



**UnB**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Líquidos iônicos em processos de polimerização: estudos sobre seu uso como catalisador na polimerização catiônica de estireno e monômero na síntese de terpolímeros hidrofílicos**

**GABRIEL VICTOR SIMÕES DUTRA**

BRASÍLIA - DF  
2020

GABRIEL VICTOR SIMÕES DUTRA

**Líquidos iônicos em processos de polimerização: estudos sobre seu uso como catalisador na polimerização catiônica de estireno e monômero na síntese de terpolímeros hidrofílicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Fabricio Machado Silva**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto**

Brasília – DF  
2020

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, saúde, força e pelas oportunidades concebidas.

À minha amiga, parceira e esposa Weslany. Obrigado pelo carinho, convívio, paciência e companheirismo ao longo da execução deste projeto. À nossa pequena Alice que, com suas virtudes e travessuras, tem trazido tantas alegrias. Amo muito vocês!

Aos meus familiares, e, em especial ao meu pai, Adevandes e irmão, João Paulo, pelo amor, carinho, apoio e compreensão. A minha amada mãe, Rita, que infelizmente nos deixou durante o período de execução deste trabalho, mas que continua protegendo e guiando meus passos e deve estar bastante feliz com essa conquista. Amo muito vocês! Agradeço também aos meus sogros, afilhados, cunhados, sobrinhos, tios e primos que sempre ajudaram cada um ao seu modo.

Agradeço a orientação do Prof. Dr. Fabrício Machado pelas oportunidades de aprendizagem, pelo constante incentivo, imenso apoio e sábias contribuições. A você, minha gratidão, respeito e carinho.

Ao Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto pela coorientação, pelos ensinamentos e sugestões. Obrigado!

Aos membros da banca avaliadora deste trabalho pelas valorosas contribuições.

A todos os companheiros de LDPQ e, em especial: Erislene, Mariana, Thayse, Alan, Graciane, Robson, Zhang, Gabriela, Gabriella, Suellen e todos os outros que tornaram os momentos mais prazerosos. Obrigado por tudo!

Aos companheiros de jornada e moradia: Gustavo, Rogério, Breytner, Makson, Flávio, e todos os outros no qual compartilhamos vários momentos de alegrias e solidariedade, a vocês guardo o maior carinho e gratidão.

Aos grandes amigos Júnio, Thiago e Fabim por todas as ajudas, incentivo e momentos compartilhados.

Aos professores, Dra. Claudia Sayer e Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo da UFSC, pela oportunidade de aprendizagem e pelas contribuições e ensinamentos.

A Profa. Dra. Patrícia Abdelnur e Tallyta Teixeira da EMBRAPA Agroenergia pelos ensinamentos e disponibilidade em realizar as medidas de espectrometria de massa.

A Dra. Tatiane Oliveira do LabMic da UFG, pelas análises de MET.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos, à CAPES e FAPDF pelos auxílios ao desenvolvimento deste projeto, à Central Analítica do IQ/UnB e à UnB pela infraestrutura e por possibilitar a realização deste trabalho.

## RESUMO

O desenvolvimento de metodologias mais eficientes na obtenção de materiais poliméricos atrai continuamente o interesse da comunidade científica, a fim de obter polímeros com propriedades específicas e propor rotas sintéticas com menor tempo de reação, temperaturas amenas e redução do uso de solventes orgânicos tradicionais. Nesse contexto, este trabalho visa a síntese de diversos líquidos iônicos (LIs) utilizáveis na produção de materiais poliméricos. No Capítulo I, é abordada a síntese de novos catalisadores metálicos por meio da mistura de LIs à base do cátion imidazólio, com vários tipos de cloretos metálicos e em diferentes razões molares. Os resultados de ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) evidenciaram a formação dos LIs (BMI-Cl, bMIE-2Cl e MAI-Cl). Alguns catalisadores foram caracterizados por espectrometria de massa (ESI-MS) e todos foram eficientemente empregados na polimerização do estireno em massa, no qual as polimerizações ocorreram com alta reprodutibilidade e em algumas foram obtidas conversões elevadas em curtos tempos reacionais, inferior a 10 min. Os poliestirenos apresentaram diferentes faixas de massa molar ( $2.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \leq \overline{M}_n \leq 556 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), dispersão de massa molar e temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dependentes do sistema catalítico. Em temperaturas inferiores a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  foi obtido poliestirenos com maiores massas molares, com distribuição estreita e unimodal e com maiores valores de  $T_g$ . Alguns catalisadores proporcionaram à formação de poliestireno com duas populações poliméricas com massas molares bem distintas. A análise estrutural revelou que a extremidade da cadeia polimérica é um grupo metino ligado ao cloro e algumas cadeias possuem o grupo indanilo terminal. As distribuições de Schulz-Flory indicam a existência de três a quatro espécies catalíticas presentes nos catalisadores mais ativos. O mecanismo de polimerização foi investigado por ESI-MS e ESI-MS/MS, mostrando o efeito LI na formação e estabilização dos intermediários catiônicos. No Capítulo II, os catalisadores mais efetivos foram empregados na polimerização em miniemulsão do estireno. Os polímeros sintetizados apresentaram menores taxas de reação do que às obtidas por polimerização em massa e massas molares médias numéricas muito elevadas, em torno de  $1300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , dispersão de massa molar próxima a 2,0 e  $T_g$  maior que  $102 \text{ }^\circ\text{C}$ . O diâmetro médio das partículas permaneceu praticamente inalterado durante a reação, indicando que as gotas monoméricas correspondem ao *locus* da polimerização. As cinéticas de primeira ordem até uma conversão limite, juntamente com o aumento da massa molar à medida que a temperatura diminui, polimerização do estireno em baixas temperaturas e incapacidade do catalisador para polimerizar monômeros que reagem exclusivamente via polimerização radicalar e/ou aniônica, indicam a natureza catiônica da polimerização. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sugeriram a formação de poliestireno, permitindo a quantificação da distribuição tática. As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) confirmaram a obtenção de nanopartículas poliméricas esféricas. No Capítulo III, é discutida a síntese de um novo monômero à base de LI, o cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3-metilimidazólio (VBMI.Cl), e seu uso na terpolimerização com metacrilato de metila e pivalato de vinila. As análises de FTIR e RMN de  $^1\text{H}$  sugeriram a formação do monômero VBMI.Cl e a obtenção do terpolímero. A composição do terpolímero foi obtida pelo método de integração relativa do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , obtendo um alto teor de VBMI.Cl incorporado, 17,8% em mol. Diante dos resultados obtidos, observa-se que o uso de LIs possibilitou a obtenção de materiais poliméricos com propriedades peculiares, o que os tornam promissores na área da catálise e na obtenção de novos monômeros vinílicos.

**Palavras-chave:** Catálise, arquitetura molecular, análise de grupo final, polimerização em miniemulsão, alta massa molar, líquido iônico polimerizável.

## ABSTRACT

The development of more efficient methodologies for obtaining polymeric materials continually attracts the interest of the scientific community, in order to obtain polymers with specific properties and to propose synthetic routes with shorter reaction times, mild temperatures and reduced use of traditional organic solvents. In this context, this work aims at the synthesis of several ionic liquids (ILs) that were used to production of polymeric materials. Chapter I deals with the synthesis of new catalysts by mixing imidazolium cation-based ILs, with various types of metal chlorides and in different molar ratios. The results of nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR) evidenced the formation of ILs (BMI·Cl, bMIE·2Cl and MAI·Cl). Some catalysts were characterized by mass spectrometry (ESI-MS) and all were efficiently employed in the styrene bulk polymerization, in which the polymerizations occurred with high reproducibility and in some high conversions were obtained in short synthesis times, less than 10 min. The polystyrenes presented different molar mass ranges ( $2.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \leq \overline{M}_n \leq 556 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), molar-mass dispersity and glass transition temperatures ( $T_g$ ), depending on the catalytic system. At temperatures below 30 °C, polystyrenes were obtained with higher average molar mass, with narrow and unimodal distribution and with higher  $T_g$  values. Some catalysts provided the formation of polystyrene with two polymer populations with very distinct molar masses. Structural analysis revealed that the end-group of the polymer chain is a methyne group attached to a chlorine and some chains have the terminal indanyl group. The Schulz–Flory distributions indicated the existence of three to four catalytic species in the most active catalysts. The polymerization mechanism was investigated by ESI-MS and ESI-MS/MS which showed the IL effect in the formation and stabilization of cationic intermediates. In Chapter II, the most effective catalysts were used in miniemulsion polymerization of styrene. The synthesized polymers showed lower reaction rates compared to those obtained by bulk polymerization and very high number-average molar mass, around  $1300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  at 85 °C, molar-mass dispersity close to 2.0 and  $T_g$  higher than 102 °C. The average particle diameter remained practically unchanged during the reaction, indicating that the monomeric droplets correspond to the polymerization locus. First-order kinetics up to a limit conversion, along with the increase in molar mass as the temperature decreases, styrene polymerization at low temperatures and catalyst inability to polymerize monomers that react exclusively via free radical and/or anionic polymerization, indicate the cationic nature of polymerization.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra suggested the formation of polystyrene, allowing for tacticity distribution quantification. Transmission electron micrographs (TEM) confirmed the formation of spherical polymer nanoparticles. Chapter III discusses the synthesis of a new IL-based monomer, 1-(4-vinylbenzyl)-3-methylimidazolium chloride (VBMI·Cl), and its used in the terpolymerization with methyl methacrylate and vinyl pivalate. FTIR and  $^1\text{H}$ -NMR analyzes suggested the formation of the VBMI·Cl monomer and obtaining the terpolymer. The composition of the terpolymer was obtained by the method of relative integration of the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum, obtaining a high content of incorporated VBMI·Cl, 17.8 mol%. In view of the results obtained, it is observed that the use of ILs made it possible to obtain polymeric materials with peculiar properties, thus being promising in the area of catalysis and in obtaining new vinyl monomers.

**Keywords:** Catalysis, molecular architecture, end-group analysis, miniemulsion polymerization, high molar mass, polymerizable ionic liquid.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação das principais espécies de propagação da cadeia em um mecanismo de polimerização catiônica. ....	24
<b>Figura 2:</b> Representação estrutural dos monômeros mais comumente utilizados em polimerização catiônica (a) monômeros vinílicos <sup>[17]</sup> e (b) heterocíclicos <sup>[51]</sup> . ....	24
<b>Figura 3:</b> Representação genérica do mecanismo de polimerização catiônica de monômeros vinílicos iniciada com o ácido genérico $A^-B^+$ , sendo que Nu representa um nucleófilo, incluindo o contra-íon $B^-$ , e XY representa uma impureza. Adaptado de Aoshima e Kanaoka. <sup>[17]</sup> .....	26
<b>Figura 4:</b> Representação das estruturas dos principais cátions e ânions utilizados na obtenção de LIs. Adaptado de Kubisa. <sup>[11]</sup> .....	31
<b>Figura 5:</b> Representação da estrutura supramolecular dos LIs à base do cátion 1,3-dialquilimidazólio (A) arranjo tridimensional e (B) arranjo bidimensional entre os cátions imidazólio (C) e os ânions (A). Adaptado de Dupont. <sup>[74, 76]</sup> .....	32
<b>Figura 6:</b> Representação de alguns LIs funcionalizados derivados do cátion imidazólio. Adaptado de Lee <sup>[88]</sup> . ....	34
<b>Figura 7:</b> Ilustração esquemática de uma célula a combustível alcalina. Adaptada de Ghouse. <sup>[116]</sup> .....	41
<b>Figura 8:</b> Curvas de distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados, em triplicata, usando os catalisadores de LIs: (a) com $FeCl_3$ ( $\chi \geq 0,60$ ), (b) $BMI \cdot In_2Cl_7$ , (c) $BMI \cdot CuCl_2$ , (d) $BMI \cdot Cu_2Cl_3$ , (e) $BMI \cdot CoCl_3$ , (f) $BMI \cdot Co_2Cl_5$ , (g) $BMI \cdot Co_3Cl_7$ e (h) branco e $BMI \cdot Fe_2Cl_7$ na presença de inibidores. Os valores das massas molares médias e dispersão de massa molar são mostrados na Tabela 6. ....	69
<b>Figura 9:</b> Polimerização catiônica de estireno a 70 °C e 6 h usando os catalisadores (I) $BMI \cdot Nb_2Cl_{11}$ e (II) $BMI \cdot Zn_3Cl_7$ : (a) Traços de GPC; Curvas de distribuição de massa molar da população de (b) maior massa molar e menor fração mássica e de (c) menor massa molar e maior fração mássica. ....	71
<b>Figura 10:</b> Massa molar média numérica e dispersão de massa molar em função da conversão, obtidos em (a) baixas conversões e (b) conversões moderadas, usando diferentes catalisadores de LIs. Esses dados foram extraídos da Tabela 6. ....	74
<b>Figura 11:</b> Curvas de distribuição de massa molar na polimerização catiônica de estireno sob diferentes condições de síntese, usando $BMI \cdot Fe_2Cl_7$ como catalisador. ....	77
<b>Figura 12:</b> Espectros de alta resolução (A) ESI(-)-MS e (B) ESI(+)-MS do catalisador $BMI \cdot In_2Cl_7$ em solução metanólica. ....	79
<b>Figura 13:</b> Espectros de alta resolução (A) ESI(-)-MS e (B) ESI(+)-MS do catalisador $BMI \cdot Fe_2Cl_7$ em solução metanólica (25 $\mu M$ ). ....	80
<b>Figura 14:</b> Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra de poliestireno obtida usando $BMI \cdot Fe_2Cl_7$ como catalisador (Tabela 6: $\overline{M}_n = 3,4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $D_M = 3,71$ ). ....	81
<b>Figura 15:</b> Espectro de RMN de $^1H$ da amostra de poliestireno obtida usando $BMI \cdot In_2Cl_7$ como catalisador ( $CDCl_3$ , 600 MHz). ....	83

<b>Figura 16:</b> Desconvoluções da distribuição de massa molar de poliestireno obtidas com os catalisadores (a), (b) BMI-In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> , (c) (BMI) <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> Cl <sub>11</sub> , (d), (e) BMI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> , (f) bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (g) MAI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> empregando uma distribuição de Schulz-Flory. Os símbolos *, * e * correspondem à distribuição de Schulz-Flory para os sítios individuais, como descritos na Tabela 11.....	86
<b>Figura 17:</b> Espectros de alta resolução (A) ESI(+)-MS da série completa da solução de polimerização de estireno catalisada por BMI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (B) Expansão do ESI(+)-MS na região <i>m/z</i> 311-317 na qual o cátion estireno-clorônio é detectado em uma espécie supramolecular contendo o líquido iônico BMI·Cl e ESI(+)-MS/MS do íon [C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> em <i>m/z</i> 313. ....	88
<b>Figura 18:</b> Evolução da (a) conversão, (b) diâmetro médio das partículas de látex nas amostras sintetizadas a 85 e 70 °C e (c) dependência do semilogaritmo da concentração do monômero com o tempo de síntese a 85 °C. ....	101
<b>Figura 19:</b> Curvas de distribuição de massa molar média dos poliestirenos em função da conversão usando os catalisadores de LIs a 85 °C (a) BMI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> , (b) MAI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (c) bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> . ....	102
<b>Figura 20:</b> Curvas de distribuição de massa molar dos poliestirenos obtidos por (a) reação em branco e usando BMI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> na presença de estireno purificado e não purificado a 85 °C e (b) reações conduzidas a 60 e 50 °C por 24 h. ....	104
<b>Figura 21:</b> Curvas de distribuição de massa molar de poliestireno em função da temperatura de síntese usando os catalisadores (a) BMI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (b) bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> . ....	105
<b>Figura 22:</b> Curvas de distribuição de massa molar de poliestireno obtidas após o experimento de alimentação de monômero (a) antes da alimentação e após alimentação: (b) coágulo e (c) fase látex estável. ....	107
<b>Figura 23:</b> Micrografias obtidas por MET das amostras de poliestireno sintetizadas com catalisadores (a) BMI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ; (b) MAI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (c) bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> a 85 °C; (d) presença do catalisador bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (e) plano cristalino observado na amostra com BMI-Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> . ....	110
<b>Figura 24:</b> Histogramas de distribuição de tamanho dos poliestirenos sintetizados com os catalisadores de LIs a 85 °C. ....	111
<b>Figura 25:</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3metil-imidazólio (VBMI.Cl) e do terpolímero de metacrilato de metila, pivalato de vinila e VBMI.Cl. ....	117
<b>Figura 26:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da amostra VBMI.Cl (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz). ....	120
<b>Figura 27:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da amostra de terpolímero (D <sub>2</sub> O, 600 MHz). ....	122
<b>Figura A1:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do BMI-Cl (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz). ....	140
<b>Figura A2:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do MAI-Cl (D <sub>2</sub> O, 600 MHz). ....	141
<b>Figura A3:</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do MAI-Cl (D <sub>2</sub> O, 150 MHz). ....	141
<b>Figura A4:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do bMIE·2Cl (D <sub>2</sub> O, 600 MHz). ....	142
<b>Figura A5:</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do bMIE·2Cl (D <sub>2</sub> O, 150 MHz). ....	142
<b>Figura A6:</b> Curvas de distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados usando os catalisadores: (a) BMI.CuCl <sub>3</sub> e BMI.Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> , (b) BMI.ZnCl <sub>3</sub> , (c) BMI.Zn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> , (d)	

BMI.SnCl <sub>3</sub> , (e) BMI.Sn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> , (f) BMI.Sn <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub> , (g) BMI.Mn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> , (h) BMI.Ni <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> , (i) BMI.InCl <sub>4</sub> , (j) BMI.NbCl <sub>6</sub> , (k) BMI.Cr <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> , (l) MAI.FeCl <sub>4</sub> , (m) (MAI) <sub>2</sub> .FeCl <sub>5</sub> , (n) (MAI) <sub>2</sub> .SnCl <sub>4</sub> e (o) (MAI) <sub>2</sub> .ZnCl <sub>4</sub> .	144
<b>Figura A7:</b> Curvas de distribuição de massa molar dos poliestirenos sintetizados usando diferentes proporções molares BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> /BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> a 70 °C e com razão molar de 1:1000.	145
<b>Figura A8:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da amostra de polistireno obtida usando BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> como catalisador (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz).	146
<b>Figura A9:</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da amostra de polistireno obtida usando BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> como catalisador (CDCl <sub>3</sub> , 150 MHz).	147
<b>Figura A11:</b> Desconvoluções da distribuição de massa molar de poliestireno obtidas com os diferentes catalisadores de LIs empregando uma distribuição de Schulz-Flory.	153
<b>Figura A12:</b> Espectro de alta resolução ESI(+)-MS da série completa da solução de polimerização de estireno catalisada por BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> .	158
<b>Figura A13:</b> Fotografia dos polímeros sintetizados por miniemulsão usando os catalisadores BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> , MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> (a) antes e (b) após purificação.	159
<b>Figura A14:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da amostra de poliestireno não purificado obtido por miniemulsão usando o catalisador BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> a 85 °C (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz).	159
<b>Figura A15:</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do teste de polimerização do pivalato de vinila na presença de BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz).	161
<b>Figura A16:</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H das amostras de poliestireno purificadas sintetizadas por miniemulsão usando os catalisadores (a) BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ; (b) MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (c) bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> a 85 °C (CDCl <sub>3</sub> , 600 MHz).	163
<b>Figura A17:</b> Espectros de RMN de <sup>13</sup> C das amostras de poliestireno purificadas sintetizadas por miniemulsão usando os catalisadores (a) BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ; (b) MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e (c) bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> a 85 °C (CDCl <sub>3</sub> , 150 MHz).	164

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b> Reação genérica entre um iniciador ( $H_2O$ ) com um coiniciador ( $AlCl_3$ ) formando um complexo que inicia a polimerização catiônica através da liberação de um próton.....	25
<b>Esquema 2:</b> Reação de obtenção do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI-Cl).....	55
<b>Esquema 3:</b> Reação de obtenção do líquido iônico cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio (MAI-Cl).....	55
<b>Esquema 4:</b> Reação de obtenção do líquido iônico dicloreto de 1,2-bis(metilimidazólio)etano (bMIE·2Cl).....	56
<b>Esquema 5:</b> Representação da síntese dos catalisadores obtidos a partir do líquido iônico BMI-Cl.....	58
<b>Esquema 6:</b> Síntese de obtenção do poliestireno.....	59
<b>Esquema 7:</b> Mecanismo de reação proposto para a polimerização catiônica de estireno usando BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> .....	89
<b>Esquema 8:</b> Representação esquemática da rota de síntese dos catalisadores de LIs à base de ferro.....	94
<b>Esquema 9:</b> Síntese do líquido iônico cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3metil-imidazólio (VBMI.Cl).....	115
<b>Esquema 10:</b> Reação simplificada da síntese do terpolímero de metacrilato de metila, pivalato de vinila e VBMI.Cl.....	116

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Algumas propriedades físico-químicas de LIs à base do cátion 1-butil-3-metilimidazólio na presença de diferentes ânions. ....	31
<b>Tabela 2:</b> Fórmula molecular, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados na parte experimental. ....	45
<b>Tabela 3:</b> Marca e modelo dos equipamentos utilizados para a síntese e caracterização das amostras. ....	47
<b>Tabela 4:</b> Condições experimentais utilizadas na obtenção dos catalisadores de líquidos iônicos. ....	57
<b>Tabela 5:</b> Conversão das polymerizações do estireno em diferentes meios catalíticos a 70 °C e 6 h. Experimentos realizados em triplicatas. ....	61
<b>Tabela 6:</b> Conversão ( $X_p$ ), massas molares médias ( $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ ), dispersão de massa molar ( $D_M$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros sintetizados com diferentes catalisadores de LIs. ....	64
<b>Tabela 7:</b> Fração mássica e massa molar média numérica de cada população polimérica e $T_g$ obtida por DSC e estimada pela equação de Fox para os polímeros sintetizados usando BMI·Nb <sub>2</sub> Cl <sub>11</sub> como catalisador. ....	73
<b>Tabela 8:</b> Efeito da razão molar catalisador/monômero e da temperatura de síntese sob a conversão e as propriedades finais da polymerização do estireno na presença de BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> . ....	75
<b>Tabela 9:</b> Efeito da mistura molar dos catalisadores BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> /BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> sob a conversão e as propriedades finais da polymerização do estireno a 70 °C e com razão molar catalisador/monômero de 1:1000. ....	78
<b>Tabela 10:</b> Principais bandas de absorção obtidas no espectro de infravermelho relativa à amostra PS e suas atribuições vibracionais. ....	81
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido usando BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> , (BMI) <sub>2</sub> ·Fe <sub>3</sub> Cl <sub>11</sub> , BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> , MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> e bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> como catalisador. ....	85
<b>Tabela 12:</b> Conversão, diâmetro médio das gotas monoméricas ( $D_p$ inicial) e das partículas poliméricas ( $D_p$ final) e índice de polidispersão (PDI) das polymerizações após 8 h de reação. ....	97
<b>Tabela 13:</b> Massas molares médias, dispersão de massa molar e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros sintetizados a 85 °C usando os catalisadores de LIs e a reação em branco. ....	108
<b>Tabela 14:</b> Principais bandas de absorção observadas para as amostras VBMI.Cl e terpolímero nos espectros de infravermelho. ....	119
<b>Tabela 15:</b> Composição monomérica no terpolímero, obtido pelos espectros de RMN de <sup>1</sup> H. ....	123

<b>Tabela A1:</b> Efeito da razão molar catalisador/monômero, tempo e temperatura de síntese sob a conversão da polimerização do estireno na presença de $\text{BMI}\cdot\text{Cu}_2\text{Cl}_3$ e $\text{MAI}\cdot\text{FeCl}_4$ . .....	145
<b>Tabela A2:</b> Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido com diferentes catalisadores de LIs.....	154
<b>Tabela A3:</b> Conversão, diâmetro médio das gotas monoméricas ( $D_p$ inicial) e das partículas poliméricas ( $D_p$ final) e índice de polidispersão de todas as polimerizações em miniemulsão após 8 h de reação. ....	160
<b>Tabela A4:</b> Massas molares médias e dispersão de massa molar em função da conversão dos polímeros sintetizados por miniemulsão a 85 °C usando catalisadores de LIs.....	162

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEM	<i>Anion Exchange Membrane</i> (Membrana de troca aniônica)
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> (Célula a combustível alcalina)
$A_i$	Valor da integração do pico referente ao monômero $i$
$A_j$	Valor da integração do sinal referente ao monômero $j$
AMS	$\alpha$ -metilestireno
APEs	<i>Alkaline Polymer Electrolyte</i> (Eletrólitos poliméricos alcalinos)
BMI·Cl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
BMI·NTf <sub>2</sub>	Trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMI·PF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	Heptaclorodiferrato de 1-butil-3-metilimidazólio
bMIE·2Cl	Dicloreto de 1,2-bis(metilimidazólio)etano
bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	Bis(heptaclorodiferrato) de 1,2-bis(metilimidazólio)etano
CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio deuterado
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
d	Dubleto
D <sub>2</sub> O	Água deuterada
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Espalhamento de luz dinâmico)
$D_M$	Dispersão de massa molar
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria diferencial de varredura)
$E^\circ$	Potencial eletroquímico padrão
emimCl-FeCl <sub>3</sub>	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio em conjunto com FeCl <sub>3</sub>
ESI-MS/MS	<i>Electrospray ionization mass spectrometry</i> (Espectroscopia de massa com ionização por <i>electrospray</i> )
$f_{org}$	Fração de fase orgânica
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier)
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> (Cromatografia de permeação em gel)

HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia líquida de alta eficiência)
IEC	<i>Ionic exchange capacity</i> (Capacidade de troca iônica)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LIs	Líquidos iônicos
$\bar{M}_n$	Massa molar média numérica
$\bar{M}_w$	Massa molar média ponderal
m	Multiplete
$m_a$	Massa da alíquota retirada do meio reacional
$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Unidade de densidade de corrente – miliampere por centímetro quadrado
MAI·Cl	Cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio
MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	Heptaclorodiferrato de 1-metil-3-carboximetilimidazólio
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> (Célula a combustível de carbonato fundido)
MDO	2-metil-1,3-dioxan-4-ona
$\text{mequiv}\cdot\text{g}^{-1}$	Unidade de concentração – miliequivalente por grama
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMA	Metacrilato de metila
$m_p$	Massa do polímero seco
$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Unidade de condutividade – milisiemens por centímetro
$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	Unidade de densidade de potência – miliwatt por centímetro quadrado
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
$n_{\text{Me}}$	Número de mol do cloreto metálico
$n_{\text{total}}$	Soma dos números de mol do cloreto metálico e do líquido iônico
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> (Célula a combustível de ácido fosfórico)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (Membrana trocadora de próton)
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> (Célula a combustível com membrana polimérica trocadora de prótons)
PLIs	Poli(líquidos iônicos)
ppm	Unidade de concentração – parte por milhão
PS	<i>Polystyrene</i> (Poliestireno)
PSU	Polissulfona

PTFE	Politetrafluoretileno
PVi	Pivalato de vinila
RMN de $^{13}\text{C}$	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de $^1\text{H}$	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	Singleto
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> (Célula a combustível de óxido sólido)
t	Tripleto
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TSIL	<i>Task Specific Ionic Liquid</i> (Líquido iônico de tarefa específica)
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
VBC	Cloreto de 4-vinilbenzila
VBMI.Cl	Cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3-metilimidazólio
VDC	Cloreto de vinilideno
$X_p$	Conversão

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$\delta$	Desvio estequiométrico
$v_i$	Número de prótons referente ao monômero $i$
$v_j$	Número de prótons referente ao monômero $j$
$\chi_i$	Fração molar do monômero $i$ no terpolímero
$\chi_{LI}$	Fração molar do catalisador de líquido iônico
$\chi_{Me}$	Fração molar do cloreto metálico no líquido iônico

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	21
2.1.1 Mecanismo de Polimerização Catiônica.....	22
2.1.2 Polimerização em Massa.....	28
2.1.3 Polimerização em Miniemulsão.....	28
2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS.....	30
2.3 APLICAÇÃO DE LIs EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	34
2.3.1 Catalisadores à base de LIs.....	36
2.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	37
2.4.1 Células a Combustível com Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC).....	39
2.4.2 Células a Combustível Alcalinas (AFCs).....	40
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	45
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	45
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	47
3.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel.....	48
3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	48
3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear.....	48
3.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	49
3.2.5 Espalhamento de Luz Dinâmico.....	49
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	49
3.2.7 Espectrometria de Massas com Ionização por <i>electrospray</i> .....	50
3.2.8 Conversão.....	50
4 OBJETIVOS.....	52
4.1 OBJETIVO GERAL.....	52
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52
CAPÍTULO I – OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE LÍQUIDOS IÔNICOS E SEU USO NA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA DE ESTIRENO.....	53
1 INTRODUÇÃO.....	53
2. OBJETIVOS.....	53
2.1 Objetivo Geral.....	53
2.2 Objetivos Específicos.....	53
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
3.1 Síntese dos Líquidos Iônicos (LIs).....	54
3.2 Síntese dos Catalisadores de Líquidos Iônicos.....	56
3.3 Polimerização em Massa de Estireno.....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59

5 CONCLUSÕES .....	90
CAPÍTULO II – POLIMERIZAÇÃO CATIONICA EM MINIEMULSÃO DE ESTIRENO USANDO CATALISADORES DE LÍQUIDOS IÔNICOS CONTENDO FERRO .....	92
1 INTRODUÇÃO .....	92
2 OBJETIVOS .....	93
2.1 Objetivo Geral .....	93
2.2 Objetivos Específicos .....	93
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	95
5 CONCLUSÕES .....	111
CAPÍTULO III – SÍNTESE DE TERPOLÍMERO À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO POLIMERIZÁVEL .....	113
1 INTRODUÇÃO .....	113
2 OBJETIVOS .....	114
2.1 Objetivo Geral .....	114
2.2 Objetivos Específicos .....	114
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	114
3.1 Síntese do Monômero de Líquido Iônico (VBMICI) .....	114
3.2 Síntese do Terpolímero .....	115
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	116
5 CONCLUSÕES .....	124
5 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS .....	125
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	127
7 APÊNDICE 1 .....	140
8 APÊNDICE 2 .....	165
8.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	165
8.1.1. Trabalhos publicados em periódicos .....	165
8.1.2. Trabalhos completos publicados em anais de congressos.....	166
8.1.3. Resumos publicados em anais de congressos .....	166

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o consumo de uma gama de produtos poliméricos nas indústrias alimentícias, médicas, eletrônicas, construção civil e outros materiais essenciais, aumentaram significativamente. Para suprir as demandas globais do mercado de polímeros, a produção e o desenvolvimento de novos materiais e de novos processos de polimerização, cada vez mais limpos e eficientes energeticamente, são vitais para atender às especificações de qualidade e os requisitos ambientais.<sup>[1]</sup> Nesse contexto de química sustentável, o uso dos líquidos iônicos (LIs) têm surgido como uma alternativa atraente, devido sua pressão de vapor desprezível e boa estabilidade química e térmica, entre outras,<sup>[2, 3]</sup> possibilitando suas aplicações na ciência dos polímeros, com perspectiva de modificação da arquitetura molecular, sendo utilizados como solvente,<sup>[4-6]</sup> monômeros,<sup>[7, 8]</sup> catalisadores<sup>[9, 10]</sup> e componentes das matrizes poliméricas.<sup>[11]</sup>

Os líquidos iônicos são sais que possuem, normalmente, temperatura de fusão menor que 100 °C e são constituídos de íons assimétricos e fracamente coordenantes entre si, no qual os cátions são derivados de moléculas orgânicas e os ânions derivados de moléculas orgânicas ou inorgânicas.<sup>[2]</sup> Devido à sua natureza iônica, os LIs são considerados solventes moderadamente polares e com alta densidade de carga, mas não coordenantes, permitindo que sejam utilizáveis em polimerizações iônicas, tanto como solventes,<sup>[6, 12]</sup> quanto como catalisadores,<sup>[13]</sup> pois são capazes de promover a formação e auxiliar a estabilização dos intermediários iônicos ou polares, através da formação de pares iônicos e agregados supramoleculares maiores.<sup>[11, 14]</sup>

A polimerização iônica (catiônica ou aniônica) é uma ferramenta útil para obtenção de polímeros com arquiteturas macromoleculares complexas, assegurando materiais de baixa dispersão de massa molar, massas molares médias de tamanho controlado, o que permite obter cadeias poliméricas com arranjo estrutural sob medida.<sup>[15, 16]</sup> As polimerizações catiônicas são amplamente seletivas e restritas a monômeros que contém substituintes doadores de elétrons ou ligações duplas conjugadas como os monômeros vinílicos, derivados de vinil éter e de estireno, e os heterocíclicos como os ésteres cíclicos de caprolactona e lactida.<sup>[17]</sup>

Geralmente, as polimerizações catiônicas requerem condições reacionais especiais, sendo sensíveis à impurezas mesmo em pequenas concentrações, além da necessidade do uso de grandes quantidades de solventes orgânicos tradicionais, tais como solventes clorados ou tolueno, a fim de estabilizar as espécies de propagação e facilitar a remoção de calor. Cabe destacar, que esses solventes são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, devido sua natureza

tóxica, volátil e corrosiva. Além disso, os catalisadores de ácidos de Lewis, normalmente empregados em polimerizações catiônicas, são dificilmente separados dos produtos da reação, o que impossibilita sua reutilização ou seu descarte.<sup>[16, 17]</sup>

Diante desse cenário, as pesquisas recentes nessa área são voltadas para o desenvolvimento de novos catalisadores com possibilidades de reutilização, além da investigação de novos métodos usando condições experimentais mais brandas, reduzindo o uso de solventes orgânicos, e que permitam o controle das propriedades finais dos polímeros. Em especial, os LIs têm sido aplicados com sucesso como catalisadores de reações orgânicas, poliméricas e como suportes para catalisadores organometálicos apresentando vantagens tais como, aumento na velocidade de reação, nos rendimentos reacionais e utilizáveis em vários ciclos de reuso.<sup>[13, 18, 19]</sup>

Devido às necessidades da sociedade moderna e às preocupações ecológicas, é essencial o desenvolvimento de novos sistemas de conversão e armazenamento de energia eficiente, de baixo custo e ambientalmente correto. Neste sentido, as células a combustível produzem eletricidade pela conversão de energia química, gerando energia mais sustentável, limpa e podem ser mais eficientes do que os motores a combustão ou usinas termelétricas.<sup>[20]</sup>

Nos últimos anos, o crescente interesse em células a combustível alcalinas (AFCs) é atribuído ao desenvolvimento e preparação de novas membranas poliméricas de troca aniônica (AEMs) principalmente as constituídas de eletrólitos poliméricos alcalinos (APEs) intrinsecamente condutores de íons  $\text{OH}^-$ .<sup>[21]</sup> Essas membranas apresentam algumas vantagens como: cinética de redução do oxigênio mais rápida, uso de catalisadores de metais não nobres, gerenciamento de água simplificado, problemas de corrosão menos graves e flexibilidade de combustível. Apesar disso, essas não são competitivas com as membranas trocadoras de prótons (PEMs) em relação à estabilidade alcalina e condutividade iônica, sendo um desafio à produção de membranas de alto desempenho que podem, simultaneamente, apresentar condutividade iônica e boa estabilidade mecânica e química.<sup>[21-23]</sup>

Com isso, a polimerização de monômeros funcionais selecionados permite o controle das propriedades mecânicas e de condutividade iônica através da variação da proporção de monômeros catiônicos na cadeia polimérica e que dão suporte aos íons  $\text{OH}^-$ .<sup>[24]</sup> Com este enfoque, o uso de LIs à base do cátion imidazólio tem ganhado destaque, no qual o grupo catiônico pode fornecer condução iônica, além de evitar os processos de clorometilação e quaternização nas rotas sintéticas e maiores estabilidades químicas e térmicas quando comparados com os cátions quaternários de amônio e os grupos fosfônicos e guanidínios.<sup>[23, 25]</sup>

Diante desse escopo, este trabalho tem como objetivo sintetizar LIs visando à obtenção de materiais poliméricos. Inicialmente, sintetizamos vários catalisadores de LIs à base do cátion imidazólio, aplicando-os na polimerização em massa de estireno (Capítulo I). Posteriormente, estendemos suas aplicações como catalisadores em processo de polimerização heterogêneo contendo água como fase contínua, realizando as polimerizações por miniemulsão (Capítulo II).

A aplicação desses catalisadores tem como atrativos: *i*) serem relativamente mais baratos quando comparados com os ácidos de Lewis comerciais; *ii*) o processo de síntese mais sustentável com o uso de catalisadores de LIs que permitem a baixa razão molar catalisador/monômero e a ausência de solventes orgânicos; *iii*) possibilidade de reutilização do catalisador em reações de reciclo;<sup>[19]</sup> *iv*) altos rendimentos em tempos curtos de polimerização;<sup>[13]</sup> *v*) e obtenção de poliestireno com alta massa molar;<sup>[26]</sup> e *vii*) polimerização catiônica eficiente em meio aquoso.

Por fim, sintetizamos um monômero de LI à base do cátion imidazólio (VBMI.Cl) para compor a arquitetura de um terpolímero a base de metacrilato de metila (MMA), pivalato de vinila (PVi) e VBMI.Cl, no qual sua solubilidade pode ser controlada pelos parâmetros de síntese, abrangendo a obtenção de polímero hidrofóbico e que pode ser utilizado como uma nova membrana polimérica de troca aniônica (AEM) para aplicação em células a combustível alcalinas, até obtenção de um polímero hidrofílico, que pode ser aplicado na área de sensores, biomédicas e outras (Capítulo III).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), polímeros são macromoléculas, que são definidas como “*moléculas de alta massa molar relativa, cuja estrutura compreende essencialmente de uma repetição múltipla de unidades derivadas, real ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molar relativa, designados meros*”.<sup>[27]</sup> As reações químicas que conduzem à formação dos polímeros são denominadas reações de polimerização.

Os polímeros constituem atualmente uma gama de materiais que apresentam características e propriedades particulares que fornecem inúmeras vantagens dentro do âmbito tecnológico, científico, biomédico, econômico e ambiental, despertando cada vez mais o interesse da comunidade científica no que diz respeito aos processos de obtenção,<sup>[28, 29]</sup> às propriedades intrínsecas, à formação de nanocompósitos, blendas poliméricas e copolímeros,<sup>[30, 31]</sup> bem como, à aplicabilidade desses materiais em diversos campos da ciência.<sup>[32-34]</sup>

Em termos gerais, as reações de polimerização podem ser classificadas de acordo com dois mecanismos fundamentais: a polimerização em cadeia (poliadição) e a polimerização em etapas (policondensação).<sup>[35, 36]</sup>

Resumidamente, na polimerização em cadeia, espécies ativas, iniciadores ou catalisadores, promovem a quebra das duplas ligações dos monômeros vinílicos iniciando uma reação em cadeia, na qual ocorre a inserção sucessiva de meros a uma cadeia polimérica em crescimento, sem a formação de subprodutos.<sup>[36]</sup>

As reações de polimerizações em cadeia são comumente descritas por meio de quatro etapas de reação: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação, entretanto o correto número de etapas depende exclusivamente do tipo de espécie iniciadora (ou catalítica) empregada na reação, e em alguns casos, também pode ser dependente da estratégia operacional. Para iniciar o crescimento das cadeias poliméricas, o mecanismo de reação pode ser subdividido em polimerizações via radicais livres (caracterizada pelo uso de iniciadores organossolúveis, como peróxidos orgânicos e azo-compostos ou de iniciadores hidrossolúveis, como persulfato de amônio e persulfato de potássio), polimerizações iônicas (catiônicas ou aniônicas, de acordo com a natureza do catalisador empregado) e

polimerizações por coordenação (os catalisadores Ziegler-Natta são os mais utilizados, principalmente para síntese de famílias de poliolefinas).<sup>[36]</sup>

A polimerização em etapas tem como característica a produção de polímeros determinada pela reação de condensação entre grupos funcionais de monômeros multifuncionais, normalmente com formação de subprodutos de baixa massa molecular, geralmente água.<sup>[37]</sup>

Diferentes processos podem ser utilizados na polimerização de um ou mais monômeros como: polimerização em meio homogêneo (em massa ou em solução) ou meio heterogêneo (como por exemplo, suspensão, emulsão, miniemulsão, microemulsão, entre outros). Cada processo apresenta características peculiares que permitem produzir polímeros com propriedades químicas, físicas e estruturais específicas, com a finalidade de promover diferentes aplicações do material polimérico final.<sup>[38]</sup> Nesse trabalho, serão abordados com maior ênfase os processos em massa (meio homogêneo) e em miniemulsão (meio heterogêneo), uma vez que os polímeros sintetizados serão obtidos empregando estes dois meios.

A diversidade de características e propriedades dos materiais poliméricos, como massa molar, morfologia e tamanho de partículas, cristalinidade, estrutura química da cadeia, composição, transições térmicas, estado físico, propriedades mecânicas, entre outros, possibilitam que esses materiais apresentem potencial em diversas aplicações industriais e biomédicas, como na utilização em construção civil, indústrias automobilísticas, farmacêuticas, eletrônicas, agroindustriais, fabricação de dispositivos médicos e outros.<sup>[39-42]</sup>

### **2.1.1 Mecanismo de Polimerização Catiônica**

A polimerização iônica é uma forma de polimerização em cadeia no qual um centro ativo é carregado negativo ou positivamente, através do ataque do iniciador à molécula do monômero, sendo amplamente seletivas e restritas a certos monômeros, cujas estruturas aumentam a estabilidade das espécies iônicas envolvidas no processo. A polimerização aniônica é essencialmente limitada aos monômeros que contêm grupos retiradores de elétrons, enquanto a polimerização catiônica aos monômeros que possuem substituintes doadores de elétrons.<sup>[43]</sup>

A polimerização iônica tem sido utilizada como ferramenta principal para a síntese de polímeros de arquitetura macromolecular bem definida e, em alguns casos, complexas, assegurando materiais de baixa dispersão de massa molar, massa molar de tamanho

controlado e extremidades de cadeia definidas. No entanto, geralmente as polimerizações iônicas utilizam grandes quantidades de solventes orgânicos, de baixa ou moderada polaridade, tais como solventes clorados ou tolueno, com a finalidade de estabilizar as espécies de propagação e promover a remoção apropriada de energia liberada pela reação. Além disso, a polimerização iônica requer condições reacionais rigorosas, incluindo alta pureza dos materiais de partida, incluindo monômero, catalisador, iniciador e solventes.<sup>[43-45]</sup>

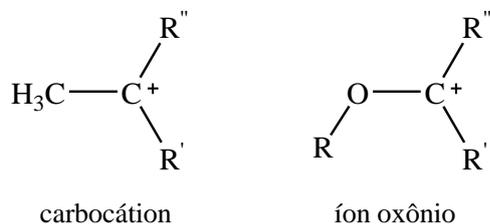
De modo geral, a polimerização iônica apresenta algumas características peculiares em relação às polimerizações via radicais livres, como: *i*) a etapa de iniciação tem energia de ativação muito baixa, o que ocasiona *ii*) taxas de polimerização, em geral, mais altas devido *iii*) a etapa de terminação da cadeia, pela destruição mútua das espécies em crescimento, ser inexistente, uma vez que os sistemas apresentam a mesma carga e, conseqüentemente, se repelem, assim, concentrações das espécies de propagação podem ser muito altas; *iv*) o efeito dos solventes é muito mais pronunciado, uma vez que ele pode desativar as espécies em crescimento; *v*) baixas temperaturas favorecem a etapa de propagação em relação a etapa de terminação, o que permite obter polímeros com distribuição de massa molar bastante estreita, e *vi*) são sensíveis a pequenas concentrações de impurezas. Por este motivo, a cinética da polimerização iônica é muito mais complexa que a polimerização por radicais livres, sendo, na maioria das vezes, extremamente difícil obter dados cinéticos reprodutíveis.<sup>[17, 43]</sup>

A polimerização aniônica é caracterizada por um processo iniciado pela adição de um reagente nucleófilo, geralmente compostos de alquil-lítio, às moléculas de monômero.<sup>[43, 46]</sup> Esse tipo de polimerização só ocorre em monômeros que apresentam substituintes capazes de formar carbânions estáveis, sendo utilizados os monômeros estirênicos, diênicos e cíclicos.<sup>[43, 47]</sup>

Um mecanismo totalmente disseminado é a polimerização aniônica viva, no qual o crescimento das cadeias prossegue na ausência de reações de terminação e/ou transferência de cadeia, e a concentração das espécies ativas permanece constante ao longo da polimerização, sendo que este tipo de polimerização oferece uma variedade de polímeros com arquitetura macromolecular controlada e distribuição de massa molar estreita, com valor bem próxima a 1,0.<sup>[48, 49]</sup>

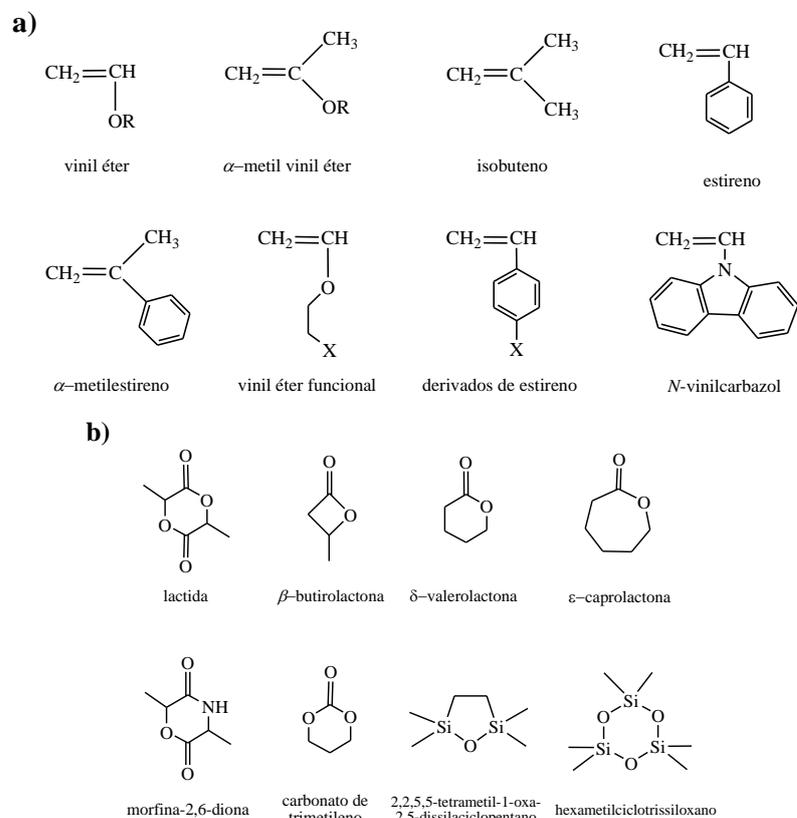
A polimerização catiônica é uma técnica importante para produzir polímeros ou copolímeros com diferentes massas molares, sequência monomérica, arranjo estrutural e grupo final previsíveis.<sup>[15, 16]</sup> A polimerização catiônica é um processo iniciado pela adição de um eletrófilo, ou seja, uma espécie química deficiente em elétrons, às moléculas de monômero e a espécie de propagação da cadeia é um carbono carregado positivamente

(carbocátion) ou um íon ônio (como, oxônio, sulfônio, fosfônio), como mostra a Figura 1.<sup>[17, 43]</sup>



**Figura 1:** Representação das principais espécies de propagação da cadeia em um mecanismo de polimerização catiônica.

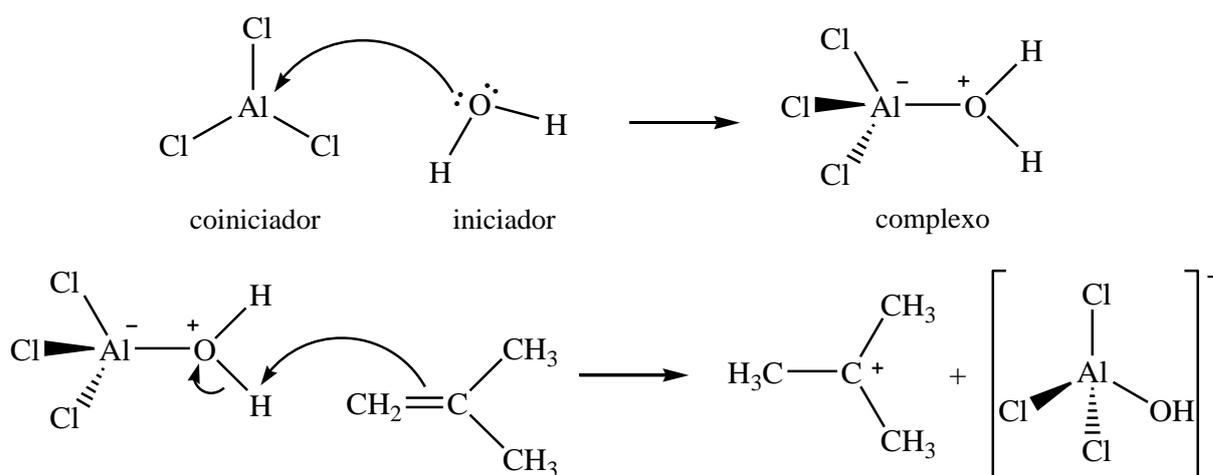
Esse tipo de polimerização é amplamente seletiva e restrita a monômeros que contêm substituintes doadores de elétrons ou ligações duplas conjugadas, capazes de estabilizar a espécie de propagação formada, como os monômeros vinílicos, isobuteno e os derivados de vinil éter e de estireno (Figura 2 A) e os heterocíclicos contendo um ou dois heteroátomos dentro da estrutura do anel (Figura 2 B), como os ésteres cíclicos de caprolactona e lactida.<sup>[43, 50]</sup>



**Figura 2:** Representação estrutural dos monômeros mais comumente utilizados em polimerização catiônica (a) monômeros vinílicos<sup>[17]</sup> e (b) heterocíclicos<sup>[51]</sup>.

Vários sistemas de iniciação podem ser utilizados na polimerização catiônica, incluindo métodos físicos, radiação UV ou gama- $\gamma$ , reações fotoquímicas, aplicação de um campo elétrico e métodos químicos, sendo empregados, comumente, substâncias doadoras de próton (chamado de iniciador), como água, HCl, álcool e ácido carboxílico ou doadoras de carbocátion (chamadas de cationogênicos), como cloreto de terc-butila e cloreto de trifenilmetila, combinadas com ácidos fortes de Brønsted ou ácidos de Lewis (denominados de coiniciadores), como os haletos de alquila metálicos,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{AlCl}_3\text{OBu}_2$  e  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ .<sup>[43]</sup>

O iniciador/cationogênico e o coiniciador reagem para formar um complexo que inicializa a propagação das cadeias através da liberação de um próton ou carbocátion para o monômero (Esquema 1). A utilização apenas dos ácidos de Lewis, em condições perfeitamente anidras, são raramente efetivas para iniciar a polimerização, pois o iniciador propriamente dito é o iniciador/cationogênico ativado pelo coiniciador.<sup>[43, 52, 53]</sup>

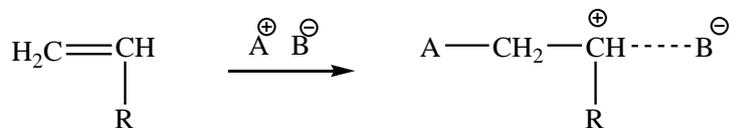


**Esquema 1:** Reação genérica entre um iniciador ( $\text{H}_2\text{O}$ ) com um coiniciador ( $\text{AlCl}_3$ ) formando um complexo que inicia a polimerização catiônica através da liberação de um próton.

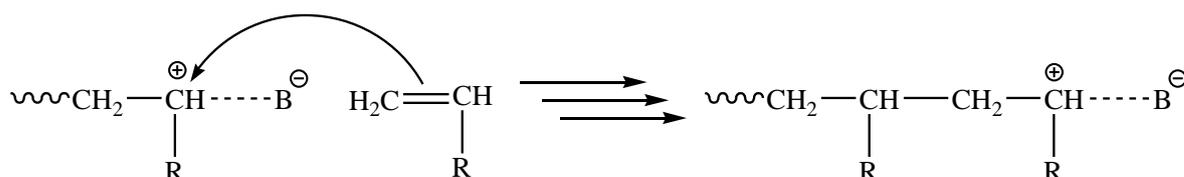
Nas polimerizações catiônicas, as espécies de propagação são altamente reativas e tipicamente instáveis, sendo suscetíveis a uma variedade de reações laterais, como transferência de cadeia pela eliminação de  $\beta$ -prótons, reações de terminação e outras reações secundárias indesejáveis que podem ocorrer com traços de água ou de qualquer outro doador de prótons, designados como impurezas do sistema, o que dificulta a obtenção de dados cinéticos reprodutíveis e o controle da polimerização. Assim, esse método foi considerado por muitos anos como o menos apropriado para a síntese de polímeros com massas molares controladas e com distribuições estreitas. Estas reações laterais são frequentemente reduzidas

em temperaturas de reação mais baixas.<sup>[16, 17, 43]</sup> De uma forma genérica o mecanismo de polimerização catiônica pode ser representado na Figura 3.

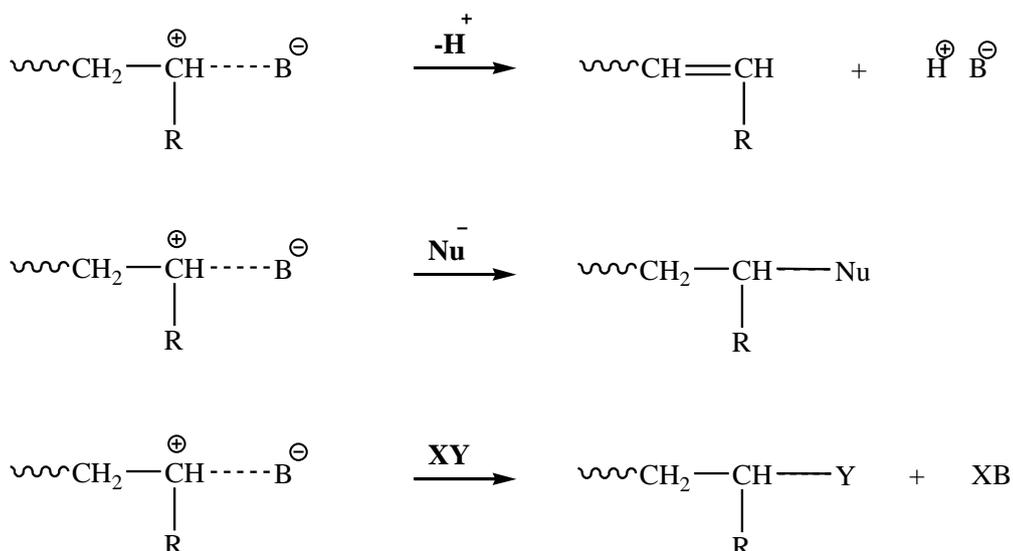
**Iniciação:**



**Propagação:**



**Terminação:**



**Figura 3:** Representação genérica do mecanismo de polimerização catiônica de monômeros vinílicos iniciada com o ácido genérico  $\text{A}^{\oplus}\text{B}^{\ominus}$ , sendo que Nu representa um nucleófilo, incluindo o contra-íon  $\text{B}^{\ominus}$ , e XY representa uma impureza. Adaptado de Aoshima e Kanaoka.<sup>[17]</sup>

Entretanto, Higashimura e colaboradores relataram a polimerização catiônica viva de éteres vinílicos,<sup>[54]</sup> enquanto que, Kennedy e colaboradores reportaram a polimerização de isobutileno,<sup>[55]</sup> ambos na década de 1980 e de forma independente. O ponto crucial desse tipo de polimerização é encontrar condições de controlar o equilíbrio entre as cadeias de crescimento e as espécies dormentes, evitando as reações laterais. Esse estágio é atingido pela desativação temporária do carbocátion, prolongando a vida útil das cadeias de propagação e reduzindo a taxa de polimerização. Isto permite que as cadeias poliméricas se propaguem com

a mesma taxa global levando à formação de polímeros de distribuição estreita de massa molar. Esse controle se dá pela escolha adequada do sistema de iniciação e das condições de síntese, incluindo baixas temperaturas e adição de nucleófilos específicos, tais como bases fracas, como ésteres ou éteres.<sup>[17, 52, 56]</sup>

Apesar disso, geralmente, as polimerizações catiônicas são extremamente sensíveis à presença de pequenas concentrações de impurezas e requerem grandes quantidades de solventes orgânicos tradicionais, entre eles tolueno ou solventes clorados, para estabilizar as espécies de propagação e difundir o calor formado durante a reação. Quanto ao meio catalítico, os catalisadores de ácidos de Lewis (por exemplo,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{OBu}_2$  e  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ) são dificilmente separados do polímero final, o que impossibilita sua reutilização ou descarte. Portanto, esse método de polimerização necessita de melhorias do ponto de vista ambiental e econômico, como o desenvolvimento de catalisadores com possibilidades de reutilização e de novos métodos usando condições experimentais mais suaves, evitando o uso de solventes orgânicos em excesso.<sup>[16, 17]</sup>

Neste sentido, Alves et al.<sup>[26]</sup> realizaram a polimerização catiônica em miniemulsão do estireno utilizando o líquido iônico heptaclorodiferrato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ) como catalisador catiônico. Utilizando uma baixa proporção molar, de 1:1000 de catalisador/monômero, as reações apresentaram estabilidade coloidal e elevada conversão, 88%, com o uso da temperatura de 90 °C e 6 h de reação. O tamanho das partículas permaneceu praticamente inalterado até o final do processo de polimerização. A massa molar média viscosimétrica obtida nessa faixa de temperatura, igual a  $2231 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , foi maior do que as usualmente encontradas para polimerização catiônica.

Ayat et al.<sup>[57]</sup> utilizaram um iniciador de argila natural modificada para a copolimerização catiônica do cloreto de vinilideno (VDC) e  $\alpha$ -metilestireno (AMS). O iniciador foi obtido através do tratamento da argila montmorilonita com ácido sulfúrico e apresentou ser um catalisador eficiente, não tóxico, barato, estável e não corrosivo para polimerização catiônica.

Sang et al.<sup>[58]</sup> sintetizaram homopolímeros derivados de vinil éter e de estireno *p*-substituídos através da polimerização catiônica viva controlada eletricamente. O novo método utilizou um organocatalisador, 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ), que através de um processo eletro-redox promoveu a oxidação do agente de transferência de cadeia, isobutil etil *s*-butil-tritiocarbonato, para formar carbocátions. Os polímeros resultantes exibiram distribuição de massa molar estreita e bem definida e previsibilidade dos grupos

funcionais presentes nas extremidades da cadeia polimérica. Como diferencial, o método proposto permite cessar a polimerização removendo o potencial externo aplicado.

### **2.1.2 Polimerização em Massa**

A polimerização em massa é a técnica mais simples de polimerização, uma vez que é um processo em meio homogêneo constituído apenas de monômeros e iniciadores (ou catalisadores) solúveis, sem adição de qualquer solvente ao meio reacional.<sup>[59]</sup> As espécies responsáveis pela formação e crescimento das cadeias poliméricas podem ser geradas empregando agentes físicos (radiação eletromagnética ou iniciadores térmicos) ou agentes químicos (iniciadores ou catalisadores).

Nesse tipo de polimerização ocorre alta taxa de reação e grau de polimerização, devido à alta concentração de monômero. No entanto, ela apresenta algumas desvantagens em comparação com os outros processos de polimerização, como: aumento drástico da viscosidade do sistema à medida que a conversão aumenta, o que dificulta a difusão das cadeias poliméricas e dos monômeros no sistema, podendo conduzir ao descontrole da polimerização, limitações na conversão final e obtenção de materiais poliméricos com largas curvas de distribuição de massa molar. Além disso, normalmente essas reações são fortemente exotérmicas, possuindo limitada remoção de calor e controle de temperatura, levando a formação de pontos quentes.<sup>[60]</sup>

Por outro lado, entre as vantagens da polimerização em massa pode-se referir o baixo custo e facilidade operacional, alta pureza do produto polimérico, devido à baixa quantidade de impurezas, e ausência de solventes orgânicos tóxicos.<sup>[60]</sup>

### **2.1.3 Polimerização em Miniemulsão**

O processo de polimerização em miniemulsão tem se destacado no campo industrial nos últimos anos devido às características intrínsecas dos materiais obtidos, como estreitas distribuições de tamanho de partícula, funcionalidade, arquitetura e morfologia polimérica, alta estabilidade coloidal, alta massa molar e obtenção de uma gama de polímeros, permitindo, muitas vezes, um aumento do teor de sólidos.<sup>[61, 62]</sup> Os materiais sintetizados por essa técnica de polimerização atraíram a atenção para diversas aplicações tecnológicas e biomédicas, como por exemplo, suportes de catalisadores,<sup>[63]</sup> dispersões poliméricas

carreadoras de fármacos,<sup>[64, 65]</sup> utilização como adesivos<sup>[66]</sup> e anticorrosivos,<sup>[67]</sup> látices encapsulados com pigmentos orgânicos,<sup>[68]</sup> armazenamento de energia<sup>[21]</sup> e muitos outros.

A técnica de polimerização em miniemulsão baseia-se em um sistema de dispersão aquosa de nanogotas monoméricas de 50 nm a 500 nm, estabilizadas pelo uso de um sistema eficaz que combina um surfactante e um coestabilizador.<sup>[69]</sup> As gotas monoméricas submicrométricas são estabilizadas de forma que seja o *locus* principal de polimerização em meio aquoso, funcionando como uma espécie de “nanorreatores”, que são formadas através do uso de uma fonte mecânica de alta energia, como dispersores mecânicos, homogeneizadores de alta pressão ou ultrasonicadores capazes de produzir nanogotas com distribuição de tamanho estreita e que permanecem praticamente inalterados até o final da polimerização.<sup>[70]</sup>

A formulação básica de uma polimerização em miniemulsão é composta por um meio disperso, constituído de um ou mais monômeros e coestabilizador, e um meio contínuo, composto de surfactante e geralmente água, além do uso de iniciador, que pode ser organossolúvel ou hidrossolúvel. A preparação da miniemulsão geralmente ocorre em duas etapas. Na primeira, há a formação de pequenas gotas monoméricas através da dispersão dos componentes pela aplicação de uma força de cisalhamento de alta energia capaz de produzir uma dispersão coloidal altamente estável, mantida mesmo depois de cessada a agitação. Posteriormente, ocorre a polimerização das nanogotas, sendo que as partículas poliméricas são obtidas com distribuição e dispersão de tamanho semelhante em relação às partículas no início da polimerização.<sup>[62, 69]</sup>

A alta estabilidade coloidal das nanogotas, alcançada após o cisalhamento, é assegurada pela combinação de surfactante e coestabilizador (ou hidrófobo). O coestabilizador é um componente altamente insolúvel no meio contínuo, e é solúvel e está homoganeamente presente nas gotas monoméricas. A combinação desses dois componentes inibem os efeitos de coalescência e degradação difusional (*Ostwald Ripening*), de tal modo que os diâmetros das gotas permaneçam quase inalterados ao longo da polimerização.<sup>[61]</sup>

A coalescência, ocasionada pela colisão entre duas gotas formando uma única gota monomérica com diâmetro maior, pode ser minimizada através das repulsões eletrostáticas geradas pelo surfactante que recobre a superfície das nanogotas, reduzindo as colisões e impedindo que elas se tornem gotículas maiores.<sup>[62]</sup> A degradação difusional, baseia-se na difusão de massa de pequenas gotículas para as maiores, induzidas pelo maior potencial químico nas pequenas gotas em comparação com as maiores, devido às gotas pequenas apresentarem maior energia superficial. A presença do coestabilizador pode retardar tal

fenômeno, devido sua insolubilidade no meio contínuo, formando uma barreira na superfície das gotas que em combinação com o surfactante, reduz a energia superficial do sistema, criando uma pressão osmótica dentro das gotas.<sup>[61, 69]</sup>

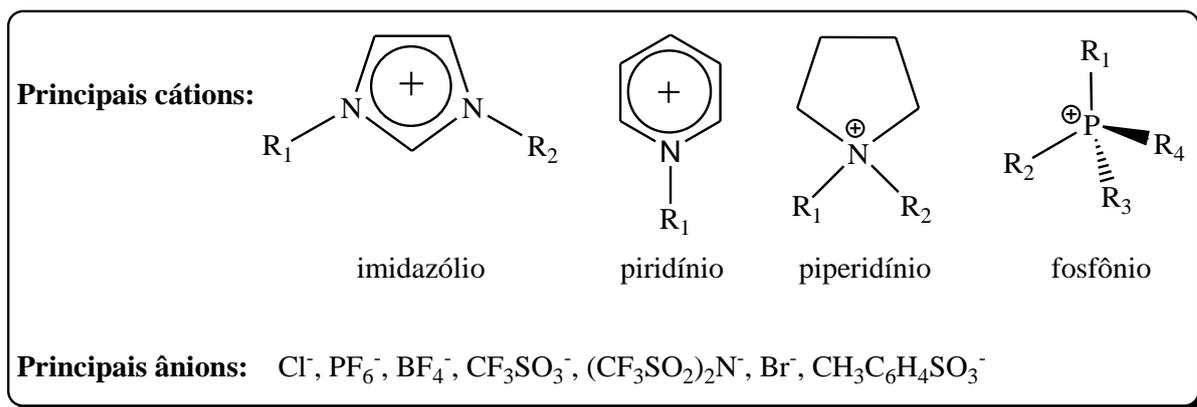
No processo de polimerização em miniemulsão, podem-se utilizar surfactantes aniônicos, catiônicos, não iônicos, mistura de iônicos com não iônicos ou surfactantes reativos, no qual sua quantidade no meio reacional deve ser abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Dessa maneira, a concentração de surfactante deve ser suficiente para recobrir as gotas sem que ocorra a formação de micelas.<sup>[61]</sup> Muitos materiais têm sido utilizados como coestabilizadores, sendo os mais comuns os alcanos de cadeia longa, como o hexadecano, álcoois graxos, monômeros hidrofóbicos, polímeros, entre outros.<sup>[71]</sup>

A técnica de polimerização em miniemulsão apresenta alguns diferenciais como obtenção de látex com uma quantidade muito menor de surfactante do que na polimerização em emulsão convencional, alto teor de sólidos, incorporação de nanopartículas magnéticas, polimerização de monômeros com alta hidrofobicidade e melhor controle do teor de incorporação de monômeros em copolímeros, entre outros.<sup>[21, 71, 72]</sup>

## 2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LIs) ou sais fundidos são sais orgânicos supramoleculares formados por um par iônico, sendo constituídos geralmente de íons assimétricos e flexíveis, de tamanho e forma altamente diferentes e fracamente coordenantes entre si.<sup>[2]</sup> Os cátions são normalmente derivados de moléculas orgânicas e os ânions derivados de moléculas orgânicas ou inorgânicas, formando estruturas com baixa energia do retículo cristalino, o que permite estarem no estado líquido próximo a temperatura ambiente.

Entre os LIs utilizados com maior frequência, destacam-se aqueles derivados dos cátions imidazólios, piridínios, piperidínios e fosfônicos, combinados com diferentes ânions, como cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), tetrafluorborato ( $\text{BF}_4^-$ ), trifluorometanossulfonato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) e outros.<sup>[11]</sup> As estruturas dos principais cátions e ânions são mostradas na Figura 4.



**Figura 4:** Representação das estruturas dos principais cátions e ânions utilizados na obtenção de LIs. Adaptado de Kubisa.<sup>[11]</sup>

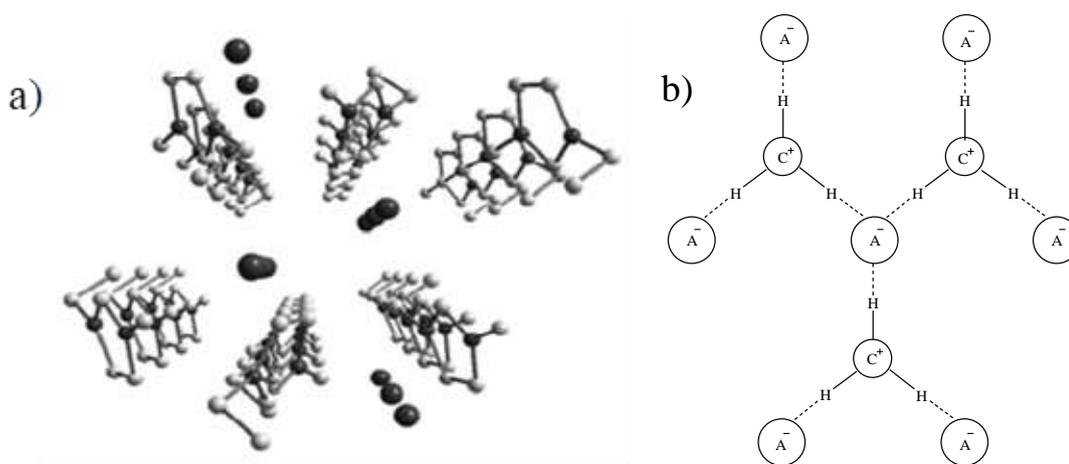
Estima-se que o número de compostos com propriedades características de LIs, formados a partir da combinação entre diferentes cátions e ânions, excedem a cifra de 1 milhão. Dessa maneira, os LIs possuem propriedades físicas e químicas que são dependentes da combinação desses íons, o que permite ajustá-las para aplicações específicas. Assim, a modificação na estrutura do ânion ou do cátion pode conduzir, por exemplo, a alterações na viscosidade, densidade, temperatura de fusão, polaridade, etc. Esta é uma das razões pelas quais é tão difícil, de forma geral, discutir as propriedades dos LIs, uma vez que elas podem diferir consideravelmente dependendo da natureza dos íons presentes.<sup>[11]</sup> A Tabela 1 mostra a influência que diferentes ânions coordenantes exercem nas propriedades dos LIs à base do cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMI).

**Tabela 1:** Algumas propriedades físico-químicas de LIs à base do cátion 1-butil-3-metilimidazólio na presença de diferentes ânions.

Ânions	Viscosidade a 30 °C (P)	Densidade a 30 °C ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Condutividade iônica ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Temperatura de fusão (°C)	Referências
$\text{BF}_4^-$	2,33	1,17	*7,0 (25 °C)	-71	[2, 73]
$\text{PF}_6^-$	3,12	1,37	*1,8 (22 °C)	10	[2, 73]
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	1,27	1,22	‡3,7 (25 °C)	16	[73, 74]
$\text{AlCl}_4^-$	‡2,94	‡1,23	‡24,1 (30°C)	-40	[73, 74]

As diferentes propriedades dos LIs se devem, essencialmente, a organização estrutural que seus íons assumem, sendo estes, normalmente, íons fracamente coordenantes e mantidos unidos por forças de interação coulombianas. Existem também outros tipos de forças que contribuem para o ordenamento estrutural, como as ligações de hidrogênio, interações  $\pi$  entre

os anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre as cadeias alifáticas. Por exemplo, os LIs à base do cátion 1,3-dialquilimidazólio possuem uma estrutura tridimensional organizada, como mostra a Figura 5 A, sendo constituída por um cátion imidazólio rodeado por pelo menos três ânions e, ao redor de cada ânion, pelo menos três cátions imidazólios, mostrado na Figura 5 B, acarretando a formação de canais iônicos ao longo de toda a extensão da estrutura. Esse padrão organizacional geralmente é observado nos estados sólido, líquido e, em uma grande extensão, no estado gasoso.<sup>[74, 75]</sup>



**Figura 5:** Representação da estrutura supramolecular dos LIs à base do cátion 1,3-dialquilimidazólio (A) arranjo tridimensional e (B) arranjo bidimensional entre os cátions imidazólio (C) e os ânions (A). Adaptado de Dupont.<sup>[74, 76]</sup>

O primeiro trabalho desenvolvido sobre LIs datam de 1914, quando Paul Walden sintetizou o nitrato de etilamônio ( $\text{EtNH}_3\cdot\text{NO}_3$ ), o qual apresentou ponto de fusão entre 13 e 14 °C, valor bem menor do que os elevados pontos de fusão dos sais de amônio conhecidos na época.<sup>[77]</sup> Em 1951, Hurley e Wier prepararam o primeiro LI contendo íons cloroaluminatos, a partir da mistura de cloreto de etilpiridínio e  $\text{AlCl}_3$  com 67 mol% em Al, acarretando a formação de um sal com ponto de fusão de -40 °C. Somente a partir de 1970 que estes LIs foram utilizados em vários campos da ciência, como, por exemplo, catalisadores, solventes de reações e aplicações em eletroquímica.<sup>[73]</sup>

Grande parte do interesse e desenvolvimento de novos LIs baseou-se no seu potencial uso como alternativas “verdes” para solventes orgânicos convencionais, devido principalmente à sua volatilidade desprezível e não inflamabilidade. No entanto, essa designação de “solvente verde” deve ser utilizada com cautela, pois de acordo com os princípios da “Química Verde” os LIs ainda devem apresentar uma síntese sustentável, baixa

toxicidade e biodegradabilidade, na qual ainda pouco se sabe sobre os dois últimos itens pontuados.<sup>[78, 79]</sup>

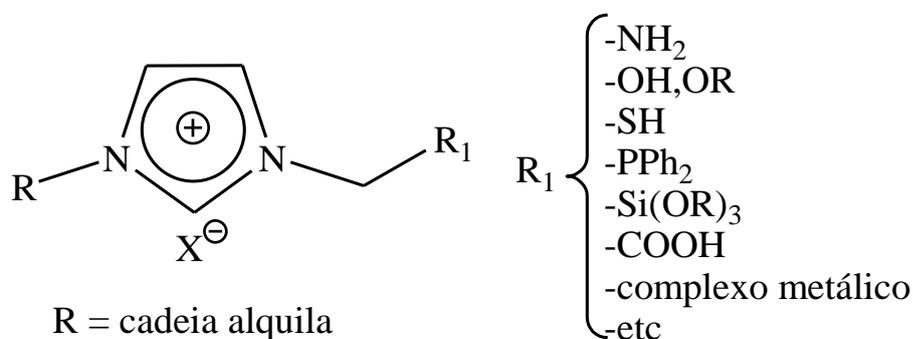
A grande vantagem da utilização de LIs em diversos campos de pesquisa se deve às suas propriedades físico-químicas como: pressão de vapor desprezível, baixo ponto de fusão, boa estabilidade química e térmica, não inflamável, ampla gama de condutividade iônica (variando de 0,1 a 20 mS·cm<sup>-1</sup>), alta condutividade térmica, ampla janela eletroquímica (na faixa de 4,5 a 5,0 V), permanecem líquidos em uma ampla faixa de temperatura (até 300 °C), são capazes de dissolver uma grande variedade de compostos orgânicos, inorgânicos, organometálicos e poliméricos, geralmente são mais densos do que solventes orgânicos ou água, com valores variando de 1,0 a 1,6 g·cm<sup>-3</sup> e possibilidade de modificar essas propriedades em função da combinação de diferentes íons.<sup>[2, 3, 78, 80]</sup>

Estas propriedades únicas dos LIs em relação aos solventes orgânicos convencionais, permitiram com que esses compostos atraíssem grande atenção da comunidade científica, originando investigações que vão desde o desenvolvimento de novas rotas sintéticas até a sua utilização em diversas aplicações tecnológicas, tais como, catálise e biocatálise,<sup>[81]</sup> preparação e estabilização de nanopartículas de metais de transição,<sup>[82]</sup> fabricação de baterias,<sup>[83]</sup> utilização em células a combustível,<sup>[84]</sup> capacitores, células solares,<sup>[85]</sup> geração de gás hidrogênio, extração, processos de detecção e separação<sup>[86]</sup> e aplicações biomédicas.<sup>[80, 87]</sup>

Entretanto, a aplicação mais comum dos LIs refere-se a sua utilização como solventes de diversas reações, uma vez que eles melhoram o rendimento e a seletividade química em relação ao uso de solventes orgânicos convencionais. Esses efeitos podem ser atribuídos à sua natureza iônica que é capaz de promover a formação e auxiliar a estabilização dos intermediários iônicos ou polares, através da formação de pares iônicos e agregados supramoleculares maiores.<sup>[14]</sup>

As propriedades específicas dos LIs podem ser modificadas, visando uma possível aplicação do produto final, pela combinação de dois ou mais LIs ou adicionando funcionalidades específicas aos cátions e/ou ânions.<sup>[80]</sup> Esse último procedimento tem ganhado destaque nos últimos anos, o qual permite a modificação da estrutura química dos LIs, sendo assim denominados de LI de tarefa (função) específica (ou *Task Specific Ionic Liquid - TSIL*). Por exemplo, os LIs à base do cátion imidazólio, apresentavam apenas grupos alquílicos ligados nas cadeias laterais do anel imidazólio, com essa metodologia é possível introduzir funções orgânicas específicas nestas posições e com isso, produzir os chamados LIs funcionalizados. Dessa maneira, por exemplo, a funcionalização do cátion imidazólio com uma amina primária permite separar CO<sub>2</sub> de outros gases, enquanto, a inserção de ácidos

sulfônicos possibilita a utilização dos LIs como solventes e catalisadores para reações de esterificação.<sup>[88]</sup> A Figura 6 mostra alguns exemplos de LIs funcionalizados derivados do cátion imidazólio.



**Figura 6:** Representação de alguns LIs funcionalizados derivados do cátion imidazólio. Adaptado de Lee <sup>[88]</sup>.

A ampliação das propriedades físico-químicas e novas aplicações foram alcançadas com o desenvolvimento dos LIs funcionalizados. Apesar disso, a maioria dos LIs continuam sendo muito mais viscosos do que solventes orgânicos tradicionais, apresentando valores comparáveis a óleos (viscosidade de 35–500 cP em relação a 0,6 cP para tolueno a 25 °C).<sup>[3]</sup> Esta alta viscosidade limita sua aplicação industrial, uma vez que interfere na transferência de massa e afeta a condutividade de LIs e, conseqüentemente, seu uso em dispositivos eletroquímicos.<sup>[8, 78]</sup>

Na literatura, existem diversos artigos de revisão que tratam sobre o uso de LIs em processo de polimerização, com foco na sua utilização como solventes,<sup>[11, 89, 90]</sup> síntese e propriedades de líquidos iônicos polimerizáveis,<sup>[7, 8, 91, 92]</sup> preparação de biopolímeros para liberação controlada de fármacos<sup>[93]</sup> e sobre o avanço de suas aplicações na ciência de polímeros.<sup>[94]</sup>

### 2.3 APLICAÇÃO DE LIs EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Existe uma busca crescente pelo desenvolvimento de novos processos de polimerização obtendo polímeros com propriedades específicas. Assim, a utilização de LIs em reações de polimerização cria uma nova área, na qual permite ampliar as propriedades dos materiais poliméricos obtidos e, conseqüentemente, sua gama de aplicações.

Nas reações de polimerização, a utilização de LIs não se limita exclusivamente ao seu uso como solventes. Eles também podem ser utilizados como componentes das matrizes poliméricas (aditivos, plastificantes, componentes de eletrólitos poliméricos e agentes porogênicos), como líquidos iônicos polimerizáveis e como catalisadores. Em relação a sua aplicabilidade no campo da ciência de polímeros, encontra-se um maior número de publicação referente a utilização de LIs como solventes, na confecção de novos catalisadores e na obtenção de polímeros de líquidos iônicos.<sup>[11]</sup>

Devido à sua natureza iônica, os LIs são considerados solventes moderadamente polares e com alta densidade de carga, mas não coordenantes, permitindo sua utilização como solventes ideais para polimerizações iônicas, pois possibilitam interações específicas das espécies catiônicas ou aniônicas com cadeias ou monômeros em crescimento, o que pode gerar efeitos que não aparecem com uso de solventes orgânicos tradicionais.<sup>[11, 94]</sup> No entanto, seu uso, em escala industrial, só se justifica, se devido às suas propriedades específicas eles produzirem um produto final com características peculiares, difíceis de serem obtidas utilizando os solventes comuns<sup>[11]</sup> e/ou serem reutilizados, uma vez que eles ainda são bem mais caros do que os solventes orgânicos convencionais.<sup>[95]</sup>

Os poli(líquidos iônicos) (PLIs) ou líquidos iônicos polimerizados são polieletrólitos que contêm unidades de LIs ligadas através de uma estrutura polimérica, combinando algumas propriedades dos LIs com as características peculiares dos polímeros. Assim, geralmente apresentam maior estabilidade, processabilidade, flexibilidade e durabilidade, em comparação com seus LIs, e têm atraído crescente interesse em diversas áreas de pesquisas, sendo utilizados em inúmeras aplicações como, separação/adsorção de CO<sub>2</sub>, conversão de energia, catálise e outras.<sup>[91, 96, 97]</sup>

Os primeiros PLIs foram obtidos na década de 1970 através da polimerização radicalar de monômeros vinílicos catiônicos. Atualmente, o método mais comum de obtenção de PLIs é através da polimerização direta da cadeia monomérica dos LIs.<sup>[92]</sup> Desta maneira, geralmente, são introduzidos covalentemente um grupo vinílico polimerizável na porção catiônica e/ou aniônica de um LI, conduzindo a formação de géis iônicos polimerizados ou reticulados, sendo obtidos PLIs do tipo poliânions (isto é, o ânion do LI está ligado na estrutura do polímero e o cátion apresenta liberdade de movimentação), polications, copolímeros e polímeros zwitteriônicos.<sup>[94]</sup>

O desenvolvimento inicial de PLIs se deu com a finalidade de explorar suas propriedades de condução iônica com o intuito de serem utilizados em eletrólitos para aplicações em eletroquímica. No entanto, a condutividade iônica dos PLIs é

consideravelmente reduzida, devido a redução do número de íons móveis após a formação das ligações covalentes entre os LIs.<sup>[92, 94]</sup>

### 2.3.1 Catalisadores à base de LIs

O desenvolvimento de novos catalisadores é motivado pela necessidade de aumento nas velocidades de reações, melhorias nas seletividades, aumento nos rendimentos dos produtos desejados e facilidade de recuperação do catalisador, combinando assim, vantagens inerentes a ambos os tipos de catálise. No entanto, os catalisadores mais comumente utilizados são aqueles à base de metais de transição, no qual possuem normalmente algumas desvantagens, como: *i*) alto custo; *ii*) toxicidade elevada; *iii*) condições reacionais específicas, sendo sensíveis a umidade, a impurezas e ao ar e *iv*) dificuldade de recuperação e reutilização. Diante desse cenário, os LIs estão sendo utilizados para a catálise de compostos orgânicos e poliméricas, bem como suportes para catalisadores organometálicos apresentando vantagens tais como, aumento nas velocidades de reações, nos rendimentos reacionais e reciclo.<sup>[18, 19]</sup>

Jiang et al.<sup>[98]</sup> sintetizaram uma série de diferentes líquidos iônicos de cloroestanho(II), através da mistura de BMI-Cl e SnCl<sub>2</sub> em várias razões molares, sendo aplicados como catalisadores para preparar um diéster cíclico derivado do ácido láctico (L-lactida). Os rendimentos obtidos da despolimerização do oligômero (L-lactídeo) catalisada pelos LIs foram considerados de moderado a bom, variando de 39 a 57%, obtendo L-lactida de 99,9% de pureza óptica. Além disso, o catalisador foi reciclado e não apresentou perda significativa de sua atividade catalítica. Liu et al.<sup>[9]</sup> investigaram a polimerização de  $\alpha$ -pineno na presença de LIs ácidos. O uso desses catalisadores, comparados com AlCl<sub>3</sub>, mais comumente usado, exibiu algumas vantagens como simplicidade e eficiência da sua remoção no produto final, maiores rendimentos e ponto de amolecimento da resina e possibilidade de reutilização.

Apesar dessas vantagens, até o momento, estudos sobre a aplicação de LIs em polimerizações catiônicas são limitados. Rodrigues et al.<sup>[13]</sup> sintetizaram catalisadores de LIs à base do cátion imidazólio, incorporando íons de ferro na sua estrutura aniônica e testando suas eficiências na polimerização do estireno, em reações em massa e solução. Os autores mostraram que o catalisador BMI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> apresenta alta atividade catalítica, obtendo conversão em torno de 70% em apenas 15 min de reação a 70 °C. Contudo, sob as mesmas condições, as polimerizações conduzidas na presença de LIs (BMI-NTf<sub>2</sub> e BMI-PF<sub>6</sub>)

apresentaram maiores conversões, uma vez que estes proporcionam melhor estabilidade do meio reacional.

Mais recentemente, Alves et al.<sup>[26]</sup> e Patrocínio et al.<sup>[99]</sup> utilizaram o catalisador BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> para polimerização do estireno em miniemulsão e emulsão, respectivamente, sem a necessidade de adição de um iniciador.

Os demais trabalhos na literatura relatam a polimerização catiônica de monômeros vinílicos na presença de catalisadores de cloretos metálicos<sup>[4, 100]</sup> ou a combinação de cloretos de alquilas/TiCl<sub>4</sub> ou BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub><sup>[5, 12, 101]</sup> ou outros sistemas de iniciação<sup>[102]</sup> suportados em diferentes LIs. Nestes casos, os líquidos iônicos foram usados apenas como meio de reação, assim precisando adicionar um iniciador. Além disso, a maioria desses sistemas catalíticos necessitam de altas concentrações de catalisador e de líquido iônico no meio.

Recentemente, Berezianko, Vasilenko e Kostjuk<sup>[103]</sup> sintetizaram diferentes LIs ácidos, mediante a mistura de LIs à base do cátion imidazólio com diversos ácidos de Lewis e, combinando com éter diisopropílico. Esses sistemas catalíticos foram empregados na polimerização catiônica do isobutileno. Os autores discutem sobre o efeito da natureza e da acidez do LI e a relação LI/éter na taxa de reação e nas propriedades poliméricas obtidas. Entre os LIs utilizados, o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio em combinação com FeCl<sub>3</sub> (emimCl-FeCl<sub>3</sub>) exibiu a maior alta atividade catalítica e regioseletividade, permitindo sintetizar poli(isobutileno) de baixa massa molar ( $\bar{M}_n < 2,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), com dispersão de massa molar relativamente alta para sistemas catiônicos ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2,5$ ) e alto conteúdo de grupos terminais *exo*-olefinas (> 85%).

Berezianko, Vasilenko e Kostjuk também investigaram o efeito de diferentes iniciadores e éteres ou compostos aromáticos sobre a polimerização catiônica de isobutileno co-iniciada por emimCl-AlCl<sub>3</sub><sup>[104]</sup> e emimCl-FeCl<sub>3</sub><sup>[105]</sup>. Poli(isobutileno) de baixa massa molar ( $\bar{M}_n = 1,3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), apresentando dispersão de massa molar próxima a 2,0 e alto teor de grupos terminais de *exo*-olefinas (88%) foram sintetizados usando o cloreto de *tert*-butila (*t*-BuCl)/emimCl-FeCl<sub>3</sub> na presença de tolueno<sup>[105]</sup>.

## 2.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são sistemas alternativos atraentes de geração de energia eletroquímica, produzindo eletricidade pela conversão de energia química por meio de reações redox, fornecendo energia mais sustentável, limpa e eficiente, praticamente sem

emissão de qualquer substância poluente, para aplicações em unidades móveis e estacionárias.<sup>[20, 106]</sup> Além de gerar energia elétrica e produtos de reação (como, por exemplo, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>), as células a combustível também produzem calor.<sup>[107]</sup>

Sua invenção se deu em meados do século XIX por Sir William Grove,<sup>[108]</sup> sendo uma das mais antigas tecnologias de conversão de energia. Os principais motivos para seu lento desenvolvimento são atribuídos a fatores principalmente econômicos, falta de materiais com propriedades específicas e problemas na operação dos dispositivos.<sup>[109]</sup>

Diferentemente das pilhas ou baterias, as células a combustível são caracterizadas por serem sistemas abertos, onde o cátodo e o ânodo são meios de transferência de elétrons. O oxidante (gás O<sub>2</sub>) e o combustível (geralmente H<sub>2</sub>), que sofrem as reações redox, estão localizados do lado de fora da célula, estando presentes como componentes do meio ambiente, exemplo oxigênio do ar, ou dentro de um tanque como o gás hidrogênio ou hidrocarbonetos. Assim, são dispositivos de conversão eletroquímica no qual a partir de uma fonte externa é fornecido continuamente combustível e oxidante.<sup>[20]</sup>

As células a combustível podem converter os combustíveis usados em energia elétrica com eficiência superior a 70%, caso o calor residual da célula também seja usado, a eficiência pode alcançar 90%. Portanto, elas não estão sujeitas às limitações do ciclo de Carnot, podendo operar com eficiências muito mais altas do que os motores de combustão. Apesar disso, devido à cinética lenta, especialmente do lado do cátodo, onde ocorre a redução do oxigênio, a capacidade de gerar energia é menor em relação à maioria das baterias e inferior aos motores de combustão e turbinas a gás.<sup>[20]</sup>

Normalmente, as células a combustível são classificadas pelo tipo de eletrólito – material que fornece condutividade iônica pura entre os eletrodos positivo e negativo de uma célula.<sup>[20]</sup> Os principais tipos são: célula a combustível alcalina (AFC), célula a combustível com membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC).<sup>[22, 109]</sup> As três primeiras, constituídas de eletrólitos alcalinos ou ácidos, são classificadas com células de baixa temperatura, pois operam em valores menores que 200 °C. As demais células são de alta temperatura, operando em temperaturas superiores a 450 °C.<sup>[20, 109]</sup>

Além disso, elas também são classificadas de acordo com o tipo de íon transportado através do eletrólito e tipo de troca iônica envolvida nas semireações eletroquímicas.<sup>[22, 109]</sup> Assim, as células a combustível catiônicas transportam íons positivos através do eletrólito, gerando os produtos de reação no cátodo, como é o caso das células PEMFC e PAFC. Com

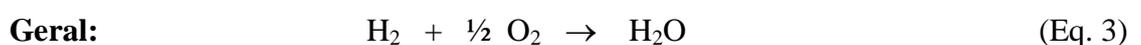
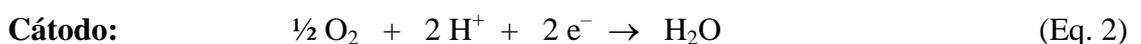
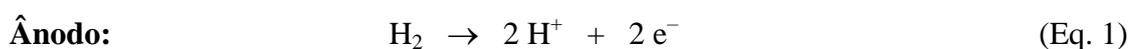
isso, esses dispositivos apresentam dois grandes obstáculos: *i*) velocidade baixa de redução do  $O_2$  no cátodo, ocasionando uma grande queda de voltagem na célula, sendo necessária a utilização de catalisadores caros para melhorar essa cinética; *ii*) a formação de água no cátodo deve ser continuamente removida a fim de evitar a diminuição da condutividade.<sup>[20, 109]</sup>

As células aniônicas transportam íons negativos através do eletrólito, no qual as células AFC, MCFC e SOFC transportam, respectivamente, os íons hidroxila ( $OH^-$ ), carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e óxido ( $O^{2-}$ ), formando os produtos de reação no ânodo.<sup>[107]</sup> Esses dispositivos têm como diferenciais uma cinética rápida de redução do  $O_2$  no cátodo, dispensando o uso de metais nobres como catalisadores, e a formação de água no ânodo.<sup>[20, 109]</sup>

#### 2.4.1 Células a Combustível com Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC)

As primeiras células a combustível utilizadas foram as PEMFCs, empregadas em tecnologia espacial, desenvolvida especificamente para a espaçonave Gemini e lançada em 1965. Elas foram usadas como principal fonte de energia operando a  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , com potência máxima de saída de 1 kW. A água produzida pelas células foi usada pelos astronautas como água potável.<sup>[110]</sup>

O eletrólito mais utilizado de PEMFC é baseado em membranas de polímero de ácido perfluorossulfônico (membrana Nafion<sup>®</sup>, comercializada pela DuPont), constituída basicamente por um esqueleto de poli(tetrafluoretileno) com grupos sulfônicos ligados às cadeias laterais e comumente funcionam melhor na faixa de temperatura de  $60$  a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[111]</sup> O hidrogênio carregado no ânodo é oxidado gerando íons hidrônio ( $H^+$ ) e elétrons (Equação 1). Os elétrons migram através de um circuito externo para o cátodo, onde o oxigênio reage com os íons  $H^+$  sofrendo redução e gerando  $H_2O$  (Equação 2).<sup>[109]</sup> A reação eletroquímica geral (Equação 3) mostra que a combustão do  $H_2$  produz água, além de energia elétrica e calor. Essa reação é espontânea com potencial padrão ( $E^\circ = + 1,23\text{ V}$ ).<sup>[20]</sup>

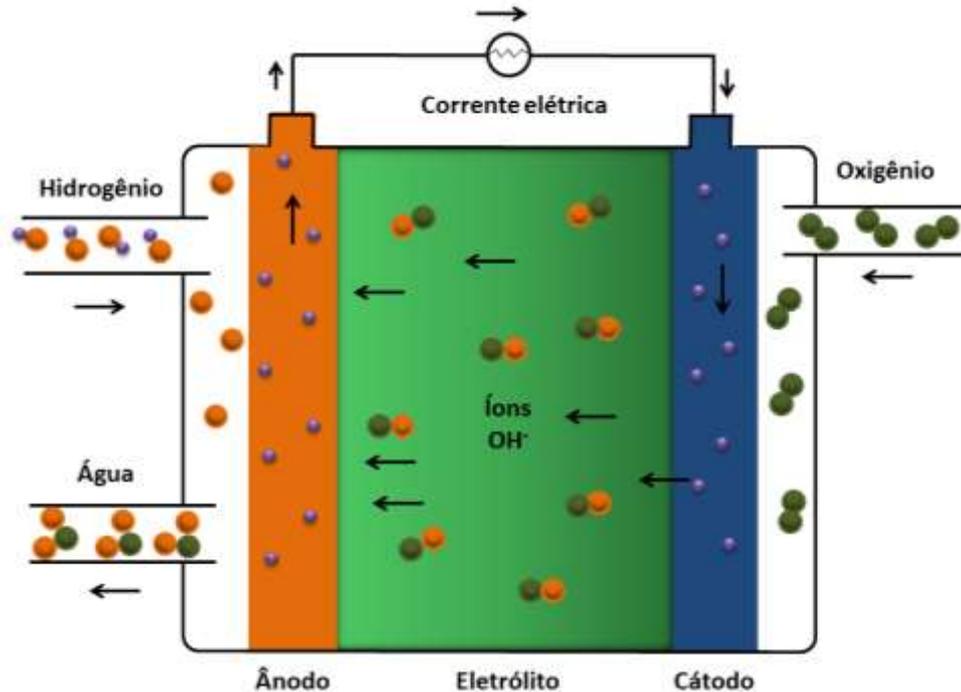


As PEMFCs exibem ampla estabilidade química, mecânica e térmica, bem como alta condutividade iônica quando hidratados adequadamente e durabilidade sob condições operacionais na célula a combustível.<sup>[111]</sup> No entanto, essas células ainda encontram alguns desafios para comercialização, principalmente devido suas características específicas de funcionamento. Suas principais desvantagens são: *i*) envenenamento do catalisador por monóxido de carbono em temperaturas baixas. Se a concentração de CO, presente no combustível, for superior a 10 ppm, ela será fortemente adsorvida à superfície da platina (Pt) causando seu envenenamento; *ii*) gerenciamento de calor, uma vez que durante a operação a 80 °C a célula pode produzir uma enorme quantidade de calor que precisa ser removida do sistema para manter a temperatura de trabalho;<sup>[20, 112, 113]</sup> *iii*) alto custo dos catalisadores de Pt e da membrana (chegando a cerca de 100 a 200 US\$ por kW);<sup>[114]</sup> *iv*) lenta cinética de redução de oxigênio no cátodo; *v*) gerenciamento de água, na qual necessita de umidificação eficaz e intensiva do vapor de combustível e oxidante, visto que durante o funcionamento da célula ocorre um arraste eletro-osmótico, ocasionando a desidratação da membrana do lado do ânodo o que acarreta uma diminuição drástica da condutividade; *vi*) vida útil limitada.<sup>[114, 115]</sup>

#### 2.4.2 Células a Combustível Alcalinas (AFCs)

As células a combustível alcalinas (AFCs) estão entre os mais antigos tipos de células a combustível, sendo a primeira utilização bem sucedida alcançada com o uso em tecnologias espaciais, envolvidas para o programa espacial Apollo, a partir da década de 1960,<sup>[110]</sup> e na construção de um carro por Kordesch, na década de 1970.<sup>[22, 109]</sup> As AFCs continuam sendo usadas em aplicações espaciais, onde altas densidades de energia e armazenamento criogênico de hidrogênio e oxigênio representam uma redução de custos com a redução do peso do veículo de lançamento.<sup>[20, 110]</sup>

A Figura 7 ilustra uma típica célula a combustível AFC, sendo que o eletrólito é composto por uma solução de hidróxido de potássio (KOH) (comumente em concentrações de 30 a 45% em massa). O KOH é utilizado por ser a solução mais condutora de íons em relação aos demais hidróxidos alcalinos. As AFCs geram eletricidade quando ocorrem os seguintes processos: o hidrogênio umidificado alimentado no ânodo é oxidado ao reagir com ânions hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) gerando água e elétrons (Equação 4). Em seguida, os elétrons migram através de um circuito externo para o cátodo, onde o oxigênio é reduzido na presença de água gerando íons  $\text{OH}^-$  (Equação 5).<sup>[22, 23]</sup>



**Figura 7:** Ilustração esquemática de uma célula a combustível alcalina. Adaptada de Ghose.<sup>[116]</sup>

As AFCs apresentam algumas vantagens sobre as demais células a combustível, como cinética de redução do oxidante mais rápida em comparação com as PEMFCs, o que permite o uso estendido de catalisadores seletivos, como prata, cobalto, níquel e paládio que são mais baratos do que os catalisadores de Pt usados nas PEMFCs.<sup>[23, 25]</sup> Além disso, as AFCs possuem eficiência elétrica mais alta do que as demais células, entretanto só funcionam adequadamente com gases muito puros, o que é considerado uma grande desvantagem na maioria das aplicações.<sup>[109]</sup> Essas células apresentam bom funcionamento nessa circunstância, pois o uso de eletrólito líquido, solução de KOH, é muito sensível à presença de  $\text{CO}_2$  do ar ou de resquícios do combustível. Assim, os íons  $\text{OH}^-$  podem reagir com o  $\text{CO}_2$  para formar sais de carbonato, como  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Equação 6).<sup>[23, 25]</sup>



Como consequência da formação de sais de carbonatos, há uma diminuição no número de íons  $\text{OH}^-$  disponíveis para a reação no ânodo, o que modifica a composição do eletrólito e

reduz a condutividade iônica<sup>[22]</sup> e conduz a precipitação de grandes cristais que provocam o entupimento dos poros dos eletrodos de difusão de gás.<sup>[109]</sup> Como resultado disso, o desempenho da célula irá deteriorar rapidamente.

Enormes esforços estão sendo feitos para corrigir o problema do envenenamento por CO<sub>2</sub>, destacando-se o uso de um eletrólito circulante e principalmente no promissor desenvolvimento de membranas de troca aniônica (AEMs) constituídas de eletrólitos poliméricos alcalinos (APEs) intrinsecamente condutores de íons OH<sup>-</sup> para substituir a solução de KOH.<sup>[21]</sup>

As membranas poliméricas atuam como uma barreira para as correntes de combustível e oxidante (isolador eletrônico) e simultaneamente transporta íons (condutor iônico). A principal vantagem desse novo *design* é evitar a formação de sais de carbonato e minimizar a corrosão do eletrodo, devido à ausência de íons metálicos. Como a espécie condutora está fixada em um polímero sólido, haverá a formação de alguns carbonatos devido à reação do OH<sup>-</sup> como o CO<sub>2</sub>, mas a ausência de cátions móveis impossibilita a formação de sais de carbonato e, conseqüentemente, impede o entupimento dos poros dos eletrodos. O emprego dessas membranas também pode permitir um projeto compacto, com vantagens de melhorar a eficiência e a vida útil das células a combustível AFCs.<sup>[22]</sup>

O principal desafio para a preparação de uma APE é alcançar um equilíbrio entre condutividade iônica e estabilidade mecânica. A condutividade iônica deve ser suficientemente alta para suportar corrente com perdas resistivas mínimas. Se a condutividade OH<sup>-</sup> for alta, o polímero geralmente apresentará fracas propriedades mecânicas em meio aquoso, absorvendo uma quantidade excessiva de água, devido sua alta hidrofiliçidade. Um dos pontos cruciais para alcançar esse equilíbrio é através da escolha seletiva do grupo catiônico. São esses grupos que contribuem para a mobilidade dos íons OH<sup>-</sup> passando do cátodo para o ânodo através da membrana, influenciando diretamente na obtenção de uma alta concentração de cargas, garantindo uma mobilidade iônica adequada, além de controlar a estabilidade térmica e química da membrana.<sup>[22, 23]</sup>

As APEs para serem aplicáveis em células a combustível devem possuir as seguintes propriedades: *i*) alta condutividade iônica (de preferência superior a 10<sup>-1</sup> S·cm<sup>-1</sup> ou então não inferior a 10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>); *ii*) alta estabilidade química e térmica sob condições de operação; *iii*) alta resistência mecânica e baixo grau de intumescimento quando usado em forma de membrana flexível, cuja espessura deve ser de 50-80 µm;<sup>[22, 117]</sup> *iv*) capacidade de ser usada na forma de solução;<sup>[117]</sup> e *v*) a utilização em uma escala maior e comercial necessita que os

materiais de partida sejam baratos, apresentem reações simples e compostos e solventes não tóxicos.<sup>[22]</sup>

A rota sintética mais comum na obtenção de membranas APEs é a clorometilação de polímeros que tem em seu esqueleto anéis aromáticos, tais como: poliestireno (PS),<sup>[118]</sup> derivados de polissulfonas (PSU)<sup>[119, 120]</sup> e de polímidas,<sup>[121]</sup> seguido do processo de quaternização, convertendo o grupo clorometila em grupos alquil quaternários de amônio e, conseqüentemente, tornando o polímero um condutor iônico e hidrofílico.<sup>[22]</sup>

No entanto, no processo de clorometilação usam-se reagentes, éter clorometílico, altamente tóxicos e carcinogênicos, para incorporar grupos  $-CH_2Cl$  no polímero aromático. Além disso, os grupos alquil quaternários na cadeia lateral dos polímeros podem ser degradados devido à substituição nucleofílica e/ou à reação de eliminação de Hofmann (E2), especialmente em pH elevado e temperatura elevada.<sup>[22, 25, 122]</sup> Portanto, esses processos podem reduzir significativamente as propriedades mecânicas desses polímeros. Por isso, um grande desafio é alcançar justamente um equilíbrio entre condutividade iônica e boas propriedades mecânicas.<sup>[21]</sup>

A polimerização de monômeros funcionais selecionados permite o controle das propriedades mecânicas e de condutividade iônica através da variação da proporção de monômeros catiônicos no esqueleto polimérico e que dão suporte aos íons  $OH^-$ .<sup>[24]</sup> Com este enfoque, o uso de líquidos iônicos tem ganhado destaque nos últimos anos, tanto no desenvolvimento de monômeros vinílicos polimerizáveis via mecanismo radicalar,<sup>[106, 123-126]</sup> como na sua incorporação em cadeias poliméricas substituindo grupos nucleófilos pendentes, como halogênios e hidróxidos.<sup>[119, 120, 127-129]</sup>

Essas estratégias permite o controle da proporção de monômeros no copolímero. O grupo catiônico dos LIs pode fornecer condução iônica para as membranas, evita os processos de clorometilação e quaternização nas rotas sintéticas e em elevados valores de pH e temperatura os cátions imidazólios são mais estáveis do que os cátions quaternários de amônio e do que os grupos fosfônicos e guanidínios.<sup>[23, 25]</sup>

Guo et al.<sup>[120]</sup> otimizaram o desempenho de AEMs enxertando nas cadeias laterais de um derivado de polissulfona LI à base de imidazólio. As membranas preparadas apresentaram condutividade iônica e capacidade de troca iônica (IEC) nas faixas de 57,3-112,5  $mS \cdot cm^{-1}$  e 1,35-1,84  $mequiv \cdot g^{-1}$  a 80 °C, respectivamente, baixa adsorção de água variando de 14,6-44,3% a 30 °C e boa estabilidade térmica e alcalina. A densidade de potência máxima de uma

célula  $\text{H}_2/\text{O}_2$  de  $114,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  foi atingida a uma densidade de corrente de  $250,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Fang et al.<sup>[106]</sup> prepararam novas AEMs através da copolimerização radicalar de estireno com monômeros vinílicos de LIs. As membranas apresentaram propriedades ajustáveis em função da proporção dos monômeros, estabilidade térmica (até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e altos valores de absorção de água, IEC e condutividade iônica, alcançando  $56,8\%$ ,  $1,26 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $23 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. A densidade de corrente das células a combustível  $\text{H}_2/\text{O}_2$  foi de  $230 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e densidade de potência máxima de  $116 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Resultados mais promissores foram obtidos recentemente por Zhu et al.<sup>[130]</sup> usando um esqueleto polimérico de um derivado de poli(óxido de fenileno) funcionalizado com grupos imidazólios alcançaram densidade de potência máxima de  $340 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a uma densidade de corrente de  $737 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . As membranas apresentaram boa estabilidade alcalina, valores de absorção de água, IEC e condutividade iônica de  $105\%$ ,  $1,65 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $60 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A Tabela 2 abaixo demonstrada, especifica o fabricante e o grau de pureza dos reagentes utilizados. O monômero estireno antes de ser utilizado foi purificado, para remoção do inibidor, por meio de lavagens com uma solução aquosa de NaOH 10% (m/v). Em seguida, foi deixado em repouso com sulfato de sódio anidro (NaSO<sub>4</sub>) por 24 h, filtrado, destilado à vácuo e armazenado na geladeira.<sup>[131]</sup> Os reagentes 1-metilimidazol, acetato de etila e diclorometano foram previamente destilados à vácuo. Os demais reagentes foram de grau analítico (P.A.) e sem purificação prévia.

**Tabela 2:** Fórmula molecular, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados na parte experimental.

Reagentes	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza (%)
1-clorobutano	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	Sigma–Aldrich	99
1-metilimidazol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Sigma–Aldrich	99
1,2-dicloroetano	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	99
Acetato de etila	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Dinâmica	99,5
Acetonitrila	CH <sub>3</sub> CN	Dinâmica	99,5
Ácido cloroacético	ClCH <sub>2</sub> COOH	Sigma–Aldrich	99
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Vetec	95
Álcool metílico	CH <sub>3</sub> OH	Vetec	99,8
Álcool metílico LC/MS	CH <sub>3</sub> OH	J.T. Baker	> 99,9
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> NBr	Sigma-Aldrich	99
Celite 545	SiO <sub>2</sub>	Synth	P.A.
Cloreto de 4-vinilbenzila	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl	Sigma-Aldrich	90
Cloreto de cobalto	CoCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	97
Cloreto de cobre (I)	CuCl	Sigma-Aldrich	97
Cloreto de cobre (II)	CuCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
Cloreto de cromo	CrCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99
Cloreto de estanho	SnCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	98
Cloreto de ferro (III)	FeCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	97

**Continuação Tabela 2:** Fórmula molecular, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados na parte experimental.

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Pureza (%)</b>
Cloreto de índio	$\text{InCl}_3$	Sigma-Aldrich	98
Cloreto de manganês	$\text{MnCl}_2$	Sigma-Aldrich	98
Cloreto de nióbio	$\text{NbCl}_5$	Sigma-Aldrich	99
Cloreto de níquel	$\text{NiCl}_2$	Sigma-Aldrich	98
Cloreto de zinco	$\text{ZnCl}_2$	Sigma-Aldrich	98
Diclorometano	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dinâmica	99,5
Dimetilsulfóxido	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Dinâmica	99
Estireno	$\text{C}_8\text{H}_8$	Merck	99
Éter etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Dinâmica	98
Hexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Sigma-Aldrich	99
Hidroquinona	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	Vetec	99
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	Vetec	99
Metacrilato de metila	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	99
Metanol LC/MS	$\text{CH}_3\text{OH}$	J.T. Baker	> 99,9
Nitrogênio gasoso	$\text{N}_2$	White Martins	99,5
Pentano	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Sigma-Aldrich	98
Peróxido de benzoíla	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	Dinâmica	75
Pivalato de vinila	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	99
Sulfato de sódio anidro	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Dinâmica	99
Tetraidrofurano HPLC	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,9$

Os equipamentos utilizados para as sínteses e caracterizações estão listados na Tabela

3.

**Tabela 3:** Marca e modelo dos equipamentos utilizados para a síntese e caracterização das amostras.

<b>Equipamentos</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Instituição</b>
Agitador magnético com aquecimento	IKA	C-MAG HS 7	UnB
Agitador mecânico	IKA	Eurostar Power Control	UnB
Banho criostático	EthikTechnology	521-TD	UnB
Bomba a vácuo	Suryha	5CFM	UnB
Homogenizador ultrassônico	SONICS Vibra-Cell	VCX 750	UnB
Rotaevaporador	Gehaka	RD-180	UnB
Calorímetro Exploratório Diferencial	Shimadzu	DSC-60	UnB
Cromatógrafo de Permeação em Gel	Malvern	Viscotek RImax	UnB
Espalhamento de Luz Dinâmico	Malvern	Nano ZS	UnB- IB
Espectrômetro de Infravermelho	PerkinElmer	Spectrum Frontier	UEG
Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear	Bruker	Ascend 600 (14 T)	UnB
Espectrômetro de massas Q-TOF	Bruker Daltonics	Maxis 4G	Embrapa Agroenergia
Microscópio Eletrônico de Transmissão	JEOL	JEM-2100	UFG

### 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

As amostras de poliestireno sintetizadas no Capítulo I deste trabalho foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS) e o mecanismo de reação foi monitorado por ESI-MS e ESI-MS/MS. As nanopartículas de poliestireno obtidas no Capítulo II foram caracterizadas por GPC, DSC, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espalhamento de luz dinâmico (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O monômero de LI e o terpolímero à base desse monômero, apresentados no Capítulo III, foram caracterizados por FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  e DSC. Além disso, foi determinada a conversão de todas as amostras de polímero através de dados gravimétricos.

### 3.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel

As massas molares médias ponderal e numérica ( $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$ ) e as dispersões de massa molar ( $D_M$ ) dos polímeros foram determinadas utilizando um cromatógrafo de permeação em gel (Malvern, modelo Viscotek RImax) equipado com um detector de índice de refração, com um conjunto de três colunas de 300 mm x 8 mm montadas em série (KF-802,5, KF-804L e KF-805L), operando a 40 °C. O sistema foi calibrado usando padrões de poliestireno com massas molares que variam entre 1,20 kg·mol<sup>-1</sup> a 4500 kg·mol<sup>-1</sup> e distribuição monodispersa (próxima a 1,0). O solvente tetrahidrofurano (THF), grau HPLC, foi utilizado como fase móvel com vazão de 1 mL·min<sup>-1</sup>. Antes da injeção, as soluções previamente preparadas (1,5 mg de amostra/1,0 mL de THF) foram filtradas em membranas de politetrafluoretileno (PTFE) hidrofóbico com tamanho de poro de 0,45 µm e o volume de injeção foi de 100 µL. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB).

### 3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram obtidas usando um equipamento Shimadzu modelo DSC-60. As massas iniciais usadas foram de aproximadamente 5,0 mg e utilizou-se cadinho de alumínio. As medidas foram feitas sob atmosfera de hélio com vazão de 30 mL·min<sup>-1</sup>, com taxas de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> e duas rampas de aquecimento de -40 a 180 °C. O segundo ciclo de aquecimento foi utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UnB.

### 3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e RMN de <sup>13</sup>C) foi utilizada para elucidar a estrutura química das amostras, bem como na obtenção da composição química dos materiais poliméricos. Os espectros foram obtidos usando um espectrômetro Bruker Ascend 600 (14 T) equipado com uma sonda de 5 mm operando a 600 MHz. Aproximadamente 20 mg das amostras foram dissolvidas em 0,5 mL de solvente deuterado (CDCl<sub>3</sub> ou D<sub>2</sub>O, dependendo da amostra analisada). Os espectros foram adquiridos

expressando os deslocamentos químicos em parte por milhão (ppm) e tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UnB.

### **3.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos através da dispersão das amostras em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo correspondente à região do infravermelho médio ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) em um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum Frontier, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , realizando 32 varreduras por amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do *Campus* Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (CCET) da Universidade Estadual de Goiás – UEG.

### **3.2.5 Espalhamento de Luz Dinâmico**

Os tamanhos médios das gotas monoméricas ( $D_p$  inicial) e das partículas poliméricas de látex ( $D_p$  final), e seus respectivos índices de polidispersão (PDI), foram determinados através da técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) usando um equipamento Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS. As medidas foram feitas pela dispersão direta de uma gota em aproximadamente 2,5 mL de água. As análises foram realizadas no Laboratório de Biofísica do Instituto de Biologia da UnB.

### **3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) foram obtidas usando um microscópio modelo JEOL JEM-2100 operando a 200 kV. As amostras foram inicialmente dispersas em água destilada e sonicadas por 15 min. Em seguida, uma gota da suspensão foi aplicada sobre uma tela de cobre de 200 mesh, contendo um filme de carbono suportado, e secas à temperatura ambiente. As análises foram feitas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG).

### 3.2.7 Espectrometria de Massas com Ionização por *electrospray*

As medidas de espectrometria de massa foram realizadas nos modos de ionização positivo e negativo (na faixa de massa  $m/z$  50-1000), em um espectrômetro de massas Maxis 4G (Q-TOF MS, Bruker Daltonics, Alemanha). Todas as soluções foram injetadas diretamente na fonte ESI a uma taxa de fluxo de  $0,18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O equipamento foi calibrado interno e externamente usando *clusters* de formiato de sódio (solução de  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaOH em 50/50 v/v isopropanol/água contendo 0,2% de ácido fórmico). As configurações do equipamento foram: voltagem do capilar 3,0 kV, pressão do nebulizador 0,4 bar, fluxo do gás de dessolvatação  $5,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura do gás  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , radiofrequência no funil de íons 150,0 Vpp e pré-pulso de armazenamento  $8,0 \mu\text{s}$ . Os líquidos iônicos foram dissolvidos em metanol para formar soluções de  $25 \mu\text{M}$  e caracterizados por ESI-MS.

O mecanismo de reação foi monitorado por ESI-MS e ESI-MS/MS através da mistura entre o catalisador e o estireno na proporção molar de 1:10, sendo solubilizado em diclorometano a  $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  e depois diluído para  $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  em metanol (grau LC/MS, J.T. Baker, pureza > 99,9%). Os parâmetros MS/MS foram otimizados individualmente para cada  $m/z$  com a finalidade de fornecer o melhor perfil de fragmentação do íon, então a energia de colisão foi variada de 10 a 30 eV e a energia do quadrupolo foi ajustada para 2,0 eV. As análises foram realizadas no Laboratório de Química de Biomassa e Biocombustíveis da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Agroenergia.

### 3.2.8 Conversão

As conversões dos materiais poliméricos, descritos nos Capítulos I, II e III, foram obtidas por dados gravimétricos, sendo calculadas pela razão entre a massa do polímero seco pela massa do monômero. Nas miniemulsões, em intervalos de tempo pré-determinados, foram retiradas alíquotas do meio reacional, cerca de 1,0 g, e adicionou-se em cápsulas de papel alumínio previamente pesadas, tratadas com 5 gotas de solução de NaOH ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),<sup>[132]</sup> para interromper a polimerização. As cápsulas foram secas em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por aproximadamente 48 h. A conversão foi calculada de acordo com a Equação 7. A massa do polímero foi obtida subtraindo a fração de NaOH adicionada e a fração de espécies não-poliméricas (iniciador, surfactante e coestabilizador).

$$X_p = \frac{m_p}{m_a \cdot f_{org}} \quad (\text{Eq. 7})$$

sendo que:  $X_p$  é a conversão,  $m_p$  é a massa do polímero seco,  $m_a$  é a massa da alíquota retirada do meio reacional e  $f_{org}$  é a fração de fase orgânica.

## **4 OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar catalisadores de líquidos iônicos e utilizá-los em polimerização catiônica de estireno e obter um monômero de líquido iônico utilizável na síntese de terpolímeros hidrofílicos.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar e caracterizar LIs à base do cátion imidazólio e, em seguida, desenvolver novos catalisadores, empregando diversos cloretos metálicos e com diferentes razões molares, e testá-los em polimerização catiônica de estireno em massa;
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores de LIs à base de ferro em polimerização catiônica de estireno em miniemulsão;
- Sintetizar e caracterizar um novo terpolímero hidrofílico à base de metacrilato de metila, pivalato de vinila e um monômero à base de líquidos iônicos.

# CAPÍTULO I – OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE LÍQUIDOS IÔNICOS E SEU USO NA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA DE ESTIRENO <sup>†</sup>

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à potencialidade do uso de catalisadores de LIs em reações de polimerização e com base em nossas experiências,<sup>[14, 99, 133]</sup> investigamos aqui a síntese de uma série de LIs contendo metais e aplicando-os como catalisadores para polimerização em massa de estireno. Os catalisadores sintetizados contendo ferro, índio, cobre, zinco, estanho, manganês, níquel, nióbio, cobalto ou cromo e em diferentes frações molares mostraram-se eficazes na polimerização do estireno, levando à formação de poliestireno com diferentes propriedades macromoleculares. Além disso, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H) e espectrometria de massa (MS) foram empregadas para investigar o grupo final e o mecanismo de polimerização na presença dos catalisadores de LIs.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral foi sintetizar e caracterizar líquidos iônicos à base do cátion imidazólio visando o desenvolvimento de novos catalisadores para aplicação em polimerização catiônica de estireno em massa.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar diferentes líquidos iônicos (LIs) à base do cátion imidazólio por reações de substituição nucleofílica;
- Caracterizar os LIs por ressonância magnética nuclear (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C);

---

<sup>†</sup> Os resultados apresentados neste capítulo encontra-se publicados no artigo:

G. V. S. Dutra, T. S. Teixeira, G. A. Medeiros, P. V. Abdelnur, P. H. H. de Araújo, C. Sayer, B. A. D. Neto, and F. Machado. On the Role of Metal-Containing Imidazolium-Based Ionic Liquid Catalysts in the Formation of Tailored Polystyrene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, v. 59, n. 50, 21685-21699 <https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04327>

- Sintetizar novos catalisadores de LIs através da incorporação de diferentes cloretos metálicos (CuCl, CuCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> e NbCl<sub>5</sub>) e em diferentes razões molares nas estruturas dos LIs;
- Testar as atividades catalíticas desses novos catalisadores em reações de polimerização em massa do estireno sob diferentes condições experimentais;
- Avaliar a atividade catalítica da mistura de diferentes catalisadores de LIs em polimerização em massa do estireno;
- Investigar o efeito de diferentes condições experimentais sobre as propriedades macromoleculares dos poliestirenos usando os catalisadores de LIs mais efetivos;
- Caracterizar os catalisadores por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI(±)-MS) nos modos de ionização positivo e negativo;
- Caracterizar os materiais poliméricos por cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia vibracional na região do infravermelho e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C;
- Determinar o número de sítios ativos realizando as distribuições de Flory-Schulz dos polímeros;
- Elucidar o mecanismo de polimerização usando ESI(±)-MS e ESI(+)-MS(/MS).

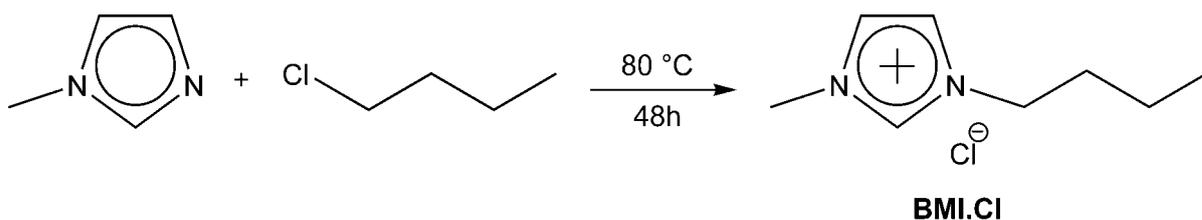
### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Síntese dos Líquidos Iônicos (LIs)

##### 3.1.1 Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI-Cl)

A síntese para obtenção do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI-Cl) foi realizada através da reação entre 1-metilimidazol, previamente destilado, com 1-clorobutano (Esquema 2), conforme descrito por Dupont et al.<sup>[134]</sup> Em um balão de fundo redondo de duas bocas, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, adicionou-se 1,3 equiv (2,4 mol) de 1-clorobutano, mantendo o sistema em refluxo sob agitação magnética. Lentamente, adicionou-se 1 equiv (1,85 mol) de 1-metilimidazol, por aproximadamente 150 min. Após a adição, a solução foi mantida por refluxo à 80 °C durante 48 horas e, posteriormente, resfriado a temperatura ambiente. O produto formado (líquido incolor viscoso) foi lavado, em um funil de decantação, com 200 mL de acetato de etila, repetiu-se o procedimento três vezes e, posteriormente, para garantir a

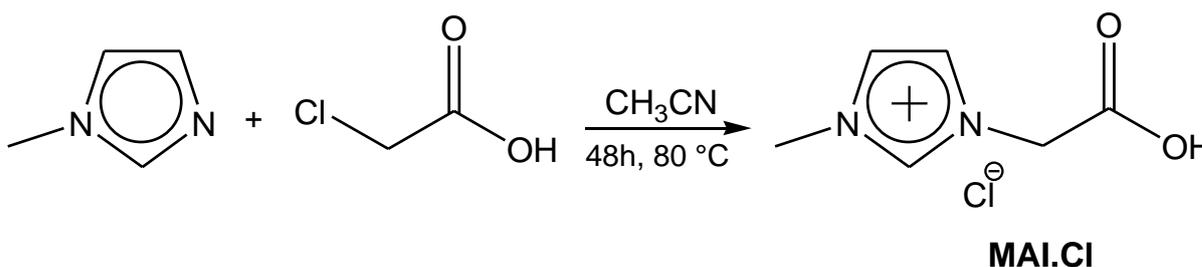
remoção total de impurezas, lavou-se o material com acetonitrila (cerca de 10 mL). O excesso de solvente foi retirado da solução com o auxílio de um rotaevaporador e, posteriormente, seco na bomba a vácuo a 60 °C. O sal foi cristalizado deixando-o no congelador (sólido branco com rendimento de 82,1%). A Figura A1 (Apêndice 1, p. 140) mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , juntamente com as atribuições dos deslocamentos químicos, o tipo de sinal e as seguintes correlações dos hidrogênios.



**Esquema 2:** Reação de obtenção do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI·Cl).

### 3.1.2 Síntese do cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio (MAI·Cl)

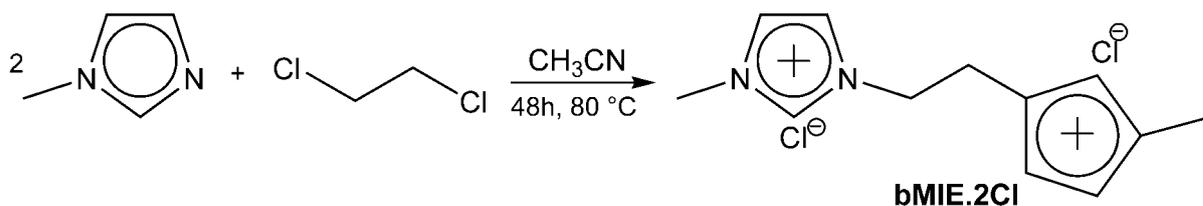
A síntese do cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio (MAI·Cl) foi realizada através da reação entre 1-metilimidazol, previamente destilado, com ácido cloroacético (Esquema 3).<sup>[19]</sup> Em um balão de fundo redondo de 250 mL adicionou-se 1,0 equiv (0,2 mol) de 1-metilimidazol, 50 mL de acetonitrila e 1,3 equiv (0,26 mol) de ácido cloroacético. A solução foi aquecida por refluxo à 80 °C sob agitação magnética e em atmosfera inerte durante 48 horas. O sólido formado foi lavado com 250 mL de acetato de etila em funil de Büchner, até o filtrado ficar incolor, e, em seguida, lavou-se três vezes com alíquotas de 10 mL de acetonitrila. O sólido branco obtido foi seco na bomba a vácuo a 80 °C e mantido em atmosfera inerte (Rendimento: 50,4%). O MAI·Cl foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , os espectros são ilustrados nas Figuras A2 e A3 (Apêndice 1, p. 141).



**Esquema 3:** Reação de obtenção do líquido iônico cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio (MAI·Cl).

### 3.1.3 Síntese do dicloreto de 1,2-bis(metilimidazólio)etano (bMIE·2Cl)

A síntese para obtenção do dicloreto de 1,2-bis(metilimidazólio)etano (bMIE·2Cl) foi realizada através da reação entre 1-metilimidazol, previamente destilado, com 1,2-dicloroetano (Esquema 4), conforme descrito por Ahrens et al.<sup>[135]</sup> Em um balão de fundo redondo de 500 mL adicionou-se 1,5 equiv (0,3 mol) de 1-metilimidazol, 1,0 equiv (0,2 mol) de 1,2-dicloroetano e 100 mL de acetonitrila, mantendo o sistema sob agitação magnética e em atmosfera inerte. A solução foi aquecida por refluxo à 80 °C durante 48 horas e, posteriormente, resfriado a temperatura ambiente. O sólido formado foi lavado com acetato de etila em funil de Büchner, até o filtrado ficar incolor, e, em seguida, lavou-se com pequenas porções de acetonitrila. O sólido branco obtido foi seco na bomba a vácuo a 80 °C e mantido em atmosfera inerte (Rendimento: 67.8%). O bMIE·2Cl foi caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, Figuras A4 e A5 (Apêndice 1, p. 142).



**Esquema 4:** Reação de obtenção do líquido iônico dicloreto de 1,2-bis(metilimidazólio)etano (bMIE·2Cl).

### 3.2 Síntese dos Catalisadores de Líquidos Iônicos

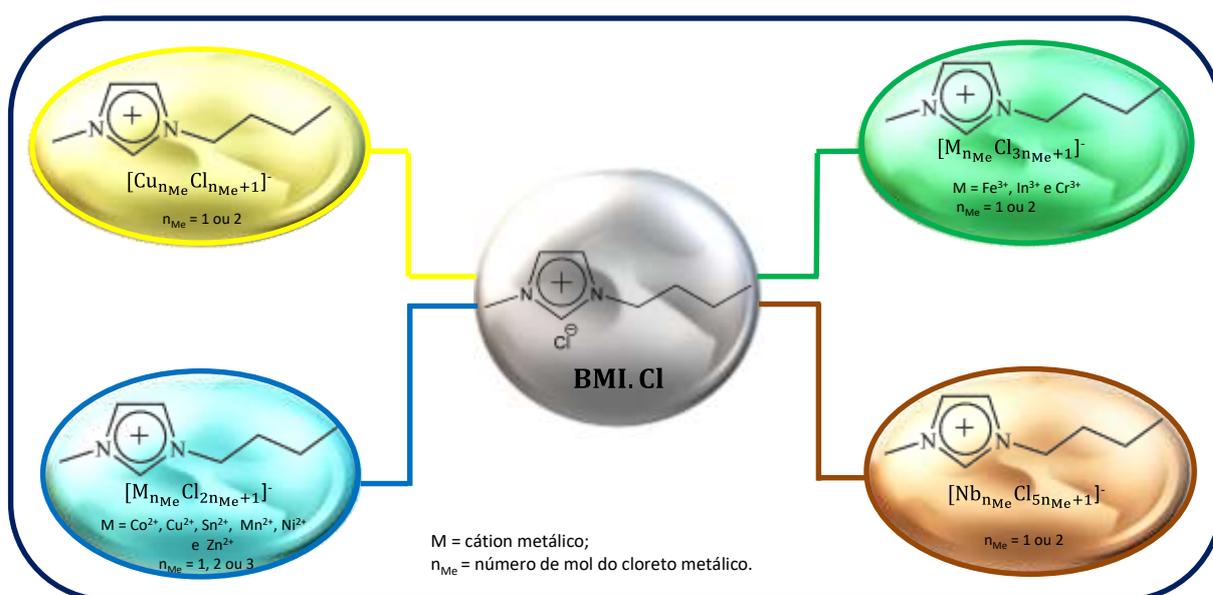
As sínteses dos catalisadores foram realizadas através da mistura entre os LIs (BMI·Cl, MAI·Cl e bMIE·2Cl) com diversos cloretos metálicos anidros, CuCl, CuCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> e NbCl<sub>5</sub>, e em diferentes proporções molares, abrangendo uma série de novos catalisadores de LIs. Os ácidos de Lewis foram incorporados na estrutura aniônica dos LIs. Inicialmente, o LI foi adicionado em um tubo Schlenk e, em seguida, acrescentou-se uma quantidade definida de cloreto metálico (Tabela 4), as reações foram mantidas sob aquecimento, agitação magnética e atmosfera inerte. Os catalisadores obtidos foram conservados no Schlenk sob atmosfera inerte. As condições experimentais são mostradas na Tabela 4, no qual a temperatura de síntese é àquela necessária para a

solubilização dos reagentes e a escolha das proporções molares se deve, pois na literatura existe as especiações das estruturas desses LIs.

**Tabela 4:** Condições experimentais utilizadas na obtenção dos catalisadores de líquidos iônicos.

Ácido de Lewis	Catalisadores	Razão molar ácido/LI	T (°C)	Tempo de síntese (h)	Referências
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	BMI·CoCl <sub>3</sub>	1:1	50	2	
	BMI·Co <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	2:1	100	2	
	BMI·Co <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	3:1	120	3	
<b>CuCl</b>	BMI·CuCl <sub>2</sub>	1:1	50	2	
	BMI·Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	2:1	80	2	[136]
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	BMI·CuCl <sub>3</sub>	1:1	50	2	
	BMI·Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	2:1	80	2	
<b>CrCl<sub>3</sub></b>	BMI·Cr <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	2:1	80	2	
<b>SnCl<sub>2</sub></b>	BMI·SnCl <sub>3</sub>	1:1	80	2	[98]
	BMI·Sn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	2:1	85	2	[98]
	BMI·Sn <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	3:1	80	5	[98]
	(MAI) <sub>2</sub> ·SnCl <sub>4</sub>	1:2	80	2	
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	(BMI) <sub>2</sub> ·Fe <sub>3</sub> Cl <sub>11</sub>	3:2	50	2	
	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	2:1	50	2	[13]
	bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	4:1	85	5	[137]
	(MAI) <sub>2</sub> ·FeCl <sub>5</sub>	1:2	80	2	
	MAI·FeCl <sub>4</sub>	1:1	80	2	[19]
	MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	2:1	80	2	[19]
<b>InCl<sub>3</sub></b>	BMI·InCl <sub>4</sub>	1:1	40	2	[138]
	BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	2:1	130	2	
<b>MnCl<sub>2</sub></b>	BMI·Mn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	2:1	80	2	
<b>NbCl<sub>5</sub></b>	BMI·NbCl <sub>5</sub>	1:1	70	2	[139]
	BMI·Nb <sub>2</sub> Cl <sub>11</sub>	2:1	100	4	
<b>NiCl<sub>2</sub></b>	BMI·Ni <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	2:1	80	2	
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	BMI·ZnCl <sub>3</sub>	1:1	100	2	[140]
	BMI·Zn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	2:1	100	2	[140]
	BMI·Zn <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	3:1	120	2	[140]
	(MAI) <sub>2</sub> ·ZnCl <sub>4</sub>	1:2	80	2	

A nomenclatura dos catalisadores foi realizada a partir da abreviação do seu cátion, seguido do cloreto metálico utilizado e, em subscrito, a quantidade molar de cada íon. Por exemplo, o BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> foi sintetizado usando 1 mol do líquido iônico BMI·Cl e 2 mol do cloreto metálico FeCl<sub>3</sub>, enquanto o (MAI)<sub>2</sub>·FeCl<sub>5</sub> foi obtido usando 2 mol de MAI·Cl e 1 mol de FeCl<sub>3</sub>. A representação genérica da síntese dos catalisadores obtidos empregando o líquido iônico BMI·Cl é mostrada no Esquema 5.



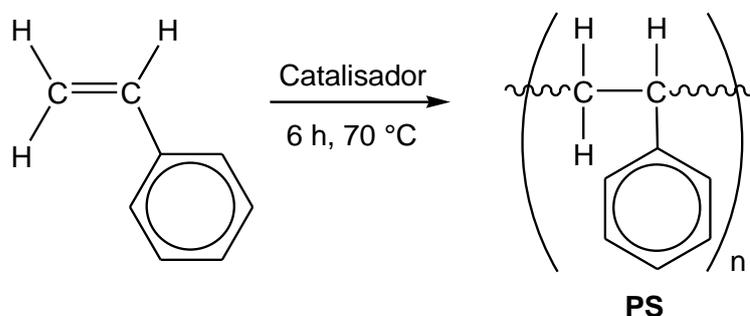
**Esquema 5:** Representação da síntese dos catalisadores obtidos a partir do líquido iônico BMI·Cl.

Portanto, os catalisadores contêm em sua estrutura uma combinação de três diferentes cátions (BMI, MAI e bMIE) e os ânions derivados de cloretos metálicos que atuam como ácidos de Lewis.

### 3.3 Polimerização em Massa de Estireno

As polimerizações em massa de estireno foram realizadas através da reação entre o monômero e os catalisadores de líquidos iônicos (Esquema 6), em uma proporção molar de 1:1000 de catalisador/monômero, conforme descrito por Rodrigues et al.<sup>[13]</sup> Em um tubo de ensaio, adicionou-se uma determinada quantidade de catalisador e, em seguida, adicionou-se cerca de 5 g de estireno, obtendo a proporção molar catalisador/estireno de 1:1000. As reações foram conduzidas em triplicata à 70 °C, em atmosfera inerte e sob agitação magnética de 800 rpm por 6 horas. Os tubos foram selados e uma bexiga com gás N<sub>2</sub> foi adaptada e

colocada no septo. Após o término da reação, esfriou-se a mistura, adicionou-se diclorometano para interromper a polimerização. A mistura foi vertida em um béquer de 100 mL e, deixado na capela para evaporar o solvente e posteriormente, colocado na estufa a 60 °C por aproximadamente 48 horas.



**Esquema 6:** Síntese de obtenção do poliestireno.

As conversões foram obtidas por dados gravimétricos, sendo calculada através da razão entre a massa do polímero seco pela massa do monômero. As amostras depois de secas foram solubilizadas em diclorometano e filtradas à vácuo usando uma coluna cromatográfica empacotada com celite e com uma fina camada de alumina básica, com o intuito de remover o catalisador.

Posteriormente, as polimerizações também foram realizadas em diferentes temperaturas (de 60 a 0 °C) e diferentes razões molares catalisador/monômero (1:500 e 1:100).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, investigamos o uso de uma série de LIs atuando como catalisadores para polimerização em massa de estireno. Esses catalisadores são derivados de três diferentes cátions imidazólios (BMI·Cl, bMIE·2Cl e MAI·Cl) e possuem uma série de cloretos metálicos, que atuam como ácidos de Lewis, incorporados no grupo aniônico. Aqui, vários metais foram selecionados e usados em diferentes concentrações, cobrindo uma gama de sais metálicos com características diferentes, a fim de verificar se suas propriedades e suas concentrações presentes nos catalisadores influenciam a eficiência catalítica e seus efeitos nas propriedades finais dos polímeros obtidos.

Nesse tipo de processo de polimerização é possível avaliar o desempenho dos catalisadores na presença mínima de impurezas, uma vez que no sistema reacional há apenas monômero, catalisador e o polímero formado. As reações foram realizadas usando uma razão molar de 1:1000 de catalisador/monômero, com o intuito de alcançar um processo mais eficiente e sustentável e a 70 °C, a fim de permitir uma comparação direta do desempenho dos catalisadores com trabalhos publicados realizados sob condições reacionais semelhantes<sup>[13]</sup>.

A eficiência de alguns desses catalisadores de LIs à base de ferro já foi demonstrada pelo nosso grupo<sup>[13, 19, 137, 141]</sup> e por Kostjuk<sup>[103, 105]</sup> para polimerização de estireno e isobutileno, respectivamente. Vale ressaltar que não foram encontrados relatos sobre o uso dos demais catalisadores em nenhum tipo de reação de polimerização e, também como diferencial deste trabalho, destaca-se que todos os catalisadores utilizados aqui foram empregados na ausência de qualquer outro iniciador, como éteres ou álcoois, e que eles são constituídos de cloretos metálicos relativamente mais baratos em comparação ao SnCl<sub>4</sub> e TiCl<sub>4</sub>, frequentemente empregados em reações de polimerização catiônica.

A Tabela 5 mostra o desempenho de diferentes catalisadores de LIs contendo metal em relação à conversão das polimerizações do estireno realizadas a 70 °C, 6 h e em triplicatas. Na ausência de qualquer catalisador houve apenas vestígios do polímero (Tabela 5, Entradas 1-2). Além disso, as polimerizações realizadas usando o catalisador BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> na presença de inibidores, ou seja, estireno contendo 100 ppm de hidroquinona ou com estireno não purificado contendo aproximadamente 50 ppm de 4-*terc*-butilcatecol como estabilizador (Tabela 5, Entradas 32-33) apresentaram altas conversões em poucos segundos de síntese, indicando que os catalisadores de LIs são os responsáveis pela iniciação das reações de polimerização através de um mecanismo catiônico e que não houve polimerização térmica competitiva por mecanismo radicalar. Em corroboração, a ausência de conversão na polimerização em branco foi observada quando a reação foi realizada por 10 min (Tabela 5, Entrada 2).

Um mecanismo competitivo também pode ser descartado, mesmo para catalisadores de LIs que exibiram baixas atividades catalíticas (Tabela 5, Entradas 3-7 e 28-31). Apesar das conversões serem próximas à observada para a polimerização em branco realizada por 6 h (Tabela 5, Entrada 1), as massas molares médias e a dispersão de massa molar são bastante distintas. É importante salientar que o referido mecanismo competitivo relacionado à autopolimerização térmica do estireno é improvável de acontecer, considerando a natureza do catalisador e sua capacidade de polimerizar eficientemente o estireno de acordo com o mecanismo catiônico.

**Tabela 5:** Conversão das polimerizações do estireno em diferentes meios catalíticos a 70 °C e 6 h. Experimentos realizados em triplicatas.

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Entrada	Catalisador	Conversão (%)
<b>1<sup>a</sup></b>	Branco	0,3	<b>18</b>	BMI·Co <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	19,8 ± 4,7
<b>2<sup>a, b</sup></b>	Branco	0,0	<b>19</b>	BMI·Co <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	18,8 ± 12,9
<b>3</b>	BMI·CuCl <sub>2</sub>	0,6 ± 0,1	<b>20</b>	BMI·Ni <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	22,8 ± 18,9
<b>4</b>	BMI·Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	0,7 ± 0,1	<b>21</b>	BMI·InCl <sub>4</sub>	10,6 ± 4,8
<b>5</b>	BMI·CuCl <sub>3</sub>	0,5 ± 0,1	<b>22<sup>c</sup></b>	BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	98,1 ± 1,0
<b>6</b>	BMI·Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	0,7 ± 0,1	<b>23<sup>d</sup></b>	FeCl <sub>3</sub>	97,9
<b>7</b>	BMI·ZnCl <sub>3</sub>	1,1 ± 0,1	<b>24<sup>d</sup></b>	(BMI) <sub>2</sub> ·Fe <sub>3</sub> Cl <sub>11</sub>	93,3
<b>8</b>	BMI·Zn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	4,1 ± 3,4	<b>25<sup>e</sup></b>	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	93,0 ± 4,7
<b>9</b>	BMI·Zn <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	4,5 ± 2,1	<b>26<sup>f</sup></b>	bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	98,8
<b>10</b>	BMI·SnCl <sub>3</sub>	0,8 ± 0,2	<b>27<sup>g</sup></b>	MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	99,1
<b>11</b>	BMI·Sn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	3,5 ± 2,6	<b>28</b>	MAI·FeCl <sub>4</sub>	0,8 ± 0,1
<b>12</b>	BMI·Sn <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	1,7 ± 0,1	<b>29</b>	(MAI) <sub>2</sub> ·FeCl <sub>5</sub>	1,1 ± 0,4
<b>13</b>	BMI·Mn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	6,7 ± 7,4	<b>30</b>	(MAI) <sub>2</sub> ·ZnCl <sub>4</sub>	2,7 ± 1,5
<b>14</b>	BMI·Cr <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	2,7 ± 2,2	<b>31</b>	(MAI) <sub>2</sub> ·SnCl <sub>4</sub>	0,6 ± 0,2
<b>15</b>	BMI·NbCl <sub>6</sub>	0,9 ± 0,1	<b>32<sup>e, h</sup></b>	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	85,5
<b>16</b>	BMI·Nb <sub>2</sub> Cl <sub>11</sub>	39,8 ± 8,0	<b>33<sup>e, i</sup></b>	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	87,2
<b>17</b>	BMI·CoCl <sub>3</sub>	6,3 ± 0,9			

<sup>a</sup> Reações em branco sem catalisadores, <sup>b</sup> síntese realizada em 10 min e apenas 1 execução experimental. Conversão máxima alcançada com: <sup>d</sup> 3 min, <sup>f</sup> 4min e <sup>g</sup> 9 min e apenas um experimento cada; e <sup>c</sup> 7 min; <sup>e</sup> 1 min de síntese; usando <sup>h</sup> 100 ppm de hidroquinona ou <sup>i</sup> estireno não purificado e apenas 1 corrida experimental.

Todos os sistemas catalíticos foram capazes de produzir poliestireno a 70 °C. No entanto, há um efeito significativo da natureza do ânion do líquido iônico no meio reacional, uma vez que alguns apresentaram conversões máximas em poucos minutos de reação, inferior a 10 min (ver Tabela 5). Por exemplo, os catalisadores (BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, (BMI)<sub>2</sub>·Fe<sub>3</sub>Cl<sub>11</sub>, BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>) sintetizados a partir dos metais InCl<sub>3</sub> e FeCl<sub>3</sub> (Tabela 5, Entradas 22 e 24-27, respectivamente), apresentaram conversão acima de 93%. Por outro lado, outros catalisadores atingiram baixas conversões em 6 h de síntese (Tabela 5, Entradas 3-15 e 28-31). A diferença de reatividade desses catalisadores no mesmo meio reacional provavelmente é explicada através de dois aspectos: *i*) concentração de cloreto metálico no LI e *ii*) princípio ácido-base duro-macio.

Os catalisadores de LIs com metais de transição apresentam propriedades ácido-base de Lewis dependentes da quantidade de cloreto metálico presente na estrutura. A acidez pode ser expressa em termos da fração molar do cloreto metálico no líquido iônico ( $\chi_{Me}$ ) (Equação 8), sendo classificadas com ácidas as misturas com  $\chi_{Me} > 0,5$ , básicas quando  $\chi_{Me} < 0,5$  e neutra quando  $\chi_{Me} = 0,5$ .<sup>[10, 139]</sup>

$$\chi_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{total}} \quad (\text{Eq. 8})$$

sendo que,  $\chi_{Me}$  é a fração molar do cloreto metálico no líquido iônico;  $n_{Me}$  é o número de mol do cloreto metálico e  $n_{total}$  é a soma dos números de mol do cloreto metálico e do LI.

O aumento na proporção de cloreto metálico presente nos catalisadores ocasiona, portanto, um aumento na acidez de Lewis e, conseqüentemente, um aumento na conversão sob as mesmas condições de polimerização, devido o típico caráter ácido-base da síntese. Dessa maneira, a maior conversão obtida, por exemplo, para os catalisadores derivados do  $ZnCl_2$  é alcançada usando  $BMI \cdot Zn_3Cl_7$  ( $\chi_{Me} = 0,75$ ) comparado ao  $BMI \cdot Zn_2Cl_5$  ( $\chi_{Me} = 0,67$ ) e  $BMI \cdot ZnCl_3$  ( $\chi_{Me} = 0,5$ ), como visto na Tabela 5, Entradas 7-9. Resultados semelhantes são observados com os metais  $NbCl_5$  (Tabela 5, Entradas 15-16),  $CoCl_2$  (Tabela 5, Entradas 17-19),  $InCl_3$  (Tabela 5, Entradas 21-22),  $FeCl_3$  (Tabela 5, Entradas 27-29 e Entradas 24-25), no qual o uso do  $BMI \cdot Fe_2Cl_7$  ( $\chi_{Me} = 0,67$ ) obteve-se conversão máxima em um menor intervalo de tempo em relação ao uso do  $(BMI)_2 \cdot Fe_3Cl_{11}$  ( $\chi_{Me} = 0,6$ ).

De acordo com o princípio ácido-base duro-macio uma reação ocorre mais facilmente entre um ácido duro e uma base dura ou entre um ácido macio e uma base macia,<sup>[142, 143]</sup> provavelmente explicando assim, a maior conversão obtida na presença dos catalisadores derivados do  $FeCl_3$ ,  $InCl_3$  e  $NbCl_5$  (Tabela 5, Entradas 16, 22 e 24-27) em comparação com os catalisadores à base dos metais  $CuCl$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $CoCl_2$  e  $NiCl_2$  (Tabela 5, Entradas 3-14, 17-20 e 30-31). Isso ocorre, pois aqueles cloretos metálicos são classificados como ácidos duros, devido apresentarem alto estado de oxidação e, conseqüentemente, possuem maiores afinidades com bases duras, espécies que doam elétrons, como o estireno, obtendo-se assim altas conversões.<sup>[144]</sup>

Além disso, observa-se na Tabela 5 que o uso apenas do  $FeCl_3$  (Entrada 23) foi capaz de iniciar a polimerização do estireno, no qual a reação também ocorreu rapidamente, cerca de 3 min. Também observa-se diferenças de reatividade ao utilizar distintos cátions como

constituintes dos catalisadores à base de  $\text{FeCl}_3$  (Entradas 25-27), sendo que as conversões máximas são alcançadas com uma pequena diferença no tempo de síntese. Essa diferença na velocidade da reação pode ser explicada através da força de interação entre as espécies iônicas do LI e o cátion clorônio da espécie de propagação da cadeia.<sup>[13]</sup>

As conversões obtidas empregando diferentes meios catalíticos de LIs apresentaram geralmente baixos desvios padrões, conforme mostra a Tabela 5. No entanto, o uso de alguns catalisadores acarretou no aumento do desvio padrão (Tabela 5, Entradas 13, 16, 19 e 20), isso é explicado pela dificuldade de reproduzir a polimerização catiônica do estireno, pois há a formação de um carbocátion instável em crescimento que é propenso a sofrer transferência de cadeia, terminação de cadeia e outras reações secundárias indesejáveis levando à formação de poliestirenos com diferentes conversões.<sup>[17]</sup>

As conversões, as massas molares médias ( $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$ ) e a dispersão de massa molar ( $D_M$ ), calculada pela razão  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ , de todas as amostras de poliestireno obtidas utilizando diferentes catalisadores são apresentadas na Tabela 6, juntamente com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de algumas dessas amostras. Em complementação, as curvas de distribuição de massa molar desses polímeros são mostradas na Figura 8 e Figura A6 (Apêndice 1, p. 143 e 144). Vale destacar que todos esses resultados são apresentados, pois é um estudo pioneiro sobre o efeito desses catalisadores de LIs em relação à polimerização em massa de estireno, possibilitando verificar seus efeitos sobre as propriedades macromoleculares dos polímeros obtidos.

**Tabela 6:** Conversão ( $X_p$ ), massas molares médias ( $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_n$ ), dispersão de massa molar ( $D_M$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros sintetizados com diferentes catalisadores de LIs.

Catalisadores	$X_p$ (%)	$\bar{M}_w$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\bar{M}_n$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D_M$	Catalisadores	$X_p$ (%)	$\bar{M}_w$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\bar{M}_n$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D_M$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Branco</b>	0,3	707	121	5,84						
	0,4	—	—	—		0,6	651	344	1,89	
<b>BMI·CuCl<sub>3</sub></b>	0,5	570	331	1,72	<b>BMI·SnCl<sub>3</sub></b>	0,9	660	340	1,96	
	0,5	578	362	1,60		1,0	459	204	2,25	
<b>BMI·Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	0,6	539	279	1,93	<b>BMI·Sn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	1,3	206	93	2,22	
	0,7	—	—	—		2,9	101	56	1,80	
	0,8	530	123	4,31		6,4	51	20	2,55	
<b>BMI·CuCl<sub>2</sub></b>	0,6	717	393	1,82	<b>BMI·Sn<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub></b>	1,7	833	556	1,50	
	0,6	721	396	1,82		1,7	795	457	1,74	
	0,7	655	362	1,81		1,8	788	444	1,78	
<b>BMI·Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub></b>	0,6	613	345	1,78	<b>BMI·Mn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	2,4	411	207	1,99	
	0,7	745	419	1,78		2,5	299	145	2,06	
	0,7	751	407	1,85		15,3	294	155	1,90	
<b>BMI·ZnCl<sub>3</sub></b>	1,0	552	313	1,76	<b>BMI·Ni<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	11,6	113	47	2,40	
	1,1	468	255	1,84		12,2	152	63	2,41	
	1,2	400	233	1,72		44,7	143	55	2,60	
<b>BMI·Zn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	2,0	327	196	1,67	<b>BMI·NbCl<sub>6</sub></b>	0,9	636	356	1,79	
	2,3	229	128	1,79		0,9	569	324	1,76	
	8,0	389	268	1,45		1,0	510	286	1,78	

**Continuação Tabela 6:** Conversão ( $X_p$ ), massas molares médias ( $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$ ), dispersão de massa molar ( $D_M$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros sintetizados com diferentes catalisadores de LIs.

Catalisadores	$X_p$ (%)	$\overline{M}_w$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\overline{M}_n$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D_M$	Catalisadores	$X_p$ (%)	$\overline{M}_w$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\overline{M}_n$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D_M$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>BMI·CoCl<sub>3</sub></b>	5,3	109	36	3,03	<b>BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	97,4	14	4,2	3,33	63,1
	6,6	113	48	2,35		98,8	15	5,6	2,68	60,5
	7,1	115	40	2,88						
<b>BMI·Co<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	14,4	132	62	2,13	<b>FeCl<sub>3</sub></b>	97,9	12,0	3,1	3,83	
	22,4	143	77	1,86	<b>(BMI)<sub>2</sub>·Fe<sub>3</sub>Cl<sub>11</sub></b>	93,3	10,6	2,8	3,79	58,6
	22,7	149	75	1,99						
<b>BMI·Co<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub></b>	11,3	77	44	1,75	<b>BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	96,3	9,9	3,8	2,61	
	11,3	82	40	2,05		89,7	12,6	3,4	3,71	54,9
	33,7	103	54	1,91		85,5 <sup>a</sup>	22,1	11,7	1,89	
<b>BMI·Cr<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	1,1	390	114	3,42	87,2 <sup>b</sup>	19,9	10,8	1,84		
	4,2	113	32	3,53						
<b>BMI·InCl<sub>4</sub></b>	5,7	90	44	2,05	<b>bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	98,8	11,1	3,5	3,17	51,5
	10,7	60	21	2,86	<b>MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	99,1	13,9	4,3	3,23	55,5
	15,3	33	10	3,30						
<b>(MAI)<sub>2</sub>·FeCl<sub>5</sub></b>	0,8	473	255	1,86	<b>MAI·FeCl<sub>4</sub></b>	0,7	610	335	1,82	
	0,9	483	272	1,78		0,9	559	316	1,77	
	1,6	439	274	1,60		0,9	549	309	1,78	

**Continuação Tabela 6:** Conversão ( $X_p$ ), massas molares médias ( $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_n$ ), dispersão de massa molar ( $D_M$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros sintetizados com diferentes catalisadores de LIs.

Catalisadores	$X_p$ (%)	$\bar{M}_w$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\bar{M}_n$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D_M$	Catalisadores	$X_p$ (%)	$\bar{M}_w$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\bar{M}_n$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D_M$	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>(MAI)<sub>2</sub>·ZnCl<sub>4</sub></b>	1,7	119	31	3,84	<b>(MAI)<sub>2</sub>·SnCl<sub>4</sub></b>	0,4	464	285	1,63	
	2,0	129	66	1,96		0,6	315	168	1,88	
	4,4	63	36	1,75		0,8	567	317	1,79	
<b>Primeira população <sup>c</sup></b>					<b>Segunda população <sup>d</sup></b>					
<b>BMI·Zn<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub></b>	2,2	532	303	1,76	—	—	1,7	1,2	1,46	
	5,0	550	373	1,47	—	—	1,9	1,3	1,40	
	6,4	507	351	1,44	—	—	1,8	1,3	1,39	
<b>BMI·Nb<sub>2</sub>Cl<sub>11</sub></b>	30,6	303	189	1,60	—	—	3,6	1,8	2,00	65,4
	44,2	263	151	1,72	—	—	3,2	1,9	1,68	65,2
	44,7	292	178	1,64	—	—	3,1	1,9	1,63	63,0

Condições de reação: razão molar: 1:1000 catalisador/estireno, temperatura: 70 °C e tempo: 6 h. Reações usando <sup>a</sup> 100 ppm de hidroquinona e <sup>b</sup> estireno não purificado <sup>c</sup> Para BMI·Zn<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>, a fração mássica (wt.) da primeira população é de 6-11% enquanto para a segunda população wt. equivale a 89-94%. <sup>d</sup> BMI·Nb<sub>2</sub>Cl<sub>11</sub> leva a wt. igual a 3-13% e 87-97% para a primeira e segunda população, respectivamente.

Essas propriedades dependem fortemente da natureza do líquido iônico empregado como catalisador, sendo que os polímeros formados apresentaram diferentes faixas de massa molar, variando de alta massa molar (usando  $\text{BMI}\cdot\text{Sn}_3\text{Cl}_7$ , obteve  $\overline{M}_w = 833 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\overline{M}_n = 556 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) até baixa massa molar (principalmente obtido usando os catalisadores à base de ferro, como por exemplo,  $(\text{BMI})_2\cdot\text{Fe}_3\text{Cl}_{11}$ :  $\overline{M}_w = 10,6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\overline{M}_n = 2,8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). As massas molares obtidas nesse trabalho são muito maiores a aquelas relatadas para polimerização catiônica do estireno empregando os catalisadores convencionais de ácidos de Lewis,<sup>[145, 146]</sup> metais suportados em sílica,<sup>[147, 148]</sup> ou até mesmo utilizando LIs como solvente da polimerização.<sup>[4, 149, 150]</sup>

Além disso, dependendo do tipo de catalisador utilizado, obteve-se dispersão de massa molar relativamente estreita ( $D_M = 1,44$ , usando  $\text{BMI}\cdot\text{Zn}_3\text{Cl}_7$ ) até distribuição larga ( $D_M = 3,71$ , usando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ). Esses valores, normalmente, são obtidos para poliestireno sintetizados por diferentes processos de polimerização de crescimento em cadeia.<sup>[151-154]</sup> Valores elevados de  $D_M$  podem estar associados às elevadas taxas de reação e inabilidade de remoção de calor em sistemas de polimerização catiônica em massa, o que favorece a incidência de reações de terminação com conseqüente alargamento das distribuições de massas molares dos polímeros, conforme mostra a Figura 8 A-B. É esperado que em decorrência da limitação na capacidade de remoção de calor, a temperatura do meio reacional aumente significativamente, o que pode limitar sobremaneira a capacidade do catalisador de produzir cadeias poliméricas de tamanho elevado. Esses efeitos foram observados nas polimerizações realizadas com catalisadores à base de ferro e  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$ , nas quais apresentaram alta atividade catalítica e as reações ocorreram instantaneamente de maneiras descontroladas, liberando uma grande quantidade de calor, sendo obtido  $\overline{M}_n = 4.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 3.33$ , usando o catalisador  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$ .

Esses resultados evidenciam que as sínteses são reproduzíveis, uma vez que os valores das massas molares médias e o perfil das curvas de distribuição de massa molar não alteraram significativamente para as sínteses em triplicatas, com exceção de alguns catalisadores, como  $\text{BMI}\cdot\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{BMI}\cdot\text{SnCl}_3$ ,  $\text{BMI}\cdot\text{Sn}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{BMI}\cdot\text{InCl}_4$  e  $(\text{MAD})_2\cdot\text{ZnCl}_4$ , como mostrando na Tabela 6 e Figura A6 A, D, E, I e O, respectivamente (Apêndice 1, , p. 143 e 144). Dessa maneira, realizamos todas as reações de polimerização subsequentes apenas uma única vez.

O uso dos diversos catalisadores de LIs apresentaram como diferenciais a obtenção de poliestireno com diferentes propriedades macromoleculares como massas molares em larga faixa de tamanho, distribuições de massa molar abrangendo uma gama de valores, bem como

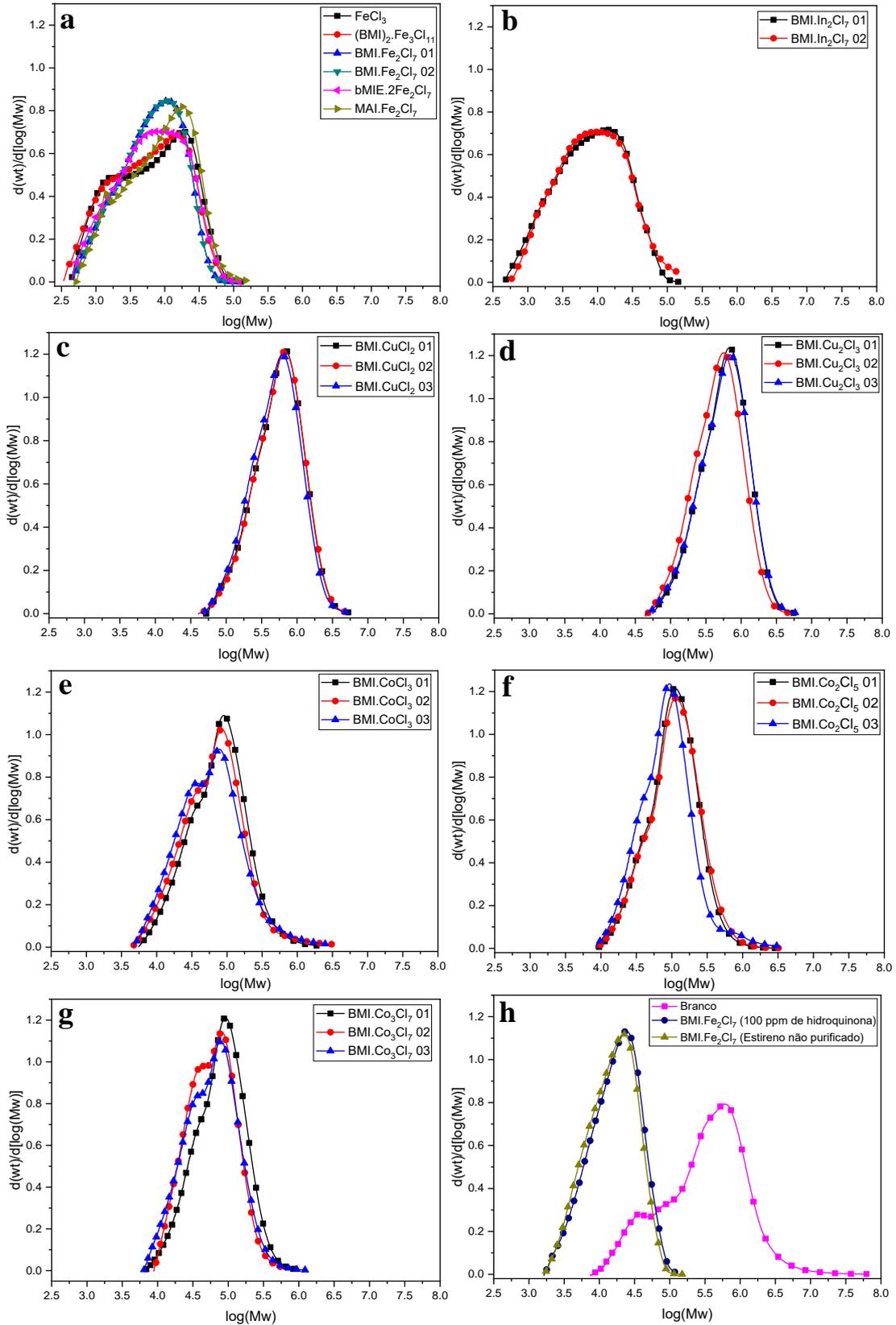
síntese com altos rendimentos em curto intervalo de tempo e os sistemas desenvolvidos aqui não necessitam de elevadas temperaturas de síntese e nem do uso de solventes orgânicos.<sup>[13]</sup>

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é um fenômeno de relaxamento, diretamente relacionada com a mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa e que geralmente varia com o tamanho das cadeias poliméricas, de acordo com a equação de Flory-Fox (Eq. 9).<sup>[155]</sup>

$$T_g = T_g^\infty - \frac{k}{\bar{M}_n} \quad (\text{Eq. 9})$$

sendo que:  $T_g^\infty$  é a temperatura de transição vítrea máxima, alcançada em uma massa molar teórica infinita;  $k$  é um parâmetro empírico, relacionado ao volume livre presente na amostra polimérica e  $\bar{M}_n$  é a massa molar média numérica. Para poliestireno  $T_g^\infty = 373$  K e  $k = 120$  K·mol·kg<sup>-1</sup>.<sup>[155]</sup>

Neste trabalho, foram obtidos valores de  $T_g$  entre 51 °C a 63 °C, dependendo do tipo de catalisador utilizado. Assim, os poliestirenos sintetizados apresentaram uma redução nos valores de  $T_g$  em relação ao proposto pela equação de Flory-Fox, no qual o valor máximo alcançado seria de cerca de 78 °C para a amostra sintetizada usando BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> como catalisador (Tabela 6:  $\bar{M}_n = 5,6$  kg·mol<sup>-1</sup>,  $D_M = 2,68$  e  $T_g = 60.5$  °C) correspondendo a uma redução de cerca de 30%. Esses valores de  $T_g$  são típicos de poliestireno de baixa massa molar<sup>[156, 157]</sup> e polímeros que apresentam baixa arquitetura molecular, no qual o tipo de processo de polimerização favorece a terminação das cadeias poliméricas em diferentes conformações. Além disso, o efeito plastificante do catalisador residual pode ser descartado, uma vez que os espectros de RMN de <sup>1</sup>H, que serão apresentados posteriormente, revelam a ausência de catalisador. Somente o poliestireno obtido com o catalisador (BMI)<sub>2</sub>·Fe<sub>3</sub>Cl<sub>11</sub> apresentou valor de  $T_g$  próximo ao proposto pela equação de Flory-Fox.



**Figura 8:** Curvas de distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados, em triplicata, usando os catalisadores de LIs: (a) com  $FeCl_3$  ( $\chi \geq 0,60$ ), (b)  $BMI \cdot In_2Cl_7$ , (c)  $BMI \cdot CuCl_2$ , (d)  $BMI \cdot Cu_2Cl_3$ , (e)  $BMI \cdot CoCl_3$ , (f)  $BMI \cdot Co_2Cl_5$ , (g)  $BMI \cdot Co_3Cl_7$  e (h) branco e  $BMI \cdot Fe_2Cl_7$  na presença de inibidores. Os valores das massas molares médias e dispersão de massa molar são mostrados na Tabela 6.

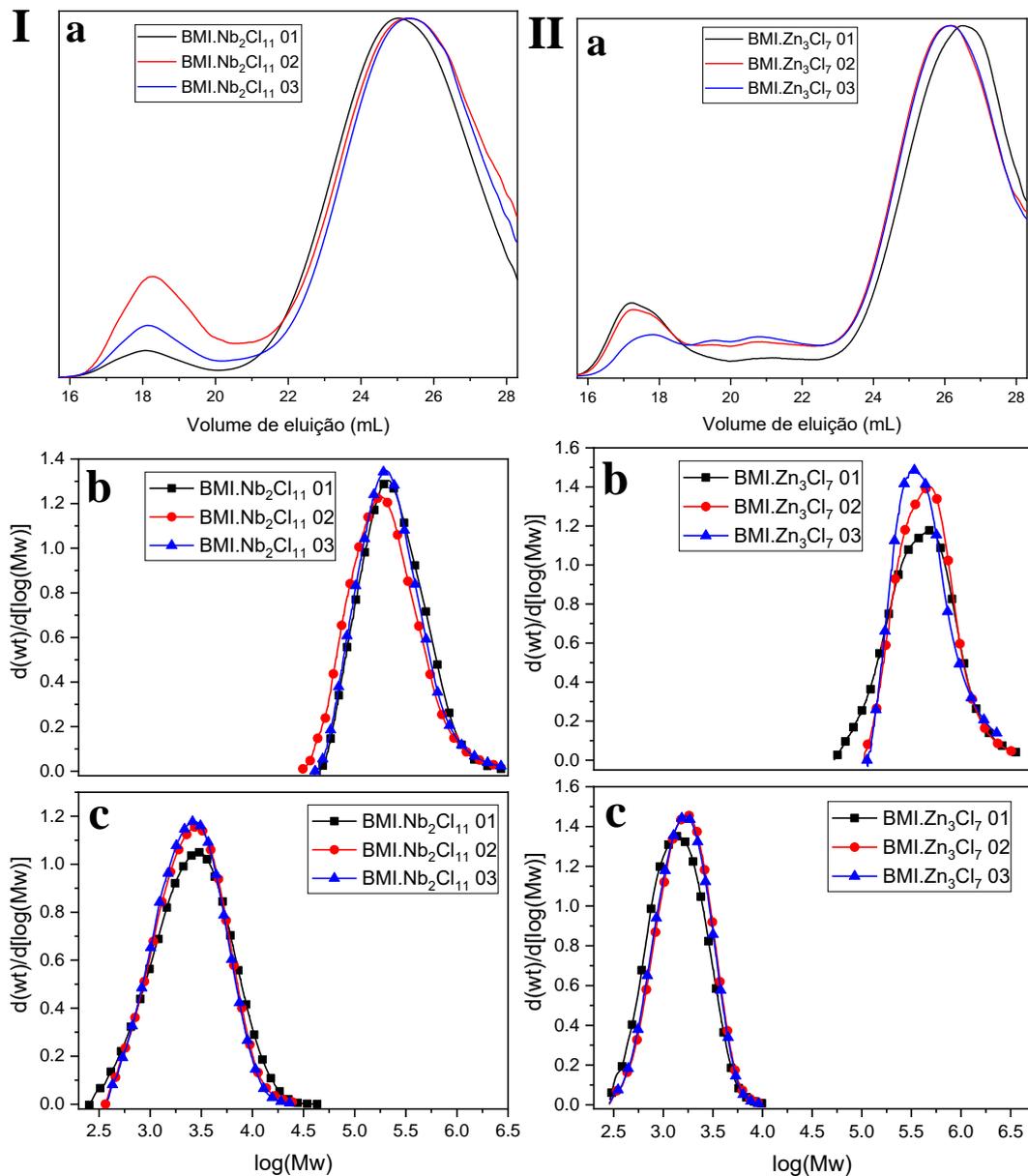
As massas molares e as distribuições de massa molar dos poliestirenos são significativamente afetadas pela natureza do cloreto metálico e sua proporção presente nos catalisadores. Os poliestirenos obtidos com catalisadores à base de ferro e  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$  apresentaram distribuições largas (Figura 8 A-B) e, neste caso, usando o  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$  obteve-se maiores massas molares médias. Além disso, no catalisador  $(\text{BMI})_2\cdot\text{Fe}_3\text{Cl}_{11}$ , no qual há menor proporção de cloreto férrico, houve a formação de uma distribuição de massa molar bimodal, o mesmo comportamento foi observado empregando apenas  $\text{FeCl}_3$  como catalisador. Esses resultados mostram que a presença dos LIs nos catalisadores,  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e  $\text{MAI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ , induz uma alteração na arquitetura molecular dos polímeros obtidos, através de uma redução na dispersão de massa molar e curvas de distribuição de massa molar com perfis relativamente diferentes. Os poliestirenos obtidos empregando os catalisadores à base de cobre (Figura 8 C-D) apresentaram distribuição estreita e unimodal e aqueles obtidos à base de cobalto (Figura 8 E-G) apresentaram distribuição larga e bimodal.

De modo geral, observa-se uma tendência na diminuição da massa molar e um estreitamento da distribuição à medida que aumenta a proporção de cloreto metálico nos catalisadores, mostrado também na Tabela 6, uma vez que há mais sítios ativos no meio reacional, resultando na formação de cadeias poliméricas menores.

O poliestireno sintetizado na ausência de catalisador (polimerização em branco, realizada para avaliar o comportamento do polímero sintetizado através da polimerização térmica auto-iniciada), a Figura 8 H, mostra uma massa molar média elevada ( $\overline{M}_w = 707 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\overline{M}_n = 121 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e uma distribuição de massa molar mais ampla ( $D_M = 5,84$ ) em comparação com poliestirenos obtidos usando catalisadores de LIs, indicando que a auto-iniciação de estireno produz poliestireno que exhibe ampla distribuição de massa molar bimodal, o que consequentemente exclui a hipótese da ocorrência de um mecanismo radicalar competitivo nas polimerizações realizadas com os catalisadores de LIs.

Além disso, os poliestirenos sintetizados com o catalisador  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  na presença de inibidores de polimerização radicalar, Figura 8 H, mostraram massas molares médias mais elevadas e distribuição de massa molar mais estreita em comparação com os polímeros obtidos apenas na presença de  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ , Figura 8 A. Vale enfatizar que a dispersão de massa molar ( $D_M$ ) bastante distinta dos poliestirenos obtidos das reações catalisadas por LIs (realizadas com estireno purificado e não purificado) em comparação com aquela realizada para a reação em branco mostra claramente que as polimerizações de estireno na presença desses catalisadores de LIs são essencialmente catiônica.

Interessantemente, o uso dos catalisadores  $\text{BMI}\cdot\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}$  e  $\text{BMI}\cdot\text{Zn}_3\text{Cl}_7$  (Figura 9) levam a formação de poliestireno com duas populações poliméricas totalmente diferentes, como ilustrado nas Figuras 9 I-A e 7 II-A, em termos de volume de eluição. As curvas de GPC de poliestireno obtidas com estes dois catalisadores foram tratadas realizando as integrações de cada sinal de modo independente, fornecendo valores de intensidades próximos, o que nos induz erroneamente a cogitar que se tratam de duas populações poliméricas com frações mássicas próximas.



**Figura 9:** Polimerização catiônica de estireno a 70 °C e 6 h usando os catalisadores (I)  $\text{BMI}\cdot\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}$  e (II)  $\text{BMI}\cdot\text{Zn}_3\text{Cl}_7$ : (a) Traços de GPC; Curvas de distribuição de massa molar da população de (b) maior massa molar e menor fração mássica e de (c) menor massa molar e maior fração mássica.

Os traços de GPC, Figuras 9 I-A e 9 II-A, revelam que a proporção mássica de poliestireno de baixa massa molar é bem superior ao de poliestireno de alta massa molar, no entanto, deve-se considerar que se tratam nitidamente de duas populações poliméricas distintas (Tabela 7 mostra que a fração mássica da primeira população varia de 3 a 13%, enquanto para a segunda população é equivalente a 87 a 97%). Como pode ser visto, uma população está relacionada à alta massa molar e com a menor fração mássica das cadeias poliméricas (Figuras 9 I-B e II-B) e outra está associada à baixa massa molar e à maior fração mássica de polímero (Figuras 9 I-C e II-C), nas quais ambas apresentaram distribuições de massa molar estreitas e unimodais.

A formação dessas duas populações é atribuída provavelmente à presença de diferentes sítios ativos nos catalisadores, responsáveis por diferentes tipos de iniciação. Aqui a polimerização térmica competitiva via mecanismo radicalar, em que o poliestireno de baixa massa molar média seria formado pelo mecanismo catiônico, enquanto a massa molar alta seria formada pelo mecanismo radicalar, também pode ser descartada, uma vez que a dispersão da massa molar do poliestireno de alta massa molar é muito mais estreita do que o obtido na polimerização em branco.

A Tabela 7 mostra a fração mássica de cada população, a  $T_g$  obtida pelas curvas de DSC e aqueles estimados pela equação de Fox (Eq. 10)<sup>[158]</sup> para os polímeros obtidos usando  $\text{BMI}\cdot\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}$  como catalisador. A equação de Fox é empregada aqui baseada no pressuposto de que o poliestireno produzido (Figura 9) consiste em um somatório das duas populações independentes, existindo como uma mistura polimérica perfeitamente miscível.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{Eq. 10})$$

sendo que:  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea da blenda ou copolímero;  $w_i$  é a fração mássica do componente  $i$  e  $T_{gi}$  é a temperatura de transição vítrea de cada componente  $i$  (em Kelvin), nesse caso, foi estimada a partir da equação de Flory-Fox (Eq. 9).

Esse tipo de distribuição de massa molar levou a formação de uma única  $T_g$ , em torno, de 65 °C (Tabela 7). A  $T_g$  é frequentemente usada como critério para determinar a miscibilidade dos componentes de uma mistura,<sup>[159]</sup> indicando, nesse caso, a formação de uma blenda miscível. A diferença entre as temperaturas de transição vítreas obtidas a partir desses dois métodos é atribuída à equação de Fox que leva a um valor mais baixo de  $T_g$  e que reflete

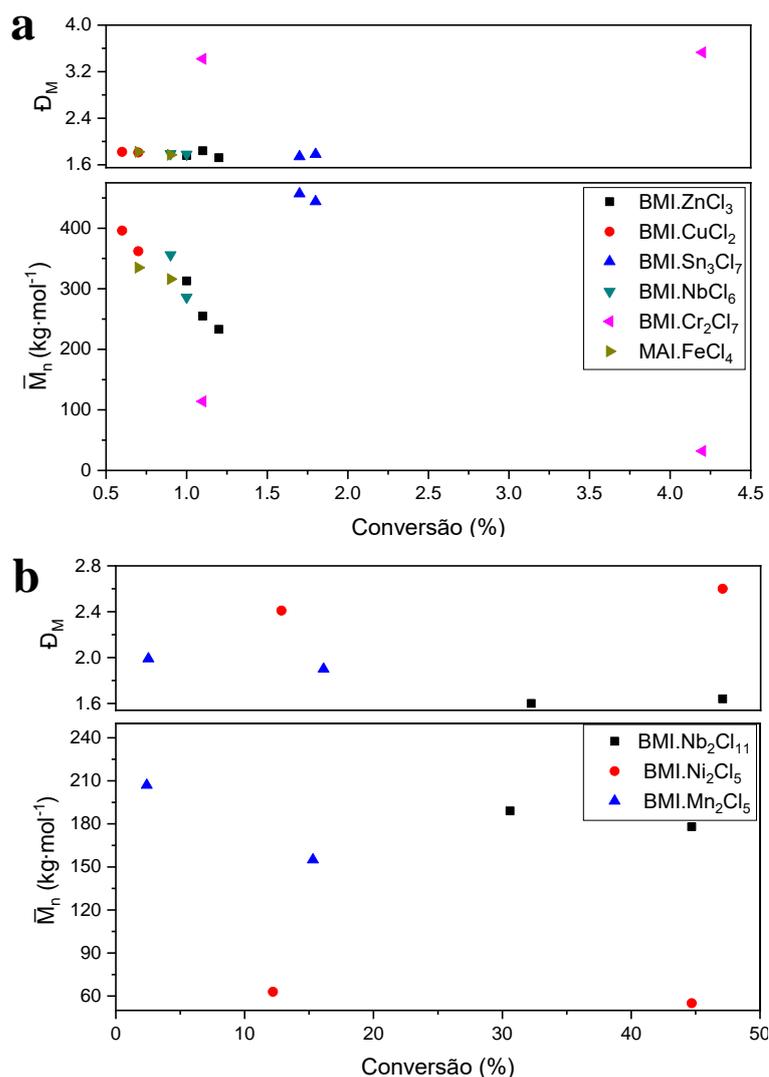
o maior volume livre dos dois componentes na mistura. Esses resultados são muito promissores, sendo possível obter poliestireno com conversões relativamente altas e que apresentam diferentes populações poliméricas, com possibilidade de ajustar as propriedades poliméricas de acordo com as condições de síntese.

**Tabela 7:** Fração mássica e massa molar média numérica de cada população polimérica e  $T_g$  obtida por DSC e estimada pela equação de Fox para os polímeros sintetizados usando  $\text{BMI}\cdot\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}$  como catalisador.

Entrada	$w_1$	$\overline{M}_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$w_2$	$\overline{M}_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>
01	0,030	189	0,970	1,8	65,4	35,3
02	0,128	151	0,872	1,9	65,2	43,3
03	0,062	178	0,938	1,9	63,0	39,0

<sup>a</sup> Estimada pela Equação de Fox (Eq. 10).

Alguns catalisadores de LIs apresentam um comportamento atípico de polimerização catiônica, uma vez que observou-se uma redução nas massas molares médias ( $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$ ) com o aumento da conversão, apesar dos valores de dispersão de massa molar permanecer constante. A Figura 10 mostra a evolução da massa molar média numérica e da dispersão de massa molar com o aumento da conversão, sendo que estes dados foram extraídos da Tabela 6. O mesmo comportamento foi observado por Neitzel et al.<sup>[160]</sup> que estudaram a polimerização catiônica em massa de abertura de anel de fonte renovável, 2-metil-1,3-dioxan-4-ona (MDO), empregando o catalisador ácido difenilfosfórico. Os autores sugeriram que sem a adição de um iniciador de álcool, a iniciação de MDO pelo ácido é mais lenta que a propagação da cadeia, acarretando a formação de polímero com massa molar mais alta em baixas conversões.



**Figura 10:** Massa molar média numérica e dispersão de massa molar em função da conversão, obtidos em (a) baixas conversões e (b) conversões moderadas, usando diferentes catalisadores de LIs. Esses dados foram extraídos da Tabela 6.

A seguir, foi realizado um estudo sobre a influência das condições de síntese nas polimerizações iniciadas com líquidos iônicos que apresentaram baixas atividades catalíticas, conforme visto na Tabela 6, BMI·Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> e MAI·FeCl<sub>4</sub>, afim de verificar qual a potencialidade desses catalisadores nesse tipo de polimerização. Foi investigado o efeito da razão molar catalisador/estireno (1:1000, 1:100, 1:50 e 1:20), do tempo (6 h, 48 h e 6 dias) e da temperatura (70 e 85 °C) de síntese na conversão dos polímeros sintetizados. As condições experimentais e esses resultados são apresentados na Tabela A1 (Apêndice 1, p. 145).

Com o intuito de avaliar os efeitos de variáveis de processo sobre os resultados apresentados na Tabela 6, foi estudado o efeito da temperatura e das condições de reação usando BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> como catalisador, além disso, visamos um processo de polimerização

mais controlado e com possibilidade de estreitamento da distribuição de massa molar, semelhante ao alcançado por outros trabalhos na literatura.<sup>[150, 156, 161]</sup>

Esse sistema catalítico foi escolhido, pois apresenta alta conversão em poucos minutos de síntese, utiliza-se de uma baixa concentração de catalisador e possui íons de ferro incorporados na estrutura do LI, sendo um ácido de Lewis mais barato quando comparados com os demais metais utilizados.<sup>[17]</sup> O efeito da temperatura e da concentração do catalisador na conversão e nas propriedades finais do polímero foi investigado e os resultados são apresentados na Tabela 8. As curvas de distribuição de massa molar são mostradas na Figura 11.

**Tabela 8:** Efeito da razão molar catalisador/monômero e da temperatura de síntese sob a conversão e as propriedades finais da polimerização do estireno na presença de BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>.

Entrada	Razão molar	T (°C)	Tempo	X <sub>p</sub> (%)	$\bar{M}_w$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}_M$	T <sub>g</sub> (°C)
1	1:1000	70	1 min	89,7	12,6	3,4	3,71	54,9
2	1:1000	60	2 min	97,7	12,0	3,7	3,24	64,4
3	1:1000	50	2 min	96,1	12,6	4,1	3,07	63,1
4	1:1000	40	4 min	97,8	17,5	5,2	3,37	65,3
5	1:1000	30	3 h	68,0	19,1	9,8	1,95	77,9
6	1:500	30	6 h	71,8	12,8	8,1	1,59	75,9
7	1:100	30	1 min	97,8	10,9	6,2	1,76	
8	1:1000	0	6 h	9,9	15,7	6,8	2,31	
9	1:100	0	50 min	97,4	16,8	6,6	2,55	92,4

As polimerizações realizadas acima de 40 °C usando uma razão molar de 1:1000 de catalisador/monômero (Tabela 8, Entradas 1-4) e a reação realizada a 30 °C com proporção molar de 1:100 (Tabela 8, Entrada 7) ocorreram instantaneamente, ou seja, em poucos minutos de síntese alcançaram conversões máximas, liberando uma grande quantidade de calor, acompanhado de um aumento drástico da viscosidade, o que impossibilita o controle efetivo da polimerização. Dessa maneira, a etapa de iniciação torna-se mais rápida que a propagação, acarretando na formação de várias cadeias poliméricas com diferentes tamanhos moleculares, conseqüentemente, obtém largas dispersões de massa molar (superiores a 3,0).

No mesmo sentido, percebe-se que poliestirenos com maiores massas molares médias e com dispersões mais estreitas foram obtidos com a diminuição da temperatura de síntese (Tabela 8, Entradas 1-5), isso ocorre devido esse parâmetro desempenhar um papel crucial nas etapas de propagação e terminação das cadeias. Dessa maneira, as polimerizações catiônicas

são melhores controladas a baixas temperaturas, pois favorecem as etapas de propagação sobre as etapas de terminação, o que conduz a formação de polímeros com maiores massas molares.<sup>[17]</sup>

As curvas de distribuição de massa molar, Figura 11, exibem um sinal bastante amplo para as polimerizações conduzidas em maiores temperaturas e estreitam com a redução da temperatura, alcançando uma natureza unimodal a 30 °C sugerindo principalmente que a polimerização foi conduzida de uma maneira mais controlada, atingindo dispersão em torno de 2,0. Além disso, as polimerizações realizadas em menores temperaturas apresentaram maiores valores de  $T_g$ , próximos de 78 °C, isso ocorreu devido o aumento da massa molar do polímero o que dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas.

As polimerizações também foram realizadas em menor temperatura, a 0 °C, e em diferentes concentrações de catalisador (Tabela 8, Entradas 8 e 9). Usando uma proporção molar de 1:1000 de catalisador/monômero, obteve-se baixa conversão, cerca de 10%. O aumento de 10 vezes na concentração de catalisador provocou um aumento significativo da conversão, alcançando conversão máxima em 50 min de reação. Essas polimerizações apresentaram comportamento unimodal e valores de dispersão de massas molares mais altos, entre 2,3 a 2,5. Essas polimerizações apresentaram maiores valores de  $T_g$ , alcançando valores superiores a 92 °C.

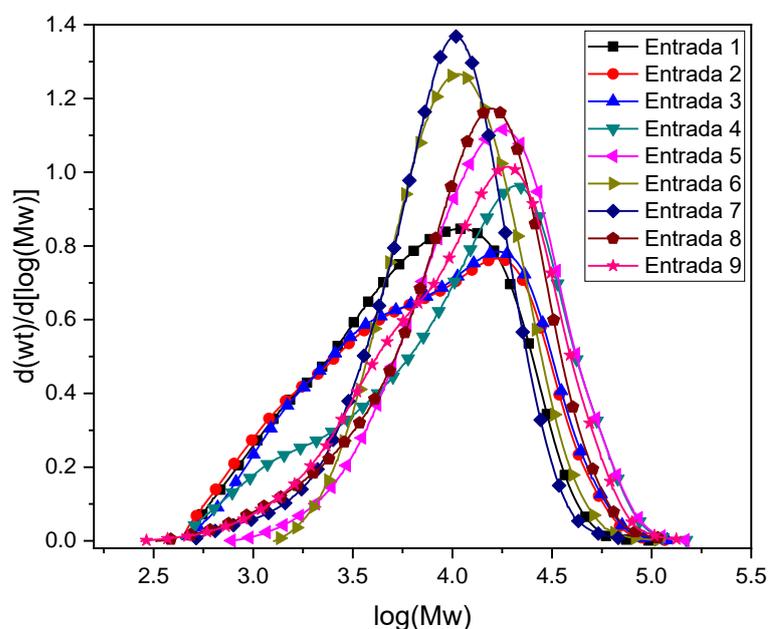
As reações conduzidas na temperatura de 30 °C e razão molar catalisador/monômero de 1:1000 e 1:500 (Tabela 8, Entradas 5 e 6) apresentaram conversões semelhantes, apesar do tempo de polimerização ser diferente (3 h e 6 h, respectivamente), isso ocorre pois à medida que a conversão aumenta, há um aumento da viscosidade do meio, o que acarretou na interrupção da homogeneização do sistema e a mobilidade do monômero às cadeias poliméricas em crescimento, ocasionando a formação de polímeros com menores conversões.

A partir das condições experimentais mostradas na Tabela 8, Entrada 6 foi sintetizado poliestireno com massa molar média numérica de 8,1 kg·mol<sup>-1</sup> e distribuição de massa molar unimodal e bastante estreita,  $D_M = 1,59$  (Figura 11). Esses resultados são muito promissores, pois os demais autores que sintetizaram poliestireno via polimerização catiônica com estreita distribuição de massa molar utilizaram solventes, com o intuito de remover calor do meio, permitindo o maior controle da polimerização, além disso, geralmente usaram elevados tempos de síntese e concentração de catalisador e/ou ativadores.<sup>[13, 146, 149, 161, 162]</sup>

Em todos os sistemas reacionais que apresentaram conversões superiores a 80% houve perdas de polímeros antes da medida de conversão, seja no processo de solubilização ou

perdas de material expelido após a síntese, devido à liberação abrupta de calor. Nestes casos, admitem-se conversões de 100%.

A partir das razões molares catalisador/estireno e das conversões obtidas nas sínteses foi possível determinar a quantidade de poliestireno produzido por grama de catalisador empregado. Nesse caso, obtém em torno de 209 g de poliestireno/g de BMI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> (Tabela 8, Entradas 1-4, admitindo conversão de 100%), sendo que em temperatura mais amenas, 40 °C, (Entrada 4) foi sintetizado poliestireno após 4 min de síntese com  $\bar{M}_n = 5,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}_M = 3,37$  e  $T_g = 65,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foi viável o aumento da massa molar e da  $T_g$  com a redução da temperatura para 30 °C (Tabela 8, Entrada 5), contudo houve aumento do tempo de síntese e redução da conversão e da produção para 142 g de polímero/g de catalisador. Rodrigues et al.<sup>[13]</sup> estudaram o efeito da redução da concentração de catalisador, e usando uma proporção catalisador/estireno de 1:10000 alcançaram conversão de 40% a 70 °C após 2 h de síntese, o que equivale a 834 g de poliestireno/g de BMI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, com  $\bar{M}_n = 182,6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}_M = 2,82$  e  $T_g = 88,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Assim, nosso processo permite a redução dos custos, levando uma economia de solventes, baixa concentração de catalisador e baixa temperatura e tempo de síntese, bem com propriedades macromoleculares e produtividade dependente das condições catalíticas empregada.



**Figura 11:** Curvas de distribuição de massa molar na polimerização catiônica de estireno sob diferentes condições de síntese, usando BMI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> como catalisador.

Também foi realizado um estudo da polimerização do estireno a 70 °C e razão molar de catalisador/monômero de 1:1000, misturando diferentes proporções molares dos catalisadores BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>. Os resultados obtidos sob essas condições são mostrados na Tabela 9 e as curvas de distribuição de massa molar são apresentadas na Figura A7 (Apêndice 1, p. 145).

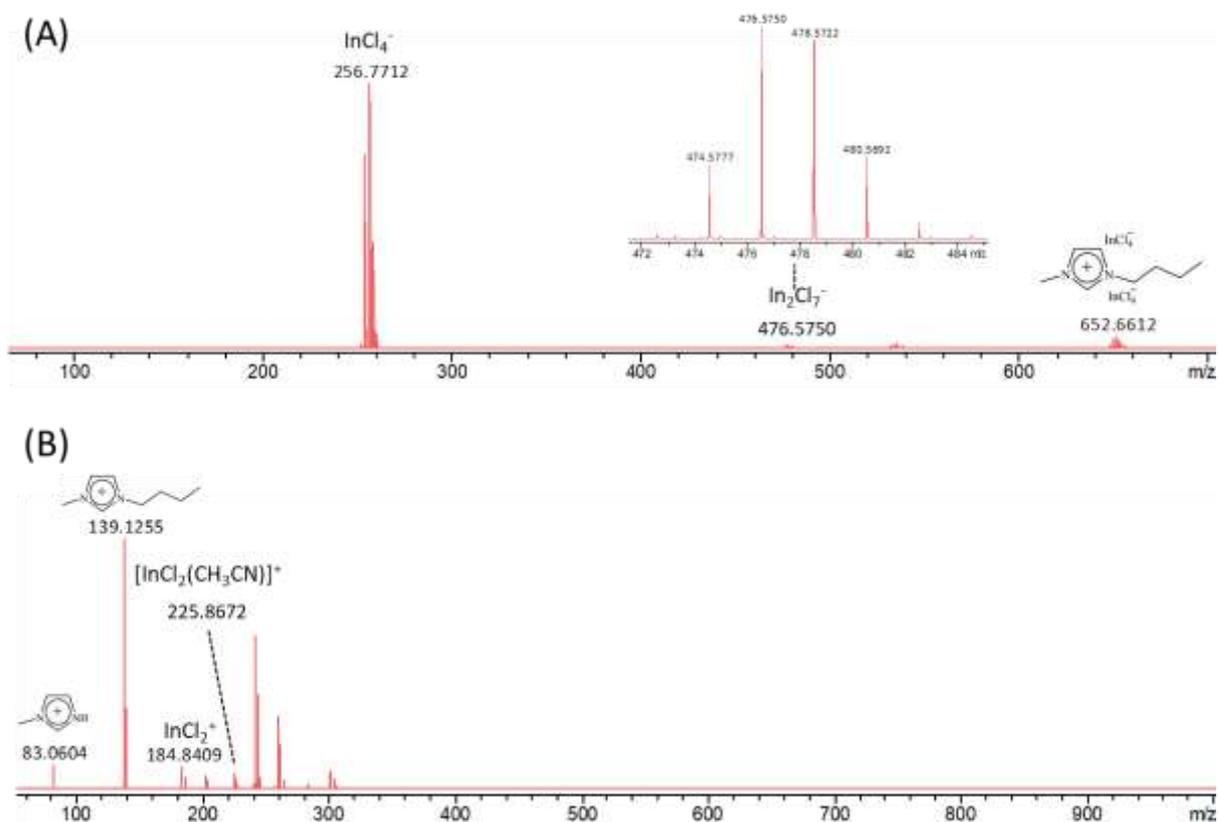
**Tabela 9:** Efeito da mistura molar dos catalisadores BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>/BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> sob a conversão e as propriedades finais da polimerização do estireno a 70 °C e com razão molar catalisador/monômero de 1:1000.

Entrada	Proporção BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> / BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	Tempo (min)	X <sub>p</sub> (%)	$\bar{M}_w$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	D <sub>M</sub>	T <sub>g</sub> (°C)
1	100%	1	89,7	12,6	3,4	3,71	54,9
2	75%	5	100	13,8	3,7	3,73	55,7
3	50%	4	96,2	13,3	3,9	3,41	55,5
4	25%	7	90,2	14,6	4,1	3,56	57,2
5	0%	7	97,4	14	4,2	3,33	63,1

As polimerizações ocorreram instantaneamente, evidenciando alta atividade catalítica dos catalisadores e produzindo poliestireno com distribuições de massas molares largas. Os valores das massas molares médias e das dispersões de massa molar foram semelhantes (Tabela 9, Entrada 1-5) e os valores de T<sub>g</sub> variaram entre 55 a 63 °C, sendo que o maior valor obtido foi utilizando 100% do catalisador BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> (Tabela 9, Entrada 5). No entanto, as distribuições de massa molar, Figura A7 (Apêndice 1, p. 145), assemelharam-se com a distribuição obtida empregando 100% do catalisador BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, indicando que este líquido iônico participou mais efetivamente na polimerização do que o BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>.

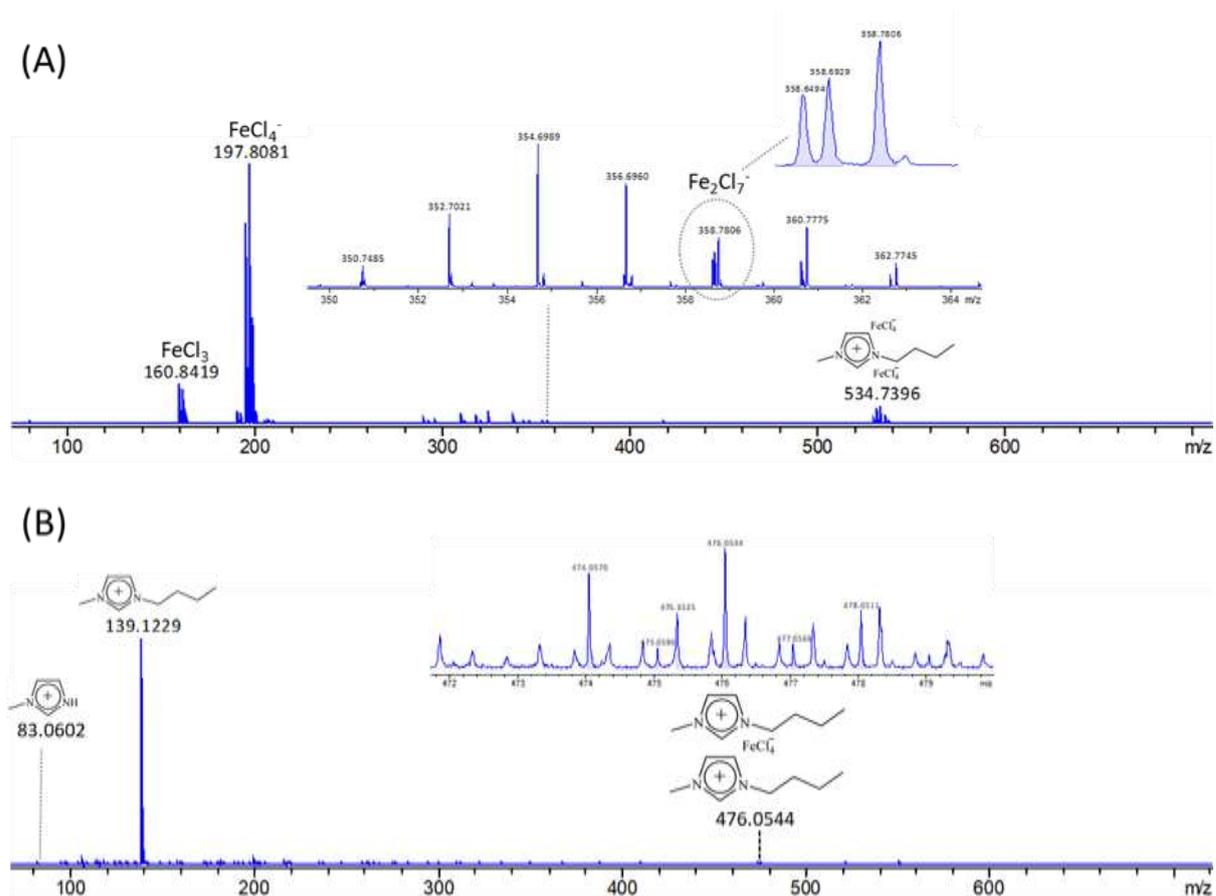
A caracterização do catalisador BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e o monitoramento da polimerização de estireno usando esse catalisador foram avaliados por espectrometria de massas de ionização por *electrospray* de alta resolução (ESI(±)-MS) e espectrometria de massas *tandem* (MS/MS).

Inicialmente, a solução de catalisador foi investigado por ESI(-)-MS (Figura 12 A) e, na fase gasosa, o ânion [In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> foi detectado (*m/z* 476.5750). Este ânion, ao perder um InCl<sub>3</sub> neutro forma o ânion [InCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (*m/z* 256.7712). Um agregado supramolecular é detectado combinando [InCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> com um cátion imidazólio (*m/z* 139.1255), dando origem ao [BMI·(InCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> de *m/z* 652.6612, assim como descrito na literatura.<sup>[163]</sup> Para ESI(+)-MS, Figura 12 B, o cátion imidazólio BMI foi detectado como íon mais abundante.



**Figura 12:** Espectros de alta resolução (A) ESI(-)-MS e (B) ESI(+)-MS do catalisador BMI-In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> em solução metanólica.

Já realizamos a caracterização do catalisador BMI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e propomos o mecanismo de polimerização por ESI(±)-MS(/MS) em outro artigo.<sup>[13]</sup> Aqui também realizamos os experimentos MS e resultados semelhantes foram encontrados, como mostra a Figura 13. Para ESI(-)-MS (Figura 13 A), o ânion [Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> foi detectado ( $m/z$  358.7806) em um equilíbrio dinâmico com [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ( $m/z$  197.8081) e [Fe(II)Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ( $m/z$  160.8419). Além disso, houve a formação do agregado supramolecular [BMI·(FeCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ( $m/z$  534.7396), obtido pela combinação do ânion [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> com o cátion imidazólio. A Figura 13 B mostra o cátion imidazólio ( $m/z$  139.1255) e sua combinação com o ânion [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, formando o agregado supramolecular [(BMI)<sub>2</sub>·FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ( $m/z$  476.0544).

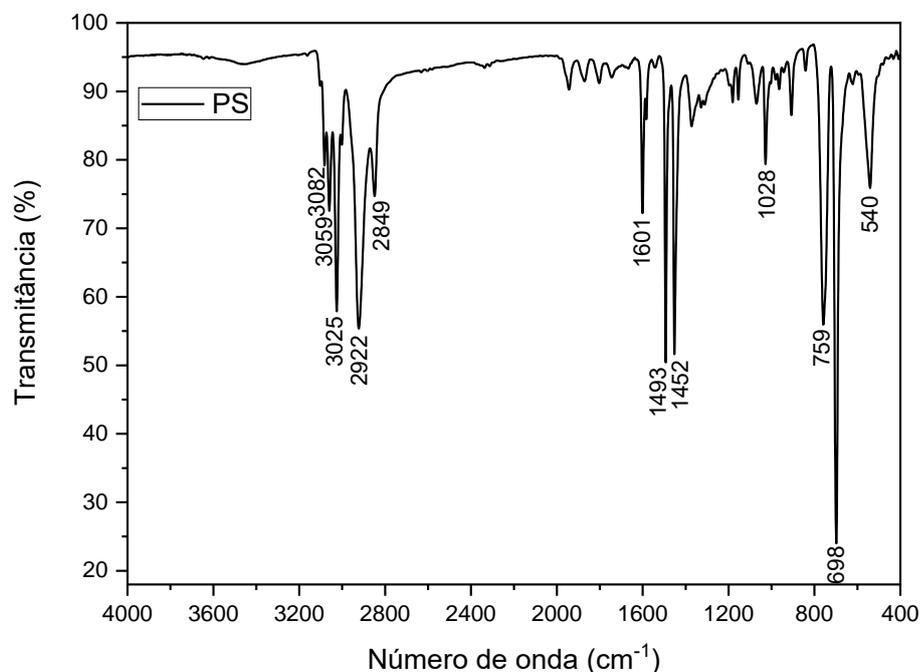


**Figura 13:** Espectros de alta resolução (A) ESI(-)-MS e (B) ESI(+)-MS do catalisador BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> em solução metanólica (25 μM).

Após essas análises foram realizadas as caracterizações estruturais, usando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e RMN de <sup>1</sup>H para identificar e inferir a estrutura química dos polímeros obtidos. A Figura 14 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do poliestireno sintetizado usando BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> como catalisador (Tabela 6:  $\overline{M}_n = 3,4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 3,71$ ).

O espectro vibracional apresenta bandas de absorção em 3.082, 3.059 e 3.025 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento C-H sp<sup>2</sup>. As bandas de absorção em 1.601, 1.493 e 1.452 cm<sup>-1</sup> juntamente com as bandas em 759 e 690 cm<sup>-1</sup> atribuídas, respectivamente, ao estiramento C=C e a deformação angular C-H no plano, confirmam a presença do anel aromático monossustituído. A obtenção do material polimérico é confirmada pelas bandas de absorção em 2.922 e 2.849 cm<sup>-1</sup> características de estiramento assimétrico e simétrico C-H sp<sup>3</sup> e em 1.452 cm<sup>-1</sup> referente à deformação angular do grupo metileno (-CH<sub>2</sub>) e também pela ausência das bandas de grupos vinílicos em 1.650 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C=C e em 990 e 910 cm<sup>-1</sup> referentes à deformação angular C-H sp<sup>2</sup>. A banda em 1.373 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação

angular do grupo metila (-CH<sub>3</sub>) indica que, pelo menos, uma das extremidades da cadeia polimérica é terminada com o grupo -CH<sub>3</sub>.<sup>[164]</sup> Esse espectro é semelhante aos espectros padrões de poliestireno descrito pela agência do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST).<sup>[165]</sup>



**Figura 14:** Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra de poliestireno obtida usando BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> como catalisador (Tabela 6:  $\bar{M}_n = 3,4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 3,71$ ).

As principais bandas de absorção e suas respectivas atribuições vibracionais estão apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10:** Principais bandas de absorção obtidas no espectro de infravermelho relativa à amostra PS e suas atribuições vibracionais.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições vibracionais
PS	
3.082, 3.059 e 3.025	Estiramento C-H sp <sup>2</sup>
2.922 e 2.849	Estiramento assimétrico e simétrico de grupos C-H sp <sup>3</sup>
1.943, 1.871, 1.802 e 1.744	Bandas harmônicas do anel aromático
1.601, 1.493 e 1.452	Estiramento C=C de anel aromático
1.452	Deformação angular do grupo metileno (-CH <sub>2</sub> )
1.373	Deformação angular do grupo metila (-CH <sub>3</sub> )
759 e 690	Deformação angular C-H no plano do anel monossustituído

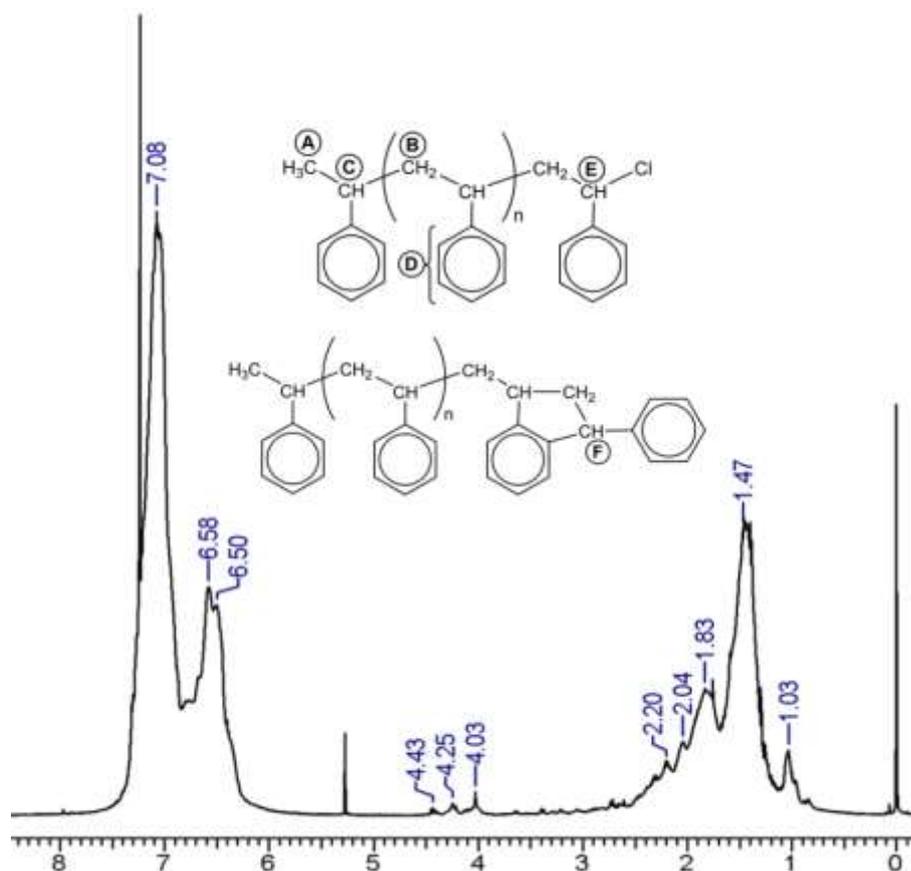
A análise do grupo final pode ser realizada empregando a técnica de RMN de  $^1\text{H}$ , com a restrição de que o polímero apresente massa molar inferior a  $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O conhecimento sobre o grupo final é necessário para propor um possível mecanismo para a polimerização. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para a amostra de poliestireno sintetizada usando  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$  como catalisador (Tabela 6:  $\overline{M}_n = 4,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 3,33$ ) é apresentado na Figura 15.

Os principais sinais nesse espectro são atribuídos aos hidrogênios da cadeia principal, os hidrogênios dos grupos metileno e metino do esqueleto polimérico aparecem na região próxima de  $\delta = 1,00 - 2,00 \text{ ppm}$  e em  $2,04 - 2,20 \text{ ppm}$ , respectivamente. O multipletto localizado na região de  $\delta 7 \text{ ppm}$  é atribuído aos hidrogênios aromáticos dos grupos fenílicos. Os sinais atribuídos aos grupos finais aparecem em torno de  $\delta 1,03 \text{ ppm}$  e é atribuído ao grupo metila, referentes à extremidade inicial da cadeia polimérica. Três sinais de menor intensidade,  $\delta 4,03, 4,25$  e  $4,43 \text{ ppm}$ , indicam que a ligação  $-\text{CH}-\text{Cl}$  também está presente no final da cadeia.<sup>[166, 167]</sup>

O sinal com deslocamento químico em  $4,03 \text{ ppm}$  revela que outro grupo também é formado na extremidade da cadeia polimérica, indicando a presença de hidrogênio metino referente à formação do grupo indanilo terminal, obtido pela reação de Friedel-Crafts entre o cátion clorônio e o grupo fenil da penúltima unidade de repetição. Este tipo de reação ocorre principalmente em baixas concentrações de monômero, sendo que a taxa relativa de formação desse grupo comparada com a taxa de propagação se torna significativa em altas conversões.<sup>[146]</sup> No espectro observa-se a presença do solvente diclorometano através do sinal em  $5,30 \text{ ppm}$ .<sup>[168]</sup>

A análise de espectroscopia RMN 2D-HSQC foi realizada para determinar as posições relativas dos prótons e seus carbonos diretamente ligados na cadeia polimérica (Figura A10, Apêndice 1, p. 148). Os sinais de prótons da região aromática em  $6,49-7,08 \text{ ppm}$  foram observados com as ressonâncias de carbono em  $125-129 \text{ ppm}$ . Os prótons da estrutura polimérica foram observados em  $2,02-2,20 \text{ ppm}$  e  $1,49-1,84 \text{ ppm}$  sendo correlacionados com os carbonos em  $40,4 \text{ ppm}$  e  $44,2 \text{ ppm}$ , respectivamente. Os prótons das extremidades das cadeias em  $1,04 \text{ ppm}$  e  $4,02 \text{ ppm}$  foram observados com ressonâncias de carbono a  $23,9 \text{ ppm}$  e  $49,6 \text{ ppm}$ , respectivamente. Esses resultados apoiam as atribuições de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da amostra sintetizada usando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  (Figuras A8 e A9 do Apêndice 1, p. 146 e 147, respectivamente). As respectivas atribuições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios marcados na estrutura da Figura 15 são apresentadas abaixo:

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  em ppm):** 1.03 (d, 3H,  $\text{H}_\text{A}$ ), 1.47-1.83 (m, 2H,  $\text{H}_\text{B}$ ), 2.04-2.20 (m, 1H,  $\text{H}_\text{C}$ ), 4.03 (s, 1H,  $\text{H}_\text{F}$ ), 4.25 e 4.43 (s, 1H,  $\text{H}_\text{E}$ ) e 6.50-7.08 (m, 5H,  $\text{H}_\text{D}$ ).



**Figura 15:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra de poliestireno obtida usando  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$  como catalisador ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

Após caracterização estrutural dos poliestirenos obtidos, foram realizadas análises para propor o mecanismo de polimerização, usando as técnicas de desconvolução das distribuições de massas molares obtidas por GPC e monitoramento da polimerização usando ESI-MS e ESI-MS/MS.

As propriedades finais dos polímeros são fortemente dependentes de suas massas molares médias e de sua distribuição de massa molar, sendo essas condições obtidas em função das características cinéticas dos sítios ativos presentes no catalisador. Assim a partir da técnica de desconvolução das distribuições de massas molares é possível obter informações cinéticas sobre os catalisadores, o número de sítios ativos distintos que podem existir e como estes sítios individuais contribuem para a formação das cadeias poliméricas.<sup>[169, 170]</sup> Essa desconvolução foi realizada de tal maneira a representar a distribuição experimental como um somatório das distribuições mais prováveis de Schulz-Flory, cada uma gerada por um único sítio ativo, Equação 11.<sup>[171, 172]</sup>

$$W_i = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j w_{i,j} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde:  $W_i$  é a concentração mássica de cadeias poliméricas com  $i$  unidades de monômeros;  $\alpha_j$  corresponde à fração mássica de polímero produzido pelo sítio ativo individual  $j$ ,  $NS$  é o número de sítios ativos no catalisador e  $w_{i,j}$  é a fração peso da distribuição de Schulz–Flory, relacionada à probabilidade de crescimento da cadeia, Equação 12.

$$w_{i,j} = i(1 - q_j)^2 q_j^{i-1} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde:  $q_j$  corresponde à probabilidade de propagação do sítio ativo individual  $j$ .

A fração peso da distribuição de Schulz–Flory ao ser usado diretamente para descrever as curvas por GPC é expressa pela Equação 13.

$$w_{i,j} = \ln(10) i^2 (1 - q_j)^2 q_j^{i-1} \quad (\text{Eq. 13})$$

A estimação dos parâmetros foi realizada usando um programa computacional, escrito em linguagem de programação FORTRAN, desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, sendo baseada na escolha da quantidade de sítios ativos no catalisador e a fração mássica de polímero produzido por cada sítio catalítico, posterior verificação dos parâmetros obtidos. Assim, a desconvolução em distribuições de Schulz–Flory é realizada de tal forma que o erro de predição da distribuição de massa molar experimental seja o menor possível, o que depende dos parâmetros estimados. Desta forma, a Equação 11 contabiliza a(s) distribuição(ões) de Schulz–Flory que descreve(m) com maior precisão os dados de GPC.

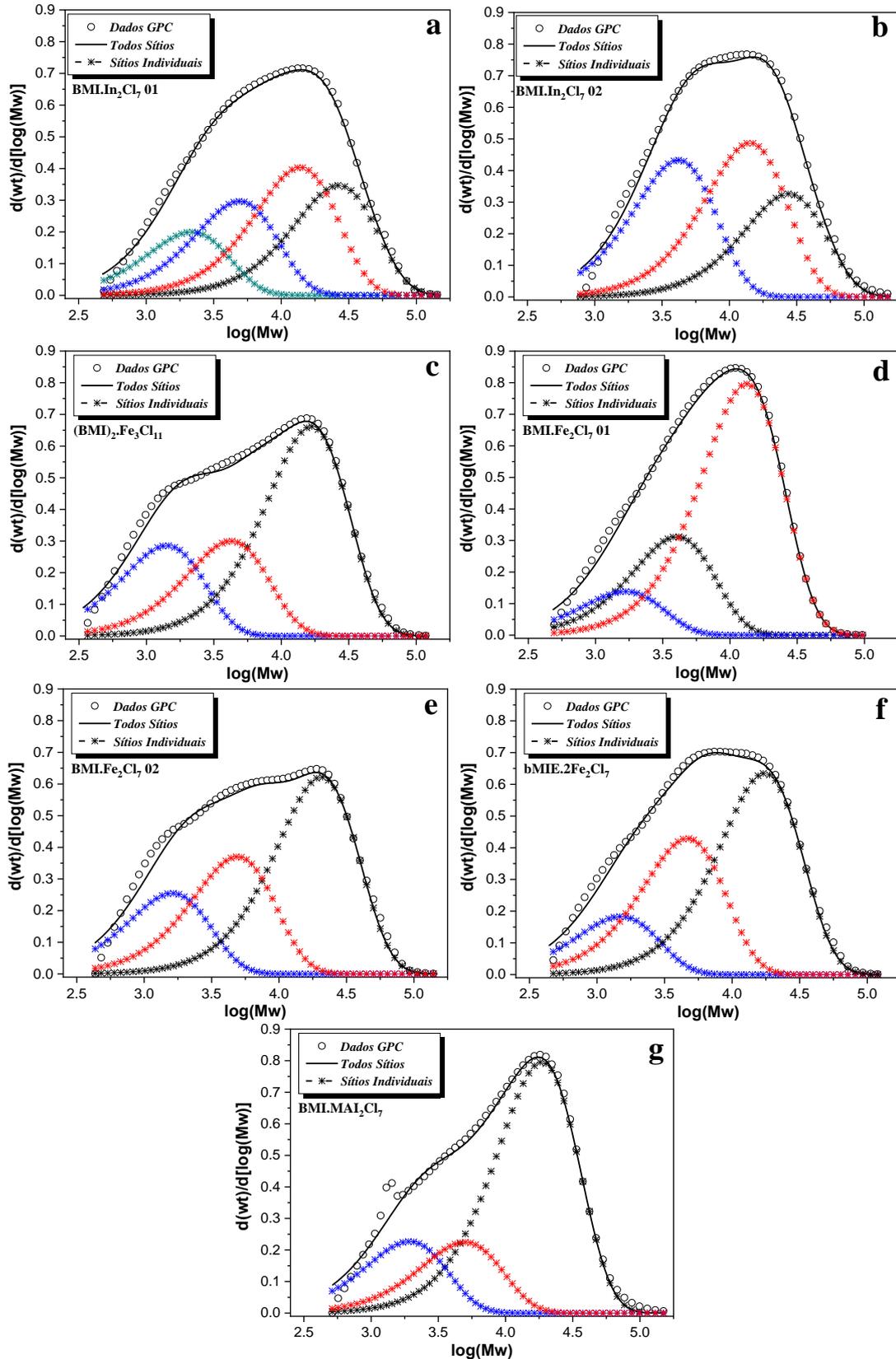
Dessa maneira, a Figura 16 ilustra a desconvolução usando uma distribuição de Schulz-Flory para as amostras de poliestireno obtidas com os catalisadores  $\text{BMI} \cdot \text{In}_2\text{Cl}_7$  e aqueles à base de ferro ( $(\text{BMI})_2 \cdot \text{Fe}_3\text{Cl}_{11}$ ,  $\text{BMI} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{MAI} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e  $\text{bMIE} \cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ). Uma descrição satisfatória dessas curvas de distribuição de massa molar foi obtida quando desconvoluídas usando de três a quatro componentes, sendo que cada componente representa um tipo de sítio ativo que produz poliestireno com massa molar média e curva de Schulz-Flory singular, indicando assim, a existência de três a quatro sítios ativos presentes nos catalisadores. Esses resultados corroboram com as distribuição de Schulz-Flory obtidas por

Rodrigues et al.<sup>[13]</sup> para poliestireno sintetizado com o catalisador BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> no qual indicaram a presença de duas a três espécies catalíticas ativas.

Os parâmetros estimados das desconvoluções são mostrados na Tabela 11. As massas molares médias ponderais ( $\overline{M}_w$ ) derivadas das distribuições de Schulz-Flory predizem muito bem com  $\overline{M}_w$  do GPC e os valores de probabilidade de propagação (q) próximos à unidade indicam que o mecanismo de propagação predomina durante a reação. As desconvoluções usando os outros catalisadores são mostradas na Figura A11 (Apêndice 1, p. 149 a 153) e seus parâmetros exibidos na Tabela A2 (Apêndice 1, p. 154 a 158).

**Tabela 11:** Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido usando BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, (BMI)<sub>2</sub>·Fe<sub>3</sub>Cl<sub>11</sub>, BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> como catalisador.

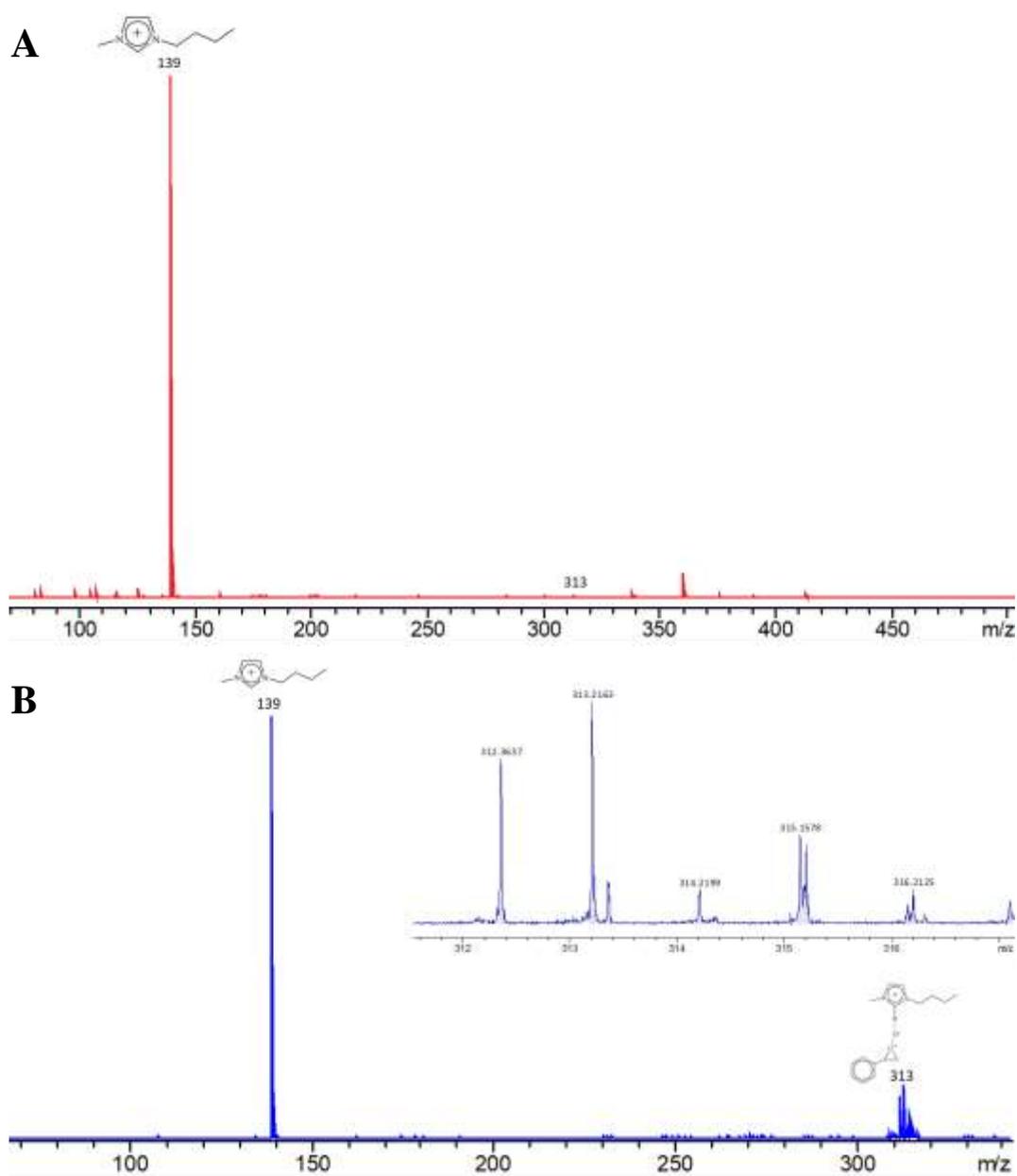
Catalisadores	Entrada	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )		Erro de predição (%)	Sítios	$\alpha$	q	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )
		GPC	Schulz-Flory					
BMI·In <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	1	13741	13506	1,71	I	0,278	0,9922	26735
					II	0,160	0,9085	2276
					III	0,238	0,9586	5032
					IV	0,324	0,9850	13924
	2	15009	14325	4,56	I	0,262	0,9925	27600
					II	0,347	0,9515	4295
(BMI) <sub>2</sub> ·Fe <sub>3</sub> Cl <sub>11</sub>	1	10630	10296	3,14	I	0,241	0,9521	4347
					II	0,229	0,8631	1521
					III	0,531	0,9876	16773
BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	1	9867	9784	0,84	I	0,250	0,9497	4137
					II	0,111	0,8831	1782
					III	0,639	0,9844	13384
	2	12597	12144	3,60	I	0,297	0,9584	5017
					II	0,204	0,8792	1724
					III	0,499	0,9899	20645
bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	1	11149	10788	3,26	I	0,1466	0,8704	1607
					II	0,3443	0,9564	4780
					III	0,5091	0,9881	17494
MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	1	13923	13177	5,36	I	0,638	0,9888	18634
					II	0,182	0,8977	2036
					III	0,180	0,9591	5099



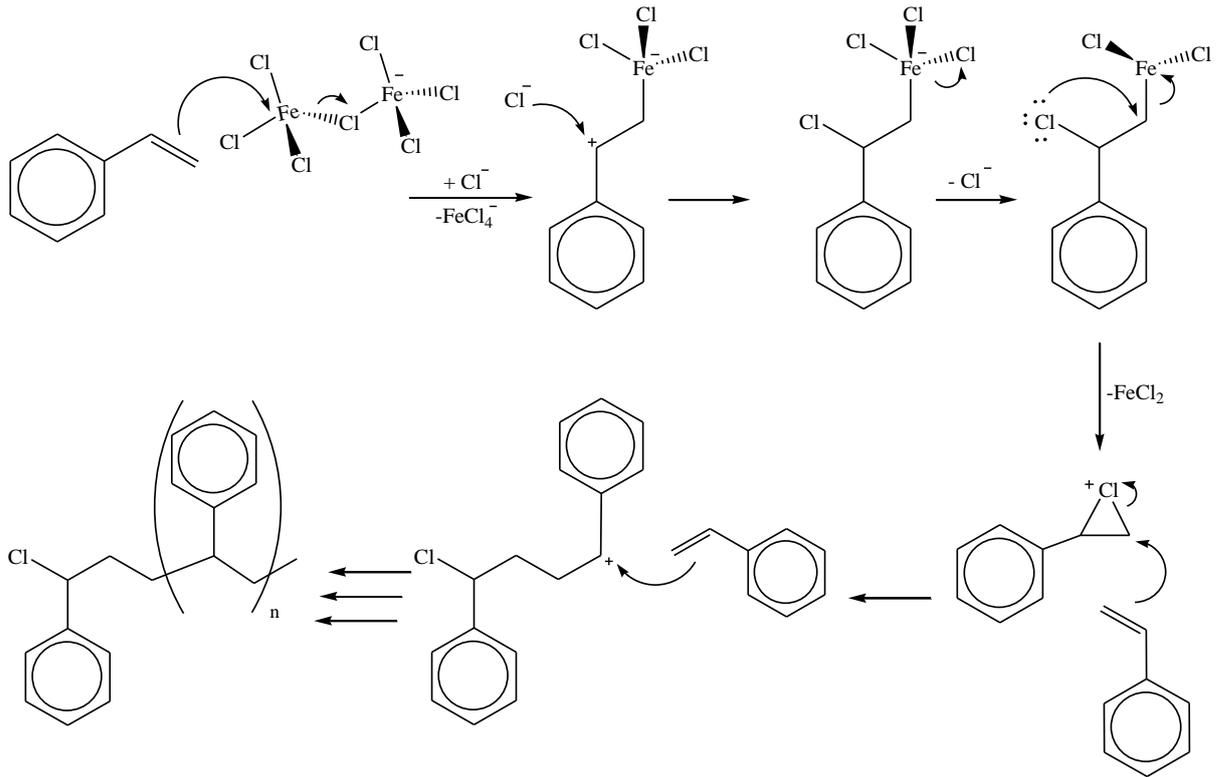
**Figura 16:** Desconvoluções da distribuição de massa molar de poliestireno obtidas com os catalisadores (a), (b) BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, (c) (BMI)<sub>2</sub>·Fe<sub>3</sub>Cl<sub>11</sub>, (d), (e) BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, (f) bMIE.2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e (g) MAl.Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> empregando uma distribuição de Schulz-Flory. Os símbolos \*, \* e \* correspondem à distribuição de Schulz-Flory para os sítios individuais, como descritos na Tabela 11.

Após a caracterização do catalisador, monitoramos a reação do estireno com BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> por ESI(+)-MS(/MS) fornecendo resultados muito elucidativos em relação ao mecanismo de polimerização. Um intermediário chave, isto é, o cátion estireno-clorônio, foi detectado e caracterizado como um agregado supramolecular com o BMI·Cl neutro (313 Da), Figura 17 A. A fragmentação total por ESI(+)-MS/MS desse agregado supramolecular, [C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, Figura 17 B, produziu exclusivamente o cátion imidazólio (*m/z* 139.1255), mesmo em baixas energias (5 eV) e com uma intensidade relativamente baixa, o que mostra que esse intermediário é muito instável e que o íon Cl<sup>-</sup> interage mais fortemente com o cátion clorônio quando comparado com o cátion imidazólio. Estes resultados demonstram o papel crucial da presença dos íons no catalisador de LI para a formação do cátion estireno-clorônio e para sua estabilização através de efeitos de emparelhamento de íons. Este efeito estabilizador dos LIs, favorecendo a formação e estabilização de intermediários carregados através de emparelhamento de íons e agregados supramoleculares é conhecido como efeito LI.<sup>[75, 173, 174]</sup> O monitoramento da polimerização de estireno usando o catalisador BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> foi também realizado e os espectros são mostrados na Figura A12 (Apêndice 1, p. 158).

O Esquema 7 ilustra o mecanismo para a polimerização catiônica de estireno usando o catalisador BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>. Esse mecanismo é baseado nos resultados obtidos aqui e discutidos por Rodrigues et al.<sup>[13]</sup>. A polimerização inicia-se como a formação do intermediário clorônio, cátion estireno-clorônio, e, em seguida, ocorre uma sucessiva incorporação de monômeros na cadeia polimérica no qual a extremidade da cadeia é formada por um grupo metino ligado ao cloro. Acreditamos que o mecanismo de polimerização seja semelhante empregando BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e os outros catalisadores de LIs.



**Figura 17:** Espectros de alta resolução (A) ESI(+)-MS da série completa da solução de polimerização de estireno catalisada por BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e (B) Expansão do ESI(+)-MS na região  $m/z$  311-317 na qual o cátion estireno-clorônio é detectado em uma espécie supramolecular contendo o líquido iônico BMI·Cl e ESI(+)-MS/MS do íon [C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> em  $m/z$  313.



**Esquema 7:** Mecanismo de reação proposto para a polimerização catiônica de estireno usando  $\text{BMI} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_7$ .

## 5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de novos catalisadores metálicos de líquidos iônicos mostrou-se bastante promissor, obtendo poliestireno com elevadas conversões em poucos minutos de síntese, inferior a 10 min, e com baixa concentração de catalisador (razão de 1:1000 de catalisador/monômero), bem inferior aos relatados na literatura e aos, geralmente, exigidos em processos industriais. Os efeitos da natureza do líquido iônico, da concentração de cloreto metálico no LI, da razão molar de catalisador/estireno e da temperatura de polimerização interferiram nos valores das massas molares médias, nas curvas de distribuição de massa molar e na  $T_g$  dos polímeros. As maiores massas molares médias numéricas foram obtidas empregando o catalisador  $\text{BMI}\cdot\text{Sn}_3\text{Cl}_7$ , enquanto, os catalisadores à base de ferro apresentaram as menores massas molares, devido às reações ocorrem abruptamente, produzindo um superaquecimento do meio reacional e o que dificultando o controle efetivo da polimerização. Além disso, empregando os catalisadores  $\text{BMI}\cdot\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}$  e  $\text{BMI}\cdot\text{Zn}_3\text{Cl}_7$  foi possível à formação de poliestireno com duas populações poliméricas de diferentes massas molares e frações mássicas.

Os valores de  $T_g$  abaixo de 65 °C são característicos de poliestireno de baixa massa molar e o efeito plastificante de catalisador residual não pode ser levado em consideração, pois a presença de catalisador não foi observada por análise de RMN de  $^1\text{H}$ . Além disso, as análises FTIR e RMN de  $^1\text{H}$  confirmaram a obtenção de poliestireno, no qual a técnica de RMN revelou também que a extremidade da cadeia polimérica é terminada por um grupo metino ligado ao cloro e algumas cadeias possuem o grupo indanilo terminal. As desconvoluções indicaram a presença de três a quatro espécies catalíticas ativas nos catalisadores à base de ferro e  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$ . As investigações do mecanismo de polimerização por ESI(+)-MS(/MS) permitiu a detecção e caracterização de intermediários chaves e o efeito positivo do LI na sua formação e estabilização.

O líquido iônico  $\text{MAI}\cdot\text{FeCl}_4$  apresentou melhora na atividade catalítica sobre as condições experimentais estudadas. As polimerizações realizadas misturando os catalisadores  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$  evidenciaram que o líquido iônico à base de índio contribui mais efetivamente para a polimerização.

O sistema catalítico empregando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  mostrou-se eficiente em baixas temperaturas e versátil, uma vez que alterando as condições de reação (temperatura e razão molar catalisador/monômero), as polimerizações foram conduzidas de uma maneira mais

controlada, sendo possível a formação de poliestireno com aumento de massa molar, distribuição de massa molar estreita e unimodal, em torno de 1,6, e aumento nos valores da temperatura de transição vítrea para 92 °C.

O protocolo experimental empregado para sintetizar os materiais poliméricos por meio da polimerização em massa apresentou alguns diferenciais: *i*) o uso de LIs, a baixa razão molar catalisador/monômero e a ausência de solventes orgânicos e/ou iniciadores favorecem processos mais sustentáveis; *ii*) redução de custos e obtenção de produtos com alta pureza; e *iii*) altos rendimentos em poucos minutos.

Esses resultados são bastante promissores, incluindo benéficas características ecológicas e econômicas e possibilidade de aplicação desses catalisadores em reações de polimerização em meio homogêneo e heterogêneo, como polimerização catiônica de outros monômeros vinílicos e polimerização via abertura de anel.

## CAPÍTULO II – POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA EM MINIEMULSÃO DE ESTIRENO USANDO CATALISADORES DE LÍQUIDOS IÔNICOS CONTENDO FERRO §

### 1 INTRODUÇÃO

As polimerizações realizadas em meio heterogêneo apresentam muitas vantagens, como alta capacidade e facilidade de remoção de calor, produto final de baixa viscosidade, facilidade de homogeneização e manuseio entre outros. Por estes motivos, as polimerizações realizadas contendo água como fase contínua, estão entre os métodos mais amplamente usados na síntese de polímeros em larga escala.<sup>[175]</sup> No entanto, as polimerizações iônicas convencionais, frequentemente, são realizadas em condições anidras, sendo que traços de água devem ser evitados, uma vez que os catalisadores reagem com água e se tornam inativos.<sup>[176]</sup> Nas últimas décadas muitos esforços foram feitos para o desenvolvimento de novos catalisadores que tornou atrativa a polimerização iônica de vários monômeros em diferentes meios contendo água como fase contínua.<sup>[102, 132, 145, 177-183]</sup>

No entanto, nesses trabalhos utilizam-se uma carga excessiva de catalisador (3 a 10% mol) e, com exceção do trabalho de Vasilenko et al.<sup>[183]</sup>, há a formação de polímeros com baixas massas molares (inferiores a  $40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), similar ao obtido via polimerização em massa via radicais livres. Na literatura, há poucos relatos sobre a polimerização catiônica usando a técnica de miniemulsão. Geralmente, as polimerizações ocorrem lentamente e na interface gotas monoméricas/água resultando em polímeros de baixa massa molar e estreita distribuição de massa molar.<sup>[132, 181]</sup>

Recentemente, Alves et al.<sup>[26]</sup> utilizaram o catalisador  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  para sintetizar poliestireno com alta massa molar via polimerização catiônica em miniemulsão. Ao mesmo tempo, os novos líquidos iônicos, com íons de ferro incorporados na sua estrutura aniônica, atuaram eficientemente como catalisadores da polimerização em massa do estireno, conforme relatado no Capítulo I e em outros trabalhos do nosso grupo.<sup>[137, 141]</sup>

Diante disso, estendemos aqui à utilização de diferentes líquidos iônicos à base de imidazólio contendo ferro: heptaclorodiferrato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ),

---

§ Os resultados apresentados neste capítulo serão publicados na categoria de trabalhos selecionados no 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15ºCBPol) na revista *Polímeros: Ciência e Tecnologia*:

G. V. S. Dutra, W. S. Neto, P. H. H. de Araújo, C. Sayer, B. A. D. Neto and F. Machado, Cationic polymerization of styrene using iron-containing ionic liquid catalysts in an aqueous dispersed medium, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*.

heptaclorodiferrato de 1-metil-3-carboximetilimidazólio ( $\text{MAI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ) e bis(heptaclorodiferrato) de 1,2-bis(metilimidazólio)etano ( $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ), expandindo suas aplicações como catalisadores em processo de polimerização contendo água como fase contínua, realizando as polimerizações em miniemulsão. O uso desses catalisadores justifica-se por apresentarem altas atividades catalíticas para a polimerização em massa do estireno, conforme discutido no Capítulo I, e serem mais baratos quando comparados com outros, como, por exemplo, com o  $\text{BMI}\cdot\text{In}_2\text{Cl}_7$ .

A aplicação desses catalisadores nesse tipo de polimerização tem as seguintes vantagens: *i*) a incorporação de íons de ferro no grupo aniônico dos LIs, o que os tornam relativamente mais baratos e mais atrativos do ponto de vista econômico quando comparados com os ácidos de Lewis comumente empregados em polimerização catiônica; *ii*) o uso de LIs, a baixa razão molar catalisador/monômero e a ausência de solventes orgânicos tradicionais e/ou iniciadores favorecem processos mais sustentáveis; *iii*) obtenção de poliestireno com massa molar muito alta; *iv*) e possibilidade de ocorrer polimerização catiônica viva.<sup>[26]</sup>

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

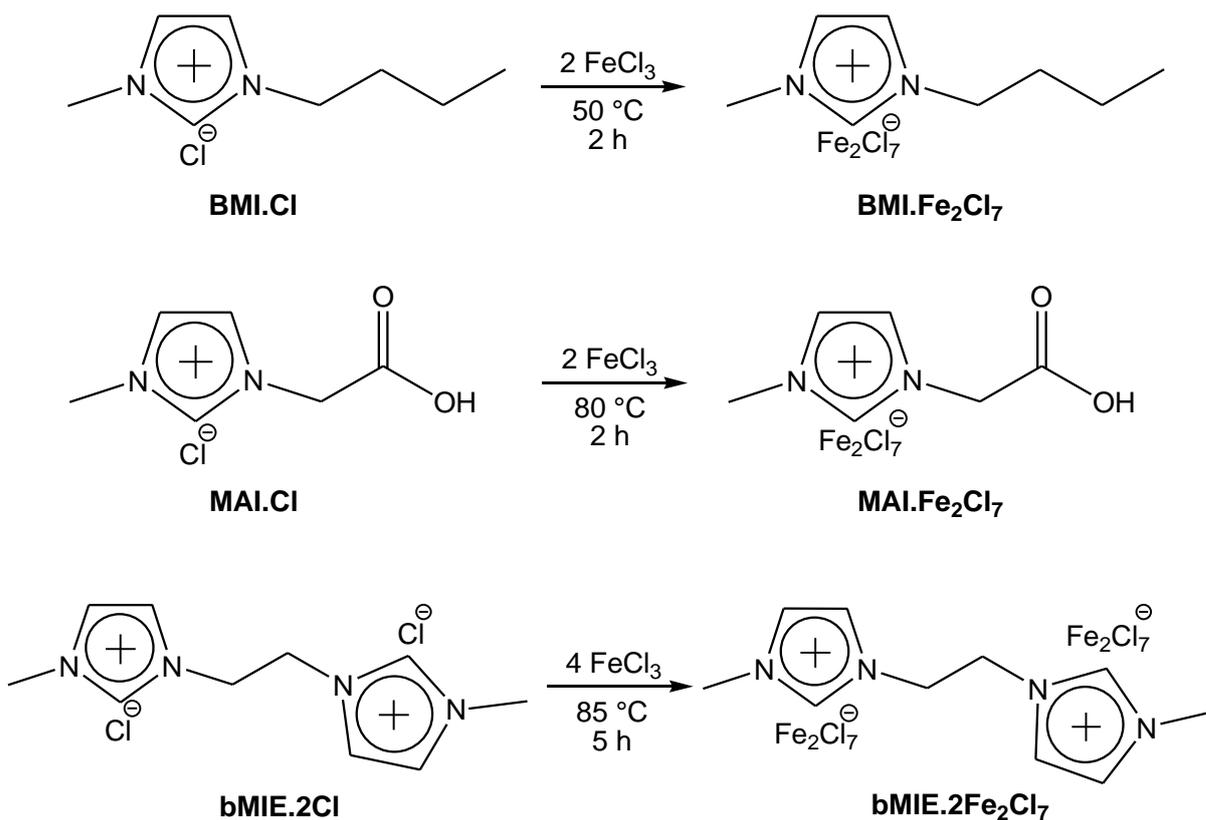
O objetivo geral deste trabalho foi testar a eficiência dos catalisadores de LIs à base de ferro em polimerização catiônica de estireno em miniemulsão.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Testar as atividades catalíticas e avaliar a cinética de polimerização catiônica em miniemulsão de estireno empregando os catalisadores de LIs à base de ferro;
- Estudar os efeitos do uso de diferentes condições reacionais na conversão, massa molar, dispersão de massa molar, morfologia e temperatura de transição vítrea dos polímeros sintetizados;
- Caracterizar as partículas poliméricas obtidas por espalhamento de luz dinâmico (DLS), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As polimerizações em miniemulsão foram realizadas empregando apenas os catalisadores de líquidos iônicos que alcançaram rendimentos quantitativos na obtenção de poliestireno em massa, descrito no Capítulo I, empregando assim, os catalisadores à base de ferro: BMI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, MAI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, sintetizados conforme descrito no item 4.3.2. Resumidamente, os catalisadores foram sintetizados através da mistura entre os LIs com cloreto férrico anidro, mantendo a seguinte relação: 2,0 equiv de FeCl<sub>3</sub>/1,0 equiv de cloretos de LIs. As reações foram mantidas sob aquecimento, agitação magnética e atmosfera inerte, como mostrado no Esquema 8. Os catalisadores não foram purificados, obtendo-se um rendimento quantitativo, sendo BMI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> um líquido escuro e MAI-Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> sólidos escuros à temperatura ambiente.



**Esquema 8:** Representação esquemática da rota de síntese dos catalisadores de LIs à base de ferro.

Nas miniemulsões foram estudados o efeito da natureza do catalisador e a temperatura de síntese. As polimerizações foram realizadas em um reator encamisado de vidro de 150 mL, integrado com um banho termostático sob temperatura desejada (85, 70 ou 55 °C),

permanecendo por um período de 8 h sob agitação mecânica constante de 400 rpm e borbulhamento de N<sub>2</sub>. As polimerizações foram realizadas em triplicatas, mantendo uma razão molar catalisador/estireno de 1:1000. As formulações usadas foram adaptadas de Alves et al.<sup>[26]</sup>. Inicialmente, a fase aquosa, formada por 0,36 g do surfactante catiônico, CTAB, e 66 g de água deionizada, e a fase orgânica, 0,90 g de hexadecano e 18 g de estireno, foram preparadas separadamente sob agitação magnética de 300 rpm por 20 min e em temperatura ambiente. Em seguida, a fase orgânica foi adicionada na fase aquosa, mantendo-se sob agitação magnética de 800 rpm por 20 min. Decorridos 20 min, a emulsão grosseira foi miniemulsificada utilizando um homogenizador ultrassônico por 1 min, em um banho de gelo, com amplitude de 70% (pulso de 10s e 5s de pausa).

Posteriormente, foi preparada uma solução constituída de catalisador e 6 g de água, deixando-a sob agitação até completa solubilização do catalisador. Primeiramente, a miniemulsão e, em seguida, a solução catalítica foram transferidas, em uma etapa única, para o reator, mantida sob agitação por 5 min e borbulhamento de N<sub>2</sub>. Após o tempo de mistura, o banho termostático foi integrado ao reator, adaptando-se um condensador em uma das extremidades e o sistema foi mantido sob borbulhamento de N<sub>2</sub>. Alíquotas do látex foram coletadas ao longo da reação. O látex obtido apresenta coloração amarela clara e os polímeros secos são de cor amarela (Figura A13 A, Apêndice 1, p. 159). Os polímeros secos foram purificados por solubilização em diclorometano e posteriormente submetidos à extração com água destilada. A fase orgânica foi deixada em repouso com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e, em seguida, filtrada e os polímeros purificados foram obtidos após a evaporação do solvente (Figura A13 B, Apêndice 1, p. 159). Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ em ppm) (Figura A14, Apêndice 1, p. 159): 0.88 (6H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub> de hexadecano), 1.26 (28H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub> de hexadecano), 1.30-1.55 (2H, -CH<sub>2</sub>CH(Ph)-), 1.83 (1H, -CH<sub>2</sub>CH(Ph)-), 6.30-7.08 (m, 5H, Ar) do poliestireno obtido usando a razão molar BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>/estireno de 1:1000 a 85 °C e 8 h de síntese;  $\overline{M}_n = 1266 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 1,88$ .

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As polimerizações foram realizadas de acordo com o procedimento experimental descrito anteriormente e alíquotas foram coletadas ao longo do processo de polimerização a fim de avaliar o desempenho dos catalisadores de LIs contendo ferro incorporados na sua estrutura aniônica, BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, a cinética de polimerização e o

efeito da temperatura de reação sobre as propriedades finais do polímero, tamanho das nanopartículas e conversão. A Figura 18 mostra a evolução da conversão, do diâmetro médio das partículas e o gráfico do semilogaritmo da concentração de monômero para as diferentes condições reacionais.

A Tabela 12 apresenta os valores da conversão e dos diâmetros das gotas monoméricas ( $D_p$  inicial) e das partículas poliméricas ( $D_p$  final), incluindo o índice de polidispersão (PDI), correspondentes à média e o desvio padrão dos ensaios obtidos em triplicata, e os valores obtidos para cada síntese são apresentados na Tabela A3 (Apêndice 1, p. 160). As polimerizações foram realizadas em triplicata a fim de avaliar a reprodutibilidade do processo de polimerização e minimizar o erro experimental devido às medidas gravimétricas.

Os elevados valores de conversão indicam que todos os catalisadores de LIs foram capazes de produzir poliestireno. As maiores conversões em geral, sob as mesmas condições experimentais, foram alcançadas empregando o catalisador  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  (comparando Entradas 2, 5 e 8 e Entradas 4, 7 e 10 da Tabela 12). Este comportamento não foi observado a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , uma vez que as Entradas 3 e 6 da Tabela 12 apresentaram os maiores desvios padrão. Essa diferença de reatividade dos catalisadores é atribuída a maior proporção das espécies aniônicas,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ , no  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  do que nos outros, uma vez que de acordo com o que relatamos no Capítulo I deste trabalho e com Rodrigues et al.<sup>[13]</sup> essas espécies são as responsáveis por iniciar a polimerização do estireno.

Além disso, essas polimerizações apresentaram uma conversão limite de 80 a 90%, associada à perda de monômero por arraste devido o borbulhamento do sistema com  $\text{N}_2$ , além da ocorrência do efeito vítreo, que está associado ao aumento da viscosidade dentro das gotas monoméricas, levando a uma redução das taxas de reação.<sup>[184]</sup>

**Tabela 12:** Conversão, diâmetro médio das gotas monoméricas (Dp inicial) e das partículas poliméricas (Dp final) e índice de polidispersão (PdI) das polimerizações após 8 h de reação.

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Conversão (%)	Dp inicial (nm)	PdI inicial	Dp final (nm)	PdI final
1	Branco	85	29,1 ± 10,2	138,4 ± 0,99	0,135 ± 0,042	172,6 ± 11,6	0,039 ± 0,051
2		85	80,8 ± 4,0	138,6 ± 10,3	0,086 ± 0,007	168,5 ± 7,3	0,030 ± 0,012
3	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	70	23,3 ± 8,2	162,3 ± 19,5	0,075 ± 0,020	152,9 ± 17,4	0,099 ± 0,029
4		55	7,0 ± 1,9	141,1 ± 11,0	0,109 ± 0,025	147,3 ± 10,2	0,077 ± 0,039
5		85	77,3 ± 2,5	175,2 ± 20,4	0,039 ± 0,019	187,9 ± 9,48	0,009 ± 0,006
6	MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	70	21,8 ± 7,4	157,1 ± 11,1	0,098 ± 0,037	135,9 ± 19,8	0,094 ± 0,015
7		55	7,7 ± 1,4	168,0 ± 3,0	0,063 ± 0,022	160,0 ± 3,2	0,090 ± 0,034
8 <sup>b</sup>		85	90,8	136,5	0,145	136,7	0,037
9	bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	70	21,1 ± 4,8	159,1 ± 18,2	0,102 ± 0,037	158,7 ± 7,6	0,095 ± 0,022
10		55	14,9 ± 1,6	171,2 ± 2,9	0,076 ± 0,014	158,8 ± 1,41	0,104 ± 0,038
11 <sup>b, c</sup>		85	63,9	138,5	0,099	190,3	0,021
12 <sup>b, d</sup>	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	60	71,6	137,5	0,037	182,2	0,057
13 <sup>b, d</sup>		50	33,2	144,5	0,093	162,7	0,017
14 <sup>a, d</sup>	Branco	60	17,9 ± 4,0	147,4 ± 5,0	0,121 ± 0,001	166,5 ± 3,6	0,023 ± 0,016
15 <sup>b, e, f</sup>		70	0,4	—	—	—	—
16 <sup>b, e, g</sup>	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	70	1,7	—	—	—	—
17 <sup>b, e, h</sup>		70	0,0	—	—	—	—

<sup>a</sup> Sínteses em duplicata e <sup>b</sup> apenas 1 execução. <sup>c</sup> Síntese usando estireno não purificado. <sup>d</sup> 24 h de reação. <sup>e</sup> Polimerização em massa - condições: razão molar BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>/monômero de 1:1000 e 6 h de síntese, usando <sup>f</sup> metacrilato de metila, <sup>g</sup> pivalato de vinila e <sup>h</sup> acrilato de butila.

As polimerizações foram realizadas em diferentes temperaturas 55, 70 e 85 °C com razão molar catalisador/monômero de 1:1000. Para BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, as conversões aumentaram de 7% para 81% (Tabela 12 e Figura 18 A) quando as temperaturas de sínteses foram aumentadas de 55 para 85 °C. Comportamento similar foi observado para MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> com um aumento de 8% para 77%, enquanto para bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, foi observado um aumento na conversão de 15% para 90%. Isso ocorre devido às espécies catalíticas tornarem-se mais reativas em temperaturas maiores.<sup>[17]</sup>

Para avaliar se a polimerização térmica competitiva via iniciação radicalar é favorecida pela temperatura de reação (85 °C), uma reação em branco foi realizada sob as mesmas condições experimentais, mas sem a adição de LIs ou qualquer outro iniciador (Tabela 12, Entrada 1). Esta reação em branco apresentou uma conversão muito menor, cerca de 30%. Além disso, as massas molares médias são relativamente diferentes daquelas obtidas usando os catalisadores de LIs.

Também sob as mesmas condições experimentais, a polimerização foi realizada na presença de BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e inibidores de polimerização radicalar, uma vez que a síntese foi realizada com estireno não purificado contendo aproximadamente 50 ppm de 4-*terc*-butilcatecol como estabilizador (Tabela 12, Entrada 11). Esta reação apresentou uma conversão relativamente alta, cerca de 64% e massas molares muito próximas às obtidas usando BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> com estireno purificado. Embora essas reações tenham sido conduzidas em temperaturas relativamente altas, o que pode favorecer a auto-inicialização do estireno, as polimerizações realizadas na presença de catalisadores de LIs são favoravelmente governadas pela via catiônica devido à reatividade extremamente alta desses catalisadores.

O efeito da temperatura também foi investigado a 24 h de reação, e os resultados podem ser observados nas Entradas 12-14 da Tabela 12. Novamente, uma baixa conversão de monômero é observada para as reações em branco, em torno de 18% a 60 °C (Tabela 12, Entrada 14). Por outro lado, a polimerização realizada na presença de BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> (Tabela 12, Entrada 12) apresentou conversão de 72% e mesmo quando as reações foram conduzidas em temperaturas mais baixas, a 50 °C forma-se poliestireno, com conversão de 33 % (Tabela 12, Entrada 13) e massas molares bastante diferentes das obtidas na reação em branco. Além disso, a diminuição da temperatura favoreceu a formação de poliestireno com maior massa molar média numérica e com dispersão mais estreita.

De fato, os resultados acima mencionados sugerem que a polimerização catiônica está sem dúvidas ocorrendo. Além disso, foram realizados experimentos para verificar a

capacidade de polimerização de outros monômeros vinílicos [metacrilato de metila (MMA), pivalato de vinila (PVi) e acrilato de butila (ABu)] via polimerização em massa usando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (Tabela 12, Entradas 15- 17). É bem conhecido que esses monômeros não podem ser polimerizados de acordo com o mecanismo catiônico devido à instabilidade do carbocátion formado e, portanto, a ausência de polimerização dá mais evidências de que o mecanismo de reação é puramente catiônico. A Figura A15 (Apêndice 1, p. 161) apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do experimento em que PVi foi adicionado (Tabela 12, Entrada 16) e a ausência de um pico em 1,7 ppm, atribuído aos prótons metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) da estrutura polimérica,<sup>[185]</sup> indica que poli(pivalato de vinila) não foi sintetizado.

Em comparação, o experimento usando apenas o estireno, mostrado no Capítulo I deste trabalho (Tabela 5, Entrada 24), levou a uma polimerização rápida, formando uma solução altamente viscosa em apenas 1 min, o que é altamente improvável de acontecer por meio da polimerização térmica auto-iniciada do estireno. A polimerização também teve sucesso em temperaturas mais baixas, resultados mostrados no Capítulo I (Tabela 8), que indica que a polimerização do estireno mediada por estes catalisadores segue predominantemente um mecanismo catiônico.

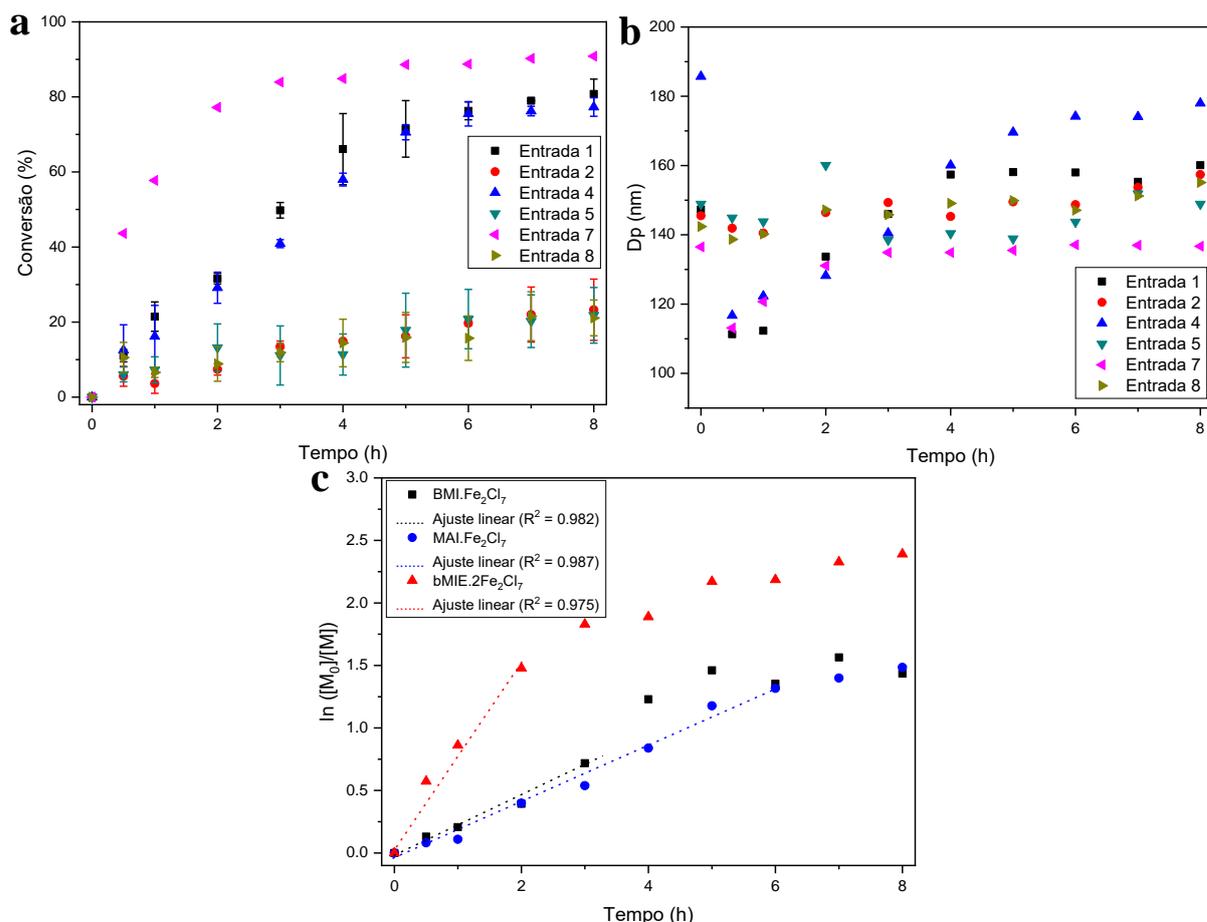
Esses resultados experimentais concordam muito bem com o descrito por Alves et al.<sup>[26]</sup> no qual a substituição dos catalisadores pelo iniciador peróxido de benzoíla (PBO), obtém conversão em torno de 30%, após 5 h, sob as mesmas condições reacionais. Também devemos salientar que, conforme discutido no Capítulo I, no caso particular dos catalisadores de LIs usados aqui, a homopolimerização de estireno ocorre devido à formação de um cátion chave, o estireno-clorônio, no qual é estabilizado pelo catalisador através de efeitos de emparelhamento de íons.<sup>[13]</sup>

As polimerizações realizadas em massa, discutidas no Capítulo I (Tabela 5, Entradas 24-26) e por Rodrigues et al.<sup>[13]</sup> alcançaram conversões limites em tempos de reação muito menores do que às polimerizações em miniemulsão. Essa diferença pode ser atribuída ao alto teor de água do sistema de miniemulsão, levando à redução da taxa de reação e, assim, diminuindo a conversão. Geralmente, um dos principais obstáculos da polimerização catiônica têm sido as altas taxas de reação que dificulta o controle da polimerização. Dessa maneira, o efeito da água resultou em menores taxas, permitindo um melhor controle da polimerização.<sup>[26]</sup>

Observou-se que o diâmetro médio das partículas ( $D_p$ ) permaneceu praticamente inalterado, como mostra a Figura 18 B e a Tabela A3 (Apêndice 1, p. 160), ou seja, o diâmetro médio das partículas poliméricas ( $D_p$  final) apresentam valores próximos das gotas

monoméricas ( $D_p$  inicial), indicando que a nucleação ocorre preferencialmente dentro das gotas monoméricas, e que ambos os efeitos de coalescência e degradação difusional foram adequadamente minimizados durante a polimerização. Dessa maneira, os látexes poliméricos foram obtidos com diâmetro de partícula entre 113 nm a 197 nm, apresentando baixos índices de polidispersão (PDI) (Tabela A3, Apêndice 1, p. 160), indicando a obtenção de nanopartículas poliméricas com estreita distribuição de tamanho.

Os gráficos do semilogaritmo da concentração de monômero em função do tempo de síntese usando os catalisadores de LIs mostrados na Figura 18 C, indicam que as polimerizações não seguem a cinética de primeira ordem durante toda a reação. Kostjuk et al.<sup>[186]</sup> observaram o mesmo comportamento ao estudar a polimerização catiônica de estireno usando iniciadores à base de  $AlCl_3$ . Os autores explicaram que essa curvatura (semelhante à mostrada na Figura 18 C) indica que a concentração de cadeias de propagação e terminação reversível diminui mais rapidamente do que a formação de novas cadeias pela lenta iniciação. Teoricamente, para um sistema de polimerização verdadeiramente vivo, esse gráfico deve ser linear. Assim, uma análise mais detalhada mostra uma dependência linear do gráfico semilogaritmo até certo período de polimerização, indicando que as reações seguem a cinética de primeira ordem até uma conversão limite de cerca de 51% ( $BMI \cdot Fe_2Cl_7$ ), 73% ( $MAI \cdot Fe_2Cl_7$ ) e 77% ( $bMIE \cdot 2Fe_2Cl_7$ ). Há relatos da dependência linear do semilogaritmo até uma conversão de 51%<sup>[187]</sup> e conversão de 23%<sup>[188]</sup> na polimerização catiônica de  $\alpha$ -metilestireno usando iniciadores à base de  $FeCl_3$  e na reação de um híbrido bioconjugado peptídeo-poli(metacrilato de metila) (peptídeo-PMMA) via polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), respectivamente. Portanto, os sistemas de polimerização usando os catalisadores de LIs apresentam uma natureza catiônica, seguindo uma cinética de primeira ordem até uma conversão limite.

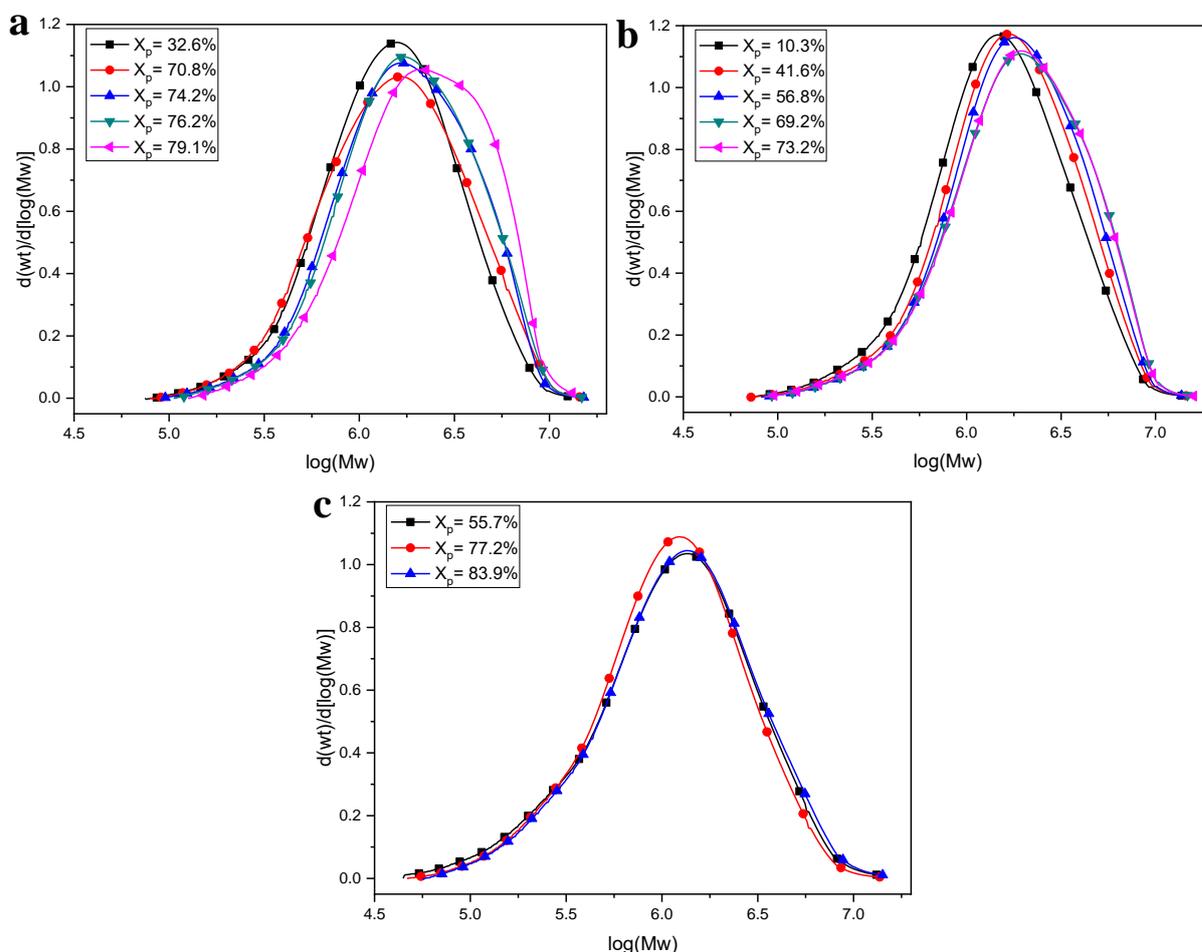


**Figura 18:** Evolução da (a) conversão, (b) diâmetro médio das partículas de látex nas amostras sintetizadas a 85 e 70 °C e (c) dependência do semilogaritmo da concentração do monômero com o tempo de síntese a 85 °C.

A Figura 19 mostra as curvas de distribuição de massa molar dos poliestirenos obtidos em função da conversão usando os diferentes catalisadores de LIs a 85 °C, esses valores são mostrados na Tabela A4 (Apêndice 1, p. 162). Foi possível sintetizar poliestireno com alta massa molar média numérica, em torno de  $1300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , muito superior aos obtidos por Cauvin et al. [132, 182] e Touchard et al. [181] que estudaram a polimerização catiônica em miniemulsão do *p*-metoxiestireno obtendo  $\overline{M}_n$  entre  $1,0 - 39,4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estes resultados são indicativos que o mecanismo de polimerização ocorre preferencialmente dentro das gotas monoméricas, e não na interface gotículas de monômero/água, comumente obtidas em polimerizações iônicas em miniemulsão. [132, 179, 181, 182]

Os poliestirenos sintetizados por polimerização em massa usando esses catalisadores à base de ferro, descritos no Capítulo I, apresentaram massa molar média numérica, em torno de  $4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , muito inferior às obtidas por miniemulsão. Essas diferenças podem ser atribuídas às características dos dois processos de síntese, visto que na polimerização em massa ocorre

um aumento da viscosidade com o aumento da conversão, causando a interrupção da homogeneização do sistema e retardando a mobilidade do monômero para as cadeias em crescimento. Além disso, há uma concentração muito maior de espécies reativas no *locus* de polimerização em massa, resultando em massas molares mais baixas.<sup>[26]</sup>



**Figura 19:** Curvas de distribuição de massa molar média dos poliestirenos em função da conversão usando os catalisadores de LIs a 85 °C (a) BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, (b) MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e (c) bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>.

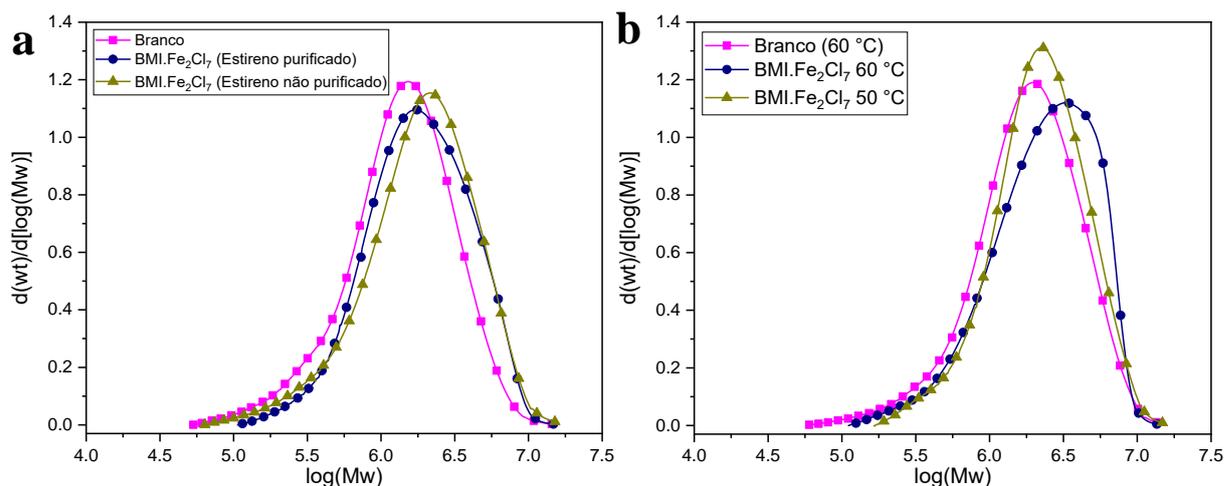
Os valores das massas molares médias dos poliestirenos obtidos após 8 h de síntese apresentaram diferenças significativas ao utilizar diferentes catalisadores de LIs, sendo que os polímeros obtidos na presença de bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> foram os que exibiram menores massas molares médias numéricas. Essa diferença é atribuída a maior concentração da espécie catalítica, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, no *locus* da polimerização. Como resultado, há o favorecimento da etapa de iniciação, acarretando na formação de várias cadeias poliméricas com menores massas molares (inferiores a 800 kg·mol<sup>-1</sup>) e com diferentes tamanhos, consequentemente, há um aumento na dispersão de massa molar (superior a 2,1).

As amostras obtidas com os demais catalisadores, BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, apresentaram massas molares médias numéricas e dispersão de massa molar semelhantes, uma vez que possuem concentrações iguais das espécies catalíticas. Esses resultados suportam a suposição de que a polimerização catiônica ocorre, uma vez que o aumento na concentração de espécies catalíticas, utilizando bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, levou a uma diminuição nas massas molares. Rodrigues et al.<sup>[13]</sup> já haviam observado redução nas massas molares médias com o aumento da concentração do catalisador BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> na polimerização em massa de estireno.

As curvas de distribuição de massa molar dos polímeros obtidos, Figura 19, são de natureza unimodal e um ligeiro deslocamento das curvas é observado para maiores valores de massa molar média conforme a conversão aumenta. Apesar disso, nessas condições, as dispersões de massa molar permaneceram relativamente altas ( $D_M \cong 1.9$ ) durante toda a reação, sugerindo que a polimerização não é bem controlada como outros trabalhos.<sup>[189]</sup> No entanto, as amostras sintetizadas aqui têm dispersão mais estreita em comparação com outros estudos que obtiveram polímeros com alta massa molar.

As curvas de distribuição de massa molar da reação em branco realizada a 85 °C (Tabela 12, Entrada 1), e das polimerizações na presença de BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> a 85 °C com estireno purificado (Tabela 12, Entrada 2) e estireno não purificado (Tabela 12, Entrada 11) é mostrada na Figura 20 A. Os valores das massas molares médias e  $D_M$  são mostrados na Tabela A4 (Apêndice 1, p. 162). A reação em branco mostrou massas molares menores do que aquelas obtidas com catalisadores de LIs e o perfil das curvas de distribuição de massa molar são relativamente diferentes. Por outro lado, a distribuição de massa molar, bem como as massas molares médias usando BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> com estireno purificado e não purificado são muito semelhantes.

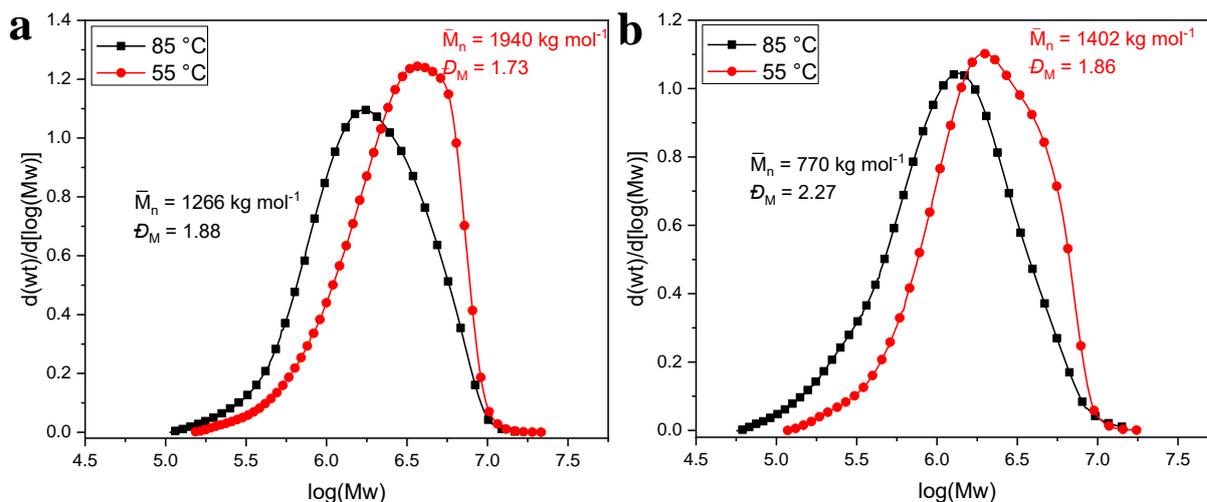
A Figura 20 B mostra as curvas de distribuição de massa molar das reações realizadas em temperaturas mais baixas e a 24 h de reação, incluindo as polimerizações na presença de BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> a 60 °C (Tabela 12, Entrada 12) e 50 °C (Tabela 12, Entrada 13) e a reação em branco a 60 °C (Tabela 12, Entrada 14). Novamente, a reação em branco apresentou massas molares menores do que a observada para a reação conduzida na presença do catalisador BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e a diminuição na temperatura de síntese causou um ligeiro aumento na massa molar média numérica e uma diminuição na dispersão de massa molar. Este comportamento é característico da polimerização catiônica.



**Figura 20:** Curvas de distribuição de massa molar dos poliestirenos obtidos por (a) reação em branco e usando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  na presença de estireno purificado e não purificado a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  e (b) reações conduzidas a  $60$  e  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

A Figura 21 mostra as curvas de distribuição de massa molar dos poliestirenos obtidos em diferentes temperaturas de síntese. Observa-se que massas molares médias mais altas e dispersões mais estreitas foram obtidas conforme a diminuição da temperatura (de  $\bar{M}_n = 1266\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 1,88$  a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  para  $\bar{M}_n = 1940\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 1,73$  a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  usando o  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  como catalisador; consulte a Figura 21 A). Esse comportamento é típico da polimerização catiônica, pois são mais bem controladas em baixas temperaturas, o que favorece as reações de propagação sobre as reações de terminação, levando à formação de polímeros com maiores massas molares médias.<sup>[17]</sup>

Os valores observados para a dispersão de massa molar próxima a 2 são característicos das polimerizações catiônicas, nas quais são altamente esperados que ocorram reações de terminação e transferência, principalmente quando a reação atinge conversões elevadas. Com base nesse comportamento da reação, espera-se fortemente produzir poliestirenos exibindo distribuição de massa molar larga com  $D_M$  relativamente maior que 2, refletindo o efeito das condições da reação. Como efeito adicional, o aumento da viscosidade local também pode contribuir para a ocorrência de reações de transferência de cadeia, sendo responsável pela redução das taxas de reação, como resultado da diminuição da migração das moléculas de monômero para as espécies ativas.



**Figura 21:** Curvas de distribuição de massa molar de poliestireno em função da temperatura de síntese usando os catalisadores (a) BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e (b) bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>.

As dispersões de massa molar, em todas as sínteses, permaneceram superiores a 1,8 durante a polimerização. Os valores de  $D_M$  obtidos aqui foram maiores do que aqueles relatadas por Touchard et al. <sup>[181]</sup>, Satoh et al. <sup>[177]</sup>, Kostjuk e Ganachaud <sup>[145]</sup> e Biedrón e Kubisa <sup>[149]</sup> que polimerizaram derivados de *p*-metoxiestireno por miniemulsão, *p*-alcooxiestirenos por emulsão e estireno por polimerização em suspensão e em solução, respectivamente, e obtiveram  $D_M$  inferior a 1,5. No entanto, as massas molares obtidas nesses estudos ( $\bar{M}_n \leq 4,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) são bem inferiores às relatadas aqui. Existem relatos na literatura de polímeros derivados de estireno com maior massa molar média numérica,  $40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , <sup>[182]</sup>  $117 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  <sup>[183]</sup> e  $550 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , <sup>[99]</sup> nos quais, as dispersões são relativamente altas, de 2,0 a 3,8, porque é muito difícil controlar esse mecanismo de polimerização à medida que cadeias poliméricas grandes são formadas.

Esses resultados são muito promissores, pois os demais autores que sintetizaram poliestireno ou seus derivados via polimerização catiônica em sistemas à base de água (miniemulsão, emulsão ou suspensão), geralmente, obtiveram baixa massa molar e utilizaram elevados tempos de síntese e concentração excessiva de catalisador e/ou ativadores. <sup>[145, 177, 180, 182]</sup>

Satoh et al. <sup>[177]</sup> realizaram a polimerização em emulsão catiônica de *p*-metoxiestireno (pMOS) usando o sistema de iniciação aduto pMOS–HCl/triflatos de lantanídeos. Os autores usaram [pMOS] = 3,0 M; [pMOS–HCl] = 60 mM; [Yb(OTf)<sub>3</sub>] = 300 mM e obteve uma conversão de 78% após 50 h de síntese a 30 °C e atingiu  $\bar{M}_n = 2,38 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $D_M = 1,38$ . Cauvin et al. <sup>[182]</sup> usando [pMOS] = 1,5 M; [pentaclorofenol (PCP)] = 30 mM; [Yb(OTf)<sub>3</sub>] =

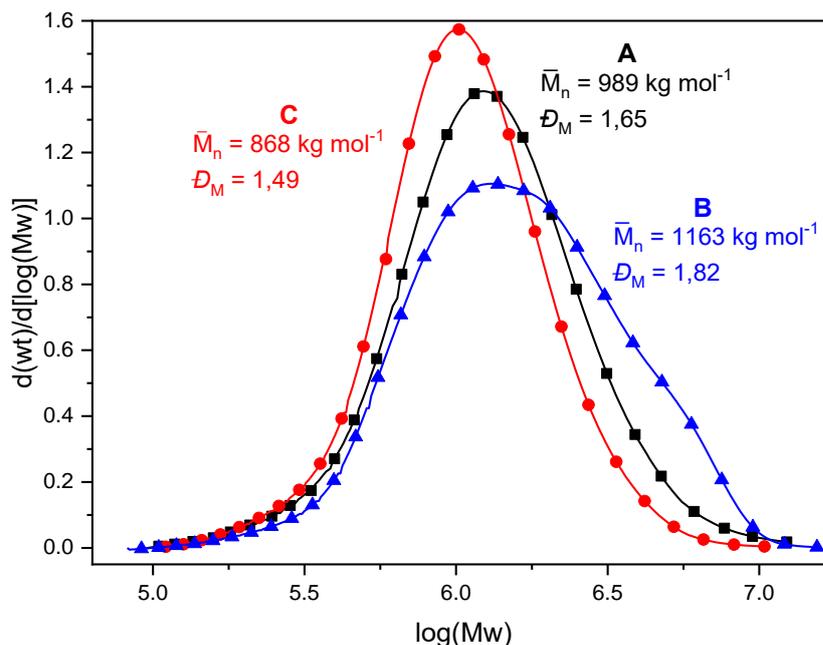
150 mM, obteve conversão de 67% em miniemulsão após 400 h a 60 °C e atingiu  $\overline{M}_n = 39,4$  kg·mol<sup>-1</sup> e  $D_M = 3,8$ .

Mais recentemente, Zhang et al. <sup>[102]</sup> obteve conversão de 51% e  $\overline{M}_n = 3,2$  kg·mol<sup>-1</sup> em polimerização catiônica de estireno em suspensão iniciada por álcool cumílico (CumOH)/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, utilizando as seguintes condições experimentais: [St] = 1,75 M; [CumOH] = 0,05 M; [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] = 0,05 M a 20 °C e 50 h de síntese. Portanto, nosso processo permite a redução dos custos, levando uma economia de reagentes, baixa concentração de catalisador, além de evitar o uso de catalisadores de terras raras, como os trifalatos de itérbio, e tempo de síntese menor.

A fim de verificar a natureza viva dessas polimerizações, foi realizada uma alimentação de monômero na miniemulsão previamente preparada com BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> a 85 °C ( $X_p = 83,0\%$  Tabela A4, Apêndice 1, p. 162,  $\overline{M}_n = 989$  kg·mol<sup>-1</sup> e  $D_M = 1,65$ ). Nesse experimento foi adicionado 1% (m/m) de estireno em relação ao total, e a reação foi mantida sob agitação magnética de 800 rpm a 70 °C por 4 h. As curvas de distribuição de massa molar são mostradas na Figura 22.

Essa alimentação de estireno provocou uma desestabilização do sistema, sendo observada a formação de duas fases, um coágulo escuro em menor quantidade ( $X_p = 84,7\%$ ) e uma fase látex estável ( $X_p = 82,5\%$ ). A curva de distribuição de massa molar do coágulo exibiu um sinal amplo, com deslocamento acentuado em direção a massas molares maiores, apresentando  $\overline{M}_n = 1163$  kg·mol<sup>-1</sup> e  $D_M = 1,82$ . De acordo com Banerjee et al. <sup>[190]</sup> o aumento da dispersão de massa molar após a alimentação de monômero é devido à lenta iniciação e a troca lenta entre as espécies de terminação reversíveis e propagantes.

Em relação à fase estável de látex obtida (Figura 22 C), observou-se uma mudança nas curvas de distribuição de massa molar, levando uma redução na massa molar média e um estreitamento na distribuição, indicando que as cadeias poliméricas presentes na dispersão foram mais monodispersas ( $\overline{M}_n = 868$  kg·mol<sup>-1</sup> e  $D_M = 1,49$ ). Este comportamento e os dados experimentais da Figura 18 C podem sugerir uma certa vivacidade das espécies reativas, porém a polimerização do estireno com o catalisador de LI aqui avaliada não pode ser considerada como uma polimerização viva no sentido estrito, devido à desestabilização das espécies propagantes na temperatura das reações.



**Figura 22:** Curvas de distribuição de massa molar de poliestireno obtidas após o experimento de alimentação de monômero (a) antes da alimentação e após alimentação: (b) coágulo e (c) fase látex estável.

Os valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros purificados e não purificados foram determinados através das curvas de DSC e são apresentados na Tabela 13. Neste trabalho, foram obtidos valores de  $T_g$  dos polímeros não purificados entre 87 °C a 95 °C, dependendo do tipo de catalisador utilizado. As amostras com maiores massas molares apresentaram maiores valores de  $T_g$ , devido à redução da mobilidade das cadeias poliméricas. A reação realizada na ausência de catalisador (reação em branco) apresentou um valor de  $T_g$  próximo ao do polímero não purificado, em torno de 96 °C. Por outro lado, os valores de  $T_g$  dos polímeros purificados estão na faixa de 102 °C a 108 °C, dependendo da quantidade de hexadecano presente nos materiais poliméricos.

Os valores de  $T_g$  obtidos dos polímeros purificados são similares às amostras de poliestireno relatadas na literatura ( $107 \pm 2$  °C)<sup>[191, 192]</sup> que apresentaram alta massa molar média. O aumento nos valores de  $T_g$  acima de 15 °C após a purificação dos polímeros deve-se à remoção do hexadecano ocorrida durante o processo de secagem com diclorometano e não pode estar associado as quantidades muito pequenas de catalisadores de LIs utilizadas nas polymerizações. As evidências que sustentam essa hipótese são: *i*) concentração molar muito baixa de catalisadores, em torno de 0,4%; *ii*) reação em branco (sem adição de LIs) com baixa  $T_g$ , em torno de 96 °C; e *iii*) redução do teor de hexadecano na estrutura polimérica calculada

pelo método de integração relativa do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  <sup>[193]</sup> (Figura A16 do Apêndice 1, p. 163).

O coestabilizador, hexadecano, usado para evitar a degradação difusional, pode atuar como plastificante devido ser uma substância não volátil e permanecer na estrutura polimérica, causando uma redução nas forças intermoleculares entre as cadeias, aumentando a mobilidade molecular e consequentemente reduzindo a  $T_g$ . Recentemente, poliestireno com  $T_g$  de 90,1 °C foi obtido por polimerização em miniemulsão contendo 4% em peso de hexadecano. <sup>[194]</sup> Christie et al. <sup>[195]</sup> observaram o mesmo efeito usando filmes de poliestireno suspenso em glicerol e Shen et al. <sup>[196]</sup> relataram que o hexadecano disperso na matriz de poliácrlato causou redução significativa na  $T_g$ , diminuindo de 6,38 °C (emulsão) para 3,92 °C (miniemulsão).

Além disso, o efeito plastificante do catalisador residual pode ser descartado, uma vez que a razão molar utilizada é muito baixa em relação à fração polimérica obtida e em estudo anterior baixos valores de  $T_g$  (até 88 °C com  $\bar{M}_n = 183 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) foram obtidos após a purificação do poliestireno. <sup>[13]</sup> A formação de poliestireno ramificado também pode ser desconsiderada, porque esses polímeros têm  $T_g$  e massas molares muito menores do que as obtidas aqui <sup>[197-200]</sup> e a formação de ramificações favorece um aumento significativo da dispersão da massa molar com um aumento na conversão, <sup>[197, 200]</sup> o que não ocorreu em nosso trabalho (Tabela A4, Apêndice 1, p. 162).

**Tabela 13:** Massas molares médias, dispersão de massa molar e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros sintetizados a 85 °C usando os catalisadores de LIs e a reação em branco.

Entrada	Catalisador	$\bar{M}_w$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$D_M$	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>	HD (%) <sup>c</sup>
1	—	1821	891	2,04	95,8	—	—
2	BMI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	2375	1266	1,88	93,6	108,1	1,6
3	MAI·Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	2526	1306	1,93	94,5	102,8	3,1
4	bMIE·2Fe <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	1749	770	2,27	87,7	106,6	2,0

<sup>a</sup> antes e <sup>b</sup> após a purificação. <sup>c</sup> teor de hexadecano após purificação dos polímeros, calculado pelo método de integração relativa.

Além disso, a taticidade dos poliestirenos após a purificação foi determinada pela integração dos picos entre 144-147 ppm dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura A17, Apêndice 1, p. 164). Com base nas atribuições de tríades isotáticas (mm), atáticas (mr) e sindiotáticas

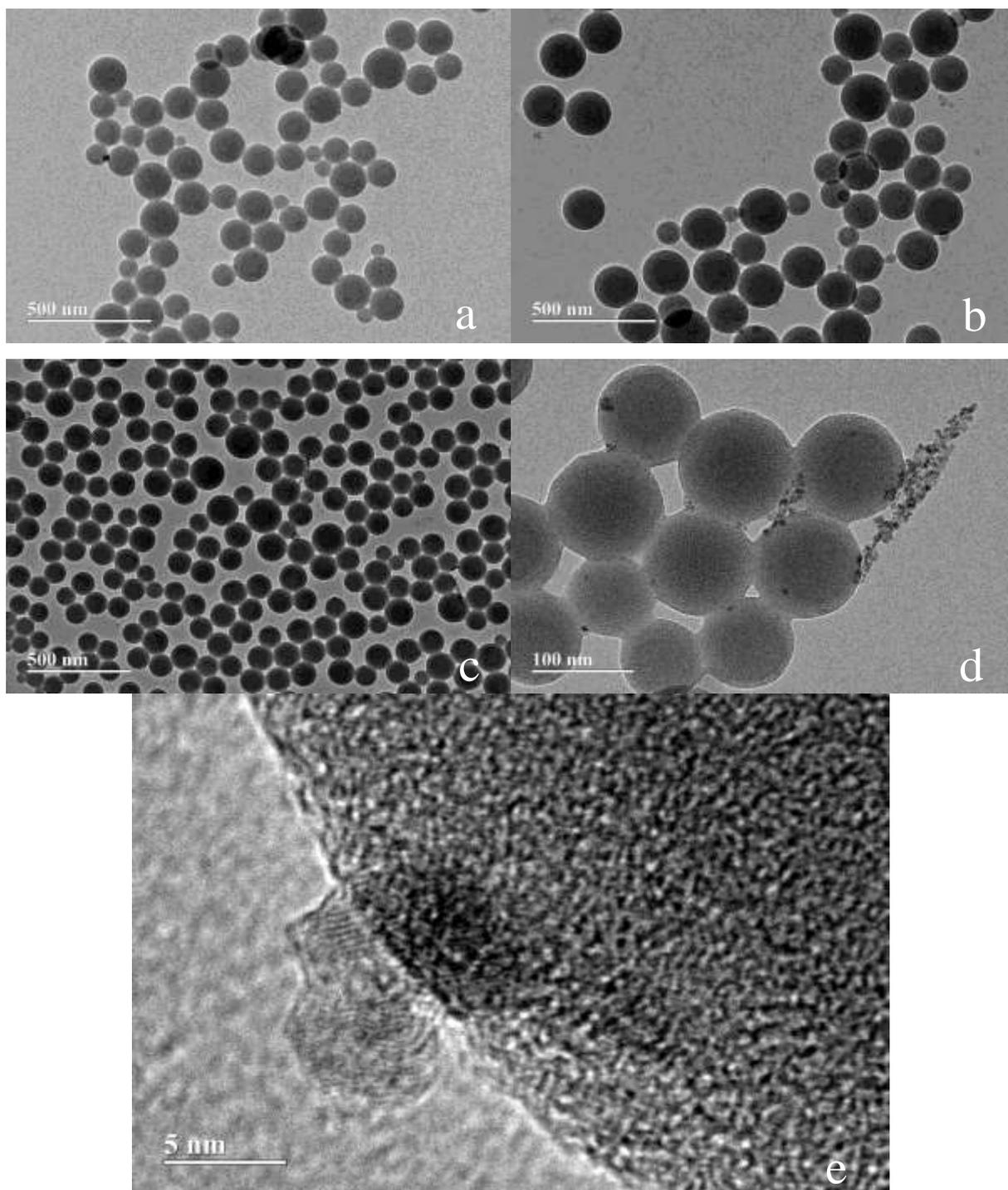
(rr), foram obtidos poliestirenos sindiotáticos, consistindo essencialmente em cerca de 10% de configurações isotáticas, 20% atáticas e 70% sindiotáticas.

A morfologia, o tamanho médio e a polidispersão das partículas de poliestireno obtidas usando os catalisadores de LIs a 85 °C (Tabela 13) foram investigadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 23 exibe as micrografias e a Figura 24 mostra os histogramas e a distribuição de tamanho de partículas, no qual foram obtidos medindo pelo menos 200 partículas em 4 diferentes micrografias utilizando o *software ImageJ*, ajustando-se a uma função de distribuição log-normal.

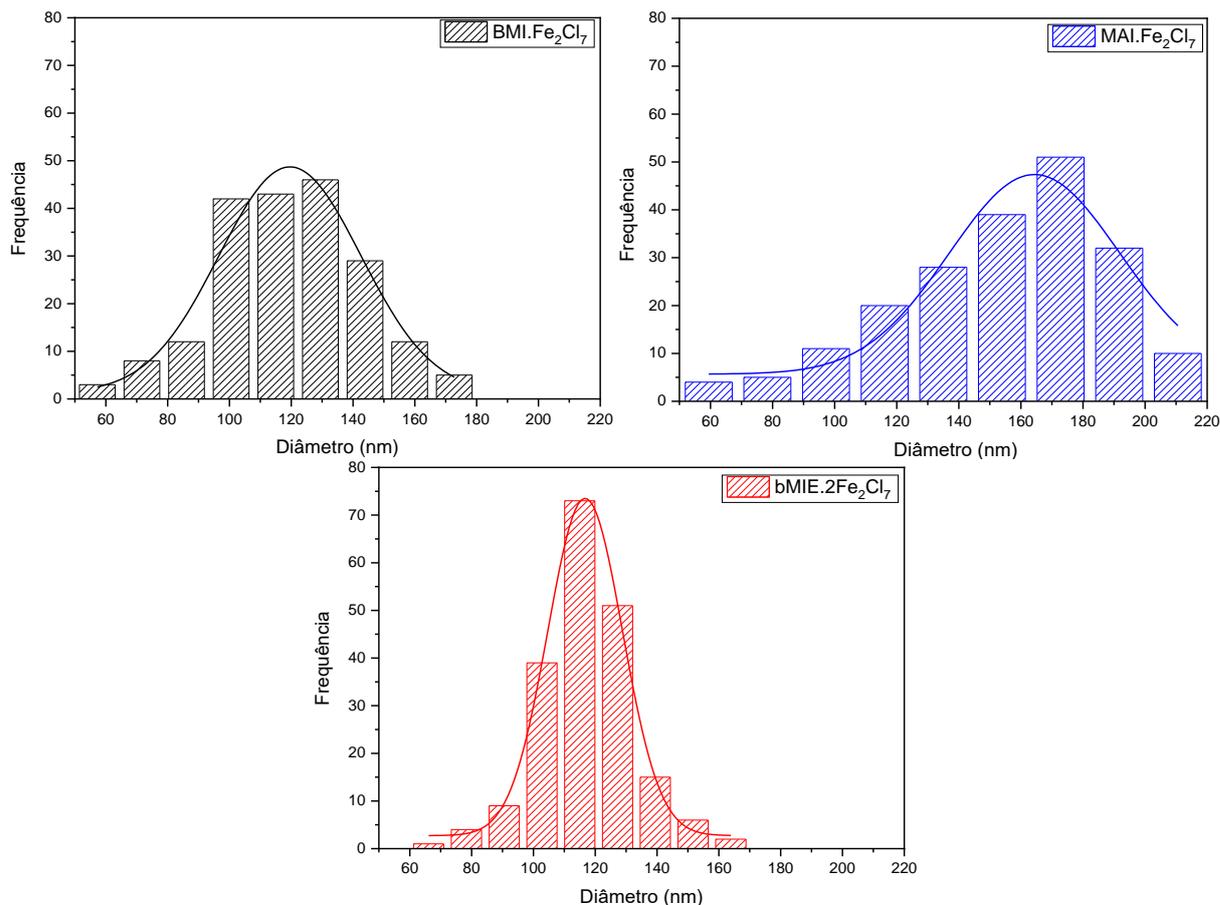
As micrografias mostram a formação de partículas com dimensões nanométricas, relativamente uniformes em tamanho e forma, sendo esféricas e apresentando um tamanho médio de  $119,6 \pm 23,3$  nm (BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>),  $153,5 \pm 37,3$  nm (MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>) e  $116,7 \pm 15,2$  nm (bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>).

O tamanho médio estimado pela técnica MET é um pouco menor em relação ao tamanho hidrodinâmico obtido por DLS, aproximadamente 30 nm menores (Entradas 2, 5 e 8 da Tabela 12). Essa diferença é explicada devido às técnicas serem executadas em condições completamente diferentes. A técnica de DLS mede os movimentos brownianos da dispersão aquosa e os relacionam ao diâmetro das partículas, sendo que estes podem ser afetados pelo inchaço da casca polimérica, ocasionando um aumento no tamanho médio das partículas. Enquanto a análise por MET a amostra é seca sobre um filme e exposta a feixe de elétrons, provavelmente promovendo fenômenos de encolhimento.<sup>[201]</sup> Além disso, o tamanho médio das partículas calculado com base nas micrografias MET refere-se a média numérica, enquanto o DLS determina a intensidade média do tamanho das partículas que fornece um peso maior às partículas maiores.

Observa-se também, em todas as micrografias, a presença de algumas nanopartículas menores, com formatos indefinidos e tamanhos inferiores a 10 nm, estando presentes também no interior das partículas esféricas de poliestireno (Figura 23 D). A presença de planos cristalinos (Figura 23 E) indica que os catalisadores de LIs estão contidos na matriz polimérica. Isso corrobora que a polimerização ocorre dentro das gotas monoméricas.



**Figura 23:** Micrografias obtidas por MET das amostras de poliestireno sintetizadas com catalisadores (a)  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ; (b)  $\text{MAI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e (c)  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  a  $85\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) presença do catalisador  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e (e) plano cristalino observado na amostra com  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ .



**Figura 24:** Histogramas de distribuição de tamanho dos poliestirenos sintetizados com os catalisadores de LIs a 85 °C.

## 5 CONCLUSÕES

O uso dos catalisadores de LIs contendo ferro mostrou ser bastante eficaz na polimerização catiônica em miniemulsão de estireno, mesmo em baixas concentrações de catalisador, bem inferior aos relatados na literatura, tornando o processo mais atraente do ponto de vista ambiental e econômico, além disso, o cloreto férrico incorporado aos LIs é mais barato que os ácidos de Lewis comumente usados e no processo não utiliza-se solventes orgânicos. O aumento da temperatura de reação de 70 °C para 85 °C levou a um aumento na conversão, atingindo valores de aproximadamente 80 a 90%.

As maiores conversões foram obtidas usando o catalisador bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e as maiores massas molares foram obtidas em BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> e MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>. O tamanho das nanopartículas poliméricas permaneceu praticamente inalterado durante as reações e foram obtidas alta massa molar média numérica (em torno de 1300 kg·mol<sup>-1</sup>) e dispersão de massa molar de 2,0, indicando que o mecanismo de polimerização ocorreu preferencialmente dentro das gotículas

de monômero. O comportamento de polimerização catiônica foi confirmado pela redução das massas molares médias com o aumento da concentração da espécie catalítica,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ , e com o aumento da temperatura, pela cinética de primeira ordem até uma conversão limite, avaliação de alimentação de monômero bem sucedido, obtenção de poliestireno em baixas temperaturas e incapacidade de polimerizar metacrilato de metila e outros monômeros que não podem ser polimerizados por meio de um mecanismo catiônico. Por fim, esses resultados são muito promissores e trabalhos futuros podem focar na aplicação desses catalisadores na polimerização catiônica em miniemulsão de outros monômeros vinílicos ou via abertura de anel, bem como estudar o encapsulamento de diferentes materiais dentro de nanopartículas de poliestireno.

## CAPÍTULO III – SÍNTESE DE TERPOLÍMERO À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO POLIMERIZÁVEL

### 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de células a combustível se deu por serem sistemas atraentes de geração de energia, com possibilidade de apresentar alta eficiência e menor poluição ambiental do que os combustíveis fósseis tradicionais. Nos últimos anos, o crescente interesse na fabricação de células a combustível alcalinas (AFCs) está intimamente relacionado com o desenvolvimento e preparação de novas membranas poliméricas de troca aniônica (AEMs) que apresentam alguns diferenciais em relação às células PEMFCs, uma vez que em meio alcalino a cinética de redução do oxigênio é mais rápida, possui a vantagem de não utilizar catalisadores de metais nobres, o gerenciamento de água é simplificado, pois ela é produzida no ânodo e parcialmente consumida no cátodo, os problemas de corrosão são menos graves e apresenta flexibilidade de combustível. Entretanto, as membranas AEMs não são competitivas com as membranas trocadoras de prótons (PEMs) em termos de estabilidade alcalina e condutividade iônica. Portanto, um desafio inerente é a produção de membranas de alto desempenho que podem, simultaneamente, manter uma condutividade iônica e boa estabilidade mecânica e química.

Com este enfoque, este trabalho visa desenvolver terpolímeros à base de metacrilato de metila (MMA), pivalato de vinila (PVi) e um monômero à base de LI (VBMI.Cl) com o intuito de preparar uma membrana AEM e aplicá-la em células a combustível alcalinas. O monômero VBMI.Cl é sintetizado e utilizado como portador iônico e fase hidrofílica das membranas. Com isso, espera-se que a metodologia de obtenção destes materiais apresente como diferenciais: *i*) redução de duas etapas de síntese, uma vez que a presença do LI evita o processo de clorometilação e quaternização, devido à presença de íons cloretos que podem ser convertidos em  $\text{OH}^-$ , o que conferirá, ao material final, propriedades específicas de condutividade iônica e boa resistência mecânica; *ii*) incorporação de MMA e PVi a matriz polimérica, pode evitar a absorção excessiva de água nas membranas, devido suas propriedades hidrofóbicas, além de boas resistências térmica e química; *iii*) escolha específica dos monômeros, no qual o MMA apresenta alta rigidez e resistência, o PVi fornece flexibilidade e o VBMI.Cl que possui íons  $\text{Cl}^-$ , podendo ser substituídos pelos íons  $\text{OH}^-$ , que combinados possam obter um polímero com resistência e flexibilidade;<sup>[21]</sup> e *iv*) a presença do anel imidazol do VBMI.Cl poderá melhorar a estabilidade química e térmica em comparação

com os sais quaternários de amônio geralmente empregados na fabricação de membranas.<sup>[23, 123]</sup>

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar um novo terpolímero formado por MMA, PVi e um monômero à base de líquidos iônicos.

### 2.2 Objetivos Específicos

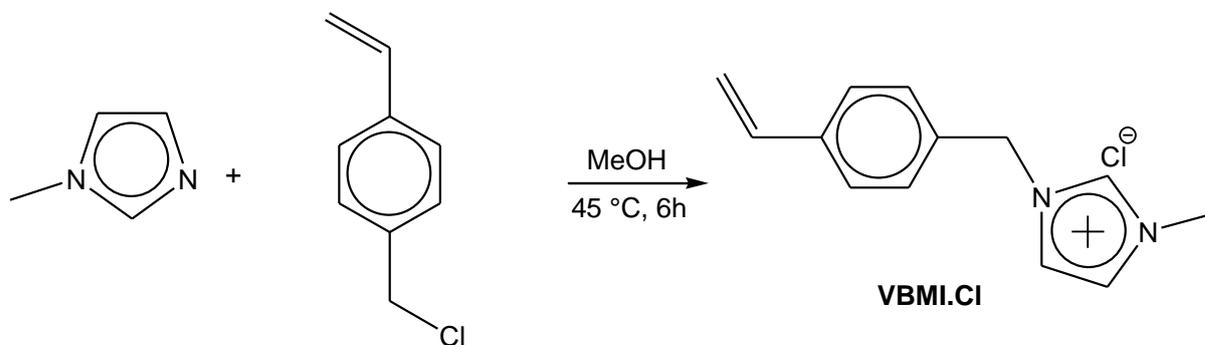
- Sintetizar um monômero vinílico à base de líquidos iônicos.
- Sintetizar e avaliar as propriedades finais dos terpolímeros produzidos através de poliadição do monômero de LI, metacrilato de metila e pivalato de vinila via polimerização em solução.
- Caracterizar o monômero de LI por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e o terpolímero por FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

## 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1 Síntese do Monômero de Líquido Iônico (VBMI.Cl)

A síntese para obtenção do monômero à base do cátion imidazólio, cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3-metilimidazólio (VBMI.Cl), foi realizada através da modificação química do 1-metilimidazol, previamente destilado, com cloreto de 4-vinilbenzila (VBC) na presença de hidroquinona, adaptando o procedimento descrito por Li et al.<sup>[202]</sup> e representado pelo Esquema 9. Inicialmente, 0,6% em massa de hidroquinona em relação à massa de VBC foi utilizada para inibição da polimerização do grupo vinílico. Em um balão de fundo redondo de duas bocas adicionou-se 10 mL de metanol, hidroquinona e 1,1 equiv (0,055 mol) de VBC, mantendo o sistema em refluxo sob agitação magnética e em atmosfera inerte. Lentamente adicionou-se, gota-a-gota, 1 equiv (0,050 mol) de 1-metilimidazol, por aproximadamente 30 min. A solução foi aquecida à 45 °C durante 6 horas. O líquido viscoso formado foi lavado

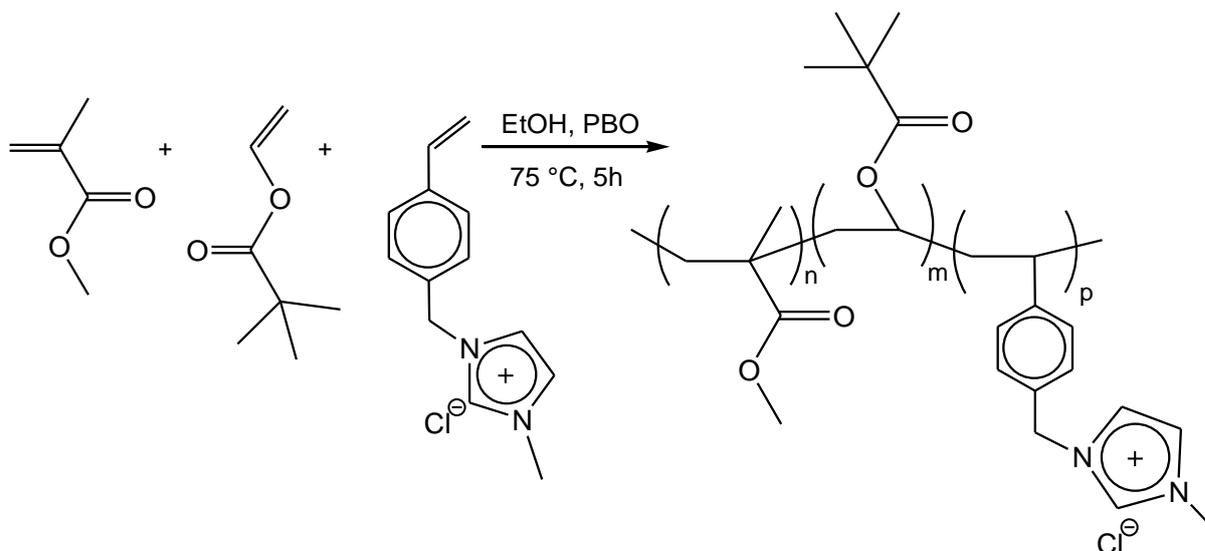
com pentano, para remoção do VBC não reagido, e seco a vácuo a 40 °C a 2h. Em seguida, realizou-se a lavagem com éter etílico e seco a vácuo a 40 °C por 10 h. O produto formado, um sólido pegajoso amarelo claro, foi conservado no Schlenk.



**Esquema 9:** Síntese do líquido iônico cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3metil-imidazólio (VBMI.Cl).

### 3.2 Síntese do Terpolímero

O terpolímero foi obtido através da polimerização radicalar de metacrilato de metila (MMA), pivalato de vinila (PVi) e monômero à base de LI (VBMI.Cl) como mostrado no Esquema 10. Inicialmente, 10 g de monômeros com uma razão molar (MMA/PVi/VBMI.Cl de 80:5:15), adaptada de Luo et al. <sup>[21]</sup>, foram misturados em 20 mL de etanol e dispersados utilizando um ultrasonicador por 2 min, em um banho de gelo, na amplitude de 70%. Em seguida, a solução foi transferida para um balão de fundo redondo de três bocas e com capacidade de 100 mL e adicionou-se 0,4 g de peróxido de benzoíla (PBO), na proporção de 4% em relação à massa dos monômeros. A polimerização foi mantida a 75 °C por 5h sob refluxo, agitação magnética e atmosfera de nitrogênio.



**Esquema 10:** Reação simplificada da síntese do terpolímero de metacrilato de metila, pivalato de vinila e VBMI.Cl.

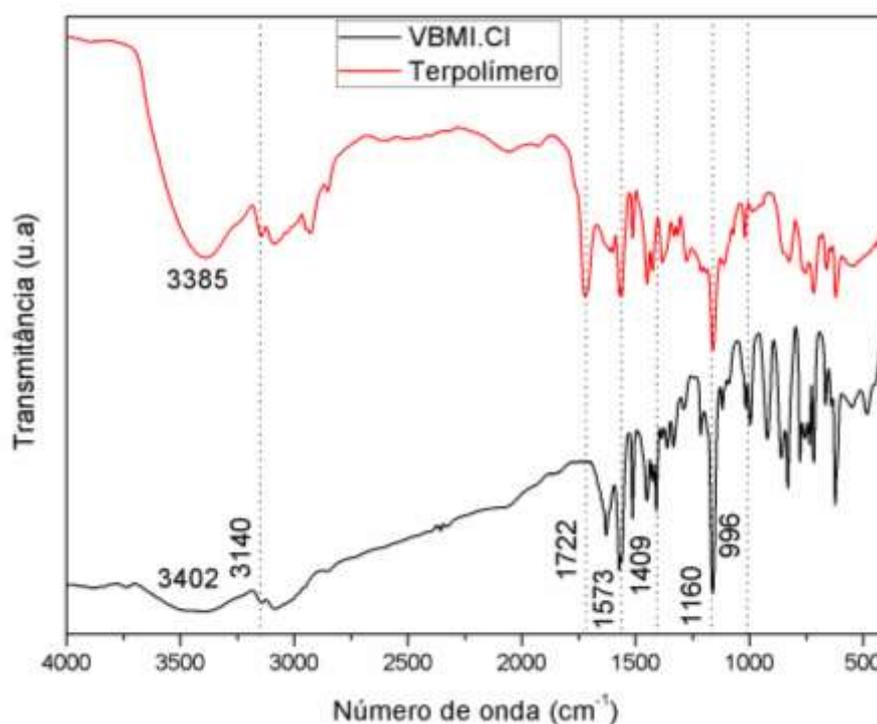
#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O monômero à base de líquido iônico, cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3-metilimidazólio (VBMI.Cl), foi obtido através da reação de substituição nucleofílica do cloreto de 4-vinilbenzila (VBC) com 1-metilimidazol, obtendo-se um sólido pegajoso amarelo claro com rendimento de 60,2%. O monômero à base do cátion imidazólio é solúvel em água, etanol e DMSO, mas insolúvel em éter etílico e tetrahydrofurano.<sup>[106, 202]</sup>

Atualmente, não existem relatos da obtenção de terpolímeros baseados na formulação proposta, utilizando os monômeros MMA, PVi e VBMI.Cl. Por este motivo, estudou-se inicialmente a terpolimerização via polimerização em miniemulsão devido ser uma técnica que permite o melhor controle do teor de incorporação de monômeros em copolímeros, em comparação com as demais técnicas de polimerização, possibilitando que a composição do copolímero seja semelhante à proporção monomérica inicial.<sup>[21, 203]</sup> No entanto, devido a alta solubilidade do monômero VBMI.Cl em água e sua alta viscosidade, não foi possível solubilizá-lo nos outros monômeros a fim de preparar a fase orgânica. A adição da fase aquosa provocou a solubilização do VBMI.Cl e com isso optou-se não prosseguir a polimerização, devido a partição dos monômeros em diferentes fases, o que afetaria a distribuição desta espécie na fase orgânica reativa. Apesar disso, é possível controlar a incorporação das espécies reativas particionadas entre as fases, embora usar técnicas de controle de processos aliadas a ferramentas de monitoramento em tempo real não seja o objetivo da tese.

Diante disso, realizou-se a polimerização em solução, uma vez que os monômeros são solúveis em etanol, sendo a técnica mais utilizada, na literatura, para obtenção de polímeros à base de monômeros de LIs.<sup>[106, 202]</sup> A conversão obtida após 5 h de síntese foi de 65,8%. Neste caso, a baixa conversão pode ser atribuída a dois fatores principais: *i*) pouco tempo de síntese, sendo que esse tipo de polimerização ocorre frequentemente por 24 h<sup>[106, 202]</sup> e *ii*) lenta difusão das cadeias propagantes de copolímero, conseqüentemente, os monômeros com menores taxas de reatividades apresentam menor possibilidade de conversão completa.<sup>[204]</sup> O terpolímero obtido é um sólido pegajoso amarelo escuro, solúvel em água, etanol e DMSO, mas insolúvel em clorofórmio e THF.

A Figura 25 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) do monômero de líquido iônico, cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3metil-imidazólio (VBMI.Cl), e do terpolímero de metacrilato de metila, pivalato de vinila e VBMI.Cl.



**Figura 25:** Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras cloreto de 1-(4-vinilbenzil)-3metil-imidazólio (VBMI.Cl) e do terpolímero de metacrilato de metila, pivalato de vinila e VBMI.Cl.

O espectro vibracional do monômero de LI apresenta bandas de absorção em 3.140 e 3.085  $\text{cm}^{-1}$  característico do estiramento C-H  $\text{sp}^2$  do anel aromático e do grupo vinil. As absorções em 2.956 e 2.850  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos C-H  $\text{sp}^3$  do grupo metileno entre os dois anéis aromáticos.<sup>[124]</sup> A ligação C=C do grupo

vinílico também é confirmada pelas bandas em 1.628, 1.409, 996 e 992  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento C=C, à deformação angular no plano =CH<sub>2</sub>, característico de alceno terminal monossustituído (movimento *scissoring*) e à deformação angular C-H fora do plano, respectivamente.<sup>[164]</sup> A presença dessas bandas confirma que uso da baixa temperatura de síntese (45 °C) em conjunto com o inibidor foram eficazes na inibição da auto polimerização do grupo vinílico. As absorções em 1.572 e 1.514  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C=C do anel aromático, sendo que a banda em 1.572  $\text{cm}^{-1}$  corresponde também ao estiramento C=N do anel imidazol.<sup>[106, 202]</sup> A absorção em 831  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular C-H fora do plano característico de anel aromático *para*-dissustituídos.<sup>[164]</sup>

No espectro do terpolímero, aparecem as absorções observadas no monômero VBMI.Cl, com algumas considerações, e bandas referentes à presença dos monômeros MMA e PVi. A banda de adsorção em 1.722  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas em 1.275 e 1.160  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, ao estiramento C=O e C-O de grupamento éster presentes na estrutura do MMA e PVi.<sup>[205, 206]</sup> A banda em 1.450  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação angular assimétrica de grupos metila (-CH<sub>3</sub>) atribuída ao grupo -OCH<sub>3</sub> do MMA sobreposta com o grupo -NCH<sub>3</sub> do VBMI.Cl. As absorções em 1.381 e 1.365  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação angular simétrica -CH<sub>3</sub> de grupos terc-butila do PVi.<sup>[207]</sup> A ausência das absorções características de grupo vinílico, 1.628, 1.409, 996 e 992  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas anteriormente ao monômero VBMI.Cl, confirmam a formação do terpolímero.

As principais bandas de absorções relativas às amostras e suas respectivas atribuições vibracionais estão presentes na Tabela 14.

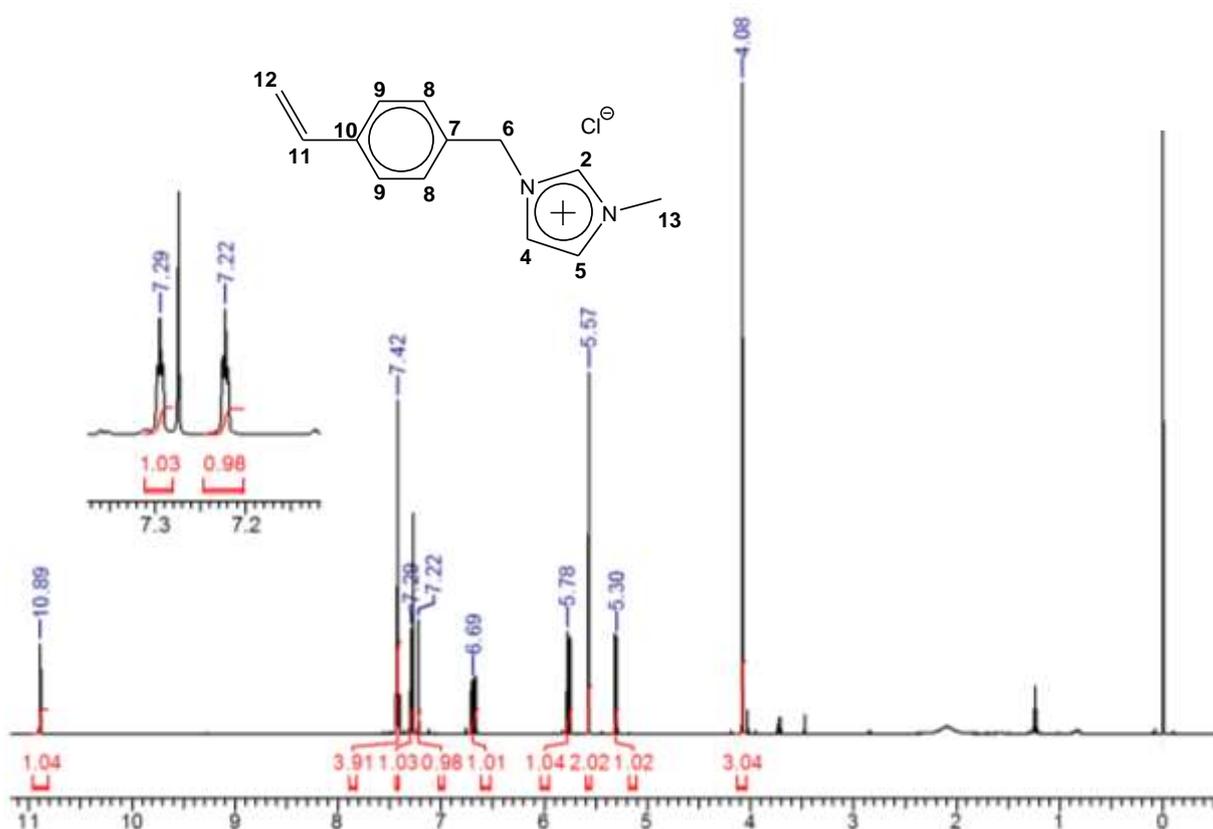
**Tabela 14:** Principais bandas de absorção observadas para as amostras VBMI.Cl e terpolímero nos espectros de infravermelho.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Atribuições vibracionais
VBMI.Cl	Terpolímero	
3.402	3.385	Vibrações de estiramento O-H (presença de água)
3.140 e 3.085	3.140 e 3.085	Estiramento C-H sp <sup>2</sup> do anel aromático, imidazólio e do grupo vinil (monômero)
2.956 e 2.850	2.928 e 2.850	Estiramento assimétrico e simétrico de grupos C-H sp <sup>3</sup>
—	1.722	Estiramento C=O de éster
1.628	—	Estiramento C=C do grupo vinil
—	1.612	Deformação angular –OH de moléculas de água
1.572 e 1.514	1.572 e 1.514	Estiramento C=C de anel aromático
1.573	1.573	Estiramento C=N do anel imidazol
1.451	1.450	Deformação angular assimétrico de grupo metila (CH <sub>3</sub> )
1.427	1.426	Deformação angular C-H
1.409	—	Deformação angular no plano =CH <sub>2</sub> (alceno terminal monossustituído) – movimento <i>scissoring</i>
—	1.381 e 1.365	Deformação angular simétrico –CH <sub>3</sub> de grupos terc-butila
—	1.275 e 1.160	Estiramento C-O de éster
1.160	1.160	Dobramento C-H do anel imidazol
996 e 922	—	Deformação angular C-H fora do plano do grupo vinil
831	826	Deformação angular C-H fora do plano de anel benzênico <i>para</i> -dissustituídos

A Figura 26 apresenta o espectro de RMN de <sup>1</sup>H obtido para a amostra do monômero VBMI.Cl. O espectro apresenta sinais característicos de hidrogênios do anel aromático, vinílico e de anel imidazólio. A obtenção do monômero à base do cátion imidazólio é confirmada pela presença do singlete em 5,57 ppm indicativo de prótons vicinais ao anel imidazólio e ao anel benzênico,<sup>[119]</sup> e consequente ausência do sinal atribuído ao grupo metileno do precursor VBC em 4,42 ppm.<sup>[208]</sup> O singlete em 4,08 ppm é indicativo dos prótons do grupo metila (-CH<sub>3</sub>) ligado ao nitrogênio do anel imidazólio e os sinais em 10,89, 7,29 e 7,22 ppm são atribuídos aos hidrogênios ligados ao anel imidazólio, sendo que o próton ligado no carbono da posição 2, designado na Figura 26, apresenta o maior deslocamento químico devido a alta eletronegatividade dos dois nitrogênios adjacentes. O multiplete localizado na região de 7,43-7,42 ppm é atribuído aos prótons situados no anel aromático. Os

prótons metileno vinílicos terminais *cis* e *trans* são evidenciados pelos picos em 5,30 e 5,78 ppm, respectivamente. O hidrogênio vinila,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , é atribuído ao sinal em 6,69 ppm.<sup>[209, 210]</sup> No espectro observa-se a presença de solventes, éter etílico, etanol e propan-2-ol, através dos sinais entre  $\delta = 1,24 - 4,03$  ppm.<sup>[168]</sup> As respectivas atribuições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios marcados na estrutura da Figura 26 são apresentadas abaixo:

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  em ppm):** 4.08 (3H, s,  $\text{H}_{13}$ ), 5.30 (1H, d,  $\text{H}_{12\text{-cis}}$ ), 5.57 (2H, s,  $\text{H}_6$ ), 5.78 (1H, s,  $\text{H}_{12\text{-trans}}$ ), 6.69 (1H, m,  $\text{H}_{11}$ ), 7.22 (1H, t,  $\text{H}_5$ ), 7.29 (1H, t,  $\text{H}_4$ ), 7.42 (2H, m,  $\text{H}_8$ ), 7.43 (2H, m,  $\text{H}_9$ ) e 10.89 (1H, s,  $\text{H}_2$ ).



**Figura 26:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra VBMI.Cl ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

A Figura 27 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do terpolímero de MMA, PVi e VBMI.Cl. A estrutura química proposta para o terpolímero é representada do lado esquerdo superior, desconsiderando os arranjos dos monômeros na cadeia polimérica, que podem originar terpolímeros classificados como aleatório, em bloco, alternado ou enxertado.

O espectro exibe picos característicos da incorporação dos três monômeros na cadeia polimérica da amostra sintetizada. A presença do MMA é evidenciada pelo deslocamento

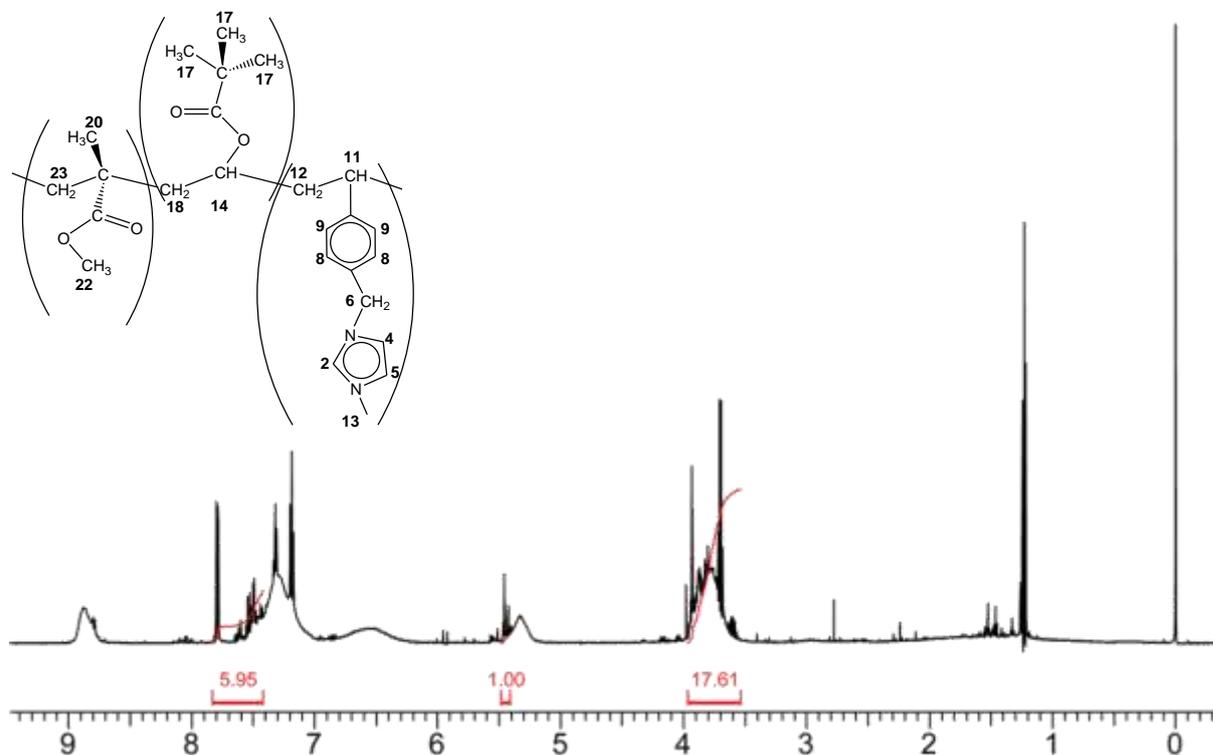
químico em 3,70 ppm, indicativo de prótons do grupo metílicos (-OCH<sub>3</sub>) ligados ao átomo de oxigênio. Os picos característicos na região em 1,23 ppm são atribuídos aos prótons situados no grupo terc-butila da estrutura do PVi. Os deslocamentos químicos observados entre 7,0-8,0 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos anéis benzênico e imidazólio do VBMI.Cl. Os prótons dos grupos metileno (CH<sub>2</sub>) e metino (CH) do esqueleto polimérico aparecem na região de  $\delta = 1,24-1,55$  ppm, com exceção do grupo metino ligado ao átomo de oxigênio do PVi que é atribuído ao pico em 5,43 ppm.<sup>[164]</sup>

Observa-se no espectro do terpolímero algumas diferenças significativas nos valores de deslocamento do próton vicinal aos dois nitrogênios do anel imidazólio (localizado na posição C2) e do próton do grupo metino do PVi (designado como H<sub>14</sub> na estrutura da Figura 27), no qual foi atribuído aos picos com deslocamentos químicos de 8,77 e 5,43 ppm, respectivamente. O deslocamento químico obtido no espectro do precursor VBMI.Cl para o hidrogênio do anel imidazólio foi de  $\delta = 10,89$  ppm e para o próton do grupo metino do poli(pivalato de vinila) é relatado na literatura no valor de  $\delta = 4,75$  ppm.<sup>[207]</sup> A diferença encontrada para esses picos é atribuída a utilização de diferentes solventes na análise, que podem provocar efeitos de solvatação aos prótons de maior acidez, sendo que foram utilizados os solventes CDCl<sub>3</sub> e D<sub>2</sub>O para o espectro do VBMI.Cl e do terpolímero, respectivamente.

O efeito do solvente também foi relatado por Hesse-Ertelt et al.<sup>[211]</sup> que investigaram as interações de LIs com diferentes solventes usualmente empregados na espectroscopia de RMN em estado líquido. Foi observado que os deslocamentos químicos dos prótons foram significativamente alterados dependendo do tipo de solvente utilizado, obtendo para o próton vicinal aos dois nitrogênios do anel imidazólio do líquido iônico BMI.Cl o deslocamento químico de 10,44 e 8,64 ppm ao utilizar os solventes CDCl<sub>3</sub> e D<sub>2</sub>O, respectivamente.

Estes resultados em combinação com os espectros de FTIR sugerem a síntese bem-sucedida do monômero VBMI.Cl e do terpolímero. As respectivas atribuições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios marcados na estrutura da Figura 27 são apresentadas abaixo:

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  em ppm):** 1.22 (3H,  $\text{H}_{20}$ ), 1.23 (9H,  $\text{H}_{17}$ ), 1.24-1.55 (6H,  $\text{H}_{12, 18, 23}$ ), 2.78 (1H,  $\text{H}_{11}$ ), 3.70 (3H,  $\text{H}_{22}$ ), 3.98 (3H,  $\text{H}_{13}$ ), 5.33 (2H,  $\text{H}_6$ ), 5.43 (1H,  $\text{H}_{14}$ ), 7.19 (1H,  $\text{H}_5$ ), 7.32 (1H,  $\text{H}_4$ ), 7.50-7.80 (4H,  $\text{H}_{8,9}$ ) e 8.87 (1H,  $\text{H}_2$ ).



**Figura 27:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra de terpolímero ( $\text{D}_2\text{O}$ , 600 MHz).

A partir da elucidação da estrutura química do terpolímero usando a técnica RMN de  $^1\text{H}$  é possível inferir sua composição monomérica empregando o método de integração relativa do espectro, uma vez que a integração dos picos indica a quantidade de hidrogênios referentes a um mesmo sítio molecular. No terpolímero, o sinal observado para os hidrogênios do grupo fenila característico do anel aromático do VBMLCl,  $\delta = 7.43\text{-}7.8$  ppm, corresponde a quatro hidrogênios, enquanto o sinal dos hidrogênios metílicos ligados diretamente ao oxigênio do grupo éster na porção do MMA,  $\delta = 3.57\text{-}3.97$  ppm, corresponde a três hidrogênios e o sinal do hidrogênio metino ligado na cadeia principal do terpolímero referente ao PVi,  $\delta = 5.41\text{-}5.49$  ppm, equivale a apenas um hidrogênio.

Como cada ambiente químico representa um homopolímero, a integração da área relativa a cada sinal fornece informações da composição de cada porção na cadeia do terpolímero. O conteúdo do monômero  $i$  no terpolímero, expresso pela sua fração molar  $\chi_i$  foi calculado de acordo com a Equação 14.<sup>[212]</sup> A Tabela 15 exhibe os dados de composição.

$$\chi_i = \frac{A_i / \nu_i}{\sum_{j=1}^n A_j / \nu_j} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde:  $\chi_i$  é a fração molar do monômero  $i$  no terpolímero;  $A_i$  corresponde ao valor da integração do pico referente ao monômero  $i$ ;  $\nu_i$  é o número de prótons referente ao monômero  $i$ ;  $A_j$  corresponde ao valor da integração do sinal referente ao monômero  $j$  e  $\nu_j$  é o número de prótons referente ao monômero  $j$ .

**Tabela 15:** Composição monomérica no terpolímero, obtido pelos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .

	MMA	PVi	VBMI.Cl
Composição no terpolímero (mol%)	70,2	12,0	17,8
Razão monomérica inicial (mol%)	80	5	15

A partir da Tabela 15 percebe-se que a composição final do terpolímero difere consideravelmente da razão monomérica usada inicialmente, semelhante ao descrito por outros trabalhos na literatura.<sup>[106, 202, 204]</sup> Luo et al.<sup>[204]</sup> explicaram essa diferença baseando-se nas razões de reatividade dos monômeros, sendo que à medida que a polimerização prosseguia, tornou-se mais difícil a incorporação dos monômeros, com menores razões de reatividade, nas cadeias poliméricas em crescimento, conseqüentemente, uma quantidade do monômero permaneceu sem reagir. A alta porcentagem de incorporação do VBMI.Cl juntamente com o seu caráter hidrofílico explica a solubilidade do terpolímero em água e etanol.

No caso particular dos dados apresentados na Tabela 15, observa-se que preferencialmente ocorre a incorporação de PVi, seguida de VBMI.Cl e MMA as cadeias poliméricas. Neste caso, espera-se que desvios de composição ocorram, o que conduz a formação de cadeias poliméricas de composição não homogênea, de forma que, cadeias poliméricas ricas em PVi e VBMI.Cl sejam formadas no início da reação, e conseqüentemente, cadeias poliméricas ricas em MMA sejam formadas no final da reação.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do terpolímero foi determinada através da curva DSC, sendo igual a 58,5 °C. Os valores de  $T_g$  estão diretamente relacionados a mobilidade das cadeias poliméricas amorfas e, em particular para o caso de terpolímeros, intimamente ligada às frações monoméricas no copolímero. Assim, a baixa  $T_g$  dos copolímeros resulta na formação de polímero com baixa massa molar, provavelmente devido o alto teor de VBMI.Cl incorporado nas cadeias, permitindo uma maior mobilidade molecular.

## 5 CONCLUSÕES

O monômero de líquido iônico, VBMI.Cl, foi obtido através da reação de substituição nucleofílica do VBC com 1-metilimidazol, sendo confirmado pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear. O terpolímero de metacrilato de metila/pivalato de vinila/VBMI.Cl foi obtido pelo processo de polimerização em solução com conversão de apenas 65,8%. A composição, determinada por RMN de  $^1\text{H}$ , diferencia-se consideravelmente da proporção monomérica inicial. A análise de DSC indicou baixo valor de  $T_g$ , em torno de 60 °C. Embora as propriedades do terpolímero não sejam adequadas para aplicação em membranas poliméricas de troca aniônica, os resultados demonstraram a síntese bem sucedida do monômero VBMI.Cl e do terpolímero com a possibilidade de modificar as condições de síntese a fim de obter polímeros insolúveis em água, com maiores conversões e valores de  $T_g$ . Além disso, a composição final pode ser modulada a fim de atender os requisitos necessários para determinada aplicação tecnológica e a possibilidade de utilização desse terpolímero hidrofílico em outras aplicações tecnológicas ou biomédicas.

## 5 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O presente trabalho apresentou diversos resultados sobre a utilização de líquidos iônicos aplicáveis na produção de materiais poliméricos, sendo descrito a síntese e caracterização de novos catalisadores para polimerização catiônica do estireno em massa e miniemulsão e a obtenção de um monômero vinílico usado na terpolimerização em solução com metacrilato de metila e pivalato de vinila.

Os catalisadores de LIs foram efetivos para polimerização catiônica em massa do estireno, mesmo usando uma razão molar catalisador/estireno de 1:1000. As atividades catalíticas são dependentes do tipo de cátion imidazólio usado e do tipo e concentração de cloreto metálico no catalisador. As massas molares médias, as curvas de distribuição de massa molar, a  $T_g$  dos poliestirenos e a quantidade de polímero produzido por grama de catalisador são dependentes do tipo de catalisador, da razão molar catalisador/estireno e da temperatura de polimerização. Nas condições investigadas foi possível obter até 209 g de poliestireno/g de  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  a 40 °C após 4 min de síntese e com massa molar média numérica em torno de 5  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Nas polimerizações catiônicas por miniemulsão, usando a água como fase contínua, os poliestirenos apresentaram massas molares bem mais altas, em torno de 1300  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conversões máximas atingidas em tempos de reação muito maiores do que às polimerizações em massa e predominância do mecanismo de nucleação das gotas. Além disso, os polímeros purificados apresentaram  $T_g$  superiores a 102 °C e observou-se a formação de poliestireno com maiores massas molares com a redução da temperatura de polimerização.

Além dos catalisadores de LIs destaca-se a obtenção do monômero vinílico  $\text{VBMI}\cdot\text{Cl}$  que possui um potencial para aplicação em diversas áreas, destacando-se seu uso na terpolimerização com metacrilato de metila e pivalato de vinila. Os resultados evidenciaram a formação de um terpolímero hidrofílico, contudo, suas propriedades podem ser modificadas alterando o tempo de síntese e a quantidade adicionada de cada monômero.

Diante do exposto e da eficiência dos catalisadores sintetizados, as polimerizações catiônicas podem ser bastante exploradas, incluindo a avaliação de outras classes de monômeros, tais como lactida, caprolactona, terpenos e derivados de vinil éter, utilizando diferentes técnicas de polimerização. Além disso, possibilidade de sintetizar outros catalisadores à base de cloreto metálico, a partir dos sais:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{GaCl}_3$  e  $\text{TiCl}_4$ , e testar suas atividades catalíticas em reações de polimerização em massa do estireno a 70 °C.

Em relação à polimerização em miniemulsão, tem-se como perspectivas: *i*) estudar o efeito de diferentes razões molares catalisador/monômero (1:500, 1:250 e 1:100), temperatura (30 e 50 °C) e tempo reacional (8, 24, 48 e 72 h); e *ii*) investigar a possibilidade de polimerização catiônica controlada viva.

Como sugestão para continuidade dos estudos referentes ao Capítulo III deste trabalho, temos: *i*) sintetizar um nanocompósito à base do terpolímero hidrofílico; *ii*) modificar o terpolímero hidrofílico para obtenção de um material luminescente para bioimageamento; e *iii*) sintetizar polímeros à base do monômero VBMI-Cl através da polimerização radicalar controlada via RAFT.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.L. Vekariya. A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, 227, 44-60, 2017.
- [2] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, 373, 1-56, 2010.
- [3] Z. Yang, W. Pan. Ionic liquids: green solvents for nonaqueous biocatalysis. **Enzyme and Microbial Technology**, 37, 19-28, 2005.
- [4] C. Bueno, V.F. Cabral, L. Cardozo-Filho, M.L. Dias, O.A.C. Antunes. Cationic polymerization of styrene in scCO<sub>2</sub> and [bmim][PF<sub>6</sub>]. **The Journal of Supercritical Fluids**, 48, 183-187, 2009.
- [5] X. Zhang, W. Guo, Y. Wu, L. Gong, W. Li, X. Li, S. Li, Y. Shang, D. Yang, H. Wang. Cationic polymerization of *p*-methylstyrene in selected ionic liquids and polymerization mechanism. **Polymer Chemistry**, 7, 5099-5112, 2016.
- [6] R. Vijayaraghavan, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane. Anionic polymerization of styrene in ionic liquids. **European Polymer Journal**, 44, 1758-1762, 2008.
- [7] N. Nishimura, H. Ohno. 15th anniversary of polymerised ionic liquids. **Polymer**, 55, 3289-3297, 2014.
- [8] A. Eftekhari, T. Saito. Synthesis and properties of polymerized ionic liquids. **European Polymer Journal**, 90, 245-272, 2017.
- [9] S. Liu, L. Zhou, S. Yu, C. Xie, F. Liu, Z. Song. Polymerization of  $\alpha$ -pinene using Lewis acidic ionic liquid as catalyst for production of terpene resin. **Biomass and Bioenergy**, 57, 238-242, 2013.
- [10] S. Liu, L. Li, S. Yu, C. Xie, F. Liu, Z. Song. Polymerization of fatty acid methyl ester using acidic ionic liquid as catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, 31, 1433-1438, 2010.
- [11] P. Kubisa. Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges. **Progress in Polymer Science**, 34, 1333-1347, 2009.
- [12] H. Yoshimitsu, A. Kanazawa, S. Kanaoka, S. Aoshima. Cationic polymerization of vinyl ethers with alkyl or ionic side groups in ionic liquids. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 54, 1774-1784, 2016.
- [13] T.S. Rodrigues, F. Machado, P.M. Lalli, M.N. Eberlin, B.A.D. Neto. Styrene polymerization efficiently catalyzed by iron-containing imidazolium-based ionic liquids: Reaction mechanism and enhanced ionic liquid effect. **Catalysis Communications**, 63, 66-73, 2015.
- [14] B.A. D. Neto, J. Spencer. The impressive chemistry, applications and features of ionic liquids: properties, catalysis & catalysts and trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23, 987-1007, 2012.
- [15] Y. Wu, **Ionic Polymerization in Ionic Liquids**, In: M.M. Rahman (Ed.) Recent Advances in Ionic Liquids, IntechOpen, Londres, 2018, pp. 93-106.
- [16] J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. DeSimone. Polymerizations in supercritical carbon dioxide. **Chemical Reviews**, 99, 543-564, 1999.
- [17] S. Aoshima, S. Kanaoka. A renaissance in living cationic polymerization. **Chemical Reviews**, 109, 5245-5287, 2009.
- [18] V.I. Pârvulescu, C. Hardacre. Catalysis in ionic liquids. **Chemical Reviews**, 107, 2615-2665, 2007.

- [19] L.M. Ramos, B.C. Guido, C.C. Nobrega, J.R. Corrêa, R.G. Silva, H.C.B. Oliveira, A.F. Gomes, F.C. Gozzo, B.A.D. Neto. The Biginelli reaction with an imidazolium-tagged recyclable iron catalyst: kinetics, mechanism, and antitumoral activity. **Chemistry – A European Journal**, 19, 4156-4168, 2013.
- [20] M. Winter, R.J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, 104, 4245-4270, 2004.
- [21] Y. Luo, J. Guo, C. Wang, D. Chu. An acrylate-polymer-based electrolyte membrane for alkaline fuel cell applications. **ChemSusChem**, 4, 1557-1560, 2011.
- [22] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. **Journal of Membrane Science**, 377, 1-35, 2011.
- [23] Z.F. Pan, L. An, T.S. Zhao, Z.K. Tang. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, 66, 141-175, 2018.
- [24] Z. Sun, B. Lin, F. Yan. Anion-exchange membranes for alkaline fuel-cell applications: the effects of cations. **ChemSusChem**, 11, 58-70, 2018.
- [25] J.R. Varcoe, P. Atanassov, D.R. Dekel, A.M. Herring, M.A. Hickner, P.A. Kohl, A.R. Kucernak, W.E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, L. Zhuang. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. **Energy & Environmental Science**, 7, 3135-3191, 2014.
- [26] R.C. Alves, T. Agner, T.S. Rodrigues, F. Machado, B.A.D. Neto, C. Costa, P.H.H. Araújo, C. Sayer. Cationic miniemulsion polymerization of styrene mediated by imidazolium based ionic liquid. **European Polymer Journal**, 104, 51-56, 2018.
- [27] A.D. Jenkins, P. Kratochvíl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996), Pure and Applied Chemistry, 1996, pp. 2287.
- [28] C.R. Cahoon, C.W. Bielawski. Metal-promoted C1 polymerizations. **Coordination Chemistry Reviews**, 374, 261-278, 2018.
- [29] R. Jenjob, F. Seidi, D. Crespy. Recent advances in polymerizations in dispersed media. **Advances in Colloid and Interface Science**, 260, 24-31, 2018.
- [30] V. Agrahari, V. Agrahari. Advances and applications of block-copolymer-based nanoformulations. **Drug Discovery Today**, 23, 1139-1151, 2018.
- [31] J. Loste, J.-M. Lopez-Cuesta, L. Billon, H. Garay, M. Save. Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. **Progress in Polymer Science**, 2018.
- [32] G.V.S. Dutra, W.S. Neto, J.P.S. Dutra, F. Machado. Implantable medical devices and tissue engineering: An overview of manufacturing processes and the use of polymeric matrices for manufacturing and coating their surfaces. **Curr Med Chem**, 2018.
- [33] K. Halake, M. Birajdar, B.S. Kim, H. Bae, C. Lee, Y.J. Kim, S. Kim, H.J. Kim, S. Ahn, S.Y. An, J. Lee. Recent application developments of water-soluble synthetic polymers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 3913-3918, 2014.
- [34] W. Qi, X. Zhang, H. Wang. Self-assembled polymer nanocomposites for biomedical application. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 35, 36-41, 2018.
- [35] H.K. Reimschuessel. General aspects in polymer synthesis. **Environmental health perspectives**, 11, 9-20, 1975.
- [36] R.J. Young, P.A. Lovell, **Introduction to Polymers, Third Edition**. Taylor & Francis 2011.

- [37] S. Fakirov. Condensation Polymers: Their Chemical Peculiarities Offer Great Opportunities. **Progress in Polymer Science**, 2018.
- [38] F. Machado, E.L. Lima, J.C. Pinto. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, 17, 166-179, 2007.
- [39] T.K. Das, S. Prusty. Review on conducting polymers and their applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51, 1487-1500, 2012.
- [40] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K.W. Leong. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. **Composites Science and Technology**, 61, 1189-1224, 2001.
- [41] K.M. Zia, S. Tabasum, M. Nasif, N. Sultan, N. Aslam, A. Noreen, M. Zuber. A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, 96, 282-301, 2017.
- [42] B.J. Henry, J.P. Carlin, J.A. Hammerschmidt, R.C. Buck, L.W. Buxton, H. Fiedler, J. Seed, O. Hernandez. A critical review of the application of polymer of low concern and regulatory criteria to fluoropolymers. **Integrated Environmental Assessment and Management**, 14, 316-334, 2018.
- [43] M. Pitsikalis, **Ionic Polymerization**, In: J. Reedijk (Ed.) Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier, New York, 2013, pp. 1-19.
- [44] M.A.M. Oliveira, M. Nele, J.C. Pinto. Polimerização RAFT em miniemulsão. **Polímeros**, 23, 784-797, 2013.
- [45] C.J. Hawker, M.E. Piotti, E. Saldívar-Guerra, **Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization**, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier 2016.
- [46] M.A. Hillmyer, **Block Copolymer Synthesis**, In: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssi re (Eds.) Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Oxford, 2001, pp. 667-672.
- [47] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis. Anionic polymerization: high vacuum techniques. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 38, 3211-3234, 2000.
- [48] K. Hong, W. Wang, J.W. Mays, **Anionic Polymerization**, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier 2016.
- [49] R.P. Quirk, **5 - Anionic Synthesis of Polymers with Functional Groups**, In: G. Allen, J.C. Bevington (Eds.) Comprehensive Polymer Science and Supplements, Pergamon, Amsterdam, 1989, pp. 83-106.
- [50] K.M. Stridsberg, M. Ryner, A.-C. Albertsson, **Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture**, In: A.-C. Albertsson (Ed.) Degradable Aliphatic Polyesters. Advances in Polymer Science, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2002, pp. 41-65.
- [51] N.E. Kamber, W. Jeong, R.M. Waymouth, R.C. Pratt, B.G.G. Lohmeijer, J.L. Hedrick. Organocatalytic ring-opening polymerization. **Chemical Reviews**, 107, 5813-5840, 2007.
- [52] A. Kanazawa, S. Kanaoka, S. Aoshima. Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether using alcohols both as cationogen and catalyst-modifying reagent: effect of Lewis acids and alcohols on living nature. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 48, 2509-2516, 2010.
- [53] S.V. Kostjuk. Recent progress in the Lewis acid co-initiated cationic polymerization of isobutylene and 1,3-dienes. **RSC Advances**, 5, 13125-13144, 2015.

- [54] M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura. Living polymerization of isobutyl vinyl ether with hydrogen iodide/iodine initiating system. **Macromolecules**, 17, 265-268, 1984.
- [55] R. Faust, J.P. Kennedy. Living carbocationic polymerization. **Polymer Bulletin**, 15, 317-323, 1986.
- [56] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**, 32, 93-146, 2007.
- [57] M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni. Synthesis of block copolymers consists on vinylidene chloride and  $\alpha$ -methylstyrene by cationic polymerization using an acid exchanged montmorillonite clay as heterogeneous catalyst (Algerian MMT). **Journal of Molecular Structure**, 1139, 381-389, 2017.
- [58] W. Sang, Q. Yan. Electro-Controlled Living Cationic Polymerization. **Angewandte Chemie International Edition**, 57, 4907-4911, 2018.
- [59] E.M. Ahmed. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review. **Journal of Advanced Research**, 6, 105-121, 2015.
- [60] W. Wang, J. Fang, X. Pan, M. Hua, J. Jiang, L. Ni, J. Jiang. Thermal research on the uncontrolled behavior of styrene bulk polymerization. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, 57, 239-244, 2019.
- [61] J.M. Asua. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, 39, 1797-1826, 2014.
- [62] J.M. Asua. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, 27, 1283-1346, 2002.
- [63] S. Striegler, M. Dittel, R. Kanso, N.A. Alonso, E.C. Duin. Hydrolysis of glycosides with microgel catalysts. **Inorganic Chemistry**, 50, 8869-8878, 2011.
- [64] R.D. Piazza, E.S. Nunes, W.R. Viali, S.W. Silva, F.H. Aragón, J.A.H. Coaquira, P.C. Morais, R.F.C. Marques, M. Jafelicci. Magnetic nanohydrogel obtained by miniemulsion polymerization of poly(acrylic acid) grafted onto derivatized dextran. **Carbohydrate Polymers**, 178, 378-385, 2017.
- [65] P.E. Feuser, L.S. Bubniak, C.N. Bodack, A. Valério, M.C. Santos-Silva, E. Ricci-Júnior, C. Sayer, P.H.H. Araujo. *In vitro* cytotoxicity of poly(methyl methacrylate) nanoparticles and nanocapsules obtained by miniemulsion polymerization for drug delivery application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 16, 7669-7676, 2016.
- [66] R. Udagama, E. Degrandi-Contraires, C. Creton, C. Graillat, T.F.L. McKenna, E. Bourgeat-Lami. Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications. **Macromolecules**, 44, 2632-2642, 2011.
- [67] M. Yao, E. Tang, C. Guo, S. Liu, H. Tian, H. Gao. Synthesis of waterborne epoxy/polyacrylate composites via miniemulsion polymerization and corrosion resistance of coatings. **Progress in Organic Coatings**, 113, 143-150, 2017.
- [68] S. Lelu, C. Novat, C. Graillat, A. Guyot, E. Bourgeat-Lami. Encapsulation of an organic phthalocyanine blue pigment into polystyrene latex particles using a miniemulsion polymerization process. **Polymer International**, 52, 542-547, 2003.
- [69] A. Durand, E. Marie. Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization. **Advances in colloid and interface science**, 150, 90-105, 2009.
- [70] S.A. Kedzior, H.S. Marway, E.D. Cranston. Tailoring cellulose nanocrystal and surfactant behavior in miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, 50, 2645-2655, 2017.

- [71] S.B. Barrios, J.F. Petry, C.K. Weiss, C.L. Petzhold, K. Landfester. Polymeric coatings based on acrylic resin latexes from miniemulsion polymerization using hydrocarbon resins as osmotic agents. **Journal of Applied Polymer Science**, 131, 40569-40577, 2014.
- [72] L.I. Ronco, P.E. Feuser, A. Cas Viegas, R.J. Minari, L.M. Gugliotta, C. Sayer, P.H.H. Araújo. Incorporation of magnetic nanoparticles in poly(methyl methacrylate) nanocapsules. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 219, 1700424-1700430, 2018.
- [73] C.S. Consorti, R.F. Souza, J. Dupont, P.A.Z. Suarez. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**, 24, 830-837, 2001.
- [74] J. Dupont. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids **Journal of the Brazilian Chemical Society** 15, 341-350, 2004.
- [75] J. Dupont. From molten salts to ionic liquids: a “nano” journey. **Accounts of Chemical Research**, 44, 1223-1231, 2011.
- [76] J. Dupont, P.A.Z. Suarez. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 8, 2441-2452, 2006.
- [77] N.V. Plechkova, K.R. Seddon. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, 37, 123-150, 2008.
- [78] N. Meksi, A. Moussa. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. **Journal of Cleaner Production**, 161, 105-126, 2017.
- [79] M. Petkovic, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, C. Silva Pereira. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. **Chemical Society Reviews**, 40, 1383-1403, 2011.
- [80] S. Zhang, Q. Zhang, Y. Zhang, Z. Chen, M. Watanabe, Y. Deng. Beyond solvents and electrolytes: ionic liquids-based advanced functional materials. **Progress in Materials Science**, 77, 80-124, 2016.
- [81] T. Welton. Ionic liquids in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, 248, 2459-2477, 2004.
- [82] C. Janiak. Ionic liquids for the synthesis and stabilization of metal nanoparticles. **Zeitschrift für Naturforschung B**, 68, 1059-1089, 2013.
- [83] S. Matsuda, K. Uosaki, S. Nakanishi. Enhanced energy capacity of lithium-oxygen batteries with ionic liquid electrolytes by addition of ammonium ions. **Journal of Power Sources**, 356, 12-17, 2017.
- [84] M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices. **Chemical Reviews**, 117, 7190-7239, 2017.
- [85] R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M.A.B.H. Susan, N. Tanabe, M. Watanabe. High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 164, 87-92, 2004.
- [86] K. Zhuo, D. Sun, P. Xu, C. Wang, Y. Cao, Y. Chen, J. Liu. Green synthesis of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon dots using ionic liquid as a precursor and their application in Hg<sup>2+</sup> detection. **Journal of Luminescence**, 187, 227-234, 2017.
- [87] S.S. Silva, J.F. Mano, R.L. Reis. Ionic liquids in the processing and chemical modification of chitin and chitosan for biomedical applications. **Green Chemistry**, 19, 1208-1220, 2017.

- [88] S.-G. Lee. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. **Chemical Communications**, 1049-1063, 2006.
- [89] H. Zhao. Enzymatic ring-opening polymerization (ROP) of polylactones: roles of non-aqueous solvents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 93, 9-19, 2018.
- [90] H. Rodríguez, R.D. Rogers. Liquid mixtures of ionic liquids and polymers as solvent systems. **Fluid Phase Equilibria**, 294, 7-14, 2010.
- [91] W. Qian, J. Texter, F. Yan. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. **Chemical Society Reviews**, 46, 1124-1159, 2017.
- [92] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti. Poly(ionic liquid)s: an update. **Progress in Polymer Science**, 38, 1009-1036, 2013.
- [93] J. Chen, F. Xie, X. Li, L. Chen. Ionic liquids for the preparation of biopolymer materials for drug/gene delivery: a review. **Green Chemistry**, 20, 4169-4200, 2018.
- [94] J. Lu, F. Yan, J. Texter. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. **Progress in Polymer Science**, 34, 431-448, 2009.
- [95] N.L. Mai, K. Ahn, Y.-M. Koo. Methods for recovery of ionic liquids—A review. **Process Biochemistry**, 49, 872-881, 2014.
- [96] X. Wang, L. Xing, Y. Shu, X. Chen, J. Wang. Novel polymeric ionic liquid microspheres with high exchange capacity for fast extraction of plasmid DNA. **Analytica Chimica Acta**, 837, 64-69, 2014.
- [97] Q. Zhao, S. Soll, M. Antonietti, J. Yuan. Organic acids can crosslink poly(ionic liquid)s into mesoporous polyelectrolyte complexes. **Polymer Chemistry**, 4, 2432-2435, 2013.
- [98] B. Jiang, X. Tantai, L. Zhang, L. Hao, Y. Sun, L. Deng, Z. Shi. Synthesis of chlorostannate(II) ionic liquids and their novel application in the preparation of high-quality L-lactide. **RSC Advances**, 5, 50747-50755, 2015.
- [99] V.M.B. Patrocínio, T. Agner, G.V.S. Dutra, F. Machado, B.A.D. Neto, P.H.H. Araújo, C. Sayer. High molecular weight polystyrene obtained by cationic emulsion polymerization catalyzed by imidazolium-based ionic liquid. **Macromolecular Reaction Engineering**, 13, 1800061-1800067, 2019.
- [100] Y.-b. Wu, L. Han, X.-q. Zhang, J. Mao, L.-f. Gong, W.-l. Guo, K. Gu, S.-x. Li. Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether in an imidazole-based ionic liquid: characteristics and mechanism. **Polymer Chemistry**, 6, 2560-2568, 2015.
- [101] X. Zhang, W. Guo, Y. Wu, Y. Shang, S. Li, W. Xiong. Synthesis of random copolymer of isobutylene with *p*-methylstyrene by cationic polymerization in ionic liquids. **e-Polymers**, 18, 423-431, 2018.
- [102] J. Zhang, Y. Wu, X. Li, D. Yang, M. Zhang, H. Wang, Y. Shang, P. Ren, X. Mu, S. Li, W. Guo. Characteristics and mechanism of styrene cationic polymerization in aqueous media initiated by cumyl alcohol/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 220, 1800419-1800427, 2019.
- [103] I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk. Acidic imidazole-based ionic liquids in the presence of diisopropyl ether as catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene: effect of ionic liquid nature, catalyst aging, and sonication. **Polymer**, 145, 382-390, 2018.
- [104] I.V. Vasilenko, I.A. Berezianko, D.I. Shiman, S.V. Kostjuk. New catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene: chloroaluminate imidazole-based ionic liquids in the presence of diisopropyl ether. **Polymer Chemistry**, 7, 5615-5619, 2016.

- [105] I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk. Cationic polymerization of isobutylene co-initiated by chloroferrate imidazole-based ionic liquid: the advantageous effect of initiator and aromatic compounds. **European Polymer Journal**, 121, 109307-109314, 2019.
- [106] J. Fang, M. Lyu, X. Wang, Y. Wu, J. Zhao. Synthesis and performance of novel anion exchange membranes based on imidazolium ionic liquids for alkaline fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, 284, 517-523, 2015.
- [107] B.C.H. Steele, A. Heinzel. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, 414, 345–352, 2001.
- [108] W.R. Grove. XLII. On a small voltaic battery of great energy; some observations on voltaic combinations and forms of arrangement; and on the inactivity of a copper positive electrode in nitro-sulphuric acid. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, 15, 287-293, 1839.
- [109] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **ChemPhysChem**, 1, 162-193, 2000.
- [110] K. Burke. **Fuel cells for space science applications**, In: (Eds.) 1st International Energy Conversion Engineering Conference (IECEC), American Institute of Aeronautics and Astronautics. Portsmouth, p. 1-10, 2003.
- [111] R. Devanathan. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells. **Energy & Environmental Science**, 1, 101-119, 2008.
- [112] S. Bose, T. Kuila, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K.-t. Lau, J.H. Lee. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, 36, 813-843, 2011.
- [113] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft. High temperature PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, 160, 872-891, 2006.
- [114] Q. Li, R. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. **Chemistry of Materials**, 15, 4896-4915, 2003.
- [115] K.D. Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 185, 29-39, 2001.
- [116] M. Ghouse, **Fuel Cells and Their Applications**. Wiley VCH: Weinheim, 2012.
- [117] J. Pan, C. Chen, L. Zhuang, J. Lu. Designing advanced alkaline polymer electrolytes for fuel cell applications. **Accounts of Chemical Research**, 45, 473-481, 2012.
- [118] Q.H. Zeng, Q.L. Liu, I. Broadwell, A.M. Zhu, Y. Xiong, X.P. Tu. Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 349, 237-243, 2010.
- [119] A.H.N. Rao, S. Nam, T.-H. Kim. Comb-shaped alkyl imidazolium-functionalized poly(arylene ether sulfone)s as high performance anion-exchange membranes. **Journal of Materials Chemistry A**, 3, 8571-8580, 2015.
- [120] D. Guo, A.N. Lai, C.X. Lin, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, Q.L. Liu. Imidazolium-functionalized poly(arylene ether sulfone) anion-exchange membranes densely grafted with flexible side chains for fuel cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 8, 25279-25288, 2016.
- [121] G. Wang, Y. Weng, J. Zhao, D. Chu, D. Xie, R. Chen. Developing a novel alkaline anion exchange membrane derived from poly(ether-imide) for improved ionic conductivity. **Polymers for Advanced Technologies**, 21, 554-560, 2010.

- [122] M.G. Marino, K.D. Kreuer. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids. **ChemSusChem**, 8, 513-523, 2015.
- [123] M. Guo, J. Fang, H. Xu, W. Li, X. Lu, C. Lan, K. Li. Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on imidazolium-type ionic liquid for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 362, 97-104, 2010.
- [124] T. Feng, B. Lin, S. Zhang, N. Yuan, F. Chu, M.A. Hickner, C. Wang, L. Zhu, J. Ding. Imidazolium-based organic-inorganic hybrid anion exchange membranes for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, 508, 7-14, 2016.
- [125] M. Liu, Z. Wang, J. Mei, J. Xu, L. Xu, H. Han, H. Ni, S. Wang. A facile functionalized routine for the synthesis of imidazolium-based anion-exchange membrane with excellent alkaline stability. **Journal of Membrane Science**, 505, 138-147, 2016.
- [126] B. Qiu, B. Lin, Z. Si, L. Qiu, F. Chu, J. Zhao, F. Yan. Bis-imidazolium-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, 217, 329-335, 2012.
- [127] W. Lu, Z.-G. Shao, G. Zhang, Y. Zhao, B. Yi. Crosslinked poly(vinylbenzyl chloride) with a macromolecular crosslinker for anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 248, 905-914, 2014.
- [128] J. Maiti, N. Kakati, P. Basumatary, S.P. Woo, Y.S. Yoon. Imidazolium functionalized poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate)-based anion exchange membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, 5776-5782, 2016.
- [129] D. Guo, C.X. Lin, E.N. Hu, L. Shi, F. Soyekwo, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, Q.L. Liu. Clustered multi-imidazolium side chains functionalized alkaline anion exchange membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, 541, 214-223, 2017.
- [130] Y. Zhu, Y. He, X. Ge, X. Liang, M.A. Shehzad, M. Hu, Y. Liu, L. Wu, T. Xu. A benzyltetramethylimidazolium-based membrane with exceptional alkaline stability in fuel cells: role of its structure in alkaline stability. **Journal of Materials Chemistry A**, 6, 527-534, 2018.
- [131] J. Ramos, J. Forcada. The role of cationic monomers in emulsion polymerization. **European Polymer Journal**, 46, 1106-1110, 2010.
- [132] S. Cauvin, A. Sadoun, R. Dos Santos, J. Bellene, F. Ganachaud, P. Hemery. Cationic polymerization of *p*-methoxystyrene in miniemulsion. **Macromolecules**, 35, 7919-7927, 2002.
- [133] H.G.O. Alvim, T.B. Lima, H.C.B. Oliveira, F.C. Gozzo, J.L. Macedo, P.V. Abdelnur, W.A. Silva, B.A.D. Neto. Ionic liquid effect over the Biginelli reaction under homogeneous and heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, 3, 1420-1430, 2013.
- [134] J. Dupont, C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F. De Souza, S.L. Fulmer, D.P. Richardson, T.E. Smith, S. Wolff. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. **Organic Syntheses**, 79, 236-243, 2002.
- [135] S. Ahrens, A. Zeller, M. Taige, T. Strassner. Extension of the alkane bridge in bisNHC-palladium-chloride complexes. Synthesis, structure, and catalytic activity. **Organometallics**, 25, 5409-5415, 2006.
- [136] C. Huang, B. Chen, J. Zhang, Z. Liu, Y. Li. Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids. **Energy & Fuels**, 18, 1862-1864, 2004.
- [137] F.M. Bolner, A.T. Jensen, C. Sayer, P.H.H. Araújo, F. Machado, B.A.D. Neto. **Polimerização de estireno com catalisador a base de líquido iônico modificado**, In: A.J.F. Carvalho, M.A. Chinelatto (Eds.) 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Anais do 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia, p. 1-5, 2017.

- [138] B.A. Silveira Neto, G. Ebeling, R.S. Gonçalves, F.C. Gozzo, M.N. Eberlin, J. Dupont. Organoindate room temperature ionic liquid: synthesis, physicochemical properties and application. **Synthesis**, 2004, 1155-1158, 2004.
- [139] M.B. Alves, A.P. Umpierre, V.O. Santos Júnior, V.C.D. Soares, J. Dupont, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez. The use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to characterize phase diagrams of ionic mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride. **Thermochimica Acta**, 502, 20-23, 2010.
- [140] J. Dupont, P.A.Z. Suarez, A.P. Umpierre, R.F. Souza. Organo-zincate molten salts as immobilising agents for organometallic catalysis. **Catalysis Letters**, 73, 211-213, 2001.
- [141] T.S. Rodrigues, G.A. Medeiros, F.M. Silva, B.A.D. Neto. **Polimerização do estireno com líquidos iônicos que possuem ácidos de Lewis incorporados na estrutura**, In: A.D. Andricopulo (Eds.) 34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Anais da 34° RASBQ. Florianópolis, p. 1, 2011.
- [142] R.G. Pearson. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, 85, 3533-3539, 1963.
- [143] R.G. Pearson. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, 45, 581-587, 1968.
- [144] C.J. Houtman, S.J. Severtson, J. Guo, H. Xu, L. Gwin, Properties of water-based acrylic pressure sensitive adhesive films in aqueous environments, Proceedings of the 8th TAPPI research forum on recycling, TAPPI Press, Niagara Falls, Ontario, Canada, 2007, pp. 1-6.
- [145] S.V. Kostjuk, F. Ganachaud. Cationic polymerization of styrene in solution and aqueous suspension using  $B(C_6F_5)_3$  as a water-tolerant Lewis acid. **Macromolecules**, 39, 3110-3113, 2006.
- [146] K. Verebelyi, B. Iván. Cationic polymerization of styrene by the  $TiCl_4/N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine(TMEDA) catalyst system in benzotrifluoride, an environmentally benign solvent, at room temperature. **Polymer**, 53, 3426-3431, 2012.
- [147] V. Sage, J.H. Clark, D.J. Macquarrie. Supported copper triflate as catalyst for the cationic polymerization of styrene. **Journal of Catalysis**, 227, 502-511, 2004.
- [148] V. Sage, J. Clark, D. Macquarrie. Cationic polymerization of styrene using mesoporous silica supported aluminum chloride. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 198, 349-358, 2003.
- [149] T. Biedroń, P. Kubisa. Cationic polymerization of styrene in a neutral ionic liquid. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 42, 3230-3235, 2004.
- [150] R. Vijayaraghavan, D.R. MacFarlane. Living cationic polymerisation of styrene in an ionic liquid. **Chemical Communications**, 700-701, 2004.
- [151] J.-S. Song, M.A. Winnik. Monodisperse, micron-sized reactive low molar mass polymer microspheres by two-stage living radical dispersion polymerization of styrene. **Macromolecules**, 39, 8318-8325, 2006.
- [152] C. Zhao, H. Okada, R. Sugimoto. Polymerization of styrene in aqueous system using a diethylzinc and 1,10-phenanthroline complex. **Polymer**, 154, 211-217, 2018.
- [153] K. Hong, H. Zhang, J.W. Mays, A.E. Visser, C.S. Brazel, J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.D. Rogers. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages. **Chemical Communications**, 1368-1369, 2002.

- [154] H. Zhang, K. Hong, J.W. Mays. Synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate by conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids. **Macromolecules**, 35, 5738-5741, 2002.
- [155] T.G. Fox, P.J. Flory. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. **Journal of Applied Physics**, 21, 581-591, 1950.
- [156] R. Vijayaraghavan, D.R. MacFarlane. Organoborate acids as initiators for cationic polymerization of styrene in an ionic liquid medium. **Macromolecules**, 40, 6515-6520, 2007.
- [157] P.G. Santangelo, C.M. Roland. Molecular weight dependence of fragility in polystyrene. **Macromolecules**, 31, 4581-4585, 1998.
- [158] T.G. Fox. Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. **Bulletin of the American Physical Society**, 1, 123, 1956.
- [159] J.W. Park, S.S. Im. Miscibility and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol). **Polymer**, 44, 4341-4354, 2003.
- [160] A.E. Neitzel, T.J. Haversang, M.A. Hillmyer. Organocatalytic cationic ring-opening polymerization of a cyclic hemiacetal ester. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 55, 11747-11755, 2016.
- [161] A.V. Radchenko, S.V. Kostjuk, I.V. Vasilenko, F. Ganachaud, F.N. Kaputsky. Controlled/living cationic polymerization of styrene with  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  as a coiniciator in the presence of water: improvements and limitations. **European Polymer Journal**, 43, 2576-2583, 2007.
- [162] A.N. Frolov, S.V. Kostjuk, I.V. Vasilenko, F.N. Kaputsky. Controlled cationic polymerization of styrene using  $\text{AlCl}_3\text{OBU}_2$  as a coiniciator: toward high molecular weight polystyrenes at elevated temperatures. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 48, 3736-3743, 2010.
- [163] J.R. Diniz, T.B. Lima, R. Galaverna, A.L. Oliveira, D.A.C. Ferreira, F.C. Gozzo, M.N. Eberlin, J. Dupont, B.A.D. Neto. Is the formation of N-heterocyclic carbenes (NHCs) a feasible mechanism for the distillation of imidazolium ionic liquids? **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20, 24716-24725, 2018.
- [164] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.A. Vyvyan, **Introduction to Spectroscopy**. 4 ed., Cengage Learning: Massachusetts, 2008.
- [165] D. Gupta, L. Wang, L.M. Hanssen, J.J. Hsia, R.U. Datla, **Standard Reference Materials: Polystyrene Films for Calibrating the Wavelength Scale of Infrared Spectrophotometers - SRM 1921**, In: Editor (Ed.)^(Eds.) Book Standard Reference Materials: Polystyrene Films for Calibrating the Wavelength Scale of Infrared Spectrophotometers - SRM 1921, Washington, 1995, pp. 45.
- [166] K. Miyashita, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura. End-functionalized polymers of styrene and *p*-methylstyrene by living cationic polymerization with functionalized initiators. **Macromolecules**, 27, 1093-1098, 1994.
- [167] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski. "Living"/controlled radical polymerization. Transition-metal-catalyzed atom transfer radical polymerization in the presence of a conventional radical initiator. **Macromolecules**, 28, 7572-7573, 1995.
- [168] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, 62, 7512-7515, 1997.
- [169] A.A. Alghyamah, J.B.P. Soares. Simultaneous deconvolution of the molecular weight and chemical composition distribution of polyolefins made with Ziegler-Natta catalysts. **Macromolecular Symposia**, 285, 81-89, 2009.

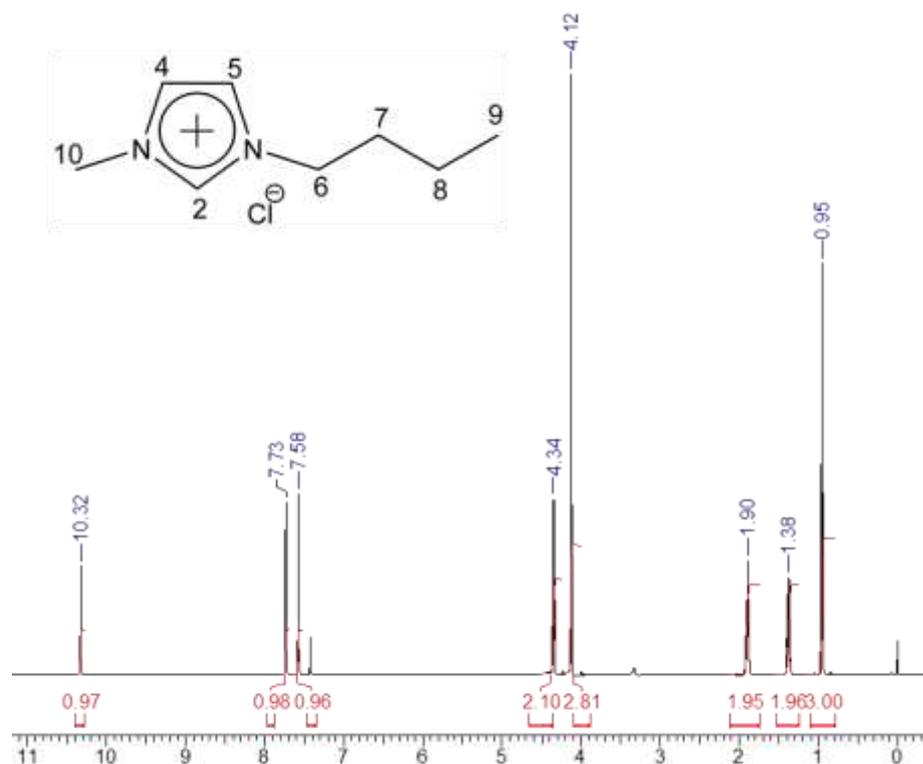
- [170] M. Fortuny, M. Nele, P.A. Melo, J.C. Pinto. Deconvolution of molecular weight distributions using dynamic Flory-Schulz distributions. **Macromolecular Theory and Simulations**, 13, 355-364, 2004.
- [171] P.J. Flory. Molecular size distribution in linear condensation polymers<sup>1</sup>. **Journal of the American Chemical Society**, 58, 1877-1885, 1936.
- [172] J.B.P. Soares, A.E. Hamielec. Deconvolution of chain-length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts. **Polymer**, 36, 2257-2263, 1995.
- [173] J. Dupont, J.D. Scholten. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, 39, 1780-1804, 2010.
- [174] H.G.O. Alvim, G.A. Bataglioni, L.M. Ramos, A.L. Oliveira, H.C.B. Oliveira, M.N. Eberlin, J.L. Macedo, W.A. Silva, B.A.D. Neto. Task-specific ionic liquid incorporating anionic heteropolyacid-catalyzed Hantzsch and Mannich multicomponent reactions. Ionic liquid effect probed by ESI-MS(/MS). **Tetrahedron**, 70, 3306-3313, 2014.
- [175] D. Distler, W.S. Neto, F. Machado, **Emulsion Polymerization**, In: S. Hashmi (Ed.) Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, New York, 2017, pp. 1-14.
- [176] M. Bompard, J. Vergnaud, H. Strub, J.F. Carpentier. Indium(III) halides as exceptionally active, water-tolerant catalysts for cationic polymerization of styrenics. **Polymer Chemistry**, 2, 1638-1640, 2011.
- [177] K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto. Lanthanide triflates-mediated emulsion cationic polymerization of *p*-alkoxystyrenes in aqueous media. **Macromolecules**, 33, 4660-4666, 2000.
- [178] C. Maitre, F. Ganachaud, O. Ferreira, J.F. Lutz, Y. Paintoux, P. Hémerly. Anionic polymerization of phenyl glycidyl ether in miniemulsion. **Macromolecules**, 33, 7730-7736, 2000.
- [179] S.V. Kostjuk, F. Ganachaud. Cationic polymerization of vinyl monomers in aqueous media: from monofunctional oligomers to long-lived polymer chains. **Accounts of Chemical Research**, 43, 357-367, 2010.
- [180] I.V. Vasilenko, F. Ganachaud, S.V. Kostjuk. New insights into the cationic polymerization in emulsion catalyzed by water-dispersible Lewis acid surfactant complexes: a case study with *p*-methoxystyrene. **Macromolecules**, 49, 3264-3273, 2016.
- [181] V. Touchard, C. Graillat, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz. Use of a Lewis acid surfactant combined catalyst in cationic polymerization in miniemulsion: apparent and hidden initiators. **Macromolecules**, 37, 3136-3142, 2004.
- [182] S. Cauvin, F. Ganachaud, M. Moreau, P. Hémerly. High molar mass polymers by cationic polymerisation in emulsion and miniemulsion. **Chemical Communications**, 2713-2715, 2005.
- [183] I.V. Vasilenko, H.Y. Yeong, M. Delgado, S. Ouaddad, F. Peruch, B. Voit, F. Ganachaud, S.V. Kostjuk. A catalyst platform for unique cationic (co)polymerization in aqueous emulsion. **Angewandte Chemie International Edition**, 54, 12728-12732, 2015.
- [184] F. Machado, E.L. Lima, J.C. Pinto. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, 17, 166-179, 2007.
- [185] M.N. Islam, Y. Haldorai, V.H. Nguyen, J.-J. Shim. Synthesis of poly(vinyl pivalate) by atom transfer radical polymerization in supercritical carbon dioxide. **European Polymer Journal**, 61, 93-104, 2014.

- [186] S.V. Kostjuk, A.Y. Dubovik, I.V. Vasilenkol, V.P. Mardykin, L.V. Gaponik, F.N. Kaputsky, L.M. Antipin. Novel initiating system based on AlCl<sub>3</sub> etherate for quasiling cationic polymerization of styrene. **Polymer Bulletin**, 52, 227-234, 2004.
- [187] S. Banerjee, T.K. Paira, T.K. Mandal. Control of molecular weight and tacticity in stereospecific living cationic polymerization of  $\alpha$ -methylstyrene at 0 °C using FeCl<sub>3</sub>-based initiators: effect of tacticity on thermal properties. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 214, 1332-1344, 2013.
- [188] T.K. Paira, S. Banerjee, M. Raula, A. Kotal, S. Si, T.K. Mandal. Peptide-polymer bioconjugates via atom transfer radical polymerization and their solution aggregation into hybrid micro/nanospheres for dye uptake. **Macromolecules**, 43, 4050-4061, 2010.
- [189] K. Yamada, M. Minoda, T. Miyamoto. Controlled synthesis of amphiphilic block copolymers with pendant *N*-acetyl-D-glucosamine residues by living cationic polymerization and their interaction with WGA lectin. **Macromolecules**, 32, 3553-3558, 1999.
- [190] S. Banerjee, T.K. Paira, A. Kotal, T.K. Mandal. Room temperature living cationic polymerization of styrene with HX-styrenic monomer adduct/FeCl<sub>3</sub> systems in the presence of tetrabutylammonium halide and tetraalkylphosphonium bromide salts. **Polymer**, 51, 1258-1269, 2010.
- [191] A.M.M.S. Medeiros, F. Machado, J.C. Rubim, T.F.L. McKenna. Bio-based copolymers obtained through miniemulsion copolymerization of methyl esters of acrylated fatty acids and styrene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 55, 1422-1432, 2017.
- [192] J. Rieger. The glass transition temperature of polystyrene. **Journal of thermal analysis**, 46, 965-972, 1996.
- [193] M. Szkudlarek, U. Beginn, H. Keul, M. Möller. Synthesis of terpolymers with homogeneous composition by free radical copolymerization of maleic anhydride, perfluorooctyl and butyl or dodecyl methacrylates: application of the continuous flow monomer addition technique. **Polymers**, 9, 610, 2017.
- [194] S. Metanawin, P. Panutumron, A. Thongsale, T. Metanawin. The functionalization of hybrid titanium dioxide by miniemulsion polymerization technique. **Materials Today: Proceedings**, 5, 9651-9657, 2018.
- [195] D. Christie, C. Zhang, J. Fu, B. Koel, R.D. Priestley. Glass transition temperature of colloidal polystyrene dispersed in various liquids. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 54, 1776-1783, 2016.
- [196] Y. Shen, C. Du, J. Zhou, F. Ma. The facile modification of polyacrylate emulsion via hexadecane to enhance controlled-release profiles of coated urea. **Scientific Reports**, 8, 12279, 2018.
- [197] S.G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski. Synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes. **Macromolecules**, 29, 1079-1081, 1996.
- [198] W. Huang, W. Gu, H. Yang, X. Xue, B. Jiang, D. Zhang, J. Fang, J. Chen, Y. Yang, J. Guo. Preparation and properties of branched polystyrene through radical suspension polymerization. **Polymers**, 9, 14, 2017.
- [199] B.-t. Li, W.-h. Liu, Y.-x. Wu. Synthesis of long-chain branched isotactic-rich polystyrene via cationic polymerization. **Polymer**, 53, 3194-3202, 2012.
- [200] V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Sablina, O.A. Stotskaya, F. Peruch, S.V. Kostjuk. New insight into the polymerization mechanism of 1,3-dienes cationic polymerization. IV. Mechanism of unsaturation loss in the polymerization of isoprene. **Polymer Chemistry**, 8, 926-935, 2017.

- [201] F. Artusio, M. Bazzano, R. Pisano, P.E. Coulon, G. Rizza, T. Schiller, M. Sangermano. Polymeric nanocapsules via interfacial cationic photopolymerization in miniemulsion. **Polymer**, 139, 155-162, 2018.
- [202] W. Li, J. Fang, M. Lv, C. Chen, X. Chi, Y. Yang, Y. Zhang. Novel anion exchange membranes based on polymerizable imidazolium salt for alkaline fuel cell applications. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 11340-11346, 2011.
- [203] J. Guo, K.Y. Choi, F.J. Schork. Miniemulsion copolymerization of ethylene and vinyl acetate. **Macromolecular Reaction Engineering**, 3, 412-418, 2009.
- [204] Y. Luo, J. Guo, C. Wang, D. Chu. Quaternized poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-vinylbenzyl chloride) membrane for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, 195, 3765-3771, 2010.
- [205] R.T. Araújo, G.R. Ferreira, T. Segura, F.G. Souza, F. Machado. An experimental study on the synthesis of poly(vinyl pivalate)-based magnetic nanocomposites through suspension polymerization process. **European Polymer Journal**, 68, 441-459, 2015.
- [206] A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Lasch. Minimising contributions from scattering in infrared spectra by means of an integrating sphere. **Analyst**, 138, 4191-4201, 2013.
- [207] M.N. Islam, Y. Haldorai, V.H. Nguyen, J.-J. Shim. Synthesis of poly(vinyl pivalate) by atom transfer radical polymerization in supercritical carbon dioxide. **European Polymer Journal**, 61, 93-104, 2014.
- [208] W. Liu, L. Liu, J. Liao, L. Wang, N. Li. Self-crosslinking of comb-shaped polystyrene anion exchange membranes for alkaline fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, 536, 133-140, 2017.
- [209] F. Hosseinzadeh, M. Mahkam, M. Galehassadi. Synthesis and characterization of ionic liquid functionalized polymers for drug delivery of an anti-inflammatory drug. **Designed Monomers and Polymers**, 15, 379-388, 2012.
- [210] Y. Li, G. Li, X. Wang, Z. Zhu, H. Ma, T. Zhang, J. Jin. Poly(ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO<sub>2</sub>. **Chemical Communications**, 48, 8222-8224, 2012.
- [211] S. Hesse-Ertelt, T. Heinze, B. Kosan, K. Schwikal, F. Meister. Solvent effects on the NMR chemical shifts of imidazolium-based ionic liquids and cellulose therein. **Macromolecular Symposia**, 294, 75-89, 2010.
- [212] M. Szkudlarek, U. Beginn, H. Keul, M. Möller. Synthesis of terpolymers with homogeneous composition by free radical copolymerization of maleic anhydride, perfluorooctyl and butyl or dodecyl methacrylates: application of the continuous flow monomer addition technique. **Polymers**, 9, 2017.

## 7 APÊNDICE 1

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  em ppm):** 0.95 (3H, t,  $\text{H}_9$ ), 1.38 (2H, m,  $\text{H}_8$ ), 1.90 (2H, m,  $\text{H}_7$ ), 4.12 (3H, s,  $\text{H}_{10}$ ), 4.34 (2H, t,  $\text{H}_6$ ), 7.58 (1H, t,  $\text{H}_4$ ), 7.73 (1H, m,  $\text{H}_5$ ) e 10.32 (1H, s,  $\text{H}_2$ ).



**Figura A1:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do BMI-Cl ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  em ppm): 3.93 (3H, s,  $\text{H}_8$ ), 5.08 (2H, s,  $\text{H}_6$ ), 7.48 (2H, m,  $\text{H}_4$  e  $\text{H}_5$ ) e 8.78 (1H, s,  $\text{H}_2$ ).

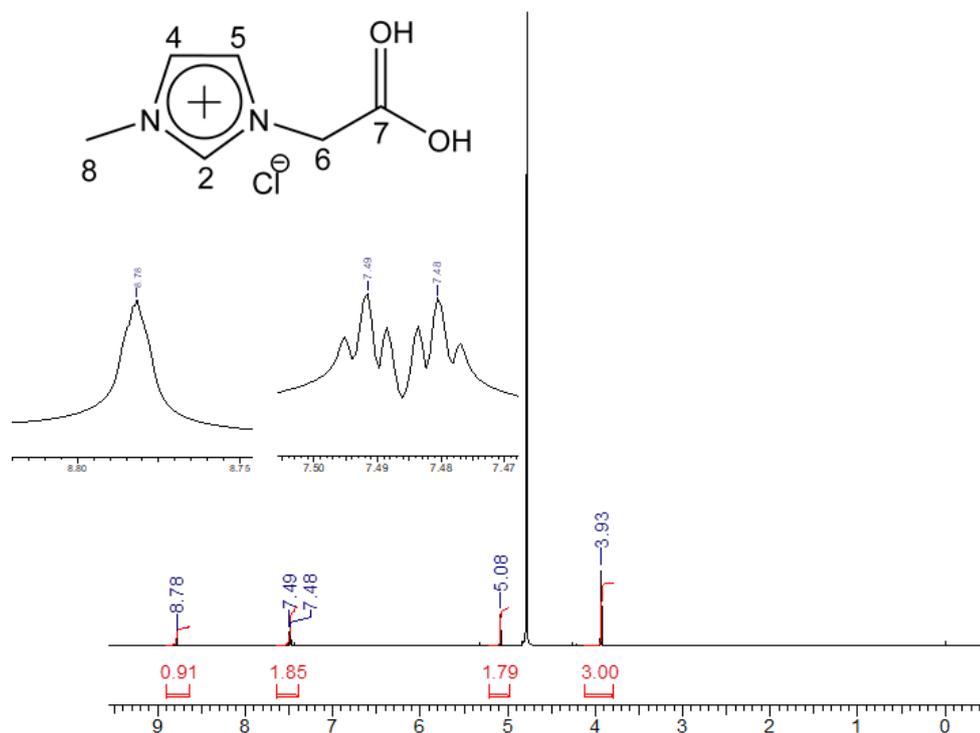


Figura A2: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do MAI·Cl ( $\text{D}_2\text{O}$ , 600 MHz).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  em ppm): 38.84 ( $\text{C}_8$ ), 53.10 ( $\text{C}_6$ ), 126.43 ( $\text{C}_4$  e  $\text{C}_5$ ), 140.25 ( $\text{C}_2$ ) e 173.26 ( $\text{C}_7$ ).

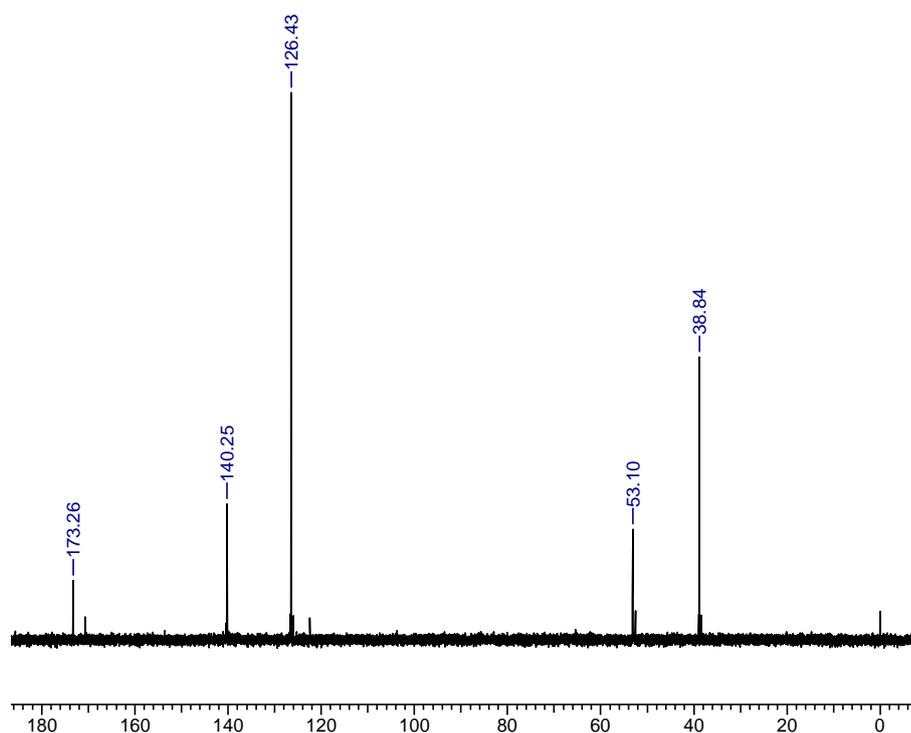


Figura A3: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do MAI·Cl ( $\text{D}_2\text{O}$ , 150 MHz).

RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  em ppm): 3.91 (6H, s,  $\text{H}_7$ ), 4.77 (4H, s,  $\text{H}_6$ ), 7.45 (2H, d,  $\text{H}_4$ ) e 7.53 (2H, d,  $\text{H}_5$ ).

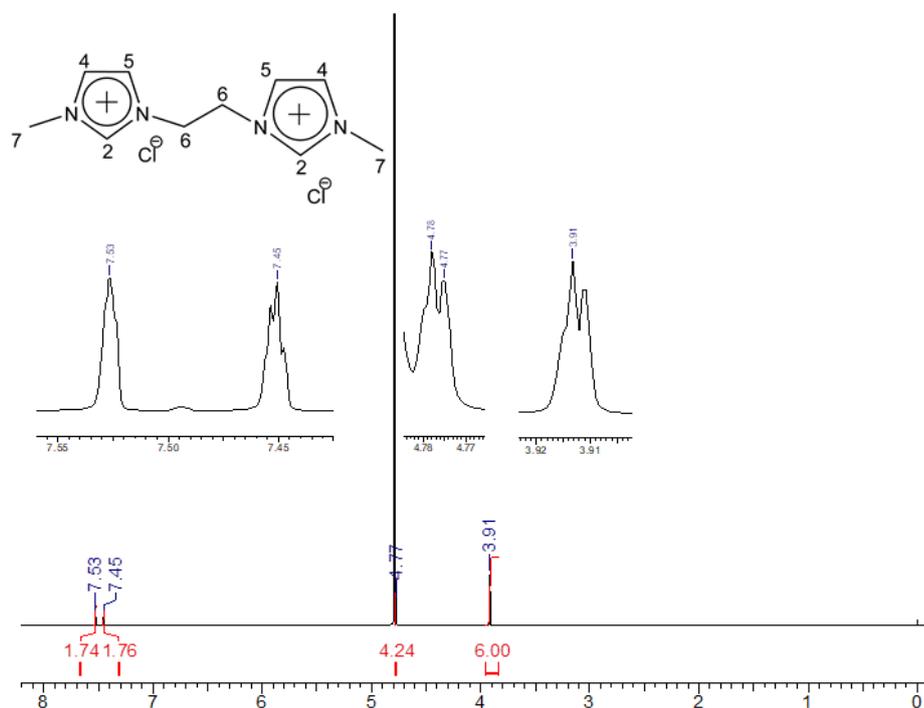


Figura A4: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Cl}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 600 MHz).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  em ppm): 38.83 ( $\text{C}_7$ ), 51.59 ( $\text{C}_6$ ), 124.97 ( $\text{C}_4$ ), 127.41 ( $\text{C}_5$ ) e 139.46 ( $\text{C}_2$ ).

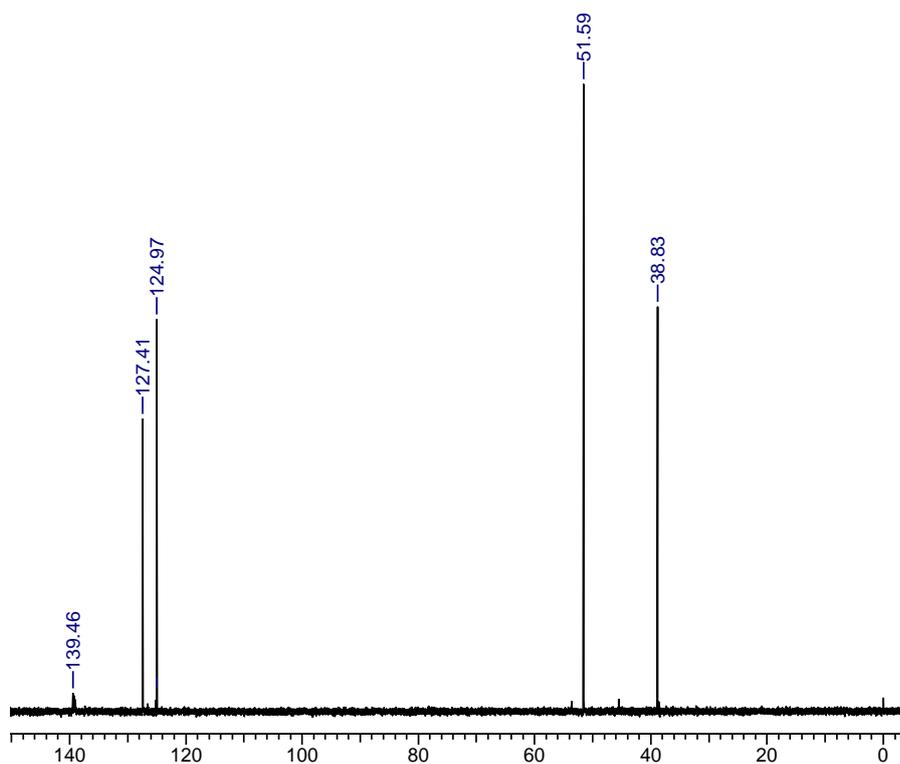
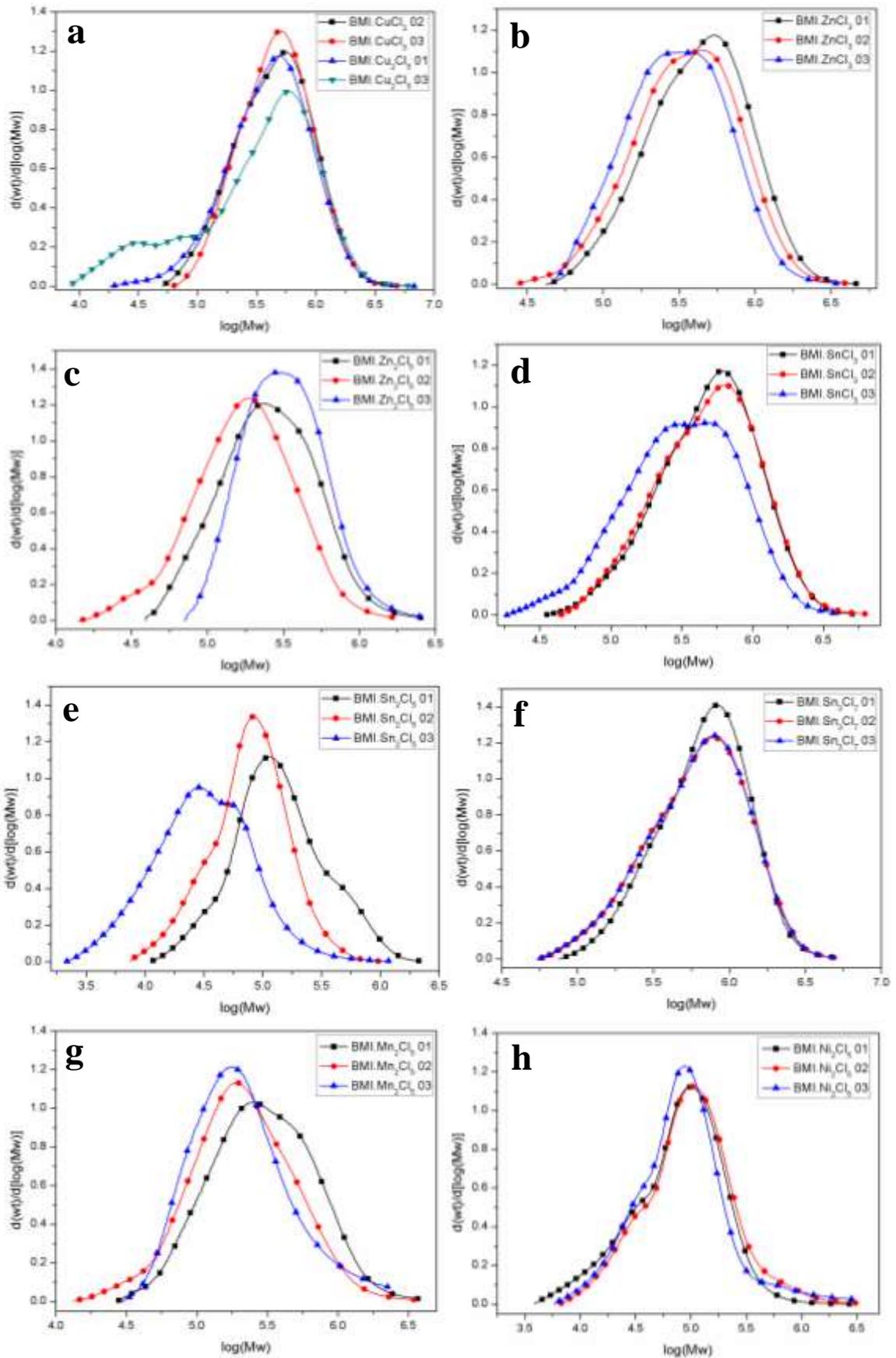
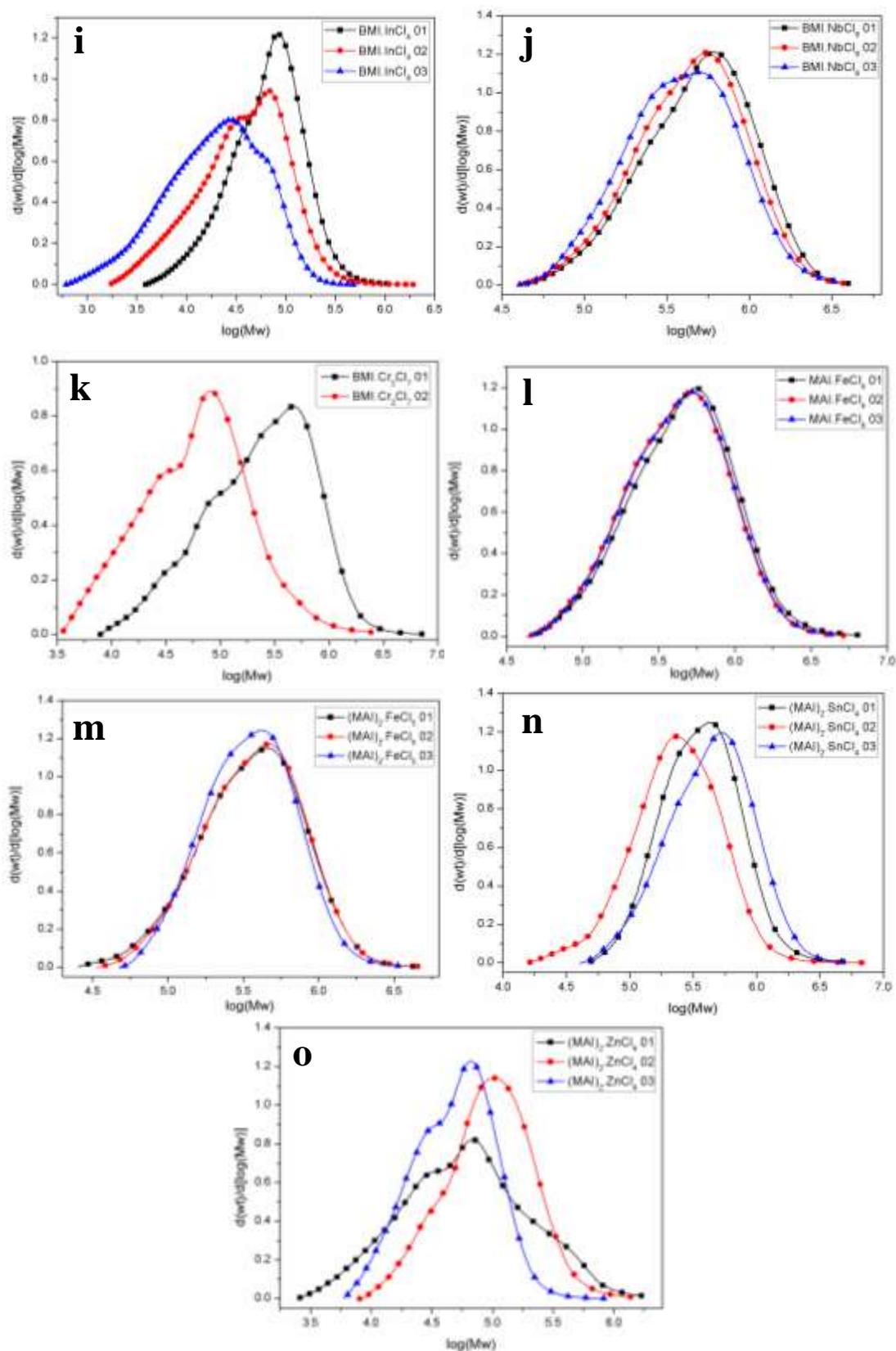


Figura A5: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Cl}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 150 MHz).

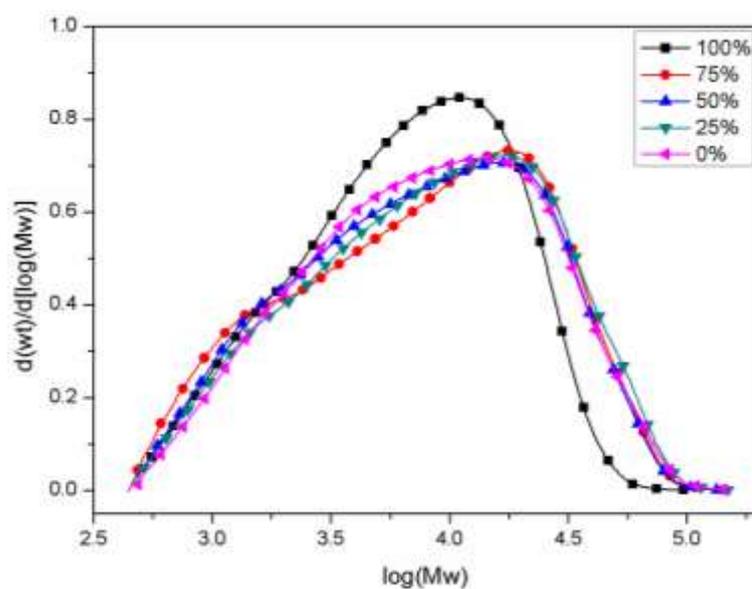




**Figura A6:** Curvas de distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados usando os catalisadores: (a) BMI.CuCl<sub>3</sub> e BMI.Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, (b) BMI.ZnCl<sub>3</sub>, (c) BMI.Zn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, (d) BMI.SnCl<sub>3</sub>, (e) BMI.Sn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, (f) BMI.Sn<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>, (g) BMI.Mn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, (h) BMI.Ni<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, (i) BMI.InCl<sub>4</sub>, (j) BMI.NbCl<sub>6</sub>, (k) BMI.Cr<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, (l) MAI.FeCl<sub>4</sub>, (m) (MAI)<sub>2</sub>.FeCl<sub>5</sub>, (n) (MAI)<sub>2</sub>.SnCl<sub>4</sub> e (o) (MAI)<sub>2</sub>.ZnCl<sub>4</sub>.

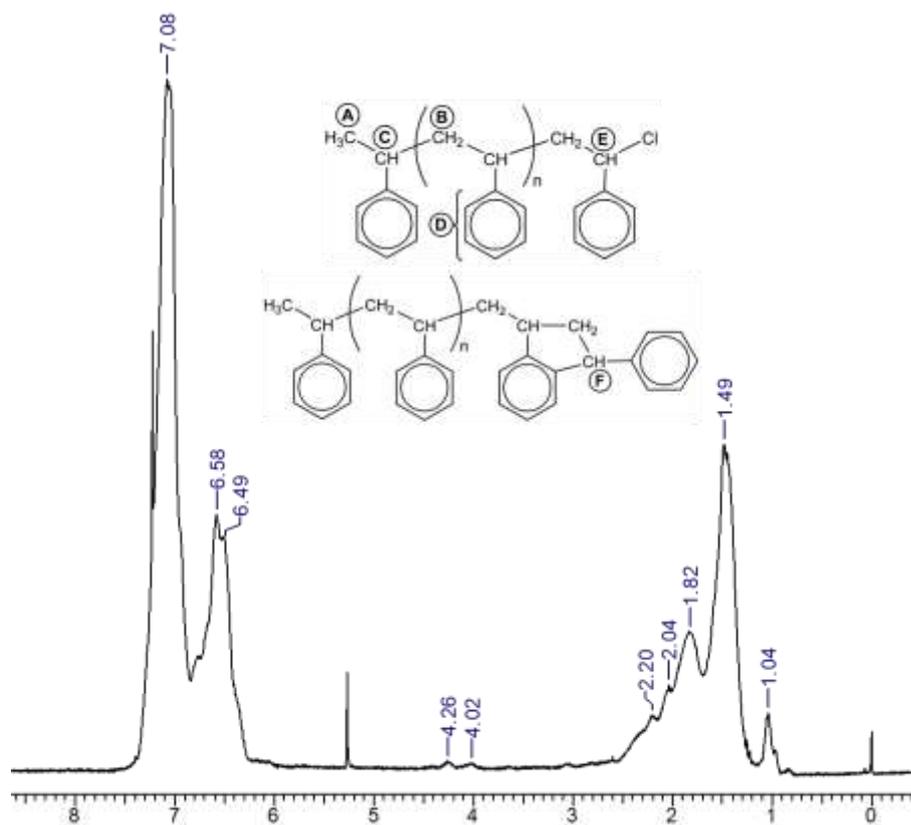
**Tabela A1:** Efeito da razão molar catalisador/monômero, tempo e temperatura de síntese sob a conversão da polimerização do estireno na presença de BMI·Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> e MAI·FeCl<sub>4</sub>.

Catalisadores	Entrada	Razão molar	Temp. (°C)	Tempo (h)	X <sub>p</sub> (%)
BMI·Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	1	1:1000	70	6	0,7 ± 0,1
	2	1:100	70	6	0,8
	3	1:100	70	48	0,7
	4	1:100	70	144	0,7
	5	1:100	85	6	0,5
	6	1:50	70	6	1,2
	7	1:20	70	6	0,9
MAI·FeCl <sub>4</sub>	8	1:1000	70	6	0,8 ± 0,1
	9	1:100	70	6	3,0
	10	1:100	70	48	4,3
	11	1:100	70	144	4,3
	12	1:100	85	6	5,9
	13	1:50	70	6	8,8
	14	1:20	70	6	35,4

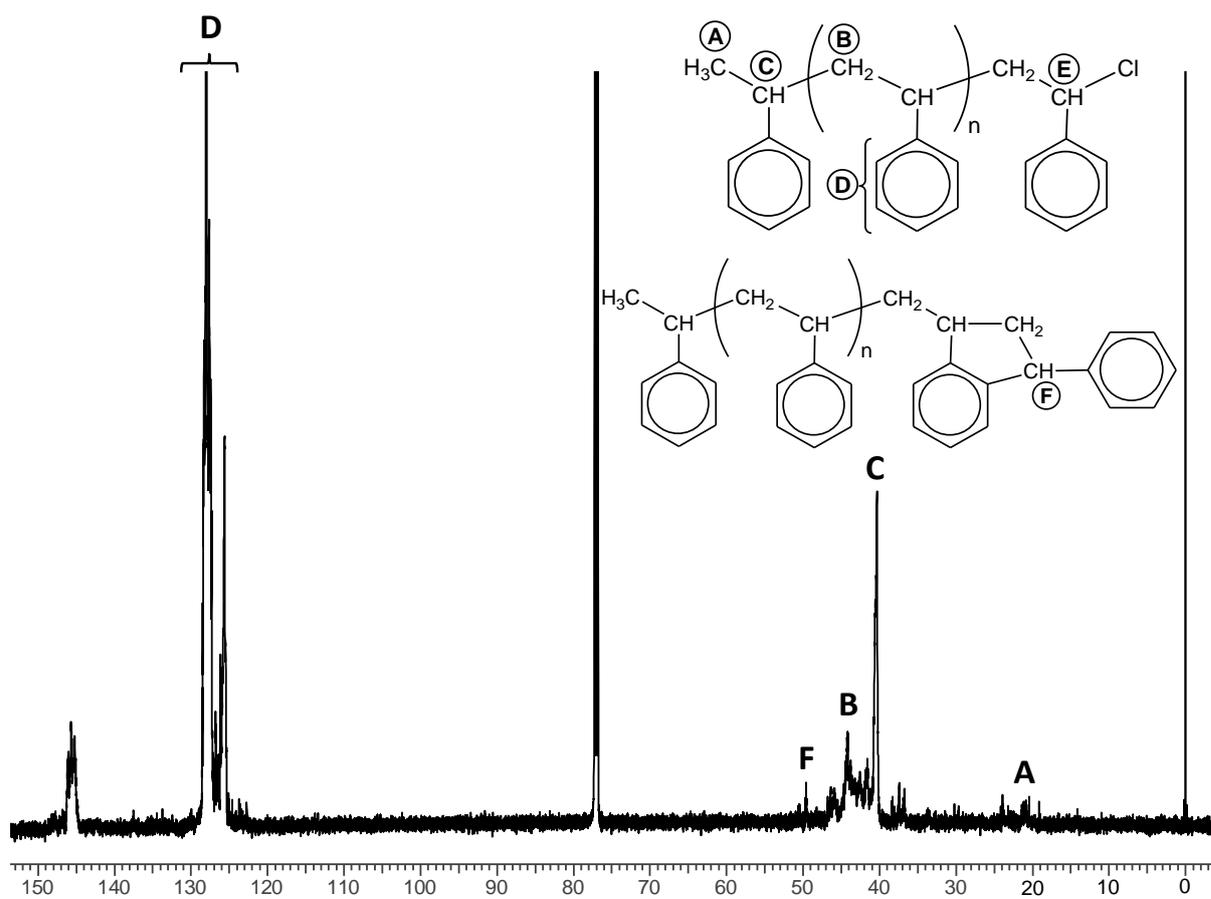


**Figura A7:** Curvas de distribuição de massa molar dos poliestirenos sintetizados usando diferentes proporções molares BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>/BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> a 70 °C e com razão molar de 1:1000.

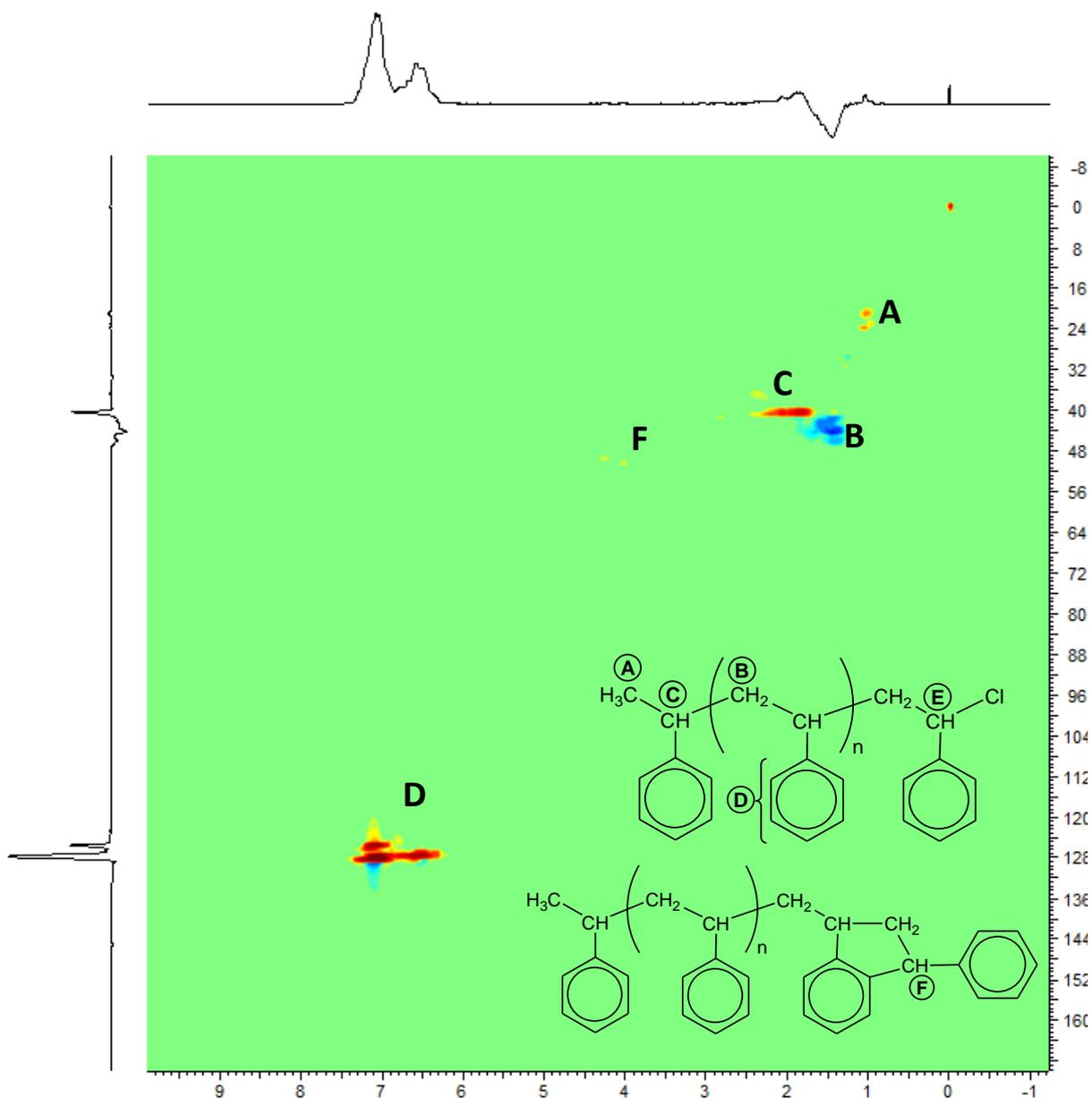
RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  em ppm): 1.04 (3H,  $\text{H}_\text{A}$ ), 1.49-1.84 (2H,  $\text{H}_\text{B}$ ), 2.04-2.20 (1H,  $\text{H}_\text{C}$ ), 4.02 (1H,  $\text{H}_\text{F}$ ), 4.26 (1H,  $\text{H}_\text{E}$ ) e 6.49-7.08 (5H,  $\text{H}_\text{D}$ ).



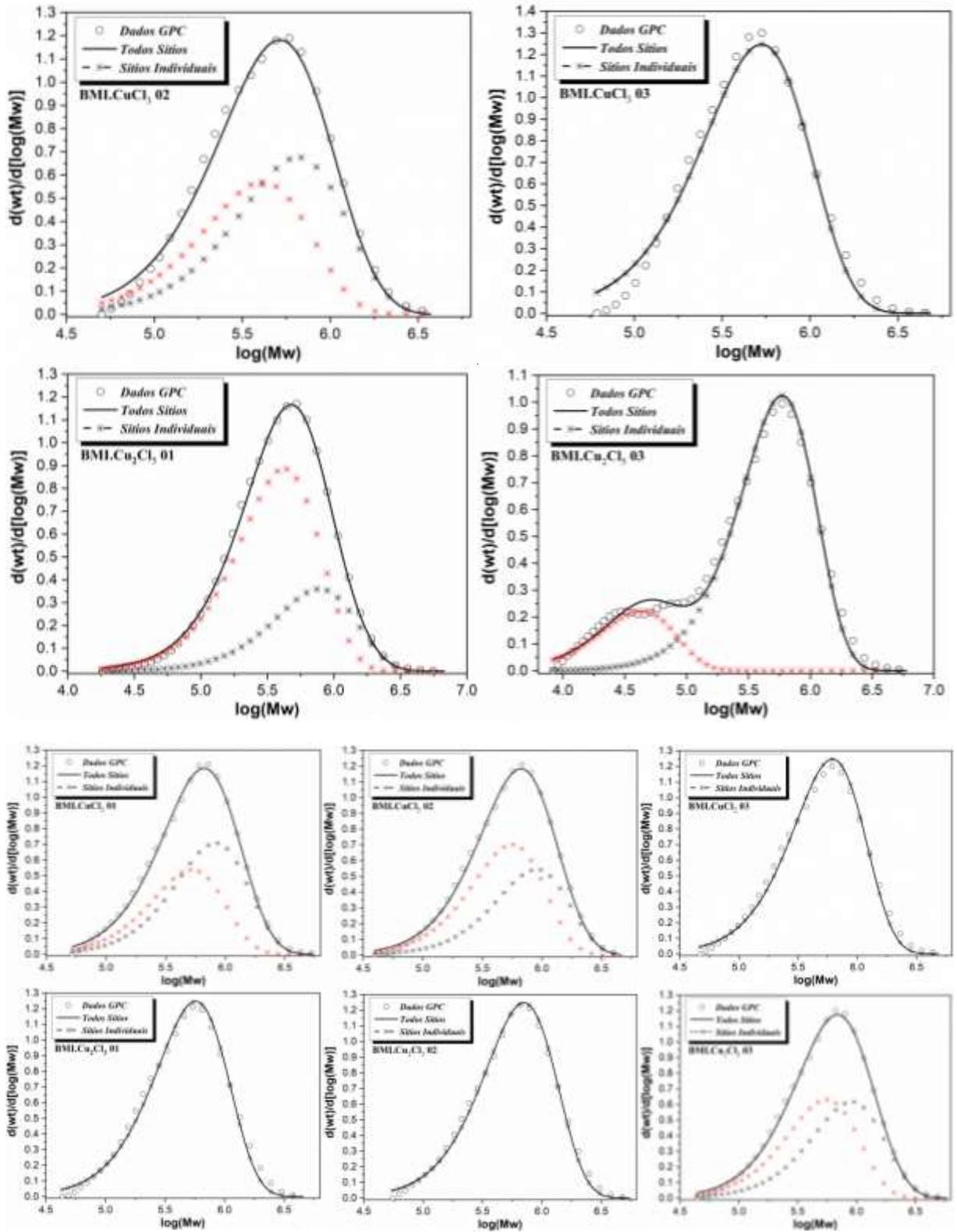
**Figura A8:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra de polistireno obtida usando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  como catalisador ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

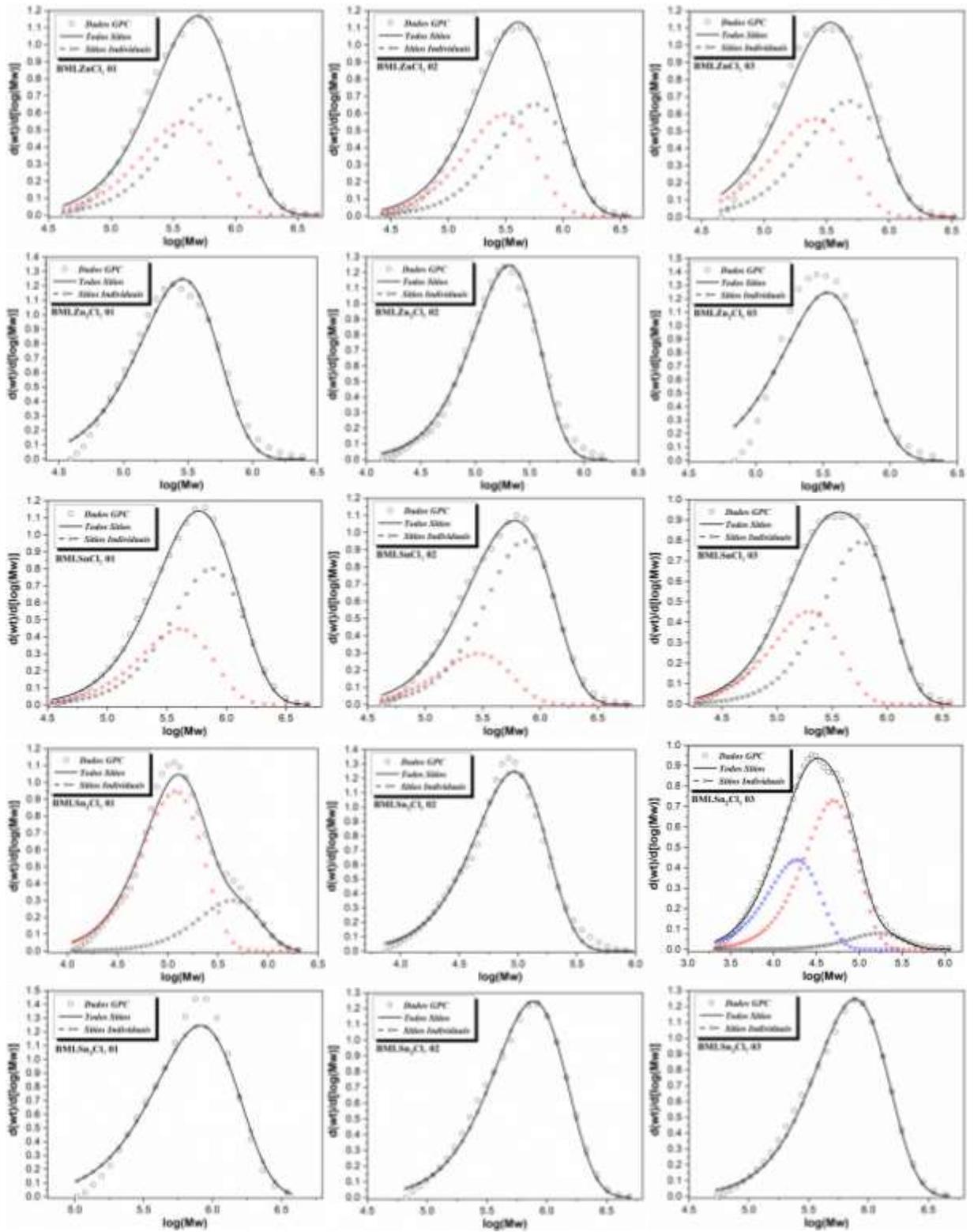


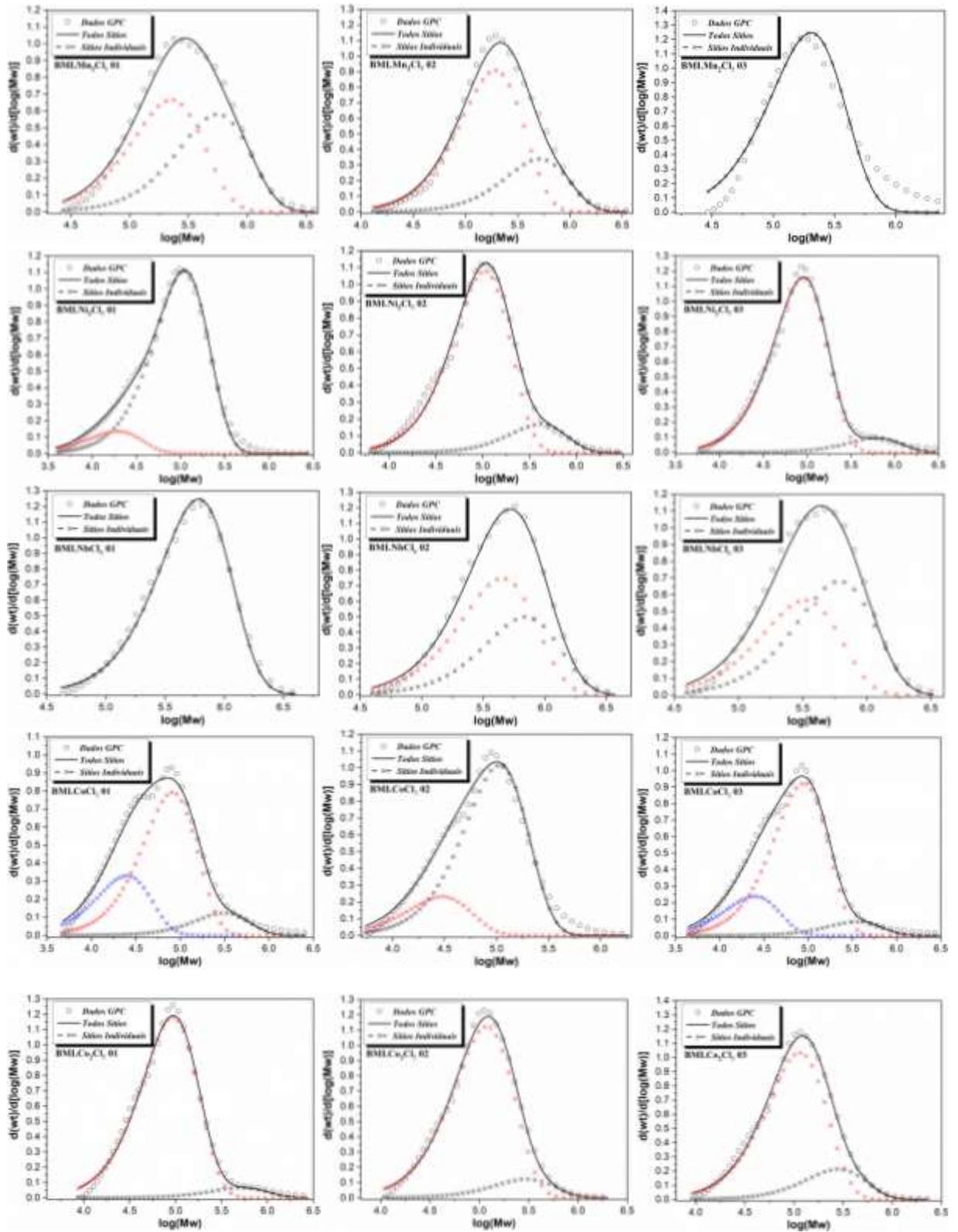
**Figura A9:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra de polistireno obtida usando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  como catalisador ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz).

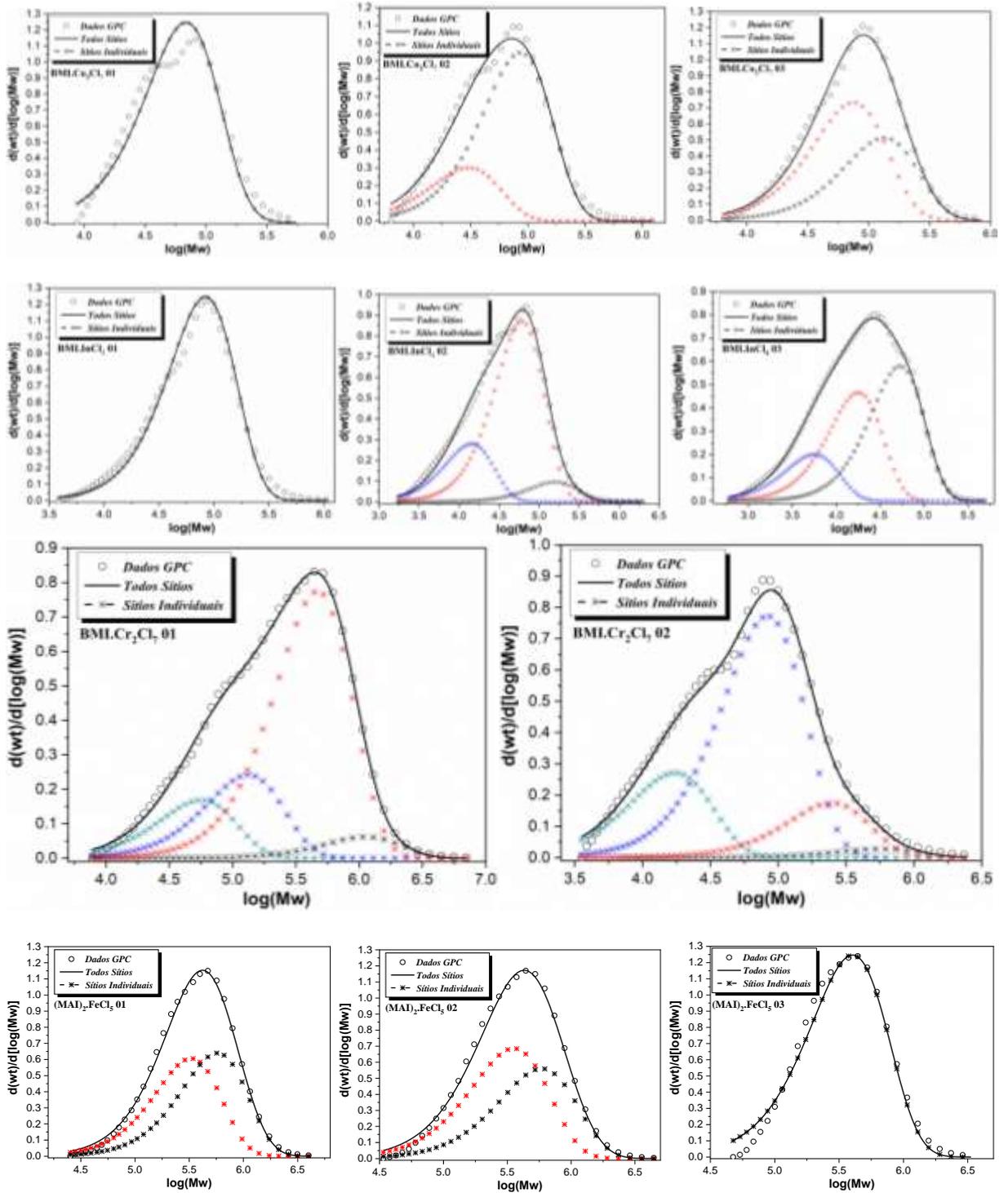


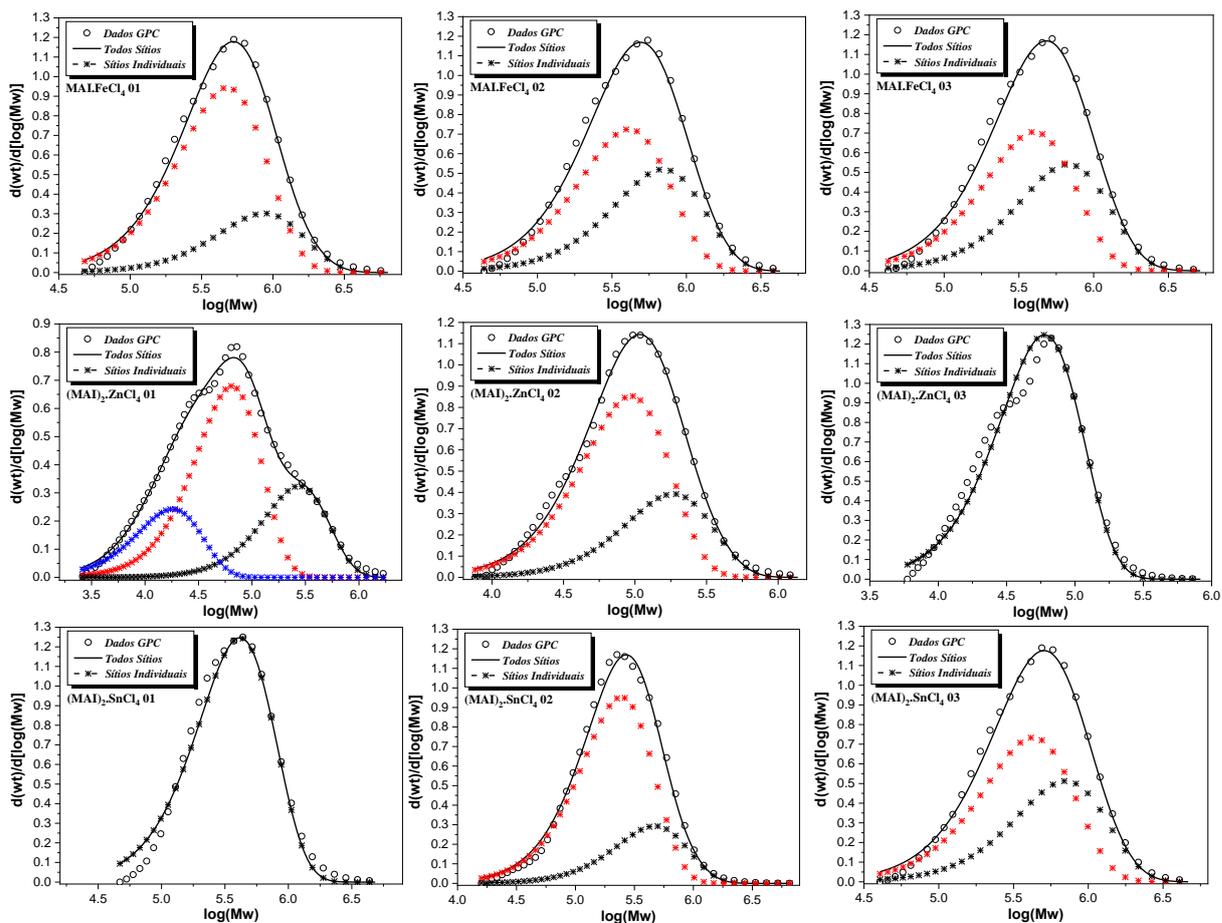
**Figura A10:** Espectro de RMN 2D-HSQC da amostra de polistireno obtida usando  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  como catalisador ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).











**Figura A11:** Desconvoluções da distribuição de massa molar de poliestireno obtidas com os diferentes catalisadores de LIs empregando uma distribuição de Schulz-Flory.

**Tabela A2:** Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido com diferentes catalisadores de LIs.

Catalisadores	Entrada	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )		Erro de predição (%)	Sítios	$\alpha$	q	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )
		GPC	Schulz- Flory					
BMI·CuCl <sub>3</sub>	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	569768	544967	4,35	I	0,543	0,9997	656148
					II	0,457	0,9995	412863
3	578287	529849	8,38	I	1,000	0,9996	529849	
BMI·Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	1	539002	526549	2,31	I	0,289	0,9997	781401
					II	0,711	0,9995	422960
	2	—	—	—	—	—	—	—
BMI·CuCl <sub>2</sub>	3	530149	492612	7,08	I	0,179	0,9952	43516
					II	0,821	0,9996	590527
	1	716956	697762	2,68	I	0,432	0,9996	525523
BMI·CuCl <sub>2</sub>	2	721315	706726	2,02	I	0,563	0,9996	560334
					II	0,437	0,9998	895326
	3	654861	616851	5,80	I	1,000	0,9997	616851
BMI·Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	1	613129	571411	6,80	I	1,000	0,9996	571411
	2	745117	706437	5,19	I	1,000	0,9997	706437
	3	750712	731477	2,56	I	0,505	0,9996	555729
II					0,495	0,9998	910776	
BMI·ZnCl <sub>3</sub>	1	551990	528293	4,29	I	0,562	0,9997	640126
					II	0,438	0,9995	384798
	2	468157	448039	4,30	I	0,525	0,9996	574027
II					0,475	0,9993	308789	
3	400107	373276	6,71	I	0,541	0,9996	474445	
				II	0,459	0,9992	254033	
BMI·Zn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	1	326609	287567	11,95	I	1,000	0,9993	287567
	2	228503	205097	10,24	I	1,000	0,9990	205097
	3	388561	342440	11,87	I	1,000	0,9994	342440

**Continuação Tabela A2:** Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido com diferentes catalisadores de LIs.

Catalisadores	Entrada	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )		Erro de predição (%)	Sítios	$\alpha$	q	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )
		GPC	Schulz- Flory					
BMI·SnCl <sub>3</sub>	1	650570	630625	3,07	I	0,358	0,9995	408958
					II	0,642	0,9997	754234
	2	660377	623306	5,61	I	0,7628	0,9997	726417
					II	0,2372	0,9993	291714
	3	458655	441186	3,81	I	0,637	0,9996	580918
					II	0,363	0,9989	195981
BMI·Sn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	1	205699	196229	4,60	I	0,241	0,9995	438662
					II	0,759	0,9983	119251
	2	101290	92759	8,42	I	1,000	0,9978	92759
					II	0,352	0,989	18870
	3	50736	47044	7,28	II	0,585	0,9959	50431
					III	0,064	0,9988	170316
BMI·Sn <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	1	833046	818654	1,73	I	1,000	0,9997	818654
	2	794548	772252	2,81	I	1,000	0,9997	772252
	3	787991	771675	2,07	I	1,000	0,9997	771675
BMI·Mn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	1	410965	381642	7,14	I	0,466	0,9996	559272
					II	0,534	0,9991	226631
	2	299391	279908	6,51	I	0,272	0,9996	512963
					II	0,728	0,9989	192832
	3	293827	203161	30,86	I	1,000	0,9990	203161
	BMI·Ni <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	1	113162	100664	11,04	I	0,892	0,9981
II						0,108	0,9892	19330
2		151866	146754	3,37	I	0,135	0,9995	414358
					II	0,865	0,998	104989
3		142502	130817	8,20	I	0,076	0,9997	47408
					II	0,924	0,9977	83410

**Continuação Tabela A2:** Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido com diferentes catalisadores de LIs.

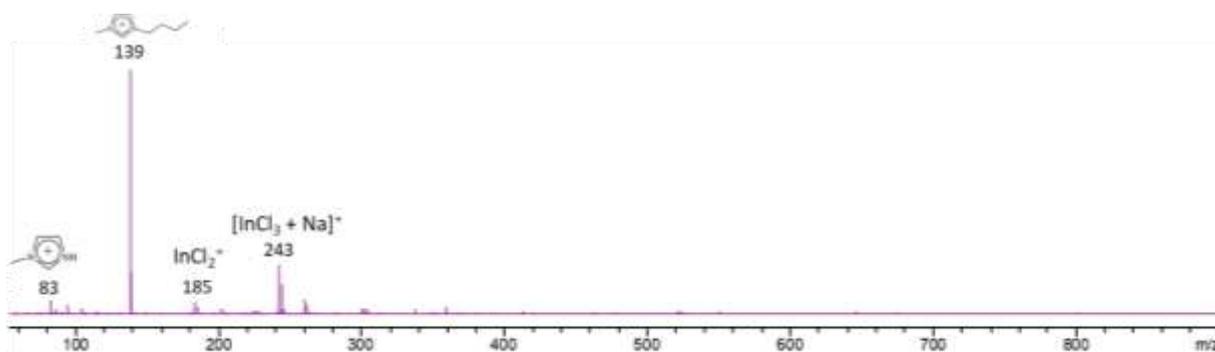
Catalisadores	Entrada	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )		Erro de predição (%)	Sítios	$\alpha$	q	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )
		GPC	Schulz- Flory					
BMI·NbCl <sub>6</sub>	1	636142	608343	4,37	I	1,000	0,9997	608343
	2	569464	550115	3,40	I	0,400	0,9997	699608
					II	0,600	0,9995	450453
	3	509981	484467	5,00	I	0,545	0,9997	614191
					II	0,455	0,9994	329083
	BMI·CoCl <sub>3</sub>	1	109327	90007	17,67	I	0,265	0,9917
II						0,635	0,9975	82095
III						0,099	0,9993	315455
2		112951	92526	18,08	I	0,814	0,998	106751
					II	0,186	0,9931	30269
3		114504	94989	17,04	I	0,192	0,9917	25029
	II				0,741	0,9977	88894	
				III	0,068	0,9994	357536	
BMI·Co <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	1	132029	116180	12,00	I	0,053	0,9996	521694
					II	0,947	0,9978	93485
	2	143345	136686	4,65	I	0,098	0,9993	301120
					II	0,902	0,9982	118821
	3	148809	143333	3,68	I	0,171	0,9993	282556
					II	0,829	0,9982	114615
BMI·Co <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	1	76740	68689	10,49	I	1,000	0,997	68689
	2	81822	72984	10,80	I	0,759	0,9976	86491
					II	0,241	0,9932	30446
	3	102711	99528	3,10	I	0,412	0,9984	134235
					II	0,588	0,9972	75210

**Continuação Tabela A2:** Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido com diferentes catalisadores de LIs.

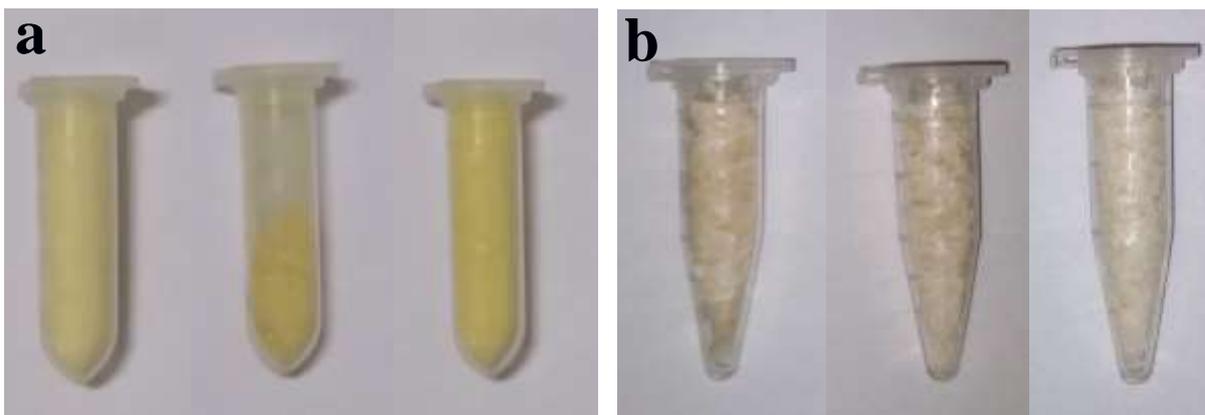
Catalisadores	Entrada	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )		Erro de predição (%)	Sítios	$\alpha$	q	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	
		GPC	Schulz- Flory						
BMI·InCl <sub>4</sub>	1	89637	83743	6,58	I	1,000	0,997513	83743	
		59905	58314	2,66	I	0,698	0,9966	61204	
					II	0,224	0,9856	14449	
	2				III	0,077	0,9987	160484	
		32926	32421	1,53	I	0,374	0,9884	17952	
					II	0,465	0,9961	53293	
	3				III	0,161	0,9638	5751	
		1	390237	380248	2,56	I	0,135	0,9963	56497
						II	0,194	0,9984	132921
III	0,049					0,9998	1130792		
IV	0,622					0,9996	468530		
2	113283	103451	8,68	I	0,620	0,9975	83601		
				II	0,022	0,9996	588500		
				III	0,218	0,9881	17441		
				IV	0,140	0,9992	249069		
(MAI) <sub>2</sub> ·FeCl <sub>5</sub>	1	472776	454962	3,77	I	0,487	0,9994	328701	
					II	0,513	0,9996	574823	
	2	483070	459655	4,85	I	0,550	0,9994	354924	
					II	0,450	0,9996	587659	
	3	439386	402864	8,31	I	1,000	0,9995	402864	
	MAI·FeCl <sub>4</sub>	1	610382	574058	5,95	I	0,242	0,9998	872451
II						0,758	0,9996	478793	
2		559101	531220	4,99	I	0,582	0,9995	412049	
					II	0,418	0,9997	697147	
3		548561	519936	5,22	I	0,434	0,9997	675307	
					II	0,566	0,9995	400799	

**Continuação Tabela A2:** Parâmetros de desconvolução estimados das curvas de distribuição de massa molar empregando as distribuições Schulz-Flory para poliestireno produzido com diferentes catalisadores de LIs.

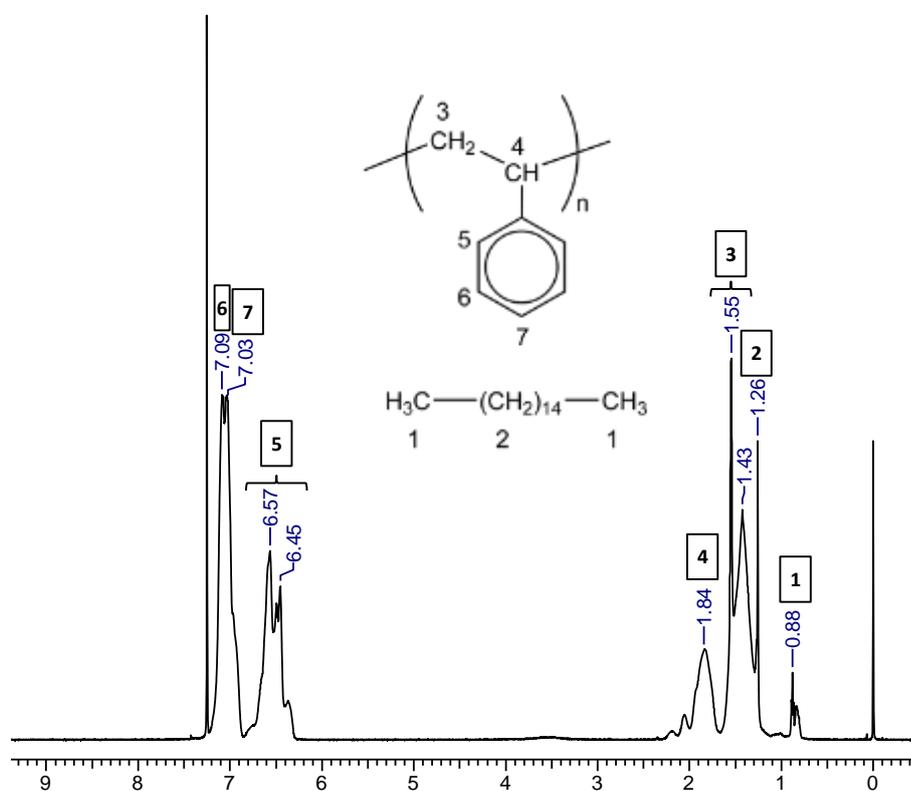
Catalisadores	Entrada	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )		Erro de predição (%)	Sítios	$\alpha$	q	$\bar{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )				
		GPC	Schulz- Flory									
(MAI) <sub>2</sub> ·ZnCl <sub>4</sub>	1	119135	110693	7,09	I	0,545	0,9968	64839				
					II	0,260	0,9992	276183				
					III	0,195	0,9886	18196				
	2	128747	122456	4,89	I	0,685	0,9978	93667				
					II	0,315	0,9989	185059				
					3	63430	60006	5,40	I	1,000	0,9965	60006
(MAI) <sub>2</sub> ·SnCl <sub>4</sub>	1	463769	414996	10,52	I	1,000	0,9995	414996				
					2	315066	298121	5,38	I	0,235	0,9996	472527
					II	0,765	0,9991	244545				
	3	566707	542042	4,35	I	0,589	0,9995	427516				
					II	0,411	0,9997	706168				



**Figura A12:** Espectro de alta resolução ESI(+)-MS da série completa da solução de polimerização de estireno catalisada por BMI·In<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>.



**Figura A13:** Fotografia dos polímeros sintetizados por miniemulsão usando os catalisadores  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{MAI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  (a) antes e (b) após purificação.

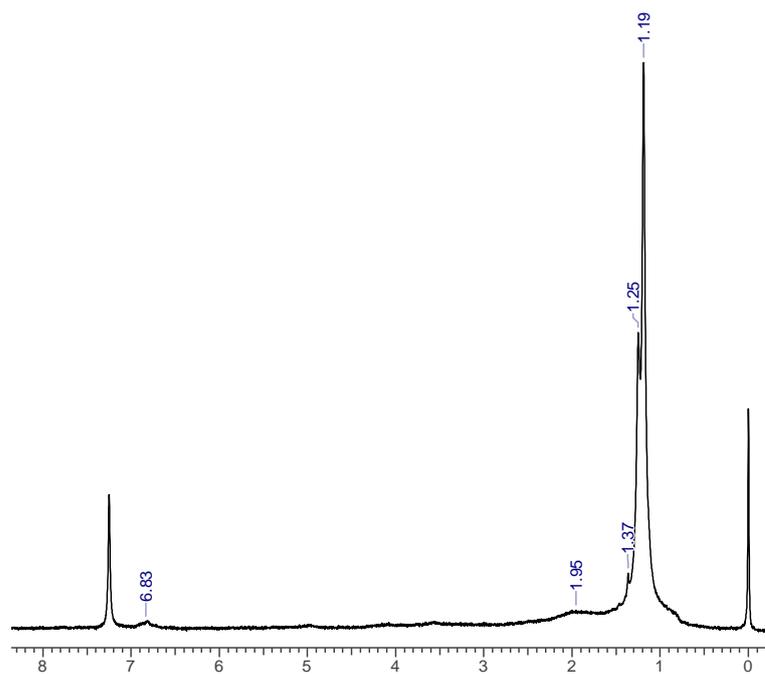


**Figura A14:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra de poliestireno não purificado obtido por miniemulsão usando o catalisador  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

**Tabela A3:** Conversão, diâmetro médio das gotas monoméricas (Dp inicial) e das partículas poliméricas (Dp final) e índice de polidispersão de todas as polimerizações em miniemulsão após 8 h de reação.

Catalisador	Entrada	T (°C)	Conversão (%)	Dp inicial (nm)	PdI inicial	Dp final (nm)	PdI final
<b>Branco</b>	<b>1</b>	85	36,2	137,7	0,105	180,8	0,003
			21,8	139,1	0,165	164,4	0,075
<b>BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	<b>2</b>	85	83,1	141,2	0,084	172,5	0,023
			83,0	127,3	0,081	173,0	0,043
			76,2	147,3	0,094	160,1	0,023
	<b>3</b>	70	18,9	157,7	0,055	133,7	0,132
			18,2	145,5	0,074	157,4	0,076
			32,7	183,7	0,095	167,7	0,088
<b>4</b>	55	6,8	130,2	0,081	138,7	0,032	
		9,0	152,2	0,116	158,5	0,102	
		5,2	140,8	0,129	144,7	0,096	
<b>MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	<b>5</b>	85	74,8	188,1	0,031	196,9	0,002
			79,7	185,7	0,026	178,0	0,011
			77,3	151,7	0,061	188,8	0,014
	<b>6</b>	70	22,9	148,9	0,095	148,9	0,111
			28,6	169,7	0,063	113,1	0,084
			13,9	152,8	0,137	145,6	0,088
<b>7</b>	55	6,2	167,4	0,045	160,9	0,128	
		8,7	165,3	0,056	156,5	0,078	
		8,4	171,2	0,088	162,7	0,064	
<b>bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	<b>8</b>	85	90,8	136,5	0,145	136,7	0,037
			19,7	142,4	0,098	155,1	0,116
			26,4	178,5	0,140	167,5	0,096
	<b>9</b>	70	17,2	156,3	0,067	153,6	0,073
			15,4	174,4	0,065	160,1	0,068
			16,2	170,2	0,071	157,3	0,144
<b>BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	<b>11<sup>a</sup></b>	85	13,1	168,9	0,091	159,0	0,100
			63,9	138,5	0,099	190,3	0,021
			71,6	137,5	0,037	182,2	0,057
<b>Branco</b>	<b>13<sup>b</sup></b>	50	33,2	144,5	0,093	162,7	0,017
			20,7	150,9	0,120	163,9	0,012
<b>Branco</b>	<b>14<sup>b</sup></b>	60	15,1	143,9	0,121	169,0	0,034

<sup>a</sup> Sínteses usando estireno não purificado. <sup>b</sup> 24 h de reação.

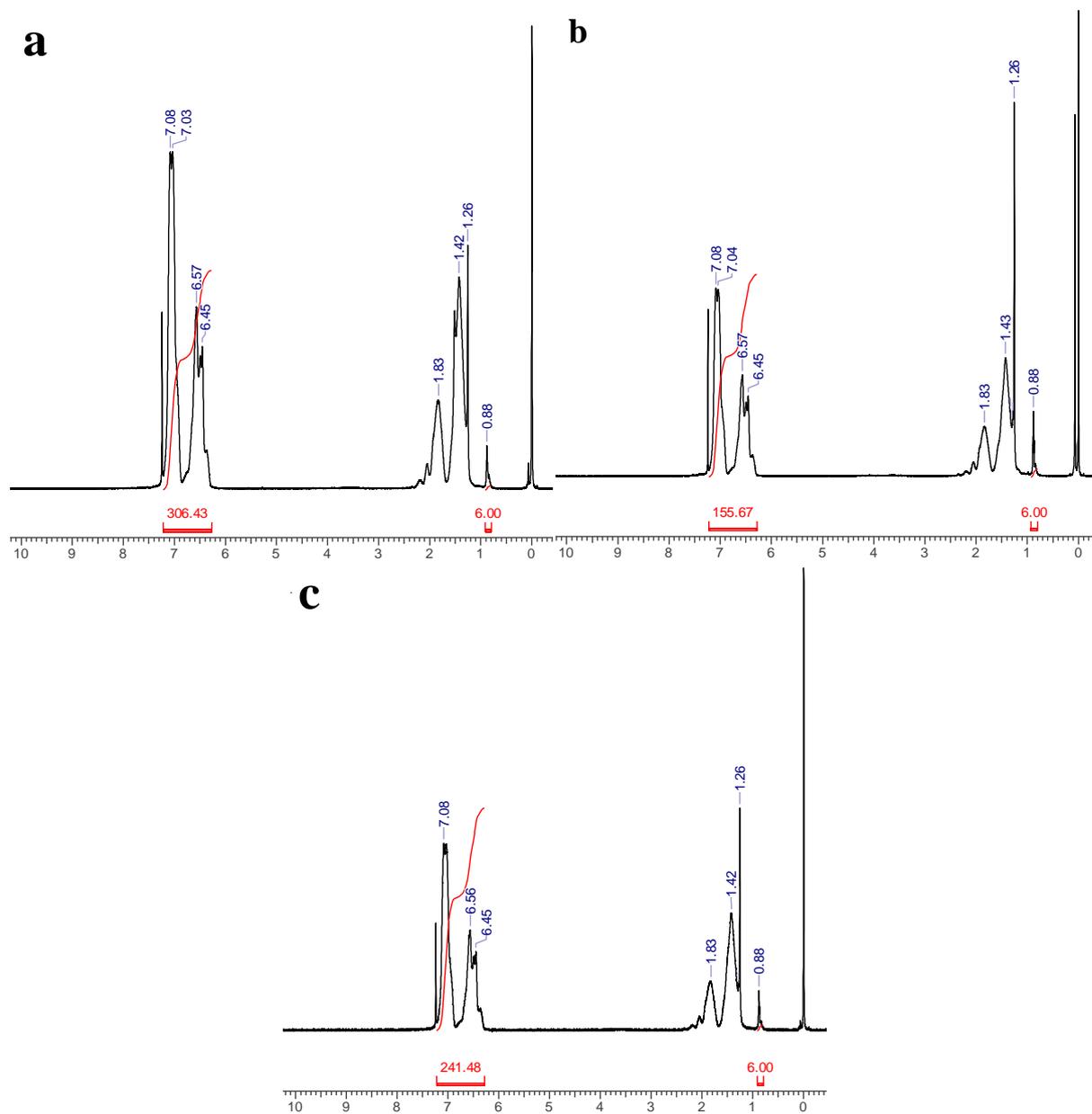


**Figura A15:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do teste de polimerização do pivalato de vinila na presença de  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

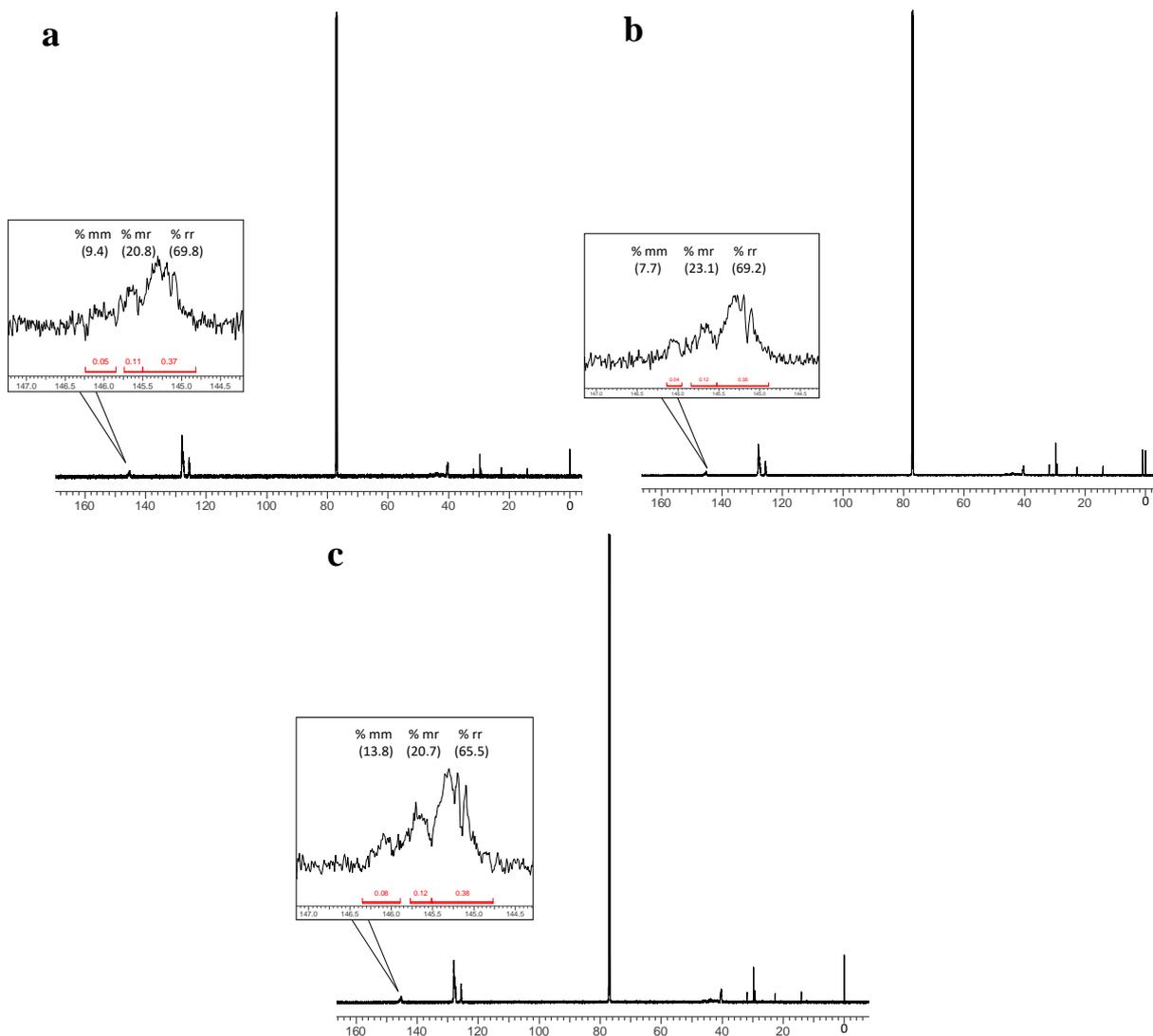
**Tabela A4:** Massas molares médias e dispersão de massa molar em função da conversão dos polímeros sintetizados por miniemulsão a 85 °C usando catalisadores de LIs.

Catalisador	X <sub>p</sub> (%)	$\overline{M}_w$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}_M$
<b>BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	32,6	1924	1034	1,86
	70,8	2103	1044	2,01
	74,2	2308	1220	1,89
	76,2	2375	1266	1,88
	79,1	2744	1462	1,88
<b>MAI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	10,3	1960	1033	1,90
	41,6	2190	1170	1,87
	56,8	2343	1264	1,85
	69,2	2530	1308	1,93
	73,2	2526	1306	1,93
<b>bMIE·2Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	55,7	1666	688	2,42
	77,2	1564	721	2,17
	83,9	1749	770	2,27
<b>BMI·Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub></b>	63,9 <sup>a</sup>	2483	1169	2,12
	71,6 <sup>b, c</sup>	2966	1553	1,91
	33,2 <sup>b, d</sup>	2739	1611	1,70
<b>Branco</b>	15,1 <sup>b, c</sup>	2371	1187	2,00

<sup>a</sup> Sínteses usando estireno não purificado. <sup>b</sup> 24 h de reação a <sup>c</sup> 60 °C e <sup>d</sup> 50 °C.



**Figura A16:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das amostras de poliestireno purificadas sintetizadas por miniemulsão usando os catalisadores (a) BMI- $\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ; (b) MAI- $\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e (c) bMIE- $2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).



**Figura A17:** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras de poliestireno purificadas sintetizadas por miniemulsão usando os catalisadores (a)  $\text{BMI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$ ; (b)  $\text{MAI}\cdot\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  e (c)  $\text{bMIE}\cdot 2\text{Fe}_2\text{Cl}_7$  a  $85^\circ\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz).

## 8 APÊNDICE 2

### 8.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 8.1.1. Trabalhos publicados em periódicos

DUTRA, G. V. S.; TEIXEIRA, T. S.; MEDEIROS, G. A.; ABDELNUR, P. V.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; NETO, B. A. D.; MACHADO, F. On the role of metal-containing imidazolium-based ionic liquid catalysts in the formation of tailored polystyrene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 50, p. 21685-21699, 2020. doi: [10.1021/acs.iecr.0c04327](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04327)

RESENDE, G.; DUTRA, G. V. S.; BRITO NETA, M. S.; ARAÚJO, O. A.; CHAVES, S. B.; MACHADO, F. Well defined poly(methyl methacrylate)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(vinyl pivalate) core-shell superparamagnetic nanoparticles: design and evaluation of *in vitro* cytotoxicity activity against cancer cells. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 2868, 2020. doi: [10.3390/polym12122868](https://doi.org/10.3390/polym12122868)

NETO, W. S.; DUTRA, G. V. S.; VALADARES, L. F.; SOUZA JÚNIOR, F. G.; SOUSA, M. H.; MACHADO, F. Experimental evaluation of the miniemulsion polymerization of vinyl pivalate: the role of the main process variables. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. xx, p. 2000049, 2020. doi: [10.1002/mren.202000049](https://doi.org/10.1002/mren.202000049)

DUTRA, G. V. S.; NETO, W. S.; DUTRA, J. P. S.; MACHADO, F. Implantable medical devices and tissue engineering: An overview of manufacturing processes and the use of polymeric matrices for manufacturing and coating their surfaces. **Current Medicinal Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1580-1599, 2020. doi: [10.2174/0929867325666180914110119](https://doi.org/10.2174/0929867325666180914110119)

PATROCINIO, V. M. B.; AGNER, T.; DUTRA, G. V. S.; MACHADO, F.; NETO, B. A. D.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. High molecular weight polystyrene obtained by cationic emulsion polymerization catalyzed by imidazolium-based ionic liquid. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 13, p. 1800061, 2019. doi: [10.1002/mren.201800061](https://doi.org/10.1002/mren.201800061)

NETO, W. S.; DUTRA, G. V. S.; JENSEN, A. T.; ARAÚJO, O. A.; GARG, V.; OLIVEIRA, A. C.; VALADARES, L. F.; SOUZA JÚNIOR, F. G.; MACHADO, F. Superparamagnetic nanoparticles stabilized with free-radical polymerizable oleic acid-based coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 739, p. 1025-1036, 2018. doi: [10.1016/j.jallcom.2017.12.338](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.338)

### 8.1.2. Trabalhos completos publicados em anais de congressos

HERMES, S. K. S.; NETO, W. S.; DUTRA, G. V. S.; MACHADO, F. **Síntese de nanopartículas de poli(pivalato de vinila) reticuladas via miniemulsão para aplicação em embolização**. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018, São Paulo. Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2018. p. 1952-1955. doi: [10.5151/cobeq2018-PT.0517](https://doi.org/10.5151/cobeq2018-PT.0517)

### 8.1.3. Resumos publicados em anais de congressos

DUTRA, G. V. S.; NETO, W. S.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; NETO, B. A. D.; MACHADO, F. **Polimerização catiônica em miniemulsão de estireno com catalisadores de líquidos iônicos contendo ferro**. In: 15° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15° CBPol, 2019.

NETO, W. S.; DUTRA, G. V. S.; VALADARES, L. F.; SOUZA JÚNIOR, F. G.; MACHADO, F. **Síntese de poli(pivalato de vinila) via polimerização em miniemulsão**. In: 15° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15° CBPol, 2019.

RESENDE, G.; DUTRA, G. V. S.; ARAÚJO, O. A.; VALADARES, L. F.; MACHADO, F. **Síntese de PMMA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PPVi superparamagnético com morfologia do tipo núcleo-casca**. In: 15° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. Anais do 15° CBPol, 2019.

DUTRA, G. V. S.; NETO, W. S.; MACHADO, F.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; NETO, B. A. D. **Polimerização catiônica de estireno empregando catalisadores de líquidos iônicos contendo ferro**. In: 20° Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo. Anais do 20° CBCat, 2019.

DUTRA, G. V. S.; NETO, W. S.; MACHADO, F.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; NETO, B. A. D. **Preparação de catalisadores de líquidos iônicos e sua utilização na polimerização em massa do estireno**. In: 20° Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo. Anais do 20° CBCat, 2019.

NETO, W. S.; DUTRA, G. V. S.; JENSEN, A. T.; VALADARES, L. F.; SOUZA JÚNIOR, F. G.; MACHADO, F. **Preparation and characterization of superparamagnetic nanoparticles coated with polymerizable fatty acid**. In: Fifth International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Nanocomposites, Blends,

IPNs, Polyelectrolytes, and Gels: Macro to Nano Scales, 2017, Rio de Janeiro. ICNP Rio - 2017, 2017. p. 205-206.

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 18 de janeiro de 2021.

Assinatura do/a discente: Gabriel Victor S. Dutra

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Gabriel Victor Simões Dutra

Título do Trabalho: Líquidos iônicos em processos de polimerização: estudos sobre  
suu uso como catalisador na polimerização catiônica de estireno e monômeros  
na síntese de terpolímeros hidrofílicos

Nível: ( ) Mestrado                       Doutorado

Orientador/a: Fabrizio Machado Silva