

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LAÍS DIAS FERREIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE POLI-LÍQUIDOS
IÔNICOS E SEUS DERIVADOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS
MONÔMEROS, POLÍMEROS E IONOGÉIS**

Porto Alegre, Junho de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LAÍS DIAS FERREIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE POLI-LÍQUIDOS
IÔNICOS E SEUS DERIVADOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS
MONÔMEROS, POLÍMEROS E IONOGÉIS.**

Trabalho de conclusão apresentado junto
à atividade de ensino “Projeto
Tecnológico” do Curso de Química
Industrial, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten
Orientador

Prof. Dr. Peter License
Co-orientador

Porto Alegre, Junho de 2016

À Francisco Ferreira Michielin e Betí Elena Dias Ferreira.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten pela confiança depositada, pela oportunidade de ser sua orientanda e por todos os conhecimentos e orientação passados.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Peter License, pela oportunidade de trabalhar no seu grupo na The University of Nottingham, pela confiança depositada durante a execução do projeto e pelo apoio em obter a extensão do meu período de intercâmbio.

Ao meu pai, Francisco Ferreira Michielin, pelo amor e apoio incondicionais. Agradeço a compreensão em minhas ausências e por sempre me incentivar a buscar os meus sonhos. E também à minha mãe, Betí Elena Dias Ferreira, por todas as suas bênçãos onde quer que ela esteja.

Ao License Group, pelo apoio e amizade durante meu período em Nottingham, especialmente Rebecca Blundell, Steven Maxwell, Ana Santos e Rossela Mascia por toda a ajuda nas minhas primeiras reações e pelas discussões sempre úteis. E também à Ejike Dick pela doação do líquido iônico para o preparo dos ionogéis.

Ao Walsh Group, pela amizade e pela ajuda com as análises eletroquímicas, especialmente Daniel Smith, Sean Goodwin e Andinet Ejigu.

Ao grupo do Prof. Jackson, por me acolher e ajudar no fechamento deste projeto.

Ao meu namorado, Matthew Rea, pelo carinho e ajuda incondicionais e principalmente pelo incentivo constante.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro no meu primeiro ano na Inglaterra e ao Programa Ciência sem Fronteiras pela oportunidade de estudar no exterior.

À Prof. Dra. Sônia Nachtigall por me introduzir à pesquisa acadêmica.

E finalmente aos amigos que a química me apresentou, especialmente Flávia Costa Sonaglio, Gustavo Petry, Tales Daitx, Hugo Tiggemann, Neimar Metz, Jessica Cardoso, Paula Consul, Lucas Barnet e Luana Beneti. E também à Rayana Brehm, por estar sempre presente.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados diversos monômeros de líquidos iônicos (mLI), poli-líquidos iônicos (PLIs) e ionogéis, os quais foram caracterizados, principalmente através da análise das suas propriedades eletroquímicas. mLI contendo os cátions amônio e imidazólio foram sintetizados e polimerizados juntamente com diferentes co-monômeros e agentes de reticulação para formar os PLIs. Além disso, ionogéis foram preparados *in situ* durante a reação de polimerização, com a fase líquida composta por um líquido iônico não polimerizável. Ao melhor dos nossos conhecimentos, esta foi a primeira vez que copolímeros reticulados com estas exatas composições foram preparados e estudados. Os mLI, PLIs e ionogéis tiveram suas propriedades eletroquímicas estudadas através de Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância em Corrente Alternada. Os mLI apresentaram condutividade na ordem de 10^{-3} - 10^{-4} S.cm⁻¹, de acordo com o esperado para cátions com longas cadeias alquílicas. Apresentaram, também, janela de estabilidade eletroquímica (JEE) no intervalo de 2,0-4,0V. Já os poli-líquidos iônicos apresentaram JEE entre 3,0 e 4,0 V, e tanto condutividades menores na ordem de 10^{-9} S.cm⁻¹ quanto condutividades apreciáveis na ordem de 10^{-3} S.cm⁻¹. Embora os ionogéis exibiram JEE menores que às dos PLIs (em torno de 2,0-3,0 V), eles apresentaram altas condutividades na ordem de 10^{-2} - 10^{-3} S.cm⁻¹. Em resumo, o co-monômero e o agente de reticulação demonstraram papel crucial na habilidade de formação de filme dos polímeros. Além disso, o tipo de cadeia alquílica apresentou forte influência na condutividade dos PLIs. Finalmente, PLIs e ionogéis foram preparados e caracterizados e os materiais obtidos demonstram excelente potencial para aplicações em dispositivos eletroquímicos.

Palavras-chave: poli-líquidos iônicos, ionogéis, eletroquímica, condutividade, polieletrólitos.

LISTA DE ABREVIACOES

LI	Líquido iônico
mLI	Monômeros de líquido iônico
PLI	Poli-líquido iônico
TMPTMA	Trimetilolpropano trimetacrilato
EIS AC	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
CI	Cromatografia Iônica
EM	Espectrometria de Massa
JEE	Janela de estabilidade eletroquímica
LC	Limite catódico
LA	Limite anódico
FTIR-ATR	Infravermelho com transformada de Fourier – Reflectância total atenuada
DMA	Análise Dinâmica Mecânica
AFM	Microscopia de Força Atômica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X
ARXPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X de ângulo resolvido

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de a) cátions e b) ânions presentes nos LIs.	12
Figura 2. Estrutura ilustrada de a) policátions e b) poliânions.	13
Figura 3. Rotas diferentes para obtenção de PLIs.	14
Figura 4. Estruturas de polímeros: a) tipos de copolímeros, b) estrutura de polímero reticulado	15
Figura 5. Diferentes rotas para preparar ionogéis.	17
Figura 6. Estrutura dos iniciadores, co-monômeros e agentes de reticulação utilizados na preparação do polímero.	26
Figura 7. Célula de dois eletrodos de platina: a) componentes da célula; b) célula montada; c) célula em operação	31
Figura 8. Formação fotoinduzida de radicais no iniciador 2-hidróxi-2-metilpropiofenona....	35
Figura 9. Espectro de Infravermelho para polímero Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	35
Figura 10. Fotos dos materiais obtidos: a) Série do metacrilato de hexila e b) Série do metacrilato de etóxi etila.....	36
Figura 11. Ionogel 50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5, logo após sua preparação	40
Figura 12. Espectro de Infravermelho para a amostra 50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	41
Figura 13. Esquema piloto para produção contínua e industrial dos materiais obtidos	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas e abreviações dos cátions e ânions utilizados neste trabalho.	23
Tabela 2. Composição dos copolímeros da série de metacrilato de hexila	27
Tabela 3. Composição dos copolímeros de metacrilato de etóxi etila.....	27
Tabela 4. Composição dos ionogéis: razão polímero:LI e polímero utilizado	28
Tabela 5. Condutividades dos mLI obtidas por EIE AC.	32
Tabela 6. Limites catódico e anódico e JEE para os mLI.....	34
Tabela 7. Condutividade dos filmes obtidos.....	37
Tabela 8. Limites anódicos e catódicos e janela de estabilidade eletroquímica dos filmes obtidos	39
Tabela 9. Condutividade dos ionogéis.....	42
Tabela 10. Limites catódico e anódico e JEE dos ionogéis.....	43
Tabela 11. Custo de 50g ou 50mL dos reagentes e solventes utilizados neste trabalho.....	46
Tabela 12. Custo por kg dos materiais obtidos com suas respectivas condutividades	47
Tabela 13. Valor por kg (material puro) de polímeros condutores comerciais e suas respectivas condutividades	47

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	11
2 ESTADO DA ARTE	12
2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS	12
2.2. POLI-LÍQUIDOS IÔNICOS	13
2.3. IONOGÉIS	16
3 SITUAÇÃO ATUAL	18
4 OBJETIVOS	20
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	21
6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	22
6.1. MATERIAIS	22
6.2. SÍNTESE DOS MÔNOMEROS DE LÍQUIDO IÔNICO	22
6.2.1. Síntese de [AOIm]Br	22
6.2.2. Síntese de [A(C ₆ O ₂)Im]Br	23
6.2.3. Síntese de [N1,1,Alil,8]Br	24
6.2.4. Síntese de [N1,1,Alil,(C ₆ O ₂)]Br	24
6.2.5. Síntese de [AOIm]BF ₄ , [A(C ₆ O ₂)Im]BF ₄ , [N1,1,Alil,8]BF ₄ , [N1,1,Alil,(C ₆ O ₂)]BF ₄ , [N1,1,Alil,8]NTf ₂ , [AOIm]NTf ₂ e [A(C ₆ O ₂)Im]NTf ₂	25
6.3. SÍNTESE DOS POLI-LÍQUIDOS IÔNICOS	26
6.5. CARACTERIZAÇÃO	28
6.5.1. Caracterização Geral	28
6.5.3. Caracterização Eletroquímica	29
6.5.3.1. Célula de dois eletrodos de platina	30
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
7.1 MONÔMEROS DE LÍQUIDO IÔNICO	32
7.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada.	32
7.1.2. Voltametria Cíclica – Janela de Estabilidade Eletroquímica	33
7.2. POLÍMEROS DE LÍQUIDO IÔNICO	35
7.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada	37
7.2.2. Voltametria Cíclica – Janela de Estabilidade Eletroquímica	39
7.3. IONOGÉIS	40
7.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada	41

7.3.2. Voltametria Cíclica – Janela de Estabilidade Eletroquímica	43
8 VIABILIDADE INDUSTRIAL E ANÁLISE DE CUSTOS	44
8.1. VIABILIDADE INDUSTRIAL.....	44
8.2. ANÁLISE DE CUSTOS.....	45
8.2.1. Custo total da matéria prima do projeto	45
8.2.2. Análise de custo e comparação com polímeros condutores comerciais	46
9 CONCLUSÕES.....	49
10 PERSPECTIVAS.....	50
11 REFERÊNCIAS	51
APÊNDICE 1 – NOMENCLATURA DOS PLIS E IONOGÉIS	56
APÊNDICE 2 - VOLTAMOGRAMAS DOS MLI.....	57
APÊNDICE 3 - ESPECTROS FTIR-ATR.....	61
APÊNDICE 4 - VOLTAMOGRAMAS DOS PLIS	68
APÊNDICE 5 – ESPECTROS FTIR-ATR DOS IONOGÉIS.....	75
APÊNDICE 6– VOLTAMOGRAMAS DOS IONOGÉIS	77

1 APRESENTAÇÃO

A geração, consumo e manipulação da energia tem se tornado uma das maiores preocupações do mundo atual, e novas tecnologias devem ser desenvolvidas e aprimoradas para garantir qualidade de vida às futuras gerações. Além das preocupações com energia, é necessário visar o desenvolvimento de uma química mais sustentável, tanto na pesquisa acadêmica quanto principalmente no âmbito industrial. Com isso em mente, o incentivo aos princípios da química verde no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias torna-se uma ferramenta essencial para atender às demandas por sustentabilidade.

Os líquidos iônicos já foram considerados como materiais essenciais para os desafios energéticos do futuro, devido às suas propriedades eletroquímicas, baixo ponto de fusão e estabilidade térmica. Entretanto, seu uso em dispositivos eletroquímicos, apesar de eficiente, requer algumas precauções com relação a vazamentos e retenção do líquido. Uma alternativa a essas preocupações tem sido a preparação de polímeros baseados em líquidos iônicos. Esses materiais combinam os atrativos oferecidos pelos líquidos iônicos com as características de um polieletrólito sólido, contornando as dificuldades acima mencionadas. Além disso, materiais capazes de armazenar o líquido iônico como uma fase líquida em sua estrutura têm sido desenvolvidos, os chamados ionogéis.

Este trabalho visa englobar as duas preocupações mencionadas primeiramente, sobre energia e sustentabilidade. Para isso, poli-líquidos iônicos e ionogéis foram desenvolvidos e suas propriedades eletroquímicas estudadas, a fim de obter materiais condutores com alto potencial para aplicações energéticas. Considerando os princípios da química verde, optou-se por realizar polimerização sem solventes voláteis, utilizando os próprios monômeros de líquido iônico obtidos como solventes da polimerização. Além disso, a polimerização foi realizada através de fotoiniciação UV, devido à sua rapidez e baixo custo energético.

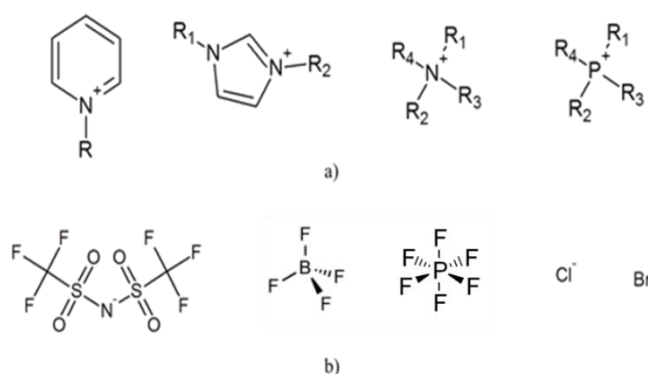
2 ESTADO DA ARTE

2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LIs) são sais caracterizados pela sua pressão de vapor desprezível, baixa temperatura de fusão (menor que 100 ° C, valor limitante entre LIs e sais fundidos de alta temperatura), versatilidade (uma vez que apresentam inúmeras combinações de cátions e ânions) e caráter hidrofóbico ou hidrofílico, entre outras vantagens (DEYKO et al., 2012; GHANDI, 2014). Além disso, apesar das primeiras aplicações dos LIs terem sido relacionados à eletroquímica, eles têm demonstrado ampla aplicabilidade em outras áreas como catálise, síntese e cromatografia e tornaram-se uma alternativa verde para melhorar a sustentabilidade em muitas pesquisas acadêmicas e no âmbito industrial (GHANDI, 2014).

LIs são formados em geral por cátions grandes, tais como imidazólio, amônio, fosfônio, piridínio, etc e ânions bastante variáveis, como mostrado na Figura 1. As diferenças em tamanho dos íons presentes nos LIs, causam deficiência no empacotamento das moléculas, além de aumentar a distância entre o cátion e o ânion. Ainda, a densidade de carga em cada íon diminui, como consequência da deslocalização da carga e assim, as atrações de Coulomb também decrescem. Estes eventos são relacionados à equação Born-Landé e, portanto, pode explicar o baixo ponto de fusão dos LIs (KROSSING et al., 2006).

Figura 1. Exemplos de a) cátions e b) ânions presentes nos LIs.



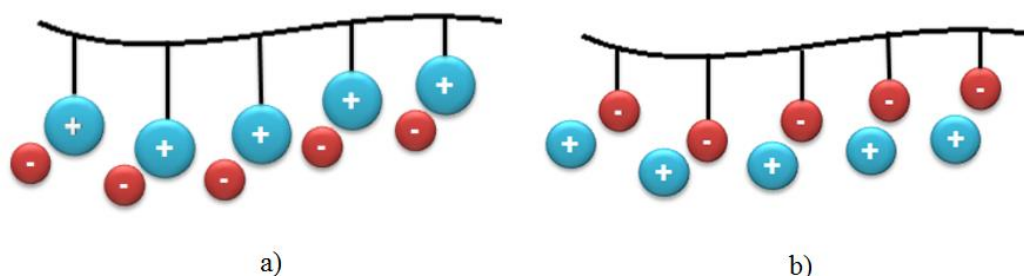
LIs têm apresentado resultados satisfatórios no âmbito eletroquímico e já foram inclusive considerados como materiais-chave para os desafios energéticos atuais e futuros (ARMAND et al., 2009). Devido à estabilidade química e térmica dos LIs juntamente com a sua pressão de vapor desprezível, eles se tornaram uma alternativa verde para solventes e eletrólitos. Sua condutividade intrínseca e as inúmeras combinações cátion-ânion trazem uma

grande série de aplicações em potencial, como em baterias de lítio, células combustíveis, células solares, supercapacitores entre outros. A condutividade nos LIs depende principalmente da sua viscosidade, assim, geralmente quanto maiores as cadeias alquílicas ao cátion, maior será a viscosidade e menor será a condutividade. No entanto, outros fatores tais como a deslocalização de carga no ânion e presença de certos átomos que facilitam o transporte de carga também influenciam a condutividade (GHANDI, 2014).

2.2. POLI-LÍQUIDOS IÔNICOS

Poli-líquidos iônicos (PLIs) são materiais poliméricos que contêm unidades de LI ligadas à estrutura do polímero. Os PLIs têm sido classificados em duas categorias, poliânions quando um ânion é enxertado na estrutura do polímero e o cátion é livre para se mover, e policátions quando o cátion está ligado à estrutura e o ânion possui a liberdade, como pode ser visto na Figura 2 (MECERREYES, 2011).

Figura 2. Estrutura ilustrada de a) policátions e b) poliânions.



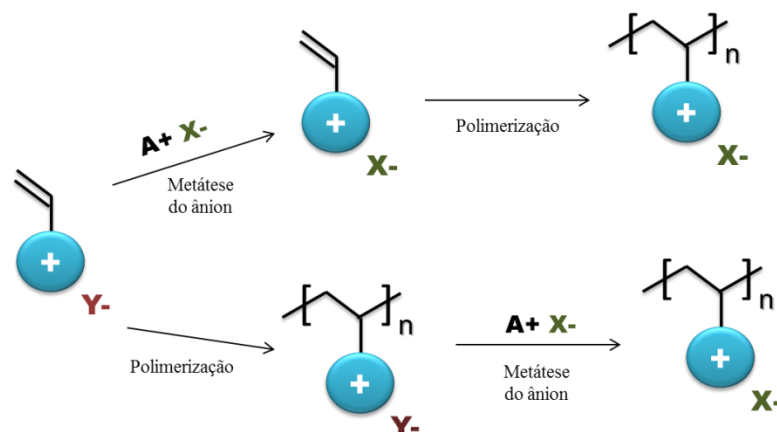
Embora por muito tempo tenha-se dedicado pouca atenção a esta classe de materiais, o número de publicações envolvendo PLIs tem aumentado consideravelmente nos últimos 5 anos (YUAN et al., 2013). Tal interesse é relacionado à combinação das propriedades marcantes dos LIs, com as vantagens de um material sólido polimérico. Pode-se citar, por exemplo, vantagens no manuseio já que técnicas instrumentais típicas de polímeros como extrusão, spin coating, eletrospinning podem ser utilizadas nos PLIs. Além disso, assim como os LIs, PLIs encontram aplicações em muitas áreas de pesquisa como, catálise, processo de separação e absorção e dispositivos eletroquímicos, e eles apresentam resultados satisfatórios quando aplicados nesses campos. PLIs têm cumprido papel importante como suporte de catalisadores, co-catalisador ou como precursor na síntese de catalisadores e devido à

facilidade no manuseio e na sua reciclagem, seu uso torna-se conveniente (MECERREYES, 2011). Ainda, a separação e a absorção de CO_2 utilizando PLIs, pode ocorrer de maneira mais rápida, com maior reversibilidade e, em alguns casos, mais eficiente do que quando utilizados os respectivos LIs (The University Of Wyoming, 2013; TANG et al., 2005a, 2005b). Ainda, PLIs também encontraram ampla aplicação como eletrólitos, ajustando algumas deficiências dos LIs como vazamentos, por exemplo (YUAN et al., 2013). Já comparado com eletrólitos sólidos convencionais, PLIs são semelhantes a polímeros comuns, podendo apresentar baixa temperatura de transição vítrea, ao passo que os outros eletrólitos sólidos são em geral frágeis até sua temperatura de decomposição (MECERREYES, 2011).

Além disso, patentes relacionadas a compósitos de PLIs e grafeno com aplicação como sensores eletroquímicos para feniletanolamina A tem sido requeridas (Jiaying University, 2014). Ainda, outra patente relacionada à aplicação de PLIs como conectores e eletrólitos para dispositivos eletroquímicos tais como baterias, células à combustível e supercapacitores foi requerida (Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V., 2016).

Os PLIs têm sido sintetizados na maioria dos casos, por polimerização radicalar direta dos monômeros de LI (mLI), a qual pode ser realizada através de dois caminhos diferentes: um pelo qual a metátese do ânion é feita antes da polimerização e o outro realizando a metátese após a polimerização, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3. Rotas diferentes para obtenção de PLIs.



Ambos os métodos têm suas vantagens. Quando a polimerização do LI é realizada imediatamente, há um ganho na etapa de síntese e purificação dos monômeros, como apenas um monômero tem de ser sintetizado e purificado. Entretanto, com esta abordagem, a síntese

de copolímeros ou polímeros mais complexos torna-se difícil. No entanto, quando se realiza a metátese aniônica antes da polimerização, há uma maior liberdade na escolha dos monômeros o que permite a preparação mais fácil de copolímeros e polímeros complexos, à custa de um maior número de sínteses orgânicas e processos de purificação (MECERREYES, 2011).

Como mencionado acima, a maioria dos PLIs têm sido preparados por meio de polimerização radicalar. A polimerização radicalar é baseada na formação de radicais livres nas unidades de monômero e a sua sucessiva adição para formar a cadeia polimérica. Os primeiros radicais livres são geralmente formados através da quebra homolítica de uma ligação no iniciador, que acontece principalmente por decomposição térmica ou fotólise (ODIAN, 2004). A polimerização por iniciação térmica é amplamente utilizada, entretanto, geralmente, exige a utilização de solvente, alta temperatura, longo tempo de reação e, conseqüentemente, alto custo energético. Por outro lado, a fotopolimerização tem melhor caráter ambiental, pois é admiravelmente mais rápida do que a polimerização térmica, usando menos energia, conseqüentemente, e não há emissão de voláteis, uma vez que dispensa o uso de solvente.

PLIs podem ser sintetizados como homopolímeros, tendo apenas unidades monoméricas de LIs, ou podem ser sintetizados como copolímeros, quando o polímero é formado por mLI e outras unidades monoméricas. Considerando-se um copolímero formado por monômeros A e B, ele pode ser classificado em três categorias diferentes descritas no esquema apresentado na Figura 4a.

Figura 4. Estruturas de polímeros: a) tipos de copolímeros, b) estrutura de polímero reticulado

ABABABABABABABA

Copolímeros alternados

AAABBBAAABBBAAABBB

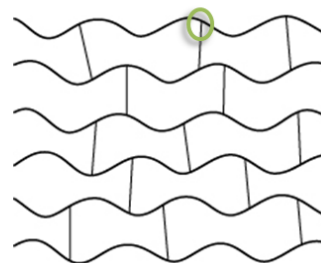
Copolímeros em bloco

ABBABAABABABAABBAA

Copolímeros aleatórios

a)

Agente reticulante



b)

Além disso, dependendo dos monômeros utilizados, PLIs podem assumir arquiteturas diferentes tal como podem os polímeros clássicos. Há monômeros conhecidos como agentes de ligação cruzada ou reticulação os quais possuem mais do que um sítio ativo em sua estrutura e, assim, podem conectar duas ou mais cadeias poliméricas, formando os chamados polímeros reticulados (Figura 4b). Agentes de reticulação são geralmente utilizados para conferir elevada rigidez para o polímero (elevados níveis de reticulante) ou para melhorar as propriedades elásticas dos materiais (níveis baixos de reticulante). Entre as propriedades e características dos polímeros reticulados, pode-se citar o fato de que eles não têm nenhuma ou baixíssima solubilidade em qualquer solvente. Além disso, o seu peso molecular a ser bastante alto, já que todas as cadeias estão ligadas entre si. E ainda, uma vez tendo sido processados, não podem ser reprocessados por ação do calor (ODIAN, 2004).

2.3. IONOGÉIS

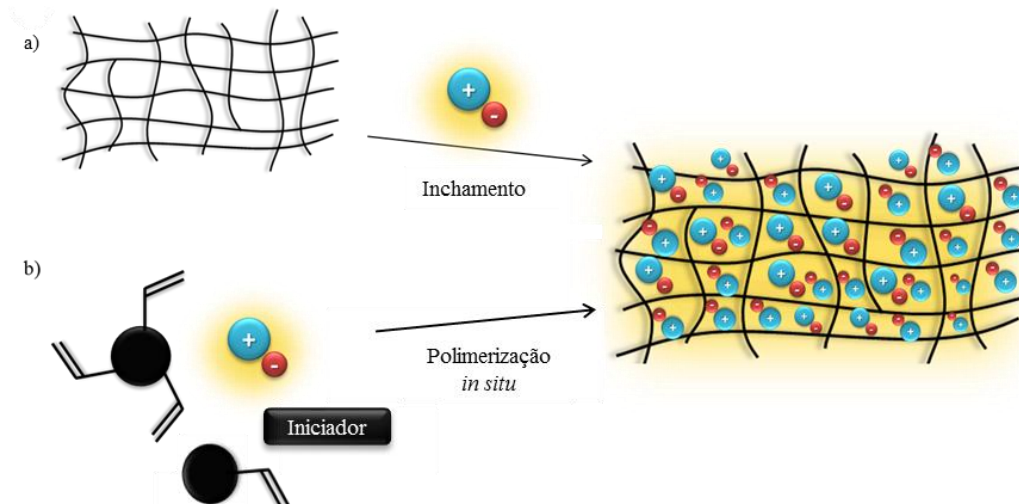
Ionogéis são uma classe de materiais formados por uma estrutura sólida e contínua e uma fase líquida composta do líquido iônico de interesse. Ionogéis surgem como uma alternativa aos hidrogéis tradicionais e aos géis orgânicos, uma vez que têm as importantes características de química verde dos LIs, como baixa pressão de vapor, por exemplo, em conjunto com elevada estabilidade térmica, condutividade iônica e capacidade de dissolver espécies orgânicas ou inorgânicas (KAVANAGH et al., 2012).

Ionogéis podem ser classificados como ionogel físico ou químico, dada por sua estrutura sólida (SANCHEZ et al., 2011). Os géis físicos são caracterizados por uma rede sólida formada por interações não covalentes, tais como interações hidrofóbicas, de Van der Waals, ligações de hidrogênio, etc. Por outro lado, em géis químicos a rede sólida é formada por ligações covalentes, como consequência da utilização de agentes de reticulação, etc.

Os ionogéis químicos podem ser obtidos com uma rede interligada sólida orgânica ou inorgânica. A rede inorgânica é tipicamente composta por matrizes de óxidos inorgânicos e os ionogéis são obtidos através de um processo sol-gel. Por outro lado, a rede orgânica é formada de polímeros reticulados e os ionogéis podem ser preparados através de duas vias diferentes, como é mostrado na Figura 5 (SANCHEZ et al., 2011). O ionogel pode ser preparado através do inchaço da rede polimérica já preparada com a fase líquida de interesse, como mostrado pela rota a na Figura 5 e como já demonstrado na literatura (IZAK et al., 2007). Além disso, o ionogel pode também ser preparado *in situ*, durante a polimerização, por meio da adição do LI

de interesse na mistura a ser polimerizada (rota b, Figura 5). Estudos mostram que géis preparados *in situ* podem suportar maior teor de fase líquida na rede polimérica, em conjunto com uma elevada condutividade e propriedades mecânicas aceitáveis (SHAPLOV, A S et al., 2014).

Figura 5. Diferentes rotas para preparar ionogéis.



Como polímeros típicos usados na preparação de ionogéis pode-se citar o poli(metacrilato de metila), poli(óxido de etileno), Nafion®, entre outros. Além disso, a utilização de polímeros à base de LI como a rede sólida para a preparação do ionogel tem sido estudada (JEREMIAS et al., 2013; SHAPLOV, A S et al., 2014). O uso de PLIs como fase sólida acentua as propriedades do LI no ionogel, já que ambas fases (sólida e líquida) possuem todas as vantagens do LI com os ganhos dados por se tratar de um sólido. Ainda, a dissolução do LI é mais provável de acontecer em matrizes de PLI do que nas demais matrizes, um aspecto importante para a preparação do ionogel.

3 SITUAÇÃO ATUAL

Os primeiros trabalhos relacionados a LIs datam os anos 1914 e 1934, estudados por Paul Walden e Graenacher & Sallmann, respectivamente. Entretanto, foi no início do século XXI que se passou a dedicar maior atenção ao estudo dos LIs, tornando-os objeto de vasto conhecimento na atualidade. Com os intensos estudos a respeito dos LIs, novos interesses e novas aplicações surgiram, como por exemplo, o desenvolvimento de polímeros e ionogéis baseados em LIs.

Os polímeros baseados em LIs, têm atraído forte atenção nos últimos anos, com interesse crescente em seu desenvolvimento. Além de áreas de pesquisa como catálise e armazenamento de CO₂, por exemplo, as suas propriedades eletroquímicas e seu grande potencial para aplicação em dispositivos eletroquímicos como baterias de lítio, células solares sensibilizadas por corante, células a combustível e sensores, têm sido investigadas e patentes tem sido requeridas (Jiaxing University, 2014; SHAPLOV A. S., MARCILLA, R., MECERREYES, D., 2015).

Estudos anteriores compararam as propriedades eletroquímicas e o potencial de aplicação em células solares sensibilizadas por corante de PLIs contendo LIs mono e dicatiónicos. Assim, PLIs baseados em LIs de mono- e bis-imidazólio foram preparados e analisados quanto ao seu potencial para a aplicação em células solares sensibilizadas por corante, bem como quanto à sua condutividade. Verificou-se condutividade na ordem de 10⁻³ S.cm⁻¹ para ambos os polímeros, entretanto, o polímero baseado no LI bis-imidazólio mostrou melhor eficácia nas células solares do que o correspondente polímero baseado no LI monocatión e, ainda, maior estabilidade a longo prazo do que o eletrólito à base de LI puro (CHEN et al., 2012).

A aplicação de um gel de PLI em baterias de lítio também foi estudada. Um eletrólito formado por bis(trifluorometanosulfonil)imida de poli(dialildimetilamônio), bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-butilpirrolidínio, e bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio foi preparado e testado em baterias de lítio. O material obtido mostrou boa estabilidade química e eletroquímica, além da condutividade satisfatória em cerca de 10⁻⁴ S.cm⁻¹. Seu teste preliminar na bateria mostrou potencial aplicação como separador de eletrólitos para baterias poliméricas de lítio metálico (GERBALDI et al., 2010).

Outro estudo analisou o uso de PLIs em dispositivos electrocrômicos. Foram preparados PLIs com o cátion 1-(2-(2-(2-(metacrililoíxi etoxi)etoxi)etil))-3-metilimidazólio para o condutor de íons em dispositivos electrocrômicos de estado sólido. As condutividades na ordem de 10^{-5} e 10^{-6} S.cm⁻¹ foram obtidos para PLIs contendo bis(trifluorometanosulfonil)imida e tetracianoborato, respectivamente. O polímero obtido foi aplicado com sucesso como condutor sólido de íons (SHAPLOV, A. S. et al., 2014).

Além disso, um sensor amperométrico à base de poli(eosina b) modificada com LI foi preparado para a detecção de óxido nítrico. Em comparação com o Nafion®, o polímero mais utilizado em sensores de óxido nítrico, o material obtido, poli(eosina b)-LI, mostrou melhor seletividade e verificou-se que o LI aumentou a estabilidade dos filmes. Portanto, o sensor apresentou resposta satisfatória quando aplicado na detecção de óxido nítrico liberado no rim de ratos (PENG et al., 2009).

Ionogéis de bis(trifluorometanosulfonil)imida de dialildimetilamônio polimerizado, bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio e bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metil-pirrolidínio tiveram suas propriedades físico-químicas estudadas. Foi demonstrado que as propriedades de transporte de íons é fortemente afetado pela quantidade de polímero no ionogel (JEREMIAS et al., 2013).

Por fim, outros trabalhos basearam-se na polimerização de mLI na presença de agentes de reticulação. Diversos mLI foram polimerizados na presença de divinilbenzeno como agente reticulante. Os materiais foram preparados por meio de polimerização UV fotoiniciada dos monômeros, e os filmes obtidos tiveram suas propriedades térmicas, mecânicas e electroquímicas estudadas. As condutividades foram testadas na sua maioria, a temperaturas elevadas (acima de 100 °C) visando estimar sua performance como membrana polimérica eletrolítica em células à combustível. Verificou-se que quanto maior o teor de agente de reticulação, menor foi a condutividade do material (LEMUS et al., 2015). Além disso, foram sintetizados polímeros reticulados e géis poliméricos com bistriflamida de 1-(4-vinilbenzil)-3-butil-imidazólio como mLI, trimetilolpropano trimetacrilato como agente de reticulação e bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-n-butil-3-metilimidazólio como fase líquida. Obteve-se condutividade na ordem de 10^{-10} S.cm⁻¹ para os polímeros reticulados e 10^{-6} para 10^{-5} S.cm⁻¹ para os géis a 20 °C. O estudo demonstrou que a formação de ionogéis de PLI é uma opção interessante para melhorar a condutividade do material, e que a utilização de polímeros reticulados é uma boa maneira para evitar vazamentos de grandes quantidades de LI (ALTAVA et al., 2015).

4 OBJETIVOS

O foco deste trabalho é a obtenção de polímeros condutores baseados em LIs. Como objetivo geral tem-se a preparação e caracterização, química e eletroquímica, de copolímeros reticulados de LIs com co-monômeros orgânicos.

Portanto, os objetivos específicos do projeto são:

1. Síntese de uma série de mLI baseados nos cátions amônio e imidazólio;
2. Caracterização química e eletroquímica dos monômeros;
3. Polimerização fotoassistida dos monômeros obtidos com os co-monômeros e agentes de reticulação orgânicos;
4. Caracterização química dos polímeros obtidos e análise das suas características eletroquímicas;
5. Obtenção de ionogéis baseados nos PLIs obtidos;
6. Estudo das propriedades eletroquímicas dos ionogéis.

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Das preocupações do mundo atual, pode-se citar a geração e manipulação de energia, bem como o desenvolvimento de uma sociedade mais sustentável, como pontos que requerem atenção. Cada vez mais, novos dispositivos e materiais para a produção, conversão e armazenamento de energia têm sido estudados e criados, e materiais condutores tornam-se um fator importante nestes estudos. Adicionalmente, é de extrema importância que a indústria caminhe na direção de uma produção mais sustentável. Em se tratando de uma indústria química, o desenvolvimento de materiais deve visar melhorias sustentáveis no que diz respeito aos materiais de partida e ao processo de transformação, garantindo que a economia não seja negativamente afetada.

Com isso em mente, a proposta deste projeto é obter materiais poliméricos condutores diferentes dos já conhecidos no mercado, mas com propriedades eletroquímicas e preços comparáveis. Além disso, preocupa-se em aplicar a esse projeto os Princípios da Química Verde, minimizando o uso de solventes voláteis, minimizando a energia gasta, entre outros. Portanto, propõe-se a polimerização de mLI na presença de co-monômeros e reticulante, bem como a preparação de ionogéis com os polímeros obtidos e um LI não polimerizável como fase líquida. Ambas, polimerização e preparação do ionogel são UV fotoassistidas com a finalidade de acelerar o processo de polimerização acarretando em menores usos de energia e em alta escala de produção.

Os mLIs baseados nos cátions imidazólio e amônio serão sintetizados e utilizados na preparação dos polímeros e ionogéis, juntamente com co-monômeros como metacrilato de hexila e metacrilato de etoxietila e o agente de reticulação trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA). Todos os materiais obtidos terão condutividade e janela de estabilidade eletroquímica testadas, com intuito de avaliar as propriedades eletroquímicas dos materiais obtidos.

Portanto, através deste trabalho, propõe-se o desenvolvimento mais sustentável de um polímero condutor que possa acrescentar à indústria, considerando os custos, rapidez de obtenção e caráter verde.

6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1. MATERIAIS

1-alil-imidazol 97% (Acros Organics), N,N-Dimetil-alilamina (Sigma Aldrich), Bromo 2-(2-etóxi)etila 98% (Alfa Aesar), 1-bromooctano (Sigma Aldrich), tetrafluoroborato de sódio 98% (Alfa Aesar) e bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio (3M) foram utilizados sem purificação adicional para preparar os LIs. Metacrilato de etoxi etila (Alfa Aesar), metacrilato de hexila (Alfa Aesar), trimetilolpropano trimetacrilato (Sigma Aldrich), foram utilizados para preparar os polímeros. Acetonitrila (VWR Chemicals), acetato de etila (VWR Chemicals) e clorofórmio (Fisher Scientific) foram utilizados como solventes.

6.2. SÍNTESE DOS MÔNOMEROS DE LÍQUIDO IÔNICO

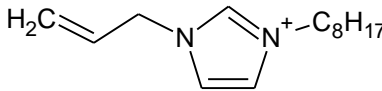
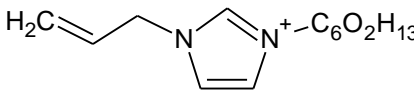
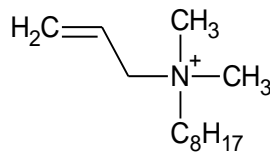
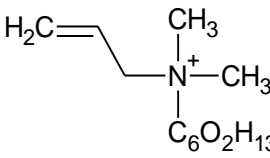
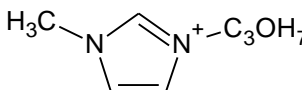
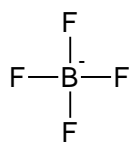
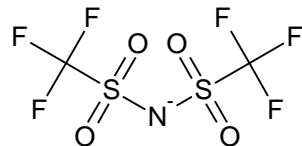
Uma série de monômeros de líquido iônico (mLI) foi sintetizada através dos seguintes procedimentos. A Tabela 1 mostra a estrutura e abreviaturas do LIs preparados neste estudo.

6.2.1. Síntese de [AOIm]Br

O LI foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: 1-bromooctano (1,2 mol equivalentes) foi lentamente adicionado a 1 mol equivalente de 1-alil-imidazol. A mistura foi agitada e em seguida aquecida a 60 °C. A reação foi realizada sem solvente, durante 30 horas. Em seguida, o produto foi purificado por meio de dissolução em uma quantidade mínima de acetonitrila seguido de decantação com acetato de etila. As fases foram separadas e o solvente foi evaporado num rota-evaporador. O produto foi seco a 60 °C sob vácuo, durante 24 horas.

Rendimento: 88%. RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 0.85 (m, 3 H), 1.26 (m, 10 H), 1.80 (m, 2 H), 4.18 (t, *J*=7.25 Hz, 2 H), 4.86 (dt, *J*=5.98, 1.34 Hz, 2 H), 5.28 (dq, *J*=17.07, 1.47 Hz, 1 H), 5.36 (dq, *J*=10.29, 1.28 Hz, 1 H), 6.06 (m, 1 H), 7.80 (m, 2 H), 9.25 (t, *J*=1.51 Hz, 1 H). RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 13.92, 22.03, 25.45, 28.27, 28.44, 29.28, 31.12, 48.89, 50.84, 120.06, 122.53, 122.58, 131.78, 136.05. *m/z*: 221.2016 (100%) = C₁₄H₂₅N₂⁺

Tabela 1. Estruturas e abreviações dos cátions e ânions utilizados neste trabalho

Abreviações	Estrutura	Nome
[AOIm] ⁺		Alil octil imidazólio
[A(C ₆ O ₂)Im] ⁺		Alil (etoxietoxi)etil imidazólio
[N1,1,Alil,8] ⁺		N-alil-N,N-dimetil-N-Octil amônio
[N1,1,Alil, (C ₆ O ₂)] ⁺		N-alil-N,N-dimetil-N-(etoxietoxi)etil amônio
[M(C ₃ O)Im] ⁺		Metil etoxi metil imidazólio
[Br] ⁻	Br ⁻	Brometo
[BF ₄] ⁻		Tetrafluoroborato
[NTf ₂] ⁻		Bis(trifluorometanosulfonil)imida

6.2.2. Síntese de [A(C₆O₂)Im]Br

Brometo de 2-(2-etoxietoxi)-etila (1,2 mol equivalentes) foi adicionado lentamente sob temperatura ambiente à alil imidazol (1 mol equivalente) e, em seguida, a mistura foi

agitada e aquecida a 60 ° C, e deixou-se reagir sem solvente durante 48 horas. O produto bruto foi dissolvido em uma quantidade mínima de acetonitrila e, em seguida, decantou-se com acetato de etila. As fases foram separadas e o solvente foi evaporado num rota-evaporador. O produto foi, então, seco sob vácuo a 60°C durante 24 horas.

Rendimento: 70% RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃-*d*) δ ppm 1.18 (t, *J*=7.06 Hz, 3 H), 3.50 (q, *J*=6.97 Hz, 2 H), 3.55 (m, 2 H), 3.65 (m, 2 H), 3.90 (m, 2 H), 4.64 (m, 2 H), 4.98 (d, *J*=6.40 Hz, 2 H), 5.45 (m, 1 H), 5.50 (m, 1 H), 6.03 (dd, *J*=17.05, 10.08 Hz, 1 H), 7.31 (m, 1 H), 7.70 (t, *J*=1.70 Hz, 1 H), 10.39 (s, 1 H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃-*d*) δ ppm 15.14, 49.73, 52.08, 66.51, 68.87, 69.37, 70.37, 120.92, 122.70, 123.58, 129.62, 137.18. *m/z*: 225.1602 (100%) = C₁₂H₂₁N₂O₂⁺

6.2.3. Síntese de [N1,1,Alil,8]Br

N, N-dimetil-alilamina (1 mol equivalente) foi misturado com acetato de etila. 1-bromooctano (1,2 mol equivalentes) foi lentamente adicionado à solução em agitação e a reação foi realizada a 50°C durante 72 horas. Em seguida, evaporou-se o solvente e o produto bruto foi dissolvido numa quantidade mínima de acetonitrila e decantado com acetato de etila. As fases foram separadas e o solvente foi evaporado num rota-evaporador e o produto foi seco a 60°C sob vácuo, durante 24 horas. Rendimento: 72%. RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 0.87 (m, 3 H), 1.28 (d, *J*=4.33 Hz, 10 H), 1.68 (m, 2 H), 2.98 (s, 6 H), 3.22 (d, *J*=17.14 Hz, 2 H), 3.95 (d, *J*=7.35 Hz, 2 H), 5.62 (m, 2 H), 6.05 (m, 1 H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃-*d*) δ ppm 13.94, 21.59, 22.03, 28.41, 31.13, 126.01, 127.32. *m/z*: 198.2217 (100%) = C₁₃H₂₈N₁⁺

6.2.4. Síntese de [N1,1,Alil,(C₆O₂)]Br

N, N-Dimetil alilamina (1 mol equivalente) foi misturado com acetato de etila. Brometo de 2-(2-etoxietoxi)etila (1,2 mol equivalentes) foi adicionado lentamente sob temperatura ambiente à mistura. Após completa adição, a temperatura foi aumentada a 50 °C e a reação prosseguiu a 50 °C durante 72 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e o produto bruto foi dissolvido numa quantidade mínima de acetonitrila e decantou-se com acetato de etila. As fases foram separadas e o solvente foi evaporado utilizando rota-evaporador. O produto foi seco a 60 °C sob vácuo, durante 24 horas. Rendimento: 77% RMN

^1H (300 MHz, CDCl_3-d) δ ppm 1.17 (t, $J=6.97$ Hz, 3 H), 3.40 (s, 6 H), 3.49 (q, $J=6.97$ Hz, 2 H), 3.55 (m, 2 H), 3.67 (m, 2 H), 3.91 (m, 2 H), 3.99 (d, $J=4.33$ Hz, 2 H), 4.40 (d, $J=7.16$ Hz, 2 H), 5.74 (m, 1 H), 5.86 (s, 1 H), 6.02 (m, 1 H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3-d) δ ppm 15.14, 51.13, 62.78, 64.97, 66.54, 69.31, 70.51, 124.53, 130.17. m/z: 202.1803 (100%) = $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_1\text{O}_2^+$

6.2.5. Síntese de $[\text{AOIm}]\text{BF}_4$, $[\text{A}(\text{C}_6\text{O}_2)\text{Im}]\text{BF}_4$, $[\text{N1,1,Alil,8}]\text{BF}_4$, $[\text{N1,1,Alil,}(\text{C}_6\text{O}_2)]\text{BF}_4$, $[\text{N1,1,Alil,8}]\text{NTf}_2$, $[\text{AOIm}]\text{NTf}_2$ e $[\text{A}(\text{C}_6\text{O}_2)\text{Im}]\text{NTf}_2$

Os LIs baseados nos ânions BF_4^- e NTf_2^- foram preparados por metátese do ânion Br^- dos LIs obtidos pelos procedimentos 6.2.1 – 6.2.4. Um pequeno excesso do sal de interesse (NaBF_4 ou LiNTf_2) foi dissolvido em 10 mL de água e misturados com o LI desejado. A reação de metátese foi realizada à temperatura ambiente durante 12 horas. Em seguida, o produto foi extraído com clorofórmio (3x10 mL) e as fases orgânicas foram combinadas e lavadas várias vezes com água para remover qualquer eventual LI com o ânion Br^- que não reagiu. A água residual na fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. O solvente das fases orgânicas combinadas foi evaporado com rota-evaporador e o produto foi seco a 60 °C sob vácuo, durante 24 horas.

$[\text{AOIm}]\text{BF}_4$ - Rendimento: 81%. RMN ^{19}F (376.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -148.39. Tempo de retenção em CI: 8.24 min

$[\text{A}(\text{C}_6\text{O}_2)\text{Im}]\text{BF}_4$ - Rendimento: 65%. RMN ^{19}F (376.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -148.41. Tempo de retenção em CI: 8.1 min

$[\text{N1,1,Alil,8}]\text{BF}_4$ - Rendimento: 84%. RMN ^{19}F (376.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -148.38. Tempo de retenção em CI: 8.31 min

$[\text{N1,1,Alil,}(\text{C}_6\text{O}_2)]\text{BF}_4$ - Rendimento: 59%. RMN ^{19}F (376.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -148.40. Tempo de retenção em CI: 8.21 min

$[\text{N1,1,Alil,8}]\text{NTf}_2$ - Rendimento: 85%. RMN ^{19}F (376.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -78.9. Tempo de retenção em CI: 33.99 min

$[\text{AOIm}]\text{NTf}_2$ - Rendimento: 88%. RMN ^{19}F (376,5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -78,9. Tempo de retenção em CI: 37,93 min

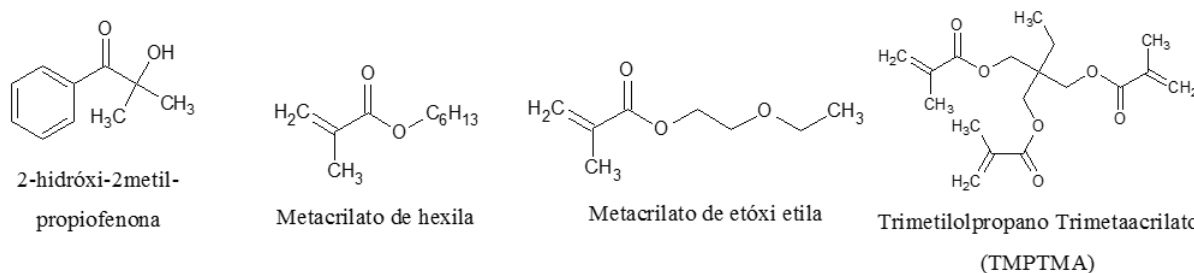
$[\text{A}(\text{C}_6\text{O}_2)\text{Im}]\text{NTf}_2$ - Rendimento: 73% RMN ^{19}F (376.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -78.6. Tempo de retenção em CI: 35.23 min

6.3. SÍNTESE DOS POLI-LÍQUIDOS IÔNICOS

Os copolímeros reticulados de LIs foram obtidos por meio de fotopolimerização UV. 2-hidróxi-2-metil-propiofenona foi utilizado como fotoiniciador com uma quantidade fixa de 3% em massa em todas as composições.

Uma série de co-monômeros orgânicos e agentes de reticulação foram usados na polimerização juntamente com os mLI, e suas estruturas, bem como a estrutura do iniciador são mostrados na Figura 6. As composições poliméricas são apresentadas nas Tabelas 3 e 4 para as séries de metacrilato de hexila e metacrilato de etóxi etila, respectivamente (todos os valores em % molar). Um esquema é dado para uma melhor compreensão dos nomes das amostras no Apêndice 1.

Figura 6. Estrutura dos iniciadores, co-monômeros e agentes de reticulação utilizados na preparação do polímero.



Os polímeros foram sintetizados em duas lâmpadas UV diferentes, a lâmpada UV Sentik (36W) e a lâmpada UV UVP (6W), resultando em filmes com aparências diferentes.

Num procedimento padrão, a quantidade necessária de monômero de LI, co-monômero orgânico e agente reticulante foram misturados durante 10 min, mais 5 minutos após a adição do iniciador. Quando foi usada a lâmpada UV UVP, a mistura foi adicionada a uma placa de teflon e coberta com um disco de quartzo. Em seguida, a mistura foi colocada sob a lâmpada UV e foi exposta durante 7 horas. Quando foi usada a lâmpada de UV Sentik a mistura foi adicionada à placa de Teflon sem cobertura e colocada sob a lâmpada UV com o tempo de exposição de 2 horas.

Tabela 2. Composição dos copolímeros da série de metacrilato de hexila

Nome da Amostra	[AOIm]NTf ₂	[A(C ₆ O ₂)Im]NTf ₂	Metacrilato de Hexila	TMPTMA
ImC ₈ .He.30.5	30	-	65	5
Im(C ₆ O ₂)He.30.5	-	30	65	5

Tabela 3. Composição dos copolímeros de metacrilato de etóxi etila

Nome da Amostra	[AOIm]NTf ₂	[A(C ₆ O ₂)Im]NTf ₂	Metacrilato de Etóxi Etila	TMPTMA
ImC ₈ .Ee.70.5	70	-	25	5
ImC ₈ .Ee.50.5	50	-	45	5
ImC ₈ .Ee.30.5	30	-	65	5
Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	-	70	25	5
Im(C ₆ O ₂)Ee.50.5	-	50	45	5
Im(C ₆ O ₂)Ee.30.5	-	30	65	5
ImC ₈ .Ee.70.10	70	-	20	10
ImC ₈ .Ee.50.10	50	-	40	10
ImC ₈ .Ee.30.10	30	-	60	10
Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	-	70	20	10
Im(C ₆ O ₂)Ee.50.10	-	50	40	10
Im(C ₆ O ₂)Ee.30.10	-	30	60	10

6.4. SÍNTESE DOS IONOGÉIS

Os ionogéis foram preparados *in situ* durante a polimerização dos polímeros reticulados. Num procedimento típico, o mLI e o LI (fase líquida) foram misturados por 10 minutos, mais 10 minutos após a adição do co-monômero orgânico e do agente de reticulação. Em seguida, adicionou-se o iniciador e a mistura foi agitada durante mais 5 minutos. Após este tempo, a solução foi adicionada à placa de Teflon e colocada sob a lâmpada UV Sentik durante 2 horas. Duas razões de massa diferentes foram utilizadas para a preparação de gel, 70:30 e 50:50 (polímero: LI). As composições de gel são mostradas na Tabela 4. Um esquema é dado para uma melhor compreensão dos nomes dos géis no Apêndice 1.

Os polímeros utilizados nas preparações dos géis foram as composições da série metacrilato de etóxi etila com 70% de monômero de LI. $[M(C_3O)Im]NTf_2$ foi o LI utilizado como fase líquida na preparação do ionogel.

Tabela 4. Composição dos ionogéis: razão polímero:LI e polímero utilizado

Ionogel	Polímero : LI (%massa)	Polímero utilizado
70:30.ImC ₈ Ee.70.5	70:30	ImC ₈ Ee.70.5
50:50.ImC ₈ Ee.70.5	50:50	ImC ₈ Ee.70.5
50:50.ImC ₈ Ee.70.10	50:50	ImC ₈ Ee.70.10
70:30.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	70:30	Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	50:50	Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	50:50	Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10

6.5. CARACTERIZAÇÃO

6.5.1. Caracterização Geral

Os espectros de RMN ¹H, RMN ¹³C e RMN ¹⁹F dos LIs foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX 300. Os desvios químicos são apresentados com referência aos solventes deuterados utilizados, dimetilsulfóxido deuterado (δ_H 2,50 e δ_C 39,51), e clorofórmio deuterado (δ_H 7,27 e δ_C 77,00).

Cromatografia iônica (CI) foi utilizada no modo de detecção aniônica para avaliar a extensão da reação de metátese. As medições foram realizadas num equipamento de Dionex ICS-3000 equipado com uma coluna analítica AS20 Dionex (2x 250 mm) e uma coluna de guarda 20 Dionex CG (2x 50 mm). Os tempos de retenção foram comparados com estudos anteriores do grupo (TAYLOR, A., 2010).

Espectrometria de Massa (EM) dos LIs foi realizada num Bruker MicroTOF com um modo de ionização positivo. As amostras foram preparadas em metanol de grau analítico.

As análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos, PLIs e ionogéis foram realizadas com o acessório de reflectância total atenuada (ATR), num espectrofotômetro Bruker tensor 27.

6.5.3. Caracterização Eletroquímica

A condutividade dos mLI, PLIs e ionogéis obtidos foi avaliada através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada (EIE A.C.) realizada em um potenciostato CH760 (CH Instruments) com uma faixa de frequências de 1Hz a 10^6 Hz.

Sabe-se que durante um ensaio de impedância o circuito pode ser descrito pela equação 1,

$$E = I \times Z \quad (1)$$

onde E é o potencial aplicado, I é corrente e Z a impedância. Nota-se que a equação 1 é uma análoga da Lei de Ohm, sendo a impedância semelhante à resistência, ou seja, mede a habilidade do circuito em resistir ao fluxo de corrente, entretanto não é limitada pelos princípios de um resistor ideal.

Os dados de impedância são geralmente apresentados através do diagrama de Nyquist, e pela leitura da resistência no eixo de impedância real do diagrama de Nyquist é possível obter a condutividade do eletrólito. É assumido que os eletrodos possuem superfícies lisas e, portanto, a transferência de carga do eletrodo para o eletrólito pode ser desconsiderada. Sendo assim assume-se que a resposta elétrica apresentada pelo circuito é devida somente às propriedades do eletrólito (BARD; F., 1944).

Os dados obtidos no diagrama de Nyquist foram processados com o auxílio do software ZView 2.

A EIE AC nos mLI foi realizada em uma célula de formato U, com eletrodo de trabalho e contra eletrodo de prata. A célula foi caracterizada por uma solução padrão de KCl, de condutividade conhecida, fornecendo, então, a constante da célula, K. A condutividade dos mLI foi calculada pela equação 2.

$$\sigma = \frac{K}{R} \quad (2)$$

onde, σ é a condutividade, K é a constante da célula e R é a resistência lida no diagrama de Nyquist.

Já a EIE AC nos PLIs e ionogéis foi realizada em uma célula de dois eletrodos de platina, desenvolvida conforme descrito na seção 6.5.3.2. A condutividade destes materiais foi calculada pela equação 3.

$$\sigma = \frac{l}{A \times R} \quad (3)$$

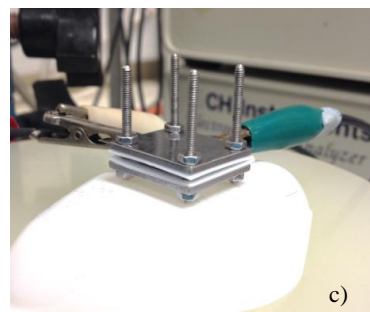
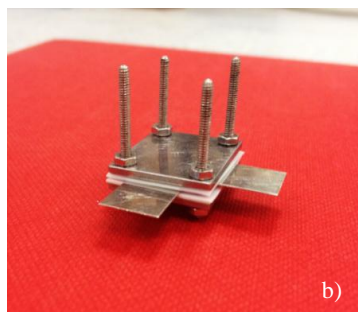
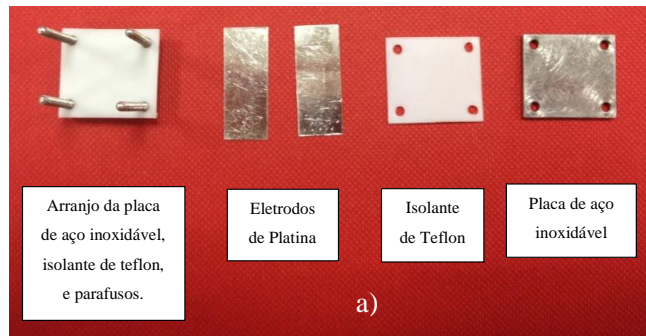
onde σ é a condutividade, l é a espessura do filme, A é a área de contato entre eletrodos e eletrólitos e R é a resistência lida no diagrama de Nyquist.

A janela de estabilidade eletroquímica (JEE) dos mLI foi estudada por voltametria cíclica com o potenciostato CH910 (CH Instruments). As análises foram realizadas num sistema de três eletrodos utilizando um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina como contra-eletrodo e um fio de prata como eletrodo de referência. O experimento foi realizado sob temperatura ambiente à $0,1V.s^{-1}$. Já a JEE dos PLIs e ionogéis foi estudada por voltametria cíclica com o potenciostato CH760 (CH Instruments) com a célula de dois eletrodos de platina (eletrodo de trabalho e contra-eletrodo), descrita a seguir, sob temperatura ambiente e à $0,1V.s^{-1}$.

6.5.3.1. Célula de dois eletrodos de platina

As propriedades elétricas dos PLIs e dos ionogéis foram estudadas em uma célula de dois eletrodos de platina desenvolvida e caracterizada pelos grupos de pesquisa Walsh e License da The University of Nottingham (Figura 7). Como pode ser observado na Figura 7a, a célula é composta por 2 placas de aço inoxidável, que funcionam como suportes para a célula, 4 parafusos de aço inoxidável, 2 placas de teflon que funcionam como isolantes e 2 eletrodos de platina. As amostras são posicionadas entre os eletrodos de platina, como a Figura 7b. As análises de impedância e voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato CH 760 (CH Instruments) com uma faixa de frequência de 1 Hz a 10^6 Hz. A célula foi testada com Nafion 117 ativado, uma vez que este polímero tem condutividade conhecida.

Figura 7. Célula de dois eletrodos de platina: a) componentes da célula; b) célula montada; c) célula em operação



7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 MONÔMEROS DE LÍQUIDO IÔNICO

7.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada.

As condutividades dos mLI foram calculadas conforme descrito na seção 6.5.3. e são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Condutividades dos mLI obtidas por EIE AC.

mLI	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	mLI	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
[AOIm]Br	0,0536	[N1,1,Alil,8]Br	0,0319
[AOIm]BF ₄	0,714	[N1,1,Alil,8]BF ₄	0,293
[AOIm]NTf ₂	1,18	[N1,1,Alil,8]NTf ₂	0,567
[A(C ₆ O ₂)Im]Br	0,188	[N1,1,Alil,(C ₆ O ₂)]Br	0,0319
[A(C ₆ O ₂)Im]BF ₄	1,52	[N1,1,Alil,(C ₆ O ₂)]BF ₄	0,254
[A(C ₆ O ₂)Im]NTf ₂	2,17		

A partir da Tabela 5, é possível observar que todos os mLI contendo o cátion imidazólio exibiram condutividades maiores que os mLI equivalentes, mas com o cátion amônio, como já esperado conforme a literatura (GALIŃSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STEPŃIAK, I., 2006; MONTANINO et al., 2011). Além disso, pouca diferença em condutividade foi observada entre o uso da cadeia octílica ou cadeia éter como alquilantes nos mLI contendo o cátion amônio. Já os mLI contendo o cátion imidazólio com cadeias éter demonstraram maior condutividade do que os mLI com a cadeia octílica. Supõe-se que o par de elétrons livre nos átomos de oxigênio da cadeia éter contribui para o transporte de carga elétrica, logo estas cadeias são consideradas benéficas para um aumento na condutividade (LEE et al., 2010). Acredita-se que a alta viscosidade dos mLI contendo o cátion amônio tenha afetado fortemente a condutividade, fazendo com que o papel da cadeia alquílica tenha sido minimizado na condutividade dos LIs baseados no cátion amônio.

Ainda, a metátese do ânion Br⁻ para os ânions BF₄⁻ e NTf₂⁻ resultou em maior condutividade para ambos os casos e pode-se atribuir este aumento à diminuição da

viscosidade aparente dos mLI contendo BF_4^- e NTf_2^- . A viscosidade é descrita como um fator chave na condutividade de eletrólitos (BONHÔTE et al., 1996). Outro fator que altera a condutividade é o tamanho do ânion e do cátion (VILA, J., VARELA, L. M. e CABEZA, O., 2007). Descreve-se que quanto menor o ânion, maior a condutividade, logo, imaginar-se-ia que os mLI com o ânion Br^- exibiriam a maior condutividade porque seu LI teria a maior densidade de carga elétrica. No entanto, este mesmo LI também exhibe a maior viscosidade aparente, o que influencia a condutividade mais fortemente do que o tamanho dos ânions.

Diferentes valores de condutividade de LIs contendo os ânions BF_4^- e NTf_2^- foram relatados (YEON et al., 2005; YE, Y. e ELABD, Y. A., 2011) e a maioria dos estudos mostram que BF_4^- implica maior condutividade do que NTf_2^- quando a cadeia ligada ao anel imidazólio é uma cadeia curta como uma cadeia etílica, por exemplo. No entanto, quando o número de átomos de carbono na cadeia alquílica aumenta, por exemplo, numa cadeia butílica, LIs com o ânion NTf_2^- exibem maior condutividade do que os respectivos LIs com BF_4^- e o mesmo comportamento foi encontrado por todos os mLI do presente trabalho. Propõe-se que quanto menor o cátion maior a influência da densidade de carga elétrica para condutividade e, portanto, o tamanho menor do ânion BF_4^- é benéfico para a condutividade. Entretanto, para cátions maiores, uma cadeia alquílica longa pode restringir a mobilidade iônica, logo ânions maiores, como o NTf_2^- promovem um aumento na mobilidade e, conseqüentemente, na condutividade (VILA et al., 2007).

7.1.2. Voltametria Cíclica – Janela de Estabilidade Eletroquímica

Os voltamogramas dos mLI são apresentados no Apêndice 2 e os limites catódicos (LC) e anódicos (LA), bem como a janela de estabilidade eletroquímica (JEE) são mostrados na Tabela 6.

A Tabela 6 mostra que a JEE dos mLI sintetizados estão na faixa de 2,0 - 4,0 V, embora valores maiores foram encontrados para soluções de LIs com o cátion imidazólio e morfolíneo em acetonitrila (YEON et al., 2005). É possível perceber que a natureza do grupo alquila (cadeia octílica ou éter) não trouxe mudança significativa nos limites catódicos e anódicos e na JEE mesmo que, alguns estudos apontam que a incorporação de cadeias éter no cátion pode reduzir a estabilidade eletroquímica (DONATO et al., 2007; TANG, S., BAKER, G. A. e ZHAO, H., 2012).

Tabela 6. Limites catódico e anódico e JEE para os mLI.

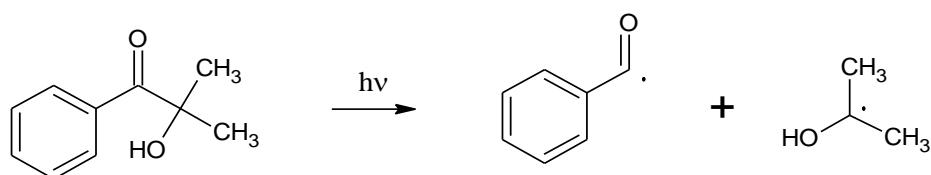
mLI	E_{LC} vs. Ag/Ag⁺ (V)	E_{LA} vs. Ag/Ag⁺ (V)	JEE (V)
[N1,1,Alil,8]Br	-1,0	1,0	2,0
[N1,1,Alil,8]BF ₄	-1,8	1,0	2,8
[N1,1,Alil,8]NTf ₂	-1,3	1,4	2,7
[N1,1,Alil,(C ₆ O ₂)]Br	-1,1	1,1	2,2
[N1,1,Alil,(C ₆ O ₂)]BF ₄	-1,5	1,2	2,7
[AOIm]Br	-1,4	1,1	2,5
[AOIm]BF ₄	-1,6	1,0	2,6
[AOIm]NTf ₂	-2,0	1,8	3,8
[A(C ₆ O ₂)Im]Br	-1,3	1,1	2,4
[A(C ₆ O ₂)Im]BF ₄	-1,6	1,0	2,6
[A(C ₆ O ₂)Im]NTf ₂	-2,0	2,0	4,0

Além disso, os limites anódicos obtidos estão de acordo com estudos já publicados na literatura (DONATO et al., 2007; MONTANINO et al., 2011). Ainda, de acordo com a Tabela 6, não se observou nenhuma mudança significativa no limite anódico comparando o mesmo ânion com diferentes contra-íons. Entretanto, pode-se observar que houve mudança no limite catódico quando comparado o mesmo cátion, mas com diferentes ânions. É mostrado na Tabela 6 que o limite catódico diminuiu mudando-se do ânion Br⁻ para o BF₄⁻ e finalmente para o NTf₂⁻. Logo, é possível inferir que o ânion afetou o limite catódico, demonstrando que cátions interagem de maneira diferente com contra-íons distintos. Assume-se que quando potenciais negativos são aplicados, as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo são apenas os cátions, como descrito na literatura (GALIŃSKI et al., 2006; MONTANINO et al., 2011; FANG et al., 2014). Sabe-se também que há a possibilidade de interação entre os hidrogênios da cadeia alquílica com certos ânions, como BF₄⁻ e NTf₂⁻, por exemplo. Logo, ao utilizar grupos com cadeias longas, as interações de hidrogênio mantêm o contra-íon mais afastado do sítio adsorvido do cátion no eletrodo, possibilitando a aplicação de potenciais mais baixos até que ocorra a reação de redução (DONATO et al., 2007). Por outro lado, propõe-se que o ânion Br⁻ não interage da mesma maneira que BF₄⁻ e NTf₂⁻, estando, possivelmente, mais próximo do sítio adsorvido do cátion, e conseqüentemente, o limite catódico é mais elevado para os LIs contendo Br⁻ como contra-íon.

7.2. POLÍMEROS DE LÍQUIDO IÔNICO

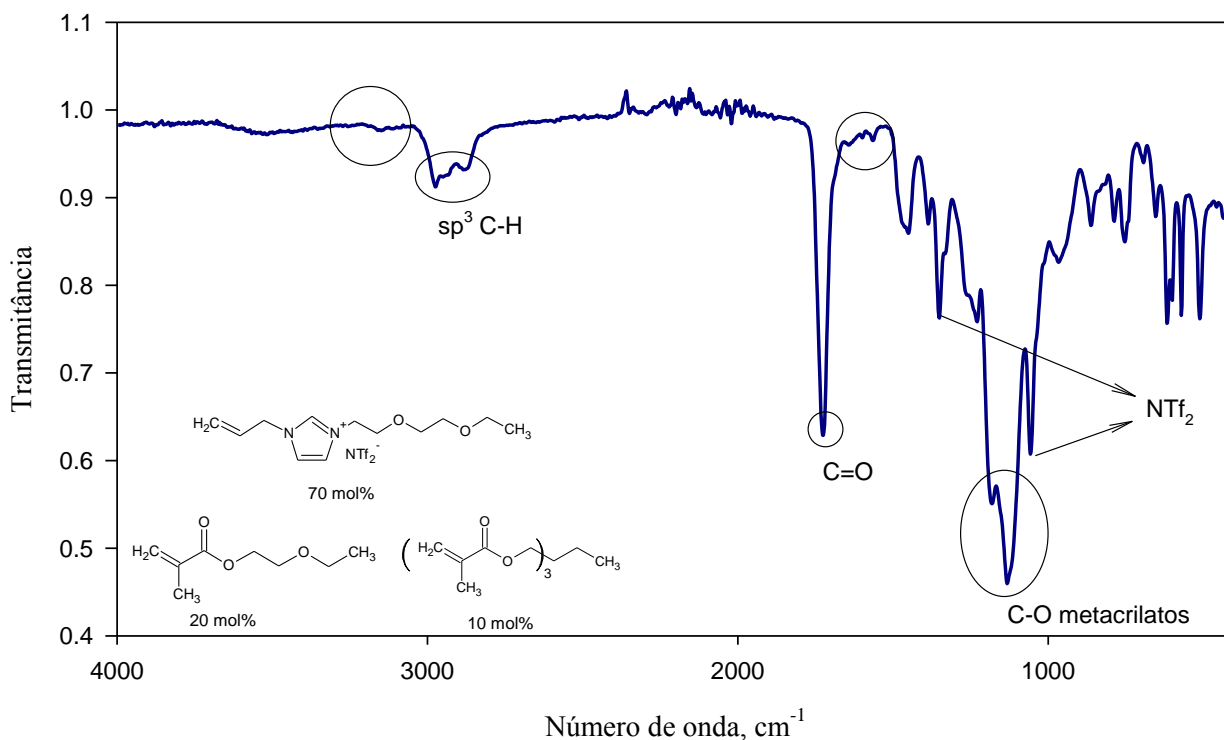
Os polímeros foram sintetizados por polimerização UV fotoinduzida. A polimerização inicia-se com a formação de radicais pela quebra homolítica fotoinduzida de uma ligação do iniciador. Sabe-se que a formação dos radicais segue o esquema mostrado na Figura 8 (GERBALDI et al., 2010).

Figura 8. Formação fotoinduzida de radicais no iniciador 2-hidróxi-2-metilpropiofenona



A polimerização foi confirmada pela análise de infravermelho dos PLIs obtidos (APPETECCHI et al., 2010). Os espectro do PLI Im(C₆O₂)Ee.70.10 é apresentado na Figura 9. Os demais espectros são mostrados no Apêndice 3.

Figura 9. Espectro de Infravermelho para polímero Im(C₆O₂)Ee.70.10

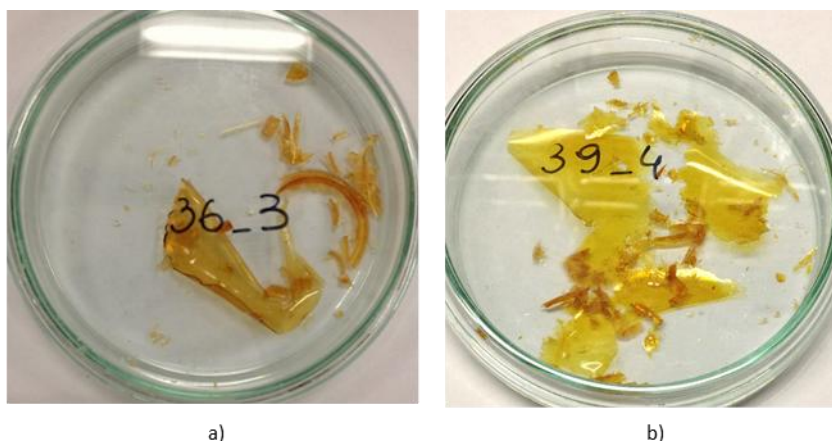


Com respeito à Figura 9, é possível observar uma leve banda acima de 3000 cm⁻¹, que pode estar relacionada com qualquer teor de umidade da amostra no momento da análise. As bandas em torno de 2800 - 3000 cm⁻¹ são relacionadas ao estiramento da ligação C-H do

carbono sp^3 e ausência de bandas ou bandas muito pequenas em torno de $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, que seriam em relação ao estiramento da ligação C-H do carbono sp^2 , podem indicar o sucesso na polimerização. Além disso, a presença de uma banda forte em torno de 1730 cm^{-1} relacionada ao estiramento C=O mostra a presença de acrilatos na amostra, e as bandas fortes por volta de 1100 e 1200 cm^{-1} relacionadas à vibrações de alongamento CO pode também ser uma indicação da presença de acrilatos (PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M. e KRIZ, G. S., 2001). Além disso, as bandas em $\sim 1057 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1352 \text{ cm}^{-1}$ equivalem às frequências de alongamento já apresentados na literatura para o ânion NTf_2^- (MARCILLA et al., 2004), sendo um indicativo da presença do mLI no copolímero.

A análise FTIR sugere que as composições descritas na parte experimental deram origem à polímeros, o que também pode ser evidenciado na Figura 10, que mostra fotos de uma amostra de cada uma das séries são apresentadas.

Figura 10. Fotos dos materiais obtidos: a) Série do metacrilato de hexila e b) Série do metacrilato de etóxi etila



Pode-se observar que nos polímeros de ambas as séries foi possível retirar grandes pedaços de material das placas, indicando a capacidade de formar de filme de tais composições. Acredita-se que tal comportamento é influenciado pelos monômeros metacrilato de hexila e metacrilato de etóxi etila. Apesar da fragilidade típica de metacrilatos, foi demonstrado que quanto maior a cadeia ligada ao grupo metacrilato, menor a fragilidade (WANG et al., 2012). Logo, devido à menor fragilidade, a retirada do material da placa de quartzo torna-se mais fácil.

7.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada

Os filmes obtidos tiveram sua condutividade estudada por EIE AC, utilizando a célula de dois eletrodos de platina e os dados foram processados com o auxílio do software ZView 2. Usando a equação 3, da seção 6.5.3, os valores de condutividade foram calculados e eles são exibidos na Tabela 7.

Tabela 7. Condutividade dos filmes obtidos

Amostra	Condutividade (S.cm ⁻¹)	Amostra	Condutividade (S.cm ⁻¹)
ImC ₈ Ee.30.5	1,56E-07	Im(C ₆ O ₂)Ee.30.5	6,87E-07
ImC ₈ Ee.50.5	1,54E-05	Im(C ₆ O ₂)Ee.50.5	6,51E-05
ImC ₈ Ee.70.5	8,75E-05	Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	1,25E-03
ImC ₈ Ee.30.10	4,26E-07	Im(C ₆ O ₂)Ee.30.10	7,25E-05
ImC ₈ Ee.50.10	1,85E-05	Im(C ₆ O ₂)Ee.50.10	2,02E-05
ImC ₈ Ee.70.10	1,06E-05	Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	1,10E-04
ImC ₈ He.30.5	4,61E-08	Im(C ₆ O ₂)He.30.5	2,25E-04

Como pode ser observado na Tabela 10, os resultados obtidos demonstram que, dadas as mesmas condições, PLIs tendem a seguir o mesmo comportamento mostrado pelos mLI, portanto, quanto maior a condutividade do mLI, maior a condutividade do polímero. Com isto em mente, observa-se que PLIs sintetizados com mLI contendo a cadeia éter apresentaram maior condutividade em comparação com os LIs que contêm a cadeia de hidrocarbonetos. Mais uma vez, isto pode ser explicado pelo par de elétrons livres nos átomos de oxigênio que contribuem para o transporte de carga, como já conhecido da literatura (LEE et al., 2010). Além disso, o mesmo efeito da presença de oxigênio é evidente quando se comparam as amostras ImC₈Ee.30.5, da série de metacrilato de etóxi etila, com ImC₈He.30.5, da série de metacrilato de hexila. É possível notar que a mudança do monômero etóxi etila ao monômero hexila causou uma diminuição na condutividade por uma ordem de magnitude.

A partir dos dados na Tabela 10, também é possível perceber o papel importante do LI na condutividade das amostras. Ao aumentar a porcentagem de LI na composição do polímero, a condutividade aumentou em duas ordens de grandeza, comparando-se composições com 30 e 50 mol% de LI e 5 mol% de agente de reticulação. Além disso, a diferença na condutividade foi ainda mais evidente quando se verifica as amostras com 70mol% de LI, que exibiram condutividades na ordem de 10⁻⁴ e 10⁻³S.cm⁻¹ para

Im(C₆O₂)Ee.70.10 e Im(C₆O₂)Ee.70.5, respectivamente. Tais valores são da mesma ordem de grandeza que os obtidos para os LIs mostrando que é possível ter as vantagens de um material polimérico sólido, sem perder as propriedades eletroquímicas dos LIs puros.

O efeito do agente de reticulação não foi completamente claro, como descrito na literatura (LEMUS J., EGUIZÁBAL, A. e PINA, M. P., 2015). Descreve-se que quanto maior o teor de agente de reticulação, menor a condutividade devido à um aumento da rigidez como um todo no polímero causado pelo agente de reticulação. Apesar de ter sido muito claro para amostras como Im(C₆O₂)Ee.50.5 e Im(C₆O₂)Ee.50.10, Im(C₆O₂)Ee.70.5 e Im(C₆O₂)Ee.70.10 e ImC₈Ee.70.5 e ImC₈Ee.70.10, a tendência não foi seguida nos demais casos.

É importante ressaltar o valor da condutividade obtido para as amostras Im(C₆O₂)Ee.30.10 e Im(C₆O₂)Ee.30.5. A condutividade apresentada por estas amostras é muito maior do que o esperado devido à baixa concentração de LI. Tal comportamento deve ser alvo de maior estudo, entretanto uma possível explicação é proposta: dado um evento em que nem todos os sítios ativos de TMPTMA são polimerizados ou a reação termina bastante cedo em um ou mais sítios ativos da molécula, TMPTMA pode atuar semelhante à um plastificante. Sendo assim, ele promoveria um maior afastamento na rede polimérica e possivelmente, de uma certa maneira, tal arranjo tenha facilitado o transporte de carga, aumentando a condutividade. No entanto, como mencionado primeiramente, uma investigação mais aprofundada se faz necessária.

Considerando a literatura, foi proposto que quanto maior for a cadeia ligada ao cátion, maior é a condutividade do polímero (SHAPLOV, A. S., MARCILLA, R. e MECERREYES, D., 2015, 2015). Condutividades na ordem de 10⁻⁷ S.cm⁻¹ foram encontradas para bis(trifluorometanosulfonyl)imida de poli(1-H-3-vinilimidazólio) (LEMUS et al., 2015), e na ordem de 10⁻⁴S.cm⁻¹ para bis(trifluorometanosulfonyl)imida de poli(1-etil-3-vinilimidazólio) (MARCILLA et al., 2006) à temperatura ambiente. Sendo assim, com relação ao estudo de Marcilla et al 2006, as condutividades obtidas no presente trabalho na ordem de 10⁻⁷ - 10⁻⁵S.cm⁻¹ poderiam ser consideradas insatisfatórias, já que todos os LIs utilizados neste estudo têm uma longa cadeia ligado ao cátion e de acordo com Shaplov, isto seria favorável à condutividade. No entanto, é importante ressaltar que os materiais obtidos neste trabalho são copolímeros reticulados e, portanto, uma comparação direta com homopolímeros de LI é inadequada. Ao mesmo tempo, as composições com um elevado teor de LI tais como Im(C₆O₂)Ee.70.5 e Im(C₆O₂)Ee.70.10 apresentam condutividades iguais ou superiores do que o homopolímero mencionado acima. Portanto, os materiais poliméricos obtidos neste trabalho têm valores de condutividade sensatas e satisfatórias.

7.2.2. Voltametria Cíclica – Janela de Estabilidade Eletroquímica

A JEE dos materiais obtidos foi estudada através de voltametria cíclica, utilizando a célula de dois eletrodos de platina. Os voltamogramas são exibidos no Apêndice 4 e os valores da JEE são mostrados na Tabela 8.

Como é possível observar no Apêndice 4, algumas amostras mostraram muito fracamente ou não mostraram resposta elétrica no intervalo de potencial aplicado (ver voltamogramas de ImC₈Ee.30.5, ImC₈Ee.30.10, Im(C₆O₂)Ee.30.5 e ImC₈He.30.5). Esses padrões de voltamograma são um indicativo de alta resistência do eletrólito (VARELA, H., 2003).

Tabela 8. Limites anódicos e catódicos e janela de estabilidade eletroquímica dos filmes obtidos

Polímero	E_{LC} vs. Ag/Ag⁺ (V)	E_{LA} vs. Ag/Ag⁺ (V)	JEE (V)
ImC ₈ Ee.50.5	-1,9	2,3	4,2
ImC ₈ Ee.50.10	-1,2	2,0	3,2
ImC ₈ Ee.70.5	-1,7	2,0	3,7
ImC ₈ Ee.70.10	-1,8	1,4	3,2
Im(C ₆ O ₂)Ee.30.10	-2,1	1,9	4,0
Im(C ₆ O ₂)Ee.50.5	-1,8	1,8	3,6
Im(C ₆ O ₂)Ee.50.10	-1,6	2,3	3,9
Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	-1,6	2,0	3,6
Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	2,0	-1,2	3,2
Im(C ₆ O ₂)He.30.5	2,3	-1,7	4,0

As JEE dos polímeros obtidos estão no intervalo de 3,2 – 4,0V, valores satisfatórios quando se compara com a literatura (APPETECCHI et al., 2010; SHAPLOV, A. S. et al., 2014). Mesmo que o PLI tenha apresentado JEE semelhante à de alguns dos monômeros ([AOIm]NTf₂ e [A(C₆O₂)ImNTf₂]), os materiais poliméricos têm as vantagens dos polieletrólitos sólidos já mencionadas.

De acordo com o esperado, quase todas as composições contendo apenas 30mol% de mLI indicaram baixa condutividade, como mostrado pela forma dos voltamogramas descritos no parágrafo anterior. No entanto, Im(C₆O₂)He.30.5 e Im(C₆O₂)Ee.30.10 não seguiram o comportamento esperado. Tal comportamento deve ser ainda investigado, mas como descrito

anteriormente, pode-se atribuir tal resultado à um possível papel de plastificante do TMPTMA.

7.3. IONOGÉIS

Ionogéis poliméricos são preparados principalmente pelo inchamento da matriz polimérica com a fase líquida ou através do processo *in situ* pela polimerização dos monômeros na presença da fase líquida do gel. Os ionogéis deste trabalho foram preparados pelo processo *in situ*, durante a polimerização dos mLI, co-monômeros e agentes de reticulação, uma vez que estudos anteriores demonstraram melhor formação de gel através da preparação *in situ* (SHAPLOV, A S et al., 2014). A Figura 11 apresenta a imagem do ionogel 50:50.Im(C₆O₂)Ee.70.5, logo após ser retirado sob a luz UV.

Os ionogéis obtidos foram submetidos à análise de Infravermelho e o espectro para o ionogel 50:50.Im(C₆O₂)Ee.70.10 é mostrado na Figura 12. Os demais espectros são mostrados no Apêndice 5.

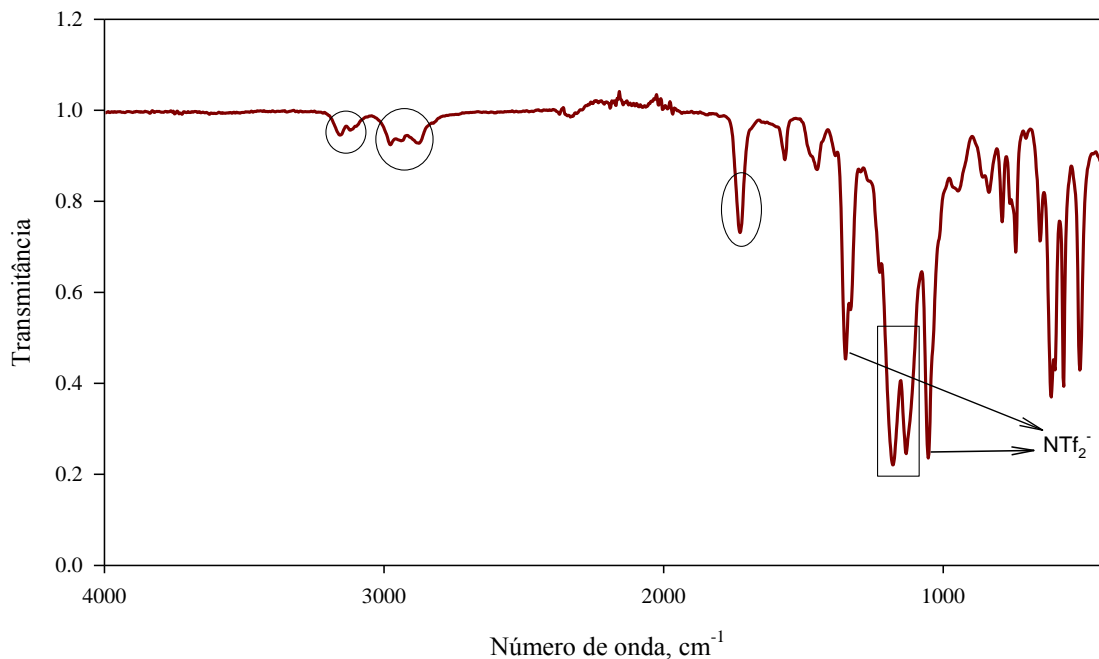
Figura 11. Ionogel 50:50.Im(C₆O₂)Ee.70.5, logo após sua preparação



Com relação ao espectro obtido para o ionogel 50:50.Im(C₆O₂)Ee.70.10, a banda que se apresenta acima de 3000cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação sp² C-H do anel imidazólio e as bandas em torno de 3000 – 2800 cm⁻¹ são relacionadas ao estiramento das ligações sp³ C-H do polímero. Além disso, a presença de uma banda forte em ~1730 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação C=O mostrando a presença de acrilatos na amostra, e as bandas fortes por volta de 1100 e 1200 cm⁻¹, atribuídas às vibrações angulares de alongamento, podem ser uma indicação da presença de acrilatos (PAVIA D. L., LAMPMAN, G. M. e KRIZ, G. S., 2001). Ainda, as bandas em ~1057 cm⁻¹ e 1352 cm⁻¹ são atribuídas às

vibrações do ânion NTf_2^- (MARCILLA et al., 2004) demonstrando a presença de LI na amostra. Além disso, como visto na Figura 11, é possível observar o aspecto de polímero da amostra juntamente com o aspecto de gel, indicando a obtenção bem-sucedida do ionogel.

Figura 12. Espectro de Infravermelho para a amostra 50:50.Im(C₆O₂)Ee.70.10



7.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Corrente Alternada

A condutividade dos géis foi medida através de EIE AC com a célula de dois eletrodos de platina. Os dados foram analisados com o auxílio do software Zview 2, e os valores de condutividade são mostrados na Tabela 9.

A partir dos dados da Tabela 9, o efeito da fase líquida pode ser claramente observado. Todas as amostras com 50% em peso de LI apresentaram maior condutividade do que as respectivas amostras com 30% em peso de fase líquida. Isto pode ser explicado pela maior mobilidade de carga dada pela presença do LI não polimerizável, $[\text{M}(\text{C}_3\text{O})\text{Im}]\text{NTf}_2^-$. Este LI foi escolhido como o componente da fase líquida para a preparação do ionogel, devido ao seu menor tamanho, em comparação com os mLI e co-monômeros orgânicos utilizados, uma vez que poderiam alocar-se mais facilmente no interior da rede polimérica.

Embora análises mecânicas não tenham sido realizadas, foi possível observar a maleabilidade e fragilidade das composições 50:50, o que indica que a matriz de polímero pode não ser suficientemente rígida para reter a quantidade de fase líquida adicionada. A fim de melhorar a capacidade da rede polimérica de reter o LI, foram preparados ionogéis

contendo 10% de agente de reticulação. Comparando-se o ionogel de 50:50 preparado com 5 e 10% de agente de reticulação, é possível observar que o ionogel preparado com 10% de agente de reticulação apresentou menor condutividade. Entretanto, mesmo que o ionogel com 10% de agente de reticulação tenha uma condutividade inferior, ele contornou o problema da fragilidade.

Tabela 9. Condutividade dos ionogéis

Ionogel	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
70:30.ImC ₈ Ee.70.5	0,566
50:50.ImC ₈ Ee.70.5	2,43
50:50.ImC ₈ Ee.70.10	0,799
70:30.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	1,36
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	4,50
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	1,61

Também é possível observar o efeito dos mLI na condutividade. Os ionogéis demonstraram a mesma tendência observada nos polímeros, assim, os ionogéis preparados com os polímeros Im(C₆O₂)Ee apresentaram condutividade maior do que os preparados com os PLIs ImC₈Ee. A razão segue a mesma explicação já discutida na seção 7.2.2.

Como esperado, todos os géis apresentaram maior condutividade do que o PLIs embora a amostra 70:30.Im(C₆O₂)Ee.70.5 não apresentou diferença significativa. A maior contribuição na condutividade dos ionogéis é causada pelo LI [M(C₃O)Im]NTf₂, que tem excelente condutividade de 4,63mS.cm⁻¹ (ZHANG, J. et al., 2014).

Logo, as condutividades obtidas para os ionogéis preparados estão em conformidade com estudos semelhantes já publicados na literatura. Estudos anteriores mostraram condutividades em torno de 10⁻³S.cm⁻¹, à temperatura ambiente, para ionogéis 70:30 e 50:50 (relação em massa) preparados com bis(trifluorometanosulfonil)imida de dialildimetilamônio e bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-butil-N-metilpirrolidínio (JEREMIAS et al., 2013). Estudos que utilizaram um monômero de dimetacrilato e bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-etil-imidazólio, 50:50, a condutividade do gel foi cerca de 10⁻⁵S.cm⁻¹. Este valor é menor do que os encontrados no presente trabalho, e tal diferença pode ser explicada pela natureza dos monômeros utilizados (GERBALDI et al., 2010). Esta constatação, realça a superioridade de PLIs em comparação com outras matrizes poliméricas.

7.3.2. Voltametria Cíclica – Janela de Estabilidade Eletroquímica

A JEE dos ionogéis obtidos foi estudada através de voltametria cíclica com a célula de dois eletrodos de platina. Os voltamogramas são exibidos no Apêndice 6 e os valores de JEE são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Limites catódico e anódico e JEE dos ionogéis

Ionogel	E_{LC} vs. Ag/Ag^+ (V)	E_{LA} vs. Ag/Ag^+ (V)	JEE (V)
70:30.ImC ₈ Ee.70.5	-1,1	1,6	2,7
50:50.ImC ₈ Ee.70.5	-1,4	1,5	2,9
50:50.ImC ₈ Ee.70.10	-1,0	1,5	2,5
70:30.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	-1,3	1,6	2,9
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	-1,3	1,6	2,9
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	-0,9	1,8	2,7

Comparando os limites anódicos apresentados na Tabela 10 com os apresentados na Tabela 8, é visto que os PLIs demonstraram alguns limites anódicos maiores do que os apresentados pelos ionogéis. Entretanto, os limites anódicos dos ionogéis ainda estão em conformidade com os valores encontrados na literatura para o LI [M(C₃O)Im]NTf₂ (ZHANG, J. et al., 2014).

Em relação à região catódica, os géis apresentaram menor estabilidade eletroquímica em comparação com o PLI e com [M(C₃O)Im]NTf₂ puro (ZHANG, J. et al., 2014). Uma explicação pode ser que a presença de um LI entre a rede polimérica melhora a mobilidade na amostra, auxiliando a reação de redução a ocorrer sob potenciais menores.

Em síntese, a JEE encontrada para os géis está no intervalo de 2,5-2,9V. Sendo assim, observou-se que os ionogéis são menos estáveis eletroquimicamente em relação aos PLIs, no entanto eles têm estabilidade semelhante ou melhor do que os LIs puros. Além disso, não foram encontradas diferenças significativas entre as amostras, devido ao mesmo ânion e cátion similar presentes nas composições.

8 VIABILIDADE INDUSTRIAL E ANÁLISE DE CUSTOS

8.1. VIABILIDADE INDUSTRIAL

Esta seção avalia a possibilidade de produção em escala industrial dos polímeros e ionogéis obtidos. Sabe-se que LIs já são atualmente produzidos em escala industrial e comercializados por grandes companhias tais como BASF, Sigma Aldrich, Sovionics, entre outras. O mesmo vale para os co-monômeros e agentes de reticulação utilizados, portanto assume-se viável a produção em escala industrial de todos os reagentes necessários para preparação dos PLIs e ionogéis.

Neste trabalho os materiais foram preparados por polimerização UV fotoassistida. Propõe-se que este tipo de polimerização apresenta diversos atrativos para produção em escala industrial que serão citados a seguir.

Primeiramente cita-se o tempo de reação: polimerizações UV fotocatalisadas são extremamente rápidas o que acarreta a possibilidade de alta taxa de produção diária. Tal rapidez é ajustada de acordo com a potência da lâmpada utilizada. Neste trabalho, por exemplo, aumentando-se a potência da lâmpada utilizada de 6W para 36W, o tempo de reação passou de 7 horas para apenas 2 horas. Utilizando lâmpadas mais potentes, já foram relatadas polimerizações com tempo de exposição na ordem de minutos (GERBALDI et al., 2010). Além disso, o uso da polimerização UV acarreta em grande economia tanto pelo tempo de reação, quanto pelos gastos em energia e manutenção. Ainda, novas tecnologias como lâmpadas UV LED têm sido comercializadas e podem promover ainda mais economia em seu uso.

Além das vantagens acima mencionadas, o processo utilizado para obtenção dos materiais deste trabalho dispensou o uso de solventes na etapa de polimerização, acarretando em economia de materiais.

Por fim, o uso dispensável de solventes e a economia em energia, além de ser atrativo economicamente, atendem aos 12 Princípios da Química Verde, contribuindo para a construção de uma química industrial mais sustentável.

Citadas as vantagens trazidas para a indústria adotando-se o processo sugerido, um esquema é proposto para produção em escala industrial dos PLIs (Figura 13).

Figura 13. Esquema piloto para produção contínua e industrial dos materiais obtidos



Como é possível ver na Figura 13, os reagentes são misturados por um agitador com abertura inferior de fluxo controlável. Quando aberta a válvula de controle, os reagentes são depositados na esteira, a qual passa pelo interior da câmara UV. Através da esteira de velocidade controlável, a mistura é levada para a exposição sob a luz UV de potência suficiente tal que a mistura tenha sido completamente polimerizada ao deixar a câmara.

Portanto, é possível demonstrar, através de um simples esquema piloto, a viabilidade de produção industrial dos materiais obtidos neste trabalho.

8.2. ANÁLISE DE CUSTOS

8.2.1. Custo total da matéria prima do projeto

Uma avaliação do custo total da matéria prima utilizada no projeto é mostrada na Tabela 11, na qual o preço por 50 g ou 50 mL de produto é mostrada, bem como o valor gasto no projeto. Neste trabalho amostras pequenas foram preparadas, e as quantidades de cada reagente utilizado é também mostrado na Tabela 11.

Tabela 11. Custo de 50g ou 50mL dos reagentes e solventes utilizados neste trabalho

Reagente/Solvente	Preço (USD) / 50g ou mL	Quantidade Utilizada	Custo (USD)
Alil imidazol	84.40 ^a	22 g	37.14
N,N -Dimetil-alilamina	192.00 ^c	15 g	57.60
1-Bromo-octano	6.05 ^a	44 g	5.32
1-Bromo-2-(2-etóxi)etano	219.00 ^a	30 g	131.40
Tetrafluoroborato de sódio	5.17 ^a	15 g	1.55
Bis(trifluorsulfonyl)imida	170.00 ^b	22 g	74.80
Acetonitrila	2.68 ^a	150 mL	8.03
Acetato de Etila	0.93 ^a	400 mL	7.40
Clorofórmio	2.15 ^a	300 mL	12.87
Metacrilato de hexila	12.60	4 g	1.01
Metacrilato de etóxi etila	9.34 ^b	4 g	0.75
Trimetacrilato de trimetilpropano	5.48 ^b	1,5 g	0.16
2-Hidróxi-2-metil-propiofenona	46.30 ^b	1 g	0.93
Total:			\$388.95
Cotação média do dolar em fev/2016*(USD 3.7672):			R\$1.465,25

a. Cotação Alfa Aesa; b. Cotação Sigma Aldrich; c. Cotação TCI America

* Site uol economia: <http://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/dolar-comercial-estados-unidos/?historico> acesso em 07/03/2016 às 15:54 min.

8.2.2. Análise de custo e comparação com polímeros condutores comerciais

A seção 8.2.1 apresentou os custos total do projeto, considerando os reagentes e solventes utilizados. Os dados apresentados nessa seção foram utilizados na avaliação do custo para produção de 1 kg do polímero Im(C₆O₂)Ee70.5 o qual demonstrou o valor mais satisfatório de condutividade. Uma estimativa também é fornecida para os ionogéis, uma vez que eles apresentaram excelente condutividade e podem ser uma alternativa na busca de materiais poliméricos condutores. Portanto, a Tabela 12 traz os custos/kg para o polímero e os ionogéis (considerando os reagentes e solventes para as preparações, sendo que outros custos como energia, por exemplo, não foram considerados). Já na Tabela 13, é apresentado o preço (por kg de material puro) de polímeros condutores comerciais amplamente conhecidos como Polianilina, PEDOT e Polipirrol. Os polímeros comerciais citados na Tabela 13 são

comercializados pela Sigma Aldrich e como mostrado na tabela, alguns são comercializados em dispersão aquosa.

Tabela 12. Custo por kg dos materiais obtidos com suas respectivas condutividades

Material	Condutividade (S/cm)	Preço (USD/kg)
Im(C ₆ O ₂)Ee70.5	0,00125	5,120.00
70:30.ImC ₈ Ee.70.5	0,00057	590.06
50:50.ImC ₈ Ee.70.5	0,00243	981.70
50:50.ImC ₈ Ee.70.10	0,00080	981.68
70:30.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	0,00136	591.82
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.5	0,00450	982.95
50:50.Im(C ₆ O ₂)Ee.70.10	0,00161	982.82

Tabela 13. Valor por kg (material puro) de polímeros condutores comerciais e suas respectivas condutividades

Polímero	Condutividade (S/cm)	Preço (USD/kg)
Polianilina - 30% em peso enxertado em Nafion	0,5	18,250.00
PEDOT:PSS – 1% em peso em dispersão aquosa	1,0	644.00
Polipirrol – 5% em peso em dispersão aquosa	0,005	5040.00
Polipirrol – revestido em dióxido de titânio	0,5 – 1,5	12,300.00

Fonte: Sigma Aldrich, acesso em 25 de março de 2016 às 14 hrs

Primeiramente é preciso salientar que uma comparação direta entre os valores das Tabela 12 e 13 não é ideal uma vez que os preços comerciais agregam os custos de mão de obra, equipamentos, empacotamento, lucro da companhia e etc, enquanto que os valores dos materiais obtidos são baseados apenas nas matérias primas utilizadas. Entretanto, uma comparação, mesmo que superficial pode fornecer uma ideia inicial da viabilidade, com respeito aos custos, de produção industrial em larga escala dos materiais obtidos. É importante destacar que apesar das diferenças de condutividade apresentadas pelos materiais obtidos e materiais comerciais, os polímeros e ionogéis deste trabalho possuem condutividade apreciável.

Tendo em vista que, de maneira geral, a matéria prima de um dado processo representa grande parte do custo associado à tal processo, os acréscimos com relação à funcionários, maquinário, lucros e etc, ainda permitiria que os materiais obtidos

apresentassem um preço dentro da faixa demonstrada pelos polímeros comerciais. Além disso, considerando que os materiais comercializados já são produzidos em larga escala há alguns anos no mercado, que os valores dos materiais obtidos são uma estimativa baseada na produção em pequena escala em laboratório universitário, e considerando os aspectos discutidos na seção 8.1, pode-se confirmar a viabilidade da produção industrial dos materiais obtidos neste trabalho.

9 CONCLUSÕES

Neste estudo sintetizou-se uma série de mLI, realizou-se sua polimerização com comônômeros e agentes de reticulação e suas propriedades eletroquímicas foram testadas. Quanto às propriedades eletroquímicas, o efeito de diferentes ânions e de cadeias de éter foram analisados para os LIs. Embora o efeito da utilização de uma cadeia de éter não foi tão significativo em LIs baseados no cátion amônio, os LIs imidazólio mostraram claramente condutividades mais elevadas do que os seus respectivos LIs de cadeia octílica. Altas condutividades na faixa de 1,0-2,0 mS.cm⁻¹ foram observadas. A janela de estabilidade eletroquímica não se apresentou grande para os LIs, no entanto 4.0V de estabilidade foi encontrada para o LI [A(C₆O₂)Im]NTf₂.

Copolímeros reticulados de LIs e co-monômeros orgânicos foram obtidos com sucesso através de polimerização UV fotoassistida. Os PLIs obtidos mostraram grande janela de estabilidade eletroquímica entre 3,2 a 4,2 V, incluindo todas as composições com condutividade aceitável. Condutividades na ordem de 10⁻³ S.cm⁻¹ foram encontrados para os PLIs, demonstrando que é possível manter as propriedades eletroquímicas dos LIs com as vantagens de eletrólitos sólidos.

Ionogéis também foram obtidos com sucesso por meio de polimerização UV fotoassistida dos mLI, co-monômeros e agentes de reticulação, na presença do LI não polimerizável. Embora os ionogéis tenham exibido uma janela de estabilidade eletroquímica inferior ao PLI (2,0-3,0 V), eles apresentaram condutividades mais elevadas, na ordem de 10⁻³ a 10⁻⁴ S.cm⁻¹.

Além disso foi demonstrado que os materiais obtidos possuem custo aceitável quando comparado aos preços de polímeros condutores já comercializados. Ainda, foi demonstrado que é possível a produção contínua e em escala industrial dos materiais obtidos.

Por fim, este trabalho obteve PLIs e ionogéis condutores e PLIs eletroquimicamente estáveis através de polimerização UV fotoassistida. Tais resultados demonstram que os materiais preparados têm potencial para aplicação em uma série de dispositivos eletroquímicos e que sua produção em escala industrial é possível e viável economicamente. Além disso, possibilitou-se a obtenção de um material visando os princípios de química verde e de uma produção sustentável. Para o melhor de nossos conhecimentos, esta é a primeira vez que tais composições de copolímeros reticulados de LI e ionogéis foram elaboradas e os materiais caracterizados eletroquimicamente.

10 PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi preparado e caracterizado uma série de mLIs, PLIs e ionogéis. Para estudos futuros, sugere-se investigar as respostas mecânicas dos filmes obtidos por Análise Dinâmica Mecânica (DMA).

Sugere-se também um estudo da estrutura e presença de domínios dos polímeros e ionogéis obtidos através de microscopia de força atômica (AFM). A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) também seria uma alternativa para investigar os aspectos morfológicos dos filmes e géis, no entanto, na TEM a preparação da amostra é mais complicada.

Outro estudo interessante seria a correlação entre a condutividade e a posição do LI nos materiais. Através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X de ângulo resolvido (ARXPS) poder-se-ia estimar a posição preferencial do LI nos materiais obtidos (na superfície ou em camadas mais profundas do filme). Tal investigação é possível uma vez que na técnica de XPS ocorre a varredura da superfície da amostra, enquanto que na ARXPS o ângulo de emissão dos elétrons é variado, podendo, então, detectar elétrons em diferentes profundidades da amostra.

Como um caminho para aumentar a condutividade dos PLIs, sugere-se a preparação de agentes reticulantes de LI, introduzindo em cátions imidazólio, por exemplo, um maior número de sítios ativos para polimerização. Sendo assim, seria possível a obtenção de polímeros reticulados compostos apenas de unidades monoméricas de LI.

11 REFERÊNCIAS

ALTAVA, B.; COMPAÑ, V.; ANDRIO, A.; et al. Conductive films based on composite polymers containing ionic liquids absorbed on crosslinked polymeric ionic-like liquids (SILLPs). **Polymer**, v. 72, p. 69–81, 2015.

APPETECCHI, G. B.; KIM, G. T.; MONTANINO, M.; et al. Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3668–3675, 2010.

ARMAND, M.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; OHNO, H.; SCROSATI, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature Materials**, v. 8, n. 8, p. 621–629, 2009.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. 1944.

BONHÔTE, P.; DIAS, A.-P.; ARMAND, M.; et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic chemistry**, v. 35, n. 5, p. 1168–1178, 1996.

CHEN, X.; ZHAO, J.; ZHANG, J.; et al. Bis-imidazolium based poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 18018, 2012.

DEYKO, A.; HESSEY, S. G.; LICENCE, P.; et al. The enthalpies of vaporisation of ionic liquids: new measurements and predictions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 9, p. 3181–3193, 2012.

DONATO, R. K.; MIGLIORINI, M. V.; BENVEGN, M. A.; et al. The electrochemical properties of a platinum electrode in functionalized room temperature imidazolium ionic liquids. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 11, p. 1481–1487, 2007.

FANG, L.; HU, Y.; QI, J.; et al. The physical and electrochemical properties of the ionic liquids based on N-ethylpiperidinium cations and TFSI anion. **Electrochimica Acta**, v. 133, p. 440–445, 2014.

GALIŃSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STĘPNIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5567–5580, 2006.

GERBALDI, C.; NAIR, J. R.; AHMAD, S.; et al. UV-cured polymer electrolytes encompassing hydrophobic room temperature ionic liquid for lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 6, p. 1706–1713, 2010.

GHANDI, K. A Review of Ionic Liquids , Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. February, p. 44–53, 2014.

HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 156–164, 2001.

IZAK, P.; HOVORKA, S.; BARTOVSKY, T.; BARTOVSKA, L.; CRESPO, J. G. Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids. **Journal of Membrane Science**, v. 296, n. Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 131–138, 2007.

JEREMIAS, S.; KUNZE, M.; PASSERINI, S.; SCHÖNHOF, M. Polymerizable ionic liquid with state of the art transport properties. **The journal of physical chemistry. B**, v. 117, n. 36, p. 10596–602, 2013.

JIAXING UNIVERSITY, **Graphene-poly ionic liquid composite material, and preparation method and application thereof**. CN 103980424 A, 8 de maio de 2014.

Disponível em <https://www.google.com.br/patents/CN103980424A?cl=en&dq=poly+ionic+liquid&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwjEh5yu3o7OAhVDGZAKHaJIDKUQ6AEIUjAG>

KAVANAGH, A.; BYRNE, R.; DIAMOND, D.; FRASER, K. J. Stimuli Responsive Ionogels for Sensing Applications-An Overview. **Membranes**, 2012.

KROSSING, I.; SLATTERY, J. M.; DAGUENET, C.; et al. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 41, p. 13427–13434, 2006.

LEE, M.; CHOI, U. H.; COLBY, R. H.; GIBSON, H. W. Ion conduction in imidazolium acrylate ionic liquids and their polymers. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 21, p. 5814–5822, 2010.

LEMUS, J.; EGUIZÁBAL, A.; PINA, M. P. UV polymerization of room temperature ionic

liquids for high temperature PEMs: Study of ionic moieties and crosslinking effects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 0, 2015.

LU, M.; ZHOU, J.; WANG, L.; et al. Design and Preparation of Cross-Linked Polystyrene Nanoparticles for Elastomer Reinforcement. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, n. February, p. 1–8, 2010.

MARCILLA, R.; ALCAIDE, F.; SARDON, H.; et al. Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 3, p. 482–488, 2006.

MARCILLA, R.; BLAZQUEZ, J. A.; RODRIGUEZ, J.; POMPOSO, J. A.; MECERREYES, D. Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 208–212, 2004.

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V., Markus Antonietti, Jiajin Yuan, Nina FECHIER, Ken SAKAUSHI, Use of a poly(ionic liquid) as a binder material for electrodes in electrochemical devices WO 2016066271 A1, 06 maio de 2016. Disponível em <https://www.google.com.br/patents/WO2016066271A1?cl=en&dq=poly+ionic+liquid&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwjEh5yu3o7OAhVDGZAKHaJIDKUQ6AEIbTAJ>.

MEAKIN, J. R.; HUKINS, D. W. L.; AB, A.; IMRIE, C. T.; ASPDEN, R. M. Thermal analysis of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) hydrogels. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, p. 9–15, 2003.

MECERREYES, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 12, p. 1629–1648, 2011.

MONTANINO, M.; CAREWSKA, M.; ALESSANDRINI, F.; PASSERINI, S.; APPETECCHI, G. B. The role of the cation aliphatic side chain length in piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 57, n. 1, p. 153–159, 2011.

NGO, H. L.; LECOMPTE, K.; HARGENS, L.; MCEWEN, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochimica Acta**, v. 357-358, p. 97–102, 2000.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th editio ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 3rd Editio ed. United States of America: Thomson Learning, 2001.

PENG, Y.; JI, Y.; ZHENG, D.; HU, S. In situ monitoring of nitric oxide release from rat kidney at poly(eosin b)-ionic liquid composite-based electrochemical sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 137, n. 2, p. 656–661, 2009.

RAMOS, J. J. M.; AFONSO, C. A. M. M.; BRANCO, L. C.; et al. Glass Transition Relaxation and Fragility in Two Room Temperature Ionic Liquids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, p. 659–666, 2003.

SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S.; BIDEAU, J. LE; VIAU, L. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. **Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev**, v. 40, n. 40, p. 907–925, 2011.

SHAPLOV, A. S.; MARCILLA, R.; MECERREYES, D. Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s. **Electrochimica Acta**, 2015.

SHAPLOV, A. S.; PONKRATOV, D. O.; AUBERT, P. H.; et al. Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 16, p. 3385–3396, 2014.

SHAPLOV, A. S.; PONKRATOV, D. O.; VLASOV, P. S.; et al. Solid-state electrolytes based on ionic network polymers. **Polym. Sci., Ser. B**, v. 56, n. 2, p. 164–177, 2014.

TANAKA, M.; MOTOMURA, T.; ISHII, N.; et al. Cold crystallization of water in hydrated poly (2-methoxyethyl acrylate) (PMEA). **Polymer International**, v. 49, n. July, p. 1709–1713, 2000.

TANG, J.; TANG, H.; SUN, W.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 22, p. 5477–5489, 2005a.

TANG, J.; TANG, H.; SUN, W.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s. **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12460–12467, 2005b.

TANG, S.; BAKER, G. A.; ZHAO, H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications. **Chemical Society reviews**, v. 41, n. 10, p. 4030–66, 2012.

THE UNIVERSITY OF WYOMING, **Poly(Ionic Liquid) Sorbents and Membranes for CO₂ Separation**, US 20130225401 A1, 29 de agosto de 2013, Disponível em: <https://www.google.com.br/patents/US20130225401?dq=poly+ionic+liquid&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwjggaSl3o7OAhUCjZAKHfM3BswQ6AEIHDA>.

VILA, J.; VARELA, L. M.; CABEZA, O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 26, p. 7413–7417, 2007.

WANG, X.; HE, X.; HUANG, G.; WU, J. Correlations between alkyl side chain length and dynamic mechanical properties of poly(n-alkyl acrylates) and poly(n-alkyl methacrylates). **Polymer**, v. 53, n. 2, p. 665–672, 2012.

YE, Y.; ELABD, Y. A. Anion exchanged polymerized ionic liquids: High free volume single ion conductors. **Polymer**, v. 52, n. 5, p. 1309–1317, 2011.

YEON, S. H.; KIM, K. S.; CHOI, S.; et al. Physical and electrochemical properties of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium and N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl morpholinium ionic liquids. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 27, p. 5399–5407, 2005.

YUAN, J.; MECERREYES, D.; ANTONIETTI, M. Progress in Polymer Science Poly (ionic liquid) s : An update. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 7, p. 1009–1036, 2013.

ZHANG, H.; LI, L.; FENG, W.; ZHOU, Z.; NIE, J. Polymeric ionic liquids based on ether functionalized ammoniums and perfluorinated sulfonimides. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 16, p. 3339–3348, 2014.

ZHANG, J.; FANG, S.; QU, L.; et al. Synthesis , Characterization , and Properties of Ether-Functionalized 1 , 3-Dialkylimidazolium Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 16633 – 16643, 2014.

APÊNDICE 1 – NOMENCLATURA DOS PLIS E IONOGEÍIS

Devido ao grande número de diferentes composições de PLIs e ionogéis, um esquema é proposto para tornar a leitura e compreensão mais fácil.

A1.1. NOMENCLATURA DOS PLIs

Os polímeros são nomeados primeiramente pelo cátion utilizado (amônio ou imidazólio) seguido pelo tipo de cadeia alquílica (octil ou éter), seguido pela série da qual faz parte (metacrilato de hexila ou metacrilato de etóxi etila), seguido pela %molar de mLI e finalmente pela %molar de reticulante, como o esquema abaixo. Todos os polímeros foram preparados com o mesmo ânion (NTf_2^-). As Tabelas A1.1, A1.2 e A1.3 mostram as abreviações para os cátions, cadeia alquílica e série, respectivamente. Em seguida alguns exemplos são apresentados.

Cátion Grupo alquila Série . %molar mLI . %molar reticulante

Tabela A1.1. Abreviação para os Cátions

Cátion	Amônio	Imidazólio
Abreviação	N	Im

Tabela A1.2. Abreviação para a cadeia alquílica

Cadeia	Octil	Éter
Abreviação	C_8	(C_6O_2)

Tabela A1.3. Abreviação para a série

Séries	Metacrilato de Hexila	Metacrilato de Etóxi Etila
Abreviação	He	Ee

Exemplos:

- **ImC₈He.30.5**

Composição da amostra: 30% de [AOIm]NTf₂, 65% de metacrilato de hexila e 5% de trimetilolpropano trimetacrilato

- **Im(C₆O₂).Ee.30.5**

Composição da amostra: 30% de [A(C₆O₂)Im]NTf₂, 65% de metacrilato de etóxi etila e 5% de trimetilolpropano trimetacrilato.

A1.2. NOMENCLATURA DOS IONOGÉIS

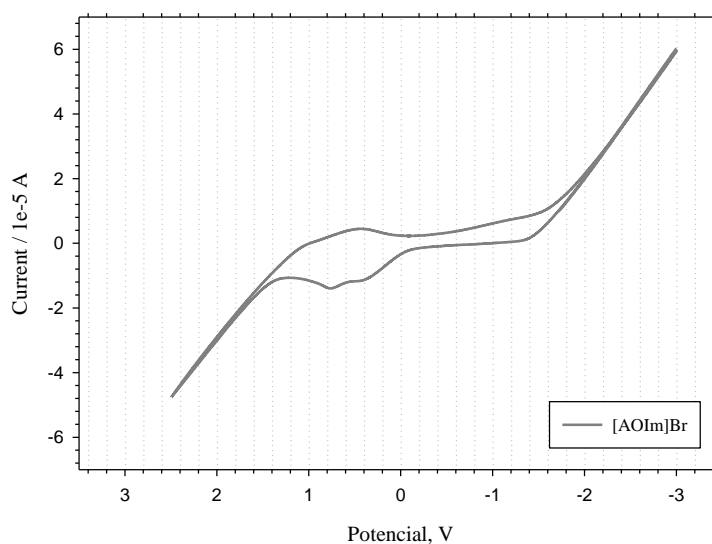
Os ionogéis foram nomeados primeiramente pela relação polímero:LI, seguida pelo nome do polímero utilizado. O polímero é nomeado conforme descrito em A1.1.

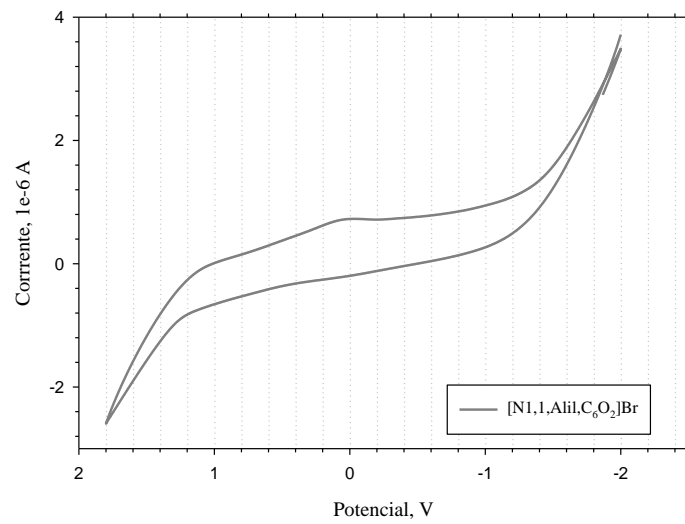
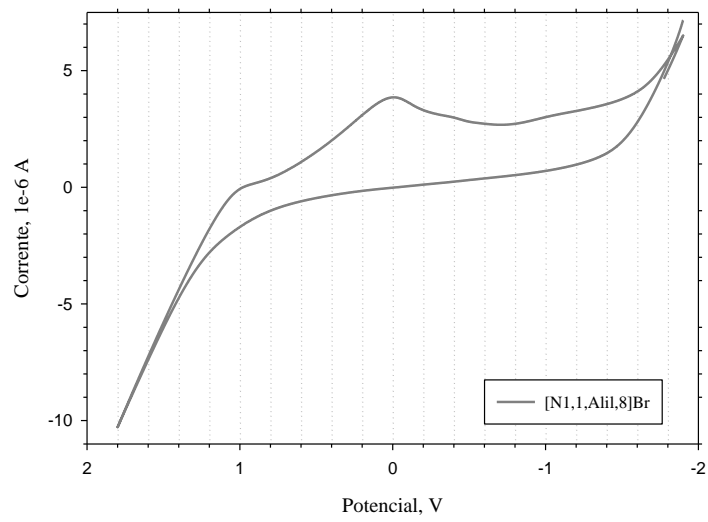
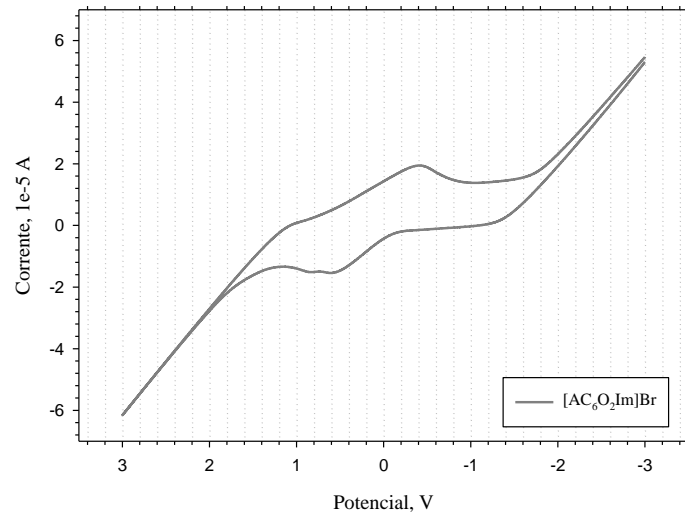
% em massa polímero : % em massa de LI . nome do polímero

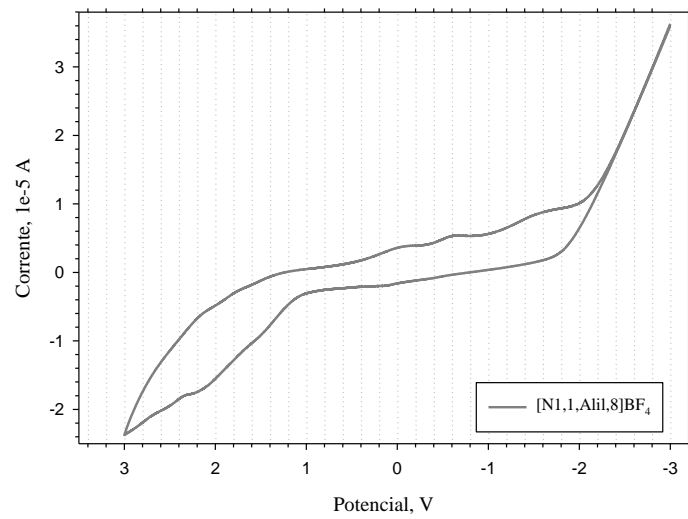
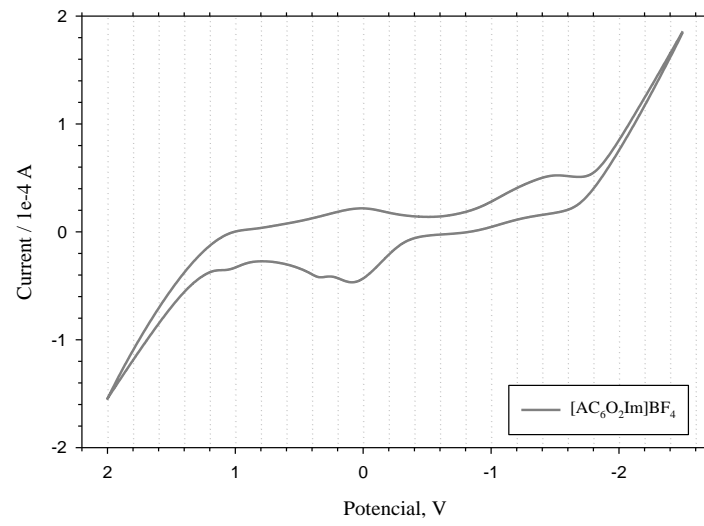
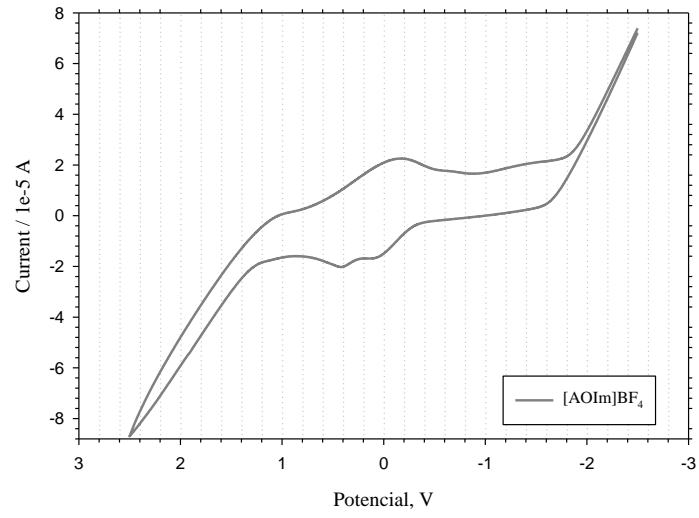
Por exemplo, o gel preparado com 50% em massa do polímero Im(C₆O₂).Ee.30.5 e 50% em massa do LI [M(C₃O)Im]NTf₂ é nomeado:

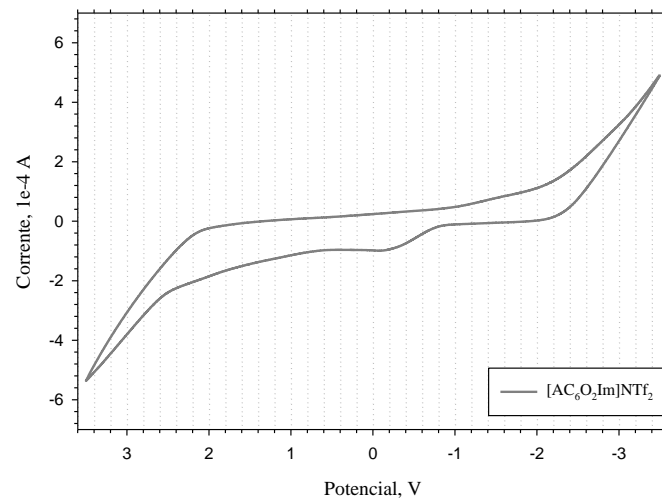
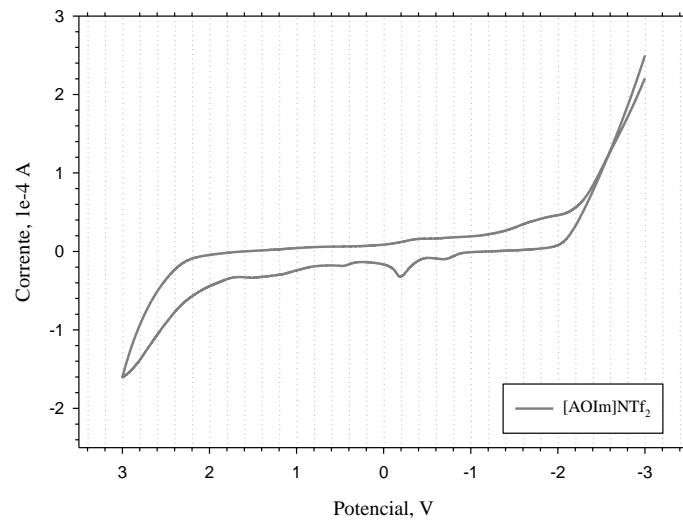
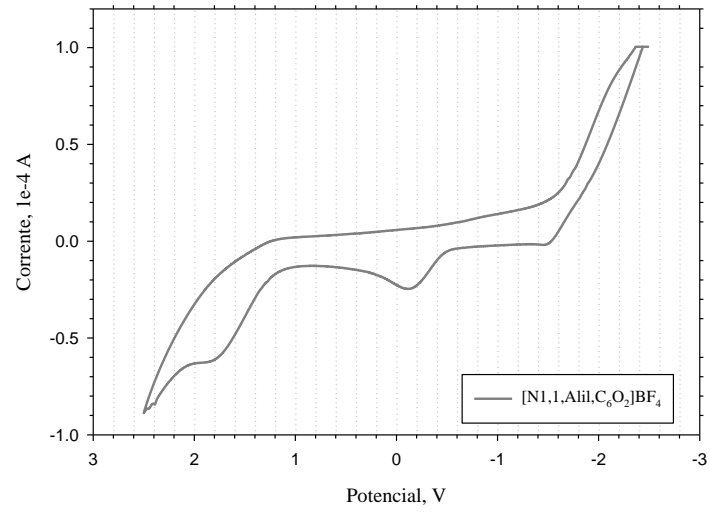
50:50. Im(C₆O₂).Ee.30.5

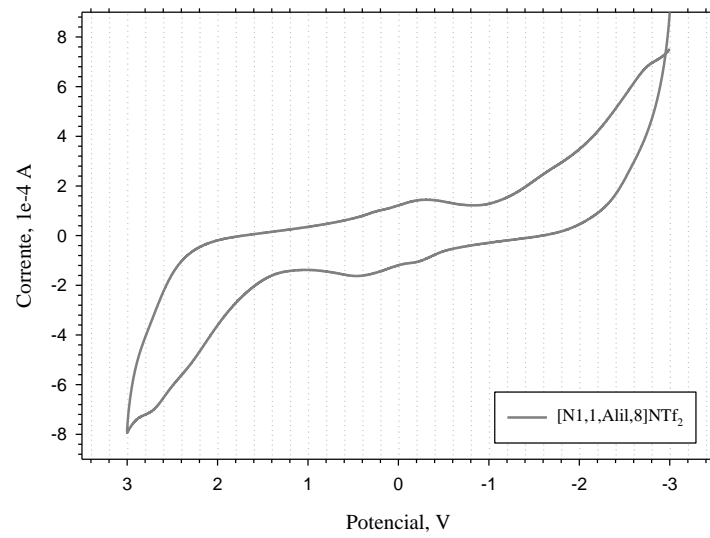
APÊNDICE 2 - VOLTAMOGRAMAS DOS mLI



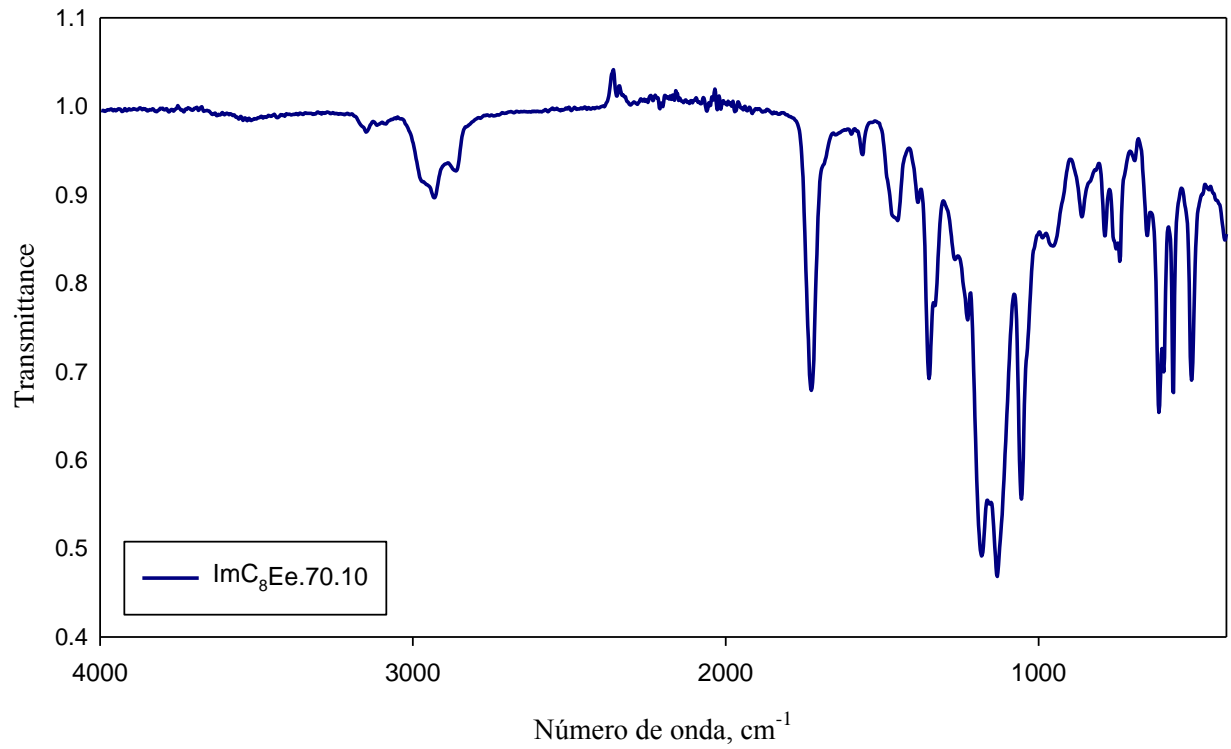


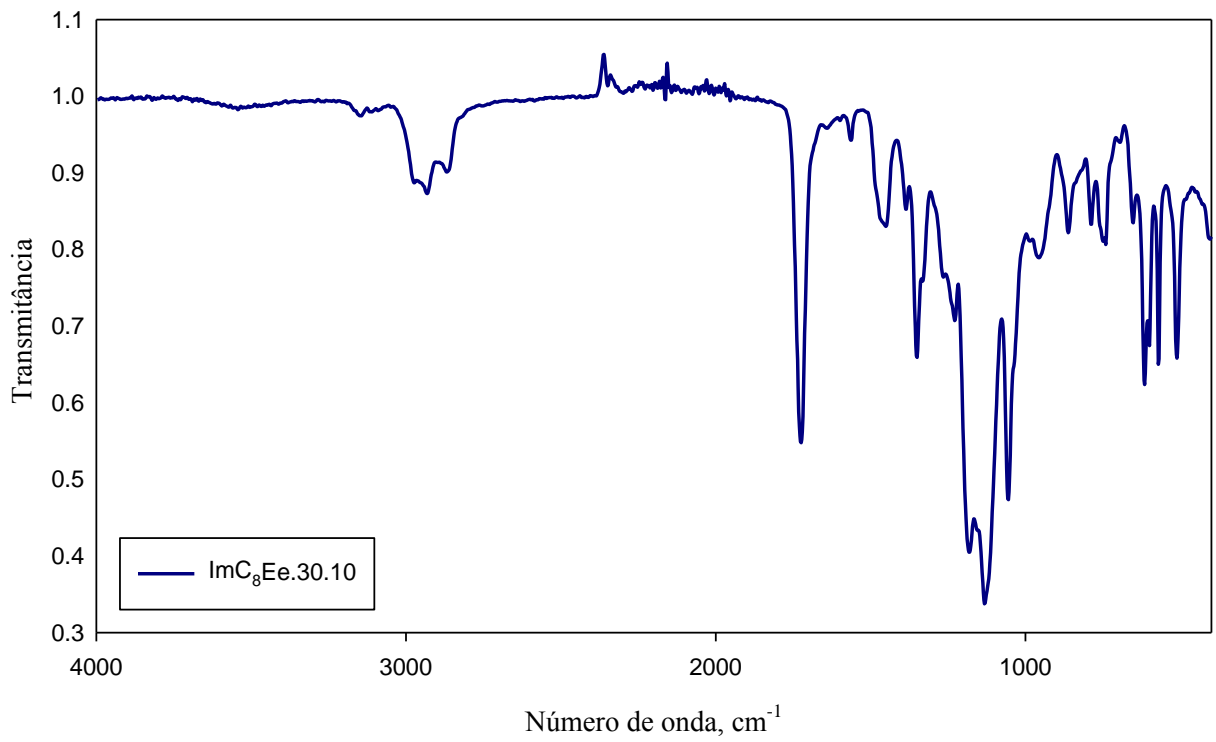
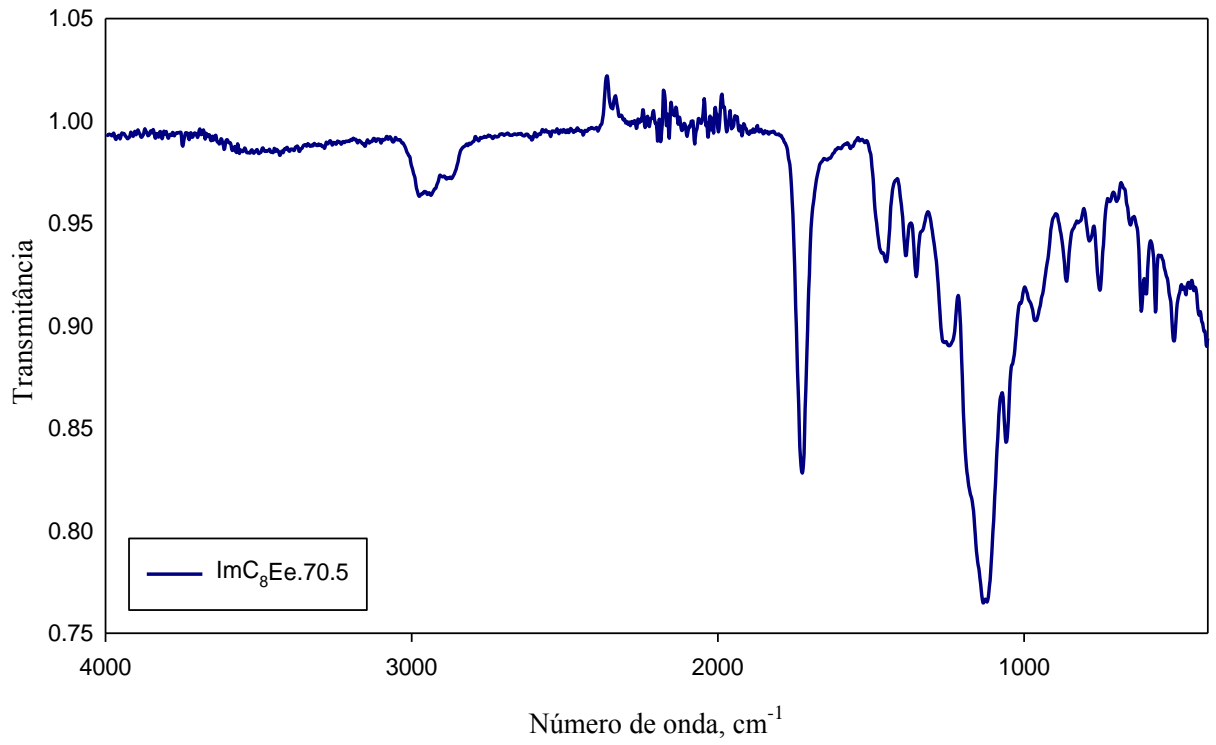


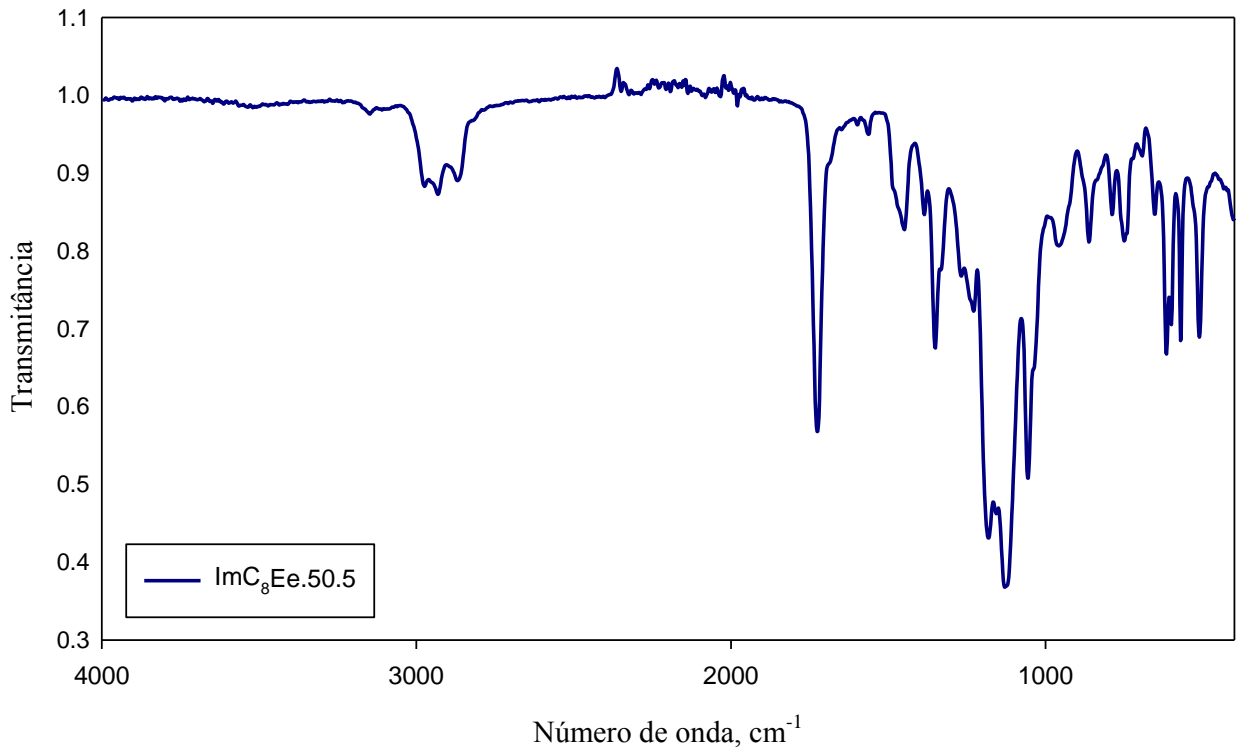
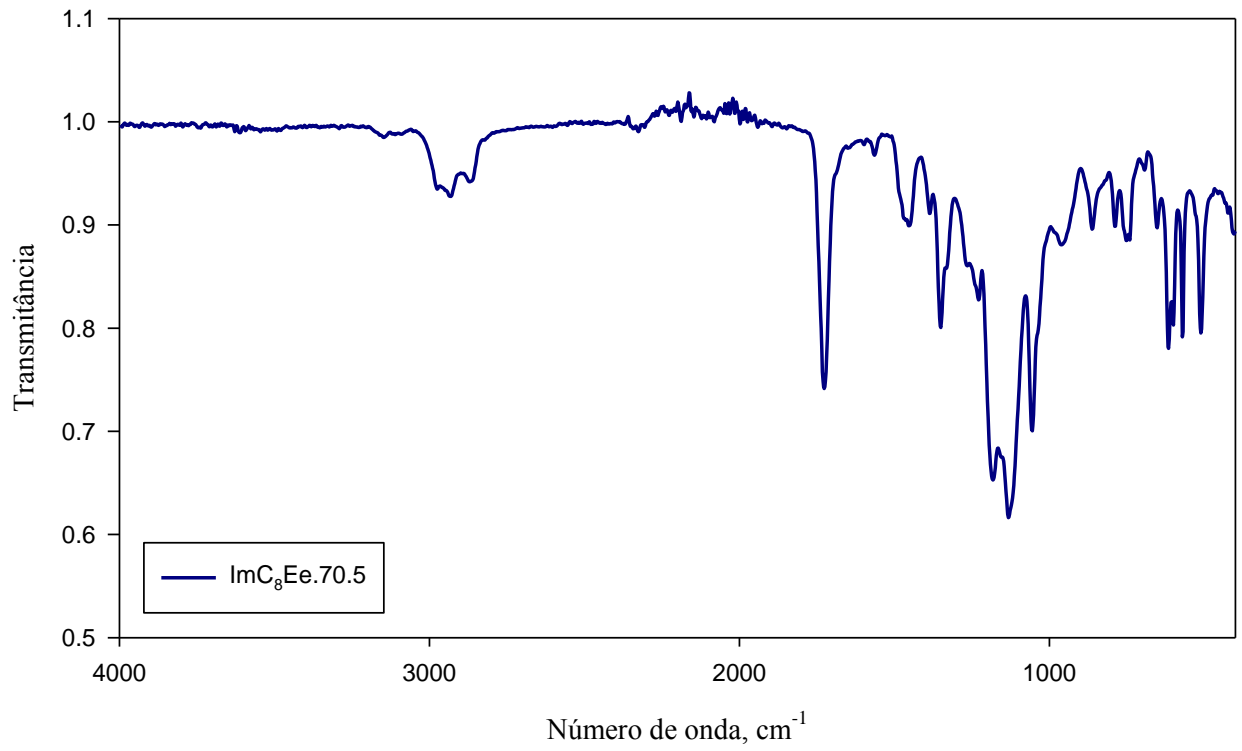


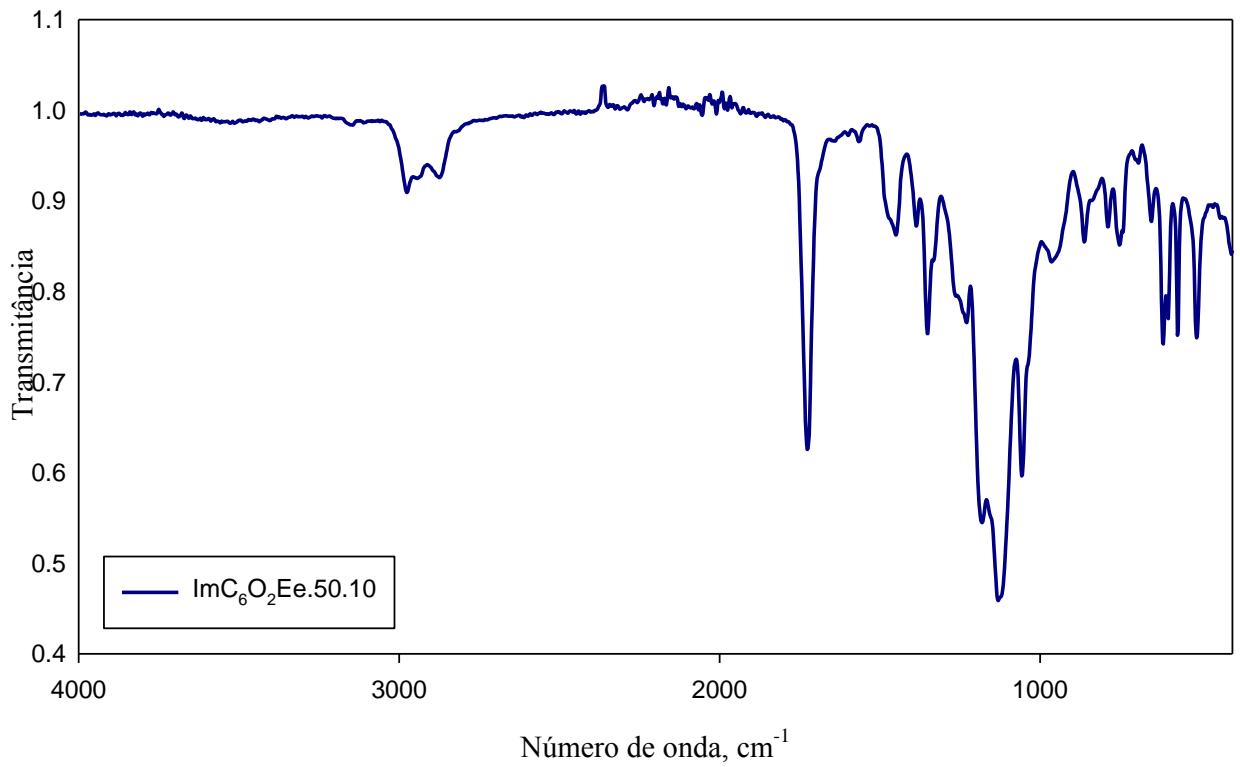
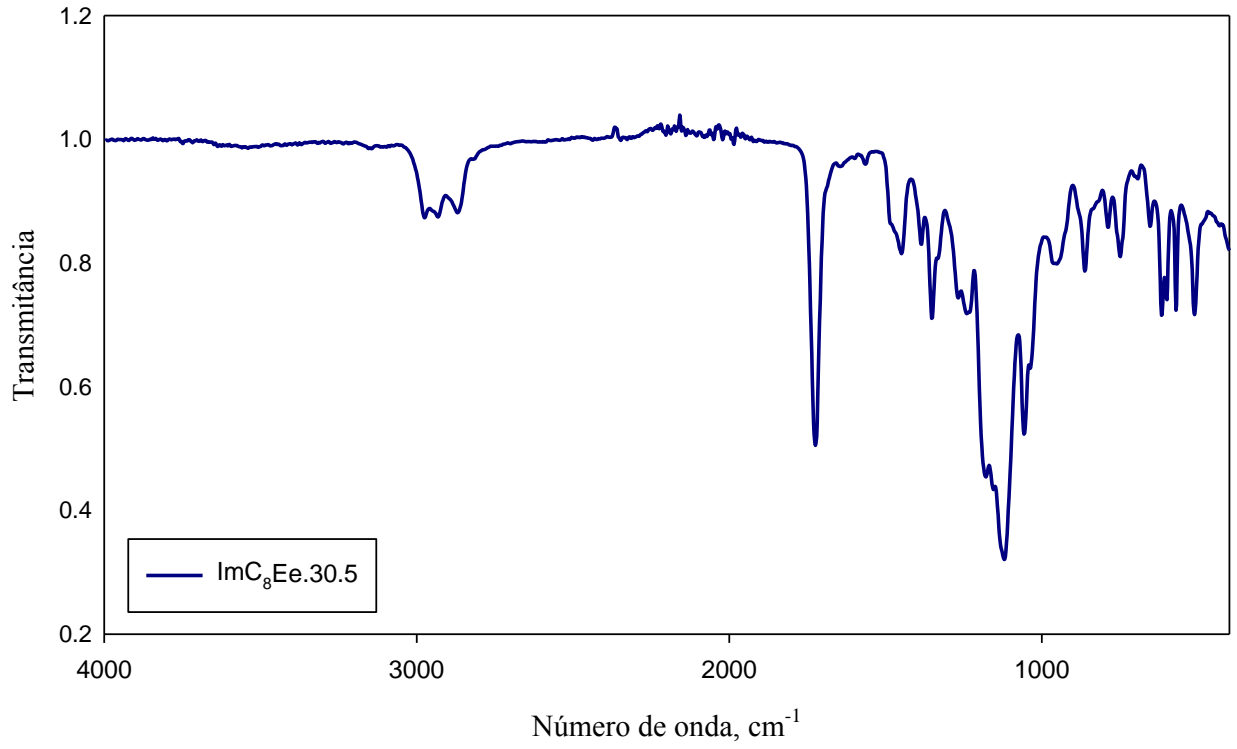


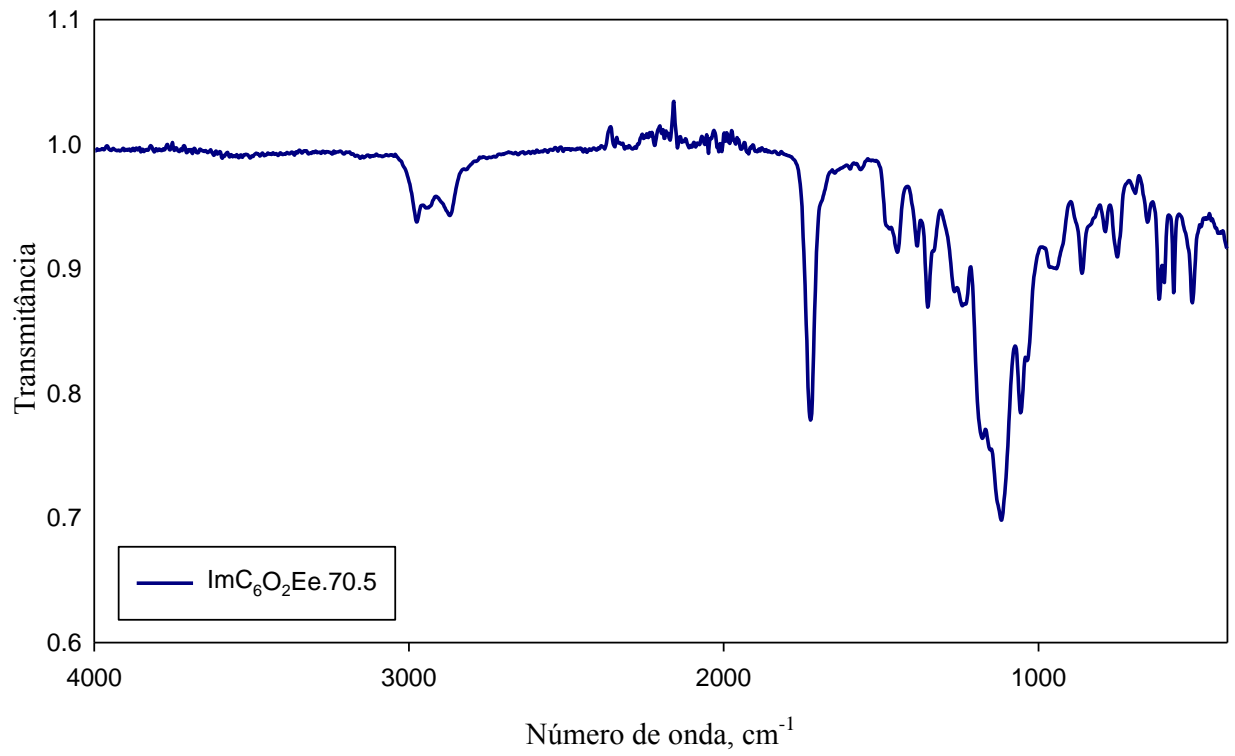
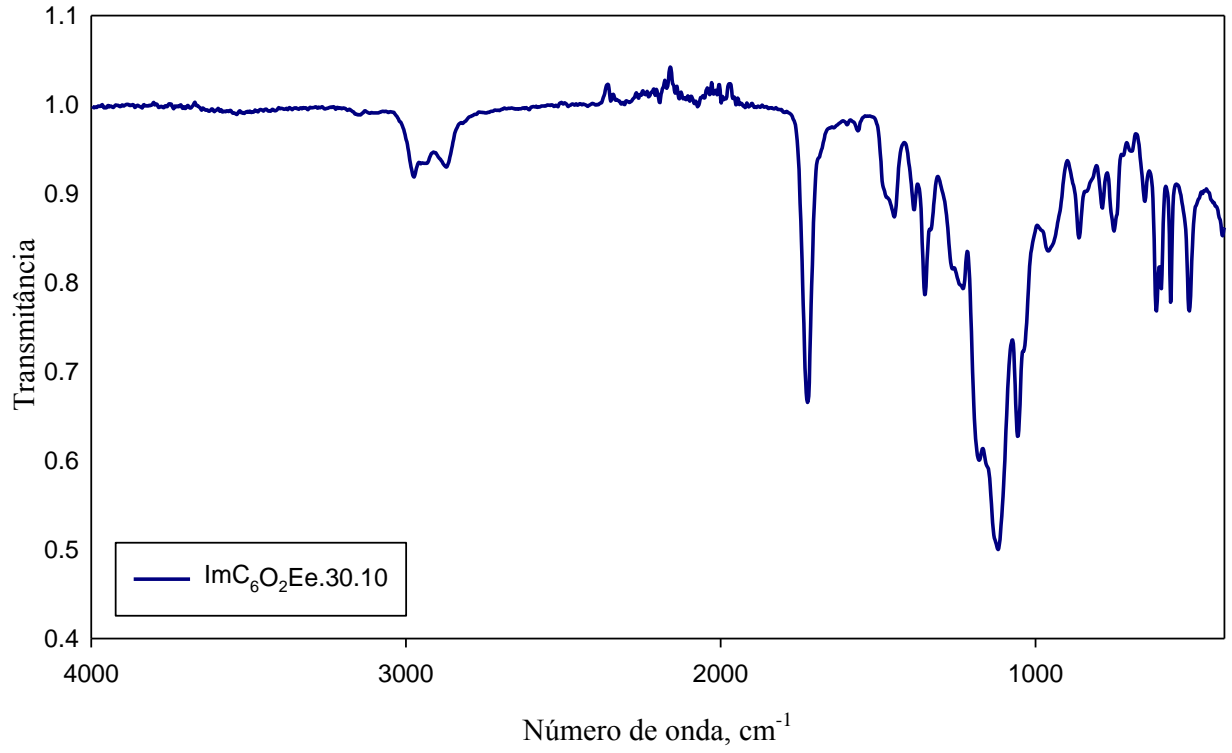
APÊNDICE 3 - ESPECTROS FTIR-ATR

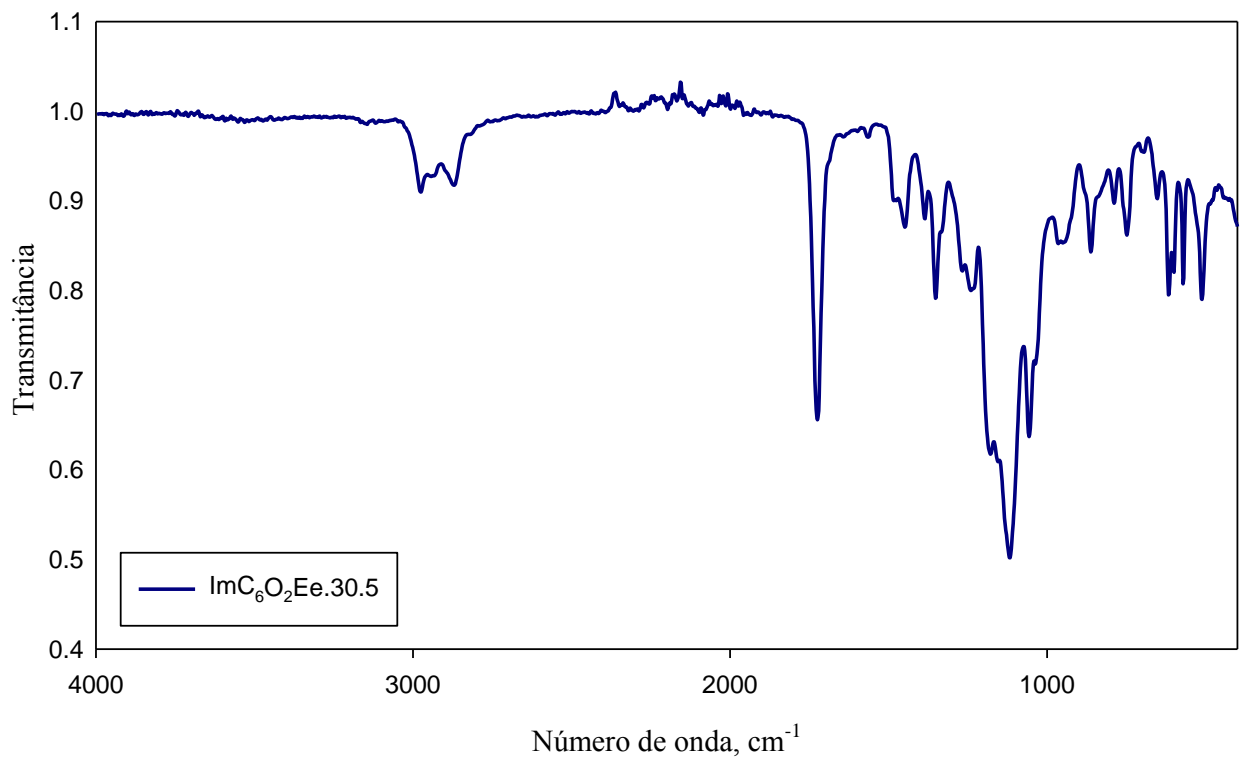
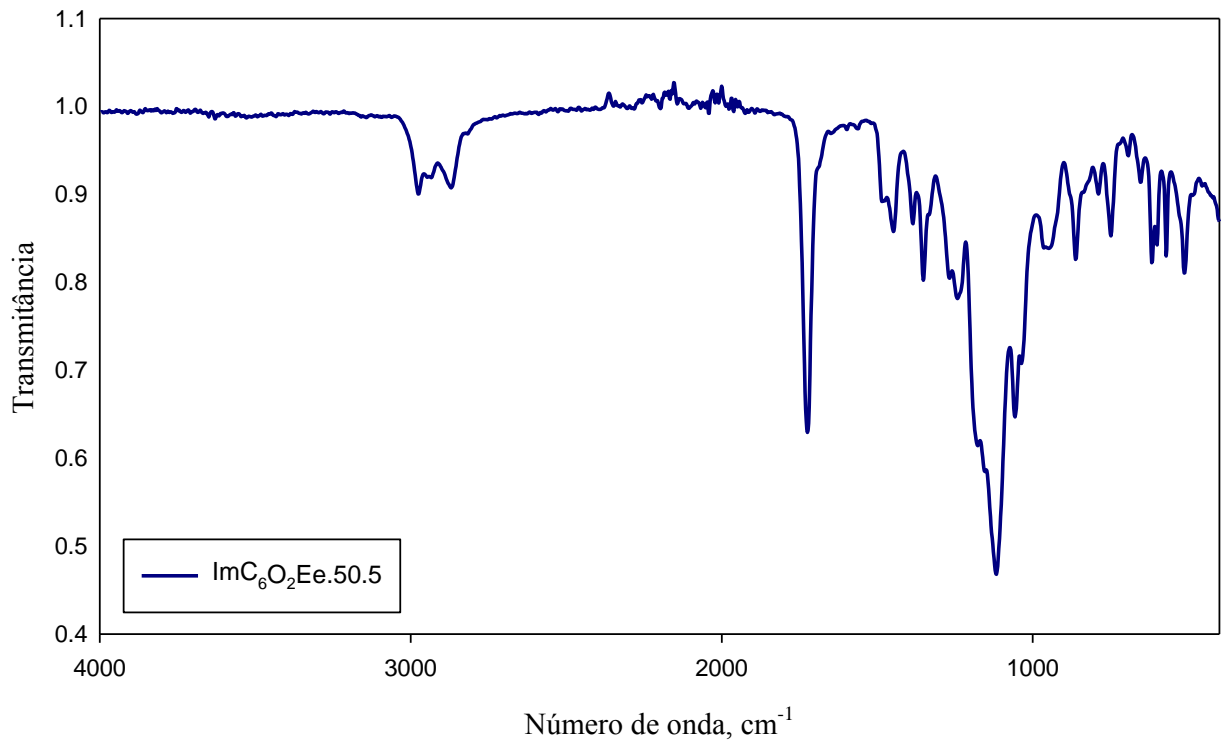


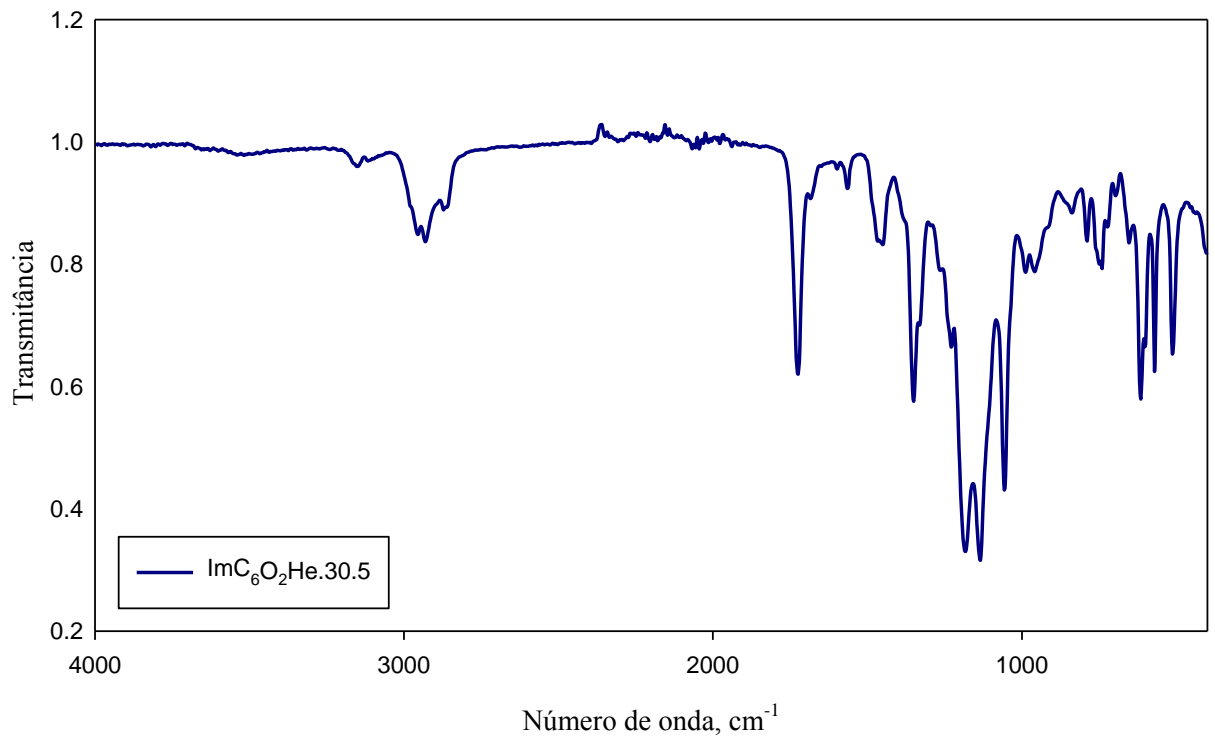
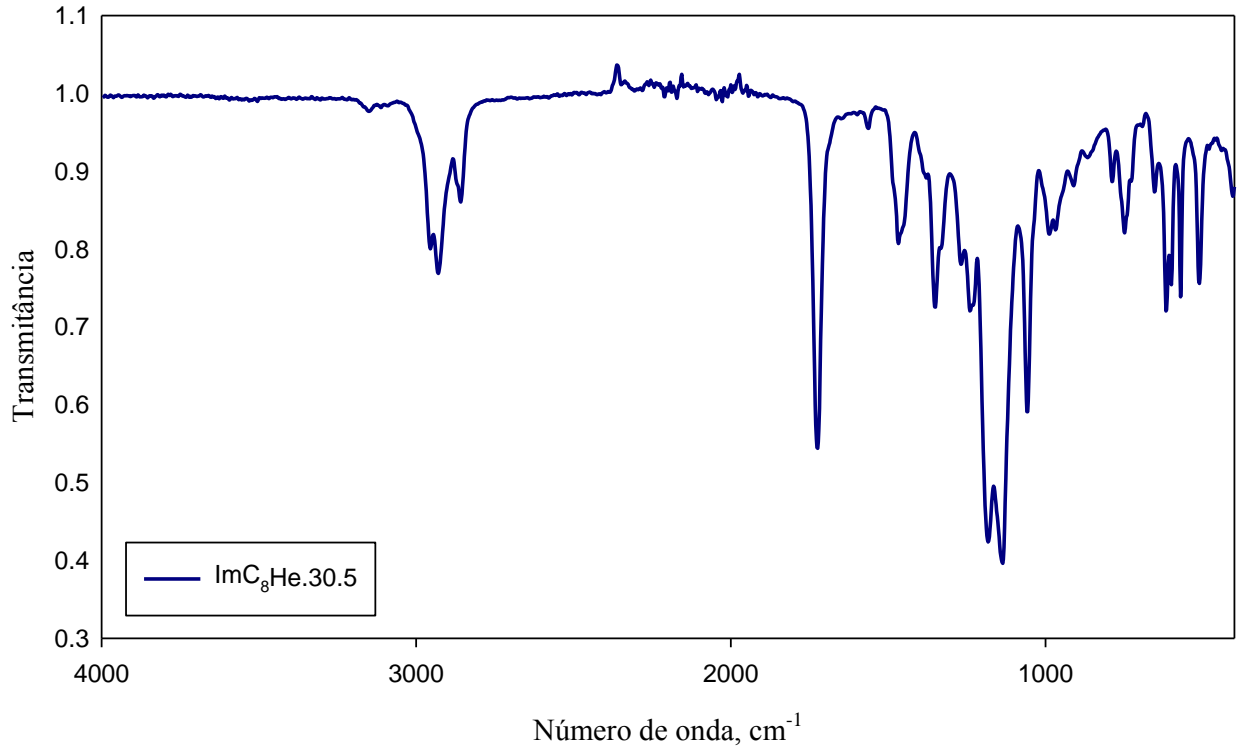




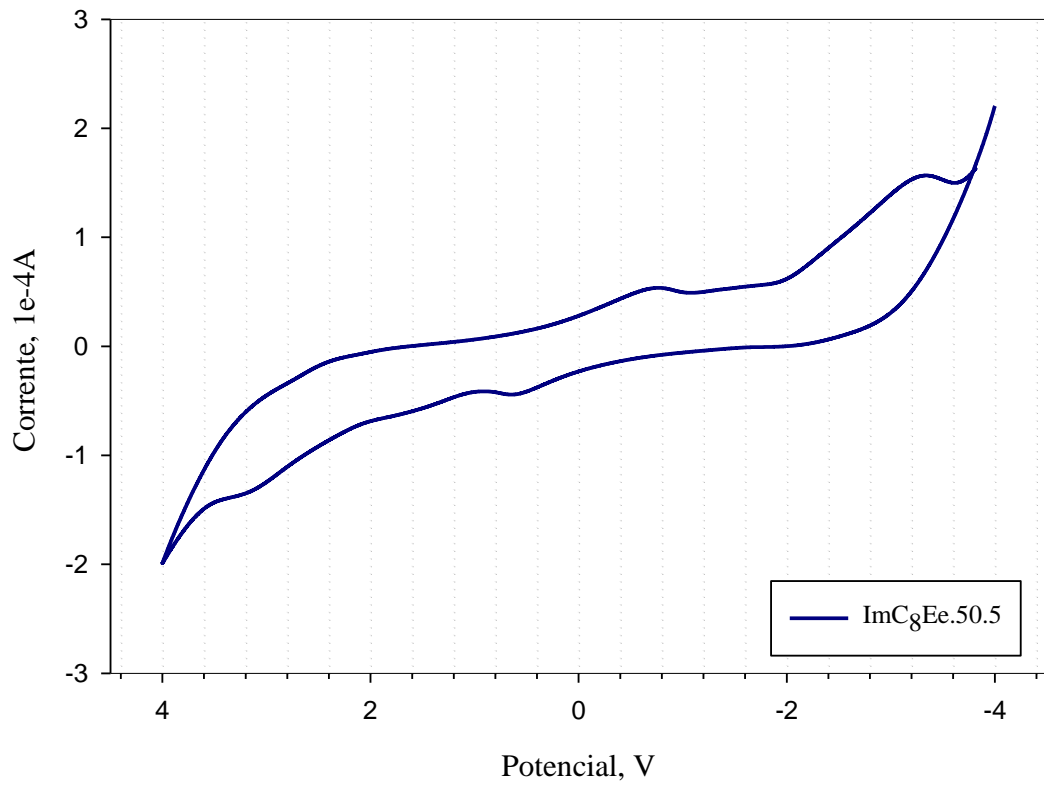
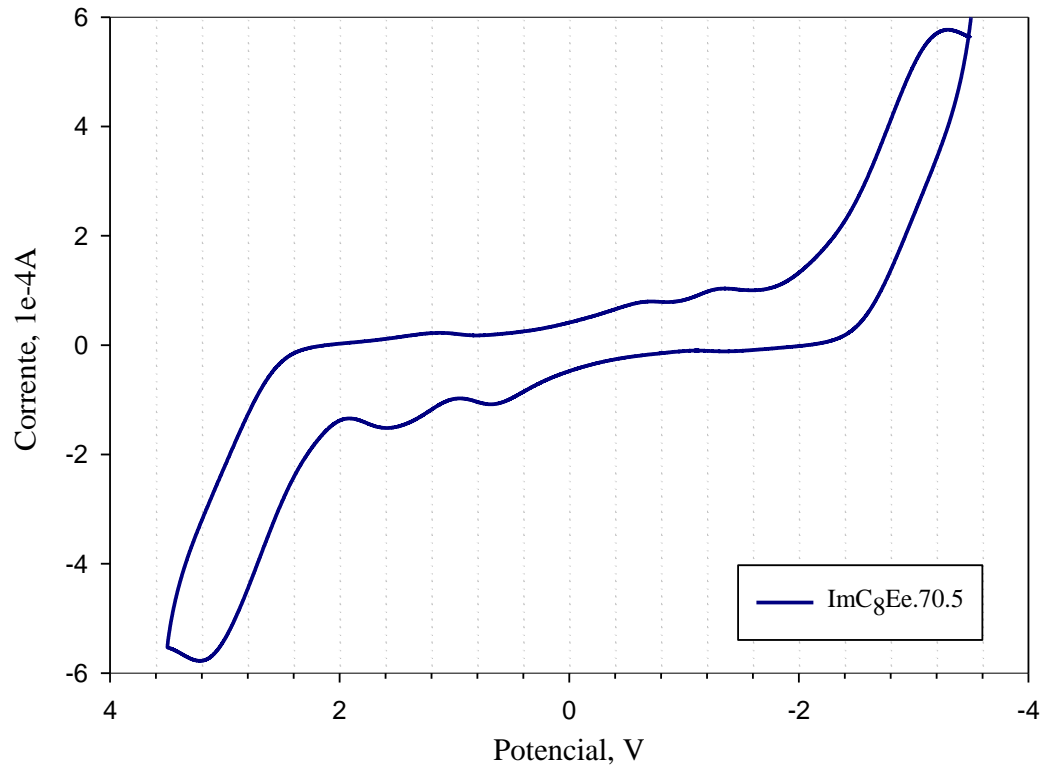


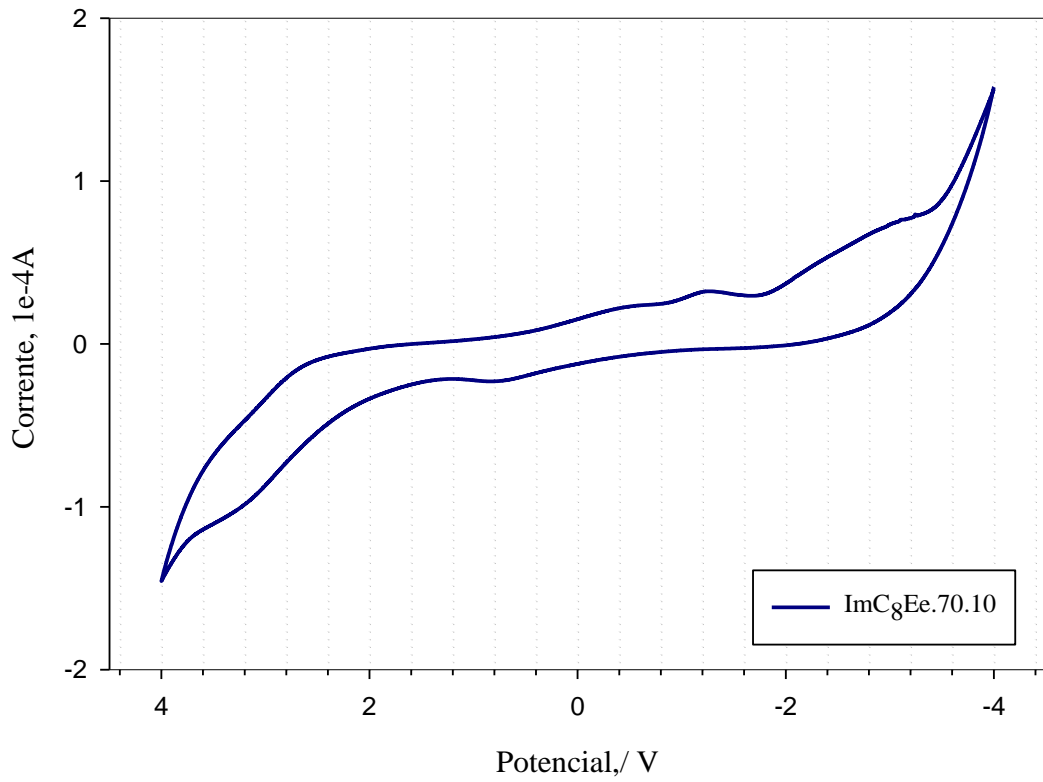
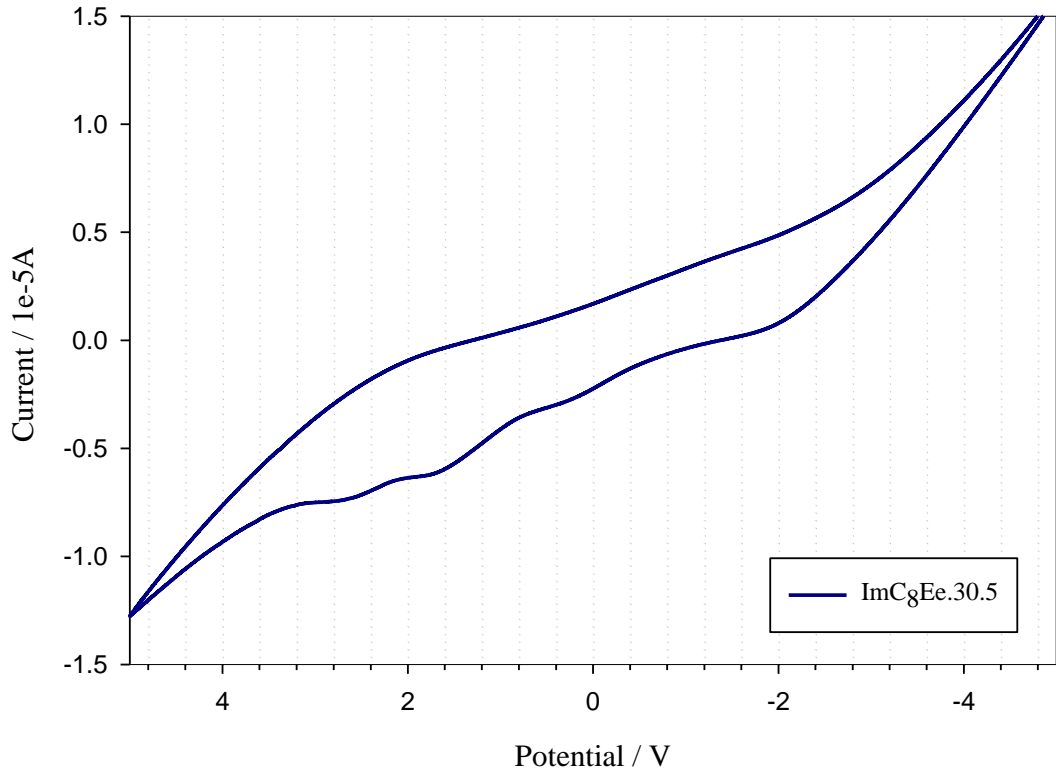


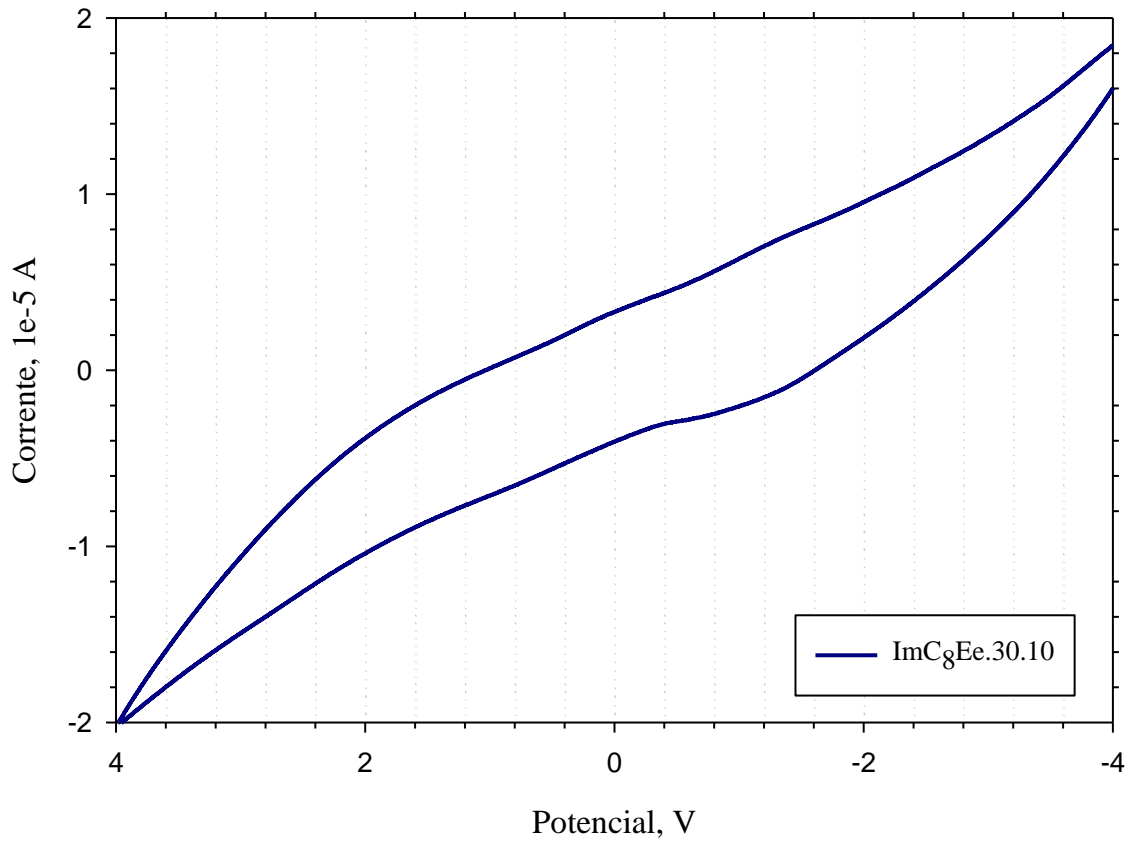
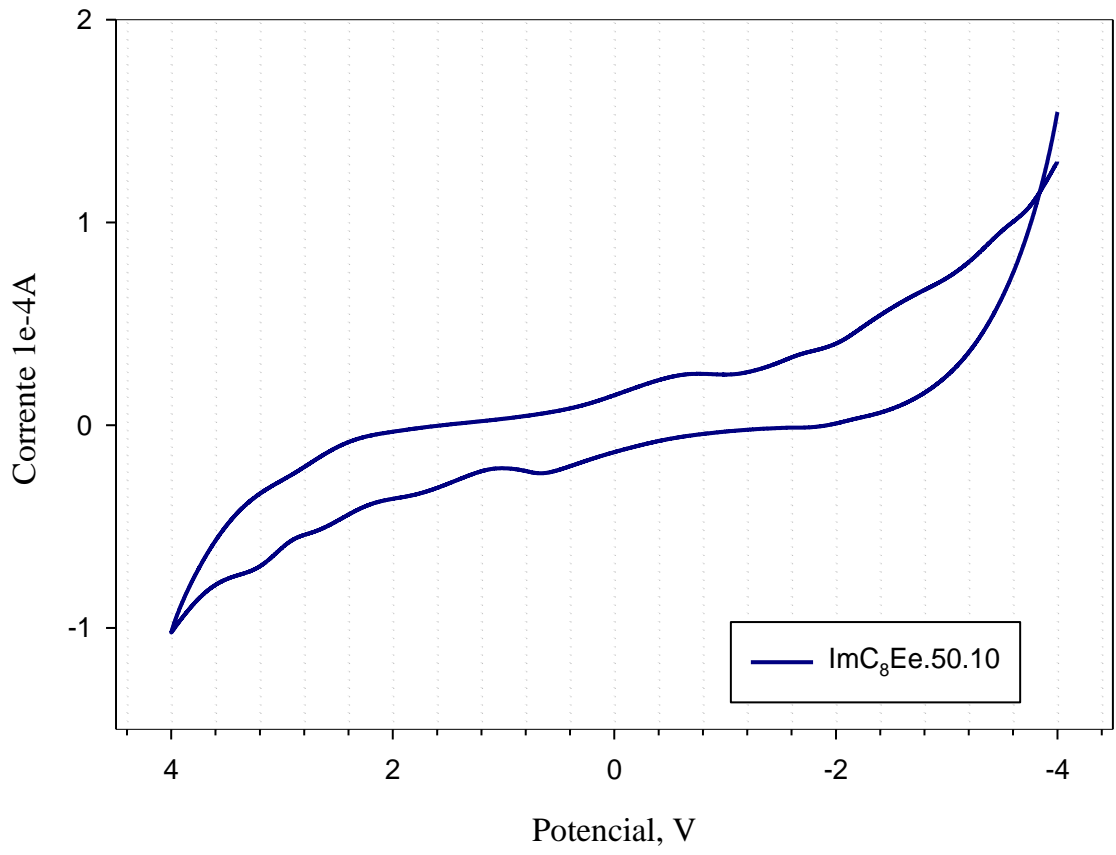


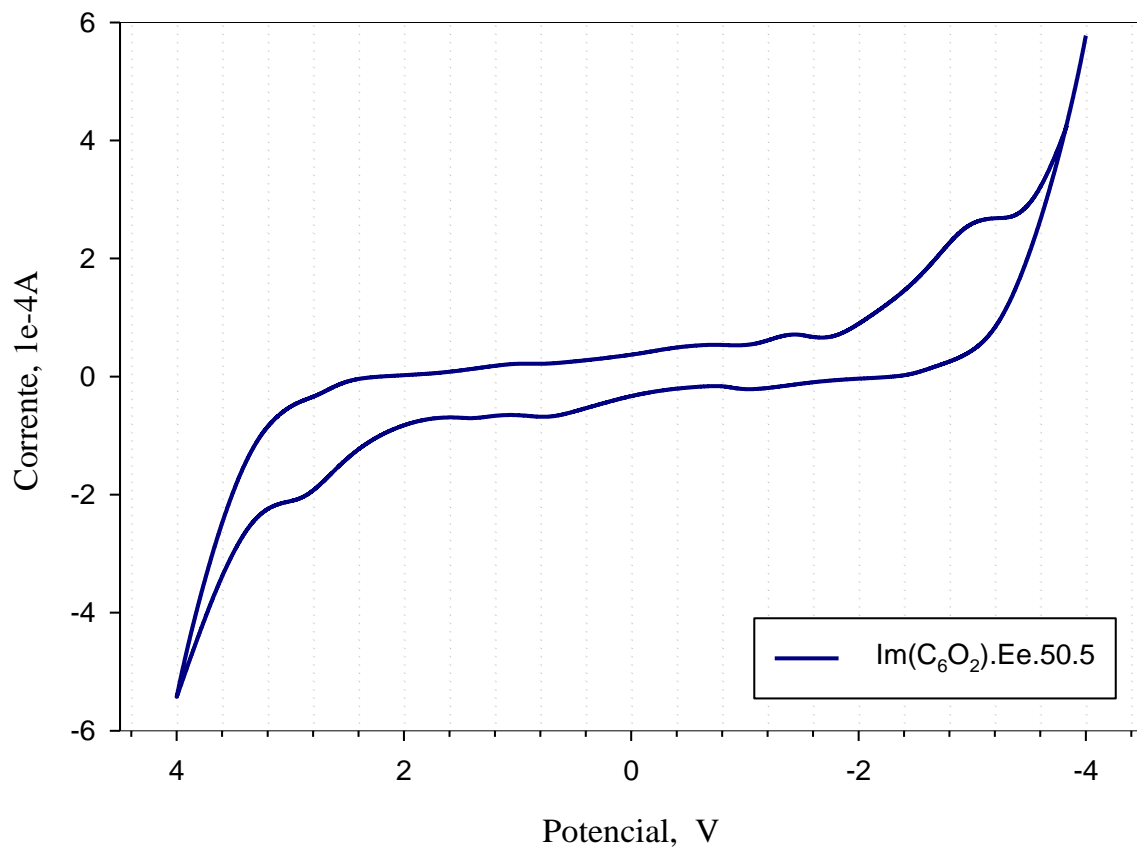
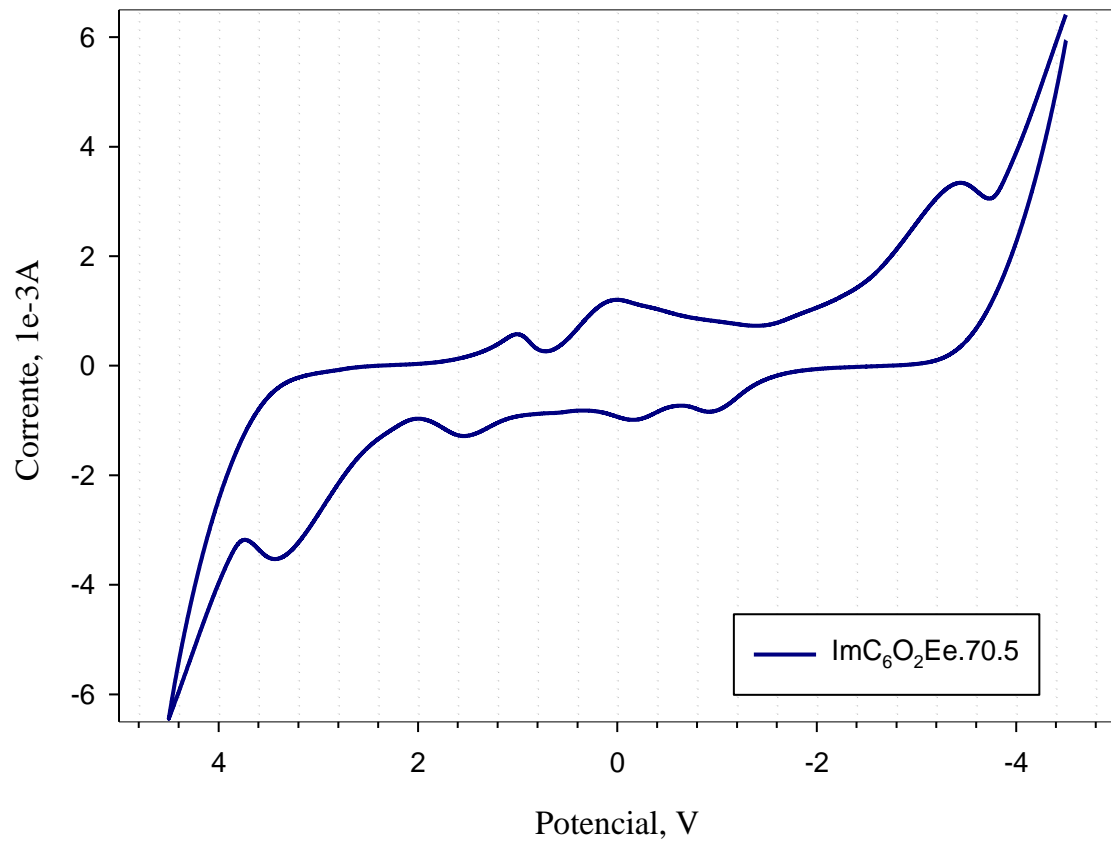


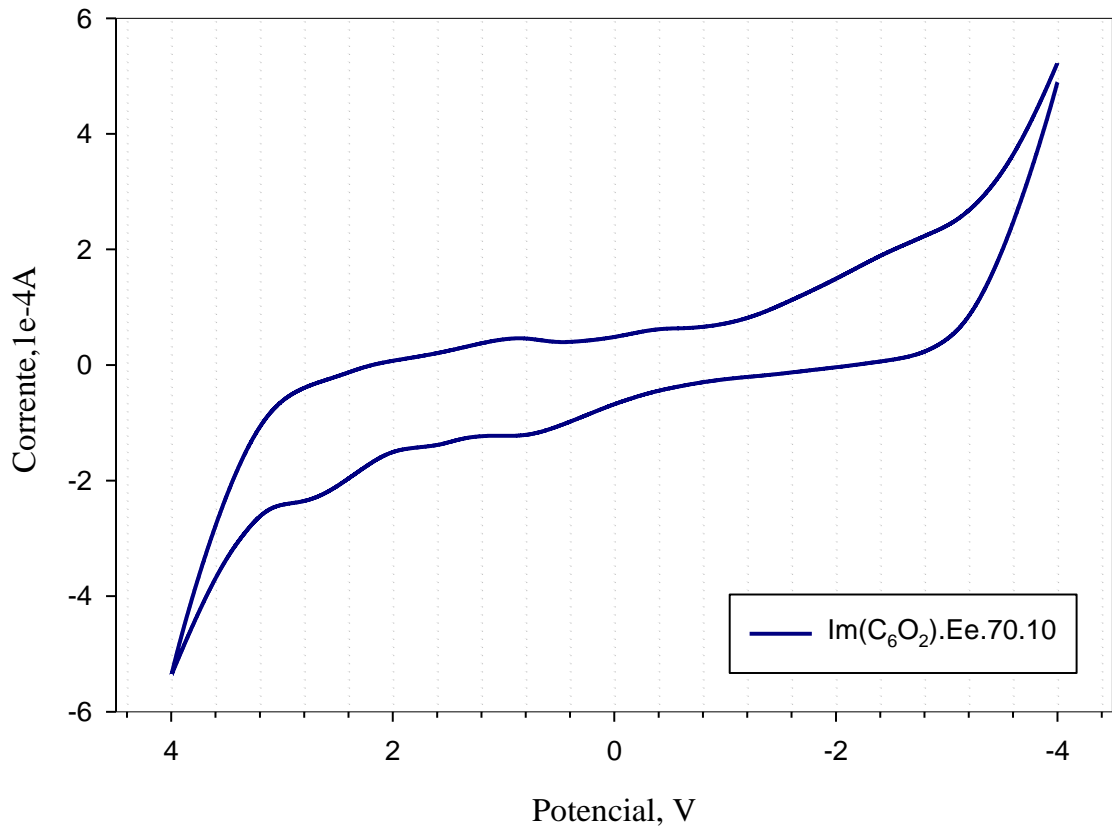
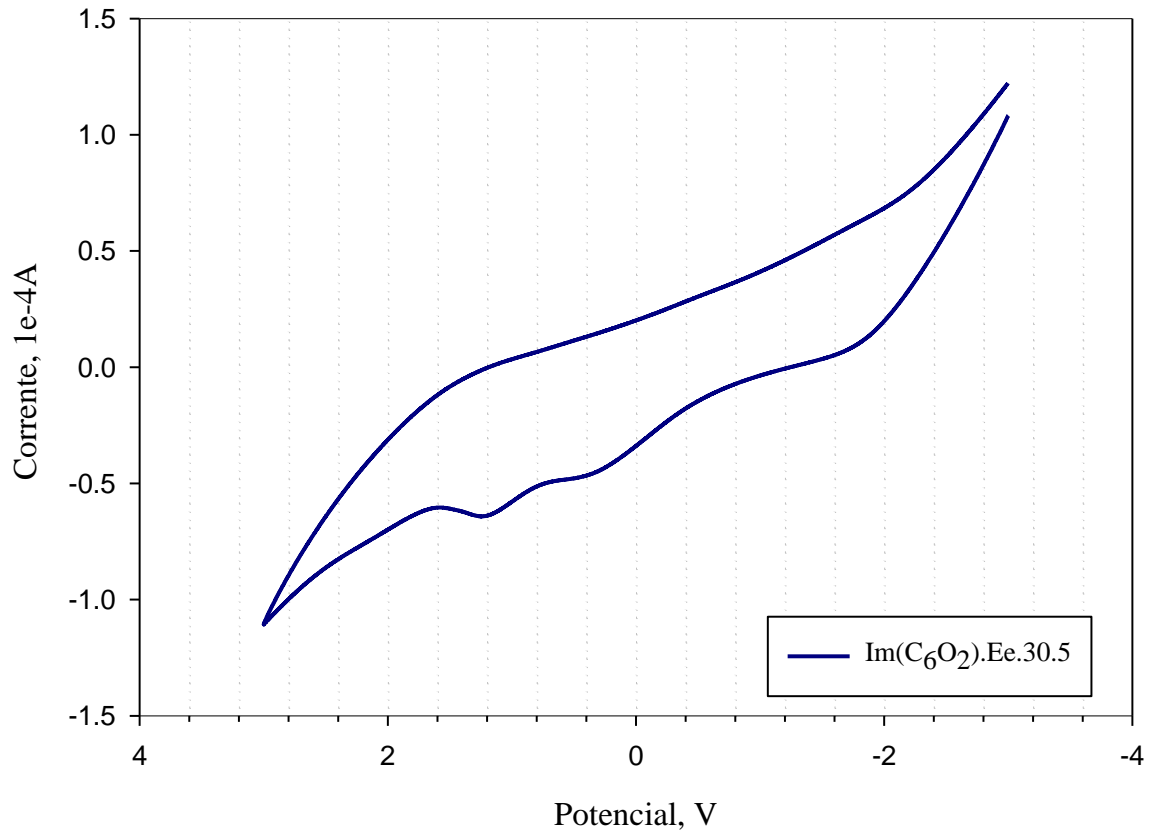
APÊNDICE 4 - VOLTAMOGRAMAS DOS PLIs

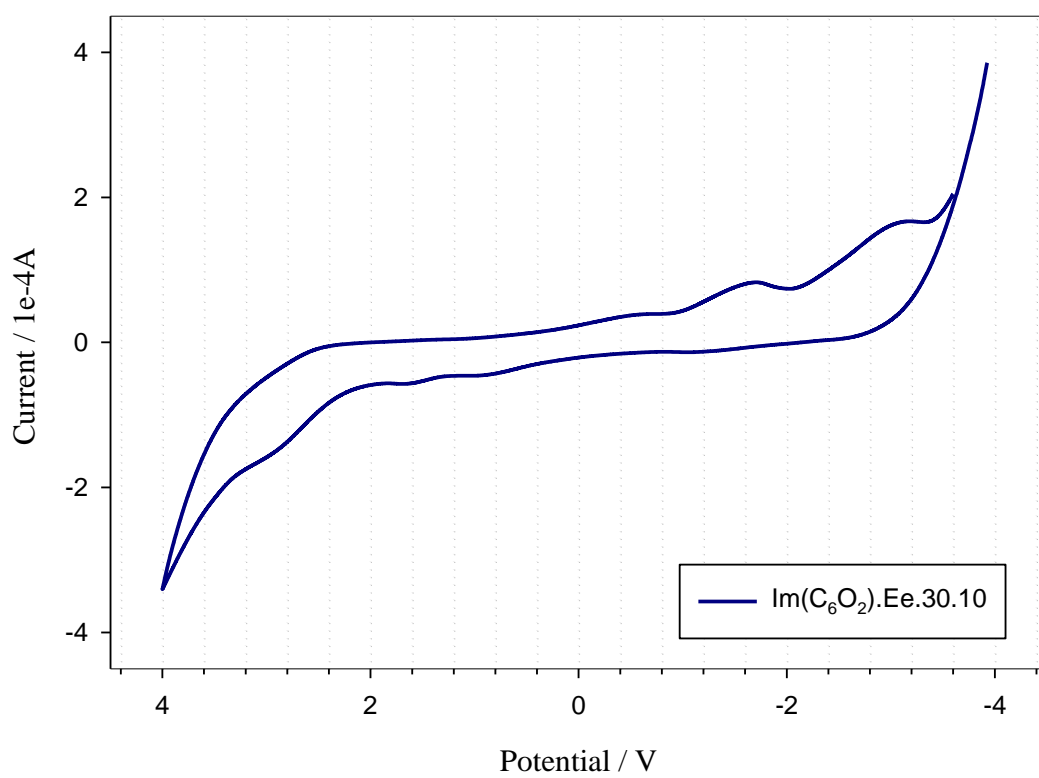
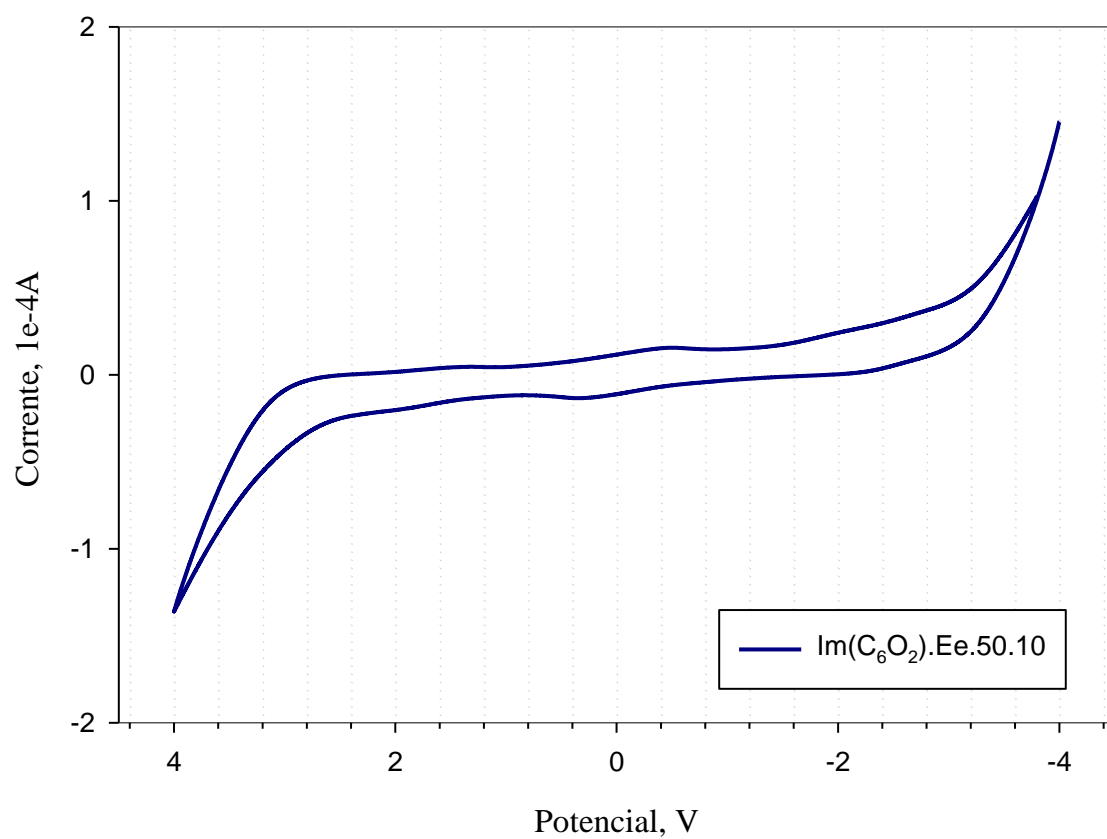


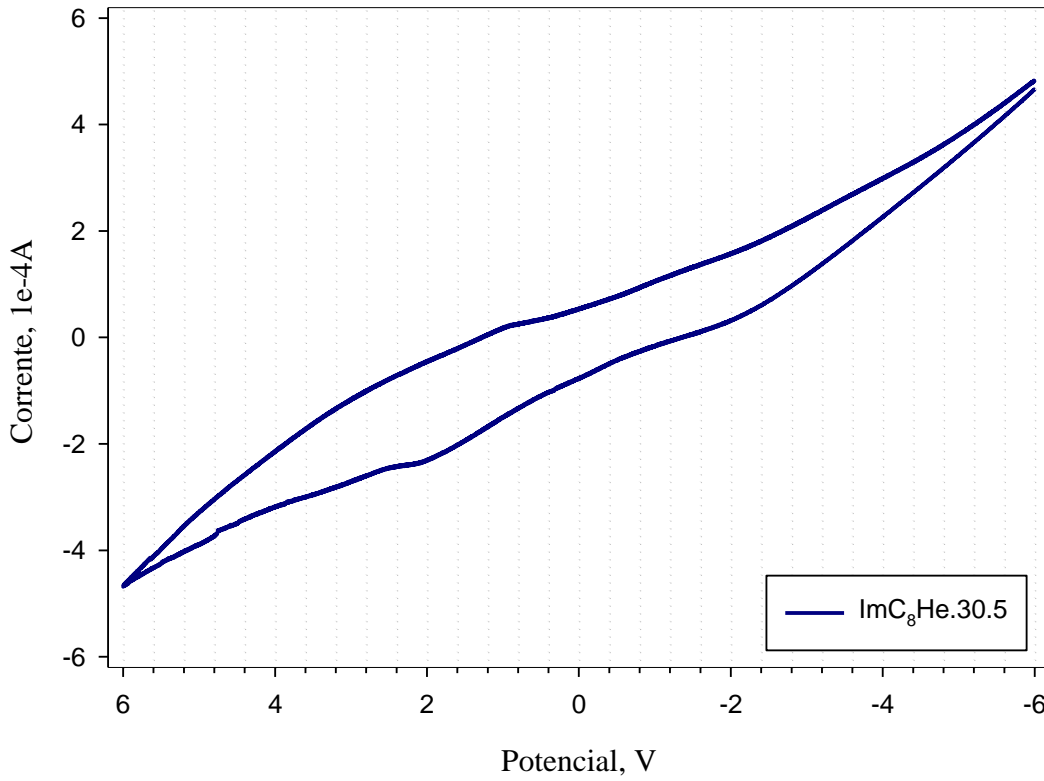
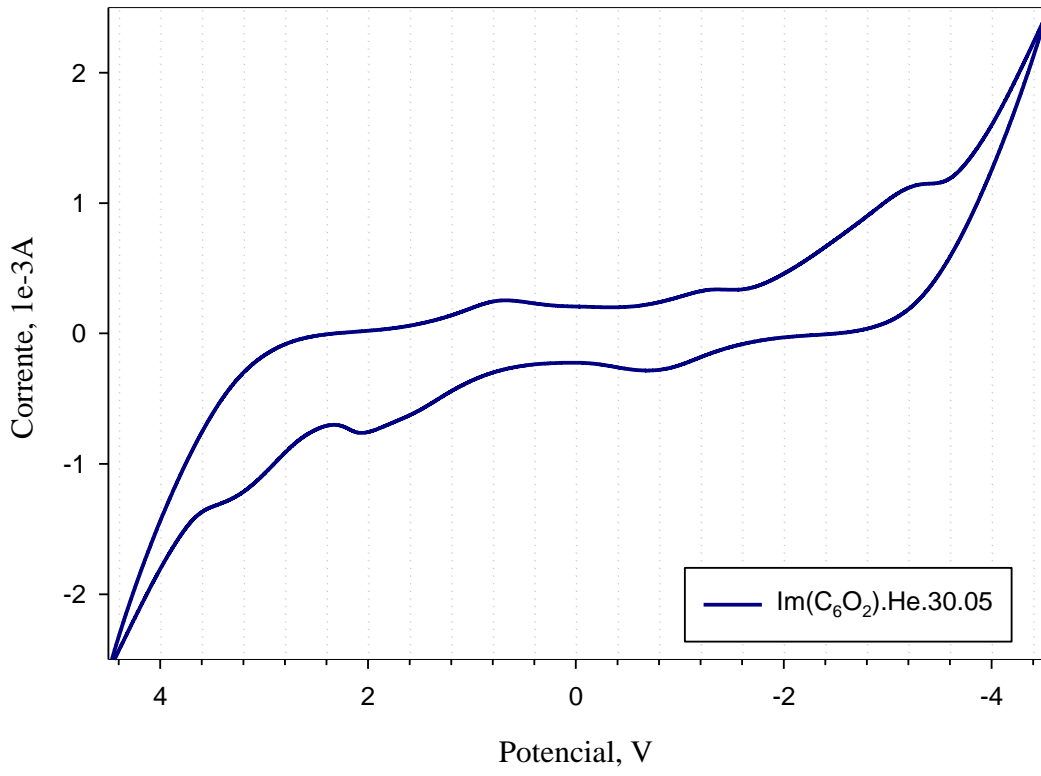




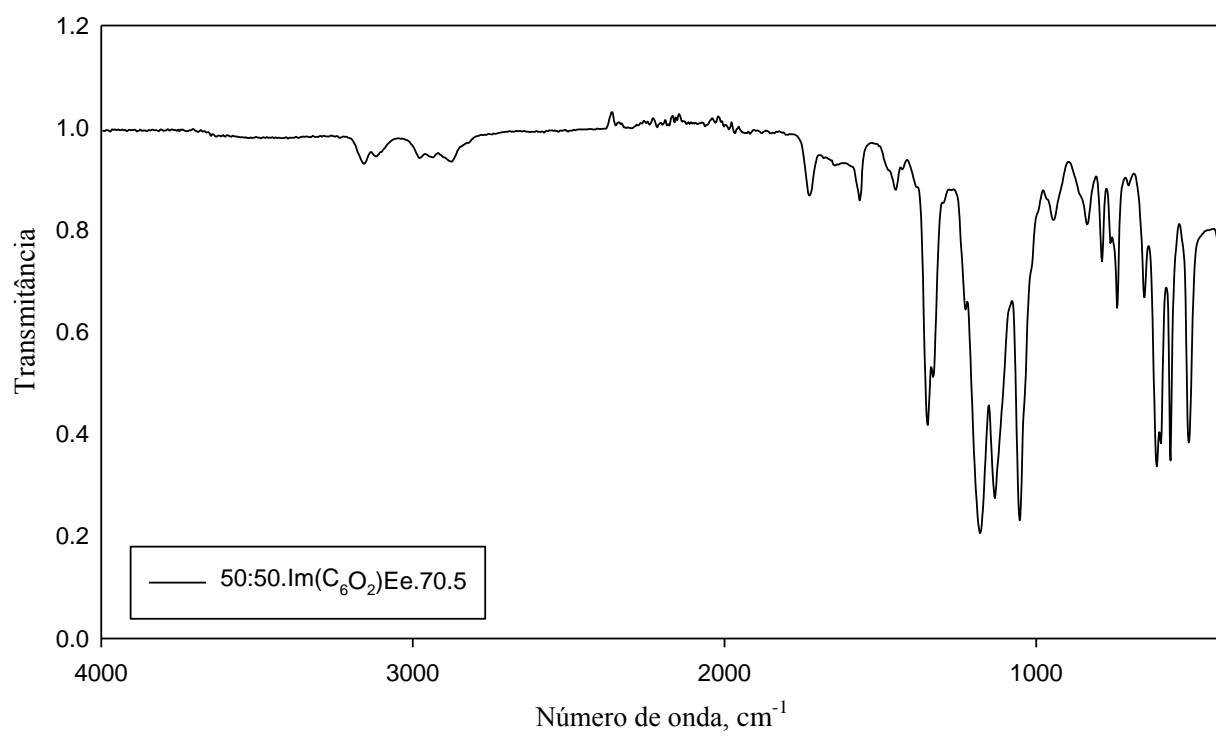
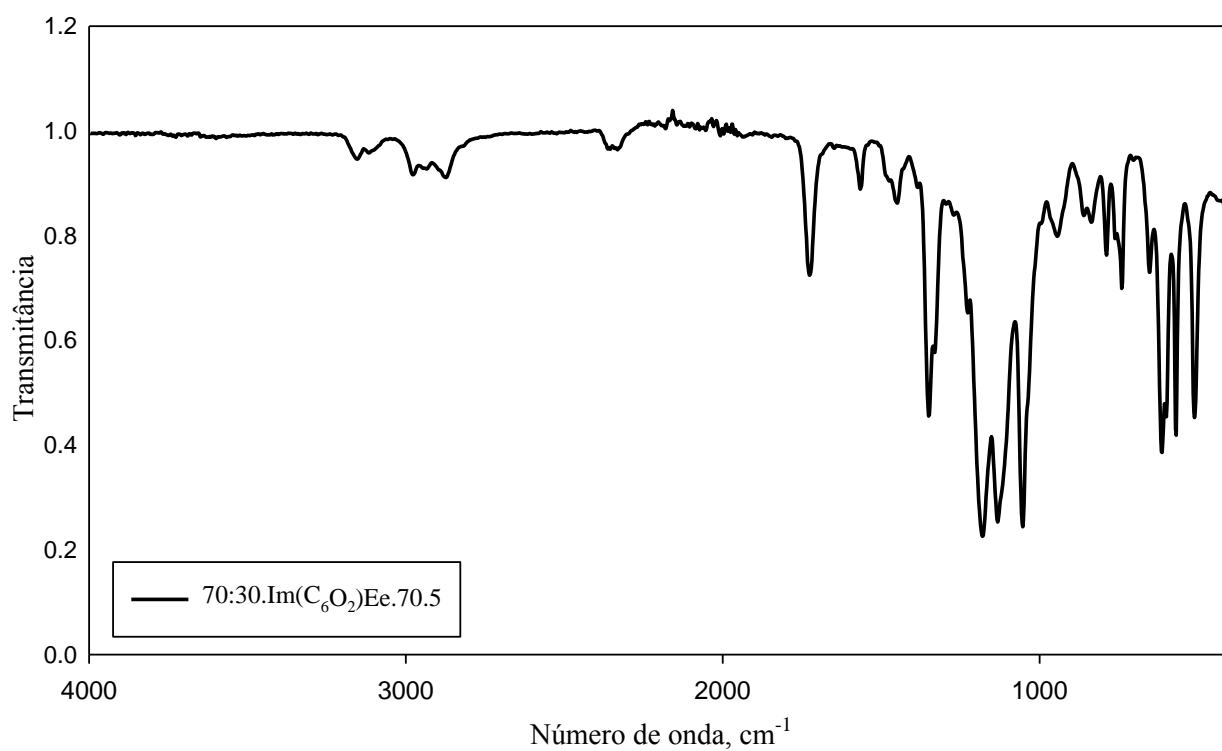


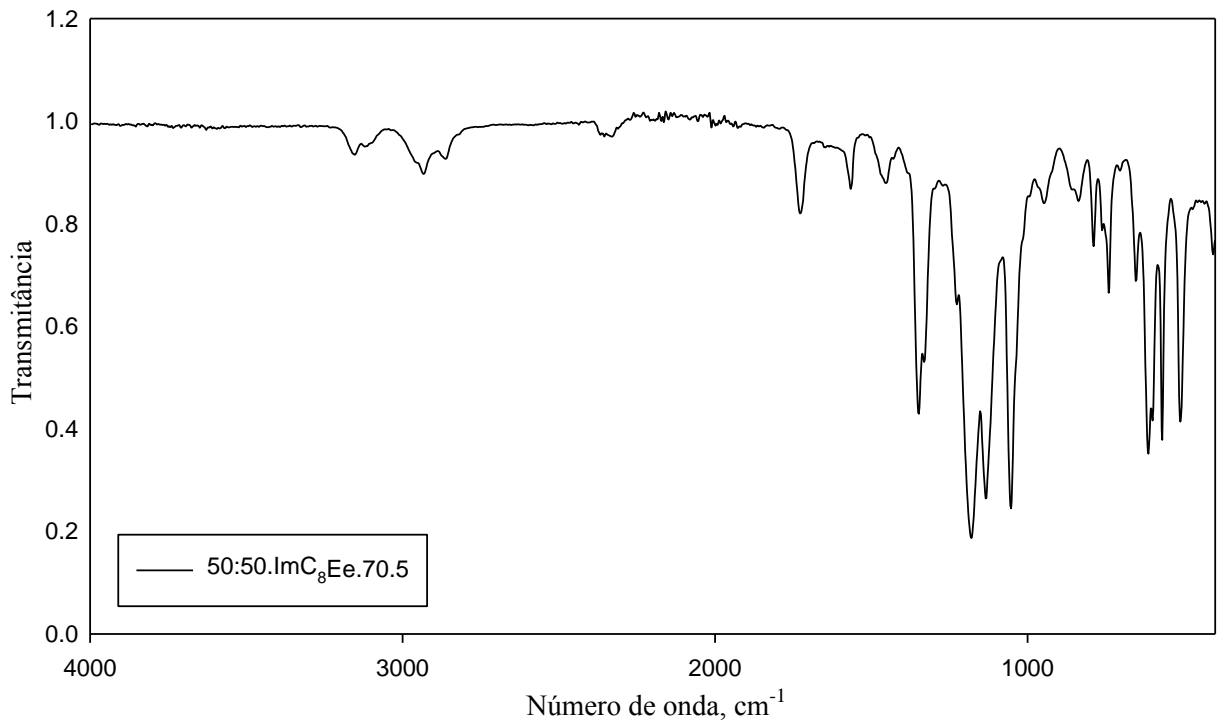
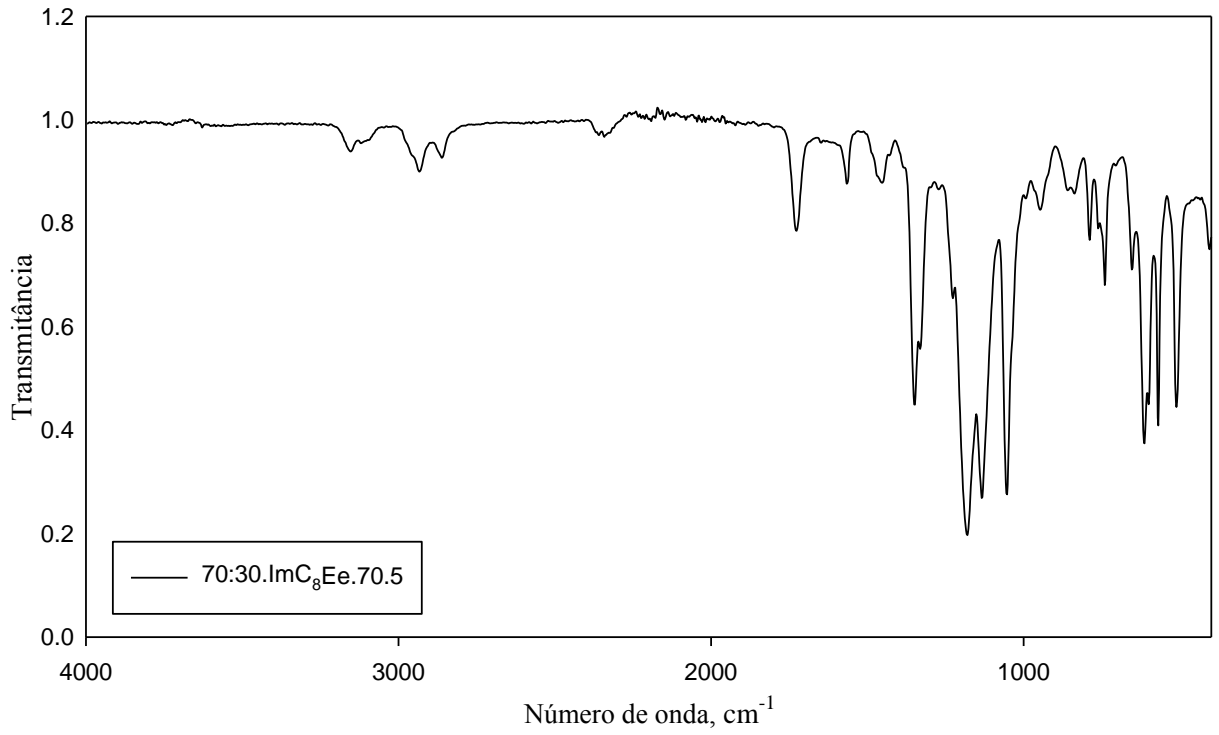


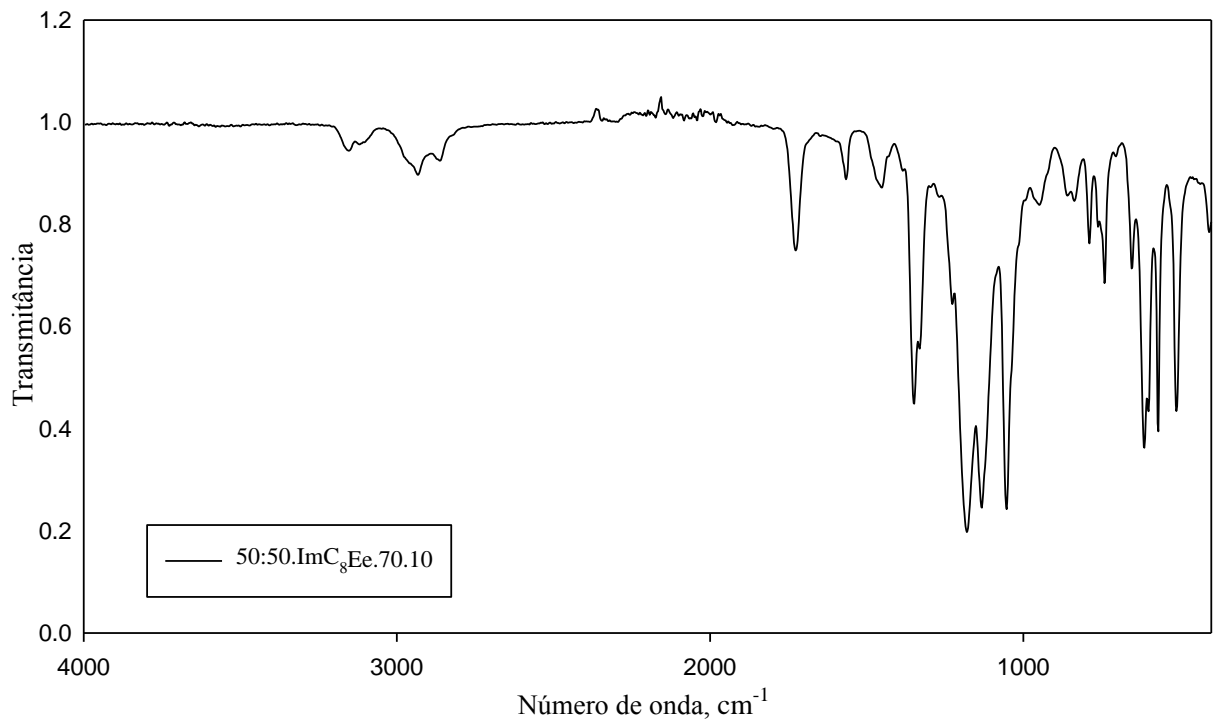




APÊNDICE 5 – ESPECTROS FTIR-ATR DOS IONOGÉIS







APÊNDICE 6– VOLTAMOGRAMAS DOS IONOGEÍIS

