



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



**Líquidos Iônicos para a Preparação de Híbridos de Sílica e suas Aplicações
na Formação de Compósitos Poliméricos**

Dissertação de Mestrado

Marcelo Vieira Migliorini

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Porto Alegre, Fevereiro de 2009

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

MARCELO VIEIRA MIGLIORINI

**Líquidos Iônicos para a Preparação de Híbridos de Sílica e suas Aplicações
na Formação de Compósitos Poliméricos**

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

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Orientador

Porto Alegre, Fevereiro de 2009

DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO

A presente dissertação foi desenvolvida no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul entre março de 2007 e janeiro de 2009, inteiramente por mim, Marcelo Vieira Migliorini, 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. Antonio Luiz Braga

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Orientador

Marcelo Vieira Migliorini

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a algumas pessoas que tiveram sua importância e deram sua parcela de colaboração de uma forma ou outra para que chegasse até aqui:

- Ao Professor Henri Stephan Schrekker por ter acreditado no meu trabalho, por toda sua dedicação e contribuição ao meu crescimento profissional e pessoal.

- Aos meus Pais por toda a ajuda e incentivo, por terem me apoiado em todos os passos de minha jornada.

- A Lílian, minha esposa, por todo seu amor, carinho, paciência e compreensão por todos os momentos que compartilhamos, em mais este passo na nossa caminhada.

- A minha avó Helena, quem muito me inspiro e torço demasiadamente por sua recuperação total.

- Ao Professor Reinaldo Simões Gonçalves pela ajuda nas análises de Voltametria Cíclica e desta maneira apresentar-me a beleza da eletroquímica em todo seu estado, de uma maneira única.

- Aos meus colegas, grandes amigos, do Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise: Moisés, Ricardo, Renato, Leandro, Fabiano, João Pedro e Samuel por toda ajuda e apoio, além dos inúmeros cafés compartilhados.

- Aos amigos de jornadas mais antigas desde a época da UFPel, até hoje: Álvaro Duarte, Flaviana Damasceno, Silvana Aranda e Quelen Reiznautt.

- Aos amigos Elizeo Lissner e Dagoberto Silva pela ajuda logística em diversos momentos.

- Ao amigo e doutorando Leonardo Uhlmann pela amizade e auxílio nos cálculos Ab Initio.

- Aos Professores membros da banca examinadora deste trabalho por sua contribuição e enriquecimento do mesmo.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Anexo 1: Migliorini, M. V.; Donato, R. K.; Benvegnú, M. A.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. "Imidazolium ionic liquids as bifunctional materials (morphology controller and pre-catalyst) for the preparation of xerogel silica's" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, 48(3), 272.

Anexo 2: Migliorini, M. V.; Donato, R. K.; Benvegnú, M. A.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. "Imidazolium ionic liquid–water mixtures: The formation of a new species that inhibits the electrocatalytical charge transfer processes on a platinum surface". *Catalysis Communications* **2008**, 9, 971.

Stracke, M. P.; Benvegnú, M. A.; Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S.; Dupont, J. "Aspectos de comportamento eletroquímico da platina em líquidos iônicos imidazólicos na presença de água" *30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, **2007**.

SUMÁRIO

LISTA DE TRABALHOS GERADOS	II
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE ESQUEMAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE EQUAÇÕES	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	3
2.1.1 Histórico	3
2.1.2 Propriedades dos líquidos iônicos imidazólicos	5
2.1.3 Organização estrutural dos líquidos iônicos imidazólicos	7
2.1.4 Aplicações dos líquidos iônicos imidazólicos	8
2.2 HÍBRIDOS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO	10
2.2.1 Tipos de híbridos de sílica-líquido iônico	10
2.2.2 Aplicações de híbridos de sílica-líquido iônico	10
2.2.3 Processo sol-gel	11
2.2.4 Processo sol-gel na presença de líquidos iônicos imidazólicos	13
2.2.5 Líquidos iônicos imidazólicos na presença de água	15
2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	16
2.3.1 (Nano)compósitos poliméricos	16
2.3.2 Formação de compósitos poliméricos	17
2.3.3 Agentes de compatibilização	18
2.3.4 Líquidos iônicos como compatibilizante entre sílicas e poliolefinas apolares	19
3. OBJETIVOS	20
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1 MATERIAIS	21
4.2 MÉTODOS	21
4.2.1 Cálculos ab-Initio	21

4.2.2	Síntese de híbridos de sílica-líquido iônico	22
4.2.3	Preparação de compósitos poliméricos e híbrido de líquido iônico-polímero	22
4.3	CARACTERIZAÇÃO	23
4.3.1	pH	23
4.3.2	Condutividade elétrica	23
4.3.3	Viscosidade	23
4.3.4	Voltametria cíclica	23
4.3.5	Ressonância magnética nuclear	24
4.3.6	Imagens fotográficas	24
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura	24
4.3.8	Análises termogravimétricas	24
4.3.9	Difração de raios-X	24
4.3.10	Análises calorimétricas diferenciais de varredura	25
4.3.11	Análises dinâmico-mecânicas.....	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	LÍQUIDOS IÔNICOS NA PRESENÇA DE ÁGUA	26
5.1.1	Líquidos iônicos utilizados	26
5.1.2	pH, condutividade elétrica e viscosidade	26
5.1.3	Voltametria cíclica	29
5.1.4	Ressonância magnética nuclear	32
5.1.5	Cálculos ab-Initio.....	34
5.2	HÍBRIDOS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO	37
5.2.1	Preparação de híbridos de sílica-líquido iônico	37
5.2.2	Caracterização de híbridos de sílica-líquido iônico	38
5.2.2.1	Imagens fotográficas	38
5.2.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	39
5.2.2.3	Análises termogravimétricas	40
5.2.2.4	Difração de raios-X	44
5.3	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	46
5.3.1	Preparação de compósitos poliméricos	46
5.3.2	Caracterização de compósitos poliméricos	46
5.3.2.1	Análises termogravimétricas	46
5.3.2.2	Análises calorimétricas diferenciais de varredura	49

5.3.2.3	Difração de raios-X	50
5.3.2.4	Análises dinâmico-mecânicas	52
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	55
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
8.	ANEXOS	61
8.1	Anexo 1: Trabalho gerado	
8.2	Anexo 2: Trabalho gerado	
8.3	Anexo 3: Guia de códigos de amostras	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura geral dos LIs imidazólicos derivados do 1-metilimidazol	1
Figura 2	Representação da interação do LI com sílica polar e poliolefina apolar.	2
Figura 3	Evolução dos LIs no tempo.	3
Figura 4	Exemplos de grupos funcionais (GF) ligados ao anel imidazólico dos LIs com tarefas específicas (R^1 = grupamento alquílico; X^- = ânion).	4
Figura 5	Número de publicações entre 1990 e 2008 envolvendo o assunto LIs, segundo o banco de dados <i>Web of Science</i> usando-se como palavra chave Ionic Liquids	5
Figura 6	Janelas eletroquímicas de LIs imidazólicos em acetonitrila e de 0.1 M KCl em água. ⁴	6
Figura 7	Representação esquemática da estrutura cátion-ânion dos LIs imidazólicos. ¹⁰	7
Figura 8	Representação do efeito da diluição de LIs imidazólicos, onde + representa o cátion e – representa o ânion.	8
Figura 9	Imagens de MEV de resinas epóxi contendo LI [EtMIm][NTf ₂] em diferentes porcentagens de massa: (a) 34 %; (b) 40 %; (c) 45 % e (d) 50 %. ⁵³	9
Figura 10	Híbridos de sílica-líquido iônico: (a) O ânion do LI ligado covalentemente, (b) o cátion do LI ligado covalentemente e (c) o LI confinado, sem ligação covalente	10
Figura 11	Remoção de cátions trivalentes de soluções aquosas, utilizando LIs imobilizados em sílicas. ⁵⁷	11
Figura 12	Representação esquemática do processo sol-gel, onde estão representados as etapas (a) sol e (b) gel.	11
Figura 13	Morfologia das sílicas obtidas no processo sol-gel na presença de LIs imidazólicos com diferentes ânions: (a) [H ₃ CSO ₃]; (b) [BF ₄] e (c) [PF ₆] ⁷⁴ ..	14
Figura 14	Reação de acoplamento Suzuki catalisada por paládio em LI e água.	15
Figura 15	Efeito do estiramento em compósitos com cargas de diâmetro elevado, demonstrando a diminuição da rigidez. ⁷¹	17
Figura 16	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> . ⁸⁰	18
Figura 17	Ação de LI imidazólico, como compatibilizante, na preparação de compósitos de sílica e poliolefinas apolares.	19
Figura 18	LIs imidazólicos utilizados nesta pesquisa.	26
Figura 19	Valores de pH (■) e condutividade (□) do LI 1 [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] contendo diferentes concentrações de água	27
Figura 20	A viscosidade cinemática do LI 1 com diferentes concentrações de água.	27
Figura 21	Valores de pH do LI 2 [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃] contendo diferentes concentrações de água.	28
Figura 22	Voltamogramas cíclicos com eletrodos de platina do LI 1 [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] registrado a 0,1 Vs ⁻¹ ; puro (preto) e na presença de 0,19 mM de água (vermelho).	39
Figura 23	Voltamogramas cíclicos com eletrodos de platina do LI 1 [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] registrado a 0,1 Vs ⁻¹ ; na presença de 0,19 mM de água (preta), 0,37 mM de água (vermelha), 0,73 mM de água (verde) e 1,10 mM de água (azul).....	30

Figura 24	Voltamogramas cíclicos com eletrodos de platina do LI 2 [C ₃ O ₁ MIm][H ₃ CSO ₃] registrado a 0,1 Vs ⁻¹ ; puro (preta) e na presença de 0,19 mM de água (vermelha).	31
Figura 25	Relação entre a concentração de água presente no LI 2 e os valores de correntes registrados na superfície do eletrodo de platina a: (a) -1,0 V e (b) -1,5 V.	32
Figura 26	Espectro de RMN ¹ H do LI 1 [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] em CDCl ₃	33
Figura 27	Espectro de RMN ¹ H do LI 1 [C ₇ O ₃ MIm][H ₃ CSO ₃] em D ₂ O.	33
Figura 28	Propostas de espécies formadas a partir da reação do cátion imidazólico com água.	34
Figura 29	A distribuição eletrônica no cátion do LI 2 (verde = deficiência eletrônica; vermelho = excesso eletrônica).	34
Figura 30	Proposta 1: Formação de carbeno N-heterociclo a partir da reação entre LI 2 e água, com as energias expressas em Hartree.	35
Figura 31	Proposta 2: Formação da nova espécie com hidroxila ligada ao carbono C2 do anel imidazólio a partir da reação entre LI 2 e água, com as energias expressas em Hartree.	36
Figura 32	Fotografias dos híbridos de sílica-LI: (a) S1a (inclusive ampliação) e (b) S3a	38
Figura 33	Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de 1 mL de LI: (a) S1aE ; (b) S2aE e (c) S3aE ; com magnificação de 5000x (barra = 5 μm). ...	39
Figura 34	Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de diferentes concentrações de LI 1: (a) S1aE ; (b) S1b1E e (c) S1b2E ; com magnificação de 5000x (barra = 5 μm).	39
Figura 35	Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de diferentes concentrações de LI 3: (a) S3aE e (b) S3bE ; com magnificação de 5000x (barra = 5 μm).	40
Figura 36	TGA das sílicas S1a (preta), S1aE (vermelha), S1b1 (azul) e S1b1E (verde).	41
Figura 37	TGA das sílicas S1b1 (preta), S1b1E (vermelha), S1b2 (azul) e S1b2E (verde).	41
Figura 38	TGA das sílicas S2a (preta), S2aE (vermelha), S2b (azul) e S2bE (verde).	42
Figura 39	TGA das sílicas S3a (preta); S3aE (vermelha); S3b (azul) e S3bE (verde).	42
Figura 40	Difratograma de DRX das sílicas S1a (preta) e S1aE (vermelha).	43
Figura 41	Difratograma de DRX das sílicas S1b1E (preta) e S1b2E (vermelha).	44
Figura 42	Difratograma de DRX das sílicas S1b1E (preta) e S1b2E (vermelha) com ampliação de 2θ entre 0 e 2,5°.	44
Figura 43	Difratograma de DRX das sílicas S2a (preta) e S2b (vermelha).	45
Figura 44	Difratograma de DRX das sílicas S3aE (preta) e S3b (vermelha).	45
Figura 45	TGA do compósito C1 (vermelha) e PPI (preta).	47
Figura 46	TGA do compósito C2 (vermelha) e PEAD (preta).	48
Figura 47	TGA do compósito C3 (vermelha) e PEBD (preta).	48
Figura 48	Temperaturas de fusão (a) e cristalização (b) do PPI (preta) e compósito C1 (vermelha).	49
Figura 49	Temperaturas de fusão (a) e cristalização (b) do PEAD (preta) e compósito C1 (vermelha).	50
Figura 50	Temperaturas de fusão (a) e cristalização (b) do PEBD (preta) e compósito C1 (vermelha).	50
Figura 51	Difratogramas de DRX do PPI (preta), compósito C1 (vermelha) e PPI	

	com LI 3 (verde).....	51
Figura 52	Difratogramas de DRX do PEAD (preta) e compósito C2 (vermelha).	51
Figura 53	Difratogramas de DRX do PEBD (preta) e compósito C3 (vermelha).	52
Figura 54	DMA do PPI (preta), do compósito C1 (vermelha) e PPI com LI 3 (verde)	52
Figura 55	DMA do PEAD (preta) e do compósito C2 (vermelha).	53
Figura 56	DMA do PEBD (preta) e do compósito C3 (vermelha).	53

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Rota sintética de LIs com cátions nitrogenados quaternários.	4
Esquema 2	Mecanismo de formação da sílica a partir de alcóxidos, seguindo as etapas de (a) hidrólise e (b) condensação, catalisadas por ácido.	12
Esquema 3	Função de um <i>template</i> na formação de sílica através do método sol-gel.	13
Esquema 4	Mecanismos propostos para a atividade catalítica de LIs imidazólicos no processo sol-gel: (a) Catálise ácida promovida pelo cátion imidazólio e (b) catálise básica promovida pelo ânion. ⁷⁵	14
Esquema 5	Formação de N-carbenos heterociclos na presença de água deuterada.	16
Esquema 6	Rota sintética dos LIs imidazólicos.	21
Esquema 7	Representação da reação entre o LI 1 e a água (N.E. = nova espécie).	27
Esquema 8	Representação da nova espécie (N.E.) resultante da reação do LI 2 com a água (1) e adsorção (ads) desta espécie no eletrodo de platina (2).	32
Esquema 10	Preparação de compósitos poliméricos contendo o híbrido de sílica-LI S3a e diferentes poliolefinas apolares.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Pontos de fusão para LIs imidazólicos com diferentes ânions	6
Tabela II	Valores de pH do LI 1 com diferentes concentrações de água e razão H ⁺ :LI 1	28
Tabela III	Sílicas do tipo xerogel preparadas no presente trabalho	37
Tabela IV	Teores de LI nos poros das sílicas determinados por TGA	40
Tabela V	Resultados de TGA para os compósitos poliméricos e polímeros puros	46
Tabela VI	Resultados de DSC para os compósitos poliméricos e polímeros puros	49

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Representação da reação entre o LI 1 e a água (N.E. = nova espécie)	27
Equação 2	Representação da nova espécie (N.E.) resultante da reação do LI com a água (1) e adsorção (ads) desta espécie no eletrodo de platina (2)	32
Equação 3	Reação genérica para a formação de sílicas através do método sol-gel	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[BF ₄]	ânion tetrafluoroborato
[bmim]	cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
[C ₂ MIm]	cátion 1-etil-3-metilimidazólio
[C ₃ O ₁ MIm]	cátion 1-monoetilenoglicol monometiléter-3-metilimidazólio
[C ₇ O ₃ MIm]	cátion 1-trietilenoglicol monometiléter-3-metilimidazólio
[C ₁₀ MIm]	cátion 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio
DMA	análises dinâmico-mecânicas
DRX	difração de raios-X
DSC	calorimetria diferencial por varredura
EBA	copolímero de etileno-butilacrilato
EEA	copolímero de etileno-etilacrilato
EMA	copolímero de etileno-metilacrilato
GF	grupos funcionais
LIs	líquidos iônicos
MEV	microscopia eletrônica de varredura
Et ₃ N	trietilamina
[N(Tf) ₂]	ânion bis-(trifluorometanosulfonil)imidato
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
[PF ₆]	ânion hexafluorofosfato
PPi	polipropileno de alta isotaticidade
ppm	partes por milhão
RMN	ressonância magnética nuclear
T _c	temperatura de cristalização
TEOS	tetraetoxisilano
Tf	trifluorometanosulfonila
T _m	temperatura de fusão
TMOS	tetrametoxisilano
TMS	tetrametilsilano
TGA	análises termogravimétricas
X ⁻	ânion

RESUMO

Esta pesquisa refere-se ao estudo investigativo sobre as propriedades de líquidos iônicos (LIs) imidazólicos na presença de água, bem como sua aplicação na formação de materiais híbridos de sílica-LI e sua utilização na obtenção de compósitos poliméricos de polipropileno de alta isotaticidade (PPi), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD). Foram utilizados os seguintes LIs: metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometiléter-3-metilimidazólio [C₇O₃MIm][H₃CSO₃], metanossulfonato de 1-monoetilenoglicol monometiléter-3-metilimidazólio [C₃O₁MIm][H₃CSO₃] e tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio [C₁₀MIm][BF₄], identificados consecutivamente como LIs **1**, **2** e **3**.

Primeiramente verificou-se o efeito da adição de água em LIs imidazólicos através de análises de pH, condutividade elétrica e viscosidade. Foi observado que os LIs apresentaram uma diminuição significativa do pH da solução, mesmo em baixas concentrações de H₂O, indicando a ocorrência de uma nova reação entre o LI e água. Testes de voltametria cíclica comprovaram a formação de uma nova espécie, a qual adsorve na superfície do eletrodo de platina. No caso do LI **2** houve um bloqueio total das transferências de carga no eletrodo de platina. Estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) indicaram que esta nova espécie não é o N-carbeno heterociclo. Experimentos de cálculos ab-initio possibilitaram a elucidação da nova espécie; resultado de ataque nucleofílico da água no carbono C2 do anel imidazólio.

A segunda parte desta pesquisa envolveu a formação de híbridos de sílica-LI, através do processo sol-gel. Estas reações foram executadas na ausência de catalisadores adicionais, visando à geração de ácido protônico como produto da reação entre o LI e água. Observou-se que o LI agiu ao mesmo tempo como pré-catalisador ácido e controlador de morfologia. Posteriormente os materiais foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e análises termogravimétricas (TGA). Os resultados destas análises indicaram que os híbridos preparados na presença de LI contendo ânion metanossulfonato apresentaram-se na forma de monolitos com organizações lamelares, enquanto os híbridos que contém o LI com ânion tetrafluoroborato apresentam-se como aglomerados de partículas esféricas.

A natureza do LI **3** permite sua aplicação como compatibilizante, auxiliando na dispersão de cargas para a formação de compósitos poliméricos. Nessa perspectiva os híbridos sílica-LI foram misturados aos seguintes polímeros em estado fundido: polipropileno de alta isotaticidade (PPi), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta

densidade (PEAD). Os resultados obtidos dos compósitos poliméricos demonstraram que o LI possibilitou uma boa dispersão da sílica nas matrizes poliméricas. As caracterizações dos compósitos poliméricos foram realizadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), DRX, TGA e análises dinâmico-mecânicas (DMA). Esta tecnologia resultou em produtos com melhorias nas suas propriedades, destacando-se o módulo de armazenamento, que triplicou em relação ao polímero puro, para o PEAD.

ABSTRACT

The research presented herein involved an investigative study about the imidazolium ionic liquid properties in the presence of water, the synthesis of silica-ionic liquid hybrids and its subsequent application in polymeric composite preparations, using isotactic polypropylene, low density polyethylene and high density polyethylene.

The first part involved the determination of the imidazolium ionic liquid pH, electrical conductivity and viscosity, in the presence of different water concentrations. Continuously decreasing pH values were detected with increasing water concentrations, which indicated a reaction between both substances. Cyclic voltammetry measurements provided evidence for the formation of a new species, which adsorbed on the platinum electrode surface. All charge transfer processes were extremely reduced with ionic liquid **2** [C₃O₁MIm][H₃CSO₃]. Nuclear magnetic resonance studies indicated that the new species was not a N-heterocyclic carbene. Ab-initio calculations were performed in an attempt elucidating the structure of this new species. The identified structure was the product of a nucleophilic attack of water at carbon C2 of the imidazolium ring.

The second part involved the synthesis of silica-ionic liquid hybrids by the sol-gel procedure, without using additional catalysts. Interestingly, the ionic liquids **1** and **2** showed being bifunctional materials (morphology controller and acid pre-catalyst). These materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electronic microscopic and thermogravimetric analysis. The ionic liquids **1** and **2** induced the formation of compact lamellar monoliths with a flat surface. A free flowing powder of aggregated spherical particles was obtained in the presence of ionic liquid **3**.

Polymeric composites were prepared by melt mixing of the silica-ionic liquid **3** hybrid with isotactic polypropylene, low density polyethylene and high density polyethylene. Ionic liquid **3**, 1-*n*-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, acted as compatibilizer and dispersant. The composites were characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and dynamical-mechanical analysis. This technology resulted in the preparation of a high density polyethylene-silica composite with strongly increased rigidity.

1. INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos (LIs) constituem uma classe de sais que apresentam pontos de fusão abaixo de 100 °C, possuindo uma grande variedade de aplicações na área de química, tanto em nível acadêmico como nos processos industriais.¹ As vantagens destacadas nos processos químicos são: estabilidade ao ar e umidade; estabilidade térmica; insignificante pressão de vapor; fácil reutilização e miscibilidade variável com água e compostos orgânicos.²⁻⁴ Devido a isto vários tipos de metodologias que anteriormente utilizavam solventes convencionais/voláteis em seus processos, os substituíram por LIs, tendo aplicações em processos monofásicos e bifásicos. Desta maneira, adequou-se aos princípios de química verde.⁵ Recentemente, os LIs vêm sendo utilizados para o cumprimento de tarefas específicas devido a presença de grupamentos funcionalizados em suas cadeias laterais, tais LIs são denominados “Task-Specific Ionic Liquids”.⁷⁻⁹

Dentre as principais classes de LIs destacam-se os derivados do metilimidazol (Figura 1), possuindo uma cadeia lateral variável (geralmente grupos alquílicos).⁶ Estes LIs são materiais altamente organizados no estado líquido e sólido, como consequência das ligações de hidrogênio entre o cátion imidazólico e o ânion,¹⁰ explicando assim as propriedades diferenciadas dos LIs imidazólicos.

As estruturas relativas aos LIs imidazólicos têm a capacidade de adaptar sua organização para as propriedades de uma ampla variedade de espécies, por possuírem regiões hidrofóbicas e hidrofílicas e grande polarizabilidade direcional.^{11,12} Esta organização estrutural dos Lis sua utilização permite estruturas em escala nanométrica de forma espontânea e bem definida. Por exemplo, LIs imidazólicos podem ser aplicados na formação de sílicas, através do método sol-gel, proporcionando modificações na sua estrutura.¹³⁻¹⁸ Aplicações de híbridos sílica-LI encontram-se, por exemplo, nas áreas de eletroquímica, material cromatográfico, catálise heterogênea (incluindo a imobilização de proteínas para utilização em catálise enzimática) e a formação de nanomateriais avançados.¹³⁻¹⁹

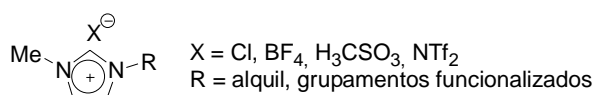


Figura 1 Estrutura geral dos LIs imidazólicos derivados do 1-metilimidazol.

Materiais híbridos organo-inorgânicos apresentam propriedades diferenciadas dos materiais originais, dentre os quais se destacam os compósitos poliméricos, que são cargas inorgânicas dispersas em uma matriz polimérica.²⁰ É justificada a união destes dois materiais visando a obtenção de novos materiais com maior resistência mecânica e maior estabilidade térmica.²¹⁻²⁴

As propriedades de compósitos dependem de suas características individuais da matriz e da carga, como também de suas propriedades interfaciais, que designarão o tipo de associação que ocorrerá entre as espécies envolvidas.^{22,23} O grande diferencial entre os nanocompósitos e os (micro)compósitos convencionais, esta na presença de grandes áreas superficiais, acarretando em grandes modificações nas características físico-químicas de materiais, utilizando uma pequena quantidade de carga.²² Sendo assim, compósitos com cargas em escala nanométricas possuem propriedades avançadas com menores teores de cargas,²¹⁻²³ resultando em menor custo de produção. As cargas 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).²¹

A utilização de sílicas na preparação de compósitos poliméricos é de alto interesse acadêmico e industrial. O LI presente nos híbridos sílica-LI através de ligações de hidrogênio e imobilizados na rede de sílica pode funcionar como um compatibilizante/agente de dispersão na obtenção de compósitos poliméricos de poliolefinas apolares com sílica (Figura 2).²⁵

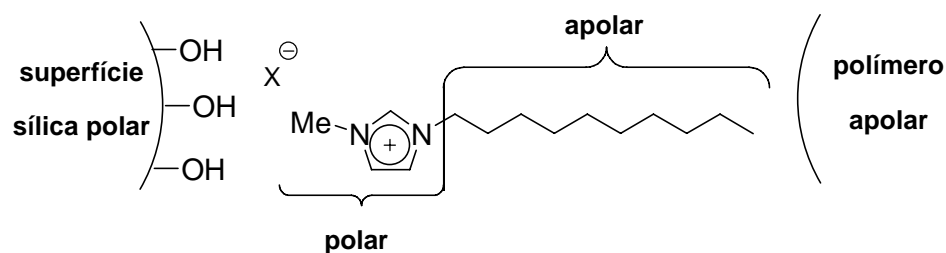


Figura 2 Representação da interação do LI com sílica polar e poliolefina apolar.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

2.1.1 Histórico

Sais com pontos de fusão abaixo de 100 °C são classificados como líquidos iônicos (LIs), sendo classificados como uma subclasse dos sais fundidos.^{1,4,27} Estas espécies são geralmente compostos formados por um cátion orgânico volumoso e um ânion orgânico ou inorgânico, fracamente coordenado. Na Figura 3, está representada a evolução dos LIs no tempo, limitando-se para os LIs com cátions nitrogenados quaternários, sendo focado para os LIs imidazólicos.

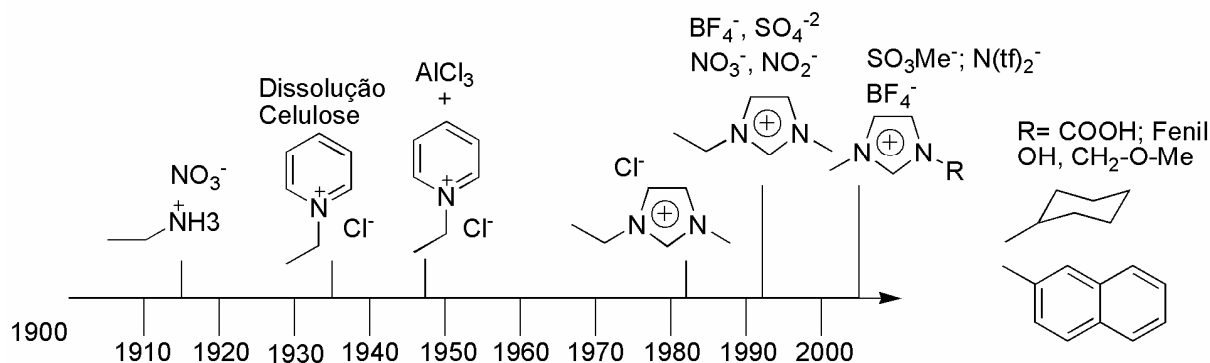


Figura 3 Evolução dos LIs no tempo.

O primeiro relato sobre LIs data de 1914 e refere-se ao manuscrito de Walden que segundo Plechkova e Seddon⁴ demonstra as propriedades físicas do nitrato de etil-amônio, ou seja, sal de amônio orgânico com ponto de fusão à 12 °C. No entanto, a primeira patente envolvendo LIs foi publicada no ano de 1934 e descreve o processo de dissolução da celulose em sais que continham haletos como ânions e derivados da piridina com nitrogênios quaternários como cátion, exemplificados pelos cloretos de 1-benzilpiridina e 1-etilpiridina.⁴ Em 1948 foi publicada a segunda patente contendo a utilização de LIs, sendo esta a partir de um processo que envolvia a eletrodeposição do cobre, utilizando o LI formado na reação do tricloreto de alumínio com o brometo de 1-etilpiridina.⁴

A síntese de uma nova classe de LIs de sais de amônio quaternário, derivados do 1-metilimidazol, foi divulgado no ano de 1982.²⁹ Em 1992 foi publicado uma comunicação referente à síntese de LIs imidazólicos contendo os ânions NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- e SO_4^{2-} .³⁰ Na segunda metade da década de 1990 houveram publicações sobre os LIs com o cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.^{3,27} Esta substituição assimétrica do anel em combinação com ânions mais fracamente coordenados resultou em grande diminuição do ponto de fusão destes LIs, visto que a maioria de seus derivados encontra-se no estado líquido a temperatura ambiente. Esta classe foi denominada de líquidos iônicos a temperatura ambiente (*room temperature ionic liquids*).

Inicialmente, os LIs imidazólicos possuíam apenas grupamentos alquílicos como cadeias laterais, nas posições 1 e 3 do anel imidazólio (Figura 4), mais recentemente grupamentos funcionalizados foram introduzidos, principalmente, na cadeia lateral do nitrogênio 1, resultando em uma diversificação das aplicações dos LIs imidazólicos denominados LIs para tarefas específicas (*task specific ionic liquids*).^{7,9,31-33} Alguns exemplos de LIs funcionalizados estão representados na Figura 4.

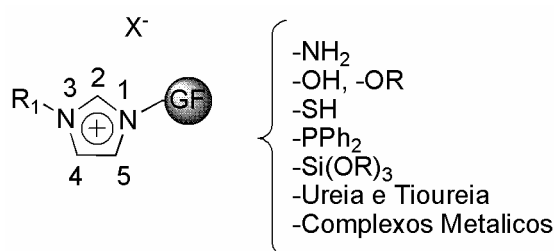
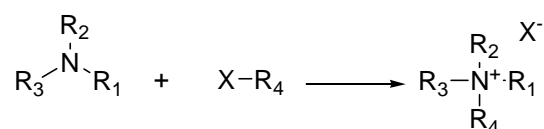


Figura 4 Exemplos de grupos funcionais (GF) ligados ao anel imidazólico dos LIs com tarefas específicas (R^1 = grupamento alquílico; X^- = ânion).

Os LIs com cátions nitrogenados quaternários são geralmente preparados através da reação entre uma amina terciária e um reagente alquilante, como representada no Esquema 1.



Esquema 1 Rota sintética de LIs com cátions nitrogenados quaternários.

Está representada na Figura 5 a evolução do número de publicações envolvendo o assunto LIs a partir de 1990, segundo o banco de dados da *Web of Science* (acessada em 21 de

dezembro de 2008), refletindo o alto e crescente interesse da sociedade acadêmica e do setor industrial na utilização dos LIs. No ano de 2008 houve mais de mil e oitocentas publicações sobre o assunto LIs, demonstrando assim a importância desta classe de substâncias atualmente.

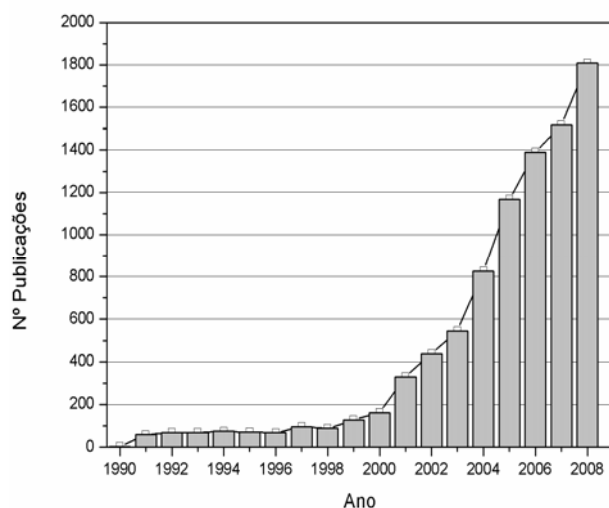


Figura 5 Número de publicações entre 1990 e 2008 envolvendo o assunto LIs, segundo o banco de dados *Web of Science* usando-se como palavra chave Ionic Liquids.³⁴

2.1.2 Propriedades dos líquidos iônicos imidazólicos

Existe um grande interesse na utilização de LIs da classe imidazólico devido as suas propriedades atraentes e versáteis.^{4,27,35-38} Podem-se destacar as seguintes propriedades destes compostos:

- (1) Estabilidade ao ar e umidade, ou seja, estes compostos não sofrem decomposição na presença destas substâncias.
- (2) Baixa inflamabilidade.
- (3) Alta estabilidade térmica, permitindo a sua aplicação em temperaturas elevadas.
- (4) Ser líquido em ampla faixa de temperatura, como consequência da alta temperatura de decomposição e baixo ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea.
- (5) Insignificante pressão de vapor.
- (6) Alta estabilidade química.
- (7) Amplas janelas eletroquímicas, isto é, um intervalo de corrente elétrica onde a substância não sofre processos de oxidação e redução. A Figura 6 mostra o efeito do

ânion nas janelas eletroquímicas de LIs imidazólicos com o cátion 1-butil-3-metilimidazólio em acetonitrila,^{4,39-42} bem como a maior janela eletroquímica destes LIs quando comparado com a janela de 0.1 M KCl em água.

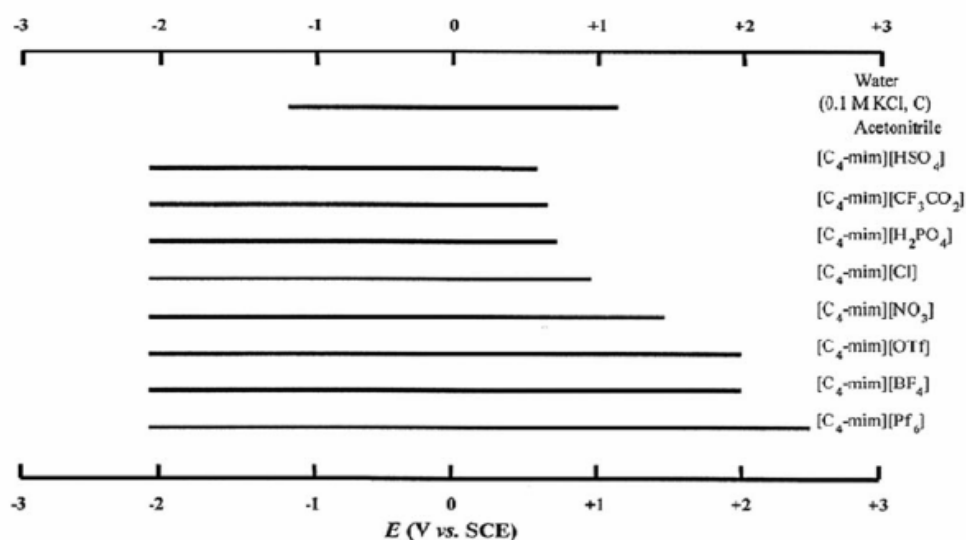


Figura 6 Janelas eletroquímicas de LIs imidazólicos em acetonitrila e de 0.1 M KCl em água.⁴

- (8) Fácil adaptação da sua estrutura química, permitindo a modificação de suas propriedades físico-químicas e o desenvolvimento de LIs para tarefas específicas. Podendo, por exemplo, influenciar seu ponto de fusão ou miscibilidade com água e solventes orgânicos através de mudanças estruturais. A Tabela I demonstra a variação do ponto de fusão para LIs derivados do cátion 1-etil-3-metilimidazólio [C₂MIm] com diferentes ânions.

Tabela I Pontos de fusão para LIs imidazólicos com diferentes ânions.

Líquido Iônico	Ponto de Fusão (°C)
[C ₂ MIm][Cl]	87
[C ₂ MIm][PF ₆]	62
[C ₂ MIm][NO ₃]	38
[C ₂ MIm][BF ₄]	15
[C ₂ MIm][N(Tf) ₂]	-3

- (9) Ser um bom solvente para uma ampla variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas.

- (10) Altas condutividades.

- (11) Altas mobilidades iônicas.
- (12) Fácil recuperação e reutilização.

2.1.3 Organização estrutural dos líquidos iônicos imidazólicos

Os LIs imidazólicos apresentam-se como estruturas supramoleculares poliméricas, altamente organizadas na fase sólida e líquida.¹⁰ Cada cátion imidazólio é circundado de ânions e cada ânion é circundado de cátions imidazólios, através das ligações de hidrogênio entre os hidrogênios do ciclo imidazólio e os ânions. Desta forma, induzindo uma orientação estrutural tendo como consequência LIs imidazólicos como estruturas pré-organizadas, conforme mostrado na Figura 7.

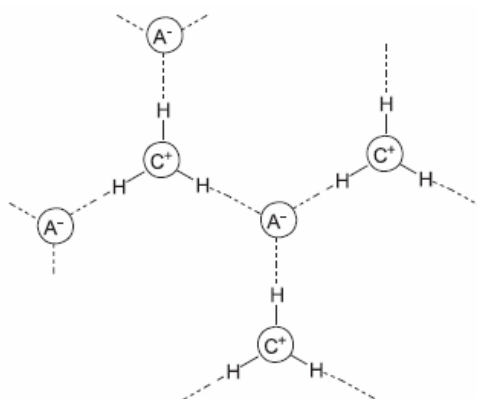


Figura 7 Representação esquemática da estrutura cátion-ânion dos LIs imidazólicos.¹⁰

A Figura 8 representa o efeito da diluição de LIs imidazólicos, tendo na sua forma pura uma estrutura extremamente organizada, isto ocorre como resultado da coordenação destas espécies através de ligações de hidrogênio. A presença de outras espécies, como moléculas e íons, causam o rompimento destas interações e dependendo do grau do rompimento o LI encontra-se em diferentes formas. Inicialmente, o LI forma agregados supramoleculares, criando vazios para acomodar estas moléculas e íons. Dessa forma, aumentando a concentração desta outra espécie através do fenômeno da diluição que se apresenta sucessivamente quebrando as ligações de hidrogênio, transformando os agregados supramoleculares em íons triplos. Quando se aumenta a quantidade da espécie no sistema as interações coulombicas são rompidas, formando assim pares de cátion-ânion até atingir o efeito de dissolução infinita, onde cátions e ânions estão totalmente dissociados.¹⁰

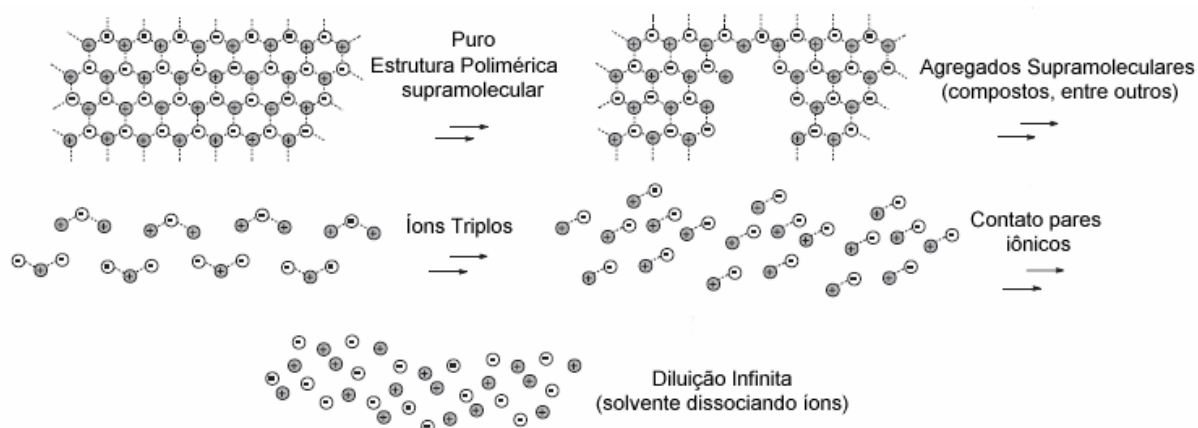


Figura 8 Representação do efeito da diluição de LIs imidazólicos, onde + representa o cátion e – representa o ânion.

São especialmente estes fatores que diferenciam os LIs imidazólicos das demais classes de LIs, os quais formam somente pares de íons neutros. Estas estruturas de LIs imidazólicos são capazes de adaptar a sua organização para as propriedades de muitas espécies, devido as suas regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, e sua alta polarizabilidade direcional.¹⁰⁻¹² Esta organização estrutural pode ser para aumentar a entropia do sistema, isto é, o LI acaba agindo como substancia que acaba promovendo um aumento na ordem do sistema, devido ao fato de que e nestas estruturas formadas permitem uma a formação de estruturas estabilizadas em LIs bem definida em escala nanométrica.

2.1.4 Aplicações dos líquidos iônicos imidazólicos

As propriedades mencionadas acima, permitem aplicações destes LIs imidazólicos em diferentes campos da química dentre as quais podem-se citar: química sintética,^{33,43-45} processos catalíticos,^{2,3,46,47} processos de extração e separação de fases, ciências dos materiais^{48,49} e aplicações eletroquímicas.^{4,39-42}

Inicialmente, os LIs imidazólicos foram principalmente utilizados como substituto para solventes orgânicos voláteis adequando-se aos princípios de química verde,⁵ que prevê uma química ambientalmente benigna, segura e de alta eficiência em processos químicos, sendo considerados possível alternativa ecologicamente correta devido a sua insignificante pressão de vapor e fácil recuperação/reutilização.

Porém, estes LIs são muito mais do que somente uma alternativa atraente para solventes convencionais, a combinação única da adaptabilidade para outras moléculas e fases

associadas com a estrutura fortemente promovida pelas ligações de hidrogênio, torna os LIs imidazólicos ferramentas potenciais na preparação de novas gerações de nanoestruturas químicas.⁴⁷ Como consequência, os LIs imidazólicos possuem alto potencial para aplicações nas ciências dos materiais.⁴⁹ Por exemplo, LIs imidazólicos fornecem novas estratégias para a preparação de nanopartículas metálicas com pequeno diâmetro e estreita distribuição de tamanho.^{50,51} E, também é possível a formação de materiais nanoestruturados utilizando LIs imidazólicos. Sendo, excelente controlador de morfologia (*template*) para a síntese de materiais inorgânicos nanoporosos, como sílica e óxido de titânio, através do processo sol-gel.⁵²

Recentemente, foi relatado a imobilização de LIs imidazólicos em polímeros baseados em resinas epóxi na busca por materiais com propriedades diferenciadas.⁵³ A morfologia do polímero altera-se dependendo do teor de LI, como demonstrado na Figura 7.

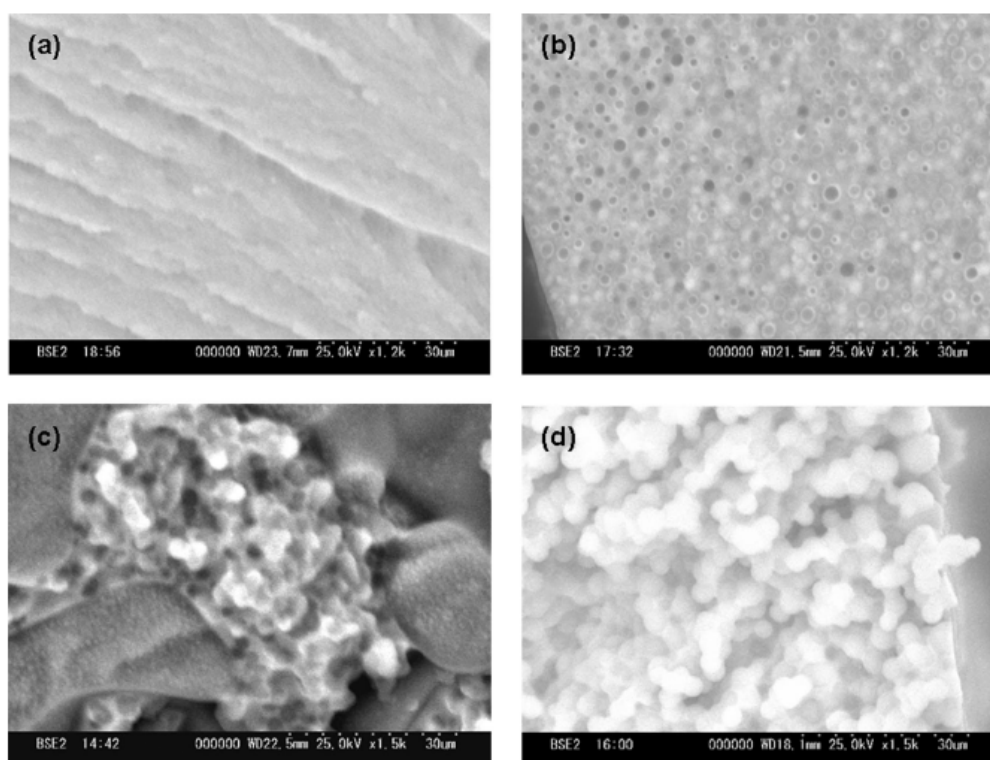


Figura 9 Imagens de MEV de resinas epóxi contendo LI [EtMIm][NTf₂] em diferentes porcentagens de massa: (a) 34 %; (b) 40 %; (c) 45 % e (d) 50 %.⁵³

2.2 HÍBRIDOS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO

2.2.1 Tipos de híbridos de sílica-líquido iônico

Existem três classes dos híbridos de sílica-líquido iônico (Figura 8). Na primeira classe, o ânion do LI encontra-se ligado covalentemente à rede de sílica e o cátion imidazólio contrabalancearia a carga (Figura 8a). O segundo tipo refere-se à imobilização de LIs por meio de ligações covalentes entre o cátion imidazólio e a superfície da sílica (Figura 8b). A Figura 8c, representa o LI confinado na rede de sílica. Não existem ligações covalentes entre o LI e a sílica, portanto o LI permanece íntegro confinado na rede de sílica.⁵² Estes materiais podem ser obtidos através do método de *grafting* (tratamento de sílica pré-obtida com um LI) ou o processo sol-gel.^{52,54}

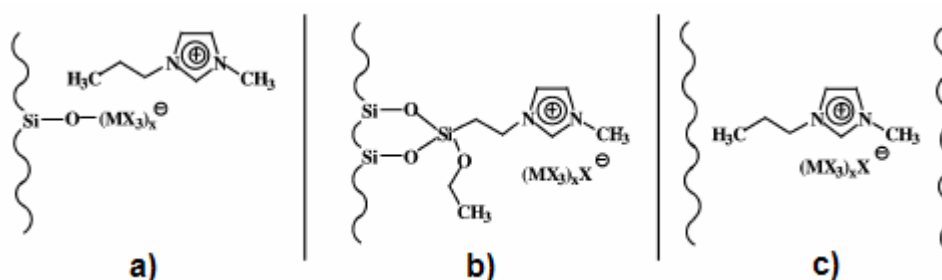


Figura 10 Híbridos de sílica-líquido iônico: (a) O ânion do LI ligado covalentemente, (b) o cátion do LI ligado covalentemente e (c) o LI confinado, sem ligação covalente.

2.2.2 Aplicações de híbridos de sílica-líquido iônico

Os híbridos de sílica-líquido iônico encontram diversas aplicações em química, onde podem-se destacar: suportes para reações orgânicas,^{16,55,56} imobilização de catalisadores,^{19,54} remoção de metais,⁵⁷ fase estacionária para cromatografia entre outras aplicações.

Destaca-se como exemplo da utilização prática de LIs imobilizados em sílicas a remoção de metais em solução, como demonstrado por Liu *et al*, onde remove-se íons de Ítrio de uma solução aquosa (Figura 9).⁵⁷

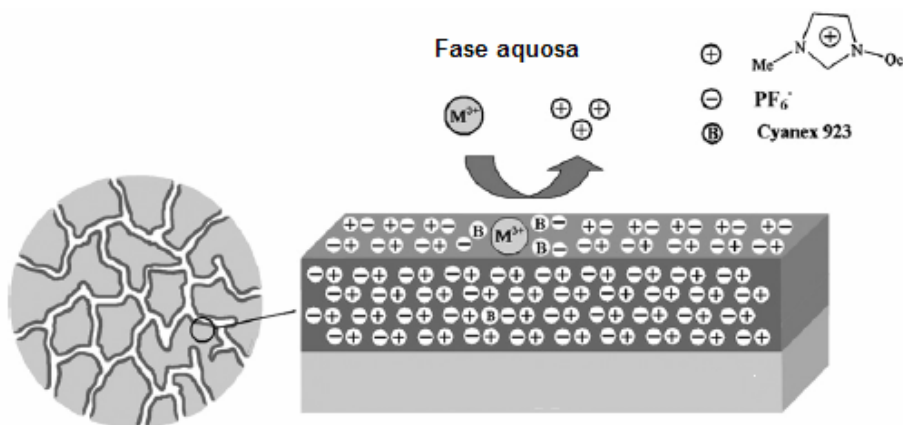


Figura 11 Remoção de cátions trivalentes de soluções aquosas, utilizando LIs imobilizados em sílicas.⁵⁷

2.2.3 Processo sol-gel

A reação do tipo sol-gel é um dos processos mais versáteis, economicamente viáveis e de condições brandas para a obtenção de materiais inorgânicos utilizados para diversos fins,⁵⁸⁻⁶⁰ como por exemplo catalisadores heterogêneos,^{59,61} imobilização de espécies químicas (enzimas, metais de transição e nanopartículas metálicas)⁶² e cargas para formação de compósitos.⁶³

Este método consiste na formação de redes inorgânicas a partir de precursores formando inicialmente uma suspensão coloidal (sol), seguida pela gelificação da fase sol em uma rede coloidal tridimensional, sendo esta uma fase líquida homogênea (gel) (Figura 12).

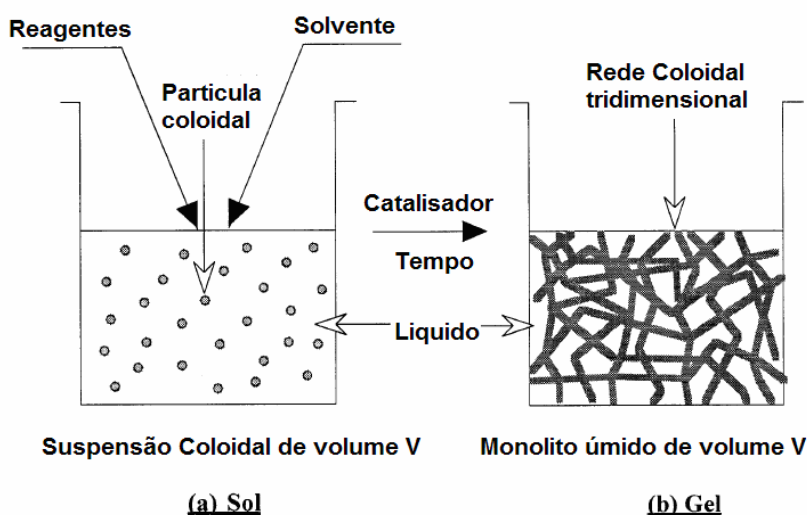
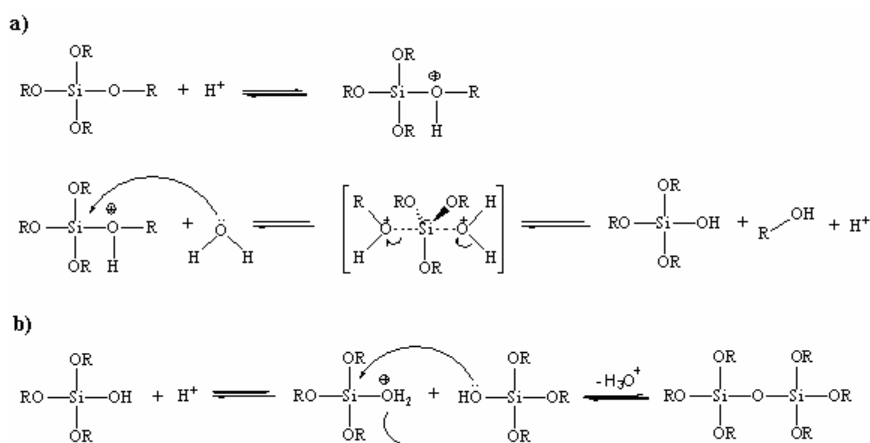


Figura 12 Representação esquemática do processo sol-gel, onde estão representados as etapas (a) sol e (b) gel.

Como precursores são utilizados derivados alcóxi de diferentes metais.⁶⁴ Os alcoxisilanos, tetraetoxisilano (TEOS) e tetrametoxisilano (TMOS) são os principais precursores para a preparação de sílica; o produto de reações de hidrólise e condensações sucessivas.^{65,66,67} Os Procedimentos típicos das reações do tipo sol-gel utilizam catalisadores ácidos ou básicos, como HCl e HF, e NH₄OH, respectivamente. No Esquema 2, esta representado o mecanismo para as etapas de hidrólise e condensação quando catalisadas por ácido.



Esquema 2 Mecanismo de formação da sílica a partir de alcoxisilanos, seguindo as etapas de (a) hidrólise e (b) condensação, catalisadas por ácido.

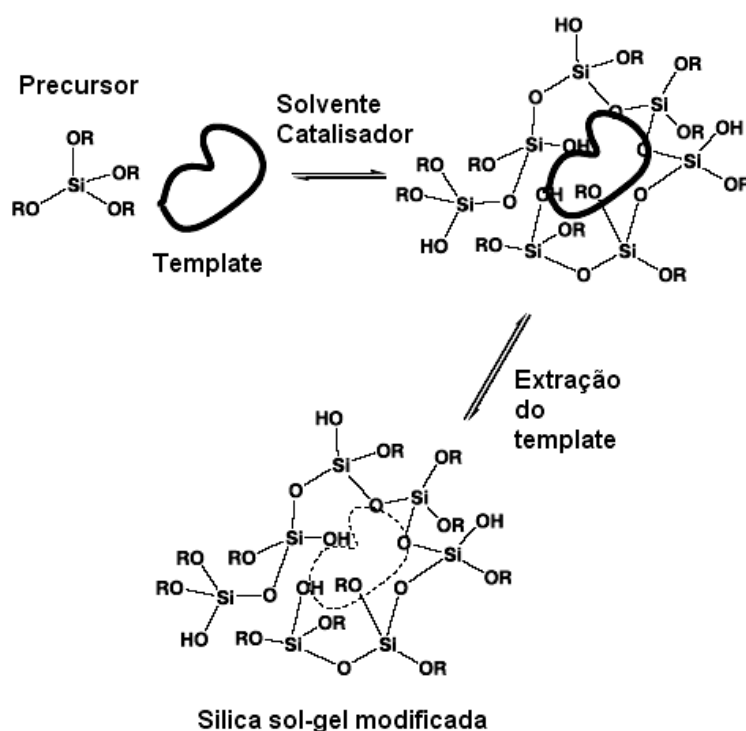
As propriedades da rede inorgânica, formado no processo sol-gel, são diretamente influenciadas por fatores que afetam as reações de hidrólise e condensação. Podendo-se destacar: pH, temperatura e tempo de reação, concentração de reagentes, natureza e concentração do catalisador, tempo e temperatura de envelhecimento do material.^{61,63,64,67-70}

A partir de diferentes formas de envelhecimento e secagem, o método sol-gel proporciona diferentes produtos de reação, tais como:⁶⁹

- Sílica hidrogel: Sílica não submetida à retirada da fase líquida, cujos poros ficam preenchidos com a mesma.
- Sílica xerogel: Preparada por secagem com solvente em condições subcríticas, geralmente em sistema aberto. As interfaces líquido-vapor desenvolvem-se 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 líquido.
- Sílica aerogel: Encontrada geralmente seca sob condições supercríticas, onde a fase líquida é removida sem afetar a estrutura já formada.

2.2.4 Processo sol-gel na presença de líquidos iônicos imidazólicos

A metodologia que possibilita a preparação de sílicas com propriedades diferenciadas no processo sol-gel envolve a aplicação dos chamados *templates*, que em tradução livre significa um molde (Esquema 3).^{71,72} Tendo a espécie *template* no meio reacional, a rede de sílica se forma ao redor da mesma. A remoção do *template* presente no gel origina na rede do gel uma cavidade com volume aproximado da espécie utilizada como *template*. Esta metodologia é conhecida como *casting* e *molecular imprinting*.



Esquema 3 Função de um *template* na formação de sílica através do método sol-gel.

Os LIs imidazólicos são altamente eficientes como *template* na síntese de sílicas e óxidos de titânio com propriedades diferenciadas,^{13,73} tornando-os uma alternativa versátil para funcionalização e modificação de materiais obtidos pelo método sol-gel, uma vez que LIs podem agir como controladores de morfologia. É relatada a utilização de LIs imidazólicos com o mesmo cátion, porém com diferentes ânions.⁷⁴ A Figura 13 mostra que o ânion do LI possui importante papel na morfologia do material obtido.

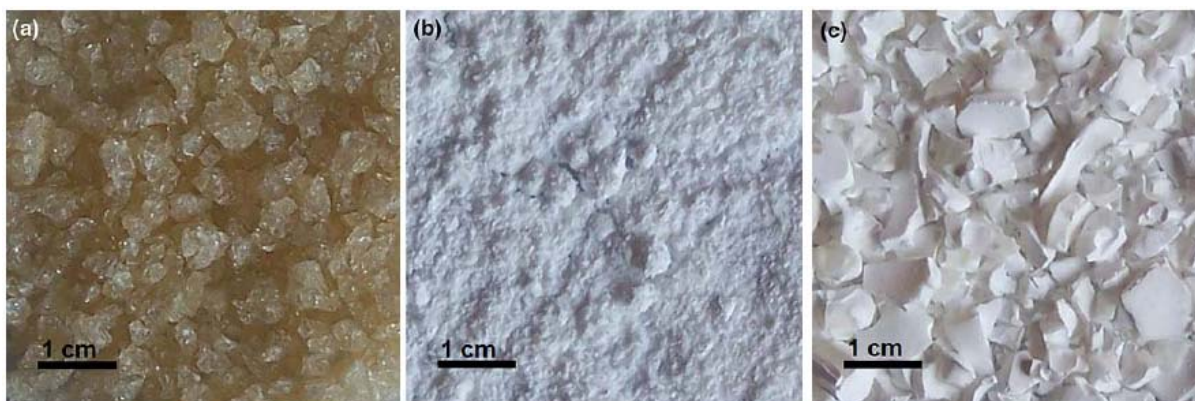
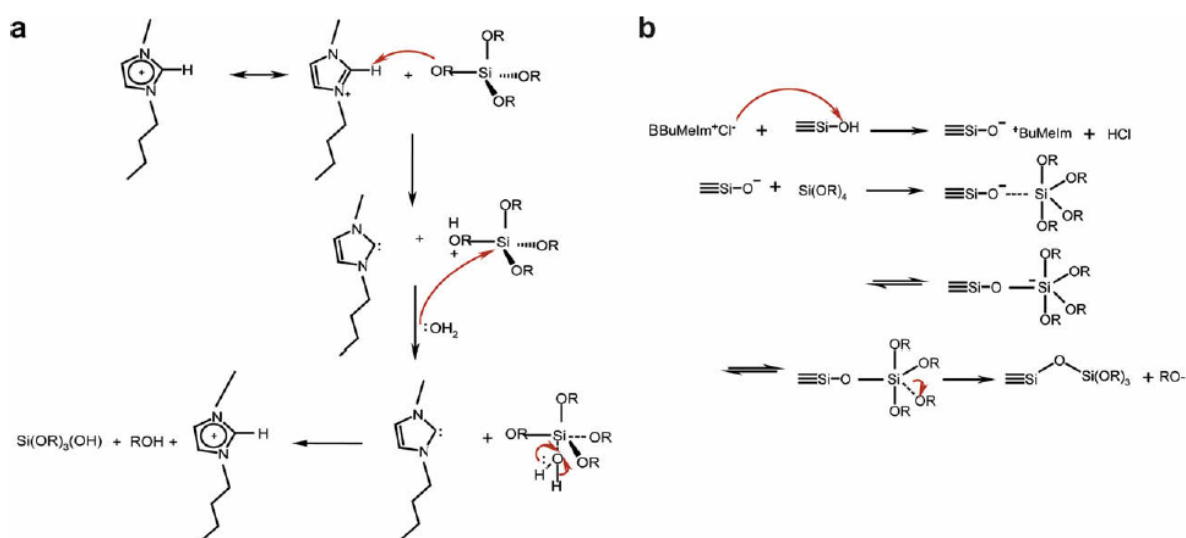


Figura 13 Morfologia das sílicas obtidas no processo sol-gel na presença de LIs imidazólicos com diferentes ânions: (a) $[H_3CSO_3]$; (b) $[BF_4]$ e (c) $[PF_6]$.⁷⁴

Recentemente, Karout e Pierre publicaram um artigo sobre a atividade catalítica de LIs imidazólicos na formação de sílicas através do método sol-gel.⁷⁵ O esquema 4 demonstra os mecanismos propostos para esta atividade catalítica, onde o cátion imidazólio promove a hidrólise do alcoxissilano, atuando como catalisador ácido (Esquema 4a). Isto ocorre através da formação do intermediário N-carbeno heterociclo, fornecendo um próton para protonar o alcoxissilano. Ao mesmo tempo, o ânion promove a condensação do processo sol-gel (Esquema 4b), ativando o grupo silanol para um ataque nucleofílico em uma outra unidade do precursor.



Esquema 4 Mecanismos propostos para a atividade catalítica de LIs imidazólicos no processo sol-gel: (a) catálise ácida promovida pelo cátion imidazólio e (b) catálise básica promovida pelo ânion.⁷⁵

2.2.5 Líquidos iônicos imidazólicos na presença de água

Água é sem dúvida o solvente mais “verde” para processos químicos, justificando o interesse na utilização de misturas de água com LI. Ambos enquadram-se nas classificações de solventes ecologicamente corretos, além de conferir propriedades únicas ao sistema.⁴

Weldon *et al*, descrevem a utilização de um sistema binário contendo água-LI para a realização da reação de acoplamento de Suzuki, catalisada por paládio em LI e água como meio reacional (Figura 14).⁷⁷ Desta forma, possibilitando fácil separação dos produtos após a sua formação. Outro exemplo, é a geração de hidrogênio a partir de água na presença de LIs imidazólicos como eletrólitos.⁴²

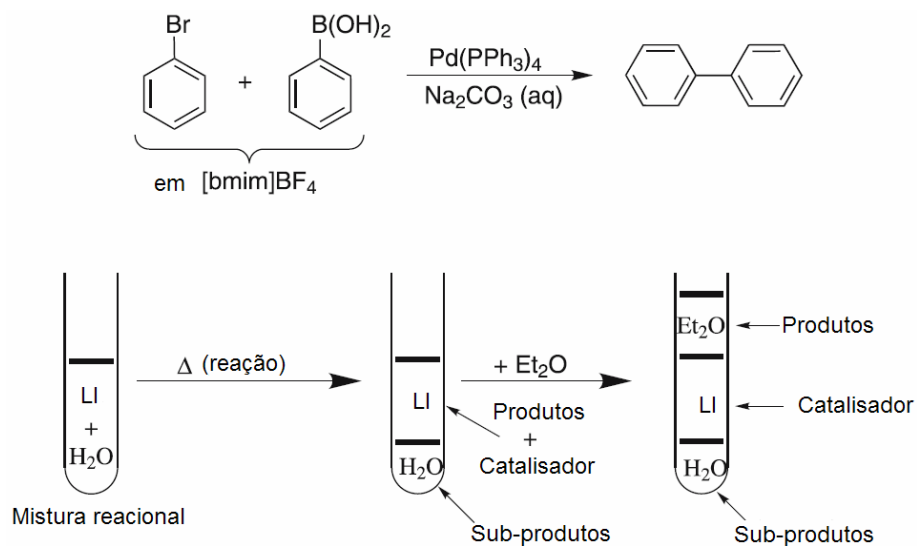
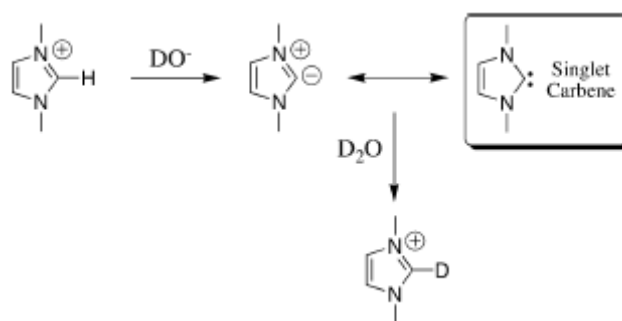


Figura 14 Reação de acoplamento Suzuki catalisada por paládio, em LI e água.

Como consequência, existe grande interesse no estudo das propriedades físico-químicas das misturas LI-água, bem como a utilização destas.^{76-81,83} Um fator relevante refere-se a forte interação entre o LI e a água, aumentando sua nucleofilicidade.⁸⁵ Além disto, os LIs imidazólicos também podem sofrer decomposição na presença de água.^{81,84} Pode-se citar como exemplo a formação de ácido fluorídrico como resultado da decomposição dos ânions tetrafluoroborato e hexafluorofosfato.^{81,84} Outro caminho possível para esta reação entre a água e LI seria a formação de N-carbenos heterociclos. Este processo foi confirmado utilizando água deuterada (Esquema 5).¹⁹ A água age como base, retirando o hidrogênio do carbono C2 e assim formando o N-carbena heterociclo, sendo esta uma reação reversível. Atualmente existe um grande interesse na química de carbenos na área de catálise, pois muitas vezes servem como ligantes em metais de transição.^{86,87}



Esquema 5 Formação de N-carbenos heterociclos na presença de água deuterada.

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

2.3.1 (Nano)compósitos poliméricos

Os compósitos poliméricos são uma subclasse dos materiais híbridos orgânicos/inorgânicos e orgânicos/orgânicos, que recebem atenção na área de ciência dos materiais.^{20-23,63,65} Estes compósitos possuem uma carga inorgânica ou orgânica dispersa numa matriz polimérica. Como exemplo, cita-se os compósitos poliméricos encontrados na natureza, como o nacre (o revestimento de pérolas) onde lamelas de aragonita estão dispersas em proteínas e polissacarídeos.⁶⁵

Atualmente destaca-se na nanotecnologia os compósitos poliméricos, os quais possuem cargas com no mínimo uma das suas dimensões em escala nanométrica dispersas na matriz polimérica.⁶⁵ Estes nanocompósitos poliméricos proporcionam vantagens bastante acentuadas frente aos compósitos convencionais, possuindo como características importantes o fato de serem materiais leves, baratos e versáteis, com propriedades avançadas como resistência mecânica, estabilidade térmica, ópticas, magnéticas e elétricas.

A obtenção das propriedades avançadas justifica-se pela elevada área intersuperficial, tendo maior área de contato entre o polímero e a carga. A utilização de cargas menores também diminui os pontos de estresse e fadiga no material, resultando em melhoria das propriedades mecânicas. A Figura 15 mostra esquematicamente as fraturas ocorridas em compósitos poliméricos com cargas de diâmetro elevado quando submetido a estiramento, explicando a diminuição da sua rigidez.⁶⁷ Desta forma, ocorrendo a formação de pontos vazios que agem como pontos de fraturas nas estruturas dos polímeros. Além disto, a diminuição das partículas agrega propriedades únicas nos nanocompósitos poliméricos.

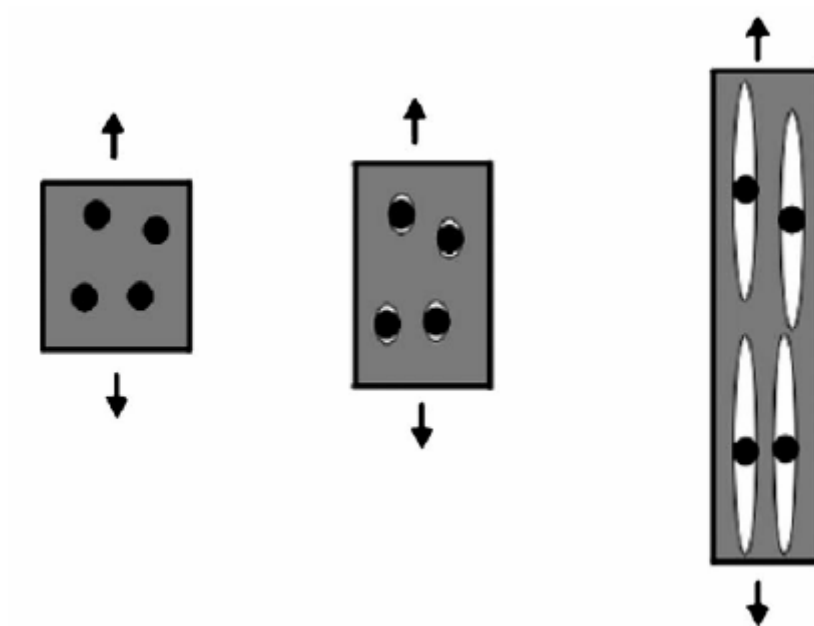


Figura 15 Efeito do estiramento em compósitos com cargas de diâmetro elevado, demonstrando a diminuição da rigidez.⁶⁷

As (nano)cargas apresentam sua classificação a partir da sua geometria e são divididas em três grandes classes: materiais particulados (negro de fumo, sílica), materiais lamelares (argilas) e materiais fibrosos (nanofibras e nanotubos de carbono).

2.3.2 Formação de compósitos poliméricos

Considera-se basicamente três metodologias para a preparação de (nano)compósitos poliméricos com sílica (Figura 16):

- (1) A formação *ex situ*, através da simples mistura do polímero com a carga (Figura 16a) sendo realizado no estado fundido ou em solução.
- (2) A síntese da sílica a partir do seu precursor inorgânico na presença do polímero previamente preparado (Figura 16b).
- (3) A polimerização do monômero na presença da carga, denominado de polimerização *in situ* (Figura 16c).

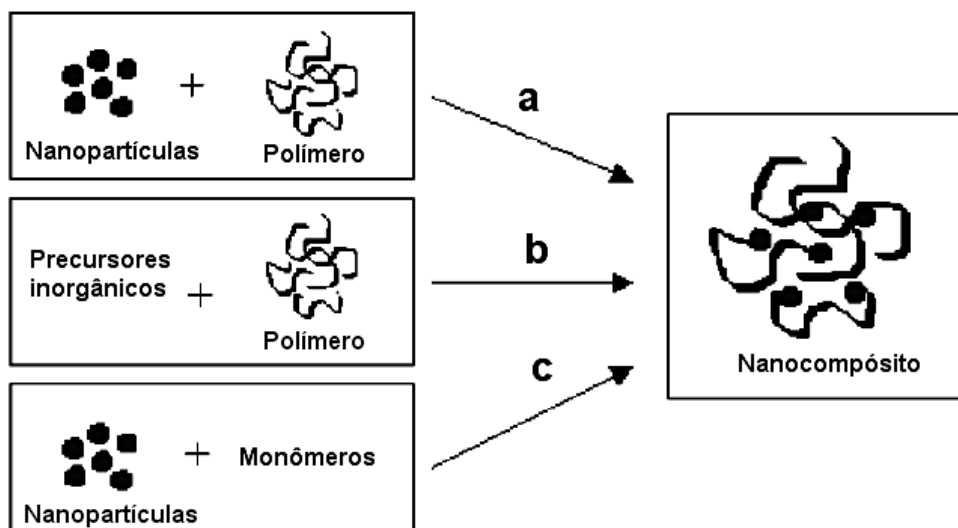


Figura 16 Estratégias de síntese de nanocompósitos: (a) Mistura simples dos componentes, formação *ex situ*; (b) preparação de nanopartículas *in situ* e (c) polimerização da matriz polimérica *in situ*.⁶⁵

2.3.3 Agentes de compatibilização

A dispersão total da nanocarga numa matriz polimérica contínua é necessária para a obtenção de resinas de alto desempenho. Devido à baixa polaridade das poliolefinas, como polietilenos e polipropilenos é difícil ocorrer a dispersão homogênea.²⁰

As sílicas são substâncias polares contendo grupos hidroxílicos, possuindo pouca força de ligação interfacial entre a carga (sílica) e a matriz (poliolefina apolar). Principalmente, três estratégias são aplicadas para aumentar a força de ligação interfacial entre a carga inorgânica e a matriz polimérica para obter uma dispersão homogênea:⁶³

- (1) A modificação da superfície dos materiais inorgânicos para tornar a superfície mais apolar e pronta para interagir com a poliolefina apolar.
- (2) A modificação da superfície 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.

Desta maneira, os compatibilizantes agem como interface para melhores interações entre os dois meios do compósito polimérico, devido a estes possuírem polaridades distintas em extremidades da espécie. Os compatibilizantes podem ser classificados como:

- (1) Reativos: Espécies químicas que formam ligações químicas covalentes com um dos dois componentes do compósito. Dentre os compatibilizantes mais utilizados para a formação de (nano)compósitos poliméricos destaca-se as poliolefinas modificadas com anidrido maleíco, ácido esteárico, glicidil metacrilato, silano e isocianato.^{88,89}
- (2) Não reativos: Espécies químicas que não formam ligações covalentes com os componentes do compósito. Alguns exemplos destes compatibilizantes são copolímeros de etileno-etilacrilato (EEA) e seus derivados de butilacrilato (EBA) e metilacrilato (EMA).⁸⁹

2.3.4 Líquidos iônicos como compatibilizante entre sílicas e poliolefinas apolares

Os LIs imidazólicos com cadeias alifáticas apresentam um fragmento polar e uma parte apolar (Figura 17), interagindo simultaneamente com a sílica polar, através do anel imidazólio e do ânion; e com a poliolefina apolar através da cadeia alifática. Recentemente, a aplicação de híbridos sílica-líquido iônico obtidos no processo sol-gel mostraram que o LI atua como compatibilizante e dispersante na preparação de compósitos poliméricos de sílica com polipropileno e polietileno.²⁵ Esta tecnologia resultou em novos materiais com propriedades diferenciadas.

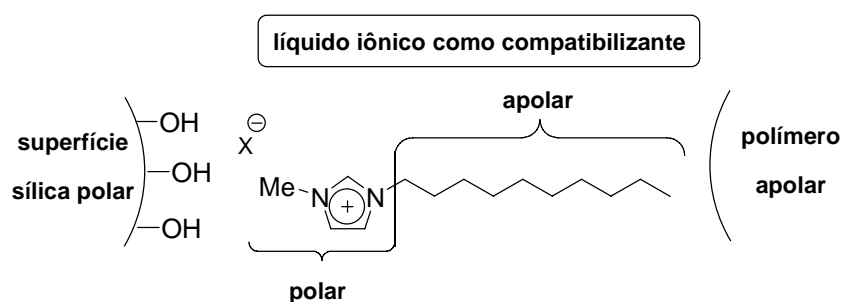


Figura 17 Ação de LI imidazólico como compatibilizante na preparação de compósitos de sílica e poliolefinas apolares.

3. OBJETIVOS

Este projeto de pesquisa teve como objetivo principal a preparação e caracterização de compósitos poliméricos de polímeros apolares (polipropileno isotático; polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade) com sílicas, utilizando líquidos iônicos como compatibilizantes.

Os objetivos secundários foram:

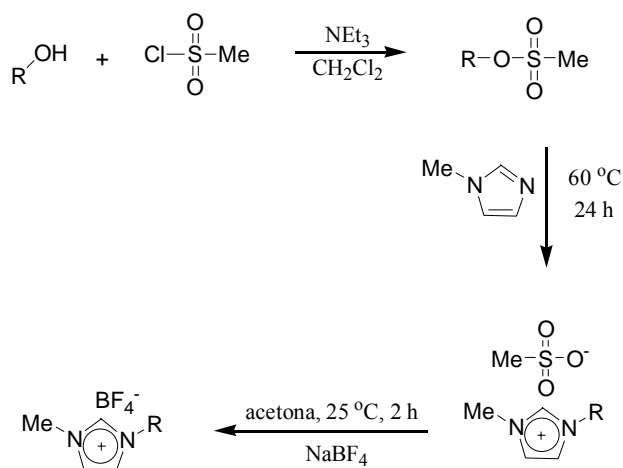
- (1) Analisar o efeito da adição de água a líquidos iônicos imidazólicos;
- (2) A preparação e caracterização de sílicas do tipo xerogel na presença de líquidos iônicos imidazólicos e identificar o papel dos mesmos na formação destes híbridos;
- (3) A obtenção de híbridos sílica-líquido iônico como novas cargas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os solventes acetona e etanol foram comprados da VETEC Química Fina LTDA e utilizados sem prévia purificação. Os solventes deuterados, CDCl_3 e D_2O foram comprados da MERCK e utilizados sem prévia purificação. Tetraetoxisilano (TEOS) foi adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado sem nenhum tratamento prévio. Água deionizada foi produzida por Easy pure LF. Os seguintes polímeros: polipropileno de alta isotaticidade (PPi), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD) foram adquiridos da BRASKEM.

Os LIs imidazólicos já estavam disponíveis no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise e foram previamente preparados a partir da seguinte metodologia, de acordo com a literatura (Figura 6).^{6,26}



Esquema 6 Rota sintética dos LIs imidazólicos.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Cálculo *Ab-Initio*

Os cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica foram realizados através do método Hartree-Fock de camada fechada, utilizando base 6-311G. As energias estão expressas em Hartree.

4.2.2 Síntese de híbridos de sílica-líquido iônico

O tetraetoxisilano (TEOS) (10 mL) foi aquecido a 60 °C em um copo de becker. Em seguida a solução de LI em EtOH (5 mL) foi adicionado sob agitação, seguido pela adição de 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 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 (DRX). (2) A sílica foi submetida a uma extração Soxhlet com acetona por 24 h para remover o LI presente em sua estrutura, o qual é recuperado após remoção da acetona. Os xerogéis extraídos foram secos sob vácuo por 5 h a 80 °C e caracterizados por TGA, DRX e MEV.

4.2.3 Preparação de compósitos poliméricos e híbrido de líquido iônico-polímero

As misturas foram realizadas em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600 com 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 valor teórico de aproximadamente 3% ou 1,5% de sílica, respectivamente). Decorridos os 5 minutos de pré-derretimento do polímero, adicionou-se a sílica (ou líquido iônico **3** (0,8 mL) no caso do híbrido líquido iônico-polímero) 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 sob pressão de 0,7 kgf a 190 °C durante 2 minutos para a obtenção de filmes que foram utilizados para as análises de DRX e análises dinâmico-mecânicas (DMA).

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 pH

Os valores de pH foram medidos em ambiente climatizado a 20 °C, em condições estáticas, usando um pHmetro Testa TPH-2 equipado com eletrodo de vidro. As amostras foram agitadas em uma célula “caseira”, utilizando um agitador magnético, após cada adição de água. Aguardou-se a homogeneização do sistema, para leitura da análise.

4.3.2 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica (k_{25}) foram realizadas utilizando um condutivímetro Digimed DM-31 equipado com uma célula condutivímetro DMC 010M. As condutividades foram medidas em ambiente climatizado a 20 °C e automaticamente recalculada para 25 °C.

4.3.3 Viscosidade

A viscosidade cinemática foi determinada em viscosímetro de Ostwald com constante $K = 0,01529 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, em um banho termostático à 25 °C. Foram realizadas 5 medidas cronometradas e calculado a média aritmética entre elas.

4.3.4 Voltametria cíclica

As propriedades eletroquímicas de um eletrodo policristalino de platina em LIs com diferentes proporções de água foram determinadas à 25 °C por voltametria cíclica, utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30. Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro “caseira”, equipada com eletrodo de trabalho, contraeletrodo e eletrodo de quasireferência, todos de platina e com área superficial de 0,9 cm². Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados sob condições estáticas, sob atmosfera de argônio e

incluiram dois ciclos consecutivos registrados em uma janela eletroquímica de amplitude de -1,0V a 1,5V com velocidade de 0,1V/s. Todos os experimentos partiram de um potencial catódico inicial.

4.3.5 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H foram obtidos utilizando o espectrômetro Varian Gemini 300 MHz e tubos com 5 mm de diâmetro. Os deslocamentos químicos foram medidos em ppm relativos ao TMS (CDCl_3) ou a HDO (D_2O).

4.3.6 Imagens fotográficas

As imagens foram obtidas com uma câmera digital.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

As sílicas foram depositadas em uma fita de dupla face, no amostrador e recobertas com 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.

4.3.8 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas por um analisador termogravimétrico TA Instruments Q50. O aparelho de TGA foi calibrado usando níquel. Amostras 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 com fluxo de nitrogênio.

4.3.9 Difração de raios-X

As estruturas de fase das sílicas e dos compósitos foram caracterizadas por DRX. 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 utilizados filmes obtidos por prensagem. Os experimentos de DRX foram realizados no 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 na geometria Bragg-Brentano θ - 2θ utilizando cristal de grafite curvado como monocromador. O equipamento foi operado a 40 kV e 17.5 mA com alcance de varredura entre 1° e 45° . Os difratogramas foram obtidos com intervalo constante, $\Delta 2\theta = 0,05$.

4.3.10 Análises calorimétricas diferenciais de varredura

As análises calorimétricas diferenciais de varredura (DSC) foram feitas no equipamento 2100 Thermal Analyst Instruments, onde os experimentos de aquecimento e resfriamento linear foram realizados de 0 à 200°C e de 200 à 0°C , respectivamente, com rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo constante de nitrogênio. As temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) foram obtidas a partir do segundo ciclo.

4.3.11 Análises dinâmico-mecânicas

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas por um equipamento TA instruments Q 800, onde o módulo de armazenamento foi estudado pelo aquecimento (-30°C à 130°C com uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$) de filmes dos compósitos obtidos por compressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 LÍQUIDOS IÔNICOS NA PRESENÇA DE ÁGUA

5.1.1 Líquidos iônicos utilizados

Todos os LIs imidazólicos utilizados nesta pesquisa são derivados do 1-metilimidazol e estão representados na Figura 18,⁶ incluindo os LIs **1** metanossulfonato de 1-trietilenoglicol monometiléter-3-metilimidazólio $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$, **2** metanossulfonato de 1-monoetilenoglicol monometiléter-3-metilimidazólio $[\text{C}_3\text{O}_1\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$ e **3** tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{BF}_4]$.

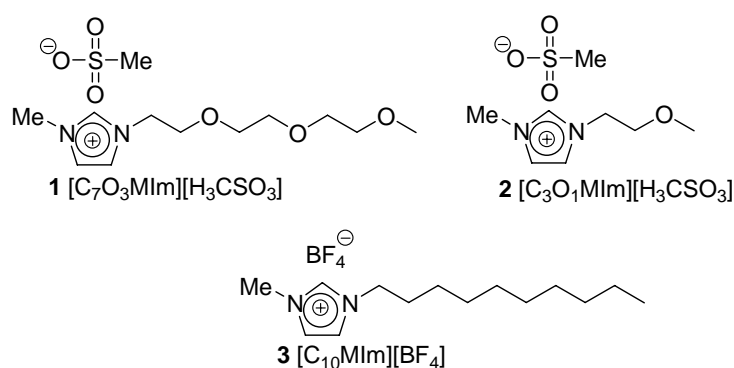


Figura 18 LIs imidazólicos utilizados nesta pesquisa.

5.1.2 pH, condutividade elétrica e viscosidade

A Figura 19 representa os valores de pH e condutividade de LI **1** contendo diferentes concentrações de água. Observou-se que mesmo em pequenas concentrações de água ocorreu a diminuição do pH. Ao mesmo tempo, ocorreu o aumento na condutividade elétrica, sendo provavelmente resultado do aumento da concentração de prótons. O pH diminuiu até atingir o valor de 0,6 a uma razão de água para LI **1** de 1,47. Maiores concentrações de água aumentaram o pH, o qual pode ser atribuído para o efeito da diluição. A condutividade elétrica máxima foi detectada a uma razão de água para LI **1** de 29,3. O aumento da condutividade elétrica entre as razões de água:LI **1** de 1,47 e 29,3 não pode ser relacionado à

concentração de prótons pois o pH aumentou nesta faixa. A explicação para este aumento da condutividade elétrica pode ser encontrada na viscosidade.

A Figura 20 demonstra o comportamento da viscosidade cinemática a diferentes razões de água:LI **1**. Constatou-se que a presença de água afeta drasticamente a viscosidade do sistema água-LI **1**; quanto maior a dissolução do LI **1**, menor é sua viscosidade. O aumento na condutividade elétrica entre as razões de água: LI **1** de 1,47 e 29,3; é justificado pela maior mobilidade elétrica no sistema. A diminuição da condutividade elétrica em maiores concentrações pode ser atribuída à diminuição da concentração de prótons.

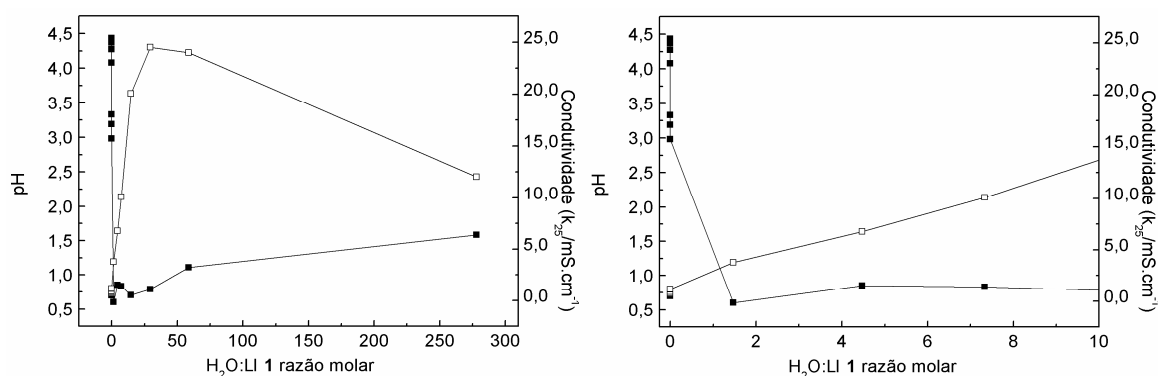


Figura 19 Valores de pH (■) e condutividade (□) do LI **1** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] contendo diferentes concentrações de água.

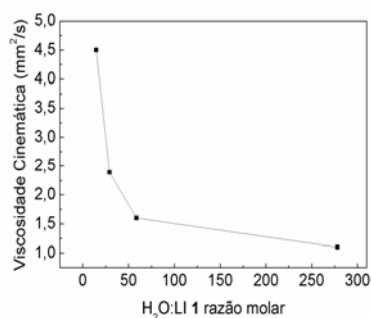
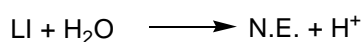


Figura 20 A viscosidade cinemática do LI **1** com diferentes concentrações de água.

Os resultados indicam a liberação de próton no meio, resultante da reação entre o LI **1** e a água, formando a nova espécie, de acordo com a Equação 1.



Equação 1 Representação da reação entre o LI **1** e a água (N.E. = nova espécie).

As razões de H⁺ para LI **1** foram calculadas para as misturas com razões de água:LI **1** entre 1,47 e 278 (Tabela II). Entretanto, o sistema que apresentou a maior razão de prótons

para LI 1 foi à solução com razão de 278. Nesta solução 13,8% do LI 1 reagiu com a água, sendo uma reação/quantidade significativa.

Tabela II Valores de pH do LI 1 com diferentes concentrações de água e razão H^+ :LI 1.

Entrada	Razão H_2O :LI 1	pH	Razão H^+ :LI 1
1	1,47	0,60	7,3
2	4,47	0,85	4,9
3	7,33	0,83	5,5
4	14,7	0,70	10,6
5	29,3	0,79	12,8
6	58,6	1,11	10,2
7	278	1,58	13,8

Para o LI 2 com baixas concentrações de água, observou-se também o efeito da diminuição do pH demonstrando o mesmo comportamento para os LIs 1 e 2 (Figura 21).

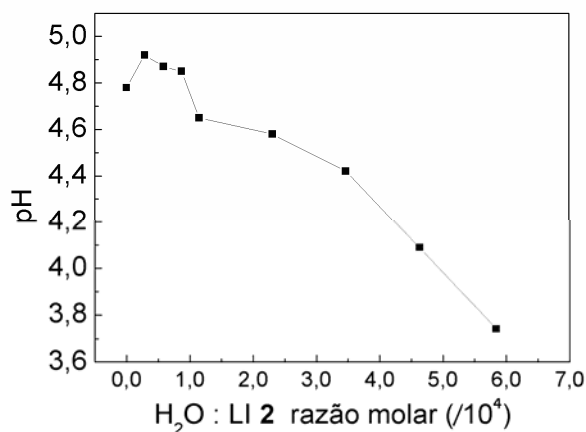


Figura 21 Valores de pH do LI 2 $[C_3O_1MIm][H_3CSO_3]$ contendo diferentes concentrações de água.

5.1.3 Voltametria cíclica

A estratégia adotada para os experimentos de voltametria cíclica foi adicionar diferentes quantidades de água ao LI 1 e iniciar cada experimento a partir do mesmo valor de potencial negativo. O eletrodo de platina com área superficial relativamente grande de $0,9 \text{ cm}^2$ foi utilizado para obter a sensibilidade dos experimentos de voltametria cíclica. Isto permitiu a observação detalhada dos processos eletroquímicos anódicos na superfície do eletrodo de platina, o que teve importância significativa para a determinação exata da influência da água nos processos de transferência de carga.⁹³

As curvas de corrente x potencial do eletrodo de platina no LI **1** puro e na presença de pequena quantidade de água (0,19 mM) estão apresentados na Figura 22. Os voltamogramas revelam inequivocadamente a diminuição das correntes catódicas após adição de água ao LI **1**. Este comportamento não havia sido reportado até então na literatura e pode estar associado a espécies adsorvidas à superfície do eletrodo de platina. As correntes catódicas observadas com o LI **1** puro são correspondente a redução eletroquímica do cátion imidazólico formando um N-carbeno heterociclo.^{90,91,92}

Como conseqüência disto é possível supor a formação de novas espécies através da reação do LI **1** com água. E, que estas novas espécies estão preferencialmente adsorvidas no eletrodo de platina em comparação com o cátion imidazólico. Isto parece ser a única explicação razoável para justificar este efeito, especialmente levando em consideração a pouca quantidade de água que foi adicionada. Por outro lado, processos de transferência de cargas de eletrooxidação foram observados em potenciais positivos, provavelmente envolvendo as espécies previamente formada e adsorvida no eletrodo de platina.

Além disto, as correntes anódicas observadas em aproximadamente 0,93 V aumentaram significativamente apesar da pequena quantidade de água adicionada ao sistema. Convém também salientar que todos os processos catódicos e anódicos de transferência de carga diminuíram significativamente na segunda varredura de potencial consecutivo, o que fortalece a proposta que as espécies adsorvidas são responsáveis pela inibição observada à potenciais catódicos.

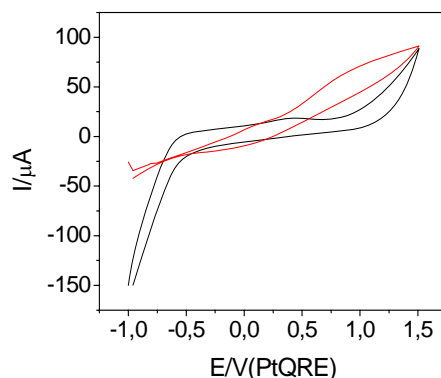


Figura 22 Voltamogramas cíclicos com eletrodos de platina do LI **1** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] registrado a 0,1 Vs⁻¹; puro (preto) e na presença de 0,19 mM de água (vermelha).

O aumento gradativo da concentração de água de 0,19 mM para 0,37 mM, de 0,37 mM para 0,73 mM e de 0,73 mM para 1,10 mM mostrou que maiores concentrações de água

resultaram em aumento das correntes catódicas e anódicas (Figura 23). Estes resultados estão de acordo com experimentos relatados na literatura.⁹⁴ O aumento das correntes catódicas está associado à redução do próton, enquanto as correntes anódicas estão associadas a processos múltiplos incluindo a formação de óxido de platina e a eletrooxidação de espécies orgânicas do LI 1.

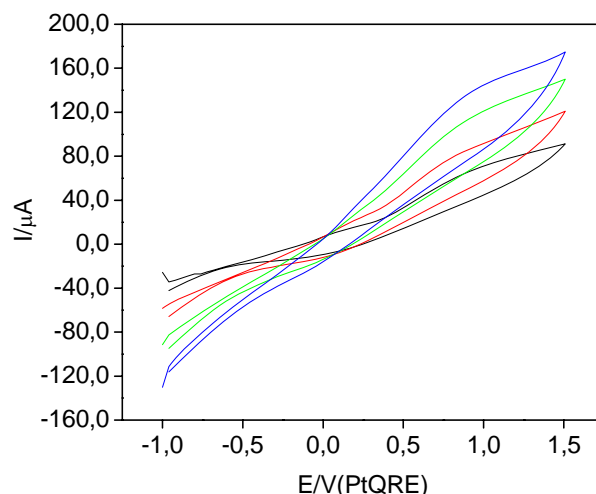


Figura 23 Voltamogramas cíclicos com eletrodos de platina do LI 1 $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$ registrado a $0,1 \text{ Vs}^{-1}$; na presença de 0,19 mM de água (preta), 0,37 mM de água (vermelha), 0,73 mM de água (verde) e 1,10 mM de água (azul).

A diminuição no comprimento da cadeia lateral do LI 1 (1-trietilenoglicol monometiléter) no LI 2 (1-monoetilenoglicol monometiléter) resultou na modificação drástica no comportamento eletroquímico do eletrodo de platina, quando água foi adicionada. A mesma estratégia descrita para o LI 1 foi utilizada para os experimentos de voltametria cíclica. A Figura 24 demonstra o gráfico corrente x potencial do eletrodo de platina no LI 2 puro e na presença de uma pequena quantidade de água (0,19 mM).

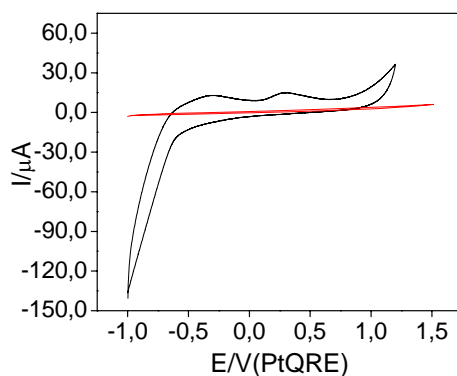


Figura 24 Voltamogramas cíclicos com eletrodos de platina do LI 2 $[C_3O_1MIm][H_3CSO_3]$ registrado a $0,1 \text{ Vs}^{-1}$; puro (preta) e na presença de $0,19 \text{ mM}$ de água (vermelha).

O efeito da água é considerado fora dos padrões para comportamentos eletroquímicos do eletrodo de platina.^{42,91} Todos os processos de transferência de carga foram extremamente reduzidos na superfície do eletrodo de platina, mesmo na presença de uma pequena quantidade de água. Isto reforça a proposta da formação da nova espécie, a qual bloqueia os sítios ativos da platina. Em contraste com as correntes anódicas obtidas com o LI 1, as correntes anódicas estão completamente inibidas. Isto ocorre devido à baixa energia de adsorção de Gibbs das novas espécies formadas, o que causa a completa inibição dos processos de transferência de carga eletrocatalíticos.

Na Figura 25 esta representada a relação entre a concentração de água presente no LI 2 e os valores de correntes registrados na superfície do eletrodo de platina a $-1,0 \text{ V}$ (a) e $1,5 \text{ V}$ (b). O efeito de inibição permanece consideravelmente na faixa de concentração da água, demonstrando que a nova espécie formada na reação entre o LI 2 e a água está fortemente adsorvida na superfície do eletrodo de platina. Isto ocorre por que a ocupação dos sítios ativos da superfície do eletrodo de platina é mais alta, o que pode estar associado ao menor comprimento do grupo lateral (1-monoetilenoglicol monometiléter) do LI 2. Esta inibição persiste até a concentração de água de $1,1 \text{ mM}$. A maior concentração de água resulta no forte aumento das correntes, o que sugere uma preferencial adsorção acima desta concentração dos prótons formados.

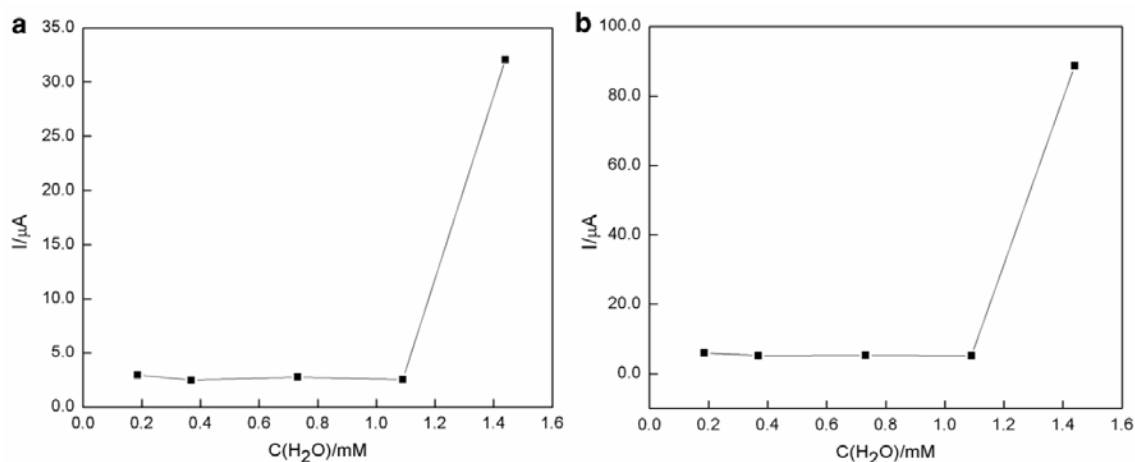
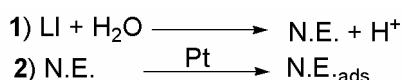


Figura 25 Relação entre a concentração de água presente no LI **2** e os valores de correntes registrados na superfície do eletrodo de platina a: (a) -1,0 V e (b) 1,5 V.

A Equação 2 representa a formação da nova espécie e a liberação de prótons resultantes da reação dos LIs **1** e **2** com a água e a adsorção destas novas espécies no eletrodo de platina. Desta forma, a reação entre os LIs **1** e **2** com água ocorre a formação de uma nova espécie decorrente da hidrólise de uma destas espécies.



Equação 2 Representação da nova espécie (N.E.) resultante da reação do LI com a água (1) e adsorção (ads) desta espécie no eletrodo de platina (2).

5.1.2 Ressonância magnética nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) do LI **1** [C₇O₃MIm][H₃CSO₃] foram realizadas a fim de elucidar a espécie formada na reação entre o LI **1** e água (Esquema 8). A Figura 26 mostra o espectro de RMN ¹H do LI **1** no solvente CDCl₃, utilizado como referência neste estudo. O pico em 9,61 ppm é referente ao hidrogênio do carbono C2 do anel imidazólico (Figura 4). A reação entre o LI **1** e a água poderia resultar na formação de um N-carbeno heterociclo. Neste caso, o RMN ¹H do LI **1** em água deuterada (Figura 27) deveria resultar na diminuição ou até desaparecimento do pico em 8,56 ppm referente ao hidrogênio do carbono C2.^{93,95,96} Este efeito não foi observado e, como consequência, é possível eliminar a possibilidade da formação do N-carbeno heterociclo como estrutura para a nova espécie formada na reação entre LI **1** e água.

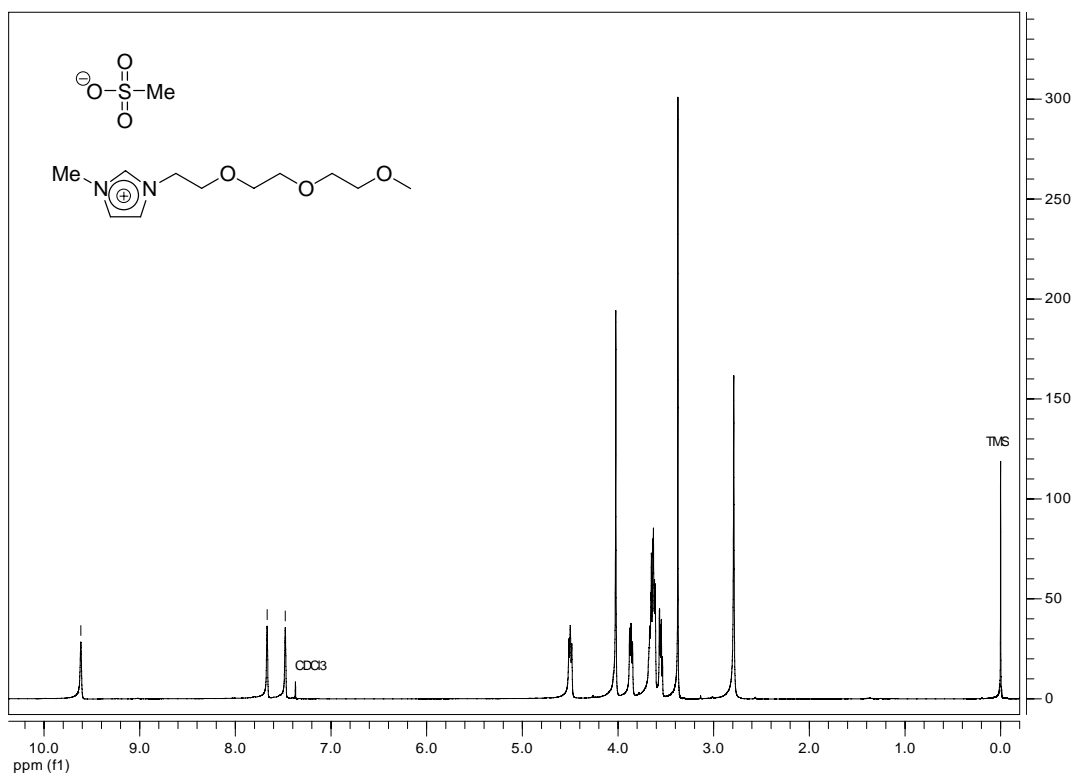


Figura 26 Espectro de RMN ^1H do LI 1 $[\text{C}_7\text{O}_3\text{Mim}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$ em CDCl_3 .

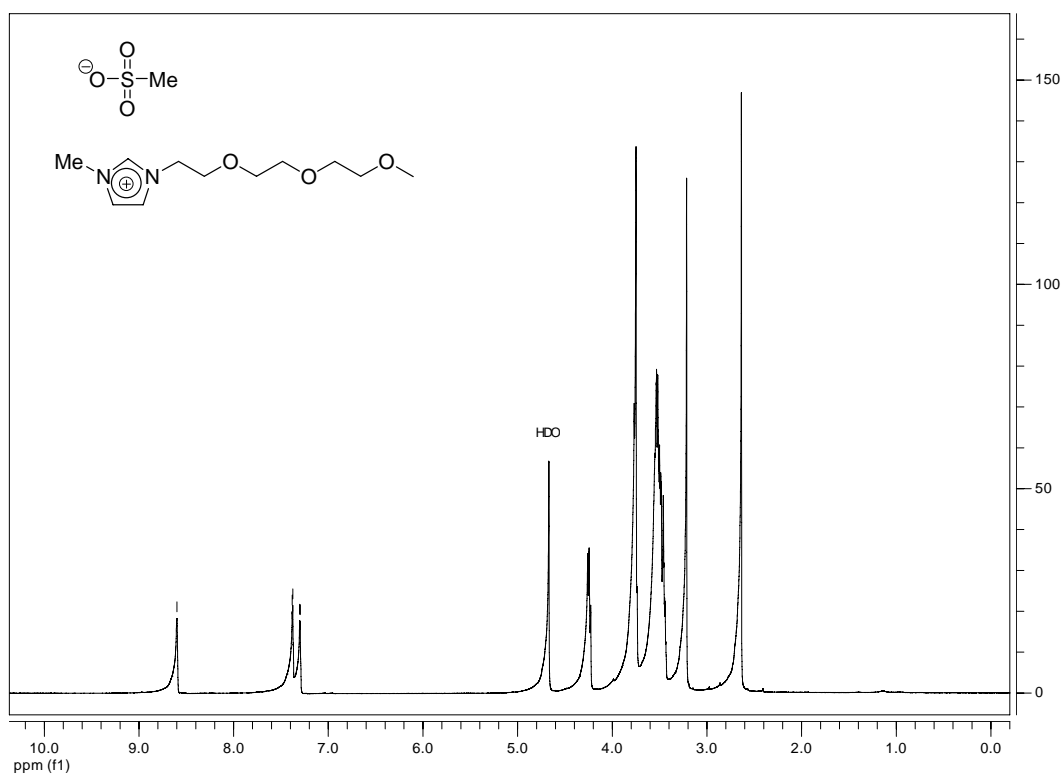


Figura 27 Espectro de RMN ^1H do LI 1 $[\text{C}_7\text{O}_3\text{Mim}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$ em D_2O .

Cálculos Ab-Initio

Com o propósito de auxiliar a caracterização da nova espécie formada na reação do LI **2** e a água, foram realizados cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica em nível Hartree-Fock de camada fechada com base 6-311G. Tal modelo foi utilizado por ser acessível do ponto de vista computacional e empregado em outros sistemas semelhantes.⁹⁷

A partir da revisão bibliográfica sobre LIs foi proposto a formação de duas espécies, sendo estas representadas na Figura 28. A primeira espécie poderia originar o N-carbeno heterociclo,^{86,87} formado na remoção do próton ligado ao carbono 2 do anel imidazólico e a segunda espécie resultaria do ataque nucleofílico da água ao carbono 2; e subsequente a eliminação de um próton no meio. Tais propostas convergem com os dados experimentais obtidos nas medidas de pH e condutividade, além de corroborar com a proposta de formação de uma nova espécie, destacada nos experimentos de voltametria cíclica.



Figura 28 Propostas de espécies formadas a partir da reação do cátion imidazólico com água.

Primeiramente foi otimizada a estrutura do cátion 1-monoetilenoglicol monometiléter-3-metilimidazólio do LI **2**. O resultado desta otimização está representado na Figura 29, mostrando a geometria otimizada do cátion e também a distribuição de cargas de Mulliken, onde é observada a deficiência eletrônica no carbono 2. Tal resultado é indicativo de possível ataque nucleofílico da água ao carbono 2, entretanto não fornece indícios mais fortes da formação do carbeno N-heterociclo.

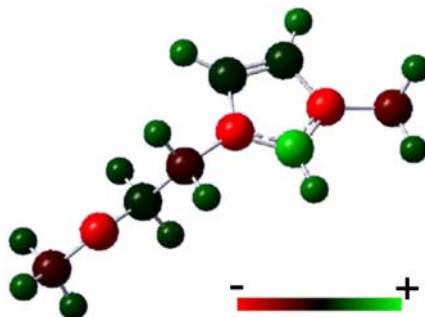


Figura 29 A distribuição eletrônica no cátion do LI **2** (verde = deficiência eletrônica; vermelha = excesso eletrônico).

A partir da estrutura da Figura 29, foram calculadas e otimizadas as energias das estruturas propostas. O fator de relevância é a comparação do LI 2 puro com o provável produto final da reação. Esta comparação ilustra a diferença de energia entre as espécies. Verificou-se que a reação originária do N-carbeno heterociclo como produto da reação entre o LI 2 e água apresenta uma espécie energeticamente mais alta, podendo ser um indicativo de que esta espécie não é a estrutura mais provável formada neste processo (Figura 30).

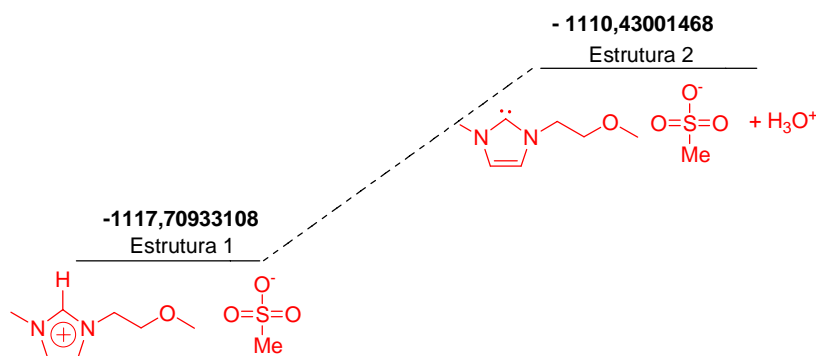


Figura 30 Proposta 1: Formação de N-carbeno heterociclo a partir da reação entre LI 2 e água, com as energias expressas em Hartree.

As energias para o processo de formação da nova espécie com a hidroxila ligada ao carbono C2 do anel imidazólico estão representados na Figura 31. Nesta proposta a molécula de água agiria como nucleófilo e atacaria o carbono C2. Na Figura 29 é possível observar que o carbono C2 é o átomo com a maior deficiência eletrônica, assim justificando este ataque nucleofílico da água. A partir dos resultados obtidos pode-se observar que o fenômeno da solvatação com água, isto é moléculas de água circundando uma molécula de LI, causaria maior estabilização no sistema. Entretanto seria possível devido aos resultados experimentais, a formação de uma nova espécie, evidenciado por voltametria cíclica, uma segunda reação com a água originando como produto a molécula proposta, com a hidroxila no anel imidazólico e formação do ácido metanossulfônico que na presença de água causaria a liberação de um próton no meio. A partir dos resultados obtidos há um possível indicativo da formação deste produto a partir da reação entre o LI 2 e a água, estando de acordo com as demais análises experimentais que indicam a formação da nova espécie.

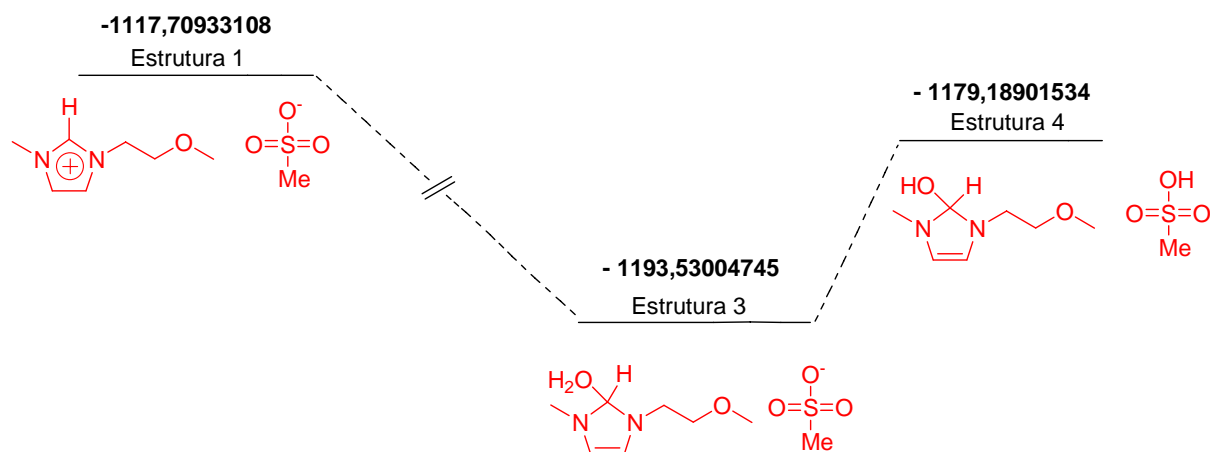
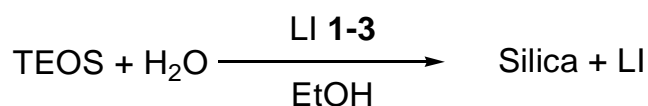


Figura 31 Proposta 2: Formação da nova espécie com hidroxila ligada ao carbono C2 do anel imidazólio a partir da reação entre LI **2** e água, com as energias expressas em Hartree.

5.2 HÍBRIDOS DE SÍLICA-LÍQUIDO IÔNICO

5.2.1 Preparação de híbridos de sílica-líquido iônico

As sílicas sintetizadas nesta pesquisa foram todas preparadas pelo método sol-gel com a intenção de dispersar os LIs nas sílicas de forma homogênea e estudar o efeito dos mesmos na morfologia da sílica formada. Sendo assim, utilizou-se o tetraetoxisilano (TEOS) como precursor e o mecanismo de catálise ácida dos prótons formadas através da reação do LI com água, como apresentado anteriormente (Esquema 7). Este trabalho têm como referência a pesquisa efetuada no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise que relatava a formação de sílicas na presença de LIs imidazólicos, catalisadas por ácido fluorídrico.²⁵ As sínteses foram realizadas conforme o Esquema 9, utilizando os LIs **1-3**. A Tabela III, demonstra os códigos adotados para cada amostra, bem como suas condições experimentais. Foram variadas as quantidades de LI e a quantidade de etanol no meio reacional.



Equação 3 Esquema geral para a formação de sílicas através do método sol-gel.

Tabela III Sílicas do tipo xerogel preparadas no presente trabalho.

Código Amostra	LI	Volume LI (mL)	Código Após Extração
S1a	1	1,0	S1aE
S1b1	1	0,25	S1b1E
S1b2*	1	0,25	S1b2E
S2a	2	1,0	S2aE
S2b	2	0,25	S2bE
S3a	3	1,0	S3aE
S3b	3	0,25	S3bE

* Sem a presença de etanol.

Constatou-se que a presença de LI no meio reacional é de fundamental importância para a formação das sílicas xerogéis, uma vez que a formação de material na ausência de LI não produziu sílica em quantidades significativas após 48 horas (tempo utilizado como referência para todas as análises). Destacando assim, o papel do LI como pré-catalisador ácido.

As amostras apresentaram rendimentos entre 3,0 e 4,5 g, sendo esta variação justificada pela quantidade de LI presente no meio reacional. A velocidade de reação de formação das sílicas do tipo xerogel seguiu um padrão conforme a natureza do ânion. As sílicas que continham LI com o ânion metanossulfonato levaram aproximadamente 24 horas para gelificação e mais 24 horas para maturação da sílica, enquanto as sílicas obtidas com LI contendo o ânion tetrafluoroborato apresentaram um intervalo de tempo menor para gelificação e envelhecimento de aproximadamente 12 horas para cada etapa.

5.2.2 Caracterização de híbridos de sílica-líquido iônico

5.2.2.1 Imagens fotográficas

As imagens dos híbridos sílica-LI **S1a** e **S3a** demonstraram as aparências visuais dos materiais obtidos (Figura 32). Pode-se observar que o aspecto destes é totalmente diferente. A Figura 32a indica o material contendo o LI **1** e a Figura 32b indica o material contendo o LI **3**. A fotografia da Figura 32a é característica para os híbridos obtidos na presença dos LIs **1** e **2**, independente da quantidade de LI ou etanol. Sendo que, o tamanho do grupo lateral ligado ao cátion imidazólico dos LIs **1** e **2** não influenciou a morfologia dos híbridos. Todas as sílicas

S1 e **S2** tiveram aspectos de monólito translúcido. Porém, todos os híbridos formados na presença do **LI 3** apresentaram um aspecto de pó de cor branca (Figura 32b).

Pode-se atribuir a diferença da natureza dos materiais obtidos ao ânion do LI, visto que em trabalhos anteriores do Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise estas propriedades também foram observadas.²⁵

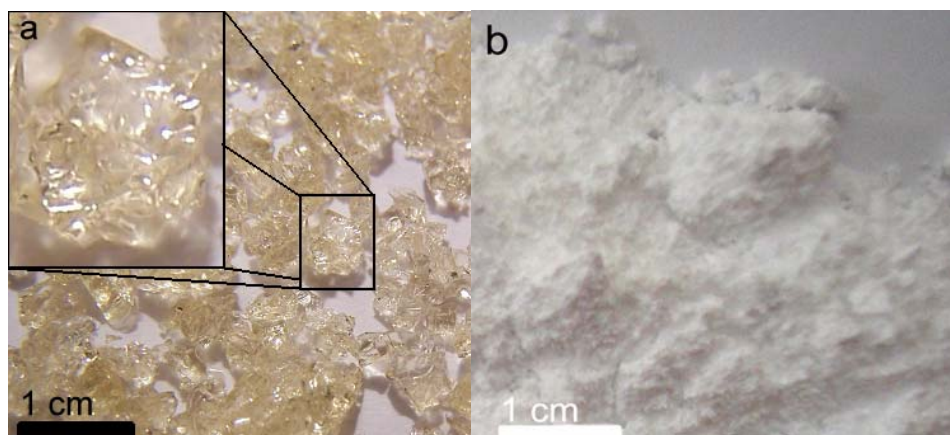


Figura 32 Fotografia dos híbridos de sílica-LI: (a) **S1a** (inclusive ampliação) e (b) **S3a**.

5.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Os materiais híbridos de sílica-LI obtidos foram analisados por MEV, após a extração com acetona, para verificar a morfologia dos mesmos. A Figura 33 mostra as imagens de MEV de sílicas formadas na presença de 1 mL de LI. As imagens da sílica **S1aE** formada na presença do **LI 1** $[C_7O_3MIm][H_3CSO_3]$ demonstraram que o material compacto com superfície lisa (Figura 33a). Entretanto, foram encontrados macroporos em sua superfície, sendo provavelmente decorrente do processo de extração. As setas em detalhe indicam as lamelas do material. A mudança do cátion imidazólico como no **LI 2** $[C_3O_1MIm][H_3CSO_3]$ não alterou a morfologia da sílica significativamente (Figura 33b), isto é de acordo com outros trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise.⁶⁹ A sílica **S3aE** preparada na presença de **LI 3** $[C_{10}MIm][BF_4]$ apresentou propriedades totalmente diferentes, aparecendo como agregados de partículas esféricas (Figura 33c).

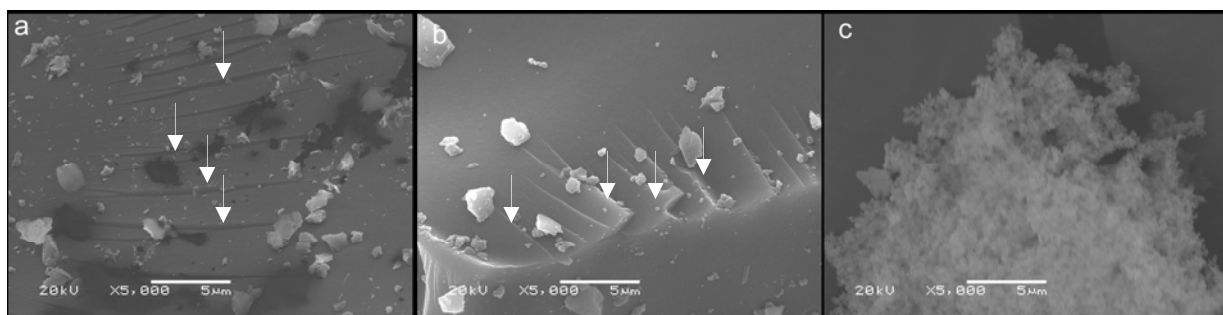


Figura 33 Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de 1 mL de LI: (a) **S1aE**; (b) **S2aE** e (c) **S3aE**; com magnificação de 5000x (barra = 5 μm).

Pode ser destacado que todos os materiais obtidos (mesmo quando se variou a quantidade de LI ou etanol) não apresentaram alterações significativas na morfologia das sílicas. Possivelmente a formação dos macroporos decorre do processo de extração no material **S1aE**, visto que este efeito não apresenta-se nos materiais **S1b1E** e **S1b2E**, preparados na presença de uma concentração menor do LI 1 (Figura 34). Observa-se que o material obtido na ausência de etanol no meio reacional apresenta a mesma morfologia do material obtido na presença de etanol.

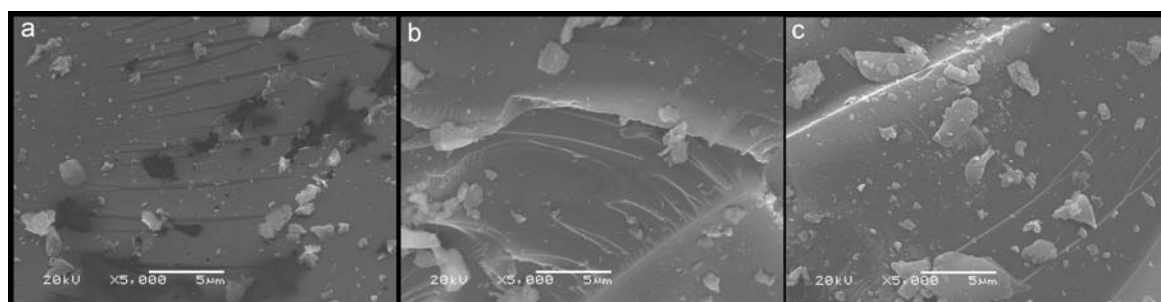


Figura 34 Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de diferentes concentrações de LI 1: (a) **S1aE**; (b) **S1b1E** e (c) **S1b2E**; com magnificação de 5000x (barra = 5 μm).

O efeito da concentração de LI também não é significativo na morfologia dos materiais obtidos utilizando o LI 3 (Figura 35).

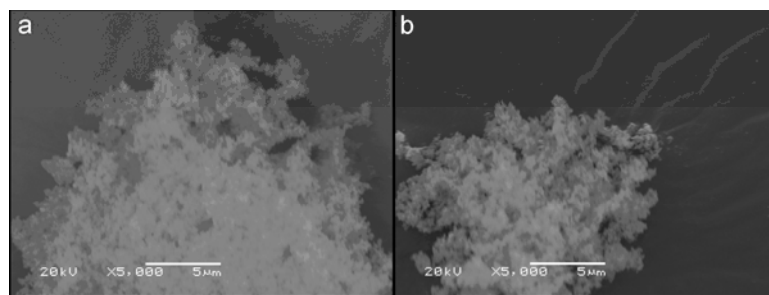


Figura 35 Imagens de MEV de sílicas formadas na presença de diferentes concentrações de LI **3**: (a) **S3aE** e (b) **S3bE**; com magnificação de 5000x (barra = 5 µm).

5.2.2.3 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para determinar a quantidade de LI retido na sílica, com a submissão ou não da amostra à uma extração Soxhlet com acetona durante 24 horas. A Tabela IV apresenta os valores de LI presente nas sílicas xerogéis antes e após a extração. Os valores obtidos antes da extração dependeram principalmente da quantidade do LI aplicado na formação dos materiais.

Tabela IV Teores de LI nos poros das sílicas determinado por TGA.

Entrada	Sílica	LI (mL)	Antes Extração	Pós-Extração
			% LI	% LI
1	S1a	1 (1,0)	35	32
2	S1b1	1 (0,25)	6,0	5,5
3	S1b2	1 (0,25)	10	7,0
4	S2a	2 (1,0)	33	27
5	S2b	2 (0,25)	13	10
6	S3a	3 (1,0)	48	6,0
7	S3b	3 (0,25)	12	4,0

A Figura 36, representa as análises termogravimétricas para os híbridos formados na presença de 1,0 mL e 0,25 mL de LI **1**, respectivamente (Tabela IV, Entradas 1-2). O processo de extração foi pouco eficiente para ambas as sílicas.

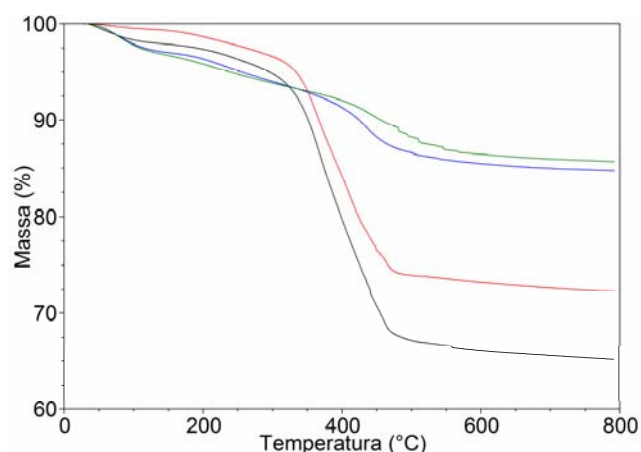


Figura 36 TGA das sílicas **S1a** (preta), **S1aE** (vermelha), **S1b1** (azul) e **S1b1E** (verde).

A Figura 37 representa as análises termogravimétricas para as amostras preparadas na presença de 0,25 mL LI **1** com ou sem etanol, respectivamente (Tabela IV, Entradas 2-3). A sílica **S1b2** obtida na ausência de etanol apresentou maior teor de LI **1** retida nos seus poros e a eficiência da extração significativa.

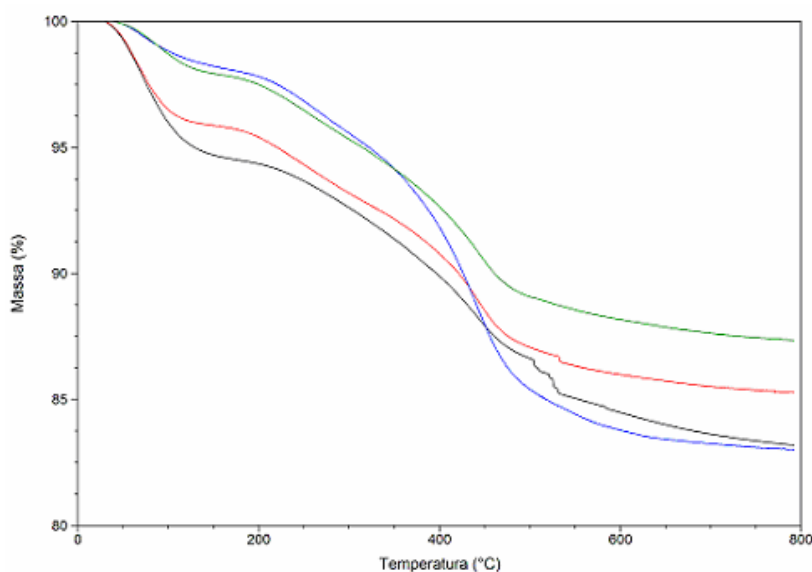


Figura 37 TGA das sílicas **S1b1** (preta), **S1b1E** (vermelha), **S1b2** (azul) e **S1b2E** (verde).

Os materiais híbridos obtidos a partir do LI **2** apresentaram um comportamento térmico muito semelhante aos produtos obtidos utilizando o LI **1** (Figura 38), mostrando também uma baixa eficiência da extração na remoção do LI (Tabela IV, Entradas 4-5). A

baixa eficiência da extração dos híbridos preparados na presença dos LIs **1** e **2** pode relacionar-se à estrutura compacta destas sílicas, encapsulando os LIs na estrutura dos mesmos.

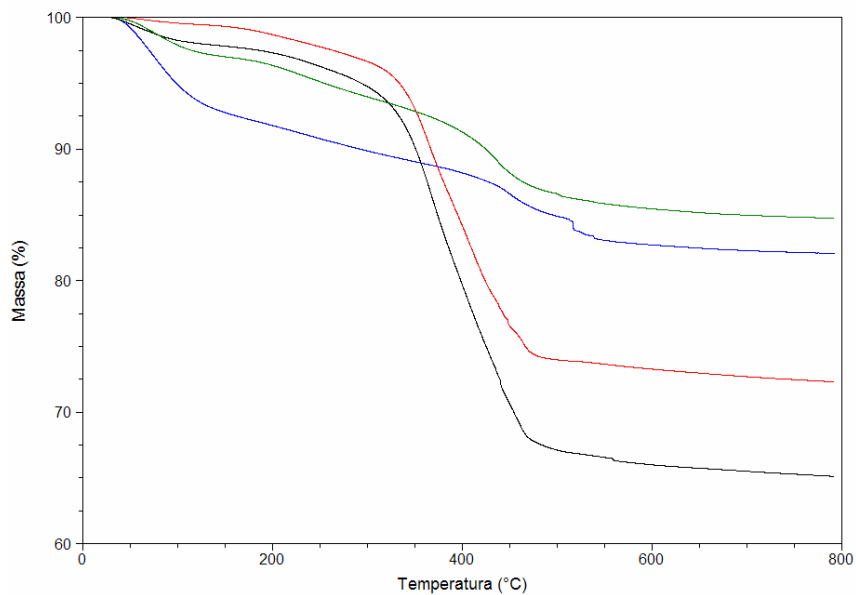


Figura 38 TGA das sílicas **S2a** (preta), **S2aE** (vermelha), **S2b** (azul) e **S2bE** (verde).

Porém, a remoção do LI **3** dos híbridos **S3a** e **S3b** demonstrou ser bastante eficiente (Figura 39: Tabela IV, Entradas 6-7). Desta forma, estando de acordo com a estrutura menos densa destes compostos. Assim, verificou-se que a eficiência da extração depende principalmente do LI utilizado na preparação do híbrido sílica-LI (Tabela IV).

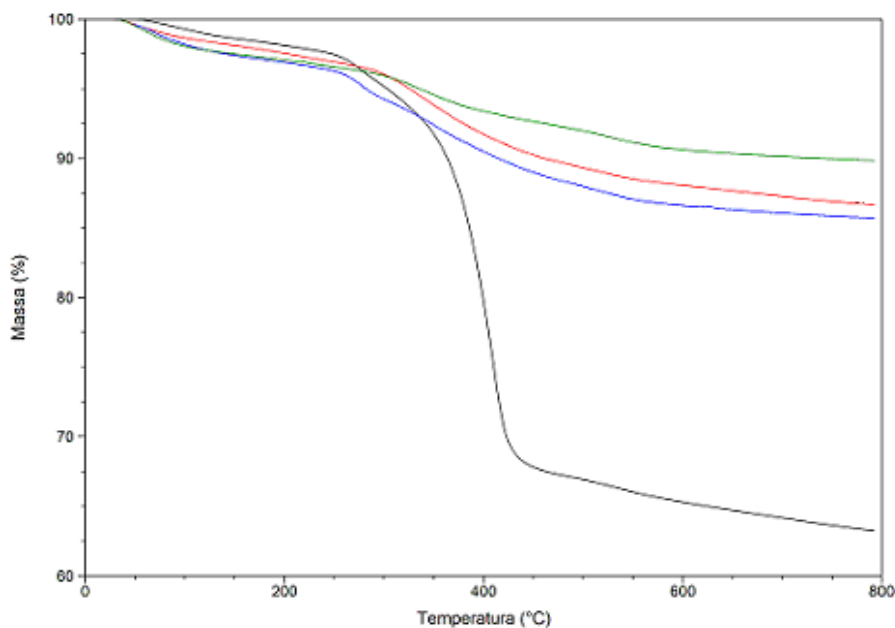


Figura 39 TGA das sílicas **S3a** (preta); **S3aE** (vermelha); **S3b** (azul) e **S3bE** (verde).

5.2.2.4 Análises de difração de raios-X

As estruturas de fase das sílicas xerogéis foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX). Na Figura 40 estão representados os difratogramas das sílicas **S1a** e **S1aE**. O pico à aproximadamente 23° é característico para a sílica amorfa.^{98,99} Porém, estes materiais não são totalmente amorfos o que é evidenciado pelo pico em 2θ igual a 6° , indicando a presença de estruturas lamelares com espaçamentos interlamelares de 1,6 nm (obtido aplicando a lei de Bragg).¹⁰⁰ Sendo assim, uma confirmação para a obtenção de materiais nanoestruturados. O processo de extração do LI causou o leve afunilamento do pico à 2θ igual a 6° , indicando um leve aumento na organização do híbrido.

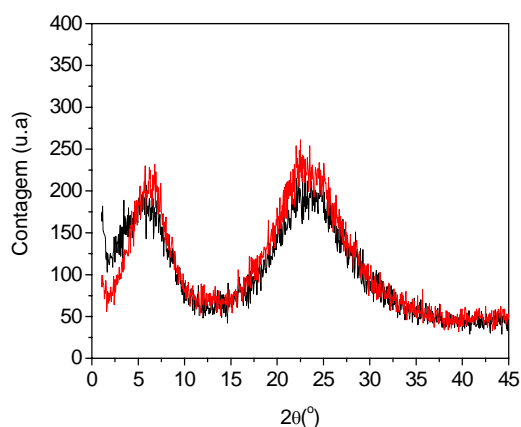


Figura 40 Difratograma de DRX das sílicas **S1a** (preta) e **S1aE** (vermelha).

Os resultados das análises de DRX das amostras **S1b1E** e **S1b2E** encontram-se na Figura 41. Observam-se os picos em aproximadamente 5° e 7° , respectivamente. Correspondendo com espaçamentos interlamelares de 1,7 (**S1b1E**) e 1,3 nm (**S1b2E**). Desta forma, a concentração do LI **1** utilizada na preparação do híbrido e a utilização de etanol resultaram em pequenas alterações dos espaçamentos interlamelares.

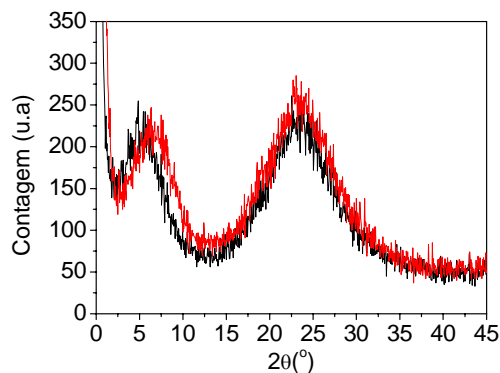


Figura 41 Difratograma de DRX das sílicas **S1b1E** (preta) e **S1b2E** (vermelha).

A Figura 42 representa os difratogramas de DRX para as amostras **S1b1E** e **S1b2E**, com ampliação de 2θ entre 0 e $2,5^\circ$. É possível identificar outro pico (plano de organização) na região de $0,6^\circ$ para o híbrido **S1b2E**. Será necessária a realização de análises complementares, como análises de SAXS (espalhamento de raios-X a baixo ângulo) para estudar melhor este fenômeno.

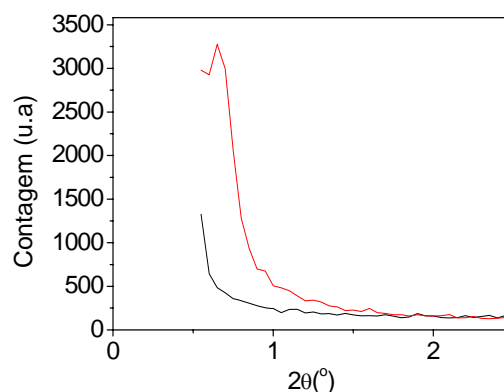


Figura 42 Difratograma de DRX das sílicas **S1b1E** (preta) e **S1b2E** (vermelha) com ampliação de 2θ entre 0 e $2,5^\circ$.

As amostras **S2a** e **S2b** apresentam-se da mesma maneira e também são estruturas amorfas que apresentam certa organização referente a espaçamentos interlamelares (Figura 43)^{69,98}. Estas amostras possuem espaçamento interlamelar na ordem de 1,5 nm.

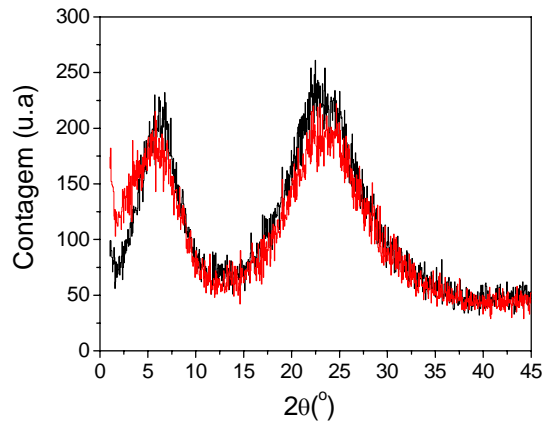


Figura 43 Difratograma de DRX das sílicas **S2a** (preta) e **S2b** (vermelha).

Os híbridos de sílica-líquido iônico **S3aE** e **S3b** produzidos na presença do LI **3** demonstraram ser totalmente amorfos e não apresentaram nenhum plano de organização (Figura 44)^{98,99} devido a este material ser um aglomerado de partículas sem estrutura pré-definida.

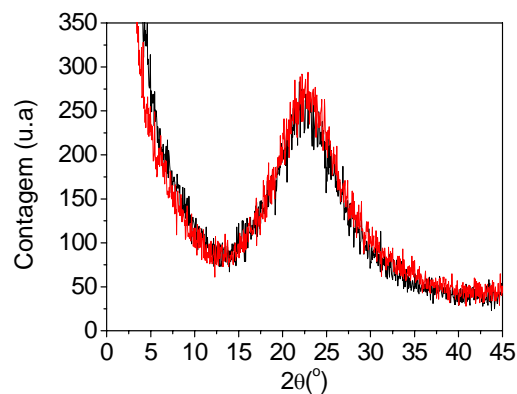


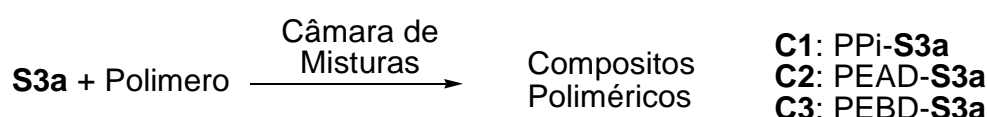
Figura 44 Difratograma de DRX das sílicas **S3aE** (preta) e **S3b** (vermelha).

5.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

5.3.1 Preparação de compósitos poliméricos

O híbrido utilizado na preparação de compósitos poliméricos foi o **S3a**, o qual estava preparado na presença do LI **3** [C₁₀MIm][BF₄]. Aplicou-se esta sílica devido à natureza do LI presente nos seus poros (Figura 17), sendo assim agindo como compatibilizante e dispersante da sílica.⁶⁹ Os compósitos poliméricos foram preparados no “estado fundido” em câmara de

misturas (Esquema 10), aplicando uma metodologia previamente desenvolvida.⁶⁹ Foram utilizados três polímeros diferentes na formação dos compósitos, sendo estes: polipropileno de alta isotaticidade (PPi), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). As amostras dos polímeros puros foram processadas da mesma forma por razões de comparação, possuindo assim o mesmo histórico térmico. Após a preparação dos compósitos poliméricos **C1-C3** observou-se que a sílica não estava mais visível, indicando que o LI 3 interferiu positivamente na dispersão da sílica nas poliolefinas apolares.



Esquema 10 Preparação de compósitos poliméricos contendo o híbrido de sílica-LI **S3a** e diferentes poliolefinas apolares.

5.3.2 CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

5.3.2.1 Análises termogravimétricas

Os resultados de TGA estão representados na Tabela V, onde estão resumidos os percentuais de sílica presente e as temperaturas de decomposição (T_d) dos compósitos poliméricos e dos polímeros puros.

Tabela V Resultados de TGA para os compósitos poliméricos e polímeros puros.

Entrada	Compósito/Polímero	% SiO ₂	T _d (°C)
1	PPi	-	460
2	C1	4,6	459
3	PEAD	-	476
4	C2	4,9	482
5	PEBD	-	480
6	C3	4,6	480

Os teores de sílica encontrados nos compósitos poliméricos estavam na mesma faixa para todos, porém acima do valor teórico de 3 %. Além disto, as análises de TGA demonstraram comportamentos diferentes para a estabilidade térmica dos compósitos **C1-C3**.

Indicando que a variável da natureza do polímero exerce grande influência nas propriedades do material obtido.

A Figura 45 demonstra o gráfico de TGA do compósito **C1** e PPI. Este compósito de PPI apresentou melhoria na estabilidade térmica (resistência de decomposição), porém a temperatura de decomposição máxima deste compósito é a mesma de quando comparado com o polímero puro.

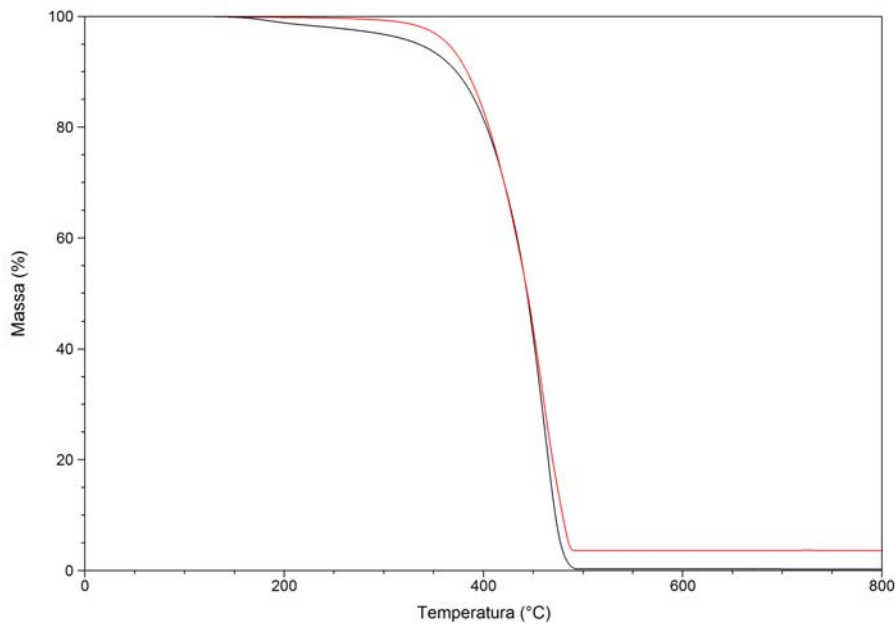


Figura 45 TGA do compósito **C1** (vermelha) e PPI (preta).

A amostra contendo PEAD e sílica **S3a** apresentou melhoria térmica referente à temperatura de decomposição máxima (Figura 46), possuindo um avanço de 6 °C. Entretanto, sua estabilidade térmica não sofreu alterações significativas.

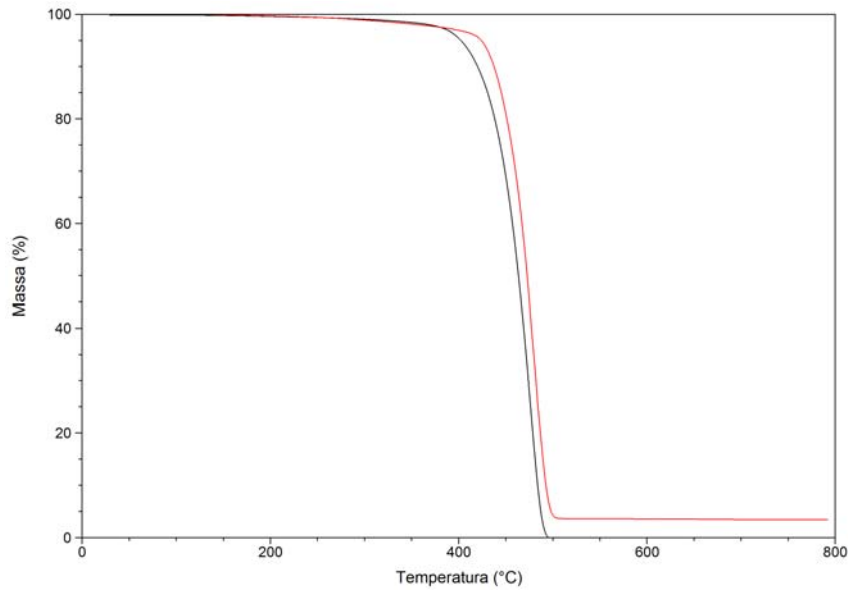


Figura 46 TGA do compósito **C2** (vermelha) e PEAD (preta).

A Figura 47 representa o gráfico de TGA do compósito **C3** e PEBD. O compósito contendo sílica **S3a** e o PEBD não apresentou nenhum avanço. Pelo contrário, houve diminuição da resistência térmica.

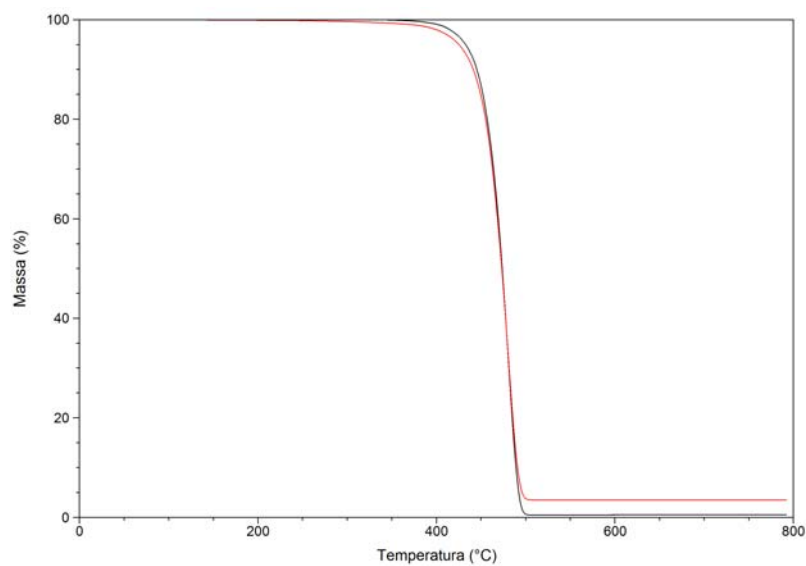


Figura 47 TGA do compósito **C3** (vermelha) e PEBD (preta).

5.3.2.2 Análises calorimétricas diferenciais de varredura

A Tabela VI representa os valores encontrados para as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos compósitos **C1-C3** bem como sua comparação com os polímeros puros.

Verificou-se que o efeito da adição do híbrido **S3a**, levando a formação de compostos causou uma alteração nas propriedades do compósito, podendo ser exemplificada pela temperatura de fusão, isto observasse quando comparados aos polímeros puros, estes efeitos foram observados nos materiais utilizando como matriz polimérica o PEAD e o PPI.

Tabela VI Resultados de DSC para os compósitos poliméricos e polímeros puros.

Entrada	Compósito/Polímero	T _m (°C)	T _c (°C)
1	PPI	165	111
2	C1	167	113
3	PEAD	112	144
4	C2	113	143
5	PEBD	91	108
6	C3	91	108

A Figura 48 demonstra as temperaturas de fusão e cristalização do PPI e do compósito **C1**. Constata-se que a adição do híbrido **S3a** causou pequeno aumento tanto na temperatura de cristalização, quanto na temperatura de fusão. Esta resposta na T_c é demonstrada na literatura como reflexo do aumento da cristalinidade do polímero.^{84,85} O evento bimodal da fusão poderia indicar a presença de cristais β, entretanto são necessárias análises complementares para comprovar este efeito.⁸⁴

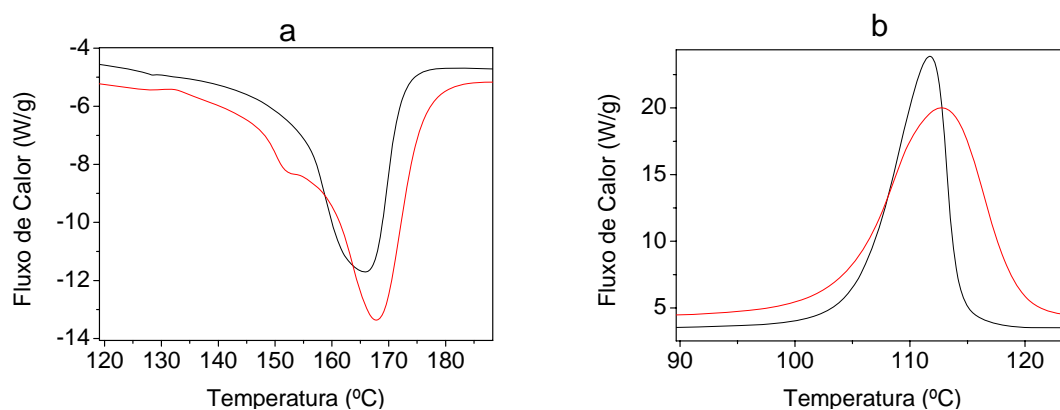


Figura 48 Temperaturas de fusão (a) e cristalização (b) do PPI (preta) e compósito **C1** (vermelha).

Para o compósito **C2** houve a presença de um evento exotérmico próximo à temperatura de fusão referente a fase mais organizada deste material (Figura 49).¹⁰¹ Entretanto, não houve mudanças significativas nas temperaturas de cristalização e fusão.

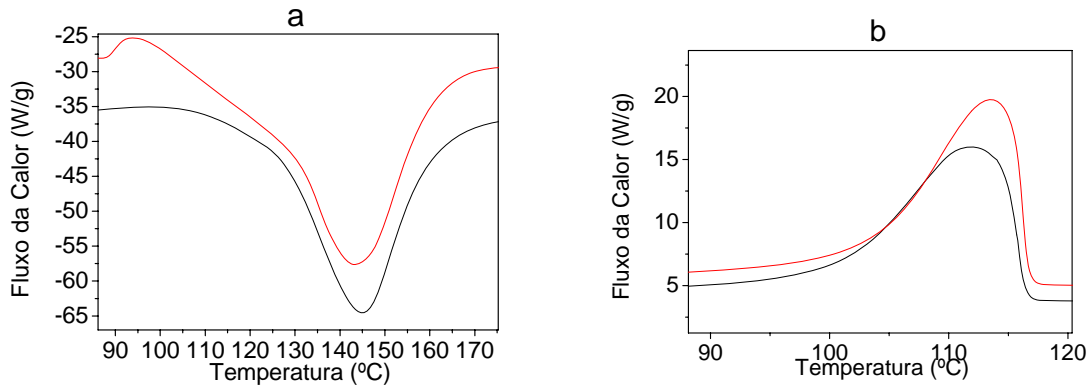


Figura 49 Temperaturas de fusão (a) e cristalização (b) do PEAD (preta) e compósito C1 (vermelha).

A Figura 50 representa as temperaturas de fusão e cristalização do compósito C3 e do PEBD. Para o compósito C3 não houve alterações nas temperaturas de fusão e cristalização.

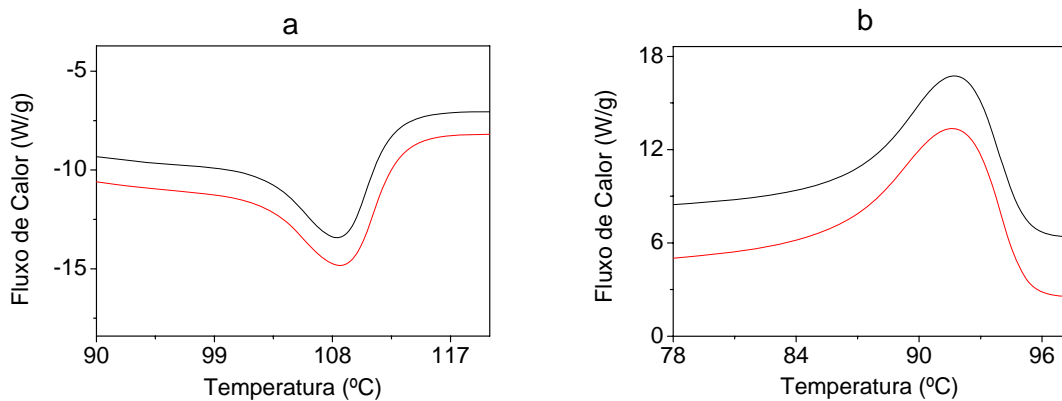


Figura 50 Temperaturas de fusão (a) e cristalização (b) do PEBD (preta) e compósito C1 (vermelha).

5.3.2.3 Análises de difração de raios-X

A Figura 51 representa os difratogramas de DRX para as amostras de PPI, do compósito C1 e do PPI contendo LI 3. O difratograma do compósito C1 não mostrou o plano referente a sua organização em 2θ de 16° , sendo isto característico dos cristais β .¹⁰² Verificando assim que, o comportamento bimodal na temperatura de fusão do compósito C1 não estava referente à presença desta fase. Realizou-se também a análise de DRX para o PPI contendo apenas o LI 3 (teoricamente a mesma quantidade como no compósito C1), o qual não apresentou alteração nos planos organizacionais para esta amostra.

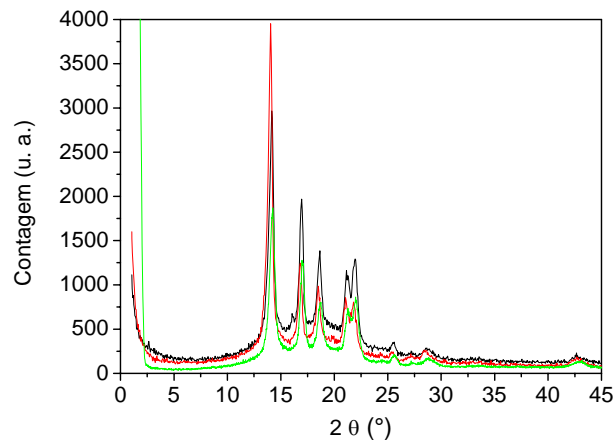


Figura 51 Difratomogramas de DRX do PPI (preta), composto **C1** (vermelha) e PPI com LI 3 (verde).

A Figura 52 representa os difratogramas do composto **C2** e do PEAD, mostrando que a presença do híbrido **S3a** não alterou a organização estrutural do PEAD.

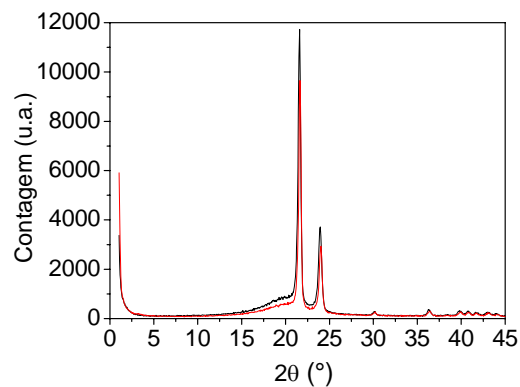


Figura 52 Difratomogramas de DRX do PEAD (preta) e composto **C2** (vermelha).

A análise de DRX do composto **C3** também não indicou alterações nos planos de organização de PEBD (Figura 53).

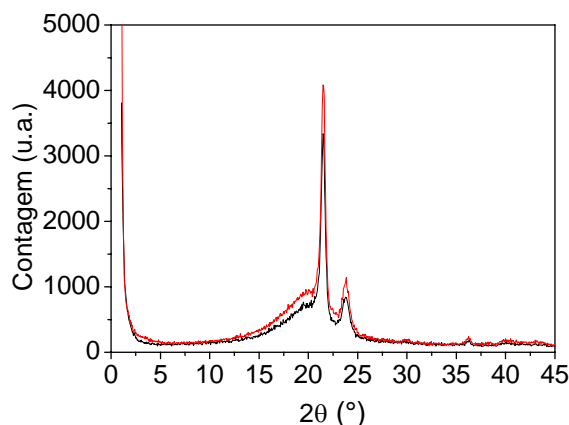


Figura 53 Difratogramas de DRX do PEBD (preta) e compósito **C3** (vermelha).

5.3.2.4 Análises dinâmico-mecânicas

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas para determinar os valores de rigidez, obtidos através da conversão dos valores do módulo de armazenamento, na faixa de temperatura de -20°C até 120°C.

Na Figura 54 estão representados os resultados da DMA para o compósito **C1**, PPI e PPI contendo LI **3**. O compósito **C1** demonstrou ter um pequeno aumento na rigidez para temperaturas até 47°C, quando comparado ao PPI. Após esta temperatura, o PPI apresenta melhor desempenho. A amostra do PPI contendo LI **3** apresentou diminuição nos valores de rigidez para todo o intervalo de temperatura estudado. A justificativa para este fenômeno atribui-se ao LI **3**, pois este causou uma diminuição nas interações entre as cadeias poliméricas.¹⁰³

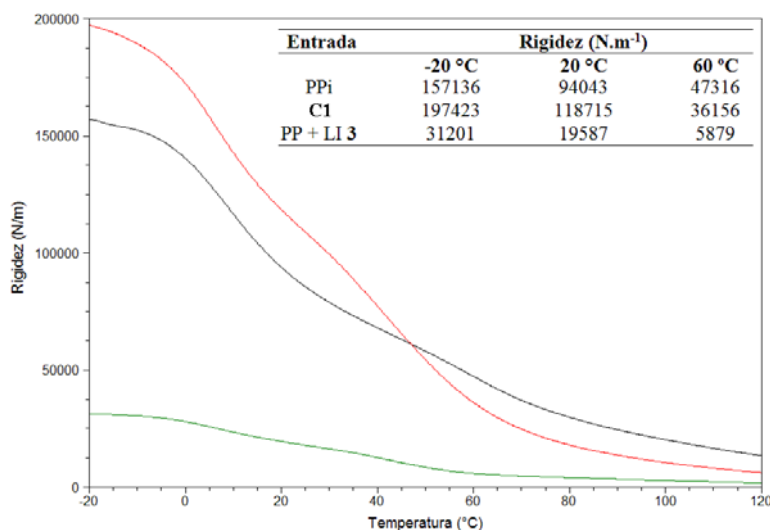


Figura 54 DMA do PPI (preta), do compósito **C1** (vermelha) e PPI com LI **3** (verde).

Para o compósito **C2** observou-se aumento de aproximadamente 3 vezes na rigidez do material para todo o intervalo de temperatura, sendo este efeito significativo na presença do híbrido **S3a** na matriz polimérica do PEAD (Figura 55).

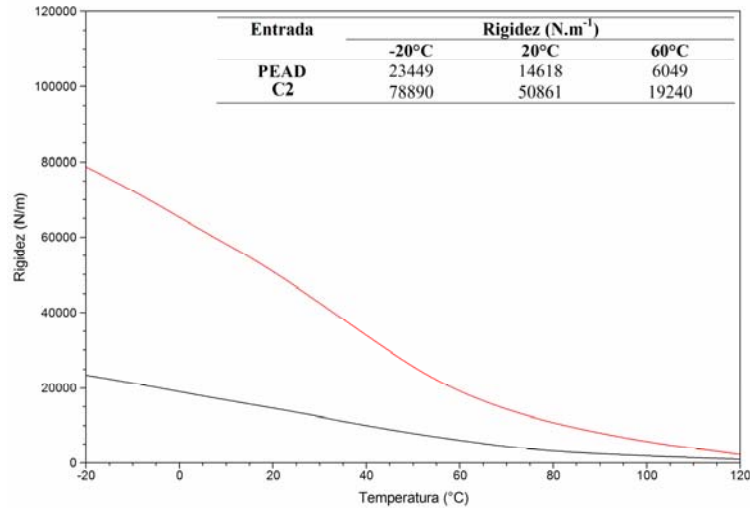


Figura 55 DMA do PEAD (preta) e do compósito **C2** (vermelha).

A Figura 56 representa os resultados das análises de DMA do compósito **C3** e do PEBD. Da mesma maneira o compósito **C3** também apresentou melhora na rigidez quando comparado ao polímero puro, mas não tão significativo como observado pelo compósito **C2**.

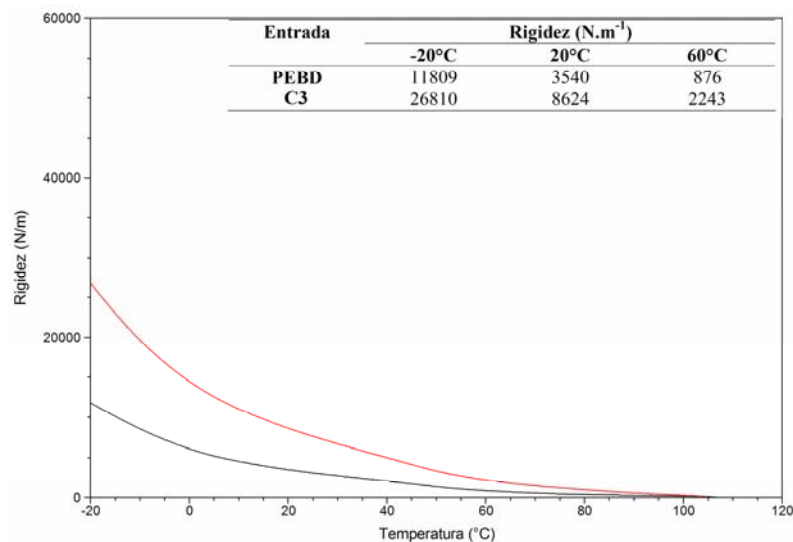


Figura 56 DMA do PEBD (preta) e do compósito **C3** (vermelha).

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As medidas de pH mostraram que é liberado um próton na adição de água nos LIs **1** e **2**, sendo que isto indicou a reação entre estas substâncias. A diminuição dos processos de transferência de cargas no eletrodo de platina, observado nos experimentos de voltametria cíclica, indicaram que a adição de água nestes LIs levaram à formação de uma nova espécie. Resultando em um bloqueio total dos processos de transferência de carga no eletrodo de platina para LI **2**.

O estudo de RMN do LI **1** mostrou que esta nova espécie formada não é um N-carbeno heterociclo e os cálculos ab-initio demonstraram indícios de uma nova espécie; resultado de ataque nucleofílico da água no carbono C2 do anel imidazólio. Entretanto, a identificação desta espécie necessita ainda de análises complementares, tais como Infravermelho e Ultravioleta. Porém, é possível constatar que os LIs têm potencial aplicação como pré-catalisadores ácidos, o qual foi confirmado nas reações de sol-gel para a formação de híbridos de sílica-LI.

Além de agirem como pré-catalisadores ácidos, os LIs podem atuar como controladores de morfologia nas reações de sol-gel. As sílicas xerogéis preparadas na presença dos LIs **1** e **2** resultaram em monólitos compactos com superfícies lisas, sendo estes produtos nanoestruturados com espaçamentos interlamelares regulares. Porém, um pó branco que consiste de agregados de esferas foi obtido utilizando o LI **3**, esta diferença justificada pela natureza do ânion do LI.

O híbrido de sílica com LI **3** [C₁₀MIm][BF₄] retido em seus poros não estava visível após sua aplicação na preparação dos compósitos poliméricos no estado fundido com poliolefinas apolares (PPI, PEAD e PEBD), indicando que o LI pode atuar como compatibilizante e dispersante da sílica nestes processos. Destaca-se o grande aumento na rigidez do compósito de PEAD, mostrando a possibilidade de obter novos materiais com propriedades diferenciadas através deste procedimento, proporcionando novas aplicações e justificando o estudo sobre a dispersão da sílica nas matrizes poliméricas através da microscopia eletrônica de transmissão. E, a utilização de outros LIs imidazólicos na busca de materiais avançados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wasserscheid, P.; Welton, T.; *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag: Stuttgart, 2002.
2. Pârvulescu, V.I.; Hardacre, C.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615.
3. Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3367.
4. Plechkova, N.V.; Seddon, K.R.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
5. Lenardão, E.J.; Freitag, R.A.; Dabdoub, M.J.; Batista, A.C.; Silveira, C.C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123.
6. 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.
7. Lee, S.; *Chem. Commun.* **2006**, 1049.
8. Fei, Z.; Geldbach, T.J.; Zhao, D.; Dyson, P.J.; *Chem. Eur. J.* **2005**, *12(8)*, 2122.
9. Davis Jr, J. H.; *Chem. Lett.* **2004**, *33(9)*, 1072.
10. Dupont, J.; Suarez, P.A.Z. ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
11. 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.
12. Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15(3)*, 341.
13. Karout, A.; Pierre, A.C.; *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 2900.
14. Klingshrin, M.A.; Spear, S.C.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5174.
15. Li, Z.; Zhang, J.; Du, J.; Han, B.; Wang, J.; *Colloid. Surface A* **2006**, *286*, 117.
16. Li, D.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 265.
17. Gaddene, B.; Hesemann, P.; Moreau, J.E.; *Chem. Commun.* **2004**, 1768.
18. Craythorne, S.J.; Crozier, A.R.; Lorenzini, F.; Marr, A.C.; Marr, P.C.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3518.
19. Lee, S.H.; Doan, T.T.N.; Ha, S.H.; Chang, W.J; Koo, Y.M.; *J. Mol. Catal. B- Enzym.* **2007**, *47*, 129.
20. Bikirias, D.N.; Vassilou, A.; Pavlidou, E.; Karayannidis, G.P.; *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1965.
21. Thostenson, E.; Li, C.; Chou, T.; *J. Compos. Sci. Tech.* **2005**, *65*, 491.
22. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E.; *J. Comp. Mat.* **2006**, *40*, 1511.
23. Oriakhi, C.O.; *Chem. Br.* **1998**, *34*, 59.

24. Tjong, S.C.; *Mater. Sci. Eng.* **2006**, *53*, 73.
25. Donato, R.K.; Dissertação de mestrado, Líquidos Iônicos como Compatibilizantes para a Preparação de Nanocompósitos Poliméricos de Poliolefinas Apolares e Sílica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, **2008**.
26. Cassol, C.C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.
27. Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
28. Geirnoth, R.; *Top. Curr. Chem.* **2007**, *276*, 1.
29. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
30. Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *28*, 965.
31. Sebesta, R.; Kmentová, I.; Toma, S.; *Green. Chem.* **2008**, *10*, 484.
32. Chiou, J.Y.Z.; Chen, J.N.; Lei, J.S.; Lin, I.J.B.; *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2972.
33. Chowdhury, S.; Mohan, R.S.; Scott, J.L.; *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363.
34. Web of Science, <www.isiknowledge.com>, acessado em 21 de dezembro de 2008.
35. Dupont, J.; Consorti, C.S.; Spencer, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337.
36. Astruc, D.; Lu, F.; Aranzas, J.R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
37. Migowski, P.; Dupont, J.; *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
38. Yang, Z.; Pang, W.; *Enzym. Microb. Technol.* **2005**, *37*, 19.
39. Hapiot, P.; Lagrost, C.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238.
40. de Souza, R.F.; Padilha, J.C.; Gonçalves, R.S.; Dupont, J.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 728.
41. Markevich, E.; Baranchugov, V.; Aurbach, D.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1331.
42. de Souza, R.F.; Padilha, J.C.; Gonçalves, R.S.; de Souza, M.O.; Rault-Berthelot, J.; *J. Power Sources* **2007**, *164*, 792.
43. Martins, M.A.P.; Frizzo, C.P.; Moreira, D.N.; Zanatta, N.; Helio G.; Bonacorso, H.G.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2015.
44. Neto, B.A.S.; Alves, M.B.; Lápiz, A.A.M.; Nachtigall, F.M.; Eberlin, M.N.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; *J. Catalysis* **2007**, *149*, 154.
45. Kim, D.W.; Hong, D.J.; Seo, J.W.; Kim, H.S.; Kim, H.K.; Song, C.E.; Chi, D.Y.; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3186.
46. van Rantwijk, F.; Sheldon, R.A.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757.
47. Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
48. Liu, Y.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Li, J.; *Langmuir* **2005**, *21*, 1618.
49. Soler-illia, G.J.D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093.

50. Cassol, C.C.; Umpierre, A.P.; Machado, G.; Wolke, S.I.; Dupont, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298.
51. Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026.
52. Trewyn, B.G.; Withman, C.M.; Lin, S.Y.; *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2139.
53. Matsumoto, K.; Endo, T.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 6981.
54. Valkenberg, M.H.; de Castro, C.; Hölderich, W.F.; *Green Chem.* **2002**, *4*, 88.
55. Lai, G.; Peng, J.; Li, J.; Qiu, H.; Jiang, J.; Jiang, K.; Shen, Y.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6951.
56. Shi, F.; Zhang, Q.; Gu, Y.; Deng, Y.; *Adv. Synth Catal.* **2005**, *347*, 225.
57. Liu, Y.; Sun, X.; Luo, F.; Chen, J.; *Anal. Chem. ACTA* **2007**, *604*, 107.
58. Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glazer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 22A.
59. Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
60. Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H.A.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543.
61. Wight, A.P.; Davis, M.E.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
62. Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Palmisano, G.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 932.
63. Zou, H.; Wu, S.; Shen, J.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3893.
64. Diaz-Garcia, M.E.; Lamo, R.B.; *Microchim. Acta* **2005**, *149*, 19.
65. Esteves, A.C.C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 798.
66. Chow, L.A.; Dunn, B.; Tu, K.N.J.; *Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7788.
67. Bernardis, T.N.M.; van Bommel, M.J.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *13*, 749.
68. Brinker, C.J.J.; *Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31.
69. Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; *Sol-Gel Science*; Acad. Press: San Diego, 1990.
70. Fricke, J.; Emmerling, A.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *13*, 299.
71. Zuiderduin, W.C.J.; Westzaan, C.; Huetink, J.; Gaymans, R.J. *Polymer* **2003**, *44*, 261.
72. Huang, L.; Zhan, R.; Lu, Y.; *J. Rein. Plast. Comp.* **2006**, *25*, 1001.
73. Safavi, A.; Maleki, N.; Bagheri, M.; *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1674.
74. Donato, R.K.; Migliorini, M.V.; Benvegnú, M.A.; Stracke, M.P.; Gelesky, M.A.; Pavan, F.A.; Schrekker, C.M.L.; Benvenuti, E.V.; Dupont, J.; Schrekker, H.S.S.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 71.
75. Karout, A.; Pierre, A.C.; *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 359.
76. Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Nakashima, K.; Goto, M.; *Green Chem.* **2008**, *10*, 497.
77. Chapeaux, A.; Simoni, L.D.; Stadtherr, M.A.; Brennecke, J.F.; *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2462.

78. Schröder, C.; Rudas, T.; Neumayr, G.; Benkner, S.; Steinhauser, O.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234503.
79. Anthony, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F. *Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10942.
80. Rollet, A.R.; Porion, P.; Vaultier, M.; Billard, I.; Deschamps, M.; Bessada, C.; Jouvencal, L.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11889.
81. Endres, F.; Zein, S.; Abedinw, E.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101.
82. Mathews, C.J.; Smith, P.J.; Welton, T.; *Chem. Commun.* **2000**, 1249.
83. Blesic, M.; Marques, M.H.; Plechkova, N.V.; Seddon, K.R.; Rebelo, L.P.N.; Lopes, A.; *Green Chem.* **2007**, *9*, 481.
84. Swatloski, R.P.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; *Green Chem.* **2003**, *5*, 361.
85. Cammarata, L.; Kazarian, S.G.; Salter, P.A.; Welton, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192.
86. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F.P.; Bertrand, G.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
87. Nyce, G.W.; Glauser, T.; Connor, E.F.; Möck, A.; Waymouth, R.M.; Hedrick, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046.
88. Markarian, J.; *Plast. Addit. Copound.* **2004**, *6*, 22.
89. Pracella, M.; Chionna, D.; Anguillesi, I.; Kulinski, Z.; Piorowska, E.; *Compos. Sci. Tech.* **2006**, *66*, 2218.
90. Donato, R.K.; Migliorini, M.V.; Benvegnú, M.A.; Dupont, J.; Gonçalves, R.S.; Schrekker, H.S.S.; *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1481.
91. Xiao, L.; Johnson, K.E.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E307.
92. Santos, V.O.; Alves, M.B.; Carvalho, M.S.; Suarez, P.A.Z.; Rubin, J.C.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20379.
93. Basic, M.; Marques, M.H.; Plechkova, N.V.; Seddon, K.R.; Rebelo, L.P.N.; Lopes, A. *Green Chem* **2007**, *9*, 481.
94. Schröder, U.; Wadhawan, J.D.; Compton, R.G.; Marken, F. Suarez, P.A.Z.; Consorti, C.S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009.
95. Migliorini, M.V.; Donato, R.K.; Benvegnu, M.A.; Dupont, J.; Gonçalves, R.S.; Schrekker, H.S. *Cat. Commun.* **2008**, *9*, 971.
96. Gorodetsky, B.; Ramnial, T.; Branda, N.R.; Clyburne, J.A.C.; *Chem. Commun.* **2004**, 1972.
97. Lü, R.; Tangboo, H.; Cão, Z.; *J. Nat. Gas Chem.* **2007**, 70.
98. Hoffmann, H.S.; Staudt, P.B.; Costa, T.M.H.; Moro, C.C.; Benvenutti, E.V. *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 631.

99. Wan, Y.; Yu, S.H.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3641.
100. Skoog, D.A.; Hooler, J.; Mieman, T. A. *Análise Química Instrumental*, Bookman, 5^a ed. **2002**.
101. Tsukame, T.; Ehara, Y.; Shimizu, Y.; Kutsuzawa, M.; Saitoh, H.; Shibasaki Y.; *Thermochim. ACTA* **1997**, *27*.
102. Scudla, J.; Raab, M.; Eichhorn, K.; Strachota, A. *Polymer* **2003**, *44*, 4655

8. ANEXOS

8.1 Anexo 1: Trabalho gerado

Imidazolium ionic liquids as bifunctional materials (morphology controller and pre-catalyst) for the preparation of xerogel silica's

Marcelo V. Migliorini · Ricardo K. Donato ·
Moisés A. Benvegnú · Reinaldo S. Gonçalves ·
Henri S. Schrekker

Received: 16 June 2008 / Accepted: 28 July 2008 / Published online: 14 August 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract This article describes the preparation of xerogel silica's by the sol–gel technique in the presence of the ionic liquids (ILs) 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate **1** and 1-monoethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate **2**, using tetraethoxysilane as precursor. The addition of water to these ILs resulted in the formation of protonic acid. As a consequence, the ILs functioned as morphology controller and acid pre-catalyst at the same time. Characterization of these materials was performed by photography, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and powder X-ray diffraction. Compact

lamellar monoliths with interlamellar distances of approximately 1.5 nm and flat surfaces were obtained with both ILs.

Keywords Imidazolium ionic liquid · Xerogel silica · Morphology · Sol–gel · Acid catalyst

1 Introduction

Ionic liquids (ILs), salts that are liquid below 100 °C, typically comprise of a large organic cation together with an organic or inorganic anion [1, 2]. Especially, the class of imidazolium cation based ILs has proven to be highly attractive and versatile [3, 4]. Frequently encountered favorable characteristics of imidazolium ILs are for instance high thermal stability, being liquid over a wide temperature range, air and moisture stability, very low vapor pressure, wide electrochemical window, high conductivity and ionic mobility, easy recycling, and being a good solvent for a wide variety of organic and inorganic chemical compounds [2, 4]. Besides, imidazolium ILs are “designable” as structural modifications in both the cation (especially the 1 and 3 positions of the imidazolium ring) and anion permit the tuning of properties like, e.g., miscibility with water and organic solvents, melting point and viscosity [5].

Imidazolium ILs exist as hydrogen-bonded networks in both solid and liquid phases [6]. Each imidazolium cation is surrounded by anions and each anion is surrounded by imidazolium cations in an extended network due to the formation of hydrogen bonds between the imidazolium ring protons and anions. This induces structural directionality and, as a consequence, imidazolium ILs exist as pre-organized structures. It is especially this feature what distinguishes the imidazolium ILs from other types of ILs

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10971-008-1820-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

M. V. Migliorini · R. K. Donato · M. A. Benvegnú ·
H. S. Schrekker (✉)

Laboratory of Technological Processes and Catalysis, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil
e-mail: schrekker@iq.ufrgs.br

M. V. Migliorini
e-mail: marcvm@iq.ufrgs.br

R. K. Donato
e-mail: ricardokeitel@iq.ufrgs.br

M. A. Benvegnú
e-mail: 00137387@ufrgs.br

R. S. Gonçalves
Laboratory of Electrochemistry, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil
e-mail: reinaldo@iq.ufrgs.br

that form neutral ion pairs. These imidazolium IL structures can adapt their organization to the properties of many species as they contain hydrophobic and hydrophilic regions, and a high directional polarizability [7, 8]. This structural organization of ILs can be used as “entropic driver” for spontaneous, well-defined and extended ordering of nanoscale structures. Indeed, the unique combination of adaptability towards other molecules and phases associated to the strong hydrogen-bond-driven structure makes ILs potential key tools in the preparation of a new generation of chemical nanostructures [9–12].

Silica supported ILs have found applications as, for instance, catalyst support [13], chromatographic material [14], electronics [15] and “template” for the formation of advanced nanostructures [16]. These silica-IL hybrids combine the advantages of ILs with those of solid silica materials and the ILs can be covalently attached or physisorbed. The physisorbed silica-IL hybrids can be prepared by either deposition of ILs on the silica surface or the sol–gel technique. Imidazolium ILs have a great potential as templates for the preparation of nanoporous inorganic materials like, e.g., silica and titanium oxide, by the sol–gel process [11, 17]. Imidazolium ILs have shown to induce the formation of unique xerogel and aerogel silica’s with highly organized nanostructures, large specific surface areas, high porosities and controllable pore sizes with a narrow size distribution [11, 18]. However, the typical synthetic sol–gel procedures for the preparation of silica’s in the presence of IL templates make use of acid and base catalysts like HCl and HF, and NH_4OH , respectively. Imidazolium ILs are not only able to modify the chemical reactivity of water [19], but can also undergo reactions with water [20]. Recently, we reported about the effect of water when added to the imidazolium ILs 1-triethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate **1** and 1-monoethylene glycol monomethyl ether-3-methylimidazolium methanesulfonate **2** (Fig. 1) [21, 22]. This study suggested the formation of new species due to a reaction between water and the ILs under the simultaneous formation of protonic acid (Scheme 1) [21]. This protonic

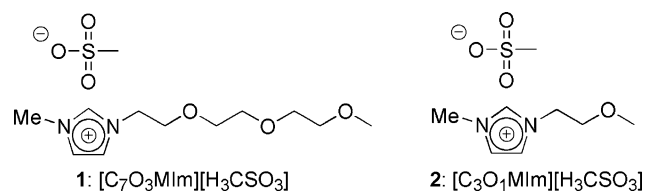


Fig. 1 Imidazolium ionic liquids applied in this work



Scheme 1 Generalization for the reaction between IL and water (NS = new species)

acid could serve as acid catalyst in the sol–gel process and avoid the need of additional acid catalysts. In this study, the two ether-functionalized imidazolium ILs **1–2** (Fig. 1) were applied in the preparation of xerogel silica’s by the sol–gel technique. These ILs functioned both as morphology controller and acid pre-catalyst.

2 Experimental

2.1 Materials

The solvents acetone and ethanol were purchased from VETEC Química Fina LTDA and used without further purification. Tetraethoxysilane (TEOS) was used as purchased from Sigma-Aldrich. Deionized water was used from Easy pure LF. A procedure reported previously in the literature was used for the synthesis of ILs **1–2** and the spectral data were in accordance with the literature data [23, 24].

2.2 Electrical conductivity, pH and viscosity of H_2O –IL **1** mixtures

The electrical conductivity (k_{25}) of IL **1** with different water concentrations was measured using a Digimed DM-31 conductivity meter, equipped with a DMC 010M conductivity cell. The conductivities were measured at room-temperature, immediately after introduction of the conductivity cell into the ILs, and automatically standardized to a temperature of 25 °C. The pH of IL **1** with different water concentrations was measured with a Brazilian Testa TPH-2 pH meter, equipped with a combined glass electrode. The viscosity of IL **1** with different water concentrations was measured with an Ostwald viscosimeter ($K = 0.01529 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$). The reported viscosity values were the average of five measurements.

2.3 Synthesis of xerogel silica’s

A modification of a literature procedure was used for the preparation of the xerogel silica’s [25]. TEOS (10 mL) was heated in a beaker to 60 °C. IL **1** (0.25 mL) or a solution of IL **1–2** (0.25 mL) in EtOH (5.0 mL) was added under stirring at 60 °C, followed by deionized water (2.0 mL). The beaker was covered with a watch glass and the reaction mixture was stirred for 10 min at 60 °C. The reaction mixture was left at 60 °C without stirring, until dryness of the formed xerogel silica’s **XS1–2** (48 h). Photographs were taken at this stage. The silica’s **XS1–2** were grinded into fine powders and dried under vacuum (5 h at 80 °C). TGA analysis was performed at this stage. Soxhlet extractions with acetone for 24 h were performed to

remove the respective ILs. The extracted xerogels were dried under vacuum (5 h at 80 °C) and characterized by TGA, XRD and SEM.

2.4 Characterization of xerogel silica's

A digital camera was used to obtain the xerogel silica photographs. TGA measurements were performed on a TA Instruments Q50 thermogravimetric analyzer. The TGA instrument was calibrated using nickel. An average sample weight of 8–12 mg was placed in a platinum pan and heated at 20 °C/min from ca. 30 °C to 800 °C under a flow of nitrogen. The xerogel silica's were analyzed by SEM using a JEOL model JSM 5800 with 20 kV. A powder of each sample was placed on a sample holder covered with a carbon tab and metallized with gold during 2.5 min. under a cathodic atomizer blazer. The phase structures of xerogel silica's were characterized by XRD. Silica powders were placed in the sample holder. The XRD experiments were carried out on a SIEMENS D500 diffractometer equipped with a curved graphite crystal as monochromator using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The diffraction data were collected at room temperature in a Bragg-Brentano θ - 2θ geometry. The equipment was operated at 40 kV and 17.5 mA with a scan range between 1° and 45°. The diffractograms were obtained with a constant step, $\Delta 2\theta = 0.05$.

3 Results and discussion

pH values of 3.0 and 3.7 were previously determined at a low water concentration of 2.2 mM for the ILs **1** and **2**, respectively [21]. The formation of protons upon addition of water is an important evidence for the occurrence of a chemical reaction between these ILs and water. A more detailed study was performed with IL **1**, including higher water concentrations (Fig. 2). The pH of IL **1** decreased steadily with the addition of water and the lowest pH value of 0.6 was determined at a H₂O:IL **1** molar ratio of 1.47. Further addition of water resulted in increased pH values, which can be ascribed to acid dilution. The electrical conductivities of the H₂O–IL **1** mixtures are presented in Fig. 2. Initially, the increasing electrical conductivity was probably associated with the steadily increasing proton concentration [21]. However, a further increase of the electrical conductivity was observed when the proton concentration started to decrease at higher H₂O:IL **1** molar ratio's. This was most likely due to a reduced viscosity of the H₂O–IL **1** mixtures at higher water concentrations (Fig. 3), which enhanced their electrical mobility. The reduced electrical conductivities at the highest water concentrations were probably due to the decreased proton

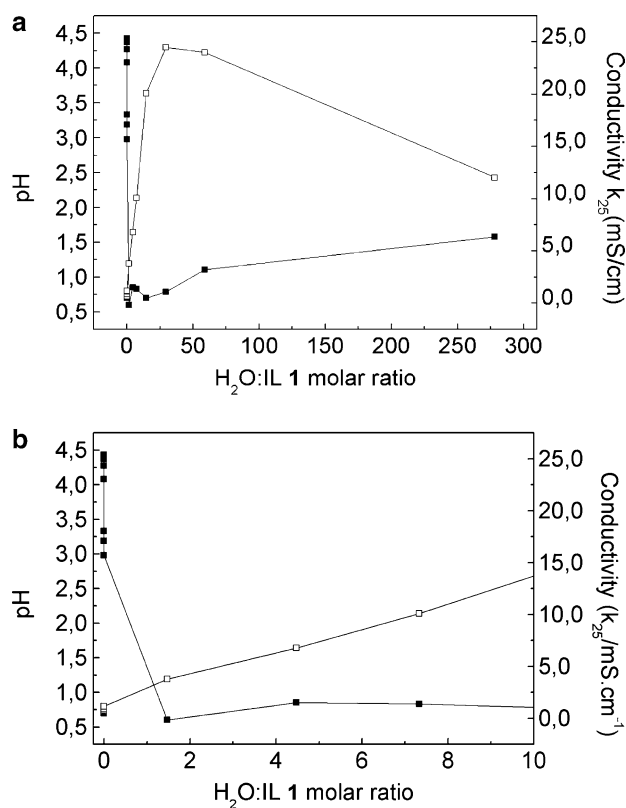


Fig. 2 Graph of the pH (■) and electrical conductivity (□) versus water:IL **1** molar ratio: (a) water:IL **1** molar ratio = 0–275; (b) water:IL **1** molar ratio = 0–10

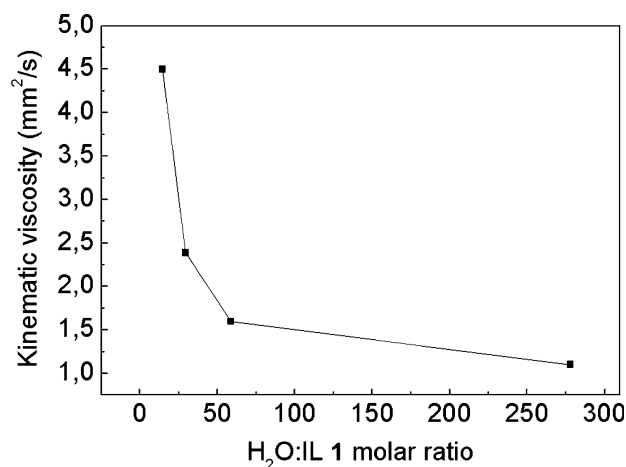
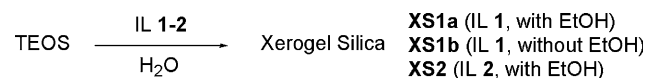


Fig. 3 Graph of the viscosity versus water:IL **1** molar ratio



Scheme 2 Xerogel silica's prepared in this work

concentrations. These insights clearly demonstrate that the ILs **1–2** have potential as acid pre-catalysts in the presence of water.

Three xerogel silica's **XS1–2** were prepared by the sol-gel technique in the presence of the imidazolium ILs **1–2** (Scheme 2, Fig. 1). The reactions were performed with tetraethoxysilane (TEOS, 10 mL) as precursor, water (2.0 mL) and IL (0.25 mL). Preparation of the xerogels **XS1a** and **XS2** was performed in the presence of ethanol (5.0 mL) and xerogel **XS1b** was synthesized in the absence of ethanol.

These sol-gel reactions yielded 3.4 g (**XS1a**), 3.2 g (**XS1b**) and 3.2 g (**XS2**), respectively. All reactions presented a gelification time of 24 h and ageing/drying time of 24 h. Importantly, the reaction without IL (10 mL TEOS, 5.0 mL ethanol, 2.0 mL water) did not result in the formation of a significant amount of silica. This highlights the crucial role which the ILs play in the formation of the xerogels **XS1–2**. Most likely, the formation of protons due to a chemical reaction between the ILs **1–2** and water allowed the ILs to function as acid pre-catalysts. Other researchers previously reported an isolated example about the preparation of sol-gel silica in the presence of IL, without an additional acid or base catalyst [26]. Another IL was used in this study, which turns it impossible to draw conclusions. However, these authors did not report about the possible role of ILs as acid pre-catalysts. In general, this function of IL as pre-catalyst could provide explanations for phenomena that were previously ascribed to the IL itself [27].

A photograph of xerogel **XS1a** is shown in Fig. 4. The visual appearance of the three xerogel silica's **XS1–2** was the same. These materials were obtained as translucent and compact monoliths.

A scanning electron microscopy study provided insight about the role of the ILs **1–2** as morphology controllers in

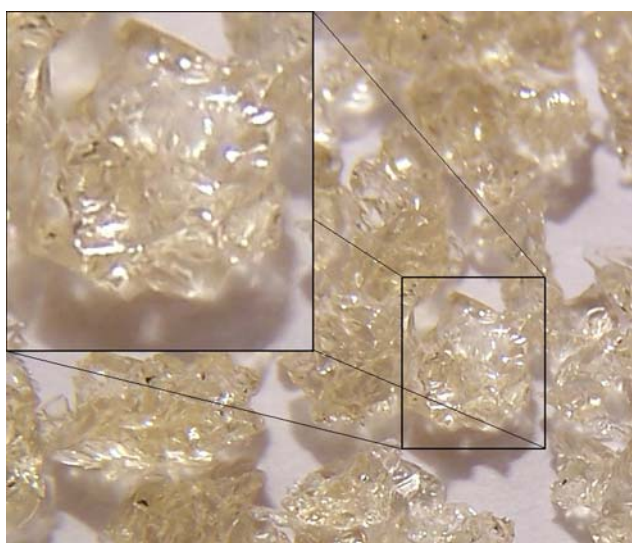


Fig. 4 Photograph of xerogel silica **XS1a** (IL = 1 $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$, with EtOH), before grinding

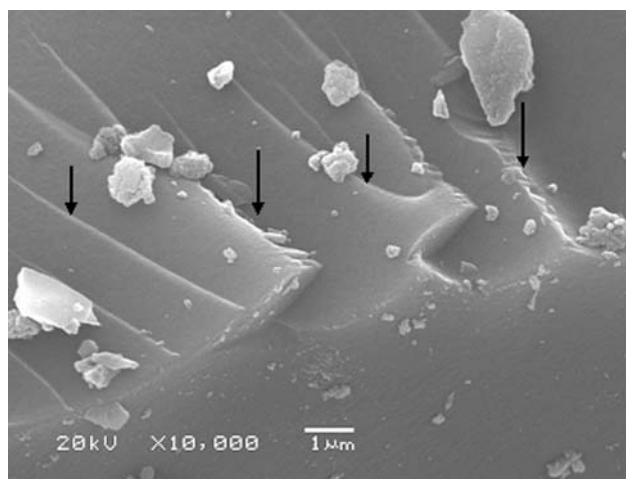


Fig. 5 SEM micrograph of xerogel silica **XS1b** (IL = 1 $[\text{C}_7\text{O}_3\text{MIm}][\text{H}_3\text{CSO}_3]$, without EtOH), after extraction (10.000 magnification, scale bar = 1 μm)

the formation of the silica's **XS1–2**. The SEM micrograph of **XS1b** after extraction of the IL is presented in Fig. 5. The same morphology, xerogels with a flat surface, was observed for the silica's **XS1–2** (Supplementary Material, Figs. S1 (**XS1a**), S2 (**XS2**)). Besides, the SEM micrographs do not show the presence of pores. Interestingly, these micrographs indicate that **XS1–2** are lamellar xerogel silica's (indicated by the arrows of Fig. 5) with regular interlamellar distances.

The structural organization of the xerogels **XS1–2** was further investigated by powder X-ray diffraction (XRD: Supplementary material, Fig. S3). The broad peak of the scattering angle 2θ at 23° corresponds to amorphous silica [28]. However, the broad peaks of the scattering angles 2θ at 5° , 7° and 6° of **XS1a**, **XS1b** and **XS2**, respectively, correspond to crystalline regions. These scattering angles were converted to the interlamellar distances by the Bragg equation ($n\lambda = 2d\sin\theta$) and are 1.7 (**XS1a**), 1.3 (**XS1b**) and 1.5 nm (**XS2**), respectively [29, 30]. These insights are in agreement with the lamellar structure observed in the SEM micrographs.

The xerogel silica's **XS1–2** were submitted to a Soxhlet extraction with acetone for 24 h. Thermogravimetric analyses (TGA: Supplementary Material, Figs. S4–6) were performed to determine the IL content before and after

Table 1 Ionic liquid content of the xerogels **XS1–2** as determined by TGA

Entry	Silica	Ethanol	Before extraction % IL	After extraction % IL
1	XS1a	With	10.2	9.9
2	XS1b	Without	14.4	9.8
3	XS2	With	11.6	10.1

extraction of the xerogel silica's **XS1–2** (Table 1). The application of 0.25 mL IL resulted in the formation of xerogel silica's with IL contents of 10–14%. In general, IL recovery was thwarted. This was most likely due to the compact nature of the xerogels **XS1–2** (Figs. 4, 5), which resulted in a strong confinement of the ILs within the silica networks.

4 Conclusions

In summary, three xerogel silica's were synthesized by a simple method in the presence of the ether-functionalized ILs **1** and **2** as bifunctional materials, using the sol–gel technique. Both the modification of the imidazolium IL cation and the use of ethanol did not affect the formation of the xerogels **XS1–2** to any significant extent. These ILs can function as acid pre-catalysts due to their reaction with water, which results in the formation of protonic acid. Furthermore, these ILs induced the formation of xerogel silica's **XS1–2** as compact lamellar monoliths with inter-lamellar distances of approximately 1.5 nm and flat surfaces. As a consequence, these bifunctional ILs (morphology controller and acid pre-catalyst) allowed preparing these silica's in the absence of volatile organic solvents and additional catalysts (acids or bases). This represents a sustainable strategy for the preparation of silica-IL hybrids, which could furnish access to innovative applications in a wide variety of sciences. Furthermore, the function of IL as pre-catalyst could provide explanations for phenomena that were previously ascribed to the IL itself.

Acknowledgements The authors thank the CNPq for financial support. M.A.B. thanks the CNPq for a PIBIC/UFRGS fellowship.

References

1. Wasserscheid P, Welton T (2002) *Ionic liquids in synthesis*. VCH-Wiley, Weinheim

2. Dupont J, de Souza RF, Suarez PAZ (2002) *Chem Rev* 102:3667
3. Pârvulescu VI, Hardacre C (2007) *Chem Rev* 107:2615
4. Plechkova NV, Seddon KR (2008) *Chem Soc Rev* 37:123
5. Seddon KR, Stark A, Torres M (2000) *Pure Appl Chem* 72:2275
6. Dupont J, Suarez PAZ (2006) *Phys Chem Chem Phys* 8:2441
7. Consorti CS, Suarez PAZ, de Souza RF, Burrow RA, Farrar DH, Lough AJ, Loh W, da Silva LHM, Dupont J (2005) *J Phys Chem B* 109:4341
8. Dupont J (2004) *J Braz Chem Soc* 15:341
9. Migowski P, Dupont J (2007) *Chem Eur J* 13:32
10. Antonietti M, Kuang DB, Smarsly B, Yong Z (2004) *Angew Chem Int Ed* 43:4988
11. Taubert A (2005) *Acta Chim Slov* 52:183
12. Schrekker HS, Gelesky MA, Stracke MP, Schrekker CML, Machado G, Teixeira SR, Rubim JC, Dupont J (2007) *J Colloid Interface Sci* 316:189
13. Riisager A, Fehrmann R, Haumann M, Wasserscheid P (2006) *Top Catal* 40:91
14. Zhao H (2006) *Chem Eng Comm* 193:1660
15. Wasiucionek M, Breiter MW (2000) *Solid State Ion* 136–137:453
16. Zhou Y, Schattka JH, Antonietti M (2004) *Nano Lett* 4:477
17. Wang T, Kaper H, Antonietti M, Smarsly B (2007) *Langmuir* 23:1489
18. Karout A, Pierre AC (2007) *J Non-Crystall Sol* 353:2900
19. Cammarata L, Kazarian SG, Salter PA, Welton T (2001) *Phys Chem Chem Phys* 3:5192
20. Amyes TL, Diver ST, Richard JP, Rivas FM, Toth K (2004) *J Am Chem Soc* 126:4366
21. Migliorini MV, Donato RK, Benvegnú MA, Dupont J, Gonçalves RS, Schrekker HS (2008) *Catal Commun* 9:971
22. Donato RK, Migliorini MV, Benvegnú MA, Dupont J, Gonçalves RS, Schrekker HS (2007) *J Solid State Electrochem* 11:1481
23. Schrekker HS, Silva DO, Gelesky MA, Stracke MP, Schrekker CML, Gonçalves RS, Dupont J (2008) *J Braz Chem Soc* 19:426
24. Branco LC, Rosa JN, Ramos JJM, Afonso CAM (2002) *Chem Eur J* 8:3671
25. Gelesky MA, Chiaro SSX, Pavan FA, dos Santos JMZ, Dupont J (2007) *Dalton Trans* 47:5549
26. Jacob DS, Joseph A, Mallenahalli SP, Shanmugam S, Makhluף S, Calderon-Moreno J, Koltypin Y, Gedanken A (2005) *Angew Chem Int Ed* 44:6560
27. Chowdhury S, Mohan RS, Scott JL (2007) *Tetrahedron* 63:2363
28. Hoffmann HS, Staudt PB, Costa TMH, Moro CC, Benvenutti EV (2002) *Surf Interface Anal* 33:631
29. Arenas LT, Pinheiro AC, Ferreira JD, Livotto PR, Pereira VP, Gallas MR, Gushikem Y, Costa TMH, Benvenutti EV (2008) *J Colloid Interface Sci* 318:96
30. Zhou Y, Antonietti M (2003) *Adv Mater* 15:1452

8.2 Anexo 2: Trabalho gerado

Imidazolium ionic liquid–water mixtures: The formation of a new species that inhibits the electrocatalytical charge transfer processes on a platinum surface

Marcelo V. Migliorini ^a, Ricardo K. Donato ^a, Moisés A. Benvegnú ^a, Jairton Dupont ^b,
Reinaldo S. Gonçalves ^c, Henri S. Schrekker ^{a,*}

^a *Laboratory of Technological Processes and Catalysis, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, CEP: 91501-970, Porto Alegre-RS, Brazil*

^b *Laboratory of Molecular Catalysis, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, CEP: 91501-970, Porto Alegre-RS, Brazil*

^c *Laboratory of Electrochemistry, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, CEP: 91501-970, Porto Alegre-RS, Brazil*

Received 16 July 2007; received in revised form 18 September 2007; accepted 21 September 2007

Available online 29 September 2007

Abstract

Cyclic voltammetry measurements using a platinum electrode were performed to study the effect of water when added to the imidazolium room-temperature ionic liquids (RTILs) **1** [C₇O₃MIm][Mes] and **2** [C₃O₁MIm][Mes]. The addition of a very small amount of water to RTIL **1** resulted in diminished cathodic current values. An even more pronounced effect was observed with RTIL **2** and all charge transfer processes were extremely reduced. This inhibition of the charge transfer processes suggests the formation of new species, due to a reaction between water and the RTILs, that adsorbs on the electrode surface.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Platinum surface; Imidazolium room-temperature ionic liquid; Water; Cyclic voltammetry; Catalyst inhibition

1. Introduction

The important class of imidazolium cation based room-temperature ionic liquids (RTILs) is used in a wide variety of applications due to their attractive physical–chemical properties [1,2]. These properties include (1) air and moisture stability, (2) low inflammability, (3) thermal stability, (4) a neglectable vapor pressure, (5) being liquid over a wide temperature range, (6) wide electrochemical windows, (7) high conductivities and ionic mobilities, (8) easy recycling, and (9) tunable miscibility with water and organic solvents. Besides, imidazolium RTILs are a good solvent for a wide range of organic and inorganic compounds, which makes them an attractive solvent alternative for

environmentally friendly processes. As a result, imidazolium RTILs have found important applications in research fields like: Synthetic chemistry [1,3], catalytic processes [2,4–6], electrochemistry [7–10] and material science [1]. Furthermore, the easy modification of the cation and anion in imidazolium RTILs is an advantage for the development of task-specific RTILs [11–13].

Nowadays, an intensive research effort is ongoing to understand the physicochemical properties of imidazolium ionic liquid–solvent mixtures [14,15]. In pure form imidazolium ionic liquids have a polymeric supramolecular structure, which is ascribed to the hydrogen bonding between the imidazolium cations and their respective anions [14,16,17]. Imidazolium ionic liquid–solvent mixtures are highly complex and the nature of the ionic liquid (supramolecular aggregates; multiple ion clusters; contact ion pairs; solvent separated ions) is concentration dependent [14,16].

* Corresponding author. Tel.: +55 51 3308 6284; fax: +55 51 3308 7304.
E-mail address: schrekker@iq.ufrgs.br (H.S. Schrekker).

Without doubt water is the most “green” solvent for the development of environmentally friendly processes [18–22]. An excellent example for the application of imidazolium ionic liquid–water mixtures in electrochemistry is the generation of hydrogen [8,10]. As in this case, the reported electrochemical studies about the effect/use of water in imidazolium ionic liquids are predominantly related to the family of alkyl-functionalized imidazolium ionic liquids [23]. Recently, we reported about the electrochemical properties of a platinum electrode in 1-alkyl ether (and 1-alkyl)-3-methylimidazolium RTILs [24]. Herein we report about the effect of water on the electrochemical behavior of a platinum electrocatalyst in the 1-alkyl ether-functionalized imidazolium ionic liquids **1** and **2** (Fig. 1), together with the pH and electrical conductivity values. Interestingly, for the first time, diminished current values were observed after the addition of water to an imidazolium ionic liquid.

2. Experimental

2.1. Materials

The deaerated RTILs **1** and **2** were prepared according to known procedures, and the spectral data were in agreement with the literature data [17,25–27]. Deionized water was used from Easy pure LF.

2.2. Cyclic voltammetry

All experiments were performed under a dry argon atmosphere. The electrochemical properties of a polycrystalline platinum electrocatalyst in the RTILs **1** and **2** with different water concentrations were determined at 25 °C by cyclic voltammetry using a potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT30. A home made glass electrochemical cell, equipped with a flag type Pt working electrode (surface area: 0.9 cm²), a Pt counter electrode with the same surface area, and a Pt quasi reference electrode, was used. Cyclic voltammetry experiments were performed under static conditions.

2.3. Electrical conductivity

The electrical conductivity (k_{25}) of the RTILs **1** and **2** with different water concentrations was measured using a Digimed DM-31 conductivity meter, equipped with a DMC 010M conductivity cell. The conductivities were measured

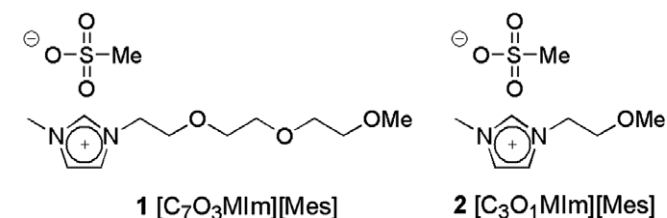


Fig. 1. Room-temperature imidazolium ionic liquids studied in this work.

at room-temperature, immediately after introduction of the conductivity cell into the RTILs, and automatically standardized to a temperature of 25 °C.

2.4. pH

The pH of the RTILs **1** and **2** with different water concentrations was measured with a Brazilian Testa TPH-2 pH meter, equipped with a combined glass electrode.

3. Results and discussion

3.1. Studies with RTIL 1 [C₇O₃MIm][Mes]

The strategy adopted in the cyclic voltammetry experiments was to add different amounts of water to RTIL **1** and to start each experiment from the same negative potential value. A flag type platinum electrocatalyst with a relatively large surface area of 0.9 cm² was used in order to increase the sensitivity of the cyclic voltammetry experiments. This should allow an accurate observation of the cathodic and anodic electrochemical processes at the platinum electrode surface, which is of decisive importance for an exact determination of the influence of water on the charge transfer processes [24]. The current x potential curves of the platinum electrocatalyst in either neat RTIL **1** or RTIL **1** with a very small amount of water (0.19 mM) are presented in Fig. 2. The voltammograms reveal unequivocally a diminished cathodic current upon the addition of water to RTIL **1**. Interestingly, this electrochemical behavior was never observed before and should be associated with the species adsorbed on the electrode surface. The cathodic currents observed with the neat RTIL **1** (Fig. 2a) are ascribed to the electrochemical reduction of the adsorbed imidazolium cation to its corresponding *N*-heterocyclic carbene [24,28,29]. As a

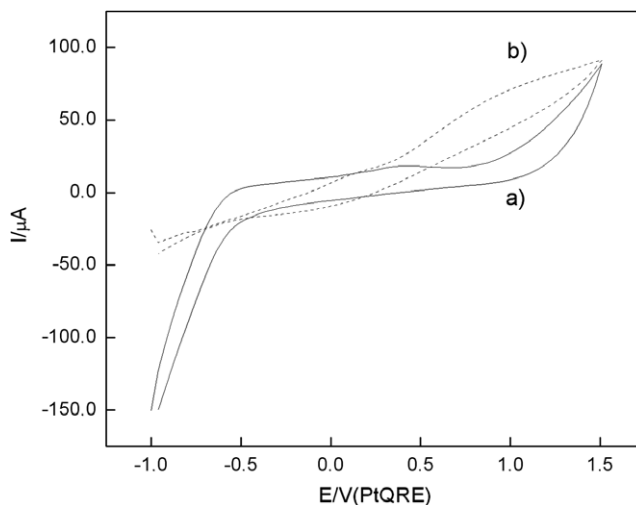


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the platinum electrocatalyst in RTIL **1**, recorded at 0.1 V s⁻¹: (a) No water added; and (b) in the presence of water (0.19 mM).

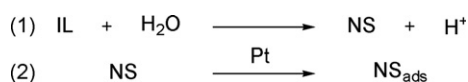
consequence, it is possible to infer the formation of new species due to the reaction between RTIL **1** and water that are preferentially adsorbed on the electrode surface in comparison to the imidazolium cation. This seems to be the only reasonable explanation to justify this effect, especially, when taken into account that a very small amount of water was added. On the other side, electrooxidation charge transfer processes were observed at the positive potential range, probably involving the adsorbed species formed previously on the platinum surface. Furthermore, the anodic currents observed at around 0.93 V were significantly increased despite of the low amount of water. Importantly, all cathodic and anodic charge transfer processes decreased during the second consecutive potential scan, which supports that adsorbed species are responsible for the inhibition at cathodic potentials. A stepwise increase of the water concentration from 0.19 mM to 0.37 mM, 0.73 mM and 1.10 mM showed that a higher water concentration resulted in increased cathodic and anodic currents. This behavior is in agreement with previously described experiments [23]. The increased cathodic currents are most likely related with proton reduction and the anodic currents with multiple processes, including platinum oxide formation and electrooxidation of IL organic species.

Another evidence for the occurrence of a chemical reaction between RTIL **1** and water was obtained by the determination of the pH of RTIL **1** and its mixtures with water. The pH of RTIL **1** (pH 4.3) decreases with an increasing water concentration (pH 3.0 at 2.1 mM H₂O). Although speculative, a hydrolysis of the imidazolium cation with the added water could generate a new species and a proton [30,31], which could be an inhibitor and justify the initial diminished cathodic/increased anodic currents during cyclic voltammetry experiments (Fig. 2, Scheme 1).

The electrical conductivity of RTIL **1** (493 $\mu\text{S}/\text{cm}$) increased with the addition of water (1164 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at 2.1 mM H₂O). An increase of the water concentration causes a proportional increase in the electrical conductivity. The strongly increasing electrical conductivity is probably associated with the steadily increasing proton concentration.

3.2. Studies with RTIL 2 [C₃O₁MIm][Mes]

Shortening of the triethylene glycol monomethyl ether of RTIL **1** to monoethylene glycol monomethyl ether as in RTIL **2** resulted in a dramatically modified electrochem-



Scheme 1. Generalizations for: (1) The reaction between ionic liquid (IL) and water; and (2) The adsorption of new species (NS) on the platinum electrode surface.

ical behavior of the platinum electrocatalyst when water was added [32,33]. The same strategy was adopted for the cyclic voltammetry experiments as described for RTIL **1**. Fig. 3 presents the current \times potential curves of the platinum electrocatalyst in either neat RTIL **2** or RTIL **2** with a small amount of water (0.19 mM). The water effect is remarkable in terms of the electrochemical behavior of the platinum surface. Surprisingly, all charge transfer processes were extremely reduced in the presence of this very small amount of water. This further strengthens the formation of a new species, which blocks the active sites of the platinum electrocatalyst. In contrast to the observed anodic currents with RTIL **1**, the anodic currents are now completely inhibited. This is probably due to lower adsorption Gibbs energy of the newly formed species, which causes the complete inhibition of the electrocatalytical charge transfer processes (Scheme 1).

This inhibition effect remains within a considerable water concentration range as shown in Fig. 4. Apparently, the new species formed due to the reaction between RTIL **2** and water is strongly adsorbed on the electrode surface or the occupation of the active sites on the electrode surface is higher, which could be associated with the shorter 1-monoethylene glycol monomethyl ether tail of RTIL **2**. This effect persisted till a water concentration of 1.1 mM. A further increase of the water concentration resulted in strongly enhanced currents, which suggests a preferential adsorption above this concentration of the formed protons (Scheme 1).

The increase of the proton concentration in RTIL **2** (pH 4.8–3.7 at 2.1 mM H₂O) was further confirmed by pH measurements, which is coherent with the hydrolysis of the imidazolium cation (Scheme 1). Although the pH is proportional to the water concentration, the pH did not decrease as fast as was observed with RTIL **1**.

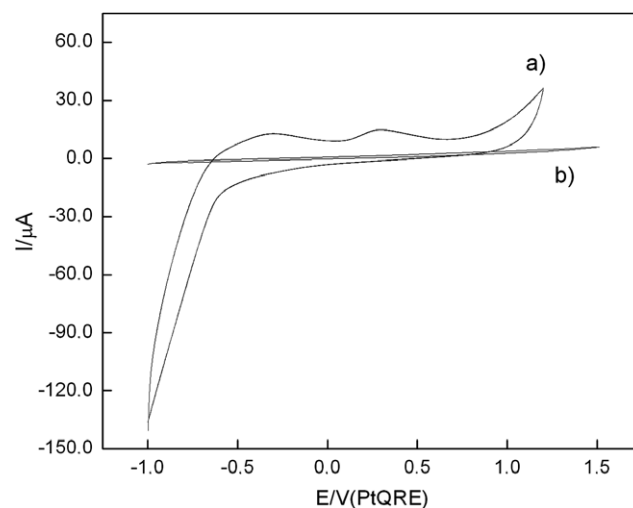


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the platinum electrocatalyst in RTIL **2**, recorded at 0.1 V s⁻¹: (a) No water added; and (b) in the presence of water (0.19 mM).

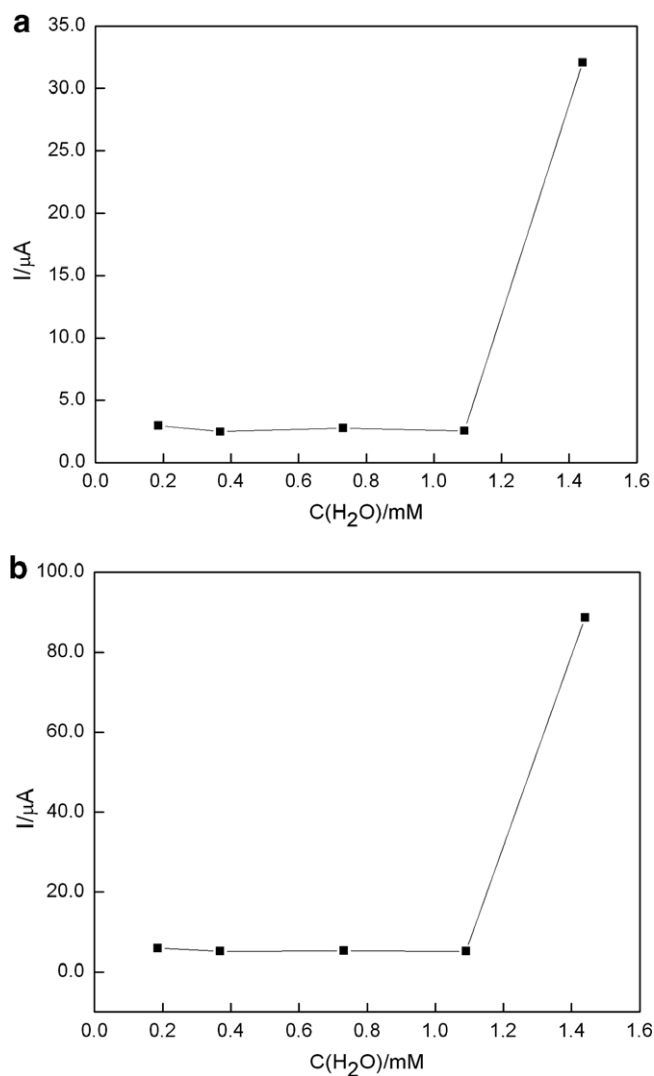


Fig. 4. Relationship between the water concentration in RTIL **2** and the current values on the platinum electrode surface at: (a) -1.0 V and (b) 1.5 V.

4. Conclusion

In summary, new insights are reported herein for the behavior of imidazolium ionic liquid–water mixtures. Cyclic voltammetry studies suggested the formation of new adsorbed species due to a reaction between the RTILs **1–2** and water, which interacts with the platinum surface. A complete inhibition of the significant electrocatalytical charge transfer processes was observed with RTIL **2** at very low water concentrations (<1.1 mM). Such an enlargement of the electrochemical window due to the presence of water in RTILs was never observed before and suggests a catalyst poisoning effect of the metal surface. Besides, the formation of new species was further supported by the small differences in pH and electrical conductivities as these do not explain the strong inhibition of the charge transfer processes at the platinum electrocatalyst. Although the exact structure of the new species

is unknown, these results emphasize the importance to study the behavior of imidazolium ionic liquid–water mixtures for the understanding of their application scope in catalysis.

Acknowledgement

M.A.B. thanks the CNPq for a PIBIC/UFRGS fellowship.

References

- [1] J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 337.
- [2] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667.
- [3] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071.
- [4] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem.* 117 (2005) 8062; D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 7852.
- [5] P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 32.
- [6] Z. Yang, W. Pang, *Enzym. Microb. Technol.* 37 (2005) 19.
- [7] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, J. Dupont, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 728.
- [8] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, J. Rault-Berthelot, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 211.
- [9] S.Z.E. Abedin, F. Endres, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 58.
- [10] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, M.O. de Souza, J. Rault-Berthelot, *J. Power Sour.* 164 (2007) 792.
- [11] S.G. Lee, *Chem. Commun.* 10 (2006) 1049.
- [12] J.H. Davis, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1072.
- [13] Z.F. Fei, T.J. Geldbach, D.B. Zhao, P.J. Dyson, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2122.
- [14] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341.
- [15] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 93.
- [16] J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A.L. Spek, B.J. Deelman, G. Van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2798.
- [17] H.S. Schrekker, D.O. Silva, M.A. Gelesky, M.P. Stracke, C.M.L. Schrekker, R.S. Gonçalves, J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, accepted for publication.
- [18] L.P.N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydłowski, C.A. Cerdeira, J. Troncoso, L. Romani, J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, H.C. de Sousa, *Green Chem.* 6 (2004) 369.
- [19] M.H. Abraham, A.M. Zissimos, J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.D. Rogers, W.E. Acree Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 413.
- [20] E. Gómez, B. González, Á. Domínguez, E. Tojo, J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 696.
- [21] Q. Zhou, L-S. Wang, H-P. Chen, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 905.
- [22] H. Rodríguez, J.F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2145.
- [23] U. Schröder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.* 24 (2000) 1009.
- [24] R.K. Donato, M.V. Migliorini, M.A. Benvegnú, J. Dupont, R.S. Gonçalves, H.S. Schrekker, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1481.
- [25] L.C. Branco, J.N. Rosa, J.J.M. Ramos, C.A.M. Afonso, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3671.
- [26] C.C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 243.

- [27] H.S. Schrekker, M.A. Gelesky, M.P. Stracke, C.M.L. Schrekker, G. Machado, S.R. Teixeira, J.C. Rubim, J. Dupont, *J. Coll. Interf. Sci.* 316 (2007) 189.
- [28] L. Xiao, K.E. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E307.
- [29] V.O. Santos, M.B. Alves, M.S. Carvalho, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20379.
- [30] M.E. Grace, M.J. Loosemore, M.L. Semmel, R.F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6784.
- [31] E. Badad, D. Ben-Ishai, *J. Heterocycl. Chem.* 6 (1969) 235.
- [32] Z-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 6581.
- [33] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluor. Chem.* 105 (2000) 221.

8.3 Guia de códigos de amostras

LÍQUIDOS IÔNICOS

[C ₇ O ₃ MIm] [H ₃ CSO ₃]	1
[C ₃ OMIm] [H ₃ CSO ₃]	2
[C ₁₀ MIm] [BF ₄]	3

SÍLICAS

Sílica com LI 1 (1,0 mL)	S1a
Sílica com LI 1 (1,0 mL) após extração	S1aE
Sílica com LI 1 (0,25 mL)	S1b1
Sílica com LI 1 (0,25 mL) após extração	S1b1E
Sílica com LI 1 (0,25 mL) sem EtOH	S1b2
Sílica com LI 1 (0,25 mL) sem EtOH após extração	S1b2E
Sílica com LI 2 (1,0 mL)	S2a
Sílica com LI 2 (1,0 mL) após extração	S2aE
Sílica com LI 2 (0,25 mL)	S2b
Sílica com LI 2 (0,25 mL) após extração	S2bE
Sílica com LI 3 (1,0 mL)	S3a
Sílica com LI 3 (1,0 mL) após extração	S3aE
Sílica com LI 3 (0,25 mL)	S3b
Sílica com LI 3 (0,25 mL) após extração	S3bE

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

PPi + S3a (3% de sílica)	C1
PEAD + S3a (3% de sílica)	C2
PEBD + S3a (3% de sílica)	C3