamente, há um decréscimo no módulo de armazenamento. Mas quando se adiciona sílica com LI suportado na presença do compatibilizante PP-g-MA, o valor do módulo de armazenamento aumenta. No caso do acréscimo de 3% de sílica modificada (**C2a1** e **C2a2**, Tabela XI N° 3 vs 4) este valor sobe pouco em temperaturas abaixo da Tg, os valores se igualam próximo a Tg e decrescem em temperaturas acima da

Tg. Já com 1,5% de sílica modificada (**C2b2**) o valor do módulo de armazenamento aumenta consideravelmente em todas as temperaturas em relação ao mesmo compósito sem PP-g-MA (**C2b1**) (Tabela XI N° 5 vs 6).

Este efeito parece ser exclusivo dos compósitos com LI retido na sílica e processado com PP-g-MA, pois os mesmos resultados não se repetiram nas amostras em que havia uma maior quantidade de LI ao invés do compatibilizante.

Quando o compósito que apresentou o aumento mais significativo no módulo de armazenamento (**C2b2**) é comparado com o PPI puro processado (Tabela XI N° 6 vs 13), observa-se que o compósito agregou um aumento significativo a uma temperatura abaixo da Tg, já a partir da Tg esta melhoria não se mostra tão expressiva. Mesmo assim este compósito obteve um bom resultado, pois como pode ser observado nas demais amostras (com exceção do compósito **C4**) o PPI isotático tende a decrescer o seu valor de módulo de armazenamento com o acréscimo de carga ou aditivo, fato que não ocorreu com o compósito **C2b2** e no caso dos demais compósitos com adição exclusivamente da carga com LI este decréscimo foi amenizado.

Curiosamente o compósito **C4** (onde foi utilizada uma sílica calcinada em que o LI foi dissolvido em álcool etílico, misturado a sílica e evaporado o solvente) foi o a amostra que obteve o menor decréscimo de módulo de armazenamento entre os compósitos em que foi utilizado exclusivamente sílica com LI. Em todas as faixas de temperatura este compósito obteve valores muito próximos do PPI puro, inclusive nas temperaturas abaixo da Tg estes valores ficaram acima dos apresentados pelo PPI puro.

Para os compósitos de polietileno, em ambos os casos o acréscimo no módulo de armazenamento foi obtido para todas as faixas de temperatura. No compósito de PEBD este acréscimo no módulo de armazenamento foi acima de 60%, em comparação ao PEBD processado puro, nas três faixas de temperatura (Tabela XI N° 17 vs 18). Para o compósito de PEAD este aumento relativo do módulo de armazenamento foi muito mais expressivo, chegando a um acréscimo entre 300 e 400% em todas as faixas de temperatura (Tabela XI N° 15 vs 16).

Tabela XI: Módulos de armazenamento dos compósitos de PPI, PEAD e PEBD nas temperaturas de -20, 20 e 60 °C.

Nº	Compósito	LI	% Sílica ^a	% LI ^b	Módulos de armazenamento (MPa) ^c		
					-20 °C	20 °C	60 °C
1	C1a	2d	3	24	2246	1289	561
2	C1b	2d	1,5	24	n.d. ^d	n.d. ^d	n.d. ^d
3	C2a1	2d	3	7	2246	1345	702
4	C2a2	2d	3	7	2426	1345	561
5	C2b1	2d	1,5	7	1271	631	193
6	C2b2	2d	1,5	7	3739	1893	917
7	C3a1	n.a. ^e	3	0	1776	1081	497
8	C3a2	2d	3	30	301	163	100
9	C4	2d	3	30	3193	1777	823
10	C6	2c	3	26	1591	946	393
11	C7	2b	3	26	1358	643	247
12	C8	1b	3	37	1216	761	273
13	PPI	n.a. ^e	n.a. ^e	n.a. ^e	3110	1848	917
14	PPI + PP-g-MA	n.a. ^e	n.a. ^e	n.a. ^e	2326	1531	831
15	C9	2d	3	24	1591	1002	353
16	PEAD	n.a. ^e	n.a. ^e	n.a. ^e	330	206	85
17	C10	2d	3	24	282	89	21
18	PEBD	n.a. ^e	n.a. ^e	n.a. ^e	175	53	13

^a Aplicado na mistura. ^b Valores obtidos por TGA das sílicas aplicadas na formação do compósito. ^c Valores obtidos por DMA. ^d Não determinado. ^e Não aplicável.

Os efeitos do aumento no módulo de armazenamento refletem nas características físicas destes compósitos. Uma característica que pode demonstrar o efeito destas modificações é a rigidez do material (Figuras 50 e 51).

A Figura 50 mostra o efeito dos diferentes módulos de armazenamento apresentados pelos compósitos de PPI na rigidez dos mesmos, onde dois compósitos (**C2b2** e **C4**) apresentaram acréscimo significativo na rigidez em relação ao PPI puro.

O compósito **C2b2** (1,5% de sílica com LI **2d** submetida à extração soxhlet + 5% de PP-g-MA) apresentou um incremento acima de 150% nos valores de rigidez em relação ao PPI puro em todas as faixas de temperatura; enquanto o compósito **C4** (sílica calcinada + LI **2d** dissolvido em álcool etílico) apresentou um acréscimo acima de 50% nestes valores em todas as faixas de temperatura. Em contraponto, o compósito **C3a2** (sílica calcinada + LI **2d** inserido direto na câmara de misturas) apresentou um decréscimo de mais de 600% nos valores de rigidez em comparação ao PPI puro em todas as faixas de temperatura.

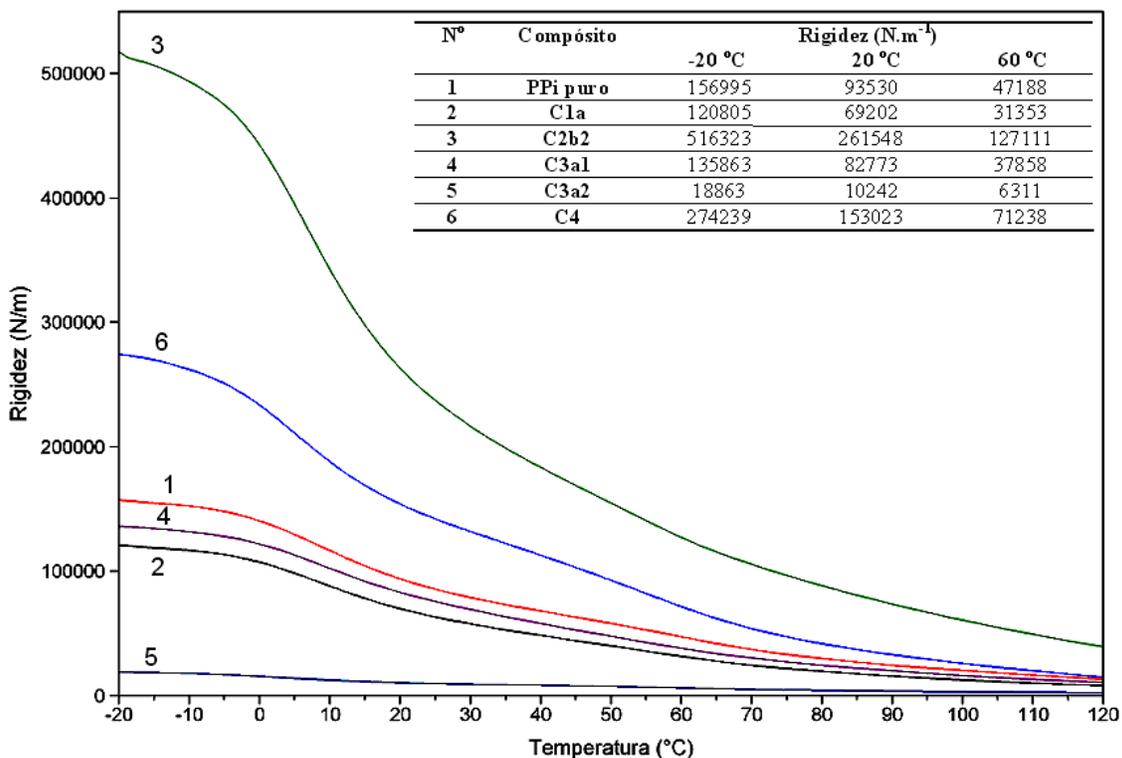


Figura 50 Análises dinâmico-mecânicas mostrando a rigidez de PPI processado puro (1), e dos compósitos **C1a** (2), **C2b2** (3), **C3a1** (4), **C3a2** (5) e **C4** (6); onde a tabela inserida serve para uma melhor comparação destes valores.

A Figura 51 mostra o efeito do acréscimo nos módulos de armazenamento apresentados pelos compósitos de PEAD e PEBD na rigidez dos mesmos, onde os dois compósitos (**C9** e **C10**) apresentaram acréscimo na rigidez em relação aos polímeros puros.

O compósito **C10** (PEBD + 3% de sílica com LI **2d**) apresentou um incremento acima de 40% nos valores de rigidez em relação ao PEBD processado puro em todas as faixas de temperatura (Figura 51.4). O compósito **C9** (PEAD + 3% de sílica com LI **2d**) foi o que apresentou o maior acréscimo relativo nestes valores, em todas as faixas de temperatura houve um aumento acima de 300% nos valores de rigidez (Figura 51.2).

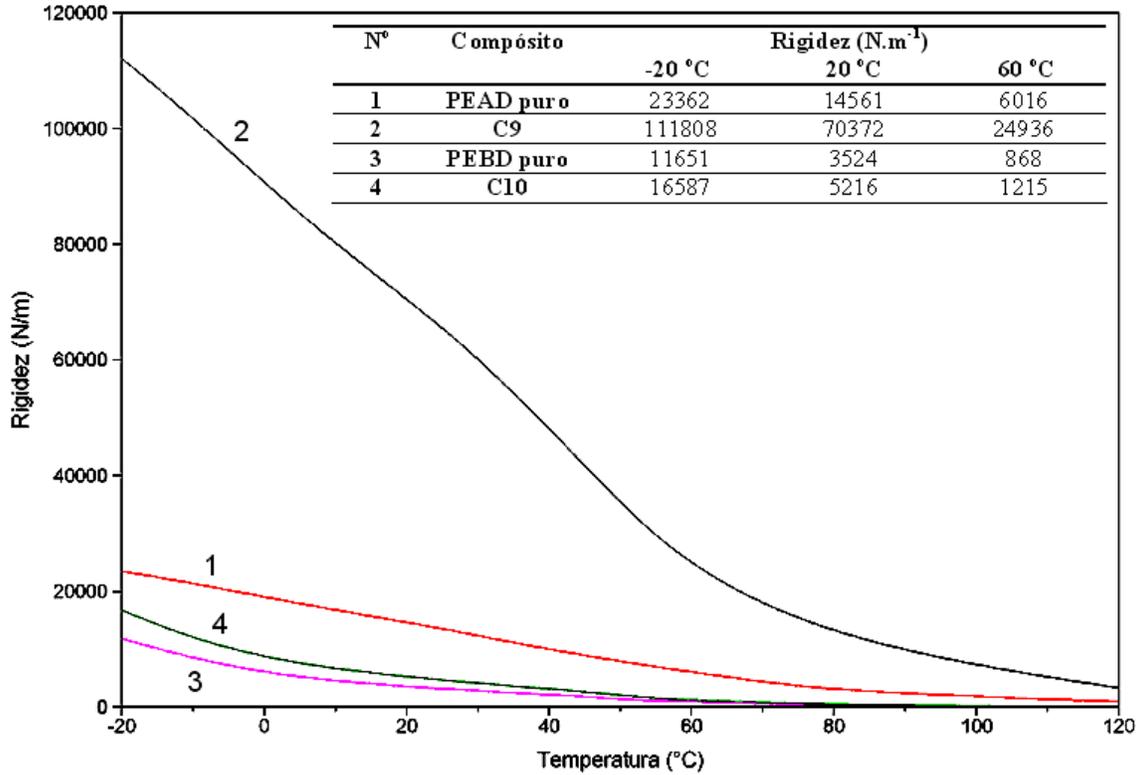


Figura 51 Análises dinâmico-mecânicas mostrando a rigidez do compósito PEAD puro (1), C9 (2), PEBD puro (3) C10 (4); onde a tabela inserida na figura serve para uma melhor comparação entre os valores.

Este efeito nos valores de rigidez pode ser outro indício do efeito do LI como compatibilizante. É mostrado na literatura que a distribuição de cargas na matriz polimérica e principalmente o tamanho das partículas são fatores de grande efeito na rigidez desta matriz⁵¹. Onde partículas pequenas agregariam rigidez a matriz, e partículas grandes diminuiriam estes valores devido aos “vazios” formados nas vizinhanças da carga e também devido à menor área superficial destas partículas, diminuindo a interface de adesão entre matriz e carga.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O estudo de MET mostrou que os LIs imidazolicos, especialmente o LI [C₁₀MIm][BF₄], mostraram ser capazes de ajudar na formação de cargas nanoestruturadas e dispersa-las na matriz polimérica. Uma das prováveis razões para esta boa dispersão é que o LI estaria agindo na fragmentação e dispersão das cargas aglomeradas quando aplicadas ao processo de mistura com o polímero. Esta fragmentação pode ser observada a partir da comparação das imagens de MFA das partículas anteriormente a aplicação na câmara de misturas e as imagens de MET da matriz polimérica com as cargas dispersas; onde é mostrada a redução dos tamanhos de partícula.

As análises térmicas mostraram que este método de aplicação dos LIs na formação de compósitos poliméricos, em vários casos confere aumento nas temperaturas de cristalização, fusão e decomposição. No caso do compósito **C1a** obteve-se um aumento de aproximadamente 10 °C na T_c, característico do aumento da cristalinidade do PPI. O compósito **C2a2** obteve um aumento de mais de 15 °C na temperatura de decomposição mais intensa; e quando é considerada a temperatura de decomposição inicial, varias amostras obtiveram aumentos de mais de 50 °C em relação ao PPI puro. Os mesmos resultados para o aumento da resistência termica puderam ser observados para os compósitos de polietileno, principalmente o de PEAD **C9**.

As análises dinâmico-mecânicas mostraram aumento no módulo de armazenamento, principalmente na amostras que houve uma ação sinérgica entre LI retido à sílica e o compatibilizante PP-g-MA para compósitos de PPI (**C2b2**). Para compósitos de polietileno estes resultados foram ainda mais relevantes, onde o compósito de PEAD obteve aumento de mais de 300% em seu modulo de armazenamento para varias faixas de temperatura. Foram mostrados aumentos significativos na rigidez para varias amostram, principalmente para o compósito **C9** em matriz de PEAD; evidenciando também a dispersão de carga nanoestruturada na matriz polimérica.

As análises de XRD mostraram o aparecimento de um plano de cristalinidade β para compósitos com PPI, que junto ao aumento da T_c e o aparecimento de um

comportamento bimodal da T_m indicam um aumento na cristalinidade do PPI para varias amostras.

A partir destes indicadores, os LIs mostraram potencial como agentes de compatibilização, dispersantes, β nucleantes e cargas de reforço em certas condições de processo na obtenção de compósitos poliméricos de poliolefinas apolares com sílica.

Outra característica diferenciada apresentada pelos LIs foi como controladores de morfologia na formação de sílicas do tipo xerogel. Mostrando que com a simples variação do ânion agregado ao LI é possível causar mudanças significativas em sua morfologia, sendo possível a obtenção desde morfologias esféricas até lamelares. Além disso, a quantidade de material suportado e o tamanho de partícula variaram consideravelmente. Estas características tornam os LIs uma alternativa para a formação de novas nanocargas.

Nos experimentos de voltametria cíclica foi observado que ambos o ânion e o cátion dos LIs afetam a janela eletroquímica do eletrodo de platina. Os LIs com cátions funcionalizados com cadeias maiores, em geral, resultaram em janelas eletroquímicas maiores. Os LIs com ânion tetrafluoroborato e metanosulfonato resultaram em janelas eletroquímicas maiores que para LIs com ânion hexafluorofosfato. A maior janela eletroquímica obtida foi para o LI **2d** [$C_{10}MIm$][BF_4]. Já os LIs onde os cátions apresentam funcionalidades mais curtas (C_3O_1 e C_4) mostraram condutividades elétricas maiores em relação aos seus derivados de cadeia mais longa (C_7O_3 e C_{10}). As condutividades elétricas também se mostraram consideravelmente maiores para os LI com funcionalidades 1-álquil éter **2a** [C_3O_1MIm][BF_4] e **2b** [C_7O_3MIm][BF_4].

A avaliação mais aprofundada da viabilidade de aplicação destes materiais e do processo como um todo ainda deve ser realizada; análises de TEM dos compósitos com a simples aplicação do LI em sílica para aplicação em compósitos de PPI, para avaliar a influência do processo; também dos compósitos formados com polietileno, para ter um parâmetro mais claro da eficiência do LI como compatibilizante e dispersante. Futuramente também serão realizadas análises de resistência ao impacto nos compósitos que demonstraram melhoria de cristalinidade; e a avaliação da dispersão das cargas na matriz polimérica, por intermédio de um software, para obtenção de resultados mais concretos dos efeitos de compatibilização e dispersão dos LIs. Para algumas sílicas, ainda

faltam ser caracterizados suas áreas superficiais específicas, volumes e diâmetros de poros, além das análises de superfícies dos produtos calcinados para observação dos valores sem interferência do LI. Após o fechamento da série de caracterizações destas sílicas e compósitos, ainda devem ser realizadas etapas de teste da viabilidade destes materiais para aplicações em eletroquímica, se baseando nos resultados obtidos para os LIs puros.

Como foi introdutoriamente relatado, este é um trabalho exploratório onde foi avaliado um grande número de variáveis. Portanto, este trabalho não pode ser considerado conclusivo e sim de abertura de pesquisa em uma área ainda pouco explorada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bayer, M.; Hawrylak, P.; Hinzer, K.; Fafard, S.; Korkusinski, M.; Wasilewski, Z. R.; Stern, O.; Forchel, A. *Science*, **2001**, *291*, 451.
2. Krause, C. *Oak Ridge National Laboratory Review* **2005**, *38*, 1.
3. Thostenson, E.; Li, C.; Chou, T. *J. Compos. Sci. Tech.* **2005**, *65*, 491.
4. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *J. Comp. Mat.* **2006**, *40*, 1511.
5. Oriakhi, C.O. *Chem. Br.* **1998**, *34*, 59.
6. Tjong, S. C.; *Mater. Sci. Eng.* **2006**, *53*, 73.
7. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337.
8. Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. *Z. Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
9. Kim, N. H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2006**, *96*, 29.
10. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
11. Dupont, J.; Suarez, P. A. *Z. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
12. Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
13. Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075.
14. Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061.
15. Mark, J. E.; Lee, C. Y. C.; Bianconi, P. A. *Hybrid Organic-Inorganic Composites*; American Chemical Society: Washington, D.C., **1995**.
16. Schottner, G.; Kron, J.; Deichmann, K. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 183.
17. Klingshirm, M. A.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5174.
18. Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 477.
19. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. *Quim. Nova*, **2004**, *27*, 798.
20. Podsiadlo, P.; Kaushik, A. K.; Arruda, E. M.; Waas, A. M.; Shim, B. S.; Xu, J.; Nandivada, H.; Pumphlin, B. G.; Lahann, J.; Ramamoorthy, A.; Kotov, N. A. *Science* **2007**, *318*, 80.
21. Li, J.; Yang, R.; Yu, J.; Liu, Y. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 84.

22. Vaia, R. A.; Lincoln, D. M.; Wang, Z-G.; Hsiao, B. S.; Krishnamoorti, R.; *Polymer* **2001**, *42*, 9975.
23. Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Krishnamoorti, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4554.
24. Tjong, S. C.; Chen, H. *Mater. Sci. Eng. R* **2004**, *45*, 1.
25. Motomatsu, M.; Takahashi, T.; Nie, H. Y.; Mizutani, W.; Tokumoto, H. *Polymer* **1997**, *38*, 177.
26. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 1259.
27. Lazzeri, A.; Bucknall, C. B. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 6799.
28. Kim, G. M.; Michler, G. H. *Polymer* **1998**, *39*, 5689.
29. Chan, C. M.; Wu, J.; Li, J. X.; Cheung, Y. K. *Polymer* **2002**, *43*, 2981.
30. Wu, D.; Wang, X.; Song, Y.; Jin, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2714.
31. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, S.; Mascia, L. *Polymer* **2004**, *45*, 1697.
32. Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, S.; Mascia, L. *Polymer* **2004**, *45*, 4265.
33. Petrovic, Z. S.; Javni, I.; Waddon, A.; Banhegyi, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 133.
34. Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glazer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 22A.
35. Diaz-Garcia, M. E.; Laino, R. B. *Microchim. Acta* **2005**, *149*, 19.
36. Brinker, C. J. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31.
37. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*. Acad. Press, San Diego, **1990**.
38. Fricke, J.; Emmerling, A. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *13*, 299.
39. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L. *Science* **2001**, *291*, 453.
40. Guan, Z.; Zhang, Y. L.; Chun-Hua Xu, Z. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 467.
41. Wen, J.; Wilkes, G. L. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1667.
42. Judeinstein, P.; Sanchez, C. J. *Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
43. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
44. Atkin, R.; Bradley, M.; Vincent, B. *Soft Matter*. **2005**, *1*, 160.
45. So, M.; Xu, C.; Loening, A. M.; Gambhir, S. S.; Rao, J. *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24*, 339.

46. Stoeva, S. I.; Lee, J.; Smith, J. E.; Rosen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8378.
47. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1174.
48. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179.
49. Zuiderduin, W. C. J.; Westzaan, C.; Huetink, J.; Gaymans, R. J. *Polymer* **2003**, *44*, 261.
50. Zhang, Q. X.; Yu, Z. Z.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. *Polymer* **2004**, *45*, 5985.
51. Kaminsky, W. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 459.
52. Kurokawa, Y.; Yusuda, H.; Oya, A. *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 1481.
53. Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1781.
54. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6333.
55. Hasegawa, N.; Kawasumi, M.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 87.
56. Huang, L.; Zhan, R.; Lu, Y. *J. Rein. Plast. Comp.* **2006**, *25*, 1001.
57. Saujanya, C.; Radhakrishnan, S. *Polymer* **2001**, *42*, 6723.
58. Qian, J.; He, P.; Nie, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 1013.
59. Jain, J. S.; Goossens, H.; van Duin, M.; Lemstra, P. *Polymer* **2005**, *46*, 8805.
60. Peng, Z.; Kong, L. X.; Li, S. D. *Polymer* **2005**, *46*, 1949.
61. Kim, G. M.; Michler, G. H. *Polymer* **1998**, *39*, 5698.
62. Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Weinberg, M. *Polymer* **1999**, *40*, 2347.
63. Lazzeri, A.; Thio, Y. S.; Cohen, R. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 925.
64. Dubnikova, I. L.; Berezina, S. M.; Antonov, A. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 1917.
65. Ragosta, G.; Abbate, M.; Musto, P.; Scarinzi, G.; Mascia, L. *Polymer* **2005**, *46*, 10506.
66. Menard, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*; CRC Press, Boca Raton, FL, **1999**.
67. Yoon, P. J.; Hunter, D. L.; Paul, D. R. *Polymer* **2003**, *44*, 5323.

68. Liu, T.; Phang, I. Y.; Shen, L.; Chow, S. Y.; Zhang, W. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7214.
69. Qu, Y.; Yang, F.; Yu, Z. Z. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 789.
70. Markarian, J. *Plast. Addit. Copound.* **2004**, *6*, 22.
71. Pracella, M.; Chionna, D.; Anguillesi, I.; Kulinski, Z.; Piorkowska, E. *Compos. Sci. Tech.* **2006**, *66*, 2218.
72. Wang, Y.; Chen, F.; Wu, K. *Compos. Interf.* **2005**, *12*, 341.
73. Garcia, L. D. ; Picazo, O. ; Merino, J. C. ; Pastor, J. M. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 945.
74. Kandola, B. K.; Smart, G.; Horrocks, A. R.; Joseph, P.; Zhang, S.; Hull, T. R.; Ebdon, J.; Hunt, B.; Cook, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 816.
75. Bikirias, D. N.; Vassilou, A.; Pavlidou, E.; Karayannidis, G. P. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1965.
76. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D. Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2001**, *3*, 156.
77. Holbrey, J.; Seddon, K. R. *Clean Prod. Process.* **1999**, *1*, 223.
78. Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671.
79. Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881.
80. Kosmulski, M.; Osteryoung, R. A.; Ciszowska, M. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1454.
81. Taubert, A. *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 183.
82. Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegnú, M. A.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1481.
83. Migliorini, M. V.; Donato, R. K.; Benvegnu, M. A.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. *Cat. Commun.* **2008**, *9*, 971.
84. Adams, C. J.; Bradley, A. E.; Seddon, K. R. *Aus. J. Chem.* **2001**, *54*, 679.
85. Liu, Y.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Li, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 1618.
86. Soler-illia, G. J. D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093.
87. Zhou, Y. *Current Nanoscience*, **2005**, *1*, 35.

88. Liu, W.; Ye, C.; Gong, G.; Wang, H.; Wang, P. *Tribo. Lett.* **2002**, *13*, 81.
89. Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L. *Chem. Commun.* **2001**, 2244.
90. Singh, B.; Sekhon, S. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16539.
91. Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 426.
92. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.
93. Xiao, L.; Johnson, K. E.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E307.
94. da Silveira Neto, B. A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Synthesis* **2004**, *8*, 1155.
95. Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15133.
96. Magnussen, O. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 679.
97. Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E. L.; Souza, R. F.; Dupont, J. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626.
98. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
99. Santos, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20379.
100. Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 728.
101. Abedin, S. Z. E.; Endres, F. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 58.
102. Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Electrochim. Acta.* **1997**, *42*, 2533.
103. Chow, L. A.; Dunn, B.; Tu, K. N. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7788.
104. Bernards, T. N. M.; van Bommel, M. J. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *13*, 749.
105. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; dos Santos, J. M. Z.; Dupont, J. *Dalton Trans.* **2007**, *47*, 5549.
106. Blake, D. M.; Moens, L.; Rudnicki, D.; Pilath, H. *J. Sol. Energy Eng.* **2006**, *128*, 54.

107. Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J. B. *Thermochimica Acta* **2004**, *412*, 47.
108. Wan, Y.; Yu, S. H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3641.
109. Hoffmann, H. S.; Staudt, P.B.; Costa, T. M. H.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V. *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 631.
110. Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. A.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 96.
111. Sombatsompop, N.; Yotinwattanakumtorn, C.; Thongpin, C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 475.
112. Syed, A.; Wefer, J. M. *USPTO 20070093585*.
113. Jacoby, P. *Plast. Addit. Compound.* **2007**, *9*, 32.
114. Scudla, J.; Raab, M.; Eichhorn, K.; Strachota, A. *Polymer* **2003**, *44*, 4655.

ANEXO I GUIA DE CÓDIGOS DE AMOSTRAS

LIQUIDOS IÔNICOS.....	<u>LI</u>
[C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃].....	1a
[C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃].....	1b
[C ₃ O ₁ MIm][BF ₄].....	2a
[C ₇ O ₃ MIm][BF ₄].....	2b
[C ₄ MIm][BF ₄].....	2c
[C ₁₀ MIm][BF ₄].....	2d
[C ₃ O ₁ MIm][PF ₆].....	3a
[C ₇ O ₃ MIm][PF ₆].....	3b
SÍLICAS DO TIPO XEROGEL.....	<u>S</u>
Sílica com 1mL de LI [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S1a
Sílica com 1mL de LI [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S1b
Sílica com 1mL de LI [C ₃ O ₁ MIm][BF ₄] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S2a
Sílica com 1mL de LI [C ₇ O ₃ MIm][BF ₄] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S2b1
Sílica com 1mL de LI [C ₇ O ₃ MIm][BF ₄] e HF 23M	S2b2
Sílica com 1mL de LI [C ₄ MIm][BF ₄] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S2c
Sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S2d1
Sílica com 0,25mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S2d2
Sílica com 0,1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S2d3
Sílica com 1mL de LI [C ₃ O ₁ MIm][PF ₆] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S3a
Sílica com 1mL de LI [C ₇ O ₃ MIm][PF ₆] e HF 2,2x10 ⁻³ M	S3b
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	<u>C</u>
Compósitos de polipropileno	
3% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] sem extração.....	C1a
1,5% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] sem extração.....	C1b
3% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] com extração.....	C2a1
3% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] com extração + PP-g-MA.....	C2a2
1,5% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] com extração.....	C2b1
1,5% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] com extração + PP-g-MA.....	C2b2
3% de sílica calcinada.....	C3a1
3% de sílica calcinada + 1mL de [C ₁₀ MIm][BF ₄] aplicado direto a câmara de misturas.....	C3a2
3% de sílica calcinada + 1mL de [C ₁₀ MIm][BF ₄] dissolvido em etanol aplicado a sílica.....	C4
3% de sílica com 0,25mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄].....	C5a
1,5% de sílica com 0,25mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄].....	C5b
3% de sílica com 1mL de LI [C ₄ MIm][BF ₄].....	C6
3% de sílica com 1mL de LI [C ₇ O ₃ MIm][BF ₄].....	C7
3% de sílica com 1mL de LI [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃].....	C8
Compósitos de polietileno	
Compósito de PEAD 3% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] sem extração.....	C9
Compósito de PEBD 3% de sílica com 1mL de LI [C ₁₀ MIm][BF ₄] sem extração.....	C10