

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
NÚCLEO DE QUÍMICA DE HETEROCICLOS

THAÍSSA SILVA BECK

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS
MONO- E DICATIÔNICOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS

Santa Maria, RS

2020

Thaíssa Silva Beck

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO- E
DICATIÔNICOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Química, da
Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM, RS) como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Química
Orgânica.

Orientadora: Prof^a. Dra. Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, RS

2020

**Ficha cartográfica elaborada através do programa de Geração Automática da
Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

Beck, Thaissa

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS
IÔNICOS MONO- E DICATIÔNICOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS /
Thaissa Beck.- 2020.

116 p.; 30 cm

Orientadora: Clarissa Piccinin Frizzo

Coorientadora: Marcos Antônio Villetti

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. Líquidos iônicos derivados de aminoácidos 2.
Estabilidade térmica 3. Estudo da Agregação I. Piccinin
Frizzo, Clarissa II. Villetti, Marcos Antônio III.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a dissertação de mestrado

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO-
E DICATIÔNICOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS

Elaborada por
Thaíssa Silva Beck

Para requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em química

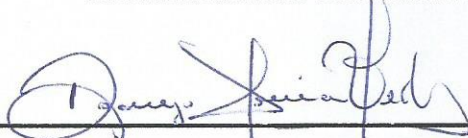
Comissão examinadora:



Prof.ª. Dra. Clarissa Piccinin Frizzo - (Presidente/Orientadora) – UFSM



Prof. Dr. Ricardo Schumacher – UFSM



Prof. Dr. Rodrigo Moreira Verly - UFVJM

Santa Maria, 20 de fevereiro de 2020

*“A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí?
Temos que ter perseverança e acima de tudo, confiança
em nós mesmos”*

Marie Curie

Aos meus pais e irmã que foram meu alicerce e meu maior incentivo para que eu conseguisse chegar até aqui. Obrigada por todos os ensinamentos e principalmente, por todo amor dedicado a mim. Amo vocês infinitamente.

Ao Marcelo, meu companheiro de vida. Sem ele nada seria possível. Obrigada por todo apoio, companheirismo e palavras de incentivo. Essa trajetória ficou mais leve contigo ao meu lado. Te amo!

À professora Clarissa, pela orientação e dedicação comigo. Obrigada por todas as trocas e ensinamentos até aqui. Levarei sempre comigo. És um exemplo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus.

Aos meus pais, que desde pequena me ensinaram valores e me incentivaram a estudar, me guiando pelos melhores caminhos. Tudo que sou hoje, devo a eles.

A minha irmã Nega, por sempre estar presente, mesmo distante fisicamente. Ter o amor de um irmão é a certeza que nunca se estará só.

A minha sobrinha e afilhada Laura, que ainda não nasceu, mas já enche nossas vidas de amor desde que soubemos de sua existência.

Ao Marcelo, que com muita paciência, segurou firme na minha mão todas as vezes que pensei em desistir. És muito mais que um marido, és meu melhor amigo, quem ouve todos meus medos e angústias e me incentiva a enfrentá-los. Obrigada por todo teu amor e dedicação comigo.

Ao meu avô Vargas, que mesmo não sabendo muito bem o que eu faço, sempre que me vê, me incentiva com suas palavras sábias. Obrigada vô.

A prof. Clarissa, por toda confiança depositada em mim, desde o período de iniciação científica. Sempre lembrarei com muito carinho.

Aos profs. Hélio Bonacorso e Irene Garcia, por suas contribuições no exame de qualificação.

Aos profs. Ricardo Schumacher e Rodrigo Verly por aceitarem participar da banca examinadora desta dissertação.

A Keli, que foi minha primeira PG e responsável pelos meus primeiros passos na química orgânica. Obrigada por todas as trocas.

A Carol, por ser uma inspiração. Serei eternamente grata por tudo que aprendi contigo. Obrigada por não medir esforços, por sempre que possível, compartilhar o teu conhecimento comigo, e pelo auxílio na escrita do artigo.

A Bruna, pela convivência diária e por, incansavelmente, me ajudar sempre que precisei. Tua companhia foi essencial para que o caminho se tornasse menos difícil.

A Mara, minha primeira IC, pela convivência e por estar sempre disposta a realizar experimentos e auxiliar na elaboração deste trabalho.

Aos demais colegas de laboratório: Alisson, Carlos, Bruno, Guilherme, Jean, Muriel e Vithória pela amizade e conhecimentos compartilhados.

Aos professores, que tive o prazer de conviver durante esses anos de graduação e mestrado, compartilhando não só conhecimentos e sim, valores que levarei para a vida.

Aos meus queridos amigos, Carla e Victor, por estarem ao meu lado, desde meu primeiro dia na UFSM. Sou grata por ter vocês comigo.

Aos meus amigos, que sempre estão presentes em minha vida, proporcionando momentos de muita alegria e descontração. “Tenho amigos, que o tempo por ser indelével, jamais separou”.

As pessoas que passaram pela minha vida acadêmica para me ensinar como não devo ser pessoal e profissionalmente. Por me encorajarem, mesmo que da maneira errada, a querer sempre mais e, a mostrar como podemos ser bons no que fazemos sem precisar pisar em ninguém.

A mim mesma, por ter chegado até aqui. Não foi fácil, mas no final, me sinto orgulhosa por tudo que aprendi e pelo que me tornei.

Aos funcionários do NAPO: Geovanna, Lisi e Fabrício.

Aos funcionários do Departamento de Química e PPGQ da UFSM.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO- E DICATIÔNICOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS

AUTOR: Thaíssa Silva Beck
ORIENTADORA: Clarissa Piccinin Frizzo
COORIENTADOR: Marcos Antônio Villetti

Santa Maria, 20 de fevereiro de 2020.

Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudo da influência da estrutura molecular dos líquidos iônicos (LIs) mono e dicatiônicos com ânions derivados dos aminoácidos arginina, glicina, lisina e serina na formação de agregados em solução aquosa. A caracterização dos LIs foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , espectrometria de massas, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que os LIs monocatiônicos apresentam estabilidade térmica inferior que os LIs dicatiônicos, com exceção do $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][\text{GLI}]$. Todos os LIs são menos estáveis que seus análogos com ânion brometo. Os LIs estudados são amorfos na faixa de temperatura monitorada. O comportamento de agregação em solução aquosa dos LIs foi investigado usando condutividade elétrica e RMN de ^1H . Os resultados mostraram que os LIs dicatiônicos agregam mais facilmente que os LIs monocatiônicos com o mesmo ânion. Este fato indica que a hidrofobicidade do ânion teve mais efeito do que a hidrofobicidade do cátion na CAC. O deslocamento químico dos ^1H do imidazol (cabeça polar) e da cadeia lateral/espaçadora (parte apolar) de todos os LIs apresentaram aumento do deslocamento químico. Exceto para o LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{GLI}]$ que todos os sinais apresentaram uma diminuição à medida que a agregação ocorreu. A CAC obtida por condutividade e ^1H RMN apresentou a mesma tendência na qual quanto maior a hidrofobicidade do ânion, menor a CAC.

Palavras-chave: Líquidos iônicos derivados de aminoácidos, monocatiônicos, dicatiônicos, estabilidade térmica, agregação.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND AGGREGATION OF AMINO ACID-BASED IONIC LIQUIDS MONOCATIONIC AND DICATIONIC

AUTHOR: Thaíssa Silva Beck

ADVISOR: Clarissa Piccinin Frizzo

CO-ADVISOR: Marcos Antônio Villetti

Santa Maria, February, 20, 2020.

This study presents the synthesis and characterization of mono and dicationic ionic liquids (ILs), with anions derived from amino acids (Arginine, Glycine, Lysine and Serine). The influence of the molecular structure of ILs in the aggregates formation in solution were also realized. The characterization of ILs was performed using ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI- MS-MS), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results showed that monocationic ILs have lower thermal stability than dicationic ILs, with the exception of [BisDec(MIM) $_2$][GLI]. All ILs are less stable than analogous ILs with counterion bromide. From DSC, it was observed that the ILs presented only glass transition in the monitored temperature range. The aggregation behavior in aqueous solution of ILs was investigated using electrical conductivity and ^1H NMR. The results showed that dicationic ILs aggregate more easily than monocationic ones. This result was related to the anions hydrophobicity of the anion influenced CAC more than the hydrophobicity of the cation. The chemical shift of the ^1H of the imidazole (polar head) and the side/spacer chain (apolar part) of the ILs showed an increase in the chemical shift. Except for the IL [BisDec(MIM) $_2$][2GLI] that all ^1H signals showed a decrease as the aggregation occurred. The CAC obtained by conductivity and ^1H NMR showed the same trend. The higher the hydrophobicity of the anion, the lower the CAC.

Keywords: Amino acid-Based Ionic Liquids, monocationic, dicationic, thermal stability, aggregation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Avanço da pesquisa na plataforma <i>Web of Science</i> utilizando o termo <i>ionic liquids</i> (Pesquisa realizada dia 28/01/2020).	18
Figura 2: Cátions de LIs mais comumente citados na literatura (FREEMANTLE, 2010).	19
Figura 3: Representação de um LI monocatiônico e dicatiônico, respectivamente.	20
Figura 4: Esquema do objetivo geral desta dissertação	23
Figura 5: Cátion e ânions utilizados para a síntese de LIs derivados de aminoácidos, por Fukumoto et al. (FUKUMOTO; YOSHIKAWA; OHNO, 2005)	26
Figura 6: Estruturas dos cátions e ânions utilizados por Gindri e col. (GINDRI et al., 2014) 31	
Figura 7: Estruturas do cátion e ânions utilizados no estudo Adaptada da referência (MUHAMMAD et al., 2011)	32
Figura 8: Estruturas dos cátions e ânions utilizados no estudo. Adaptada da referência (SHIROTA et al., 2011)	33
Figura 9: Estruturas do cátion e ânions utilizados no estudo de Liu et al.	35
Figura 10: Representação de LIs monocatiônicos (a) e dicatiônicos (b).	39
Figura 11: Resumo esquemático das técnicas e parâmetros que serão avaliados.	39
Figura 12: Equilíbrio termodinâmico entre monômeros e agregados. Adaptada da referência (WILEY, 2006)	43
Figura 13: compostos do tipo (a) <i>bolaform</i> e (b) <i>gemini</i> (os contra-íons foram omitidos nesta representação).	44
Figura 14: LIs utilizados no estudo de Frizzo et al. (2015).	45
Figura 15: Estrutura química dos LIs monocatiônicos estudados por Wang e col.	46
Figura 16: Estrutura química dos LIs dicatiônicos estudados. (FRIZZO et al., 2015b).	46
Figura 17: Estruturas dos LIs estudados por Frizzo et al. (FRIZZO et al., 2016a).	48
Figura 18: Variação de deslocamentos químicos para (a) [BisOct(MIM) ₂][2Br], (b) [BisOct(MIM) ₂][2NO ₃], (c) [BisOct(MIM) ₂][2SCN], e (d) [BisOct(MIM) ₂][2BF ₄] versus 1/C em solução etanol-D ₂ O, a 25 °C (FRIZZO et al., 2016a).	49
Figura 19: Representação esquemática das diferentes formas possíveis de organização dos agregados para LIs com anions: (a) Br ⁻ , BF ₄ ⁻ , (b) NO ₃ ⁻ , SCN ⁻ (FRIZZO et al., 2016a).	50
Figura 20: Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo exemplificado pelos LIs [Dec(MIM)][GLI] e [BisDec(MIM) ₂][2GLI].	56
Figura 21: Espectro de RMN de ¹ H do LI [BisDec(MIM) ₂][2GLI] a 25 °C, em D ₂ O.	59
Figura 22: Espectro de RMN de ¹³ C do LI [BisDec(MIM) ₂][2GLI] a 25 °C, em D ₂ O.	60
Figura 23: Espectro de massas do composto [BisDec(MIM) ₂][2ARG] no modo positivo.	66
Figura 24: Espectro de massas do composto [BisDec(MIM) ₂][2ARG] no modo negativo.	66
Figura 25: Curva de TG do LI [Dec(MIM)][GLI].	67
Figura 26: Curva de DSC do LI [Dec(MIM)][GLI].	71
Figura 27: Gráfico de condutividade elétrica específica versus concentração de LI para o [Dec(MIM)][GLI], em solução aquosa. A linha corresponde ao <i>fit</i> usando o método de Carpena.	73
Figura 28: Condutividade elétrica vs concentração (mM) para (a) [Dec(MIM)][GLY], (b) [Dec(MIM)][SER], (c) [Dec(MIM)][LYS], (d) [Dec(MIM)][ARG].	74
Figura 29: Variação de deslocamento químico dos átomos de ¹ H para os LIs (a) [BisDec(MIM) ₂][2GLI], (b) [Dec(MIM)][SER] versus 1/C em D ₂ O, à 25 °C.	80
Figura 30: Representação esquemática dos agregados formados por (a) [BisDec(MIM) ₂][2GLI] e (b) [Dec(MIM)][X] (X = ARG, GLI, LIS e SER) e [BisDec(MIM) ₂][2X] (X = ARG, LIS e SER). Onde em amarelo têm-se a cadeia lateral do ânion e em vermelho o grupo carboxilato.	82

Figura 31: Gráfico $\Delta\delta$ ($\delta_{obsd} - \delta_{mon}$) versus $1/C$ para o LI [BisDec(MIM)₂][GLI, em água. A linha corresponde ao *fitting* usando o método de Carpena. 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Influência do cátion na temperatura de fusão do LI.....	28
Tabela 2: Temperatura de fusão de LIs contendo o cátion [EtMIM] ⁺	29
Tabela 3: Temperaturas de transição vítrea (T _g) para LIs com ânions derivados de aminoácidos (FUKUMOTO; YOSHIKAWA; OHNO, 2005).....	30
Tabela 4: Temperaturas de transição vítrea (T _g) para os LIs estudados por Gindri e col. (GINDRI et al., 2014).	31
Tabela 5: Temperaturas de decomposição de LIs mono e dicatiônicos (SHIROTA et al., 2011):.....	34
Tabela 6: Temperaturas de decomposição dos LIs estudados por Liu et al (LIU et al., 2012b).....	35
Tabela 7: Dados de rendimento, aparência, teor de água e teor de brometo dos LIs 1-8	55
Tabela 8: Estrutura e nomenclatura IUPAC dos LIs estudados.....	57
Tabela 9: Dados de RMN de ¹ H para os LIs deste estudo.	61
Tabela 10: Dados de RMN de RMN ¹³ C para os LIs deste estudo.	63
Tabela 11: Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtidos por espectroscopia de massas dos LIs.	65
Tabela 12: Dados de TGA para os LIs.....	68
Tabela 13: Dados da análise de DSC para os LIs estudados.	72
Tabela 14: Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LIs estudados.	76
Tabela 15: Propriedades físicas dos aminoácidos estudados nesta Dissertação.	79
Tabela 16: Concentração de agregação crítica (CAC), energia de agregação padrão livre de Gibbs (ΔG°) e constante de equilíbrio de agregação (K) para LIs em água, a 25 °C, usando RMN de ¹ H.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[ARG]	Arginina
[GLI]	Glicina
[LIS]	Lisina
[SER]	Serina
ΔG°	Energia livre de Gibbs
ΔG°_a	Energia livre de agregação
$\Delta\delta$	Varição de deslocamento químico
C	Concentração
CAC	Concentração de agregação crítica
DSC	“ <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ” (Calorimetria exploratória diferencial)
ESI	“ <i>Electrospray Ionization</i> ” (Ionização por electrospray)
ESI-MS	“ <i>Electrospray Ionization-Mass spectrometry</i> ” (Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray)
IUPAC	“ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ” (União internacional de Química Pura e aplicada)
K_a	Constante de equilíbrio de agregação
LI	Líquido iônico
MM	Massa molecular
n	Número de carbonos na cadeia alquílica
Ppm	Partes por milhão
R	Constante Universal dos Gases
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Siemens
SI	Sistema internacional de medidas
T	Temperatura
T_d	Temperatura de decomposição
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	“ <i>Thermogravimetric Analysis</i> ” (Análise termogravimétrica)
α	Proporção de íons livres
β	Proporção de íons ligados à superfície do agregado
δ	Deslocamento Químico
κ	Condutividade

Nomenclatura dos cátions abordados neste trabalho

[BisBut(MIM) ₂] ²⁺	1,8-bis(3-metilimidazol-1-íneo)butano
[BisDec(MIM) ₂] ²⁺	1,10-bis(3-metilimidazol-1-íneo)decano
[BisTetDec(MIM) ₂] ²⁺	1,14-bis(3-metilimidazol-1-íneo)tetradecano
[BisOct(MIM) ₂] ²⁺	1,8-bis(3-metilimidazol-1-íneo)octano
[Dec(MIM)] ⁺	1-decil-3-metilimidazolíneo

Sumário

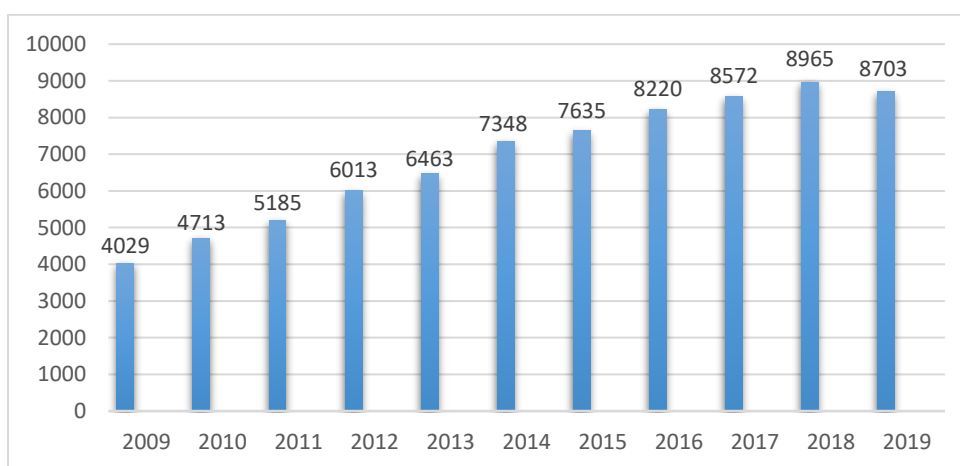
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVO	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIS DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOL	24
3.1.1. Propriedades físicas dos LIs	27
3.2 COMPORTAMENTO DE AGREGAÇÃO DE LIS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS EM SOLUÇÃO AQUOSA	37
3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS DE LI EM SOLUÇÃO	40
3.3.1 Condutividade	40
3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H RMN)	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 REAGENTES.....	50
4.2 SÍNTESE DOS LIS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS	51
4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS LIS	51
4.4 EQUIPAMENTOS	51
4.4.1 Ressonância de magnética nuclear (RMN)	51
4.4.2 Cromatografia Líquida com Ionização por Electrospray (ESI)	52
4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)	52
4.4.4 Teor de Brometo	52
4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
4.4.6 Condutividade	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 NUMERAÇÃO E NOMENCLATURA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	56
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LIS.....	58
5.2.1 Ressonância Magnética nuclear	58
5.2.2 Espectroscopia de massa com ionização por electrospray	65
5.2.3 Análises térmicas	66
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO CONDUTIVIDADE.....	72
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS EM SOLUÇÃO USANDO ¹ H RMN	80
6. CONCLUSÕES	86
7. REFERÊNCIAS	87

APÊNDICE A: ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C.....	92
APÊNDICE B: ANÁLISES TÉRMICAS DOS LI: CURVAS DE TG E DE DSC.....	100
APÊNDICE C: ANÁLISE DE LC-MS-MS DOS LIs	108
APÊNDICE D: DADOS DE ^1H RMN DOS LIs	113

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas é um campo promissor em diferentes áreas da ciência. Entre as substâncias mais estudadas nas últimas décadas, os líquidos iônicos (LIs) possuem grande potencial para aplicação em ciência dos materiais, devido à sua alta versatilidade química. Este grande interesse pelos LIs, é facilmente percebido ao realizar-se uma rápida pesquisa na plataforma *Web of Science* utilizando o termo *ionic liquids*: nos últimos 10 anos, 75.847 publicações envolvem esse termo (Figura 1).

Figura 1: Avanço da pesquisa na plataforma *Web of Science* utilizando o termo *ionic liquids* (Pesquisa realizada dia 28/01/2020).



Fonte: A autora

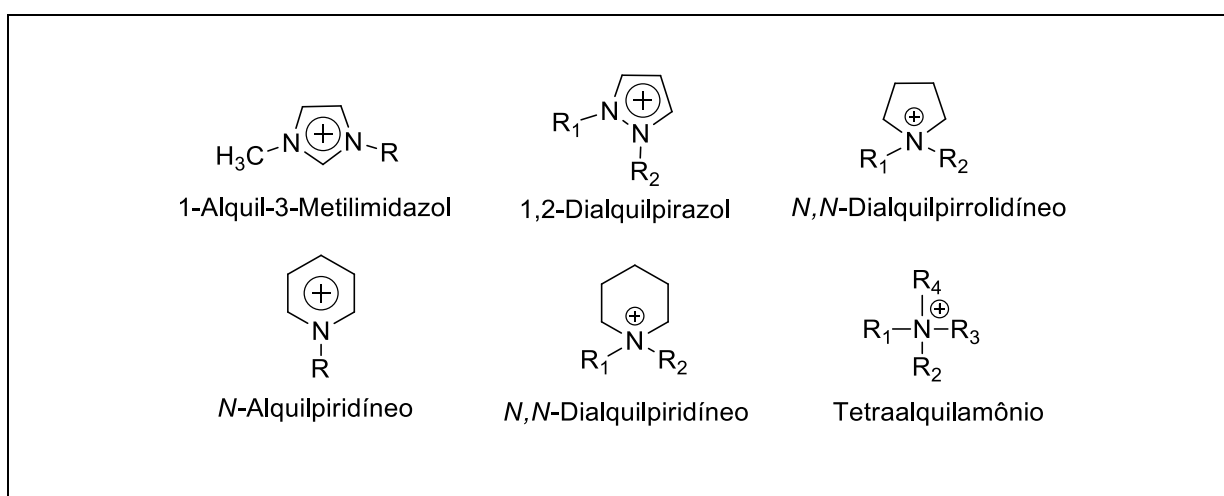
Os LIs são sais orgânicos constituídos exclusivamente por íons, que apresentam ponto de fusão de aproximadamente 100 °C, apresentam propriedades como baixa volatilidade, baixa inflamabilidade, alta estabilidade térmica e condutividade elétrica, quando comparados à solventes orgânicos convencionais (FENG et al., 2010). Essas propriedades físicas dos LIs são dependentes da estrutura química e são ajustáveis pela combinação adequada de cátion e ânions (TAN et al., 2011).

Os cátions dos LIs, quando comparados aos cátions dos sais inorgânicos (NaCl), são em geral, volumosos e possuem baixa simetria (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA, 2002). A simetria é um fator relevante na diferença de ponto de fusão entre LIs e sais inorgânicos. Sais inorgânicos, quando comparados a LIs, possuem uma alta simetria em sua estrutura, e assim,

uma intensa força eletrostática une os íons do composto, fazendo com que seja necessária uma energia muito alta para romper as interações ocorrentes. Em contra partida, em sais orgânicos como os LIs, a simetria, em geral, é baixa, contribuindo para um menor ponto de fusão quando comparados aos sais inorgânicos.

A estrutura química dos principais cátions relatados em LIs, derivados de aminas, está mostrada na figura 2.

Figura 2: Cátions de LIs mais comumente citados na literatura (FREEMANTLE, 2010).

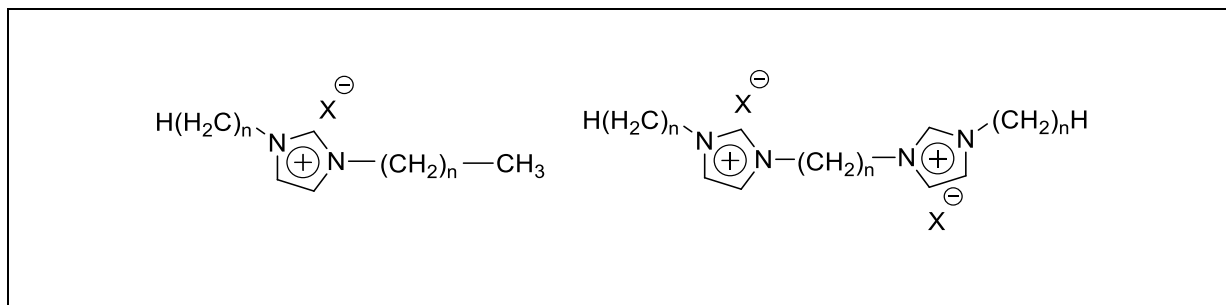


Fonte: (FREEMANTLE, 2010).

Quanto aos ânions, estes são tipicamente inorgânicos e entre os mais utilizados encontram-se os haletos ([Br]⁻ e [Cl]⁻), nitrato ([NO₃]⁻), hexafluorofosfato ([PF₆]⁻), tetrafluorborato ([BF₄]⁻) e alquilsulfonatos ([RSO₄]⁻) e alguns orgânicos como os alquil- e arilcarboxilatos ([RCO₂]⁻).

Entre os cátions presentes na síntese de LIs, o cátion imidazolíneo tem sido amplamente utilizado. Dentro desse grupo podemos destacar os LIs monocatiônicos que são constituídos por uma porção catiônica, chamada de “cabeça”, ligada à uma cadeia alquílica, denominada “cadeia lateral”, e também destaca-se os dicatiônicos, que são formados por duas cabeças catiônicas ligadas por uma cadeia alquílica espaçadora (figura 3) (SHIROTA et al., 2011). LIs que apresentam cadeia lateral ou espaçadora com $n \geq 6$ podem ser considerados anfifílicos, uma vez que apresentam uma região polar (cabeça) e outra apolar (cadeia lateral ou espaçadora) em sua estrutura.

Figura 3: Representação de um LI moncatiônico e dicatiônico, respectivamente.



Fonte: A autora

Decorrente de sua natureza anfifílica, estes LIs são conhecidos pela sua habilidade de auto-organização em solução. Essa organização pode ser observada quando a concentração de LI em solução é gradualmente aumentada sendo possível notar a formação de agregados. A habilidade dos LIs de formar agregados em solução é bastante atrativa para a ciência de coloides e interfaces devido à importância deste fenômeno na síntese de nanomateriais, no encapsulamento de fármacos hidrofóbicos e na liberação controlada, e também, no uso de outras formulações farmacêuticas (MONIRUZZAMAN; KAMIYA; GOTO, 2010). A ocorrência desses agregados em soluções aquosas é altamente dependente de fatores estruturais dos LIs como, por exemplo, a estrutura catiônica e o tamanho da cadeia alquílica, bem como a estrutura do contra-íon (FENG et al., 2010).

Para que aconteça a formação de agregados de LI em solução, é necessário o alcance de uma determinada concentração de moléculas de LI em solução, e esta é denominada como concentração de agregação crítica (CAC). Têm-se por definição que a CAC é a concentração mínima de LI na qual agregados começam a ser formados, e este, é um dos parâmetros mais importantes em relação ao estudo de agregação em solução (WENNERSTRÖM; LINDMAN, 1979). Este parâmetro pode ser influenciado pelas condições nas quais é determinado como, por exemplo, pH, temperatura, força iônica do meio e solvente, assim como, a estrutura do cátion, tamanho da cadeia alquílica lateral e também do ânion utilizado (BANDRÉS et al., 2009; GARCIA et al., 2013).

Até então, poucos estudos envolvem a utilização de ânions orgânicos tais como aminoácidos no estudo de agregação (YANG et al., 2019). Embora o ânion seja consideravelmente importante para as propriedades físico-químicas (FUKUMOTO; OHNO, 2006), a auto-organização (FRIZZO et al., 2015a, 2015b, 2016a) e ocorrência de interações

com outros materiais (BENDER et al., 2018; FRIZZO et al., 2014, 2015b; GINDRI et al., 2015a, 2015b), o efeito do ânion nestas propriedades é pouco explorado. A utilização de aminoácidos como ânions em LIs tem despertado o interesse dos cientistas pois tem sido relatado que este ânion afeta significativamente as propriedades térmicas, de viscosidade, polaridade e solubilidade dos LIs (OHNO; FUKUMOTO, 2007). Além disso, a introdução de aminoácidos como componentes dos LIs os torna ambientalmente amigáveis uma vez que estes ânions são biodegradáveis e não citotóxicos, podendo ampliar a aplicação de LIs na área de biomateriais. Outras vantagens que estes LIs tem apresentado são alta solubilidade em água (BAJ et al., 2015) e potencial atividade antimicrobiana (BICAK, 2005; GINDRI et al., 2014; ISMAIL HOSSAIN et al., 2011).

Embora LIs derivados de aminoácidos tenha uma série de vantagens e tenha sido demonstrado que eles tem grande potencial na captura de CO₂ (ZENG et al., 2017), e também na lubrificação de superfícies metálicas de titânio para reduzir o desgaste e o atrito, bem como proteger a superfície do ataque de bactérias em usos como próteses dentárias (GINDRI et al., 2015a, 2015b), pouco se sabe sobre o efeito de ânion derivados de aminoácidos nas propriedades anfífilas dos LIs (SRINIVASA RAO et al., 2011; YANG et al., 2019). A influência dos ânions derivado de halogênios e/ou inorgânico no processo de agregação de LIs de cadeia longa já foram reportados na literatura (FRIZZO et al., 2015c, 2015a, 2016b, 2016a), porém estes ânions são tóxicos em concentrações próximas a agregação. Então, pode-se esperar que LIs com ânions derivados de aminoácidos tenham vantagens de diminuir a toxicidade destas estruturas e gerar LIs biocompatíveis. Simultaneamente, estes LIs podem agregar mais facilmente devido ao aumento da hidrofobicidade da estrutura conferida pelos ânions derivados de aminoácido. Estudos presentes na literatura mostram que para LIs moncatiônicos com cadeia alquílica lateral de 14 carbonos e com ânions derivados de fenilalanina, prolina e alanina possuem CAC igual a 1,15, 2,31 e 5,86 mM (YANG et al., 2019). No entanto, os autores não discutiram a relação entre a estrutura química do ânion e a CAC. Portanto, é altamente desejável conhecer as propriedades de agregação de LIs com ânions derivados de aminoácidos em água e, como estas propriedades se relacionam com a estrutura dos ânions.

Nosso grupo de pesquisa tem estudado o comportamento de LIs dicatiônicos derivados do imidazol com cadeias espaçadoras de 4, 6, 8 e 10 grupos metílenos e o ânion brometo.

Os resultados mostraram que quanto maior o tamanho da cadeia espaçadora menor a CAC e que LIs dicatiônicos embora tenham um empacotamento molecular mais efetivo, tem

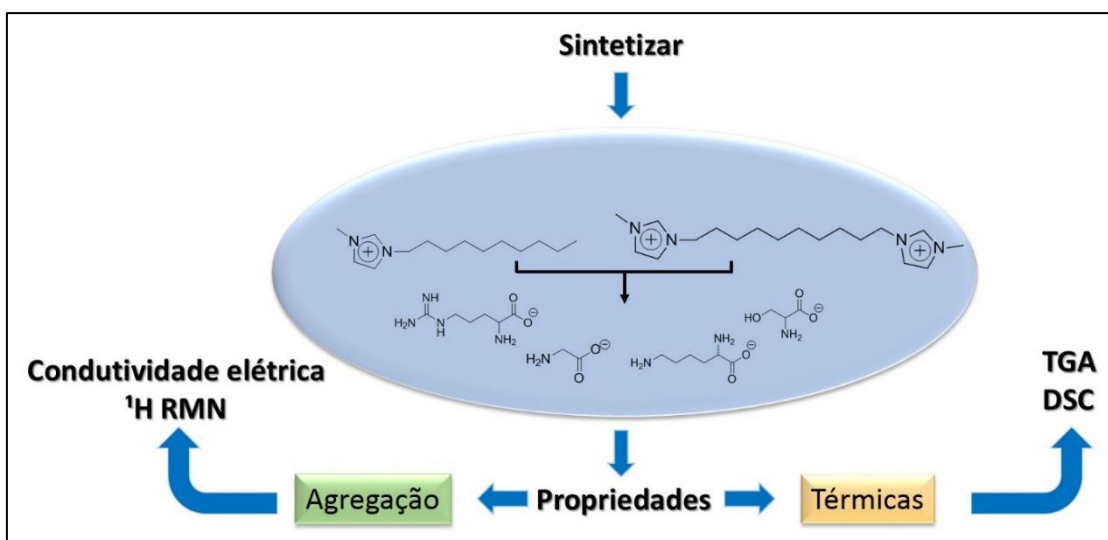
uma CAC maior que os análogos monocatiônicos ou *geminis* (FRIZZO et al., 2015A). Considerando que o LIs com cadeia espaçadora de oito carbonos apresentou um comportamento de maior flexibilidade conformacional na interface, aprofundamos nossos estudos com este LI e ânions inorgânicos mais hidrofóbicos tais como NO_3 , SCN e BF_4 (BENDER, 2014). Os resultados mostraram que os ânions mais hidrofóbicos possuem menores valores de CMC e que estes LIs apresentam cadeia espaçadora flexível que se curva na superfície e também quando forma as micelas, a fim de se estabilizar. Além disso, foi proposto um modelo para entender a organização supramolecular dos agregados. Este modelo foi proposto com base nos resultados de tensão superficial, de RMN de ^1H e SAXS. Neste modelo foi proposto que as cadeias hidrofóbicas estão voltadas para o centro do agregado, enquanto as cabeças podem estar no mesmo plano entre si ou, perpendiculares entre si (FRIZZO et al., 2015b, 2016b). Porém, não foi possível determinar com exatidão a posição dos ânions nessa estrutura, pois, os mesmos não puderam ser detectados pelas técnicas utilizadas. A localização dos ânions nos ambientes micelares é fundamental, pois os mesmos são responsáveis pela morfologia (vesículas, bastões, esferas, entre outros) e consequentemente a aplicação dos sistemas micelares.

Considerando que (i) ânions derivados de aminoácidos podem ser menos tóxicos e ter contribuição para o aumento da hidrofobicidade e consequentemente melhorar as propriedades de superfície do LI; (ii) ânions derivados de aminoácidos são estruturas orgânicas, portanto podem ser monitorados por RMN de ^1H , possibilitando que se determine a posição e o papel destes ânions na auto-organização e estabilização do agregado em água; (iii) que os LIs mono e- e dicatiônicos com cadeia de dez carbonos e ânions brometo forma agregados estáveis em água, o objetivo desta Dissertação é sintetizar e caracterizar LIs mono- e dicatiônicos derivados do imidazol com cadeia lateral e espaçadora de dez carbonos com ânions derivados de aminoácidos para determinar o efeito do ânion nas propriedades de agregação e na auto-organização dos agregados em solução aquosa (Figura 4).

2. OBJETIVO:

OBJETIVO GERAL: sintetizar e caracterizar LIs mono- e dicatiônicos derivados do imidazol com cadeia lateral e espaçadora de dez carbonos com ânions derivados de aminoácidos para determinar o efeito do ânion nas propriedades de agregação e na auto-organização dos agregados em solução aquosa (Figura 4).

Figura 4: Esquema do objetivo geral desta dissertação



Fonte: A autora

Objetivos específicos:

- i. Sintetizar e caracterizar estruturalmente e termicamente os LIs mono- e dicatiônicos derivados do imidazol contendo ânions derivados dos aminoácidos arginina, glicina, lisina e serina.
- ii. Investigar o efeito do ânion derivado de aminoácido, juntamente com a variação das cabeças catiônicas, no processo de agregação em solução aquosa bem como determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de agregação dos LIs em água.
- iii. Propor um modelo de autoagregação e nano-organização dos agregados em água a partir da definição da posição e papel do ânion nos agregados.

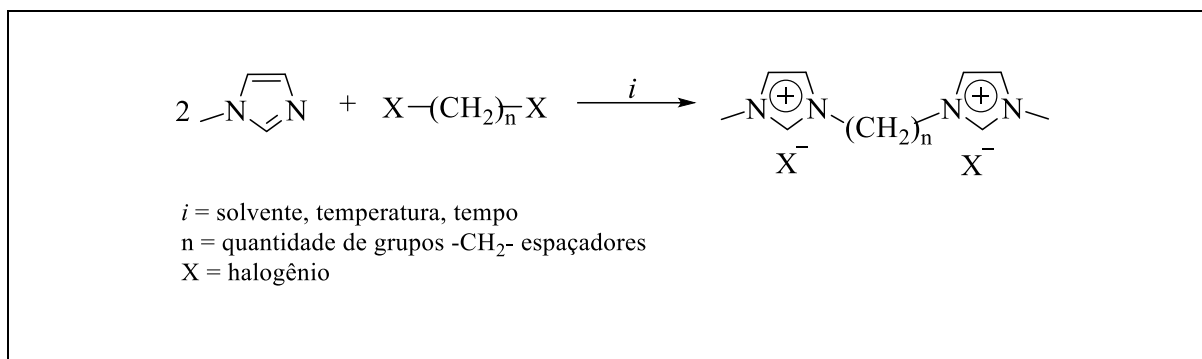
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção tem o objetivo de evidenciar trabalhos presentes na literatura, que estão diretamente relacionados com os estudos realizados neste trabalho. Portanto, a fundamentação teórica está dividida em dois tópicos: (i) síntese e propriedades físicas de LIs dicatiônicos derivados do imidazol; (ii) comportamento de agregação em solução aquosa de LIs derivados de aminoácidos.

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIS DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOL

As sínteses de LIs dicatiônicos derivados do imidazol são amplamente descritas na literatura (ANDERSON et al., 2005; GINDRI, 2013). A reação de obtenção desses LIs trata-se de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem (SN₂), na qual, ao acontecer o ataque do nitrogênio secundário do anel imidazolíneo ao haleto de alquila, o halogênio da cadeia será substituído, proporcionando o produto da reação de N-alkilação (Esquema 1).

Esquema 1: Esquema genérico de síntese de um LI dicatiônico.

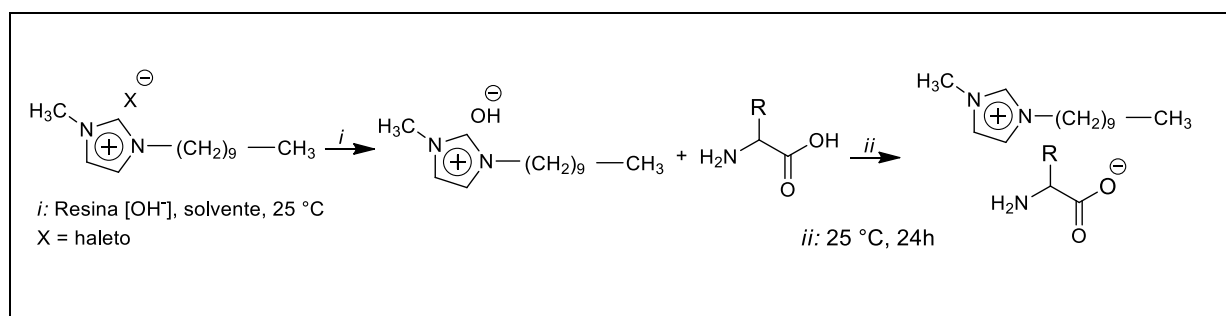


Fonte: Adaptado de Shirota et al. (2011).

Geralmente, esta reação é realizada em solventes polares apróticos, normalmente a acetonitrila, mediante aquecimento de aproximadamente 70 °C, sob atmosfera inerte. Essas condições podem sofrer alterações de acordo com o tamanho ou tipo de haleto de alquila empregado (ANDERSON et al., 2005; APPERLEY et al., 2010; SHIROTA et al., 2011). A síntese de LIs monocatiônicos segue o mesmo procedimento, porém a proporção de metilimidazol em relação ao alquilante é de 1:1.

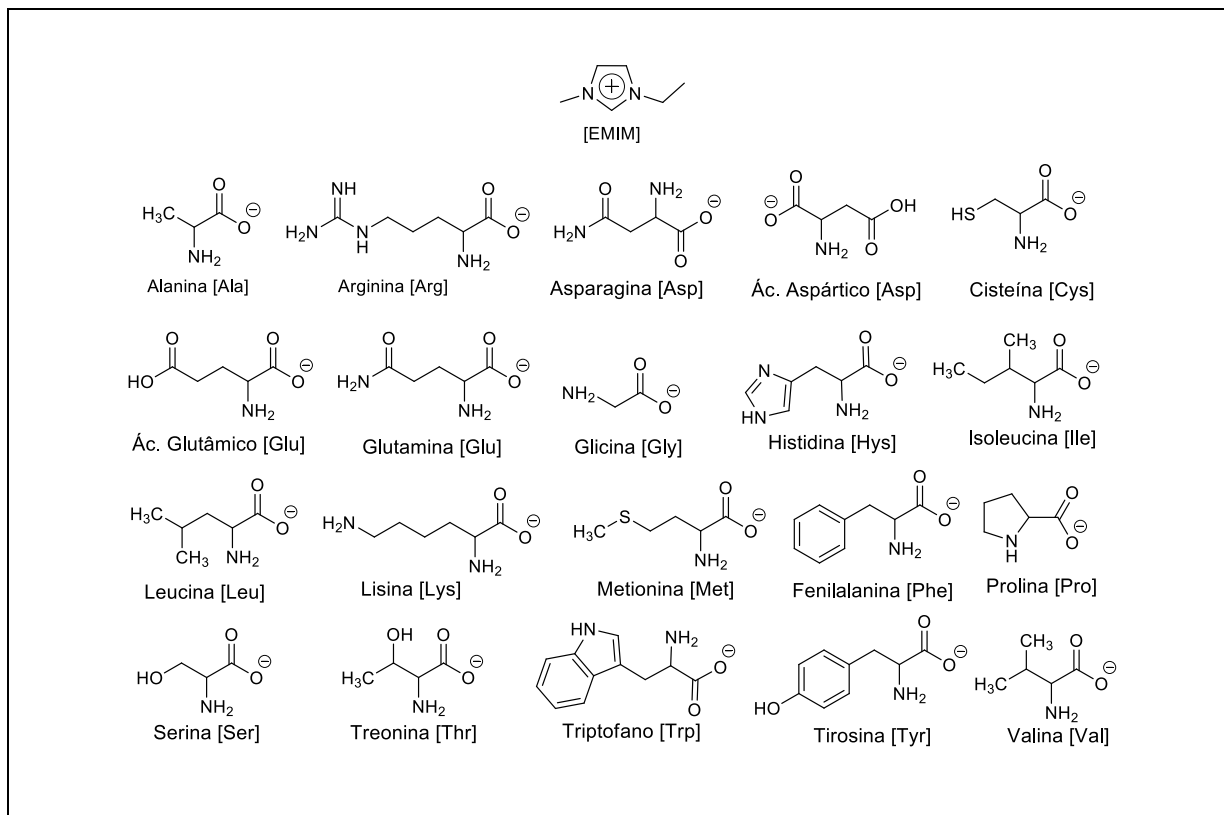
Como alternativa para LIs menos tóxicos e com atividade antimicrobiana, surge a utilização de aminoácidos como contra-íons. Nesse sentido, Fukumoto et al., em 2005 (FUKUMOTO; YOSHIKAWA; OHNO, 2005) ao sintetizar 20 novos LIs derivados de aminoácidos, utilizando como cátion 1-etil-3-metilimidazólio (figura 5) propôs uma metodologia na qual utilizou uma resina de troca iônica na síntese desses LIs. Assim, os LIs derivados de aminoácidos são obtidos pela reação de troca iônica, seguida por uma etapa de neutralização. O LI precursor (geralmente com ânion haleto) é solubilizado em um solvente polar (etanol ou água) e em seguida é colocado em uma resina rica em íons ^-OH , para que ocorra a troca dos íons hidroxila, presente em abundância na resina, pelo haleto, presente no LI, e que ficará retido na coluna. A seguir, a solução contendo o $[LI][^-OH]$ de interesse é adicionada sobre uma solução equimolar do aminoácido desejado. Com essa neutralização, haverá a formação do produto desejado (esquema 2).

Esquema 2: Esquema genérico de síntese de LIs derivados de aminoácidos.



Fonte: (FUKUMOTO; YOSHIKAWA; OHNO, 2005)

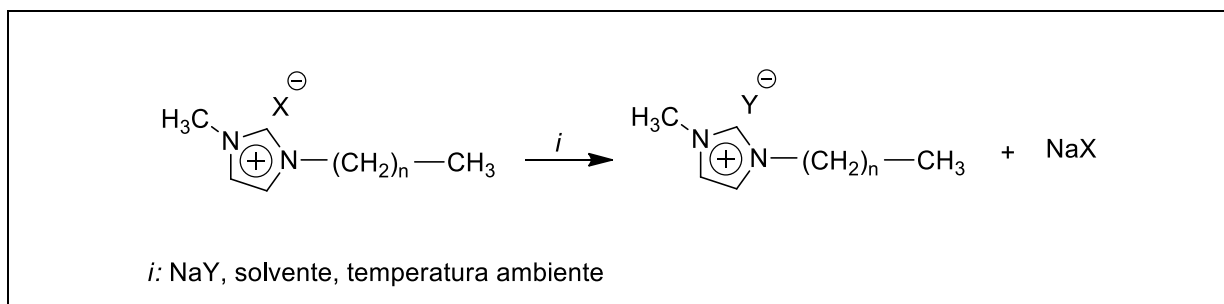
Figura 5: Cátion e ânions utilizados para a síntese de LIs derivados de aminoácidos, por Fukumoto et al. (FUKUMOTO; YOSHIZAWA; OHNO, 2005)



Fonte: (FUKUMOTO; YOSHIZAWA; OHNO, 2005)

Outra reação bastante utilizada para realizar a troca de ânion, é a metátese. É possível realizá-la quando há disponível o sal do ânion de interesse. Assim, as reações de metátese são reações simples e também são realizadas a temperatura ambiente e em um solvente que favoreça a precipitação do sal que será formado como subproduto da troca iônica (Esquema 3) (KÖNNEN et al., 2009; SHIROTA et al., 2011).

Esquema 3: Esquema geral de uma reação de metátese de LIs



Fonte: (KÖNNEN et al., 2009; SHIROTA et al., 2011)

Após o término da reação, filtra-se a mistura a fim de retirar o sal indesejado, e posteriormente, realiza-se uma lavagem do LI em solvente que proporcione a solubilização do sal inorgânico (KÖNNEN et al., 2009). Normalmente, o processo de eliminação do sal pode ser acompanhado pelo teste do nitrato de prata, no qual se utiliza uma solução de AgNO_3 , que indicará a presença do sal através da precipitação da prata com diferentes ânions como o brometo, por exemplo.

3.1.1. Propriedades físicas dos LIs

As aplicações dos LIs, bem como seu desempenho dependem de suas propriedades físicas e químicas. Essas propriedades podem ser fortemente transformadas a partir de mudanças estruturais feitas no LI, como a escolha do cátion, tamanho de cadeia alquílica lateral e espaçadora do cátion, tamanho, polaridade e tipo de ânion.

Esta seção traz uma abordagem das principais propriedades físicas dependentes da estrutura, principalmente propriedades térmicas e a solubilidade que estão relacionadas à propriedade de agregação dos LIs. Assim, serão discutidas propriedades térmicas tais como: temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura de decomposição, viscosidade e solubilidade, a fim de ter um melhor entendimento de como essas propriedades podem ser afetadas a partir da estrutura do LI.

3.1.1.1 *Temperatura de fusão (T_f)*

A temperatura de fusão é um dos principais parâmetros que classificam um sal orgânico como LI. Quando comparados aos sais inorgânicos, os LIs possuem baixa simetria em sua estrutura, obtendo assim temperaturas de fusão inferiores aos sais inorgânicos e bem características desses compostos. Nesse sentido, comparações de diferentes sais que possuem o mesmo contra-íon, contribuem na avaliação da influência do cátion na T_f . Nota-se que sais contendo cátions inorgânicos são caracterizados por altas temperaturas de fusão, enquanto que, na presença de cátions orgânicos na estrutura do LI, a temperatura de fusão torna-se mais baixa (Tabela 1). Além da simetria estrutural, esse fato também pode ser explicado a partir da diferença de tamanho e flexibilidade dos cátions. O aumento no tamanho e na flexibilidade do cátion, reduz significativamente a T_f dos sais. Já, o aumento nas interações de Van der Waals entre as cadeias alquílicas presentes no cátion do LI, irá aumentar a T_f (HOLBREY; SEDDON, 1999).

Tabela 1: Influência do cátion na temperatura de fusão do LI.

Sal	T _f (°C)	Referência
NaBr	747	(HAYNES, 2009)
KBr	734	(HAYNES, 2009)
[Dec(MIM)][Br] ^a	421	(BENDER et al., 2019)
[DoDec(MIM)][Br] ^b	375	(BENDER et al., 2019)
[TetDec(MIM)][Br] ^c	338	(BENDER et al., 2019)
[BisDec(MIM) ₂][2Br] ^d	394	(BENDER et al., 2019)

^a[Dec(MIM)][Br]: 1-(3-metilimidazol-1-il)decano; ^b[DoDec(MIM)][Br]: 1-(3-metilimidazol-1-il)dodecano; ^c[TetDec(MIM)][Br]: 1-(3-metilimidazol-1-il)tetradecano; ^d1,10-bis(3-metilimidazol-1-il)decano

Bender et al. (2019) estudaram o perfil térmico de LIs imidazolíneos mono e dicatiônicos com o ânion brometo. Neste estudo, o LI [TetDec(MIM)][Br] apresentou menor temperatura de fusão que o LI [Dec(MIM)][Br] (BENDER et al., 2019). Este fato está relacionado ao aumento do tamanho e da flexibilidade da cadeia alquílica presente no cátion e com as interações de van der Waals existentes. Com o aumento da cadeia alquílica, a flexibilidade desta também aumenta, fator que leva a diminuição da temperatura de fusão. Além disto, as interações de van der Waals existentes entre as cadeias alquílicas levam a uma estrutura de maior rigidez, fazendo com que a temperatura necessária para a fusão seja maior (HOLBREY; SEDDON, 1999). Cadeias alquílicas menores em LIs possuem interações de van der Waals mais intensas ao serem comparadas com seus homólogos de cadeias alquílicas maiores, ou seja, necessita-se de mais energia para romper uma interação de van der Waals no LI [Dec(MIM)][Br] em relação ao [TetDec(MIM)][Br]. A influência da inserção de uma nova porção polar no LI também é visualizada na temperatura de fusão – o LI dicatiônico [BisDec(MIM)₂][2Br] possui uma temperatura de fusão inferior ao seu análogo monocatiônico.

A estrutura aniônica escolhida também tem relevante influência na T_f do LI. Estudos previamente descritos na literatura mostram que, para um mesmo cátion, o uso de diferentes tipos de ânions faz com que a T_f sofra alteração (FANNIN et al., 1984; WILKES et al., 1982). Considerando o cátion [EtMIM]⁺, ao variar a estrutura aniônica, o emprego de diferentes tipos de ânion, resultou em uma alteração na T_f (Tabela 2) (BECK et al., 1992; NGO et al., 2000). Pode-se observar que as maiores T_f são dos compostos que possuem Cl⁻ e I⁻ como ânions. Esses contra-íons são elementos polarizáveis, o que origina interações mais fortes quando

comparados aos demais ânions e conseqüentemente uma T_f maior. Já os LIs que possuem NO_3^- e BF_4^- como contra-íons possuem uma maior flexibilidade em suas estruturas, levando a um decréscimo na T_f .

Tabela 2: Temperatura de fusão de LIs contendo o cátion $[\text{EtMIM}]^+$.

LI	T_f^a (°C)	Referência
$[\text{EtMIM}][\text{Cl}]$	89	42
$[\text{EtMIM}][\text{I}]$	79	42
$[\text{EtMIM}][\text{NO}_3]$	38	43
$[\text{EtMIM}][\text{BF}_4]$	15	43

3.1.1.2 Temperatura de transição vítrea (T_g)

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual ocorre uma transição de fase sólida ou líquida, reversível, para uma fase vítrea (sólido amorfo), caracterizando o estado em que o material não se encontra organizado como nos sólidos cristalinos. Esse parâmetro pode ser determinado através de uma análise de DSC e é caracterizado pela mudança na capacidade calorífica ou através da técnica de TMA (*Thermomechanical Analysis*) e é caracterizada pela mudança no coeficiente de expansão térmica da amostra (DEL SESTO et al., 2009; TRIOLO et al., 2006). A presença de T_g no comportamento térmico dos LIs confirma a característica amorfa deles.

Nesse sentido, Fukumoto e col. (FUKUMOTO; YOSHIZAWA; OHNO, 2005) investigaram as propriedades térmicas de LIs com ânions derivados de aminoácidos e verificaram que os LIs não apresentaram T_f , apenas T_g , a qual teve variação de -65 a 6 °C. Assim, os autores concluíram que um aumento da cadeia alquílica presente no aminoácido levou a um aumento no valor da T_g , provavelmente devido a um aumento da força de Van Der Waals presente na estrutura do LI. Outra observação dos autores foi que, a presença de grupos funcionais na estrutura do aminoácido, originou uma T_g ainda maior, como pode ser observado para os LIs $[\text{Emim}][\text{Lis}]$, $[\text{Emim}][\text{Gln}]$ e $[\text{Emim}][\text{Glu}]$. A presença de um grupo carboxilato causa um aumento significativo na T_g quando comparado ao grupamento OH, no caso da $[\text{Emim}][\text{Asp}]$ e $[\text{Emim}][\text{Ser}]$ (Tabela 3).

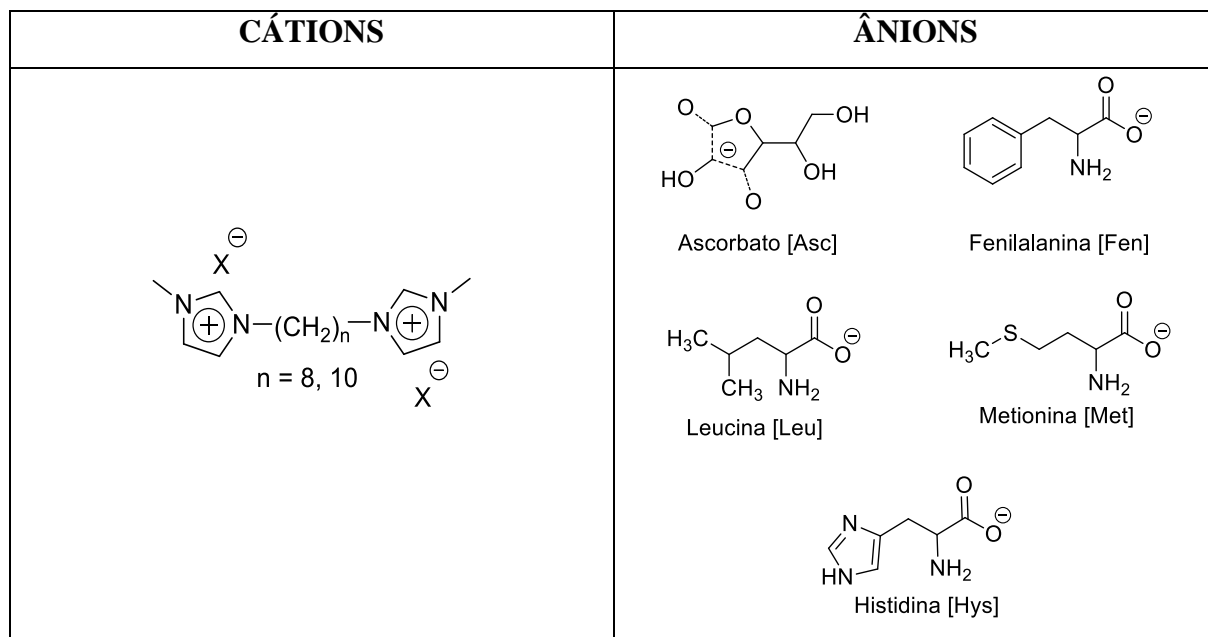
Tabela 3: Temperaturas de transição vítrea (T_g) para LIs com ânions derivados de aminoácidos (FUKUMOTO; YOSHIZAWA; OHNO, 2005).

Sal	T _g ^b (°C)	Sal	T _g ^b (°C)
[Emim][Gly]	-65	[Emim][Trp]	-31
[Emim][Ala]	-57	[Emim][His]	-24
[Emim][Met]	-57	[Emim][Tyr]	-23
[Emim][Val]	-52	[Emim][Cys]	-19
[Emim][Ile]	-52	[Emim][Arg]	-18
[Emim][Leu]	-51	[Emim][Asn]	-16
[Emim][Ser]	-49	[Emim][Gln]	-12
[Emim][Lys]	-47	[Emim][Asp]	5
[Emim][Thr]	-40	[Emim][Glu]	6
[Emim][Phe]	-36	[Emim][Pro]	-48

^b Temperatura de transição vítrea. [emim]: 1-etil-3-metilimidazol. [Gly]: Glicina; [Ala]: Alanina; [Met]: Metionina; [Val]: Valina; [Ile]: Isoleucina; [Leu]: Leucina; [Ser]: Serina; [Lys]: Lisina; [Thr]: Treonina; [Phe]: Fenilalanina. [Trp]: Triptofano; [His]: Histidina; [Tyr]: tirosina; [Cys]: Cisteína; [Arg]: Arginina; [Asn]: Asparagina; [Gln]: Glutamina; [Asp]: Ácido aspártico; [Glu]: Glutamato; [Pro]: Prolina.

Gindri e col. sintetizaram uma série de LIs dicatiônicos com cadeias alquílicas espaçadoras de 8 e 10 carbonos e identificaram as transições de fases nesses LIs (GINDRI et al., 2014). A figura 6 mostra as estruturas dos LIs utilizados nesse estudo.

Figura 6: Estruturas dos cátions e ânions utilizados por Gindri e col. (GINDRI et al., 2014)



Fonte: (GINDRI et al., 2014)

As transições vítreas obtidas para os LIs apresentaram valores de -60 até -21 °C e estão esboçadas na tabela 4. Os LIs utilizados por Gindri e col., apresentaram apenas T_g , o que torna possível caracterizá-los como compostos amorfos na faixa de temperatura analisada (GINDRI et al., 2014).

Tabela 4: Temperaturas de transição vítrea (T_g) para os LIs estudados por Gindri e col. (GINDRI et al., 2014).

LIs (n = 8)	T_g (°C)	LIs (n = 10)	T_g (°C)
[BisOct(MIM) ₂][2ASC]	-60	[BisDec(MIM) ₂][2ASC]	-27
[BisOct(MIM) ₂][2FEN]	-48	[BisDec(MIM) ₂][2FEN]	-25
[BisOct(MIM) ₂][2LEU]	-34	[BisDec(MIM) ₂][2LEU]	-40
[BisOct(MIM) ₂][2MET]	-56	[BisDec(MIM) ₂][2MET]	-47
[BisOct(MIM) ₂][2HIS]	-39	[BisDec(MIM) ₂][2HIS]	-21

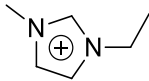
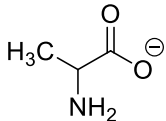
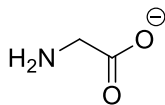
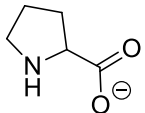
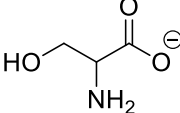
3.1.1.3 Temperatura de decomposição (T_d)

A temperatura de decomposição é outro parâmetro importante na caracterização de LIs, pois reflete a estabilidade térmica da estrutura e orienta na determinação de aplicações adequadas para o LI.

Características estruturais da amostra podem influenciar diretamente a definição desta propriedade. Parâmetros como, tipo de cátion ou ânion, bem como as modificações estruturais possíveis (tamanho da cadeia alquílica lateral e/ou espaçadora, presença ou ausência de grupos funcionais) são fatores influenciadores na determinação da temperatura de decomposição. Sabe-se que, o tipo de ânion escolhido é o fator mais relevante na estabilidade térmica de um LI possuindo o mesmo cátion (FOX et al., 2005).

Muhammad e col. (MUHAMMAD et al., 2011) investigaram a temperatura de decomposição de LIs monocatiônicos derivados do 1-etil-3-metilimidazol, aplicando quatro ânions distintos derivados de aminoácidos (Alanina, Glicina, Prolina e Serina) (Figura 7).

Figura 7: Estruturas do cátion e ânions utilizados no estudo Adaptada da referência (MUHAMMAD et al., 2011)

Cátion	Ânions	
<p>[EMIM]</p> 	<p>Alanina</p> 	<p>Glicina</p> 
	<p>Prolina</p> 	<p>Serina</p> 

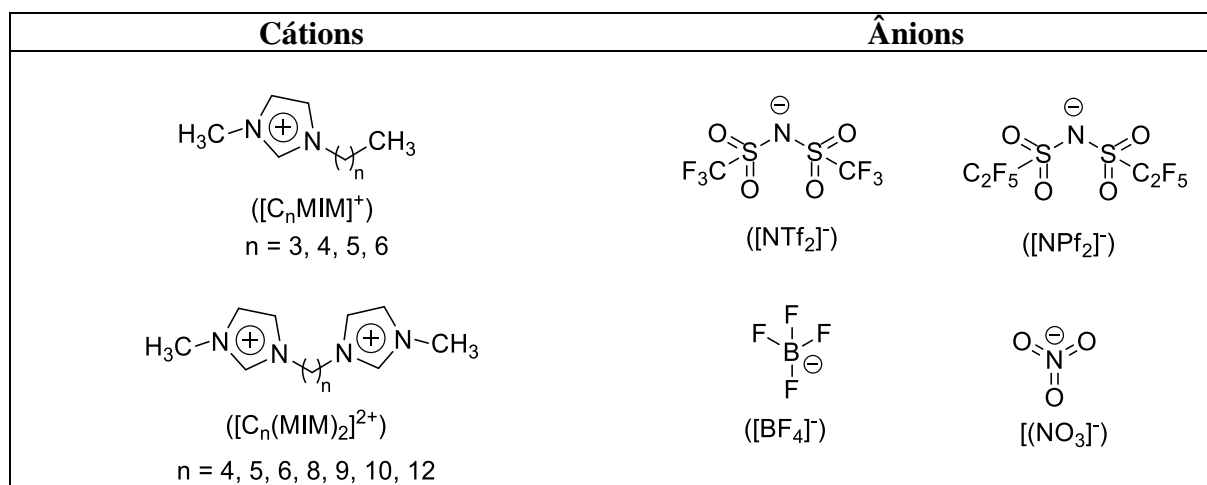
Fonte: (MUHAMMAD et al., 2011)

A ordem de temperatura de decomposição obtida pelos autores foi: EmimGli < EmimAla < EmimSer < EmimPro. A T_d variou de 225 à 284 °C. Observa-se que, o aumento do número de carbonos na estrutura, origina um aumento na T_d do LI. Esse fato é evidenciado ao comparar a alanina (três carbonos na estrutura) e a glicina (dois carbonos na estrutura). Por

outro lado, a inserção de grupos funcionais como os grupamentos OH e pirrolidina, presentes na serina e prolina, respectivamente, também leva a um aumento considerável na T_d . Isso pode estar associado às ligações de hidrogênios presentes na estrutura.

Entretanto, o tipo de cátion presente na estrutura do LI, também apresenta influência na T_d . Shiota e col. (SHIROTA et al., 2011) estudaram as propriedades térmicas de LIs mono e dicatiônicos derivados do anel imidazólico com diferentes grupamentos laterais e espaçadores, combinados com quatro diferentes ânions inorgânicos (Figura 8).

Figura 8: Estruturas dos cátions e ânions utilizados no estudo. Adaptada da referência (SHIROTA et al., 2011)



Fonte: (SHIROTA et al., 2011)

Os autores observaram que o aumento de carga, massa molecular e maior número de interações intermoleculares levam a um aumento na temperatura de decomposição, logo, nota-se que, para um mesmo ânion, LIs dicatiônicos apresentam maior estabilidade que seus análogos monocatiônicos (as temperaturas são em média de 10 a 115 °C maiores) (tabela 5).

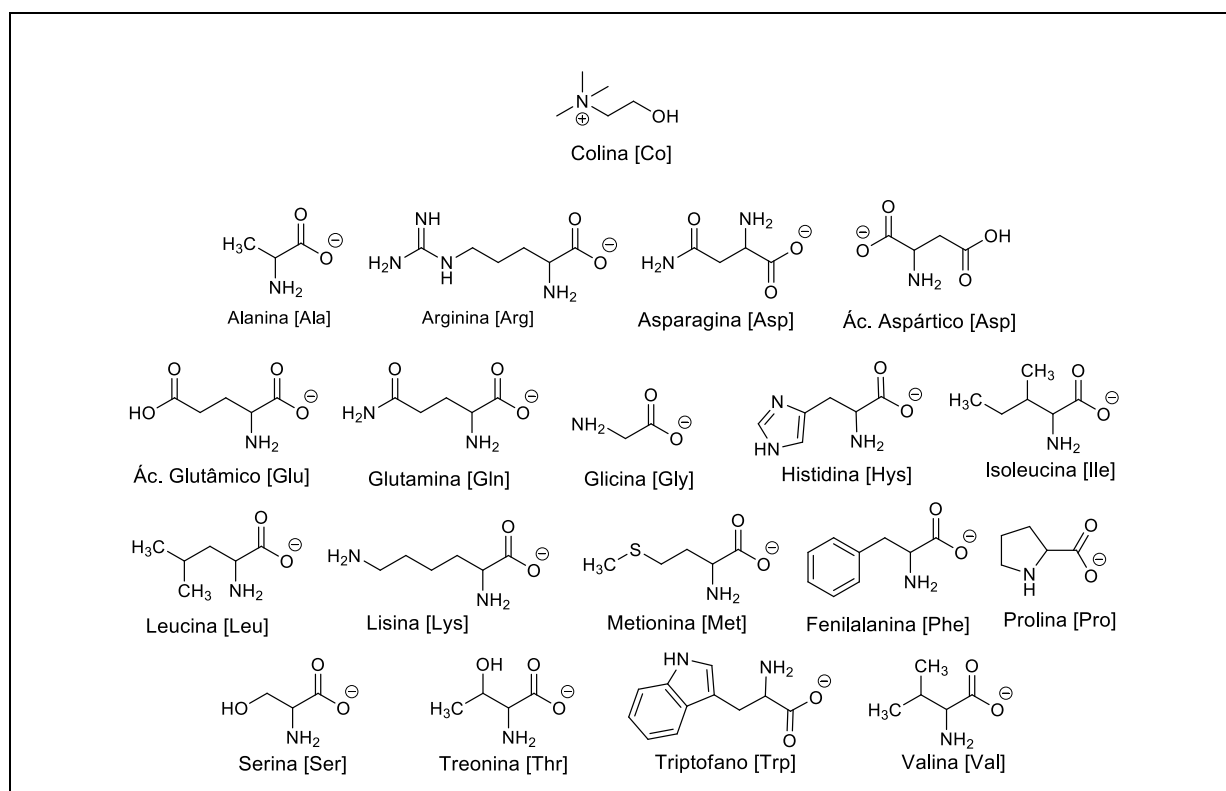
Tabela 5: Temperaturas de decomposição de LIs mono e dicatiônicos (SHIROTA et al., 2011)

Cátion	T_d^a (°C)			
	[NTf ₂] ⁻	[NPF ₂] ⁻	[BF ₄] ⁻	[NO ₃] ⁻
[B(MIM) ₂] ²⁺	433,2	417,4	316,0	305,1
[Pent(MIM) ₂] ²⁺	419,0	419,9	338,7	299,8
[Hex(MIM) ₂] ²⁺	426,9	414,4	366,4	310,1
[O(MIM) ₂] ²⁺	421,1	414,2	380,8	302,6
[B(MIM)] ⁺	403,0	380,9	292,7	279,3
[Pent(MIM)] ⁺	397,2	388,0	328,1	285,5
[Hex(MIM)] ⁺	362,2	365,6	304,0	282,9

^a Temperatura de decomposição

Liu et al., em 2012 (LIU et al., 2012a), sintetizaram uma série de LIs possuindo a colina como cátion, e ânions derivados de aminoácidos (figura 9), e em seguida, realizaram a avaliação da estabilidade térmica desses compostos. As temperaturas de decomposição (T_d), para cada LI, estão esboçadas na tabela 6.

Figura 9: Estruturas do cátion e ânions utilizados no estudo de Liu et al.



Fonte: (LIU et al., 2012a)

Tabela 6: Temperaturas de decomposição dos LIs estudados por Liu et al (LIU et al., 2012b)

LI	Td ^b (°C)	LI	Td ^b (°C)
[Co][Gly]	150	[Co][Try]	174
[Co][Ala]	159	[Co][Pro]	163
[Co][Ser]	183	[Co][Asp]	200
[Co][Tre]	172	[Co][Glu]	202
[Co][Val]	177	[Co][Asn]	187
[Co][Leu]	175	[Co][Gln]	203
[Co][Ile]	150	[Co][Lys]	165
[Co][Met]	178	[Co][Hys]	171
[Co][Phe]	160	[Co][Arg]	163

Os valores de T_d variaram entre 150 e 203 °C. Os autores concluíram que a T_d mostrou uma clara dependência com as estruturas aniônicas, exemplificado pelo LI [Co][Gli] que apresenta a menor estrutura de ânion e conseqüentemente a menor T_d (150 °C). Da mesma forma, o aumento da cadeia lateral e a introdução de um grupo hidroxila ou ácido carboxílico resultaram em valores mais altos de T_d , enquanto a introdução de um anel benzênico não exerceu efeito sobre o T_d , visto que a T_d do LI [Co][Fen] é semelhante à T_d do [Co][Ala] (LIU et al., 2012a).

3.1.1.4 Solubilidade

A solubilidade é definida como sendo a quantidade máxima que uma substância pode ser dissolvida em um líquido, conseqüentemente, sua polaridade influencia na medida, assim como, condições de temperatura, pressão e solvente utilizado.

Para os LIs que são anfífilos é possível observar diversos fenômenos quando estes materiais se encontram solubilizados em algum solvente. A medida da solubilidade de um LI torna-se uma caracterização importante, pois está relacionada com a tendência do LI em agregar-se em solução. Assim que as condições são escolhidas (solvente, pressão e temperatura), o soluto comporta-se de uma maneira específica para essas condições, e, quando ultrapassada, acontece a formação de uma fase distinta à inicial.

É sabido que a solubilidade é diretamente influenciada pela estrutura do LI, ou seja, o cátion e/ou o ânion escolhido contribuem significativamente para a solubilidade em um determinado solvente. Nesse sentido, Carlisle e col. (CARLISLE et al., 2008) estimaram que os parâmetros de solubilidade de LIs estão relacionados com a contribuição dos grupos presentes na molécula para com as energias coesivas totais presentes na molécula, assim, assume-se que estas atrações dependem da natureza da molécula e do ambiente químico em que está inserida.

Comumente, o tamanho da cadeia alquílica presente como grupo lateral nos monocatiônicos ou como grupo espaçador nos dicatiônicos, comanda a influência que o cátion exerce na solubilidade em água, pois, quanto maior este grupo, mais hidrofóbico é o LI, e, conseqüentemente haverá uma diminuição na solubilidade. Por outro lado, a estrutura aniônica também exerce grande influência nesta medida. Isto pode ser confirmado em resultados obtidos ao variar o ânion para uma série de LIs contendo o 1-butil-3-metilimidazol

([BMIM]) como cátion. Ao utilizar ânions como $[\text{Br}]^-$, $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ e $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, os LIs apresentaram uma alta solubilidade em água, porém, quando combinou-se ânions mais hidrofóbicos com o mesmo cátion ($[\text{PF}_6]^-$ ou $[(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$), percebe-se a baixa solubilidade quando há a separação das fases (BONHTE et al., 1996). Ao buscar dados na literatura, através da plataforma “*scifinder*”, sobre solubilidade de LIs que possuem aminoácidos como ânions, utilizando os termos “*solubility of aminoacid-based ionic liquids*”, não foram encontrados resultados.

3.2 COMPORTAMENTO DE AGREGAÇÃO DE LIS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Quando moléculas que apresentam em sua estrutura grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, como os LIs anfifílicos são adicionadas à uma solução aquosa, acontece uma alteração na organização da água a fim de acomodar as moléculas do soluto. Assim, esta reorganização faz com que as moléculas de água se acomodem ao redor de toda a molécula do soluto (LI), até mesmo na porção hidrofóbica, fazendo com que ocorra um aumento de energia livre do sistema devido ao fato de que, sempre um dos grupos presentes no soluto não irá interagir bem com o solvente, originando assim, interações repulsivas (ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A., 2005). Logo, a fim de diminuir a energia do sistema, a tendência é de que os monômeros de LI se adsorvam nas interfaces disponíveis (líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido), e assim, provocando uma diminuição na tensão superficial e interfacial do meio em que estão dissolvidos.

A partir do momento em que as interfaces estão saturadas com moléculas de LIs, outros processos se iniciam para dar continuidade na redução da energia livre do sistema, como por exemplo, a cristalização, a precipitação ou a formação de agregados termodinamicamente estáveis. Estes permanecerão em solução, mas apresentarão propriedades diferentes da solução inicial. Por exemplo, quando ocorre a formação de agregados em água, a parte hidrofóbica do LI irá para o interior do agregado enquanto que a cabeça catiônica polar irá interagir concomitantemente com a água e com o ânion (WILEY, [s.d.]

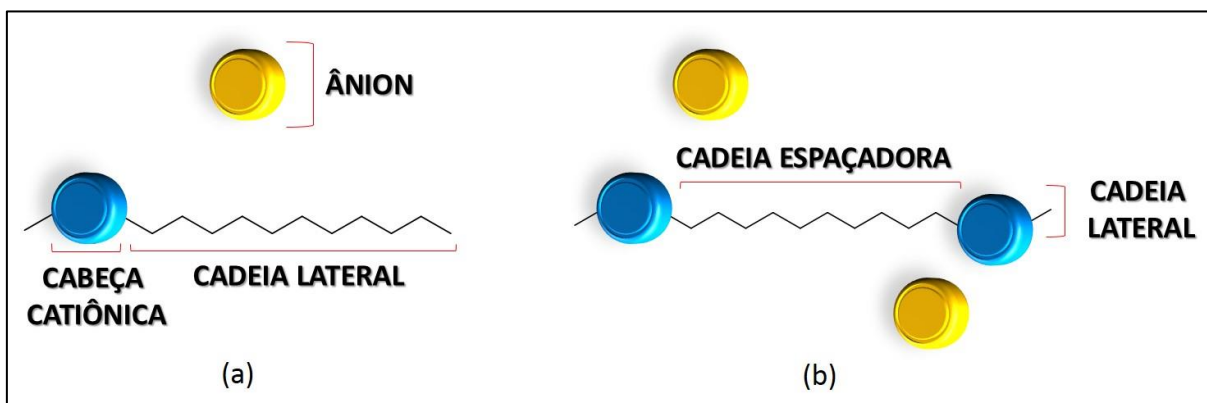
Moléculas que apresentam porções hidrofílicas e hidrofóbicas combinadas apresentam uma facilidade para assumir um arranjo de menor energia em solução, e essa organização é

coordenada pelas forças de interação entre as moléculas de LI e entre as moléculas de LI e solvente. Assim, a formação de agregados de LI em soluções aquosas é dirigida por um equilíbrio de duas interações opostas: (i) repulsão eletrostática entre os grupamentos catiônicos que desfavorecem o processo de agregação e (ii) interações hidrofóbicas atrativas envolvendo as cadeias alquílicas do LI, que favorecem o processo de agregação (WANG et al., 2008). Entretanto, o processo de adsorção dos ânions do LI na superfície do agregado, pode ocasionar uma redução na repulsão eletrostática (i), facilitando a agregação a partir da estabilização dos grupamentos catiônicos. Por outro lado, as interações hidrofóbicas (ii) podem ser reduzidas através do aumento das interações atrativas das cadeias alquílicas com o solvente (WANG et al., 2011).

Quando se dá início ao processo de agregação, as características iniciais da solução mudam completamente em relação as características da solução monomérica. Um dos parâmetros mais importantes e estudados em relação ao estudo de agregados em solução é a concentração de agregação crítica (CAC). A CAC é definida como a concentração mínima a partir da qual micelas ou outros tipos de agregados começam a ser formados. Geralmente inicia-se com a formação de agregados menores, por exemplo, as micelas, e conforme adiciona-se LI em solução, esses agregados tendem a se remodelar, levando a formação de estruturas maiores e mais complexas. Desse modo, é possível monitorar a CAC analisando propriedades como: condutividade, comportamento térmico, tensão superficial, viscosidade, deslocamento químico e técnicas de fluorescência e espalhamento de luz (BENDER, 2014; GINDRI, 2013)

Até então, sabe-se que quanto maior a cadeia espaçadora para LIs dicatiônicos, menor é a concentração mínima no qual inicia-se o processo de agregação (FRIZZO et al., 2015b) que o tipo de ânion, hidrofóbico ou hidrofílico (FRIZZO et al., 2015a) exerce uma grande influência na agregação e que a temperatura também é determinante para esta propriedade (AO et al., 2009; BENDER, 2014). Para líquidos iônicos contendo ânions aminoácidos, os estudos de agregação ainda estão em crescimento, assim como, para LIs dicatiônicos (FRIZZO et al., 2015c, 2015a, 2016a). Por outro lado, essa propriedade já é amplamente descrita na literatura para LIs moncatiônicos (SRINIVASA RAO et al., 2011; YANG et al., 2019) (Figura 10).

Figura 10: Representação de LIs moncatiônicos (a) e dicatiônicos (b).



Fonte: A autora

Como já mencionado, é possível detectar o momento que ocorre a formação de agregados, devido às mudanças nas propriedades físico-químicas da solução. Deste modo, neste trabalho serão utilizadas as técnicas de condutividade elétrica e ^1H RMN, a fim de avaliar a influência que modificações estruturais no cátion e no ânion causam no comportamento de agregação do LI. A figura 11 mostra as técnicas e os parâmetros utilizados, assim como, as informações que irão auxiliar na caracterização deste processo.

Figura 11: Resumo esquemático das técnicas e parâmetros que serão avaliados.



Fonte: A autora

3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS DE LI EM SOLUÇÃO

A caracterização dos agregados de LI em solução pode ser realizada através de várias técnicas, como Calorimetria exploratória diferencial (DSC), tensão superficial, fluorescência, espalhamento de luz dinâmico, condutividade e Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). As técnicas utilizadas nesse estudo foram Condutividade e RMN ^1H , e serão descritas detalhadamente a seguir.

3.3.1 Condutividade

A condutividade é a medida da capacidade que uma substância apresenta em conduzir cargas, e, é diretamente dependente da quantidade de íon livres presentes na solução, pois, a partir da migração de íons positivos e negativos no meio aquoso, é possível determinar a condutividade elétrica de soluções iônicas. Assim, a condutividade elétrica além de depender do número de íons, depende também da mobilidade iônica.

A medida da condutividade baseia-se na verificação da resistência (R) do meio, que é obtida através da aplicação de uma diferença de potencial (E) entre duas placas de área (A), separadas por uma distância (d). As placas de cargas opostas geram uma migração de íons e, conseqüentemente, surgirá uma corrente elétrica oriunda da diferença de potencial aplicada. A resistência é dada pela 2^o Lei de Ohm (eq. 1),

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (1)$$

onde ρ é a resistência específica ($\Omega\cdot\text{m}$) do condutor.

A condutância é o inverso da resistência e é expressa na unidade Siemens por centímetro ($S = \Omega^{-1}$; $S\cdot\text{cm}^{-1}$) (eq. 2).

$$L = \frac{1}{R} \quad (2)$$

Ao combinar as equações de resistência (R) e condutância (L), têm-se a seguinte equação (eq. 4), onde κ é a condutância específica ($\kappa = 1/\rho$)

$$L = \kappa \frac{A}{d} \quad (3)$$

A condutância específica representa a condutância do volume de solução correspondente a 1 cm^3 , que se localiza entre os dois eletrodos afastados entre si por 1 cm de distância e área de 1 cm^2 . À vista disso, $L = \kappa$, e a condutância específica é chamada de condutividade elétrica (HARRIS, 2012).

Em solução aquosa, quando se têm somente eletrólitos fortes, o aumento da concentração desses favorece o aumento proporcional da condutividade. Por outro lado, para eletrólitos fracos, a concentração dos íons que irá contribuir para o aumento da condutividade dependerá do seu grau de dissociação, ou seja, o aumento da condutividade dependerá do número de íons livres presentes na solução e, dessa forma, do grau de ionização do eletrólito (α) (HARRIS, 2012).

LI quando em solução, inicialmente apresentam comportamento característicos de eletrólitos fortes, contudo, ao aumentar a concentração de LI, em determinado momento atingirá a CAC e assim, agregados começarão a ser formados. Após esse ponto, a mobilidade dos íons (agora agregados) diminui e conseqüentemente, a condutividade irá diminuir alcançando um platô. Isso ocorre devido ao fato de que, ao adicionar íons em solução após a CAC, esses íons ajudarão na estabilização dos agregados formados, através de interações atrativas na superfície do agregado, não estando completamente disponíveis no meio aquoso para contribuir com o aumento da condutividade.

A curva de condutividade elétrica *versus* concentração de LI apresenta uma mudança de inclinação na região em que ocorre a formação de micelas (CAC), com isso, é possível traçar duas retas que se interceptam e neste ponto de encontro é determinada a CAC. É possível acontecer a formação de mais de uma CAC, caracterizada por duas mudanças na inclinação da curva, indicando assim, que o LI possui duas formas de agregação diferentes (ANOUTI et al., 2012; BENDER, 2014; SINGH et al., 2010). A relação entre o aumento da concentração do LI e a condutividade também permite calcular o grau de ionização dos contra-íons (α), que é obtido através da razão dos coeficientes angulares das retas traçadas após e antes da CAC (α_2/α_1). Se o valor encontrado para α for elevado, é indicativo de que os ânions não estão ligados fortemente à superfície do agregado. A proporção de contra-íons ligados (β) é obtido pela relação $\beta = 1 - \alpha$ (VILLETTI et al., 2011).

Normalmente, é difícil determinar o ponto exato onde acontece a CAC, pois a mudança de inclinação da curva é muito sutil, assim, métodos convencionais induzem ao erro, visto que identificar o ponto exato onde ocorre a CAC depende da visão do observador. Com isso, um

método muito utilizado para obter valores mais exatos de CAC, bem como, valores de α é o método proposto por Carpena (CARPENNA et al., 2002). Este método propõe que, se a curva de condutividade elétrica *versus* concentração de LI pode ser considerada como duas funções lineares acima e abaixo da CAC, toma-se que a derivada primeira desta curva resulta em uma sigmoide de Boltzmann, ou seja, uma curva que muda assintoticamente de um valor constante para outro valor constante. Assim, a sigmoide de Boltzmann é representada pela eq. (4).

$$F(x) = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{-(x-x_0)/\Delta x}} + A_2 \quad (4)$$

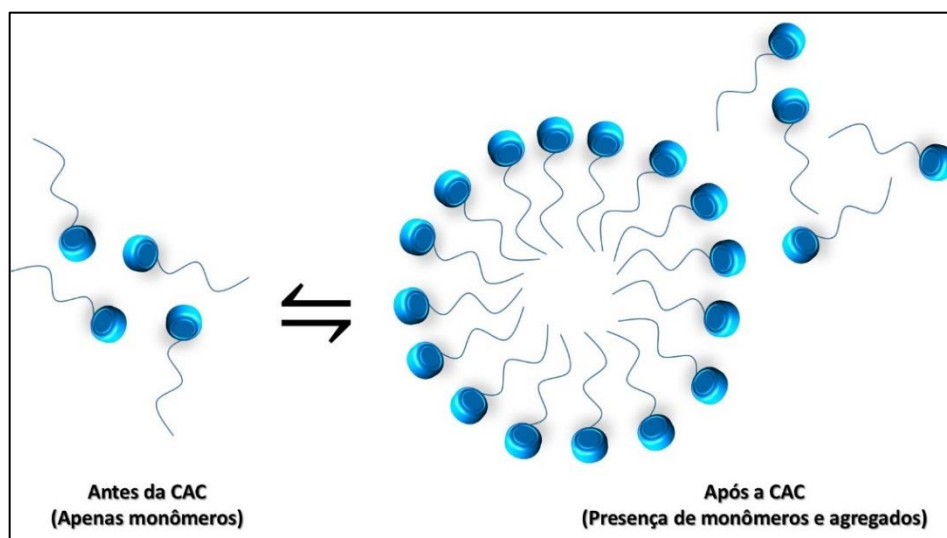
onde A_1 e A_2 são as inclinações das retas antes e depois da região da CAC, X_0 é o ponto central da transição e Δx é a largura da transição. Este método diz que, se a derivada dos dados originais se comporta como uma sigmoide, os dados originais devem se comportar como a integral dessa sigmoide. A Eq. (5) é oriunda da integração direta da Eq. (4).

$$F(x) = F(0) + A_1 x + \Delta x (A_2 - A_1) \ln \frac{1 + e^{(x-x_0)/\Delta x}}{1 + e^{-x_0/\Delta x}} \quad (5)$$

onde $F(0)$ é o valor de $f(x)$ em $x = 0$. Esta equação é utilizada a fim de obter parâmetros termodinâmicos mais exatos.

Além disso, a técnica de condutividade tem sido aplicada a fim de determinar parâmetros termodinâmicos do processo de agregação de LIs. O processo termodinâmico que acontece para a formação de agregados em solução aquosa, pode ser explicado principalmente pelo modelo de ação das massas aplicadas para agregação, que considera que os monômeros se encontram em equilíbrio com os agregados em solução (Figura 12) (WILEY, 2006).

Figura 12: Equilíbrio termodinâmico entre monômeros e agregados. Adaptada da referência (WILEY, 2006)



Fonte: (WILEY, 2006).

Este modelo pode ser representado através da Eq. (6). Para LIs, o grau de dissociação do ânion com o monômero e com as micelas devem ser levados em consideração. Onde n é a concentração do monômero catiônico C , $(n-m)$ é a concentração dos ânions A , que se encontram firmemente ligado aos monômeros, sendo que m é a concentração dos ânions livres, e $C_n m$ é a concentração de agregados ligados aos contra-íons. O grau de dissociação (α) dos monômeros de LI presentes no agregado é dado por: $\alpha = m/n$.



Partindo da Eq. (6), é possível obter a constante de equilíbrio (K_a), que está representada na Eq. (7):

$$K_a = \frac{[C_n m]}{[C]^n + A^{n-m}} \quad (7)$$

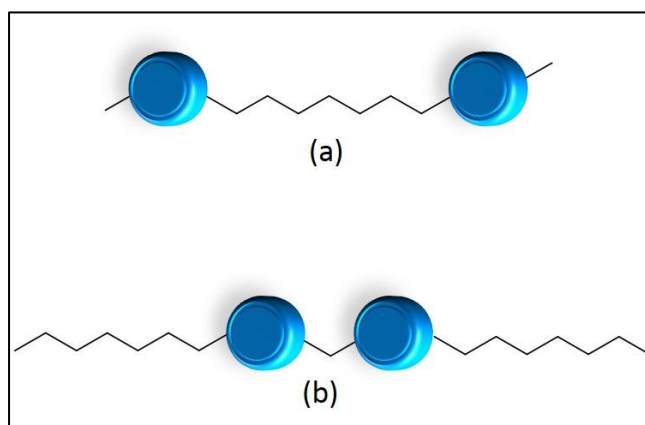
Já, a energia livre de Gibbs no equilíbrio é dada pela Eq. (8).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (8)$$

onde K é a constante de equilíbrio, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

Compostos que possuem duas porções carregadas podem ser chamados de *bolaform* (a) ou *gemini* (b). O primeiro possui duas cabeças carregadas e separadas por uma cadeia espaçadora relativamente longa ($n \geq 6$). Já os compostos do tipo *gemini*, são constituídos por duas cabeças positivas ou negativas ligadas e possuem substituintes mais longos (Figura 13) (DEVÍNSKY; LACKO; IMAM, 1991; MENGER; WRENN, 1974; ZANA, 1996).

Figura 13: compostos do tipo (a) *bolaform* e (b) *gemini* (os contra-íons foram omitidos nesta representação).



Fonte: A autora

Segundo Zana et al. (ZANA, 1996) a partir da Eq. (7) pode-se obter as seguintes equações:

$$\Delta G^{\circ a} = RT(0,5 + \beta) \quad (9)$$

$$\Delta G^{\circ a} = RT(1 + 2\beta) \ln CAC + 2RT\beta \ln 2 \quad (10)$$

$$\Delta G^{\circ a} = RT(1 + \beta) \ln CAC \quad (11)$$

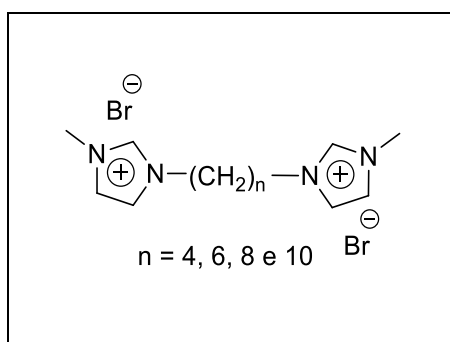
As equações (9 e 10) são consideradas para tensoativos do tipo *gemini* e *bolaform*, respectivamente e a equação (11) é utilizada para tensoativos convencionais.

O valor de energia livre padrão de agregação (ΔG°_a) para tensoativos do tipo *bolaform* (dicatiônicos) e convencionais (monocatiônicos), em solução aquosa, pode ser determinado a partir das equações (10) e (11), respectivamente. Desta forma, conhecendo o valor de energia livre padrão de agregação (ΔG°_a), é possível encontrar o valor da constante de equilíbrio de agregação (K_a).

Visto isso, a técnica de condutividade é bastante aplicada em estudo de agregação em solução. Para confirmar essa importância, será demonstrado a seguir alguns estudos presentes na literatura, envolvendo o comportamento de agregação de LIs derivados do cátion imidazólico.

A influência do tamanho da cadeia espaçadora em LIs dicatiônicos imidazólicos no comportamento de agregação de LI, foi estudada por FRIZZO et al., em 2015. Os LIs utilizados estão representados na figura 14.

Figura 14: LIs utilizados no estudo de Frizzo et al. (2015).

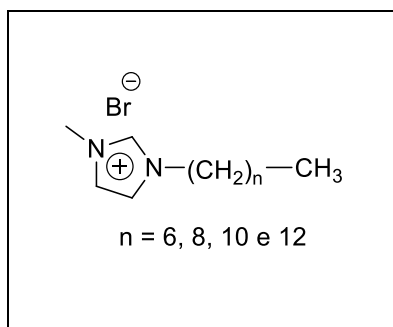


Fonte: Frizzo et al. (2015).

Os resultados obtidos, mostraram duas CAC para os LIs de $n = 6, 8, 10$, e esses valores apresentaram uma influência da cadeia espaçadora. Conforme o número de carbonos na cadeia espaçadora aumenta, os valores de CAC_1 e CAC_2 diminuem, tendência esta que também é observada em surfactantes convencionais. Também foi possível concluir que, devido aos valores negativos de ΔG°_a , o processo de agregação de LIs em solução aquosa é espontâneo. Contudo, a agregação é mais favorecida em LIs que possuem a cadeia alquílica maior, seguindo a tendência esperada para esse processo (FRIZZO et al., 2015b).

Wang e col. (WANG et al., 2007), estudaram a formação de agregados em água de LIs moncatiônicos baseados no centro imidazólico (figura 15).

Figura 15: Estrutura química dos LIs monocatiônicos estudados por Wang e col.



Fonte: (WANG et al., 2007)

Foi demonstrado a partir desse estudo, que ocorre agregação quando o número de carbonos na cadeia lateral é igual ou maior que seis. A partir de valores de ΔG°_a ficou evidenciado a tendência que quanto maior a cadeia alquílica, mais negativos são os valores, mostrando que fica mais fácil de ocorrer a agregação quando o LI possui maior número de carbono (WANG et al., 2007).

O ânion também apresenta influência no processo de agregação. Frizzo et al. (2015) (FRIZZO et al., 2015a) relataram o estudo do efeito aniônico no comportamento de agregação dos espaçadores de cadeia longa de LIs baseados no anel imidazólico. As medidas foram realizadas em solução etanol-água de 4,75% (v/v) e também em etanol (95%). Os cátions e os ânions utilizados estão representados na figura 16.

Figura 16: Estrutura química dos LIs dicatiônicos estudados. (FRIZZO et al., 2015b).

Cátion	Ânions		
<p>[BisOct(MIM)₂]²⁺</p>	<p>[NTf₂]⁻</p>	<p>[SCN]⁻</p>	<p>[Br]⁻</p>
	<p>[BF₄]⁻</p>	<p>[NO₃]⁻</p>	

Fonte: (FRIZZO et al., 2015b).

Os resultados mostram que há um efeito pronunciado dos ânions tanto na CAC quanto no α e, conseqüentemente, no processo de agregação. A hidrofobicidade dos ânions tende a ser um fator que influencia fortemente o processo de agregação de LIs, uma vez que será melhor estabilizado na superfície do agregado. Assim, a seqüência obtida considerando os ânions, quando se utilizou etanol-água de 4,75% como solvente foi: $[\text{BF}_4]^- > [\text{SCN}]^- > [\text{NO}_3]^- > [\text{Br}]^-$. O LI $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2][2\text{NTf}_2]$ se mostrou insolúvel no sistema etanol-água e, portanto, sua agregação foi avaliada apenas em etanol (95%). Já os valores de CAC para os LIs contendo $[\text{SCN}]^-$ e $[\text{Br}]^-$ como ânions, em etanol (95%), foram muito mais altos em comparação com a mistura. Isso pode ser explicado devido à presença de etanol na solução, que ocasiona um enfraquecimento nas interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas de LI, porque as interações entre as cadeias alquílicas do LI e a cadeia alquílica do etanol levam a um aumento na CAC (FRIZZO et al., 2015a).

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN)

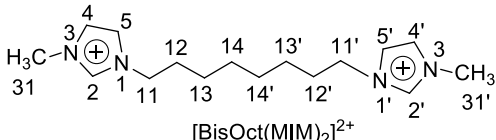
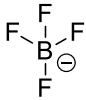
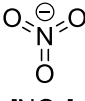
As alterações nos deslocamentos químicos (δ) de diferentes núcleos de um composto em função de sua concentração é uma ferramenta que pode ser utilizada na detecção da formação de agregados em solução. O ambiente químico sentido pelo núcleo e o seu envolvimento no processo de agregação influencia diretamente na magnitude do deslocamento (LI et al., 2010a) SILVERSTEIN, WEBSTER E KIEMBLE, 2006).

Na agregação de LIs, a CAC é avaliada a partir da mudança de deslocamento químico observado (δ_{obsd}) de um núcleo específico do LI em função de sua concentração. Conforme a concentração de LI aumenta, o núcleo avaliado passa a experimentar ambientes magnéticos distintos, assim, quando a formação de agregados inicia, o ambiente magnético, em que o núcleo está inserido, muda consideravelmente, estimulando alterações no δ_{obsd} em função da concentração. Assim, a formação de agregados (CAC) em solução é indicada pelo ponto onde ocorre uma mudança na inclinação da reta no gráfico que relaciona δ_{obsd} versus concentração (LI et al., 2010a). Com essa análise, também é possível colher informações sobre interações intermoleculares que acontecem simultaneamente ao processo de agregação. A blindagem ou desblindagem dos núcleos da molécula, à medida que a concentração muda indica efeitos conformacionais das moléculas no agregado, assim como, interações do tipo cátion-cátion, cátion-ânion e ânion-solvente (LI et al., 2010a).

O valor de energia livre padrão de agregação (ΔG°_a) para RMN, é determinado utilizando as equações (10) e (11), para dicatiônicos e monocatiônicos, respectivamente, da mesma maneira que para condutividade. O valor de β utilizado, é o valor obtido através da técnica de condutividade elétrica. Assim, conhecendo o valor de ΔG°_a , é possível encontrar o valor da constante de equilíbrio de agregação (K_a).

Frizzo et al. (FRIZZO et al., 2016a) avaliaram o efeito da estrutura aniônica no comportamento de agregação de LIs dicatiônicos baseados no anel imidazolíneo (Figura 17), utilizando ^1H RMN para investigar a ocorrência de interações cátion-ânion, cátion-cátion e ânion-solvente.

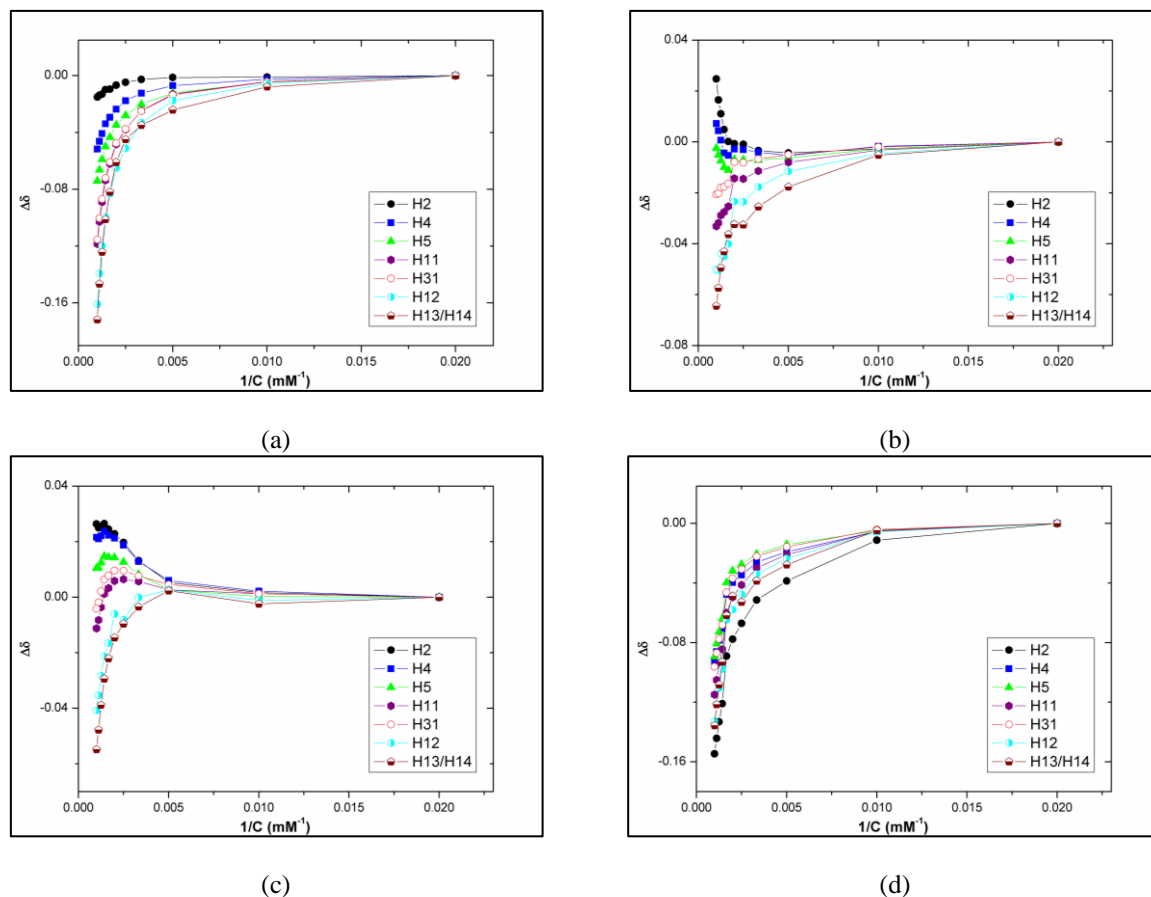
Figura 17: Estruturas dos LIs estudados por Frizzo et al. (FRIZZO et al., 2016a).

Cátion	Ânions
 <p>[BisOct(MIM)₂]²⁺</p>	<p>Br⁻ S=C=N[⊖]</p> <p>[Br]⁻ [SCN]⁻</p> <p>  [BF₄]⁻ </p> <p>  [NO₃]⁻ </p>

Fonte: (FRIZZO et al., 2016a)

A variação de deslocamentos químicos de todos os núcleos de hidrogênio dos LIs investigados estão mostradas na Figura 18.

Figura 18: Variação de deslocamentos químicos para (a) $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$, (b) $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2][2\text{NO}_3]$, (c) $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2][2\text{SCN}]$, e (d) $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ versus $1/C$ em solução etanol- D_2O , a 25°C (FRIZZO et al., 2016a).

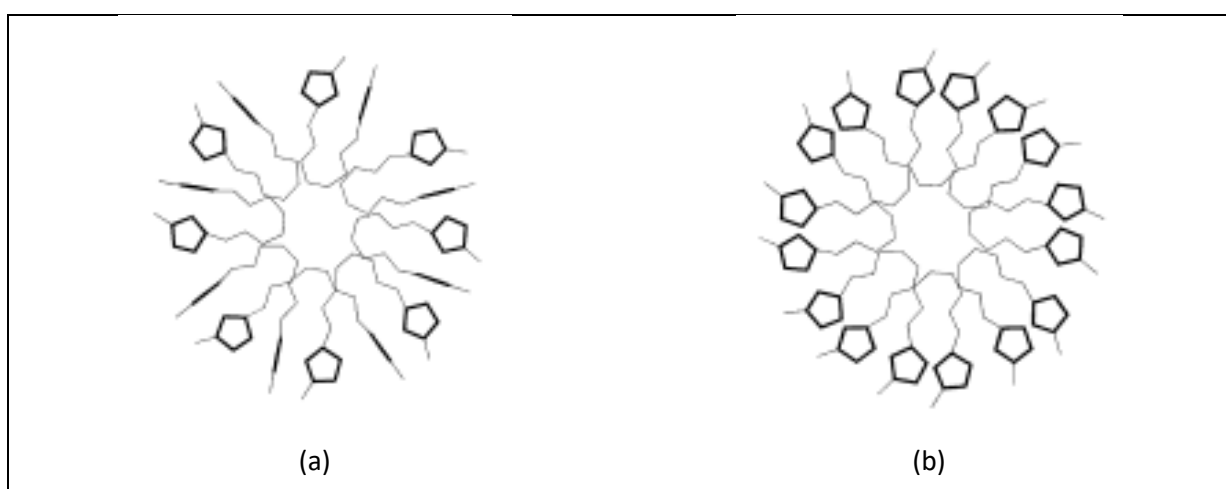


Fonte: (FRIZZO et al., 2016a)

Assim, foi possível observar que os núcleos de hidrogênios H2, H4 e H5 do anel imidazólico, e H11 e H31 dos átomos de carbono diretamente ligados ao anel imidazólico, apresentaram $\Delta\delta$ diferentes para LIs com Br^- e BF_4^- em relação aos ânions NO_3^- e SCN^- . Enquanto esses núcleos de hidrogênio nos LIs com ânions Br^- e BF_4^- apresentaram uma blindagem devido à agregação, os mesmos átomos de LIs com ânions NO_3^- e SCN^- mostraram uma desblindagem. Com base nesse comportamento, Frizzo et al. propuseram duas formas de agregados (Figura 19). Os LIs com ânions Br^- e BF_4^- (Figura 18a,d) formam agregados nos quais uma blindagem do hidrogênio na região hidrofílica sugere que as cabeças catiônicas interagem efetivamente pelo empilhamento de $\text{CH} \cdots \pi$ na superfície agregada (Figura 19a). Nesse caso, os hidrogênios provavelmente estão localizados dentro do cone de blindagem dos anéis de imidazol. Os LIs com ânions NO_3^- e SCN^- formam agregados nos quais a

desblindagem de hidrogênio de uma região hidrofílica (Figura 18b, c) sugere que os anéis de imidazol não são orientados a interagir com outros através do empilhamento de $\text{CH} \cdots \pi$. Isso indica que os anéis de imidazol provavelmente estão orientados a interagir de maneira mais eficaz com os íons e os hidrogênios estão possivelmente localizados fora do cone de blindagem dos anéis de imidazol (Figura 19b).

Figura 19: Representação esquemática das diferentes formas possíveis de organização dos agregados para LIs com ânions: (a) Br^- , BF_4^- , (b) NO_3^- , SCN^- (FRIZZO et al., 2016a).



Fonte: (FRIZZO et al., 2016a)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Resina de troca iônica AMBERLITE IRN-78 (forma ^-OH), Arginina, Glicina, Lisina, Serina na forma de hidrocloreto (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA), éter dietílico, acetonitrila (HPLC) e água MILLI-Q. Para a síntese dos brometos utilizou-se 1-metilimidazol, 1-bromodecano e 1,10-dibromodecano (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) O brometo de (3-metilimidazol-1-il)decano e brometo de 1,10-bis(3-metilimidazol-1-il)decano, foram sintetizados de acordo com a literatura (SHIROTA et al., 2011).

4.2 SÍNTESE DOS LIS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS

Os LIS foram sintetizados usando a metodologia descrita por Fukumoto et al. (2005). O procedimento foi o mesmo para todos os LIS e a seguir, está descrito utilizando o LI [BisDec(MIM)₂][2ARG] como exemplo.

O hidróxido de 1,10-bis(3-metilimidazol-1-il)decano foi preparado a partir de uma solução aquosa de brometo de 1,10-bis(3-metilimidazol-1-il)decano - usando resina de troca aniônica - e a reação foi monitorada usando solução AgNO₃ 0,1 M. A solução aquosa de hidróxido de 1,10-bis(3-metilimidazólio-1-il)decano foi subsequentemente adicionada gota a gota a uma solução aquosa de arginina, na proporção de 1:2 e a mistura foi agitada a 25 °C por 24 horas. Em seguida evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e o LI foi seco sob vácuo por 72 h a aproximadamente 90 °C. Os LIS monocatiônicos foram sintetizados de acordo com o mesmo procedimento, porém na proporção de 1:1.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS LIS

Preparou-se as soluções aquosas pesando o LI em um balão volumétrico e utilizando uma balança analítica com precisão de ± 0,001 g (Marte AL 500, Brasil). O balão volumétrico foi completado com água destilada e deionizada para as medidas de condutividade e RMN. A água usada para preparar as soluções para a condutividade foi a água Millipore com destilação dupla e deionizada (Elix-03, Barueri, Brasil; e Milli-Q, Molsheim, França). Soluções estoque de LI foram preparadas e posteriormente diluídas para produzir outras concentrações.

4.4 EQUIPAMENTOS

4.4.1 Ressonância de magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE III equipado com uma unidade BCU II para aquecimento/resfriamento do probe (faixa de temperatura 193.15 – 333.15 K). As amostras foram analisadas em um tubo de 5 mm. O equipamento opera na frequência de 600,13 MHz para ¹H e 150,32 MHz para ¹³C (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) demonstrados na discussão dos resultados, estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS). Os espectros foram realizados em D₂O e foi utilizado um capilar

selado de CDCl_3 com TMS como padrão interno. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa comparando-os com o sinal do TMS. As condições usadas no espectrômetro BRUKER DPX-400 foram: SF 400,13 MHz para ^1H e 100,61 MHz para ^{13}C ; lock interno pelo 2D do solvente; largura de pulso 8,0 μs para ^1H e 13,7 μs para ^{13}C ; tempo de aquisição 6,5 s para ^1H e 7,6 s para ^{13}C ; janela espectral 2.400 Hz para ^1H e 11.500 Hz para ^{13}C ; número de varreduras de 8 a 32 para ^1H e 2.000 a 20.000 para ^{13}C , dependendo do composto; número de pontos 65.536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,677065 para ^1H e 0,371260 para ^{13}C . A reprodutibilidade dos dados de deslocamento químico é estimada ser de $\pm 0,01$ ppm.

4.4.2 Cromatografia Líquida com Ionização por Electrospray (ESI)

Espectros de massas por ionização *electrospray* (ESI-MS) foram adquiridos a partir de um aparelho Agilent Technologies 6460 Triplo quadrupolo 6460 (LC/MS-MS) (Agilent Technologies, USA). A temperatura do gás foi de 300 °C e o fluxo de gás seco foi de 5 L.min⁻¹. O nebulizador permaneceu em 45 psi. A voltagem do capilar foi de 3500 V e do fragmentador 3 V. Soluções aquosas de LIs foram introduzidas a uma taxa de fluxo de 5 $\mu\text{l}.\text{min}^{-1}$. Usou-se nitrogênio como gás nebulizador e como gás de colisão. Íons moleculares foram detectados usando o modo positivo e negativo (Departamento de Química – UFSM).

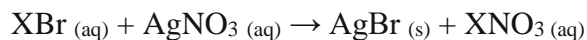
4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos foi determinada por um equipamento TGA Q5000 (TA Instruments Inc., USA) (Departamento de Química – UFSM). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte de N_2 (50 ml min⁻¹). O equipamento foi calibrado com $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99.9%). Antes da análise, os LIs foram secos sob vácuo à temperatura de aproximadamente 90 °C por 72h. A massa de amostra pesada foi na faixa de 1 a 4 mg. Os dados foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Instruments Inc., USA). O teor de água foi determinado pela perda de massa aparente na curva de TGA na faixa de temperatura de 100°C (ponto de ebulição da água).

4.4.4 Teor de Brometo

O teor de brometo residual nos LIs foi determinado pela titulação de precipitação, utilizando um potenciômetro (DIGIMED DM-20, São Paulo, SP, Brazil) com eletrodo de íon

seletivo (Marte Científica, Santa Rita do Sapucaí, MG, Brazil). Adicionou-se quantidades de Nitrato de prata (AgNO_3) em uma solução de LI em água, até haver a precipitação de AgBr no meio conforme a reação abaixo.



Assim, levando em consideração a estequiometria da reação (1:1), o teor de brometo foi determinado, a partir da quantidade de AgNO_3 que foi adicionado no meio, para que houvesse a precipitação.

4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As transições de fase foram obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês: *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) em um equipamento DSC Q2000 (TA Instruments, USA), que permite modular a temperatura, equipado com acessório de refrigeração RCS e como gás de purga N_2 (50 ml min^{-1}). A taxa de aquecimento utilizada foi $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com Índio (99,99%). As massas das panelas e tampas da referência e das amostras pesaram cerca de $51 \pm 0,02 \text{ mg}$. As amostras foram fechadas em panelas de alumínio com tampas herméticas, com um furo nas mesmas para liberação de água. As massas das amostras foram pesadas em uma balança Sartorius (M500P). Os dados do ciclo 1, 2 e 3 de cada amostra foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Instruments Inc., USA). A faixa de análise foi de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ até a temperatura inicial de decomposição de cada LI. O equipamento está localizado no Departamento de Química – UFSM.

4.4.6 Condutividade

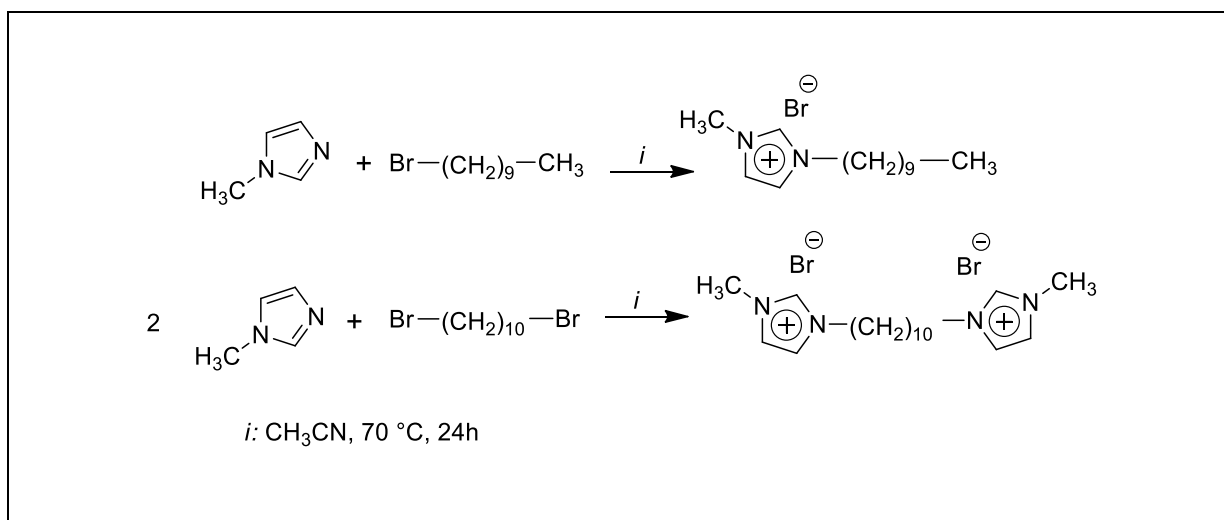
Para as medidas de condutividade foi utilizado um condutivímetro (DIGIMED CD-21, São Paulo, Brasil) calibrado com solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, localizado no Departamento de Física – UFSM. Nos experimentos de condutividade em água, foram feitas soluções de 500 mM do LI. Para isto foi pesado a massa correspondente do LI em balões volumétricos de 10 ml e aferidos com água de Milli-Q. As soluções de LIs foram progressivamente adicionadas em um recipiente que contém a cela e 20 mL de água de Milli-Q, para alcançar a

concentração desejada. Após cada adição de solução de LI, a mistura foi homogeneizada e a condutividade foi medida após a estabilização da temperatura (25 °C).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os LIs investigados neste estudo foram sintetizados a partir de metodologias previamente descritas na literatura (BENDER, 2014; GINDRI, 2013; SHIROTA et al., 2011), porém são LIs cuja estrutura foi obtida pela primeira vez, neste trabalho. Os LIs precursores (Brometo e dibrometo de metilimidazolíneo) foram obtidos a partir de uma reação de *N*-alquilação do 1-metilimidazol com 1-bromodecano e com 1,10-dibromodecano em uma proporção de 1:1 e 2:1, respectivamente, sob condições de refluxo em acetonitrila por 24h (esquema 3).

Esquema 3: Obtenção dos LIs precursores.

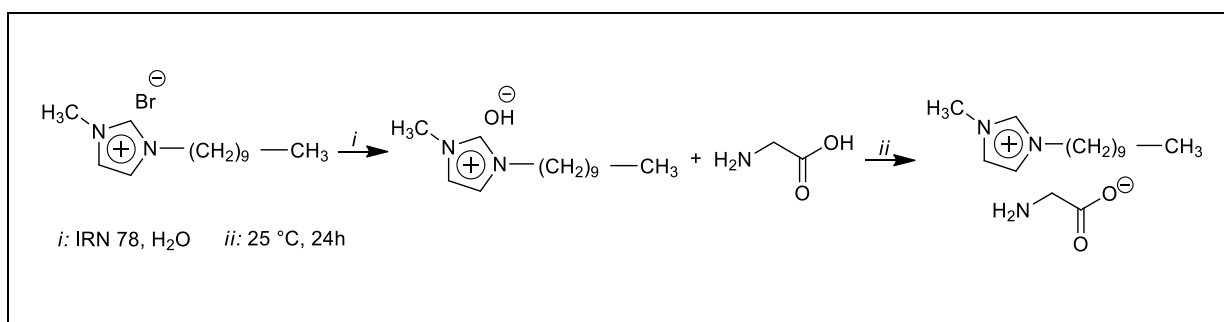


Fonte: A autora

Os LIs derivados de aminoácidos foram obtidos através de uma reação de troca iônica dos LIs bromados por íons hidroxila, seguidos de neutralização pelos aminoácidos, utilizando a metodologia descrita por Fukumoto et al em 2005 (FUKUMOTO; YOSHIKAWA; OHNO, 2005). A reação consiste na passagem do brometo de metilimidazólio previamente obtido, diluído em água, através de uma resina de troca iônica (IRN 78, ⁻OH), onde acontece a troca do íon brometo pelo íon hidroxila. Após ocorrer esta troca, a solução de [Dec(MIM)][OH] é adicionada lentamente sobre a solução do aminoácido, em uma proporção 1:1 para os

monocatiônicos (esquema 4) e de 1:2 para os dicatiônicos. A mistura é mantida a temperatura ambiente sob agitação constante durante 24h. Após este período, o solvente é evaporado sob pressão reduzida. Posteriormente, o produto é seco sob vácuo, a 80 °C, durante 48h. Os rendimentos e características visuais dos LIs obtidos, estão descritos na tabela 7.

Esquema 4: Esquema de síntese dos LIs exemplificado pelo LI 2.



Fonte: A autora

Tabela 7: Dados de rendimento, aparência, teor de água e teor de brometo dos LIs 1-8

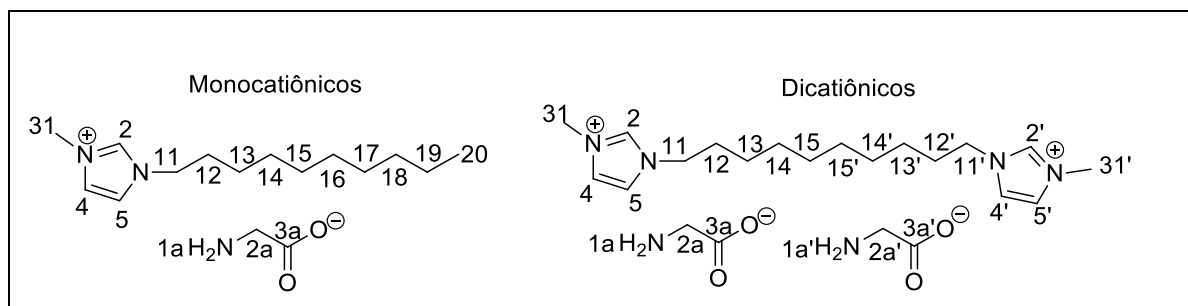
LIs	Rendimento (%)	Aparência	Teor de água ^a (%)	Teor de brometo ^b (ppm)
[Dec(MIM)][ARG]	82	Líquido viscoso amarelado	6	8
[Dec(MIM)][GLI]	78	Líquido viscoso amarronzado	13	32
[Dec(MIM)][LIS]	90	Pó esbranquiçado	7	16
[Dec(MIM)][SER]	86	Pó amarelado	3	16
[BisDec(MIM) ₂][2ARG]	76	Pó branco	7	16
[BisDec(MIM) ₂][2GLI]	84	Pó amarelado	4	8
[BisDec(MIM) ₂][2LIS]	82	Pó branco amarelado	5	<1
[BisDec(MIM) ₂][2SER]	89	Pó amarelo escuro	8	3

^aTeor de água foi obtido por TGA. ^bA quantidade de brometo foi determinada por titulação utilizando potenciômetro (DIGIMED DM-20, São Paulo, SP, Brasil) com eletrodo íon seletivo (Marte Científica, Santa Rita do Sapucaí, MG, Brasil).

5.1 NUMERAÇÃO E NOMENCLATURA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

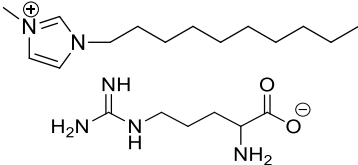
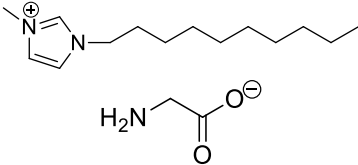
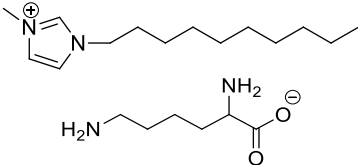
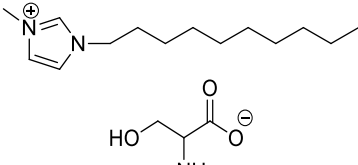
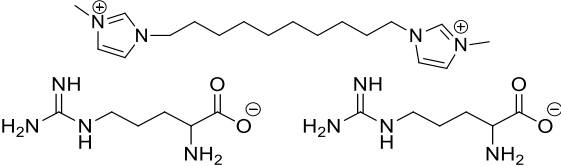
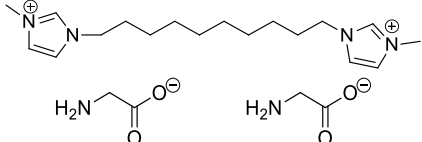
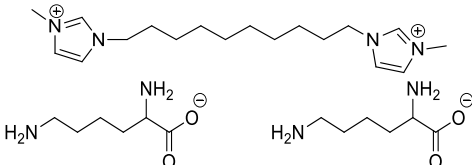
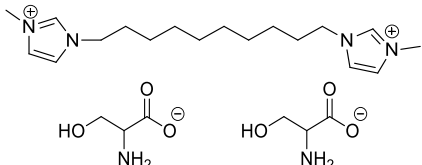
Os LIs derivados de aminoácidos sintetizados neste estudo estão divididos em dois grupos. Os LIs chamados moncatiônicos, são formados por uma cabeça catiônica derivada do anel imidazolíneo com uma cadeia lateral de dez carbonos e um ânion como contra-íon do cátion. Já os LIs dicatiônicos são compostos formados por duas cabeças catiônicas derivadas do anel imidazolíneo conectadas por uma cadeia alquílica espaçadora de dez carbonos e dois ânions como contra-íon do cátion. Os diferentes ânions aplicados a estas estruturas são derivados de aminoácidos (Arginina, Glicina, Lisina e Serina) e proporcionaram a síntese de diferentes LIs. A figura 20 exemplifica a numeração dada à estrutura dos LIs exclusivamente para este estudo. As estruturas correspondentes de cada LI e sua nomenclatura de acordo com a IUPAC estão dispostas na Tabela 8.

Figura 20: Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo exemplificado pelos LIs [Dec(MIM)][GLI] e [BisDec(MIM₂)] [2GLI].



Fonte: A autora

Tabela 8: Estrutura e nomenclatura IUPAC dos LIs estudados

Estrutura	Nomenclatura	Abreviação
	Argininato de 1-decano-3-metilimidazolíneo	[Dec(MIM)][ARG]
	Glicinato de 1-decano-3-metilimidazolíneo	[Dec(MIM)][GLI]
	Lisinato de 1-decano-3-metilimidazolíneo	[Dec(MIM)][LIS]
	Serinato de 1-decano-3-metilimidazolíneo	[Dec(MIM)][SER]
	Diargininato de 1,10-bis(3-metilimidazolíneo-1-il)-decano	[BisDec(MIM) ₂][2ARG]
	Diglicinato de 1,10-bis(3-metilimidazolíneo-1-il)-decano	[BisDec(MIM) ₂][2GLI]
	Dilisinato de 1,10-bis(3-metilimidazolíneo-1-il)-decano	[BisDec(MIM) ₂][2LIS]
	Diserinato de 1,10-bis(3-metilimidazolíneo-1-il)-decano	[BisDec(MIM) ₂][2SER]

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LIS

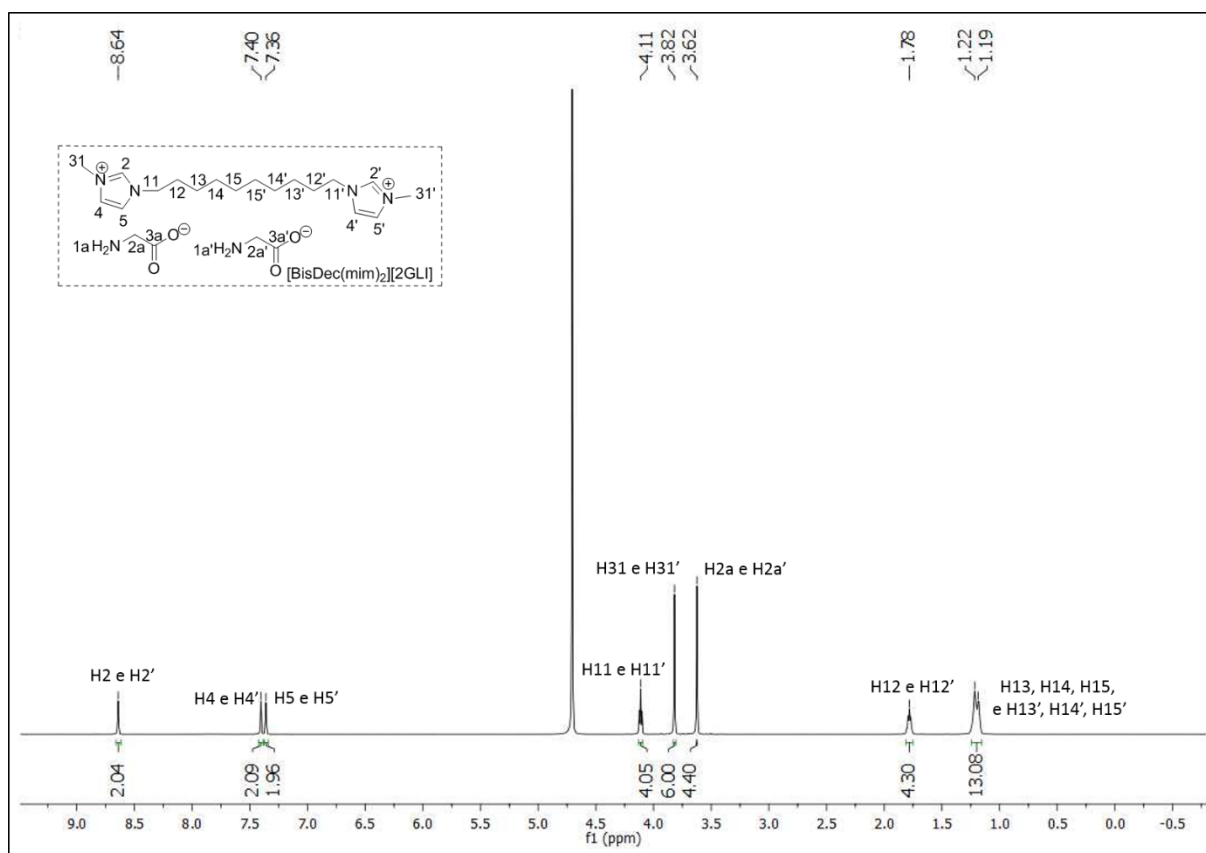
Todos os LIS foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de massa por *electrospray* (ESI-MS), e também por análises térmicas utilizando técnicas de análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetry analysis*, TGA) e calorimetria exploratória diferencial (do inglês, *differential scanning calorimetry*, DSC). A caracterização dos LIS por cada uma destas técnicas será discutida em detalhes, a seguir. Os espectros e curvas de DSC e TGA podem ser observados no apêndice B.

5.2.1 Ressonância Magnética nuclear

Os dados de ^1H e ^{13}C foram descritos para os LIS estudados. A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma ferramenta importante na caracterização de LI, pois através dos deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H e ^{13}C é possível concluir se houve a formação do produto esperado. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do LI [BisDec(MIM)₂][2GLI] foram selecionados para serem descritos e estão demonstrados nas figuras 16 e 17.

No espectro de RMN ^1H do [BisDec(MIM)₂][2GLI] em D₂O (figura 21), observa-se na região entre 8,64-7,36 ppm, os sinais do anel imidazólico, sendo o sinal referente ao H2 e H2' o de maior deslocamento químico, em 8,64 ppm e com integral relativa de dois hidrogênios. Na sequência, dois simpletos podem ser observados, em 7,40 e 7,36 com integral relativa à dois hidrogênios referente aos hidrogênios H4 e H4', H5 e H5'. Em 4,11 ppm é possível observar, um tripleto com integral relativa de quatro hidrogênios, correspondente aos H11 e H11', que faz parte da cadeia espaçadora do cátion e está ligado diretamente aos nitrogênios (N3 e N3') do anel imidazólico. Em seguida, observa-se, em 3,82 ppm, o simpleto de integral relativa a seis hidrogênios correspondente ao hidrogênio do grupamento metila (NCH₃) do anel imidazólico, o H31 e H31'. Em 3,62 ppm, tem-se um simpleto de integral relativa igual a quatro, referente ao H2a e H2a' do ânion. Em 1,78 ppm, nota-se um multipletto de integral relativa de quatro hidrogênios, que corresponde ao H12 e H12' da cadeia alquílica espaçadora do cátion. Em 1,19 ppm, tem-se um multipletto com integral relativa à doze hidrogênios referente aos hidrogênios H13, H14, H15 e H13', H14', H15', referentes aos grupos metilênicos da cadeia alquílica do cátion.

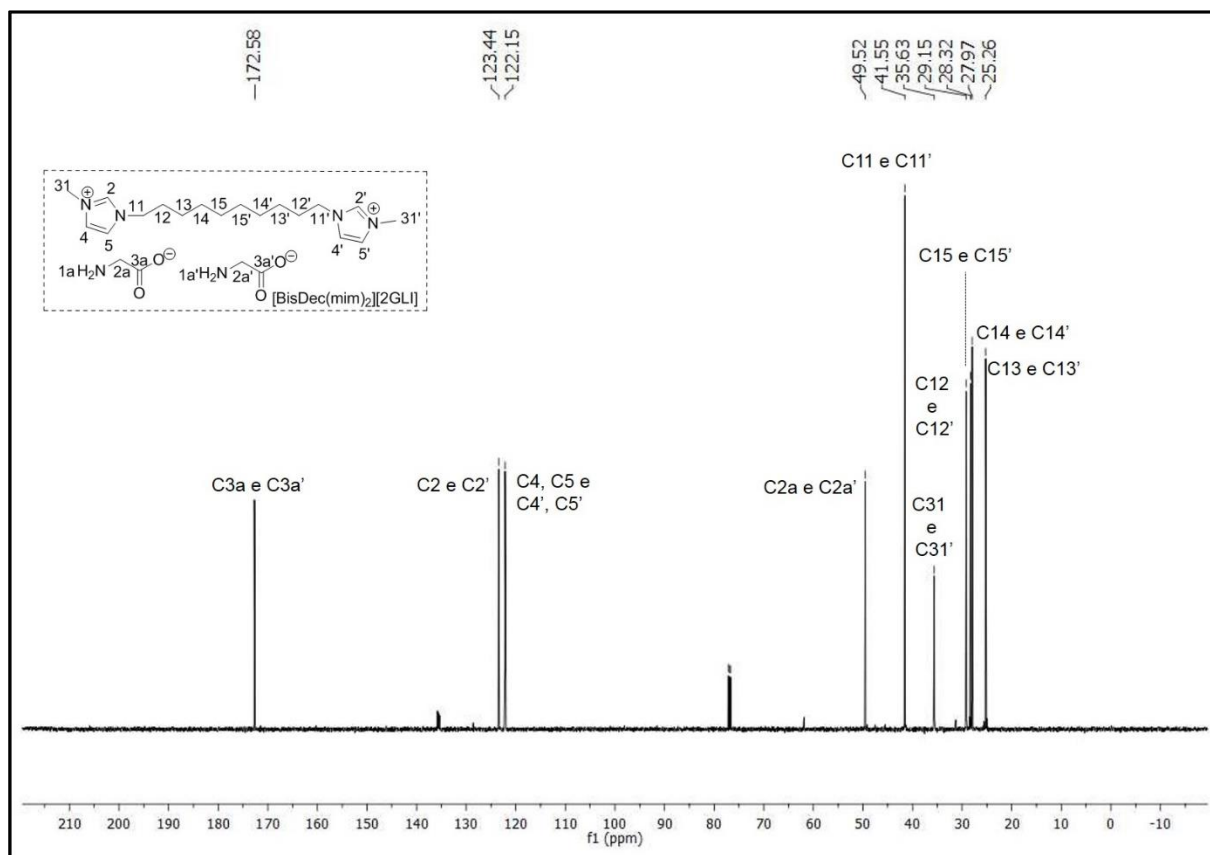
Figura 21: Espectro de RMN de ^1H do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{GLI}]$ a 25 °C, em D_2O .



Fonte: A autora

Os espectros de RMN ^{13}C , juntamente com os espectros de RMN ^1H confirmaram a formação do LI esperado. Na figura 22 está representado o espectro de carbono do LI 2, em D_2O . É evidente o sinal dos carbonos carbonílicos em 172,6 ppm, seguido pelos sinais do anel imidazólico C2 e C2' em 123,4 ppm, C4, C5 e C4', C5' em 122,1 ppm. Em seguida, em 49,5 ppm, encontra-se o sinal do C2a e C2a' referente ao ânion. Em 41,5 nota-se o sinal do C11 e C11'. Em seguida, em 41,5 ppm nota-se o sinal referente as metilas ligadas à N3. A seguir, entre os deslocamentos químicos de 35,6-25-3 ppm, encontram-se os sinais dos carbonos referentes à cadeia alquílica do cátion, confirmando que houve formação do LI.

Figura 22: Espectro de RMN de ^{13}C do LI [BisDec(MIM) $_2$][2GLI] a 25 °C, em D $_2$ O.



Fonte: A autora

Os dados obtidos, para os LIs, de RMN ^1H estão descritos na tabela 9, e os dados de RMN ^{13}C , na tabela 10. Os espectros dos demais LIs podem ser visualizados no apêndice A.

Tabela 9: Dados de RMN de ^1H para os LIs deste estudo.

Núcleo	[Dec(MIM)][ARG] ^a δ (ppm)	Núcleo	[Dec(MIM)][GLI] ^a δ (ppm)
H4 e H5	7,44 (s, 2H)	H2	8,86 (s, 1H)
H11	4,14 (t, 2H)	H4 e H5	7,52 (d, 2H)
H31	3,84 (s, 3H)	H11	4,23 (t, 2H)
H3a	3,20 (t, 1H)	H31	3,93 (s, 3H)
H7a	3,12 (t, 1H)	H2a	3,73 (s, 2H)
H12	1,78 (m, 2H)	H12	1,87 (m, 2H)
H4a, H5a e H6a	1,54 (m, 6H)	H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19	1,27 (m, 14H)
H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19 H20	1,18 (m, 14H) 0,73 (t, 3H)	H20	0,83 (t, 3H)
Núcleo	[Dec(MIM)][LIS] ^a δ (ppm)	Núcleo	[Dec(MIM)][SER] ^a δ (ppm)
H2	8,83 (s, 1H)	H4	7,41 (d, H),
H4 e H5	7,45 (dd, 2H)	H5	7,38 (d, 1H),
H11	4,15 (t, 2H)	H11	4,18 (t, 2H),
H31	3,85 (s, 3H)	H31	3,88 (s, 3H),
H6a	3,73 (t, 1H)	H1a	3,83 (d, 1H)
H2a	2,97 (t, 2H)	H2a	3,78 (d, 2H)
H3a e H5a	1,81 (m, 4H)	H3a	3,55 (m, H)
H12	1,65 (m, 2H)	H12	1,83 (m, 2H)
H4a	1,42 (m, 2H)	H13, H14, H15, H16, H17 e H18	1,24 (m, 12H)
H13, H14, H15, H16, H17, H18 e H19 H20	1,15 (m, 14H) 0,74 (t, 3H)	H20	0,80 (t, 3H)

^a Os espectros ^1H foram obtidos em um Espectrômetro BRUKER DPX-600 (600,13 MHz) e registrado em D_2O a 25 °C.

Continuação

Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2ARG] ^a δ (ppm)	Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2GLI] ^a δ (ppm)
H4 e H4'	7,41 (d, 2H)	H4 e H4'	7,45 (s, 2H)
H5 e H5'	7,45 (d, 2H)	H5 e H5'	7,41 (s, 2H)
H11 e H11'	4,16 (t, 4H)	H11 e H11'	4,16 (t, 4H)
H31 e H31'	3,87 (s, 6H)	H31 e H31'	3,87 (s, 6H)
H7a e H7a'	3,42 (m, 2H)	H2a e H2a'	3,47 (s, 4H)
H4a e H4a'	3,20 (t, 4H)	H12 e H12'	1,84 (m, 2H)
H6 e H6'	1,84 (m, 4H)	H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19 e H13', H14', H15', H16', H17', H18', H19'	1,26 (m, 12H)
H12 e H12'	1,71 (m, 4H)		
H5a e H5a'	1,62 (m, 4H)		
H13, H14, H15 e H13', H14' e H15'	1,26 (m, 12H)		
Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2LIS] ^a δ (ppm)	Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2SER] ^a δ (ppm)
H2 e H2'	8,63	H4 e H4'	7,42 (d, 2H)
H4 e H4'	7,40	H5 e H5'	7,38 (d, 2H)
H5 e H5'	7,36	H11 e H11'	4,18 (t, 4H)
H11 e H11'	4,11	H31 e H31'	3,84 (s, 6H)
H31 e H31'	3,82	H1a e H1a'	3,69 (d, 2H)
H6a e H6a'	3,70	H2a e H2a'	3,64 (d, 4H)
H2a e H2a'	2,97	H3a e H3a'	3,29 (m, 2H)
H3a, H5a e H3a', H5a'	1,84	H12 e H12a'	1,81 (m, 4H)
H12 e H12'	1,67	H13, H14, H15 e H13', H14', H15'	1,22 (m, 12H)
H4a e H4a'	1,43		
H13, H14, H15 e H13', H14', H15'	1,19		

^a Os espectros ¹H foram obtidos em um Espectrômetro BRUKER DPX-600 (600,13 MHz) e registrado em D₂O a 25 °C. ^b Em fase de aquisição.

Tabela 10: Dados de RMN de RMN ¹³C para os LIs deste estudo.

Núcleo	[Dec(MIM)][ARG] ^a δ (ppm)	Núcleo	[Dec(MIM)][GLI] ^a δ (ppm)
C8a	182,5	C3a	171,0
C2a	156,7	C2	136
C2	128,5	C4	123,8
C4	123,7	C5	122,1
C5	122,1	C2a	49,5
C7a	55,4	C31	40,8
C11	49,5	C18	35,9
C4a	41	C12	31,7
C31	35,8	C15 e C16	29,7
C18	31,6	C14	29,3
C6a	31,3	C17	28,8
C12	29,6	C13	25,9
C15 e C16	29,1	C18	22,4
C14	28,7	C20	13,7
C13	25,8		
C5a	24,4		
C19	22,4		
C20	13,7		
Núcleo	[Dec(MIM)][LIS] ^a δ (ppm)	Núcleo	[Dec(MIM)][SER] ^a δ (ppm)
C7a	174,5	C4a	176,7
C2	136	C2	123,6
C4	123,8	C4 e C5	122,1
C5	122,2	C2a	62,6
C6a	57,4	C3a	56,7
C11	49,5	C11	49,5
C2a	39,1	C31	35,7
C31	33,9	C12	31,5
C5a	31,7	C13, C14, C15, C16, C17 e C18	29,5- 25,6
C18	29,8	C19	22,2
C12	29,7	C20	13,6
C15 e C16	29,2		
C14 e C17	28,8		
C3a	26,4		
C13	25,9		
C19	22,4		
C4a	21,4		
C20	13,7		

^a Os espectros ¹³C foram obtidos em um Espectrômetro BRUKER DPX-600 (150,32 MHz) e registrado em D₂O a 25 °C.

Continuação

Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2ARG] ^a δ (ppm)	Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2GLI] ^a δ (ppm)
C8a e C8a'	179,9	C3a e C3a'	172,6
C2a e C2a'	156,7	C2 e C2'	123,4
C4 e C4'	123,4	C4, C5 e C4', C5'	122,1
C5 e C5'	122,1	C2a e C2a'	49,5
C7a e C7a'	49,5	C11 e C11'	41,5
C11 e C11'	40,8	C31 e C31'	35,6
C4a e C4a'	35,6	C12 e C12'	29,1
C31 e C31'	30,1	C15 e C15'	28,3
C6a e C6a'	29,1	C14 e C14'	28
C12 e C12'	28,3	C13 e C13'	25,3
C14, C15 e C14', C15'	28		
C13 e C13'	25,3		
C5a e C5a'	24,2		
Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2LIS] ^a δ (ppm)	Núcleo	[BisDec(MIM) ₂][2SER] ^a δ (ppm)
C7a e C7a'	174,5	C4a e C4a'	179,8
C2 e C2'	135,8	C2 e C2'	123,4
C4 e C4'	123,5	C4, C5 e C41, C5'	122,1
C5 e C5'	122,2	C2a e C2a'	64,3
C6a e C6a'	54,5	C3a e C3a'	57,4
	49,5	C11 e C11'	49,3
C11 e C11'	39,1	C31 e C31'	35,6
C2a e C2a'	35,7	C12 e C12'	29,1
C31 e C31'	29,9	C14, C15 e C14', C15'	28,3 – 28
C5a e C5a'	29,2	C13	25,3
C12 e C12'	28,3		
C15 e C15'	28		
C14 e C14'	26,4		
C13 e C13'	25,3		
C4a e C4a'	21,4		

^a Os espectros ¹³C foram obtidos em um Espectrômetro BRUKER DPX-600 (150,32 MHz) e registrado em D₂O a 25 °C.

5.2.2 Espectroscopia de massa com ionização por electrospray

A espectroscopia de massas é outra técnica que desempenha um papel essencial na caracterização e determinação de estruturas do LI. A ionização por *electrospray* é uma técnica que possibilita que moléculas de polaridade e peso molecular altos, sejam levadas da solução para a fase gasosa, e permite que moléculas ligadas através de interações não covalentes sejam detectadas através deste método (FERNANDES; COUTINHO; MARRUCHO, 2009). A interação entre cátions e ânions presentes na estrutura do LI é identificada pelas suas respectivas massas molares em um espectro de ESI-MS. A tabela 11 demonstra os dados de fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e dados de espectrometria de massas obtidos para os LIs e os respectivos cátions e ânions que foram observados nos espectros de massa.

Tabela 11: Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtidos por espectroscopia de massas dos LIs.

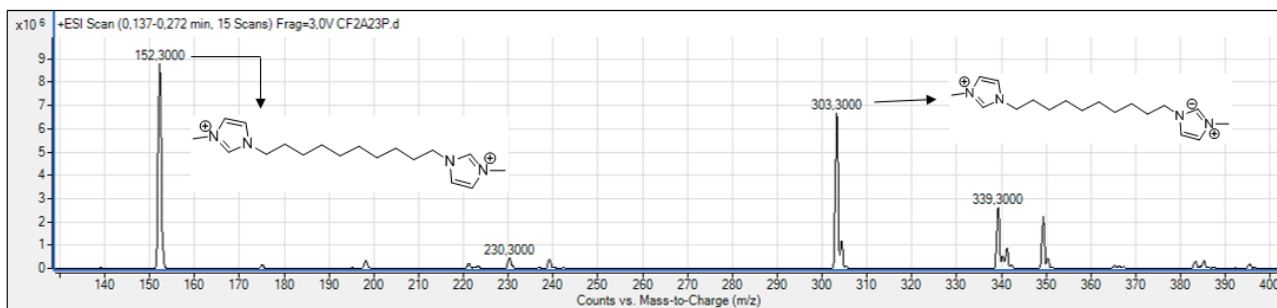
LIs	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Massa Monoisotópica (g.mol ⁻¹)	Íon Molecular (m/Z) ^b	Íon Molecular (m/Z) ^c
[Dec(MIM)][GLI]	C ₁₆ H ₃₁ N ₃ O ₂	297,44	297,24	223,3	74,06
[Dec(MIM)][SER]	C ₁₇ H ₃₃ N ₃ O ₃	327,46	327,25	223,3	104,04
[Dec(MIM)][LIS]	C ₂₀ H ₄₀ N ₄ O ₂	368,56	368,32	223,3	145,18
[Dec(MIM)][ARG]	C ₂₀ H ₄₀ N ₆ O ₂	396,57	396,32	223,3	173,10
[BisDec(MIM) ₂][2GLI]	C ₂₂ H ₄₀ N ₆ O ₄	452,59	452,31	304,47	74,06
[BisDec(MIM) ₂][2SER]	C ₂₄ H ₄₄ N ₆ O ₆	512,64	512,33	304,47	104,04
[BisDec(MIM) ₂][2LIS]	C ₃₀ H ₅₈ N ₈ O ₄	594,83	594,46	304,47	145,18
[BisDec(MIM) ₂][2ARG]	C ₃₀ H ₅₈ N ₁₂ O ₄	650,86	650,47	304,47	173,10

^a Os dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^b Massa molecular do cátion, observado no Modo Positivo. ^c Massa molecular do ânion, observado no Modo Negativo.

Na figura 23, está representado o espectro de massas no modo positivo do composto [BisDec(MIM)₂][2ARG]. É possível identificar os fragmentos m/z = 303, a massa referente ao dicátion com carga +1 devido a perda de 1 H por desprotonação do H₂ e o fragmento m/z = 152 referente ao dicátion com carga 2⁺. Já no modo negativo, os fragmentos identificados para o [BisDec(MIM)₂][2ARG] são: 173 referente a massa de um ânion com carga e 347

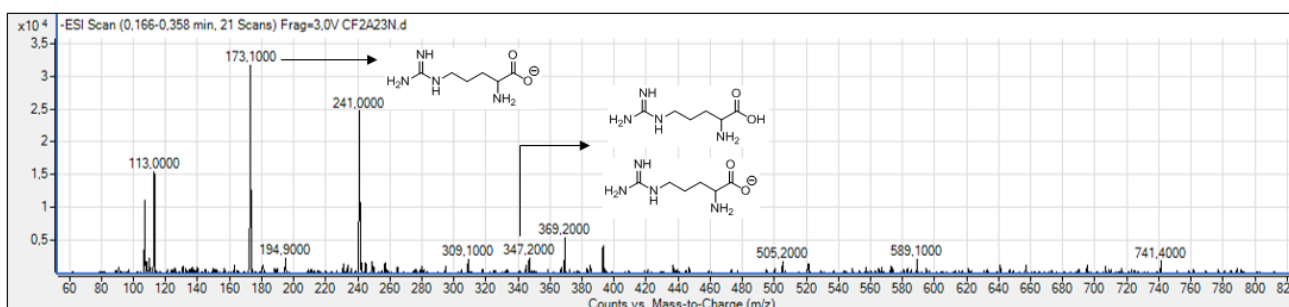
referente a um agregado formado por dois ânions, sendo um deles protonado (+ 1 H). A presença do cátion e ânion nos espectros de massa confirma a formação do LI (figura 24). Os demais espectros de massas podem ser observados no apêndice C e não foi possível identificar fragmentos massa/carga correspondentes a estrutura do cátion e do ânion.

Figura 23: Espectro de massas do composto [BisDec(MIM)₂][2ARG] no modo positivo.



Fonte: A autora

Figura 24: Espectro de massas do composto [BisDec(MIM)₂][2ARG] no modo negativo.



Fonte: A autora

5.2.3 Análises térmicas

5.2.3.1 Análise termogravimétrica

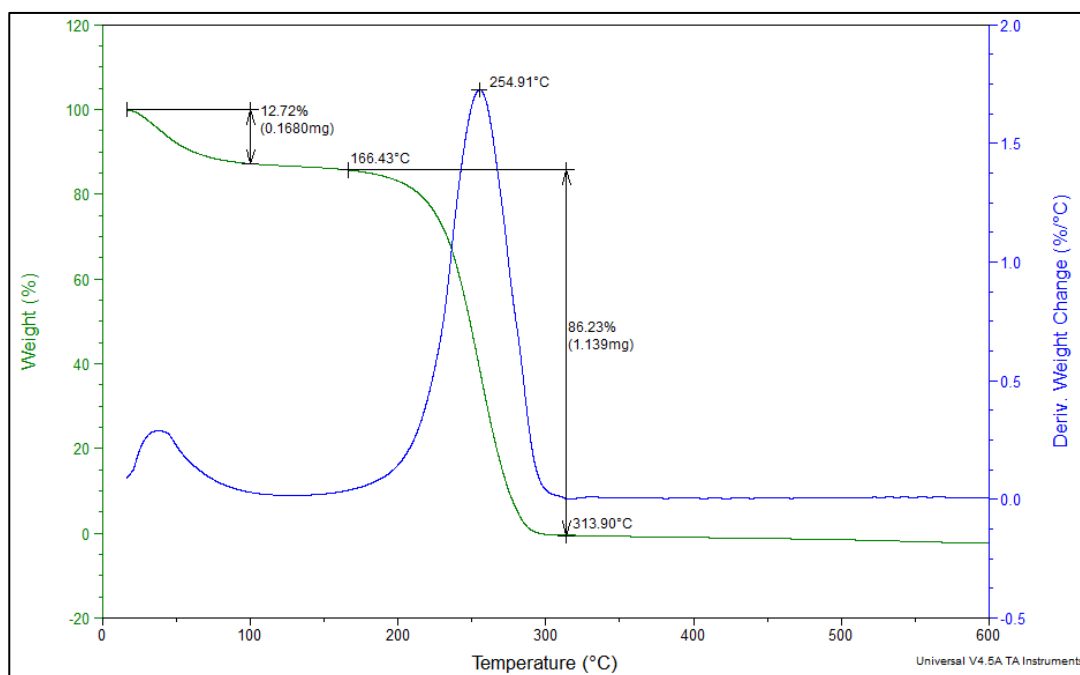
Os LIs sintetizados foram submetidos a análise térmica de TGA, que permite o estudo da estabilidade térmica do composto, indicando a temperatura inicial de decomposição (T_i), temperatura de decomposição máxima (T_d), assim como, temperatura final de decomposição (T_f). A definição desses parâmetros se torna importante para designar aplicações às estruturas dos LIs. O equipamento de TGA monitora as perdas de massa que acontecem na amostra em

função da temperatura ou tempo. A derivada do termograma resultante da análise, permite conhecer a temperatura relacionada à máxima perda de massa ao longo da análise.

Para a determinação da estabilidade térmica dos LIs estudados, foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de $0\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com atmosfera inerte de N_2 (50 ml min^{-1}). A massa de LI pesada variou de 1-6 mg. Na figura 25 está demonstrado a curva de TGA referente ao LI [Dec(MIM)][GLI], onde os valores do eixo X representam a variação de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), a variação de massa (%) está disposta no eixo Y e a derivada da curva TG em função do tempo ($\%/^{\circ}\text{C}$) no eixo Y₂. A decomposição térmica desse composto ocorre em uma única etapa, indicando sua T_i em $166\text{ }^{\circ}\text{C}$ e finalizando sua decomposição (T_f) na temperatura de $314\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ponto máximo de decomposição para o LI [Dec(MIM)][GLI], ocorre em $255\text{ }^{\circ}\text{C}$, representando 86% de perda de amostra.

Alguns LIs ao serem manipulados absorvem água. Este fato é observado na curva de TGA, caracterizada pela primeira perda de massa aparente na curva na temperatura em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Outros solventes utilizados durante a síntese e purificação dos LIs, com PE menor que 100°C , tais como o etanol ou éter etílico também podem ser observados na curva de TGA.

Figura 25: Curva de TG do LI [Dec(MIM)][GLI].



Fonte: A autora

A tabela 12 mostra os valores T_{d1} , T_{d2} e porcentagem de perda de massa total de decomposição para todos os LIs sintetizados nesse trabalho. Os valores descritos na tabela, são referentes às etapas de decomposição mais significativas para os LIs. É importante salientar que, entre os LIs deste estudo, alguns apresentaram mais de uma etapa de decomposição, podendo ser observado nas curvas de TG presentes no apêndice B.

Tabela 12: Dados de TGA para os LIs.

LIs ^a	T_{d1} ^b	T_{d2} ^c	% ^d
[Dec(MIM)][GLY]	255	-	86
[Dec(MIM)][SER]	217	-	86
[Dec(MIM)][LYS]	262	-	89
[Dec(MIM)][ARG] ^e	220	256	79
[BisDec(MIM) ₂][2GLY] ^f	217	275	64
[BisDec(MIM) ₂][2SER] ^g	207	342	
[BisDec(MIM) ₂][2LYS]	283	416	91
[BisDec(MIM) ₂][2ARG]	222	258	87

^aA taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de 600 °C. ^bTemperatura de decomposição máxima da primeira etapa (°C). ^cTemperatura de decomposição máxima da segunda etapa (°C). ^dPorcentagem de perda de massa. ^eApresentou T_{d3} em 313 °C. ^fApresentou T_{d3} em 275 e 303 °C. ^gApresentou T_{d3} em 430 °C.

A estabilidade térmica de compostos químicos é determinada pela medida da temperatura na qual ocorre a perda de 5% de massa ($T_{d5\%}$) a uma taxa de aquecimento pré definida. Porém, devido ao teor de água presente nos LIs, utilizou-se a temperatura de decomposição máxima, caracterizada pelo pico mais alto da derivada, para estabelecer a ordem de estabilidade térmica dos LIs. De acordo com a tabela 12, os LIs dicatiônicos são termicamente mais estáveis que os monocatiônicos com o mesmo ânion, exceto quando o ânion é derivado da glicina. Quando analisamos o efeito do ânion na estabilidade térmica dos LIs, observa-se que a ordem de estabilidade de acordo com o ânion foi muito similar, com os LIs com ânion derivado da serina sendo o menos estável e o ânion derivado da lisina o mais estável. Claramente não há relação direta da temperatura com a massa molecular dos LIs. Resultados similares para LIs com ânions derivados de aminoácidos já foram relatados. Nestes casos, os autores, reportaram que as interações da ligação de hidrogênio e interações

de van der Waals e os graus de liberdade da estrutura do ânion podem ser os principais fatores que afetam a estabilidade térmica (FUKUMOTO; YOSHIKAWA; OHNO, 2005; MUHAMMAD et al., 2011).

Ao comparar os valores encontrados de temperatura máxima de decomposição de LIs monocatiônicos com o ânion glicinato, como o [Dec(MIM)][GLY] e os LIs [(EMIM)][GLY] (MUHAMMAD et al., 2011) e [CH][GLY] (LIU et al., 2012a), pode-se observar que o LI [Dec(MIM)][GLY] é menos estável que o LI [(EMIM)][GLY]. Isso pode estar relacionado com a diferença de tamanho da cadeia alquílica do cátion. Cadeias alquílicas menores conferem uma menor flexibilidade ao cátion e conseqüentemente, interações de van der Waals mais fortes precisando assim, de mais energia para decompor o LI. Quando cátions de natureza estrutural diferente como derivados do imidazol e da colina como mesmo ânion são comparados pode-se observar maior efeito do cátion. Enquanto o LI derivado do anel imidazólico [Dec(MIM)][GLY] decompõe em 255 °C, o cátion derivado da colina combinado com o mesmo ânion [Ch][GLY], decompõe em 150 °C (LIU et al., 2012a).

No mesmo sentido, quando os resultados obtidos são comparados com outros dados já descritos na literatura, é possível inferir que os LIs sintetizados nesse estudo, são menos estáveis que seus precursores com ânions brometo (BENDER et al., 2019). Ao analisar a estrutura do ânion, os LIs se mostraram mais estáveis quando combinados com o cátion imidazólico do que quando apresentam a colina como contra-íon do aminoácido, mostrado na tabela 7 (LIU et al., 2012a).

5.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A fim de determinar o comportamento térmico e temperaturas de transição de fase dos LIs, os compostos foram submetidos à análise de DSC. Análise esta, que se mostra uma ferramenta muito importante para o fornecimento de informações sobre modificações químicas ou físicas das amostras. Os experimentos foram realizados a partir de um resfriamento da amostra até -80 °C seguido de um aquecimento até uma temperatura abaixo da T_i de cada LI, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, utilizando como gás inerte N₂ (50 mL min⁻¹). Cada LI foi submetido a três ciclos de resfriamento e aquecimento, a fim de obter um conhecimento de seus comportamentos mais confiável, onde, normalmente no primeiro ciclo,

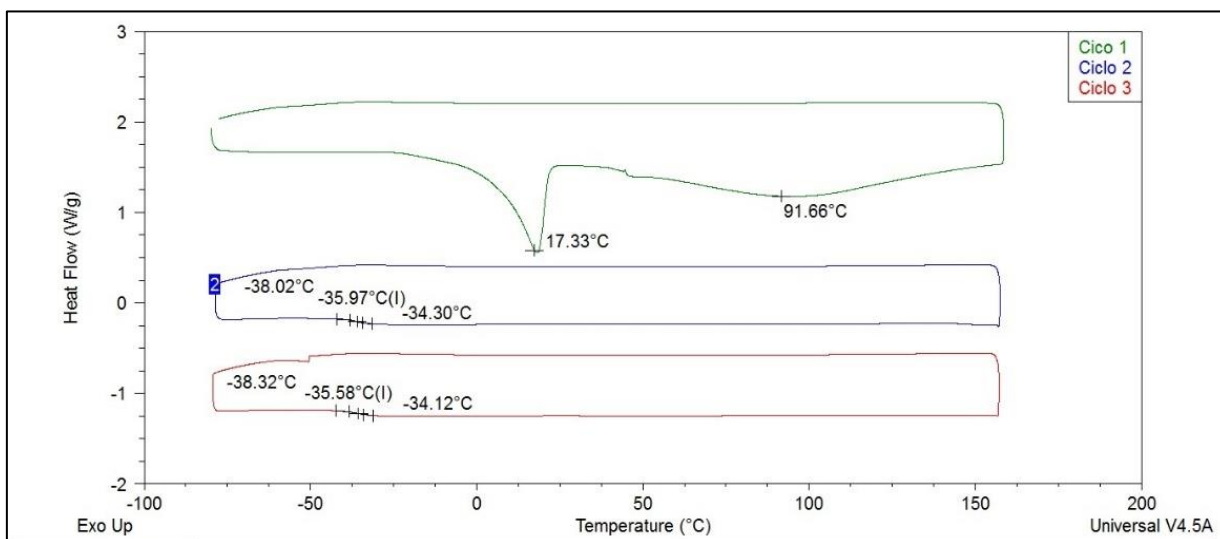
o composto está se “acostumando” ao ambiente que está sendo submetido, originando um resultado diferente dos demais. Este fato é chamado de “história térmica” do LI.

Com a análise de DSC, é possível identificar diferentes eventos térmicos. Picos endotérmicos podem caracterizar processos de fusão, sinalizando que está ocorrendo a transição sólido-líquido, indicando que a energia que está sendo fornecida ao sistema, está sendo utilizada para romper interações intermoleculares entre as moléculas da amostra. Também pode haver ocorrência de picos exotérmicos que correspondem a processos de cristalização, indicando que a formação de ligações intermoleculares está originando liberação de energia, caracterizando uma transição líquido-sólido. Essas transições descritas são chamadas de transição de fase de primeira ordem. Os LIs estudados não apresentaram esse tipo de transição.

Por outro lado, transições de fase que decorrem de modificações na estrutura da amostra, também podem ser observadas e são chamadas de transições de fase de segunda ordem. Esse fenômeno é chamado de transição vítrea (T_g) e é caracterizado pela mudança de capacidade calorífica da amostra, no qual o composto passa de um estado mais organizado para um menos organizado. As transições vítreas caracterizam substâncias amorfas.

Os LIs monocatiônicos apresentaram uma fusão no primeiro ciclo, porém nos próximos dois ciclos, os mesmos apresentaram apenas T_g indicando que o primeiro ciclo apagou a história térmica e caracterizando os LIs como estruturas totalmente amorfas na faixa de temperatura analisada. Os LI discationicos apresentaram apenas T_g em todos os ciclos, exceto o Lis com anion derivado da serine que apresentou fusão no primeiro ciclo. A figura 26, demonstra a curva de DSC para o LI [Dec(MIM)][GLI]. As curvas de DSC para os demais LIs estão apresentadas no Anexo B. Os dados de DSC para os LIs são dados na tabela 13.

Figura 26: Curva de DSC do LI [Dec(MIM)][GLI].



Fonte: A autora

Os valores de T_g para os LIs mono- e dicatiônicos são similares a LIs derivados do imidazol com ânions derivados de aminoácidos já descritos (FUKUMOTO; YOSHIZAWA; OHNO, 2005; GINDRI et al., 2014; MUHAMMAD et al., 2011). A T_g é considerada uma medida da flexibilidade de cadeias carbônicas. Quando esta flexibilidade pode ser medida parcialmente por DSC devido a perda de entropia transacional associada a este fenômeno. A flexibilidade das cadeias carbônicas de um sistema ocorre quando há energia térmica vibracional no sistema para criar volumes vazios que permitem a movimentação conjunta destas cadeias. Por isso, esta transição de fase é caracterizada como uma transição de um estado sólido para um estado sólido amorfo. Uma das razões para a alta fluidez (flexibilidade) dos sólidos amorfos é a presença de interações de van der Waals fracas nas cadeias, isto resulta em valores baixos de T_g (HIRAO; SUGIMOTO; OHNO, 2000; SUN; MACFARLANE; FORSYTH, 1997). Para LIs mono- e dicatiônicos o aumento da cadeia carbônica do aminoácido causa uma redução no valor da T_g , como esperado, uma vez que a maior quantidade de grupos metilenos, contribui para a redução da participação de interações eletrostática e o aumento do predomínio de interações de interações fracas como as interações de van der Waals. Os LIs com os ânions derivados da lisina e arginina que possuem as maiores cadeias carbônicas possuem as menores T_{gs} .

Tabela 13: Dados da análise de DSC para os LIs estudados.

LIs	T_g	LIs	T_g
Monocatiônicos	(média ± desv.Pad.)^a	Dicatiônicos	(média ± desv.pad.)^a
[Dec(MIM)][GLI]	-36 ± 0,06	[BisDec(MIM) ₂][2GLI]	-44 ± 0,11
[Dec(MIM)][SER]	-33 ± 2,1	[BisDec(MIM) ₂][2SER]	-36/-26/16 ^b ± 1,5
[Dec(MIM)][LIS]	-21 ± 0,36	[BisDec(MIM) ₂][2LIS]	24 ± 0,318
[Dec(MIM)][ARG]	NA	[BisDec(MIM) ₂][2ARG]	-31 ± 1,57

^aTransição vítrea dada pela média do segundo e terceiro ciclos. ^bT_g diferente em cada ciclo. NA não apresentou T_g.

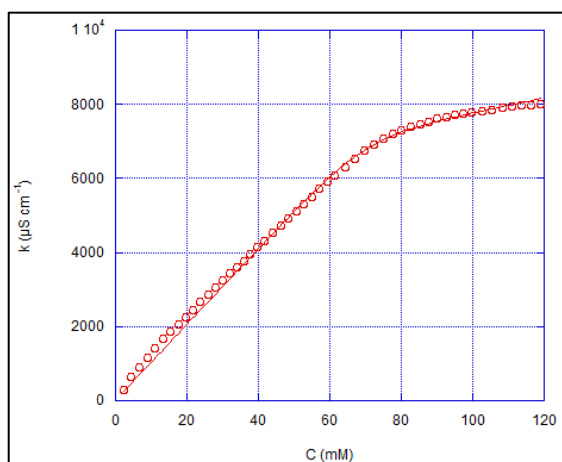
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO CONDUTIVIDADE

Com o objetivo de monitorar a formação de agregados utilizou-se a técnica de condutividade elétrica. Por esta técnica é possível determinar a CAC, e partir desta, a energia livre de agregação (ΔG°_a), que mostrará informações sobre a estabilidade do agregado formado em relação à forma monomérica, o grau de ionização dos agregados (α), que estima a proporção de íons livres em solução e também, a constante de equilíbrio (K_a) do processo de agregação.

Para a avaliação deste parâmetro, foram preparadas soluções aquosas com concentrações de 0 a 500 mM de LIs. A partir dos valores obtidos, foram construídos gráficos da variação da concentração de LI com a condutividade observada, a fim de determinar em qual concentração de LI ocorre a agregação. Foram observadas regiões da curva com comportamento linear, sendo possível traçar retas com inclinações diferentes em cada região. Cada vez que essas retas se interceptam a formação de um tipo de agregado é representada (ANOUTI et al., 2012; SINGH et al., 2010). Dois pontos de inflexão foram observados nas curvas para dois dos oito LIs estudados, indicando a presença de dois valores de CAC.

Assim, foi possível determinar a CAC para os LIs estudados (figura 27).

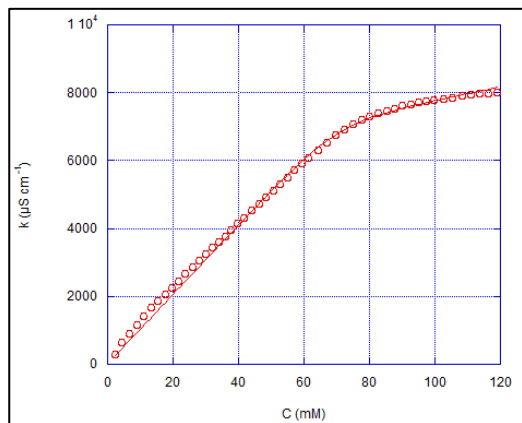
Figura 27: Gráfico de condutividade elétrica específica versus concentração de LI para o [Dec(MIM)][GLI], em solução aquosa. A linha corresponde ao *fit* usando o método de Carpena.



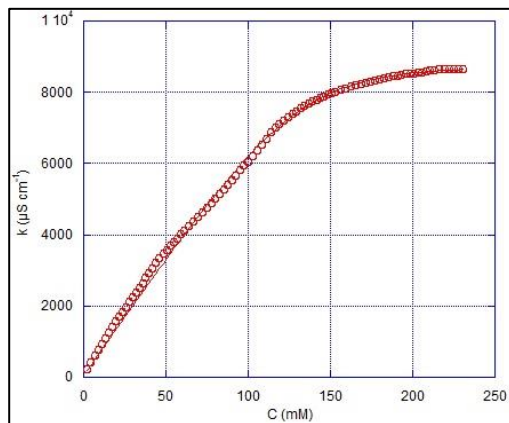
Fonte: A autora

Um método muito utilizado para obter valores mais precisos de CAC é o método proposto por Carpena (CARPENA et al., 2002). Este método baseia-se no fato de que a derivada da curva experimental de condutividade elétrica *versus* concentração de LI resulta em uma sigmoide de Boltzmann e, assim, a integral dessa sigmoide revela o comportamento dos dados experimentais obtidos, sendo possível determinar o valor de CAC a partir da aplicação da equação resultante deste tratamento matemático. Para realizar a aplicação do método nas curvas de condutividade obtidas, utilizou-se como ferramenta o programa KaleidaGraph (KALEIDAGRAPH, USA) (figura 28 e 29).

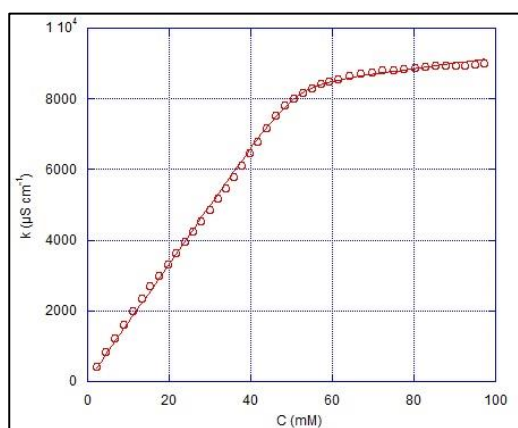
Figura 28: Condutividade elétrica vs concentração (mM) para (a) [Dec(MIM)][GLY], (b) [Dec(MIM)][SER], (c) [Dec(MIM)][LYS], (d) [Dec(MIM)][ARG].



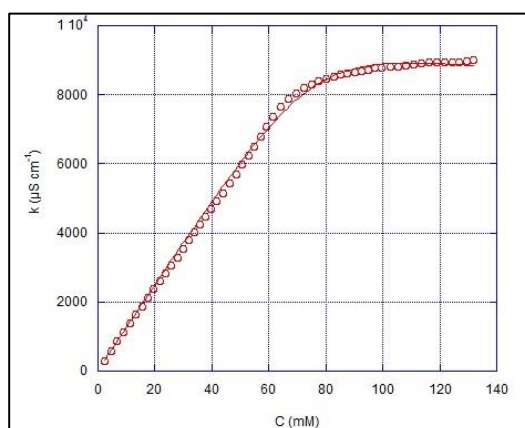
(a)



(b)

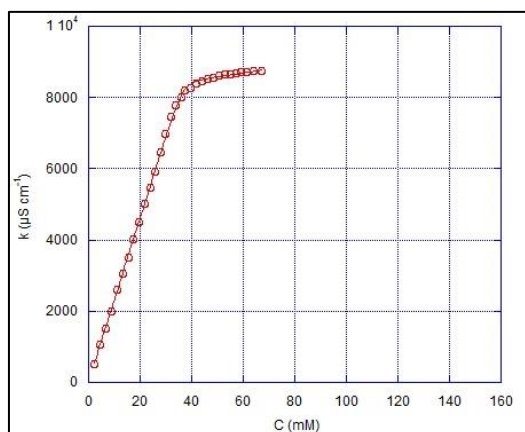


(c)

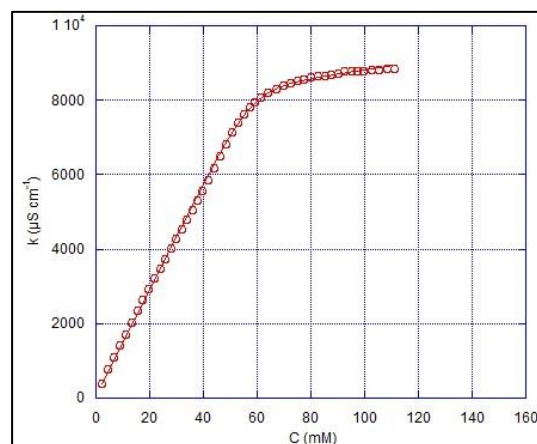


(d)

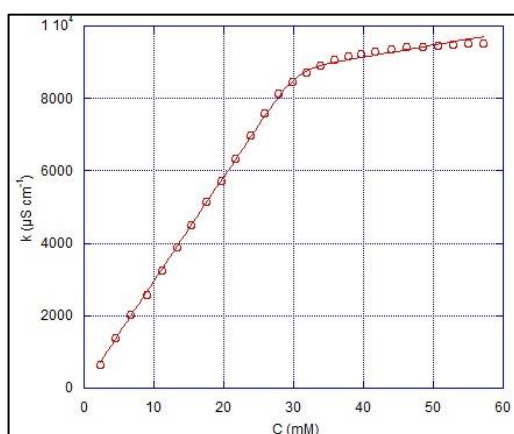
Figura 29: Condutividade elétrica vs concentração (mM) para (a) [BisDec(MIM)₂][2GLI], (b) [BisDec(MIM)₂][2SER], (c) [BisDec(MIM)₂][2LYS], (d) [BisDec(MIM)₂][2ARG].



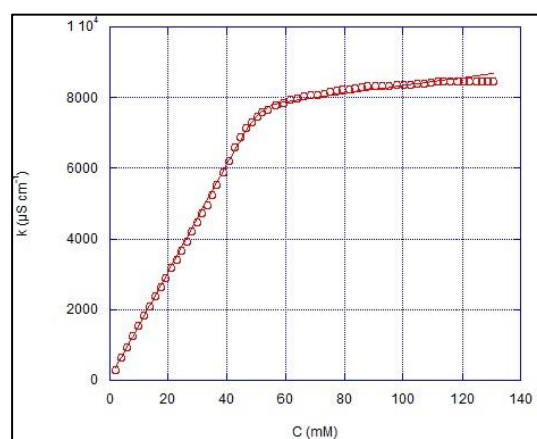
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: A autora

A partir dos gráficos foi possível determinar os valores de CAC, ΔG°_a , α e K_a para os LIs (de acordo com eq. 9 e 11). Os resultados estão esboçados na tabela 14.

Tabela 14: Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LIs estudados.

LIs	CAC ^a (mmol)	α^b	β^c	ΔG_a° (kJ/mol) ^d	K_a^e	r^f
[Dec(MIM)][LIS]	30	0,22	0,88	-15	514	0,999
[Dec(MIM)][ARG]	67	0,29	0,71	-11	102	0,999
[Dec(MIM)][GLI] ^g	71	0,41	0,59	-10	67	0,998
[Dec(MIM)][SER] ^h	126	0,21	0,79	-9	41	0,998
[BisDec(MIM) ₂][2LIS]	29	0,26	0,74	-21	5355	0,999
[BisDec(MIM) ₂][2GLI]	35	0,20	0,80	-19	2013	0,999
[BisDec(MIM) ₂][2ARG]	51	0,17	0,83	-17	867	0,999
[BisDec(MIM) ₂][2SER]	54	0,32	0,48	-15	382	0,999

^a Concentração de agregação crítica. ^b Proporção de íons livres. ^c Proporção de íons ligados na superfície do agregado. ^d Energia livre de Agregação. ^e Constante de equilíbrio. ^f Coeficiente de correlação das curvas obtidas pelo método de Carpena. ^g Apresentou CAC inicial de 12 mmol ($\alpha=0,74$ $\beta=0,26$, ΔG : -14, $K_a= 263$). ^h Apresentou CAC inicial de 30 mmol ($\alpha=0,53$ $\beta=0,47$, ΔG : -13, $K_a= 173$).

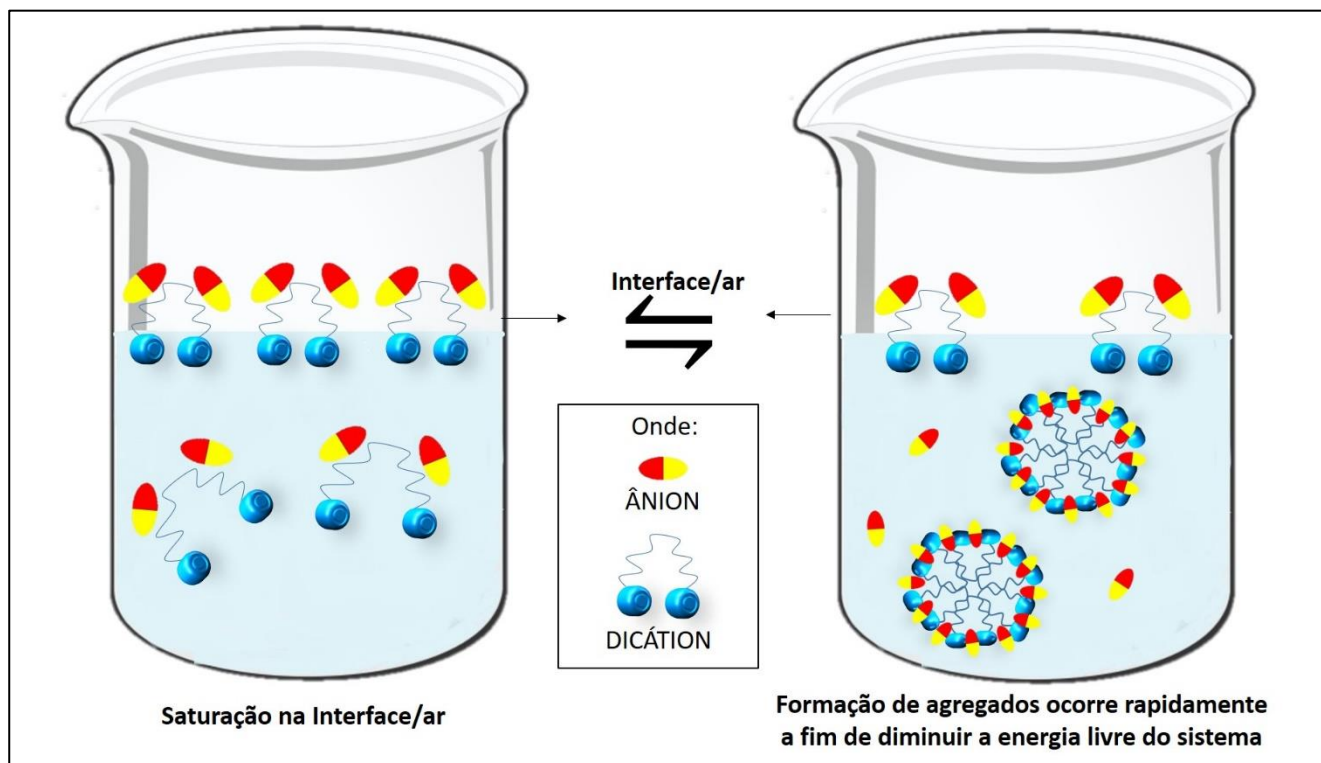
Os valores de CAC dos LI neste trabalho são inferiores em relação aos valores já descritos na literatura para LIs dicatiônicos (165 Mm) e moncatiônicos com cadeia alquílica espaçadora de dez carbonos e ânions brometo (FRIZZO et al., 2015c; ZIEMBOWICZ et al., 2017). Estes resultados indicam que os ânions derivados de aminoácidos influenciam o processo de agregação destes LIs. Em relação ao brometo, a diferença estrutural mais evidente entre ânions derivados de aminoácidos e o brometo é o volume, e o número, tipo e magnitude das ligações de H.

A partir da Tabela 14, pode-se observar que a CAC e ΔG_a° são maiores para LIs moncatiônicos do que para LIs dicatiônicos. Os valores de ΔG_a° fornecem uma estimativa termodinâmica da espontaneidade do processo. Os valores negativos indicam que a agregação de todos os LIs mono- e dicatiônicos - é espontânea. Porém, os LIs dicatiônicos apresentaram maior estabilidade na forma de agregados quando comparados os LIs moncatiônicos análogos. Esse comportamento dos LIs com ânions derivados de aminoácidos descreve uma tendência oposta ao que já foi relatado para LIs dicatiônicos derivados do imidazol com os ânions brometo (FRIZZO et al., 2015c). Para estes LIs, a CAC e as propriedades termodinâmicas de agregação dos LIs moncatiônicos eram levemente mais favoráveis que

dicatiônicos e este fato foi atribuído a maior hidrofobicidade dos LIs monocatiônicos, uma vez que a adição de uma cabeça imidazólica polar torna o LI dicatiônico mais hidrofílico.

Este comportamento os LIs mono- e dicatiônicos com ânion derivados de aminoácidos claramente está sendo resultado da natureza estrutural do ânion. Os ânions derivados de aminoácidos possuem maior volume e menor densidade de carga que os ânions inorgânicos citados anteriormente. Estas características dos ânions podem ser as responsáveis por este comportamento mais favorecido a agregação dos LIs dicatiônicos. Durante a adsorção de LIs na interface (etapa que precede a agregação), as moléculas de LI adicionadas tendem a acomodar-se de forma que a interação das cadeias alquílicas hidrofóbicas com a água seja reduzida. No caso dos LIs dicatiônicos com ânion brometo foi evidenciado que cadeias alquílicas espaçadoras de LIs dicatiônicos se dobram para máxima repulsão entre a cadeia espaçadora e a água (HENNEMANN et al., 2018). Devido a isso, a área mínima ocupada na superfície e a CAC para os LIs mono- e dicatiônicos derivados do imidazol com brometo são similares, uma vez que o brometo é um ânion pequeno (volume = 30Å^3) e não afeta este processo. Porém, ânions derivados de aminoácidos são mais volumosos, o volume dos aminoácidos estudados neste trabalho varia de 60 Å para a glicina até 173 Å para a arginina e, portanto, podem interferir na flexibilidade conformacional da cadeia espaçadora do cátion, impedindo que elas dobrem e assim ocupem uma área maior na interface. Devido a isso, o menor grau de liberdade e a repulsão eletrostática na interface ar/água se torna maior para os LIs dicatiônicos e estes tendem a formar agregados mais rapidamente - devido à rápida saturação da monocamada na interface ar/água - a fim de diminuir a energia livre do sistema e, conseqüentemente apresentar valores menores de CAC. Adicionalmente a isso, a presença de ânions volumosos em um sistema de maior limitação conformacional (LIs dicatiônicos) pode acelerar ainda mais a saturação da monocamada na interface ar/água e contribuir significativamente para a menor CAC dos LIs dicatiônicos com ânions derivados de aminoácidos (Figura 30).

Figura 30: Representação esquemática da saturação da interface ar/água e o processo de agregação para LIs dicatiônicos. Onde em amarelo têm-se a cadeia lateral do ânion e em vermelho o grupo carboxilato.



Fonte: A autora

Os dados da Tabela 14 também mostram que quanto menor é o valor de CAC, maior a adsorção dos ânions na superfície do agregado (β) e mais negativo é o valor do ΔG°_a . A adsorção dos ânions na superfície dos agregados reduz as interações repulsivas das cabeças catiônicas, favorecendo a agregação (CAC menor) (WANG et al., 2011).

Um $\alpha < 0,5$ indica que há mais íons livres presentes na solução monomérica do que delimitados na superfície do agregado após a agregação (ZIEMBOWICZ et al., 2017). Os valores de α podem estimar o desempenho do ânion na formação do agregado uma vez que está diretamente relacionado ao valor de β , que indica estabilização na superfície do agregado. Os valores de α observados para os LIs estudados nesta dissertação são baixos, o que indica que esses ânions têm uma grande tendência a se ligar à superfície dos agregados. O volume dos ânions associado à baixa densidade de carga contribuem para a hidrofobicidade destes ânions, fator que influencia fortemente o processo de agregação de LI, uma vez que será melhor estabilizado na superfície do agregado (FRIZZO et al., 2015a).

Considerando que a formação de agregados é controlada por um balanço entre as interações repulsivas entre as cabeças catiônicas e interações atrativas entre as cadeias hidrocarbônicas, os resultados apresentados nesta Dissertação sugerem que os ânions derivados de aminoácidos afetam o pelo balanço destas interações intermoleculares e a forma ou magnitude desta interação vai depender da estrutura dos aminoácidos, incluindo a cadeia lateral dos aminoácidos e os grupos doadores de ligações de H. Na tabela 15 são dadas as propriedades físicas dos aminoácidos estudados nesta Dissertação.

Tabela 15: Propriedades físicas dos aminoácidos estudados nesta Dissertação.

AA	Hidropatia/ Hidrofobicidade ^a	Volume (Å ³) ^b	Carga	Doador ou acceptor de Ligação de H
Glicina	-0,4/0,501	60	Não carregado	Nenhum
Serina	-0,8/0,359	89	Não carregado	Doando e acceptor (3)
Lisina	-3,9/0,283	167	Carregado (-NH ₃ ⁺)	Doador (1)
Arginina	-4,5/0,00	173	Carregado (-NH ₃ ⁺)	Doador (1)

^aHidropatia: Mede a tendência do aminoácido de procurar o ambiente aquoso (-) ou hidrofóbico (+).^b Glicina e serina são considerados muito pequenos e lisina e arginina são considerados grandes.

As diferenças entre os valores de CAC dos LIs não são significativas, porém o fato dos LIs com ânions derivados da Arginina e Serina possuírem CACs maiores que os demais, pode ser explicado pela presença de grupos OH⁻ e NH⁻ na estrutura [Ser]⁻ e [Arg]⁻ que conferem maior hidrofiliabilidade ao ânion e um aumento nos valores de CAC. Estes grupos OH⁻ e NH⁻ são capazes de realizar maior número de interações de hidrogênio com o solvente, aumentar as interações do ânion com a água e, conseqüentemente, reduzir a estabilização da superfície do agregado, aumentando os valores de CAC. Por sua vez os ânions como [GLI]⁻ e [LIS]⁻ possuem cadeias alquílicas mais longas e são mais hidrofóbicos facilitando a formação dos agregados.

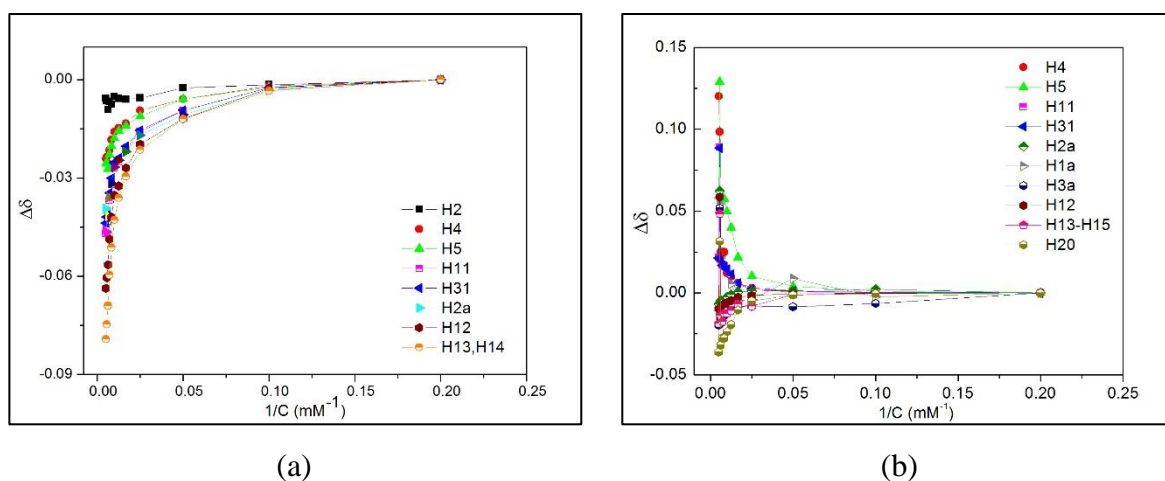
Yang e col. (YANG et al., 2019), estudaram a formação de agregados de LIs moncatiônicos derivados do anel imidazólico com cadeia alquílica lateral de 14 carbonos, em água. Os aminoácidos utilizados como ânion foram fenilalanina, prolina e alanina. Os valores de CAC encontrados foram 1, 2 e 6 mmol L⁻¹, respectivamente, utilizando o mesmo método. Ziembowicz et al (ZIEMBOWICZ et al., 2017) avaliaram a CAC de LIs análogos (n

= 14), usando o brometo como contra-íon. A CAC encontrada foi de 3 mM. Esses resultados mostraram que os LIs estudados por Yang et al. agregam mais facilmente quando utiliza-se fenilalanina e prolina do que o LI estudado por Ziembowicz et al. Usando alanina como ânion o valor de CAC é maior.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS EM SOLUÇÃO USANDO ^1H RMN

Para estudar as propriedades de agregação dos LIs foram realizadas análises de RMN de ^1H em D_2O em diferentes concentrações. A variação de deslocamento químico dos diferentes núcleos ^1H antes e após a agregação foi observada em função da variação da concentração (LU et al., 2014; PAL; PILLANIA, 2014). O $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{observado}} - \delta_{\text{monomérico}}$) representa a variação nas mudanças de deslocamentos químicos dos núcleos analisados. O gráfico $\Delta\delta$ versus $1/C$ de todos os átomos de hidrogênio dos LIs $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{GLI}]$ e $[\text{Dec}(\text{MIM})][\text{SER}]$ é mostrado na Figura 30 (a) e (b), respectivamente.

Figura 29: Variação de deslocamento químico dos átomos de ^1H para os LIs (a) $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{GLI}]$, (b) $[\text{Dec}(\text{MIM})][\text{SER}]$ versus $1/C$ em D_2O , à 25 °C.



Fonte: A autora

Dois comportamentos diferentes foram observados para $\Delta\delta$ do anel imidazólico, em relação aos hidrogênios da cabeça catiônica (H2, H4, H5, H11 e H31). Para todos os LIs, esses hidrogênios demonstraram um efeito de desblindagem exceto para o LI $[\text{BisDec}$

(MIM)₂][2GLI], que mostraram um efeito de blindagem com o processo de agregação (Figura 30 (a)).

Na Figura 30, é possível observar comportamentos distintos relacionados à ocorrência de diferentes interações intermoleculares envolvendo os hidrogênios da cabeça do cátion com o processo de agregação. O efeito de blindagem dos hidrogênios da cabeça do cátion pode ser associado ao empilhamento de anéis entre anéis de imidazólio por meio de interações π - π (BONHÔTE et al., 1996; SHI et al., 2011; SHI; ZHENG, 2012) ou interações CH \cdots π (FRIZZO et al., 2016a). No entanto, um efeito de desblindagem em [Dec(MIM)][SER] para os hidrogênios do anel (H2, H4 e H5) pode estar relacionado a (i) uma diminuição da polaridade do microambiente quando ocorre a agregação (LI et al., 2010b) e (ii) incidência de interações de ligação de hidrogênio dos hidrogênios aromáticos com moléculas de água ou ânion quando ocorre o processo de agregação (SINGH; KUMAR, 2007). Para todos os hidrogênios da cadeia alquílica lateral ou espaçadora em LIs moncatiônicos e dicatiônicos, respectivamente (porções hidrofóbicas de cátions), o efeito de blindagem é o comportamento esperado (Figura 31 (a) e Figura 31 (b)) (FRIZZO et al., 2016a).

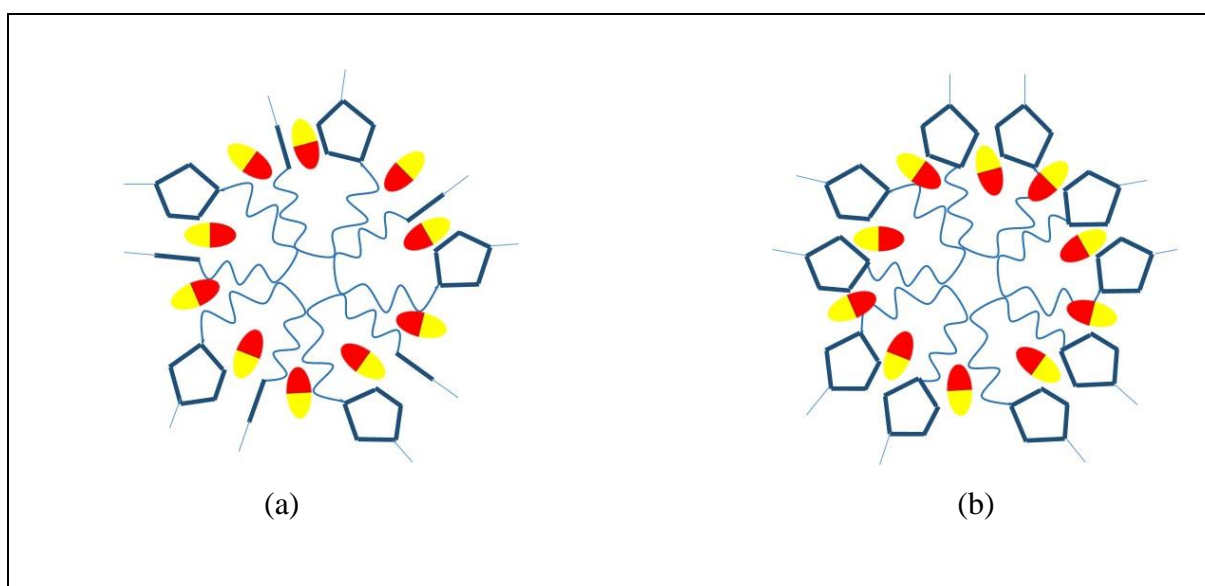
Utilizando a técnica de ¹H RMN e SAXS nosso grupo de pesquisa estudou a influência dos ânions Br⁻, NO₃⁻, BF₄⁻ e SCN⁻ no processo de agregação de líquidos iônicos dicatiônicos (FRIZZO et al., 2016a) e propôs que em solução, LIs dicatiônicos com cadeias espaçadoras de 8 carbonos se dobram ao formar as micelas em solução. Quando o comportamento do LI é o mesmo que demonstrado na figura 30 (a), os hidrogênios da cabeça catiônica provavelmente estão localizados dentro do cone de blindagem dos anéis de imidazólio de outras cabeças catiônicas. No caso da figura 30 (b), os anéis de imidazólio provavelmente estão orientados para interagir de forma mais eficaz com os íons e os hidrogênios estão localizados fora do cone de proteção dos anéis de imidazólio, conseqüentemente, os hidrogênios das cabeças catiônicas apresentam uma desblindagem (FRIZZO et al., 2016a). Os dados de ¹H RMN monitorados para o cátion dos LIs dicatiônicos estudados nesta Dissertação sugerem que os mesmos podem apresentar este comportamento.

Além disso, como os ânions derivados de aminoácidos são orgânicos também possuem núcleos que podem ser monitorados por RMN de ¹H. A análise do $\Delta\delta$ versus 1/C também foi realizada para os hidrogênios dos ânions. Para todos os LIs foi observado um efeito de blindagem nos núcleos ¹H dos ânions ([Dec(MIM)][ARG]: H3a (NH), H7a (CH), H4a (CH₂); [Dec(MIM)][GLI]: H2a (CH₂); [Dec(MIM)][LIS]: H6a (CH), H4a (CH₂), H3a (CH₂) e H5a

(CH₂); Dec(MIM)][SER]: H1a (OH), H2a (CH₂) e H3a (CH); [BisDec(MIM)][2GLI]: H2a (CH₂); [BisDec(MIM)₂][2LIS]: H6a (CH), H2a (CH₂), H4a (CH₂), H3a (CH₂) e H5a (CH₂); [BisDec(MIM)₂][2SER]: H1a (OH), H2a (CH₂) e H3a (CH).- veja H2a (Figura 31 (a)) e H2a, H1a, H3a (Figura 31 (b)).

Estes resultados mostram que ânions derivados de aminoácidos estão orientados de forma a interagir de forma mais efetiva com as cadeias alquílicas e repelir a água. Apesar da presença de grupos carregados e da maioria destes aminoácidos serem considerados polares, eles estão repedindo a água, provavelmente dirigidos pela energia de estabilização na superfície conferida pelas ligações iônicas e de H como a cabeça catiônica envolvendo aceptores de ligação de hidrogênio (PATINHA et al., 2015). Assim, para os LIs estudados nesta dissertação podemos propor que um modelo de como os agregados estão organizados na água e onde os ânions estão localizados neste agregado (Figura 31). Este é um resultado importante e inovador, pois até o momento não é conhecida a posição dos ânions nos agregados de LIs dicatiônicos.

Figura 30: Representação esquemática dos agregados formados por (a) [BisDec(MIM)₂][2GLI] e (b) [Dec(MIM)][X] (X = ARG, GLI, LIS e SER) e [BisDec(MIM)₂][2X] (X = ARG, LIS e SER). Onde em amarelo têm-se a cadeia lateral do ânion e em vermelho o grupo carboxilato.



Fonte: A autora

Embora a Figura 31 tenha sido proposta considerando os LIs dicatiônicos, espera-se que o processo de agregação dos LIs moncatiônicos ocorra de maneira análoga, com exceção de

que a cadeia alquílica espaçadora não é dobrada em solução. Esta suposição é apoiada pela pesquisa anterior de Singh e Kumar (SINGH; KUMAR, 2007). Os autores também propuseram modelos de agregados para LIs monocatiônicos ($[C_4mim][X]$ ($X = Cl$ e BF_4), $[C_8mim][Cl]$ e $[C_4mpy][Cl]$) a partir de dados de 1H RMN.

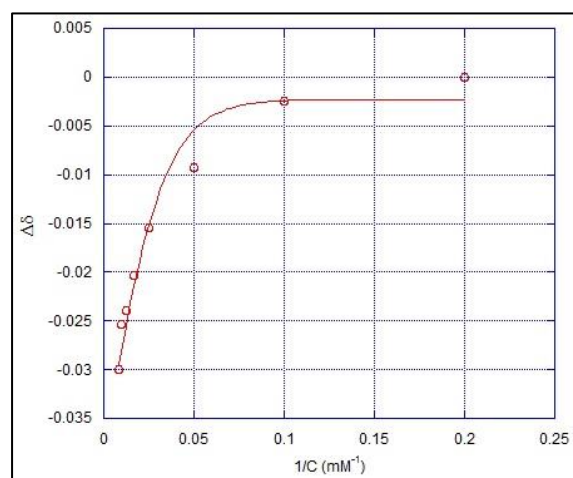
A CAC dos LIs também foi determinada a partir do gráfico de RMN 1H $\Delta\delta$ do hidrogênio do grupo metila (H31) ligado ao anel imidazólio, em função de $1/C$ (Figura 32). Os valores de CAC são obtidos a partir do método de Carpena (CARPENNA et al., 2002; FRIZZO et al., 2016b). O método de Carpena foi aplicado originalmente em dados de condutividade versus concentração (OHNO; FUKUMOTO, 2007), nos quais a curva apresenta valores no primeiro quadrante (eixo x , y). Como, na maioria dos casos, o $\Delta\delta$ de H31 versus $1/C$ apresenta curvas no quarto quadrante (eixo $+x$, $-y$), resultado do efeito de blindagem, todos os termos da equação de Carpena podem ser multiplicados por -1 , para permitir a aplicação do método nos dados experimentais. No entanto, para facilitar o tratamento dos dados, optou-se por multiplicar os dados do eixo y para -1 , para obter os dados de eixo $+x$, $-y$ para eixo x , y e, em seguida, aplicar a equação que descreve o comportamento típico para gráfico de condutividade *versus* concentração, que podem ser usados para gráficos de 1H RMN, conforme estabelecido anteriormente por Frizzo et al (FRIZZO et al., 2016a).

Como na discussão sobre condutividade, o processo de agregação foi descrito pelo modelo de ação em massa. Os valores de β usados na Eq. (1) para obter ΔG°_a por RMN foram obtidos por condutividade. Os valores de CAC e os parâmetros de agregação obtidos por 1H RMN podem ser vistos na Tabela 14. Os gráficos de $\Delta\delta$ *versus* $1/C$ para $[Dec(MIM)][X]$ (nos quais $X = ARG, GLI, LIS, SER$) e $[BisDec(MIM)_2][X]$ (em que $X = LIS, SER$) estão no apêndice D.

Tabela 16: Concentração de agregação crítica (CAC), energia de agregação padrão livre de Gibbs (ΔG°_a) e constante de equilíbrio de agregação (K) para LIs em água, a 25 °C, usando RMN de ^1H .

LI	CAC (mmol)	ΔG°_a (kJ/mol)	K_a	r
[Dec(MIM)][GLI]	50	-13	222	0,982
[Dec(MIM)][SER]	59	-14	278	0,995
[Dec(MIM)][LIS]	48	-14	323	0,994
[Dec(MIM)][ARG]	52	-14	301	0,953
[BisDec(MIM) ₂][2GLI]	40	-20	3099	0,990
[BisDec(MIM) ₂][2SER]	51	-18	1322	0,969
[BisDec(MIM) ₂][2LIS]	38	-19	2489	0,981

Figura 31: Gráfico $\Delta\delta$ ($\delta_{\text{obsd}} - \delta_{\text{mon}}$) versus $1/C$ para o LI [BisDec(MIM)₂][GLI, em água. A linha corresponde ao *fitting* usando o método de Carpena.



Fonte: A autora

A capacidade dos ânions de promover agregação no ^1H RMN está de acordo com os resultados obtidos usando as medidas de condutividade elétrica, embora os valores de CAC encontrados através da RMN são ligeiramente inferiores aos valores encontrados através da condutividade. Este resultado pode ser atribuído ao fato de o D_2O (solvente usado na medida de RMN) ser um solvente mais estruturado que a água (solvente usado na medida de condutividade) (ZHAO et al., 2008). Essa sugestão foi testada pelos autores usando H_2O em vez de D_2O como solvente para $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Br}$. Aplicando o mesmo procedimento analítico para os dados de deslocamento químico de ^1H RMN foi obtido um valor de CAC de $0,170 \text{ mol kg}^{-1}$

para [C₈mim]Br em H₂O, que é maior que 0,141 mol kg⁻¹ determinado em D₂O (ZHAO et al., 2008). Os distintos valores observados neste estudo também estão relacionados à avaliação de diferentes propriedades físico-químicas nas técnicas aplicadas para detectar a região CAC (BENDER, 2014; FRIZZO et al., 2016a; SINGH; KUMAR, 2007). A partir dos dados de RMN, obteve-se valores de CAC similares para os LIs mono- (38 a 51 mM) e dicatiônicos (50 a 59 mM). Estes resultados mostram que a variação de deslocamento químico durante o processo de agregação de LIs mono- e dicatiônicos foi similar e portanto a técnica de RMN não foi sensível para detectar as diferenças entre este a CAC para a formação destes agregados.

Como observado nos dados de condutividade, o ΔG°_a dos dados de RMN indicou que a agregação dos LIs investigadas é um processo espontâneo (Tabela 16). Apesar da magnitude dos valores de ΔG°_a e K_a serem diferentes da condutividade, a tendência é a mesma. Além de fornecer informações sobre a avaliação das interações intermoleculares, esta técnica foi útil para apoiar os resultados da condutividade.

6. CONCLUSÕES

Oito novos LIs moncatiônicos e dicatiônicos com ânions derivados de aminoácidos foram sintetizados com sucesso (rendimentos variaram de 76 - 90%). A metodologia utilizada emprega solventes ambientalmente pouco agressivos e os produtos não necessitam de purificação.

Os LIs dicatiônicos apresentaram maior estabilidade térmica (207 °C – 283) que seus análogos moncatiônicos (217 °C – 272 °C), com exceção do [BisDec(mim)₂][2GLI]. Todos LIs estudados são menos estáveis que seus análogos com ânion brometo, e mais estáveis que LIs derivados da colina com ânions derivados de aminoácidos. Os LIs sintetizados nesse estudo apresentaram apenas T_g na faixa de temperatura monitorada, o que permite classificar todos os LIs como amorfos.

O estudo da agregação mostrou que os LIs estudados formam agregados em solução aquosa. Os valores de CAC para LIs moncatiônicos são maiores do que para LIs dicatiônicos. Esse resultado foi atribuído à maior repulsão eletrostática dos LIs dicatiônicos na interface ar/água, que permite a rápida saturação da monocamada na interface ar/água e, conseqüentemente, a formação de agregados em concentrações mais baixas que os LIs moncatiônicos.

Os dados de ¹H NMR mostraram a ocorrência de dois tipos de comportamento na superfície do agregado. No primeiro, o deslocamento químico dos ¹H do imidazol (cabeça polar) e da cadeia lateral/espaçadora (parte apolar) de todos os LIs apresentaram um aumento. No segundo, que ocorreu apenas para o [BisDec(MIM)₂][2GLI], estes sinais de ¹H apresentaram uma diminuição do deslocamento químico à medida que a agregação ocorreu. Isso foi atribuído às interações CH...π dos anéis imidazólíneo na superfície dos agregados. Esses mesmos núcleos de outros LIs moncatiônicos e dicatiônicos deste estudo provavelmente estão fazendo ligações de hidrogênio com a água e/ou ânions, por isso não apresentaram diminuição do deslocamento químico.

7. REFERÊNCIAS

- ANDERSON, J. L. et al. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 2, p. 593–604, 2005.
- ANOUTI, M. et al. Physicochemical characterization of vesicles systems formed in mixtures of protic ionic liquids and water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 190–198, 2012.
- AO, M. et al. Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 4, p. 395–402, 2009.
- APPERLEY, D. C. et al. Speciation of chloroindate(iii) ionic liquids. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 37, p. 8679–8687, 2010.
- BAJ, S. et al. Absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of imidazolium ionic liquids with carboxylate anions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 11, p. 2295–2299, 2015.
- BANDRÉS, I. et al. Aggregation behavior of pyridinium-based ionic liquids in aqueous solution. **Journal of Solution Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 1622–1634, 2009.
- BECK, J. S. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- BENDER, C. et al. Thermal Stability and Kinetic of Decomposition of Mono- and Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–11, 2019.
- BENDER, C. R. Efeito dos ânions de líquidos iônicos dicatiônicos na formação de agregados em solução. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 1–175, 2014.
- BENDER, C. R. et al. Interaction of pharmaceutical ionic liquids with TiO₂ in anatase and rutile phase. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 912–919, 2018.
- BICAK, N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. **Journal of Molecular Liquids**, v. 116, n. 1, p. 15–18, 2005.
- BONHÔTE, P. et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic chemistry**, v. 35, n. 5, p. 1168–1178, 1996.
- BONHÔTE, P. et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 1168–1178, 1996.
- CARLISLE, T. K. et al. Interpretation of CO₂ solubility and selectivity in nitrile-functionalized room-temperature ionic liquids using a group contribution approach. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 18, p. 7005–7012, 2008.
- CARPENA, P. et al. Problems associated with the treatment of conductivity-concentration data in surfactant solutions: Simulations and experiments. **Langmuir**, v. 18, n. 16, p. 6054–6058, 2002.
- DEL SESTO, R. E. et al. Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic

- liquids. **Thermochemica Acta**, v. 491, n. 1–2, p. 118–120, 2009.
- DEVÍNSKY, F.; LACKO, I.; IMAM, T. Relationship between structure and solubilization properties of some bisquaternary ammonium amphiphiles. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 143, n. 2, p. 336–342, 1991.
- FANNIN, A. A. et al. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 12, p. 2614–2621, 1984.
- FENG, Q. et al. Aggregation behavior of 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid in non-aqueous solvents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 367, n. 1–3, p. 7–11, 2010.
- FERNANDES, A. M.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M. Gas-phase dissociation of ionic liquid aggregates studied by electrospray ionisation mass spectrometry and energy-variable collision induced dissociation. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 44, n. 1, p. 144–150, 2009.
- FOX, D. M. et al. TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 9, p. 900–905, 2005.
- FRIZZO, C. P. et al. Preparation of TiO₂ Nanoparticles Coated with Ionic Liquids: A Supramolecular Approach. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 14, p. 11536–11543, jul. 2014.
- FRIZZO, C. P. et al. Anion effect on the aggregation behavior of the long-chain spacers dicationic imidazolium-based ionic liquids. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 10, p. 2901–2910, 2015a.
- FRIZZO, C. P. et al. Structural and Physical Aspects of Ionic Liquid Aggregates in Solution. **Ionic Liquids - Current State of the Art**, 2015b.
- FRIZZO, C. P. et al. Effect on aggregation behavior of long-chain spacers of dicationic imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 468, p. 285–294, 2015c.
- FRIZZO, C. P. et al. Elucidating Anion Effect on Nanostructural Organization of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 26, p. 14402–14409, 2016a.
- FRIZZO, C. P. et al. Thermodynamic properties of the aggregation behavior of a dicationic ionic liquid determined by different methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 1–8, 2016b.
- FUKUMOTO, K.; OHNO, H. Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 29, p. 3081–3083, 2006.
- FUKUMOTO, K.; YOSHIZAWA, M.; OHNO, H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 8, p. 2398–2399, 2005.
- GARCIA, M. T. et al. Aggregation behavior and antimicrobial activity of ester-functionalized imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids in aqueous solution. **Langmuir**, v. 29, n. 8,

p. 2536–2545, 2013.

GINDRI, I. M. Formação de Agregados de Líquidos Iônicos Dicatiônicos Derivados do Imidazolíneo em Água. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 1–145, 2013.

GINDRI, I. M. et al. Dicationic imidazolium-based ionic liquids: A new strategy for non-toxic and antimicrobial materials. **RSC Advances**, v. 4, n. 107, p. 62594–62602, 2014.

GINDRI, I. M. et al. Ionic Liquid Coatings for Titanium Surfaces: Effect of IL Structure on Coating Profile. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27421–27431, 2015a.

GINDRI, I. M. et al. Ionic Liquid Coatings for Titanium Surfaces: Effect of IL Structure on Coating Profile. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27421–27431, 2015b.

HENNEMANN, B. L. et al. Models for understanding the structural effects on the cation-anion interaction strength of dicationic ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 252, p. 184–193, 2018.

HIRAO, M.; SUGIMOTO, H.; OHNO, H. Preparation of Novel Room-Temperature Molten Salts by Neutralization of Amines. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 11, p. 4168, 2000.

HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. Tetrafluoroborates; Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals. p. 2133–2139, 1999.

ISMAIL HOSSAIN, M. et al. Synthesis and anti-microbial activity of hydroxylammonium ionic liquids. **Chemosphere**, v. 84, n. 1, p. 101–104, 2011.

KÖNNEN, G. et al. Counterion effects on the mesomorphic properties of chiral imidazolium and pyridinium ionic liquids. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 32, p. 5601–5609, 2009.

LI, X. et al. Journal of Colloid and Interface Science Aggregation behavior of a chiral long-chain ionic liquid in aqueous solution. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 343, n. 1, p. 94–101, 2010a.

LI, X. W. et al. Aggregation behavior of a chiral long-chain ionic liquid in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 1, p. 94–101, 2010b.

LIU, Q. P. et al. Ionic liquids from renewable biomaterials: Synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass. **Green Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 304–307, 2012a.

LIU, Q. P. et al. Ionic liquids from renewable biomaterials: Synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass. **Green Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 304–307, 2012b.

LU, F. et al. Aggregation behavior of dodecyltriphenylphosphonium bromide in aqueous solution: Effect of aromatic ionic liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, n. 1, p. 203–211, 2014.

MARTINS, M. A. P. et al. Ionic liquids in heterocyclic synthesis. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2015–2050, 2008.

MENGER, F. M.; WRENN, S. Interfacial and micellar properties of bolaform electrolytes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 78, n. 14, p. 1387–1390, 1974.

MONIRUZZAMAN, M.; KAMIYA, N.; GOTO, M. Ionic liquid based microemulsion with pharmaceutically accepted components: Formulation and potential applications. **Journal of**

Colloid and Interface Science, v. 352, n. 1, p. 136–142, 2010.

MUHAMMAD, N. et al. Synthesis and thermophysical properties of low viscosity amino acid-based ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 7, p. 3157–3162, 2011.

NGO, H. L. et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochimica Acta**, v. 357–358, p. 97–102, 2000.

OHNO, H.; FUKUMOTO, K. Amino acid ionic liquids. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 11, p. 1122–1129, 2007.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182–183, n. October 2001, p. 419–437, 2002.

PAL, A.; PILLANIA, A. Self-aggregation of ionic liquid 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate [C₄mim][BF₄] in aqueous media: A conductometric, volumetric and spectroscopic study. **Thermochimica Acta**, v. 597, p. 41–47, 2014.

PATINHA, D. J. S. et al. The role of water in cholinium carboxylate ionic liquid's aqueous solutions. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 84, p. 93–100, 2015.

SHI, L. et al. Aggregation behavior of long-chain N-aryl imidazolium bromide in aqueous solution. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 27, n. 5, p. 1618–1625, 2011.

SHI, L.; ZHENG, L. Aggregation Behavior of Surface Active Imidazolium Ionic Liquids in Ethylammonium Nitrate : Effect of Alkyl Chain Length , Cations , and Counterions. 2012.

SHIROTA, H. et al. Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: Liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2453–2459, 2011.

SINGH, T. et al. Micellar transitions in the aqueous solutions of a surfactant-like ionic liquid: 1-butyl-3-methylimidazolium octylsulfate. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 37, p. 11728–11735, 2010.

SINGH, T.; KUMAR, A. Aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions: Effect of alkyl chain length, cations, and anions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 27, p. 7843–7851, 2007.

SRINIVASA RAO, K. et al. Aggregation behavior of amino acid ionic liquid surfactants in aqueous media. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 47, p. 13847–13853, 2011.

SUN, J.; MACFARLANE, D. R.; FORSYTH, M. Synthesis and properties of ambient temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. **Ionic**, v. 3, n. 5–6, p. 356–362, 1997.

TAN, Z.-C. et al. Thermodynamic Properties of Ionic Liquids - Measurements and Predictions -. **Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches**, 2011.

TRIOLO, A. et al. Thermodynamics, structure, and dynamics in room temperature ionic liquids: The case of 1-Butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 21357–21364, 2006.

VILLETTI, M. A. et al. Physicochemical properties of methylcellulose and

dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous medium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 19, p. 5868–5876, 2011.

WANG, H. et al. Structural effects of anions and cations on the aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 51, p. 16682–16689, 2008.

WANG, J. et al. Conductivities, volumes, fluorescence, and aggregation behavior of ionic liquids [C4mim][BF4] and [Cnmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 22, p. 6181–6188, 2007.

WANG, J. et al. Aggregation behavior modulation of 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide by organic solvents in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 17, p. 4955–4962, 2011.

WENNERSTRÖM, H.; LINDMAN, B. Micelles. Physical chemistry of surfactant association. **Physics Reports**, v. 52, n. 1, p. 1–86, 1979.

WILEY, A. J. **Myers (2006) - Surfactant science and technology**. [s.l: s.n.].

WILKES, J. S. et al. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263–1264, 1982.

YANG, X. J. et al. Aggregation Behavior of Imidazolium-Based Amino Acid Ionic Liquid Surfactants in Aqueous Solution: The Effect of Amino Acid Counterions. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 22, n. 3, p. 515–523, 2019.

ZANA, R. Critical micellization concentration of surfactants in aqueous solution and free energy of micellization. **Langmuir**, v. 12, n. 5, p. 1208–1211, 1996.

ZENG, S. et al. Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9625–9673, 2017.

ZHAO, Y. et al. Aggregation of ionic liquids [Cnmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in D₂O: A NMR study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 7, p. 2031–2039, 2008.

ZIEMBOWICZ, F. I. et al. Thermodynamic Insights into the Binding of Mono- and Dicationic Imidazolium Surfactant Ionic Liquids with Methylcellulose in the Diluted Regime. 2017.

APÊNDICE A: ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C

Figura A1: Espectro de RMN de ^1H do LI [Dec(MIM)][ARG] a 25°C, em D_2O .

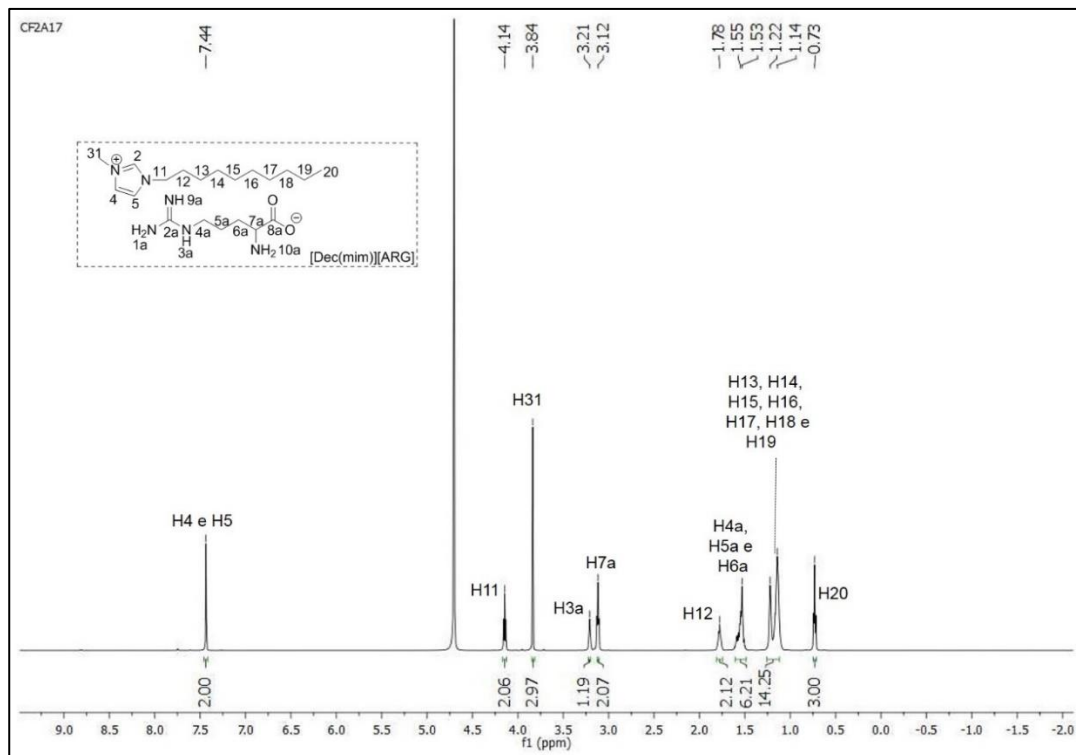


Figura A2: Espectro de RMN de ^{13}C do LI [Dec(MIM)][ARG] a 25°C, em D_2O .

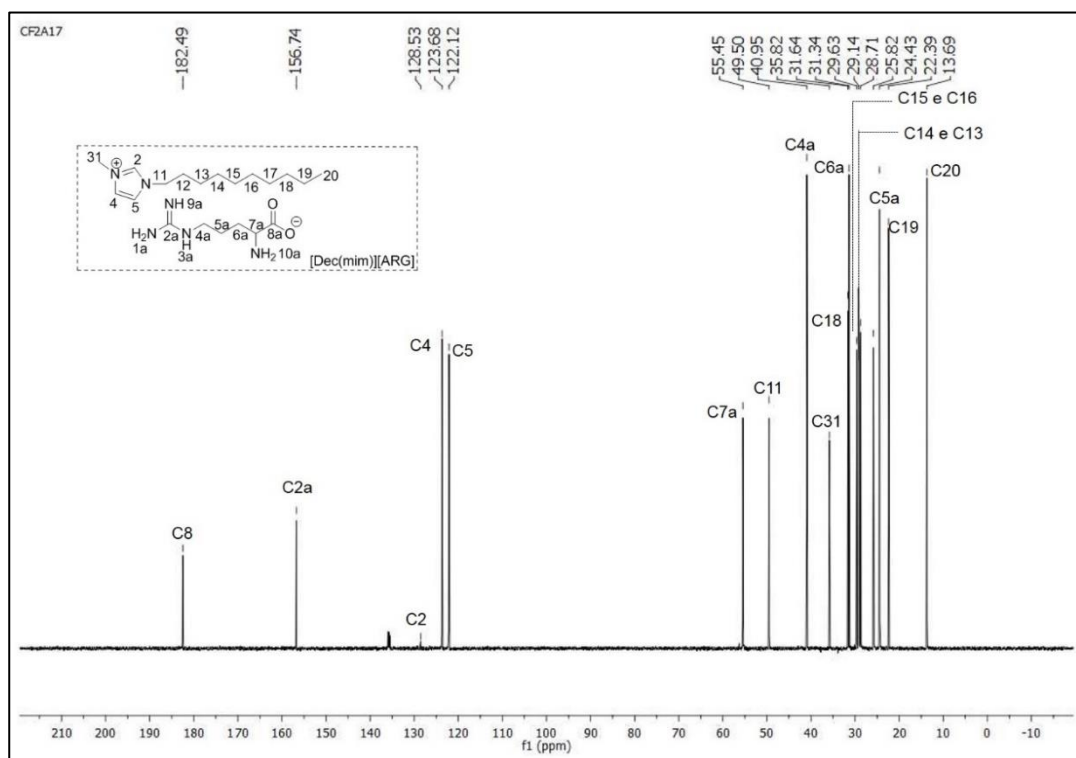


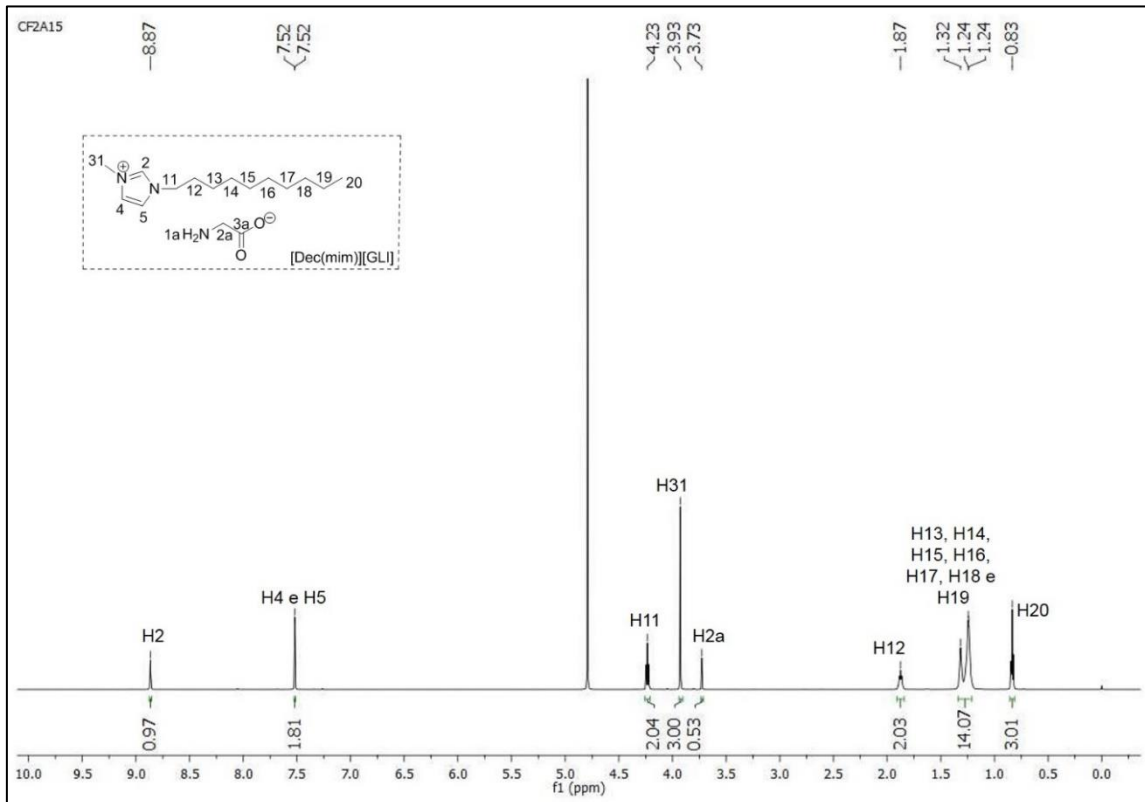
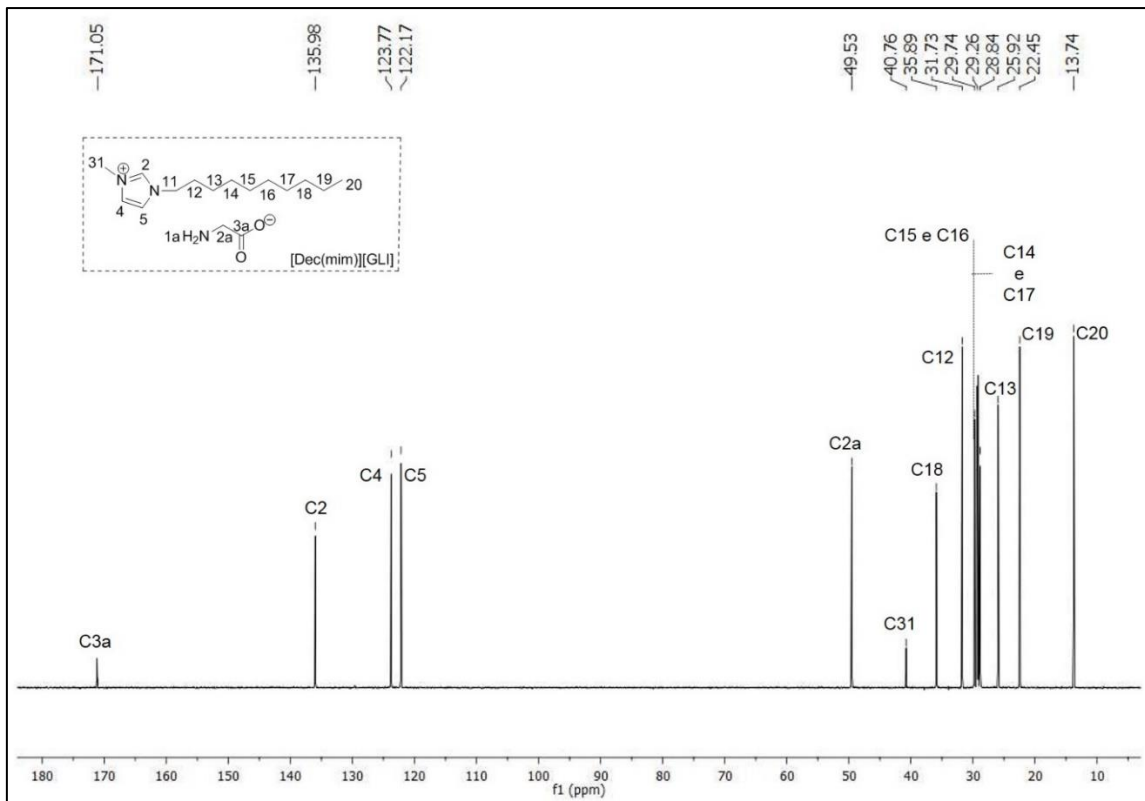
Figura A3: Espectro de RMN de ^1H do LI [Dec(MIM)][GLI] a 25°C, em D_2O .Figura A4: Espectro de RMN de ^{13}C do LI [Dec(MIM)][GLI] a 25°C, em D_2O .

Figura A5: Espectro de RMN de ^1H do LI [Dec(MIM)][LIS] a 25°C , em D_2O .

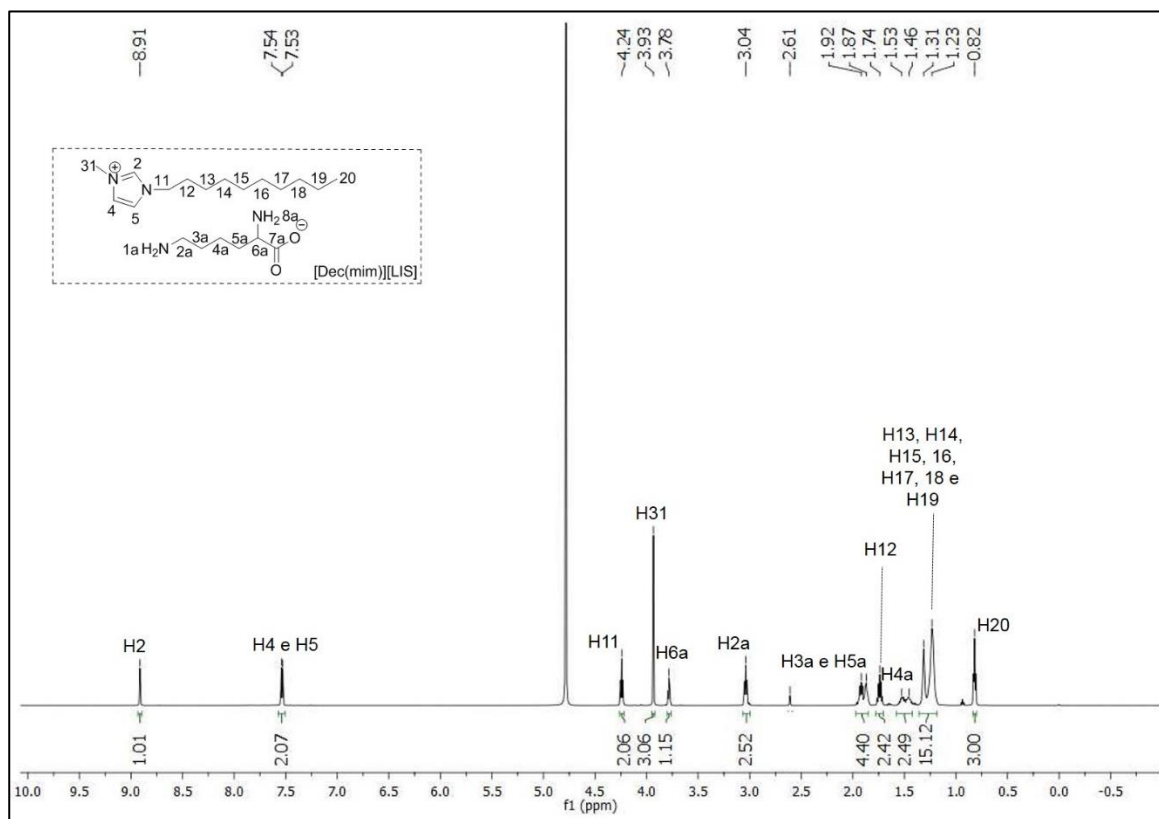


Figura A6: Espectro de RMN de ^{13}C do LI [Dec(MIM)][LIS] a 25°C , em D_2O .

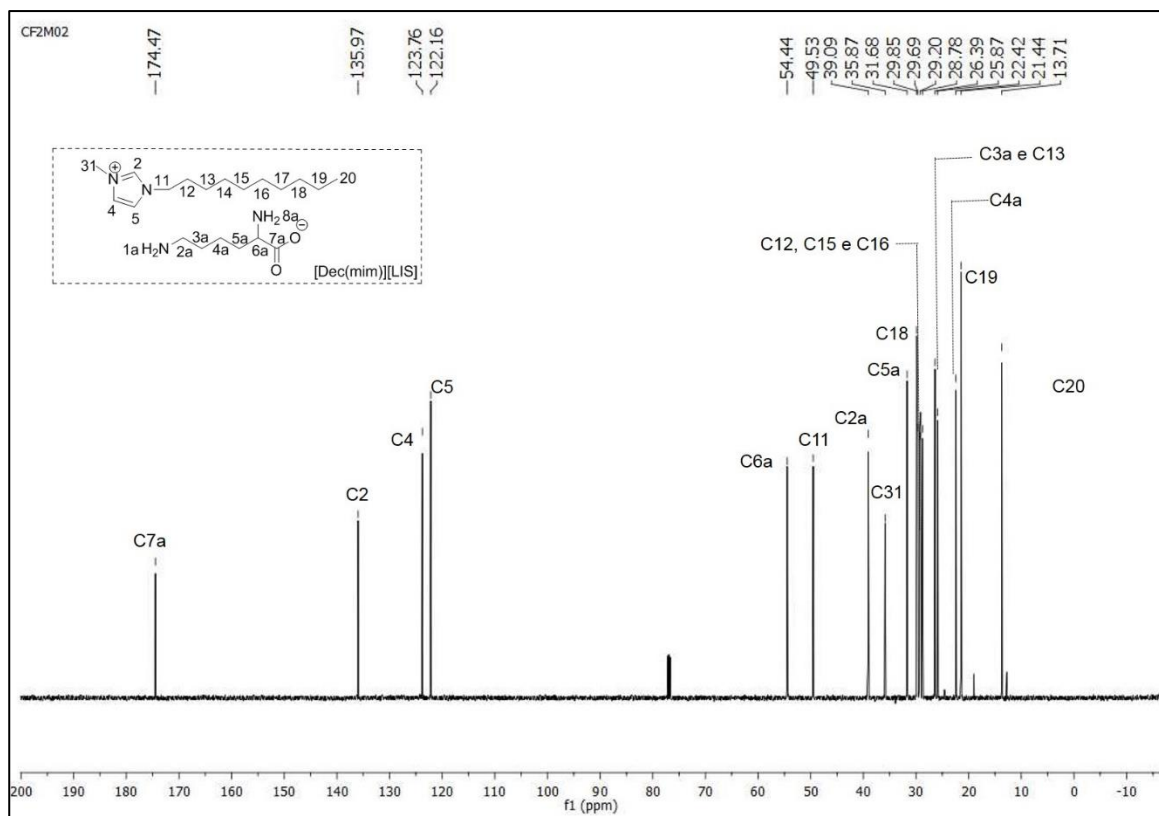


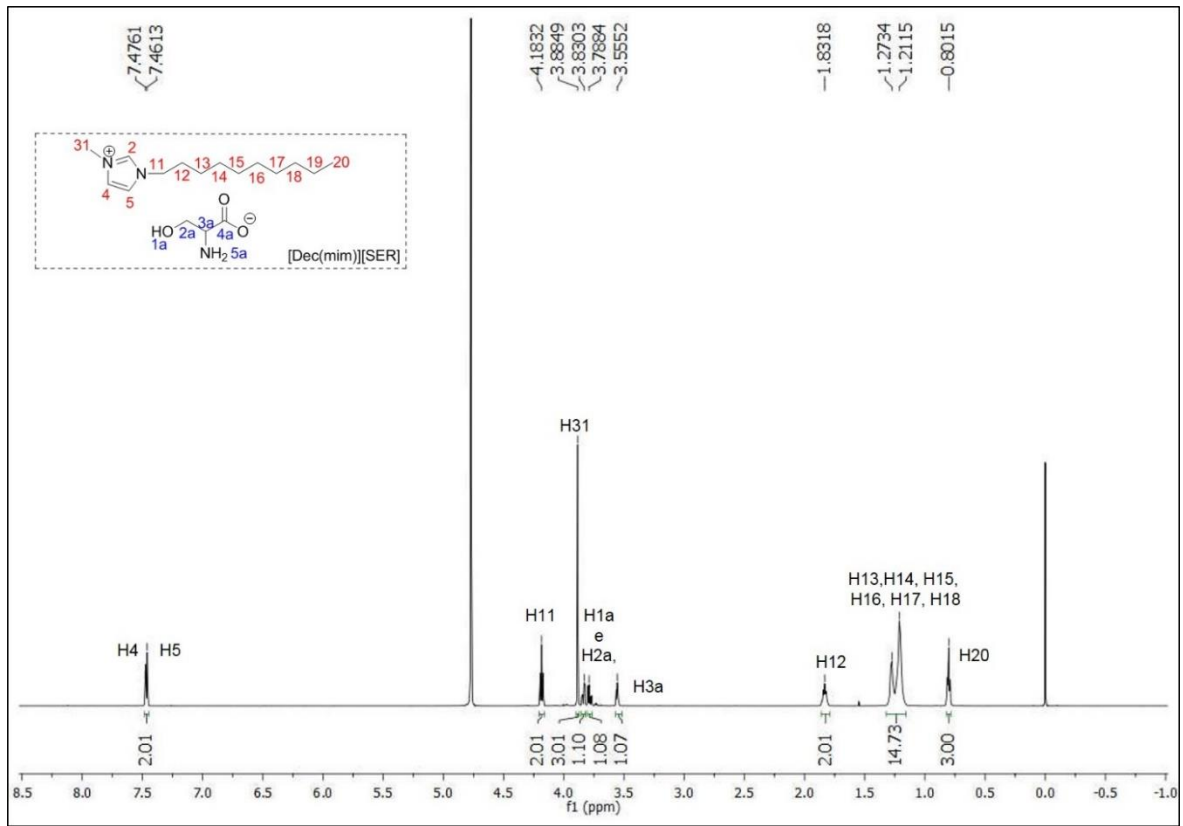
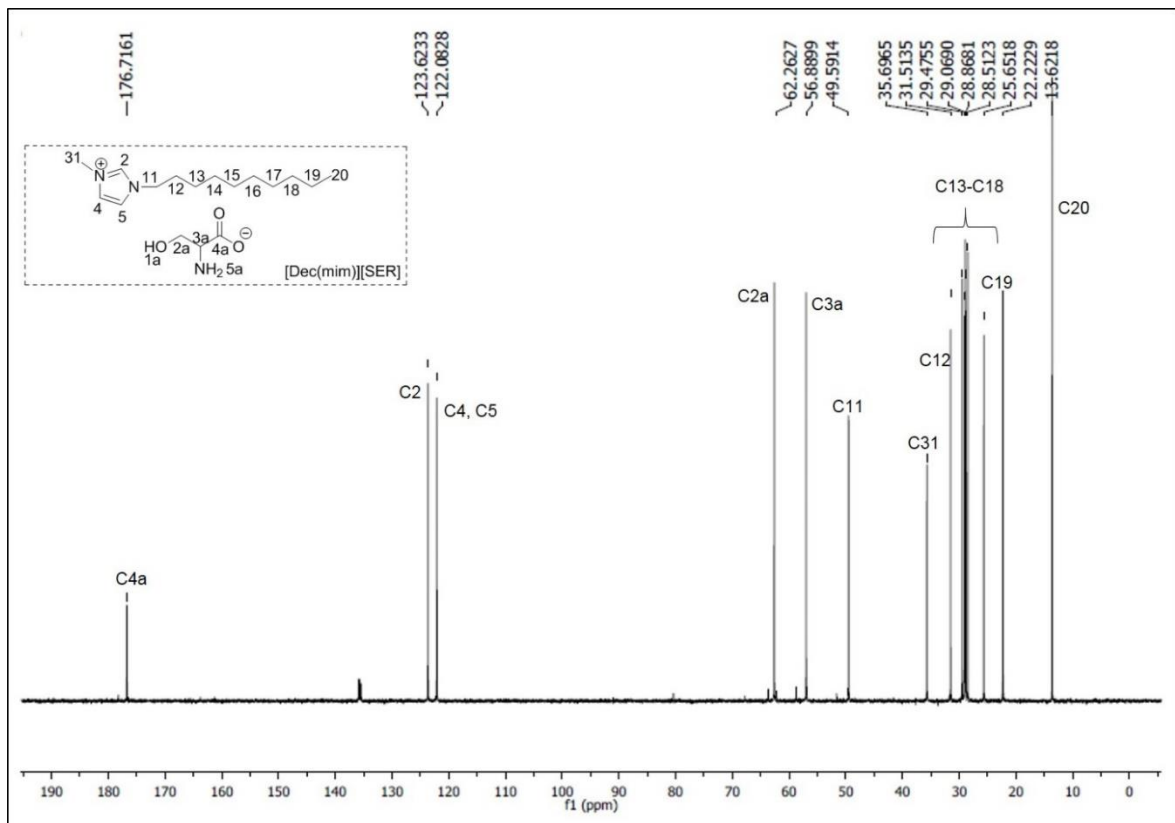
Figura A7: Espectro de RMN de ^1H do LI [Dec(MIM)][SER] a 25°C, em D_2O .Figura A8: Espectro de RMN de ^{13}C do LI [Dec(MIM)][SER] a 25°C, em D_2O .

Figura A9: Espectro de RMN de ^1H do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{ARG}]$ a 25°C , em D_2O .

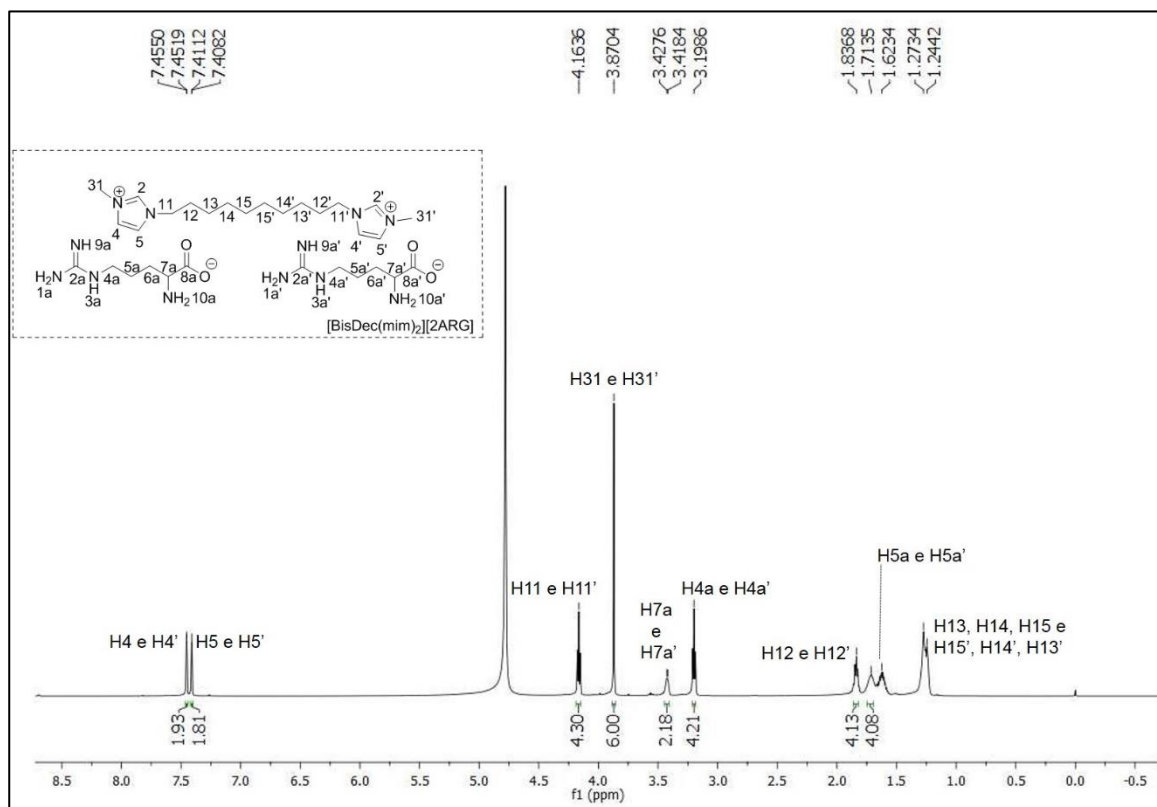


Figura A10: Espectro de RMN de ^{13}C do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{ARG}]$ a 25°C , em D_2O .

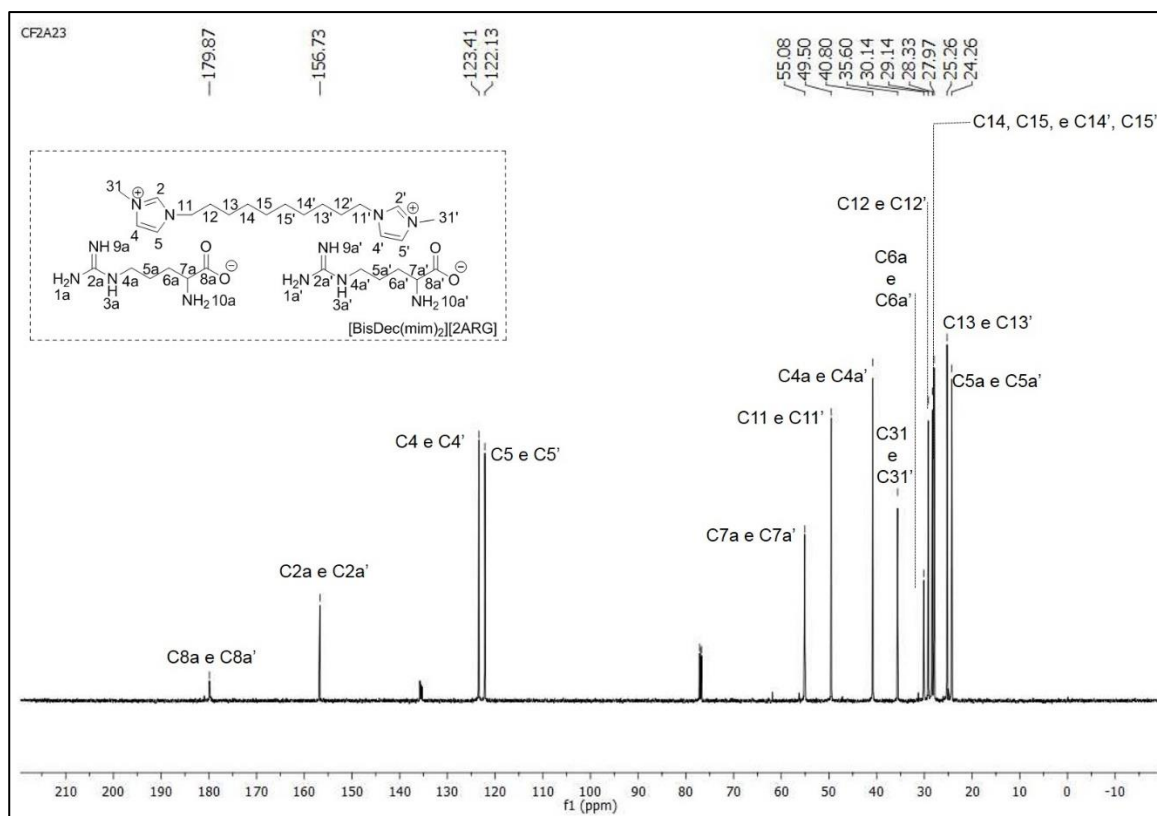


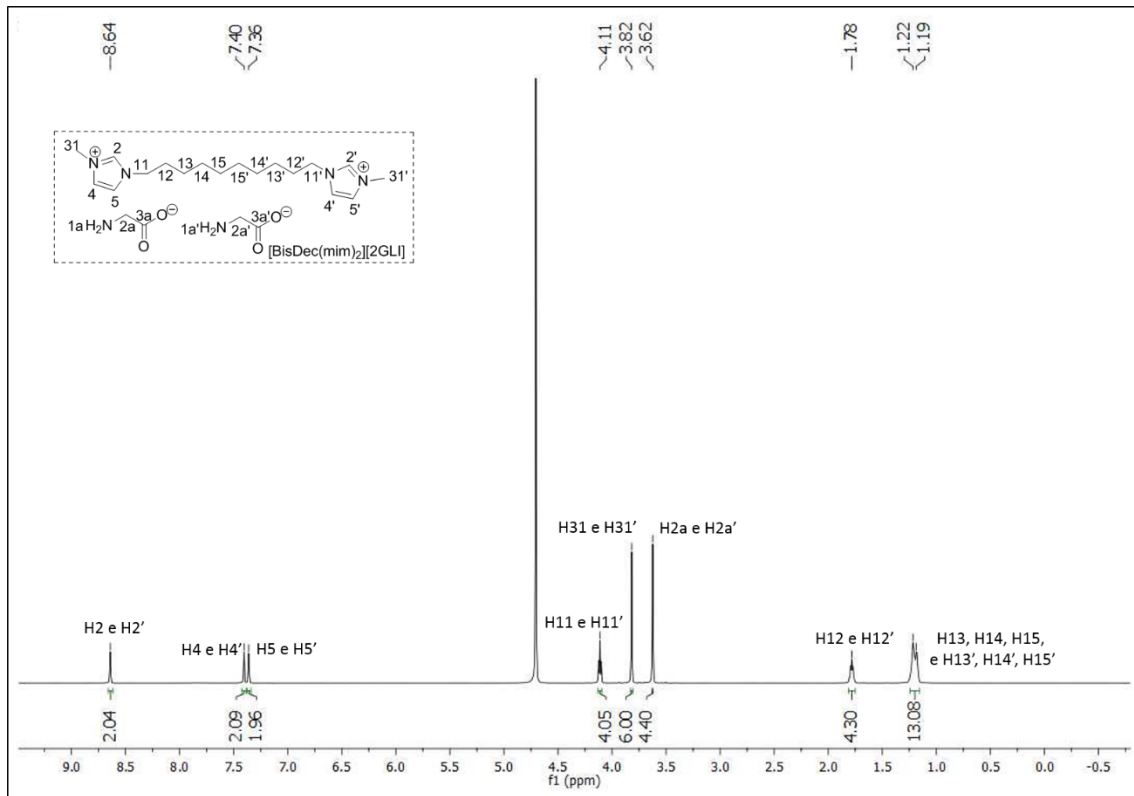
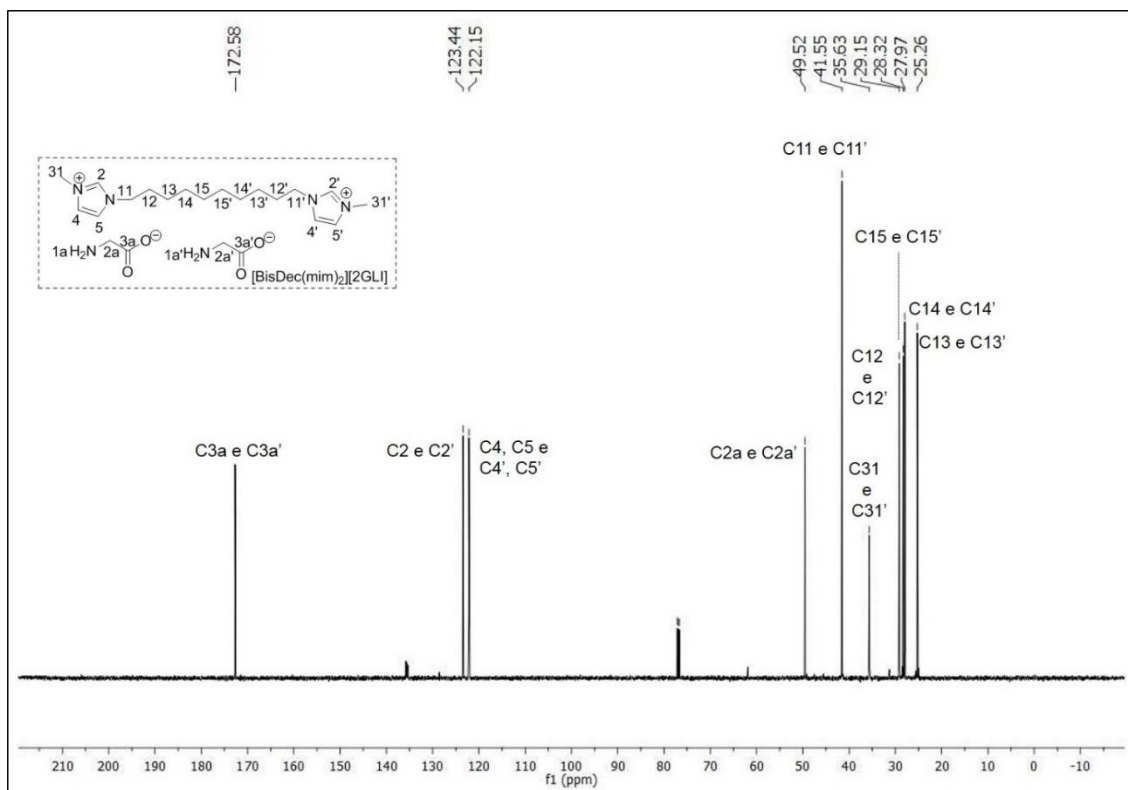
Figura A11: Espectro de RMN de ^1H do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{GLI}]$ a 25°C , em D_2O .Figura A12: Espectro de RMN de ^{13}C do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{GLI}]$ a 25°C , em D_2O .

Figura A13: Espectro de RMN de ^1H do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{LIS}]$ a 25°C , em D_2O .

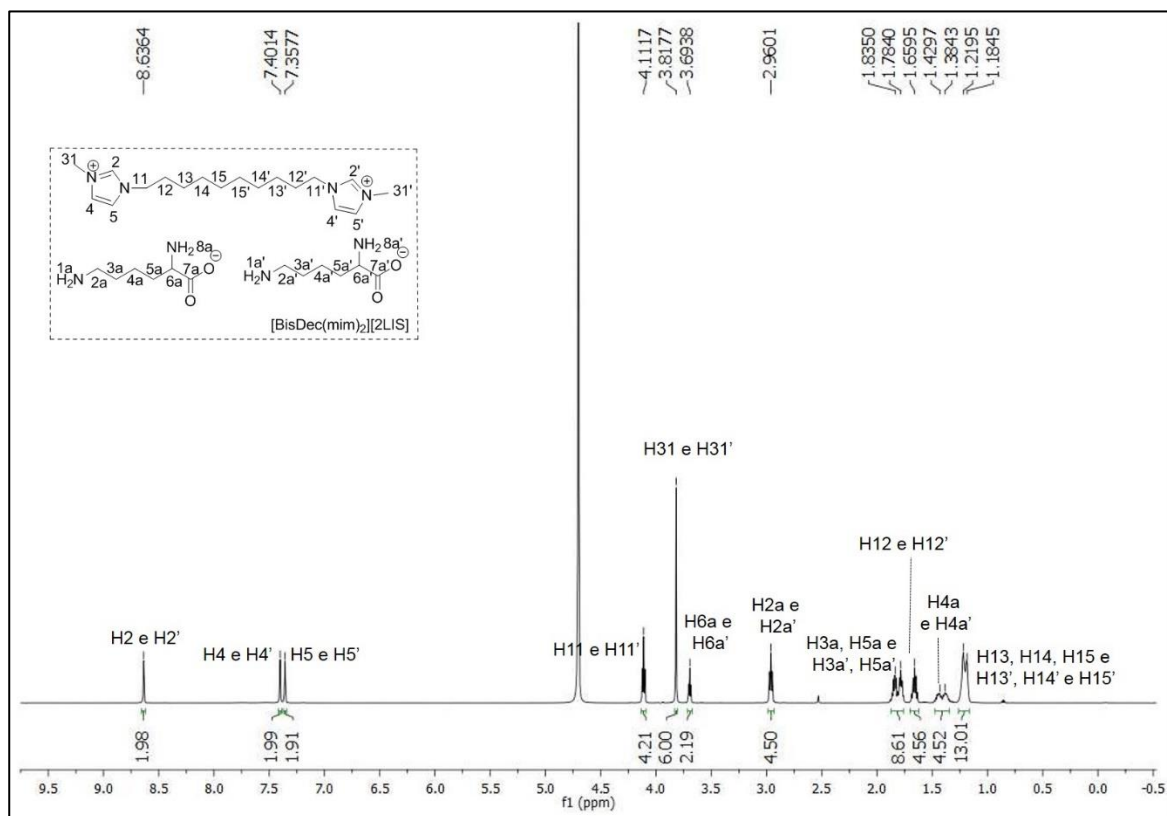


Figura A14: Espectro de RMN de ^{13}C do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{LIS}]$ a 25°C , em D_2O .

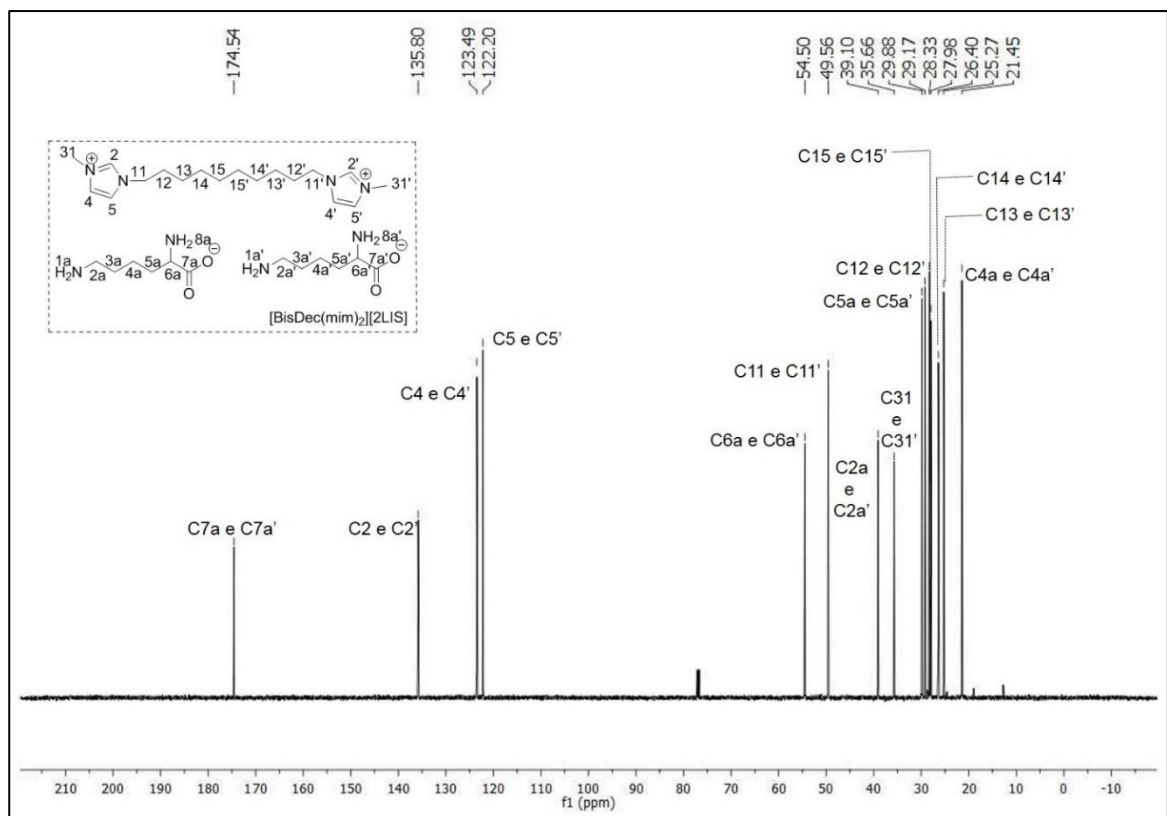
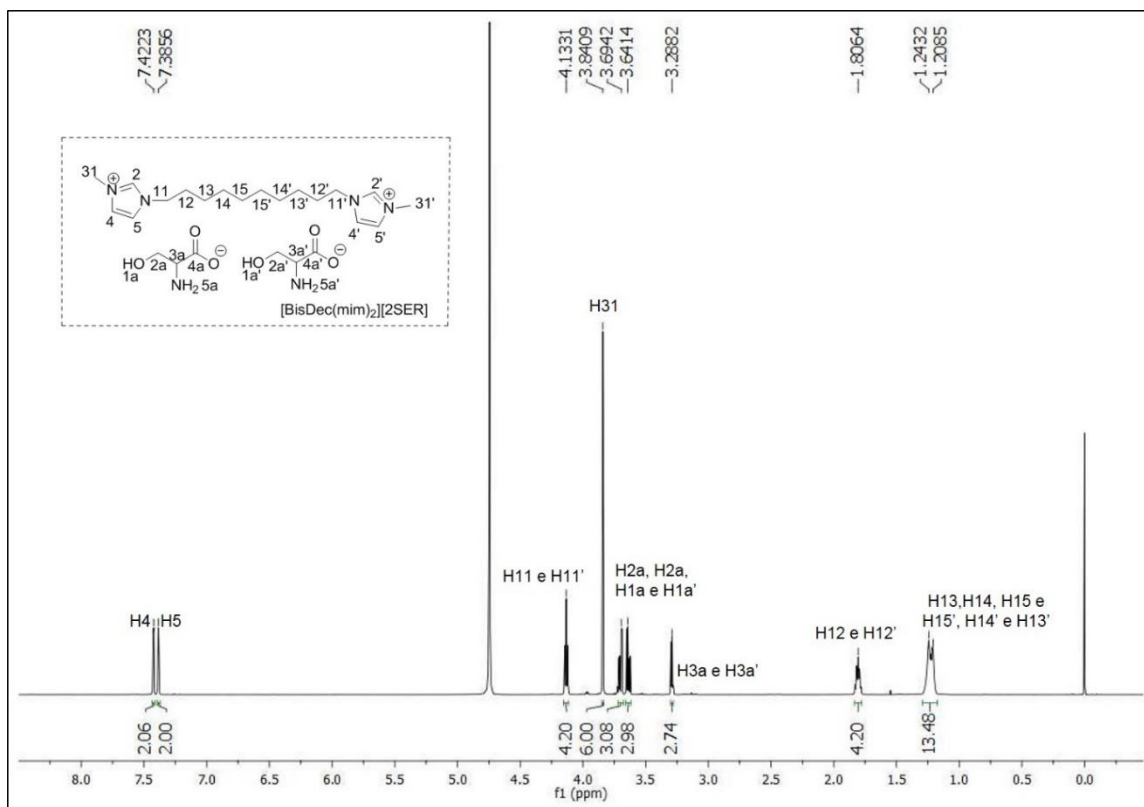
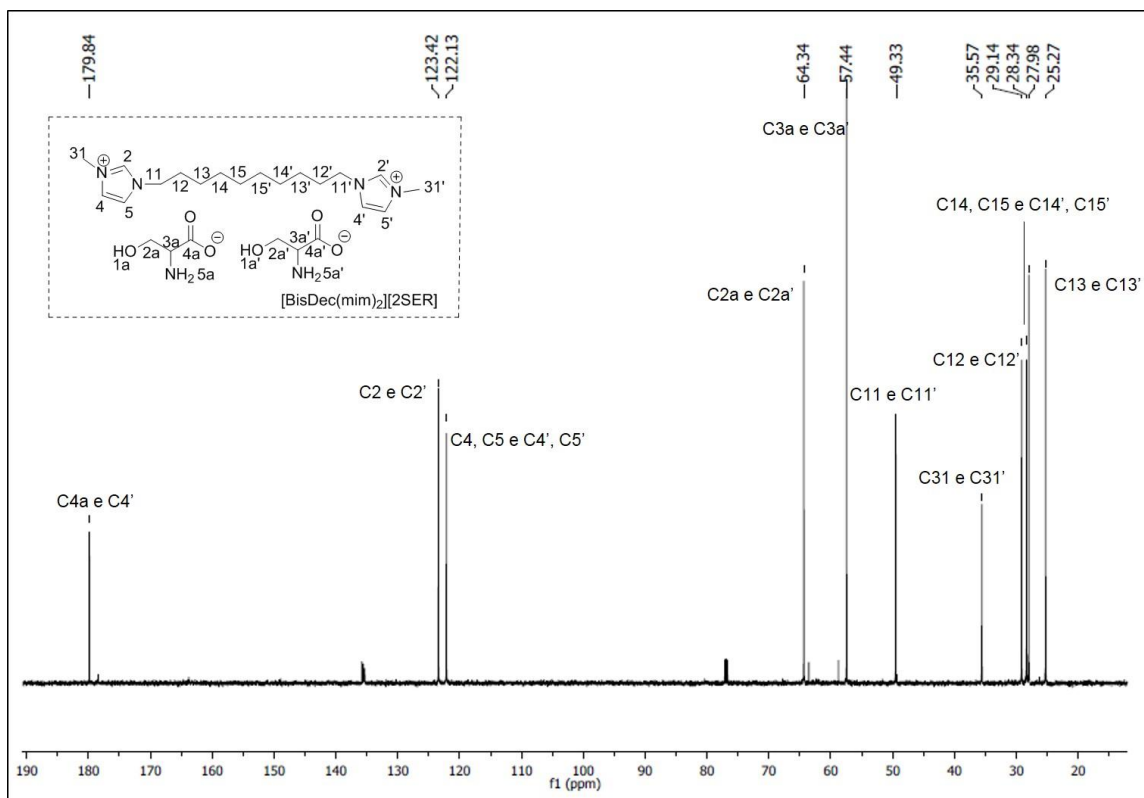


Figura A15: Espectro de RMN de ^1H do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{SER}]$ a 25°C , em D_2O .Figura A16: Espectro de RMN de ^{13}C do LI $[\text{BisDec}(\text{MIM})_2][2\text{SER}]$ a 25°C , em D_2O .

APÊNDICE B: ANÁLISES TÉRMICAS DOS LI: CURVAS DE TG E DE DSC.

Figura B1: Curva de TG do LI [Dec(MIM)][ARG].

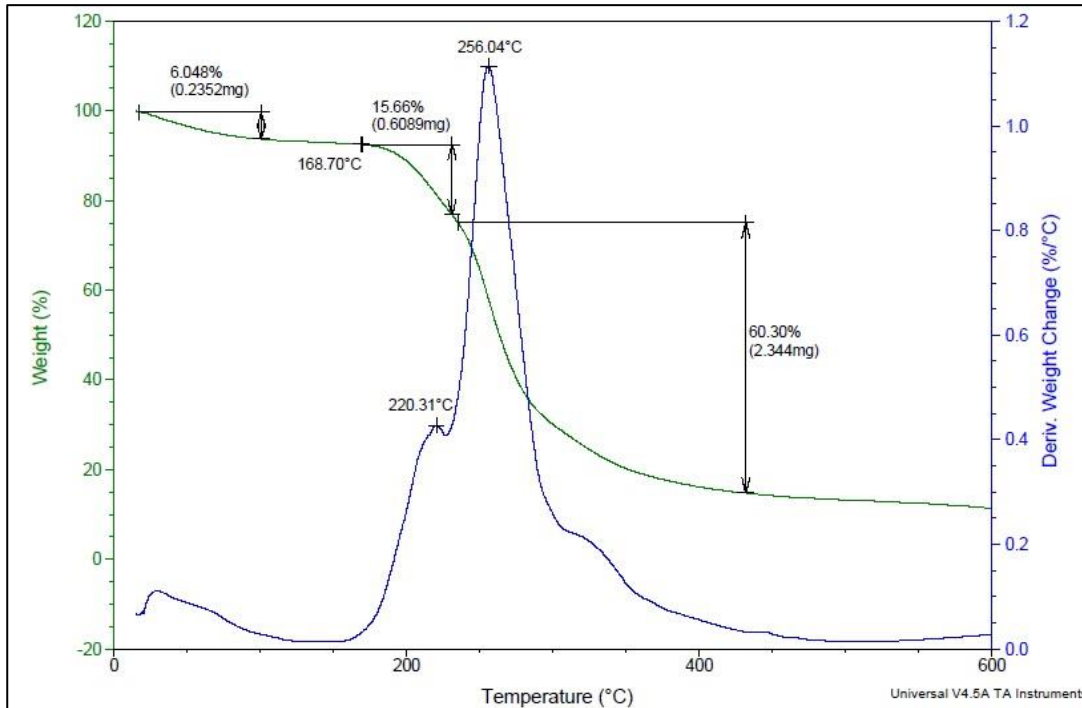


Figura B2: Curva de TG do LI [Dec(MIM)][GLI].

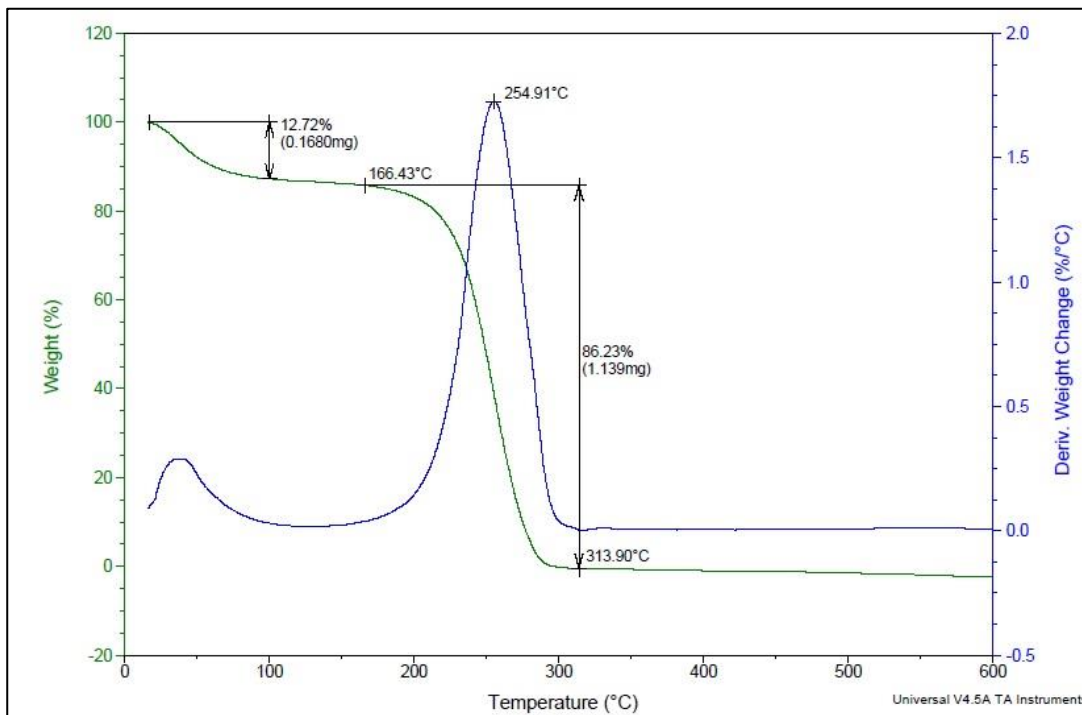
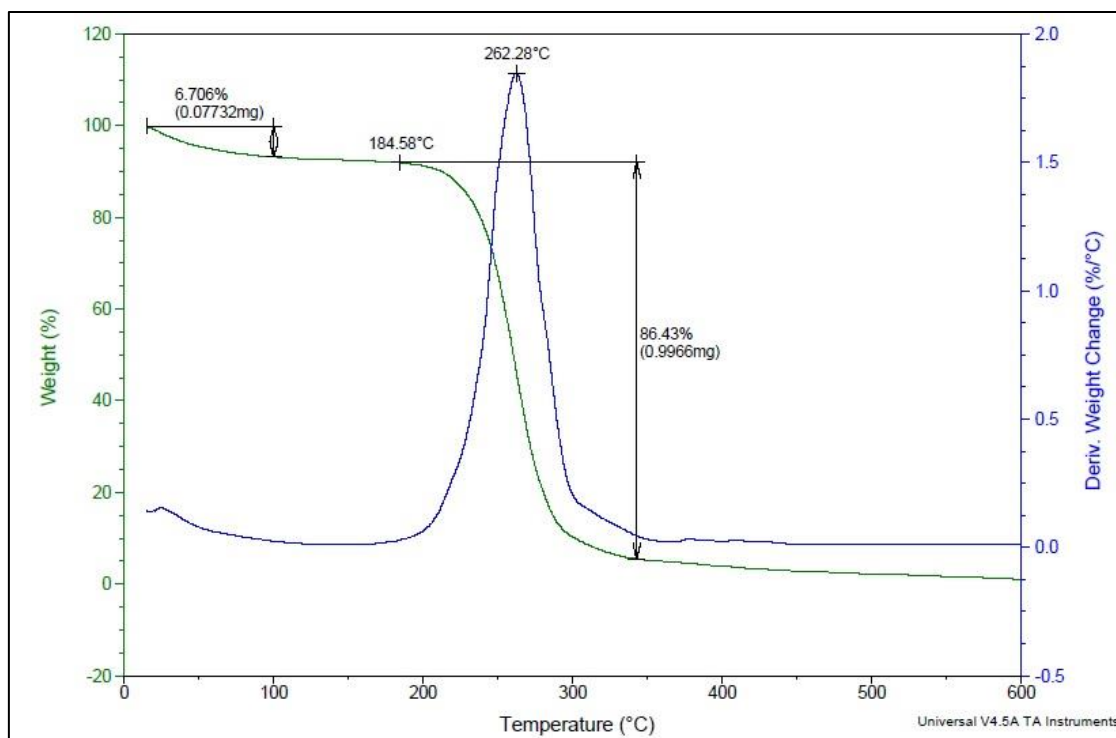
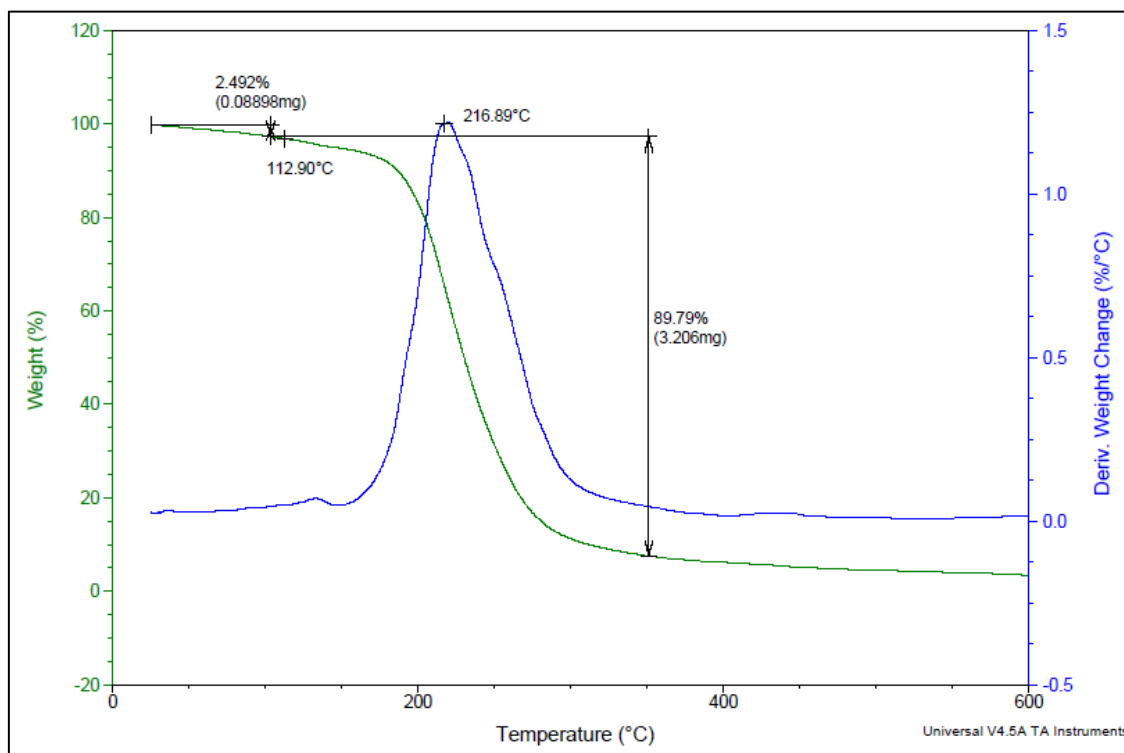


Figura B3: Curva de TG do LI [Dec(MIM)][LIS].**Figura B4:** Curva de TG do LI [Dec(MIM)][SER].**Figura B5:** Curva de TG do LI [BisDec(MIM)₂][2ARG].

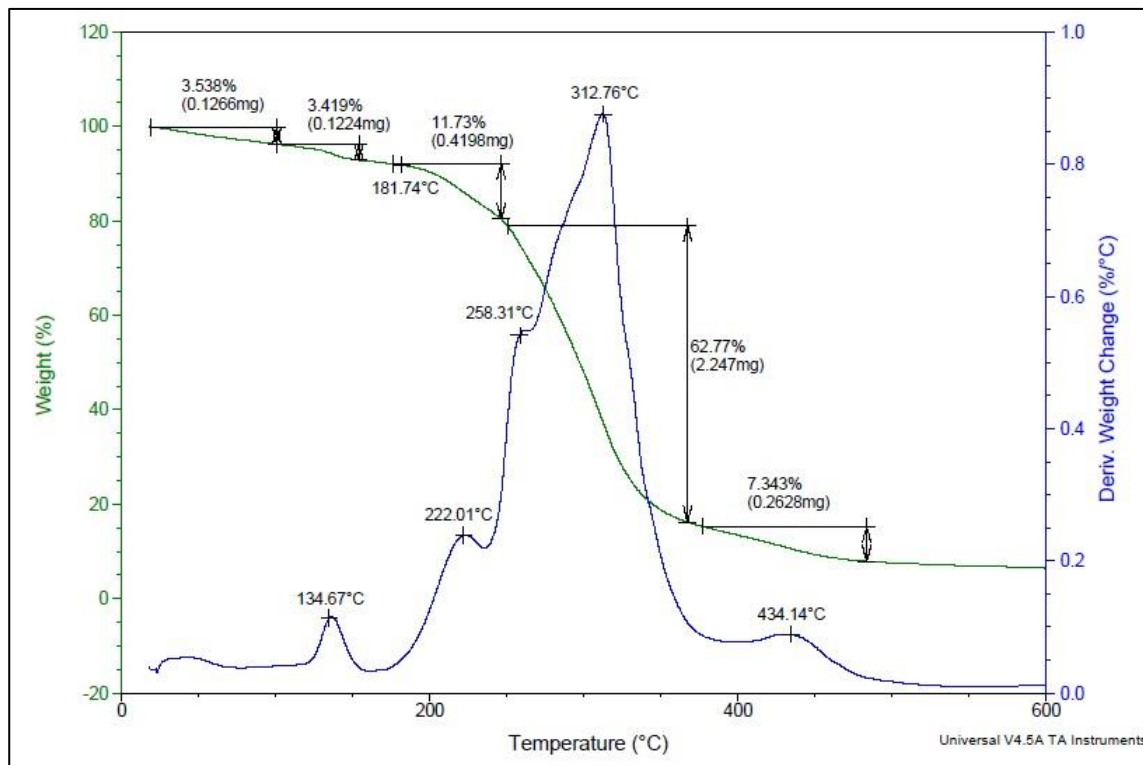


Figura B6: Curva de TG do LI [BisDec(MIM)₂][2GLI].

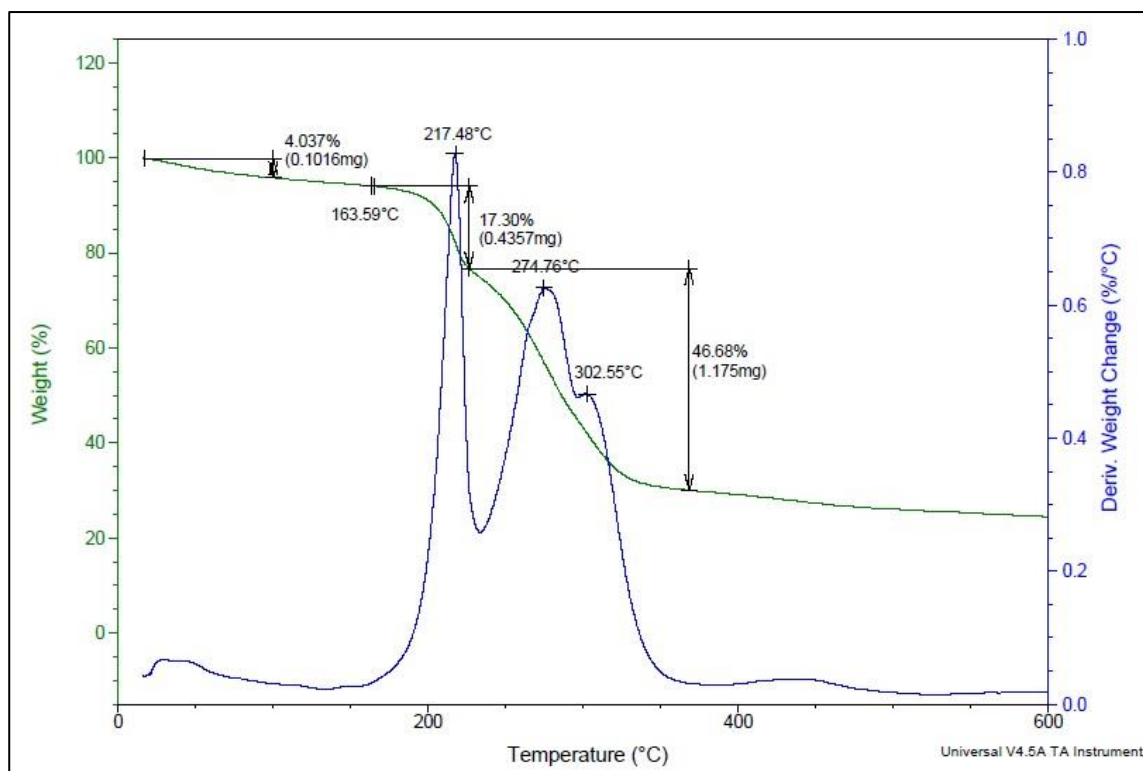


Figura B7: Curva de TG do LI [BisDec(MIM)₂][2LIS].

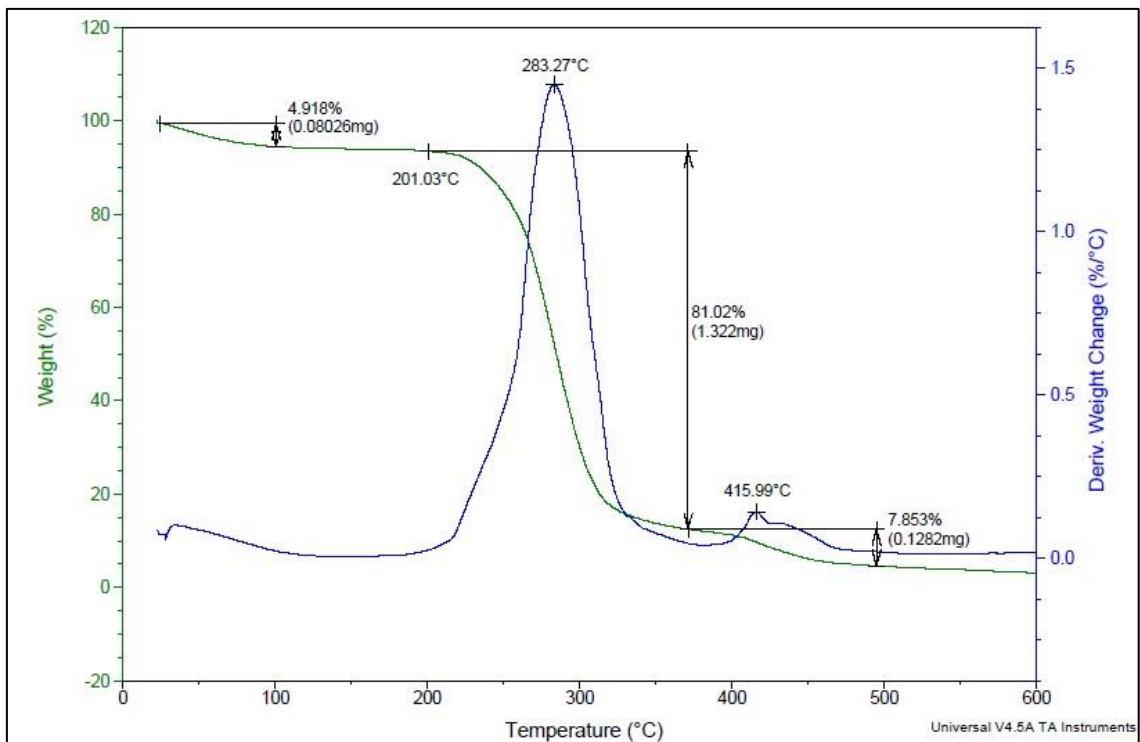


Figura B8: Curva de TG do LI [BisDec(MIM)₂][2SER].

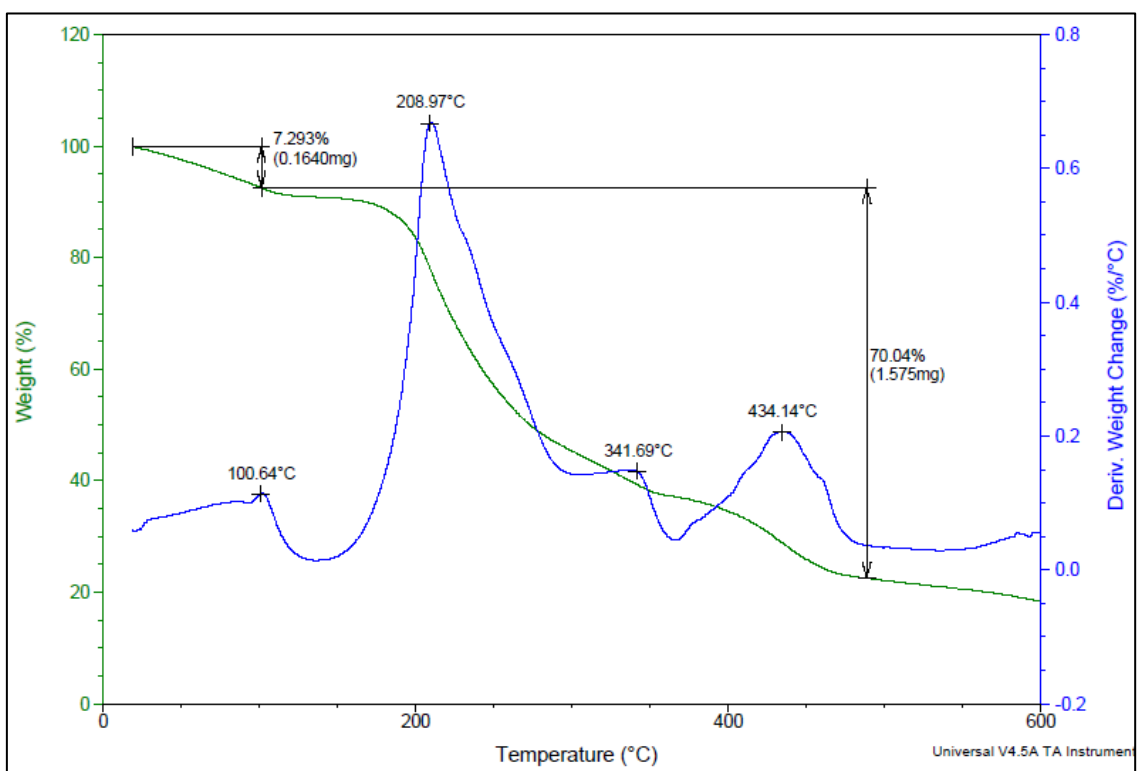


Figura B9: Curva de DSC do LI [Dec(MIM)][ARG].

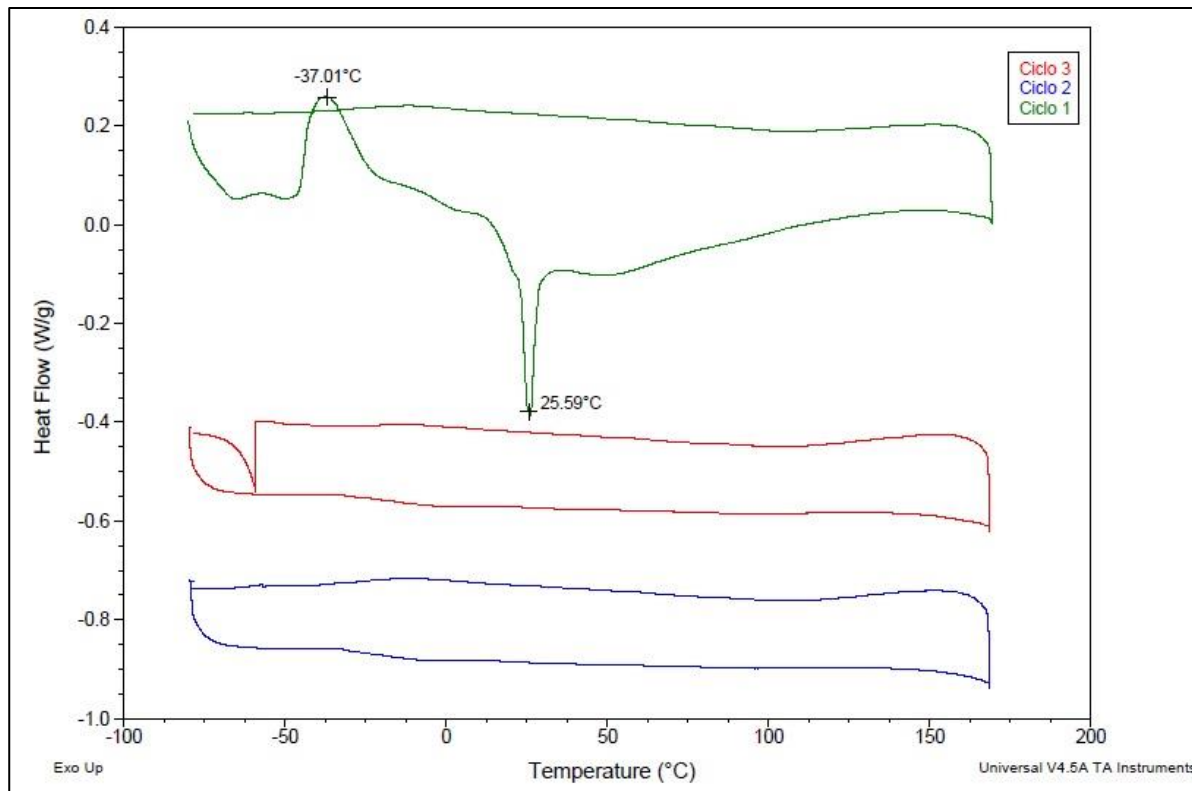


Figura B10: Curva de DSC do LI [Dec(MIM)][GLI].

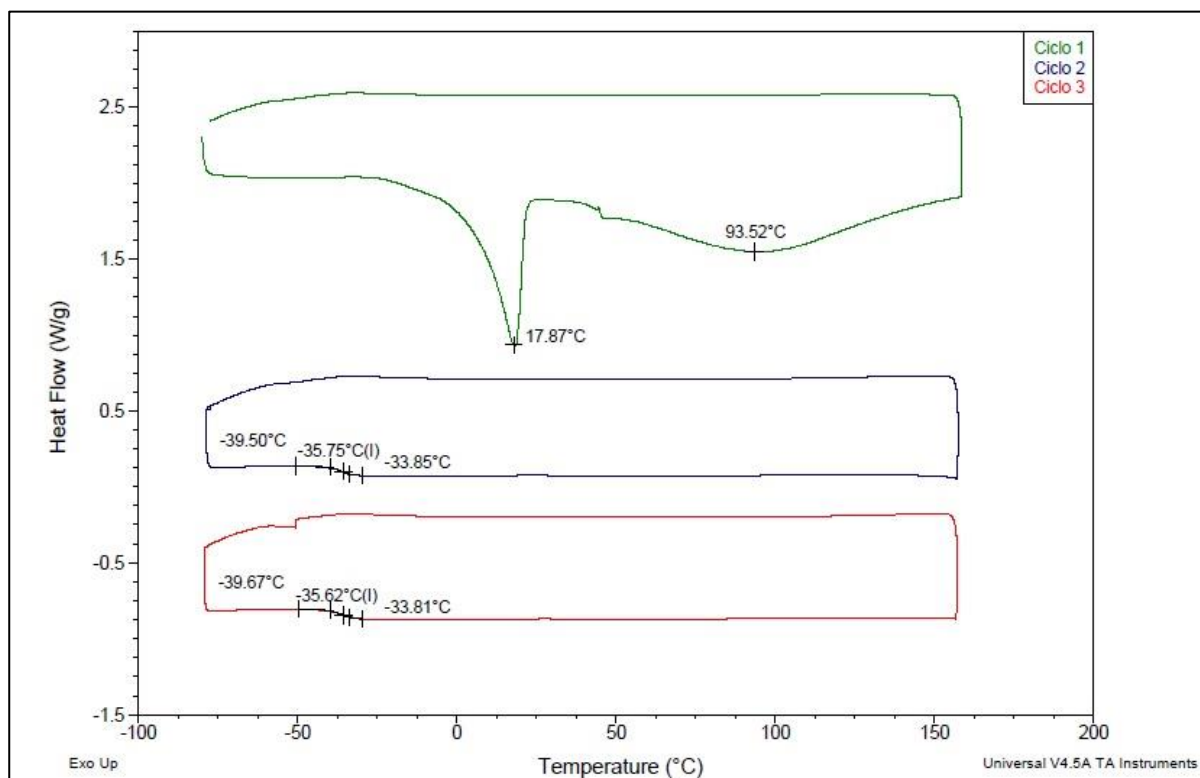


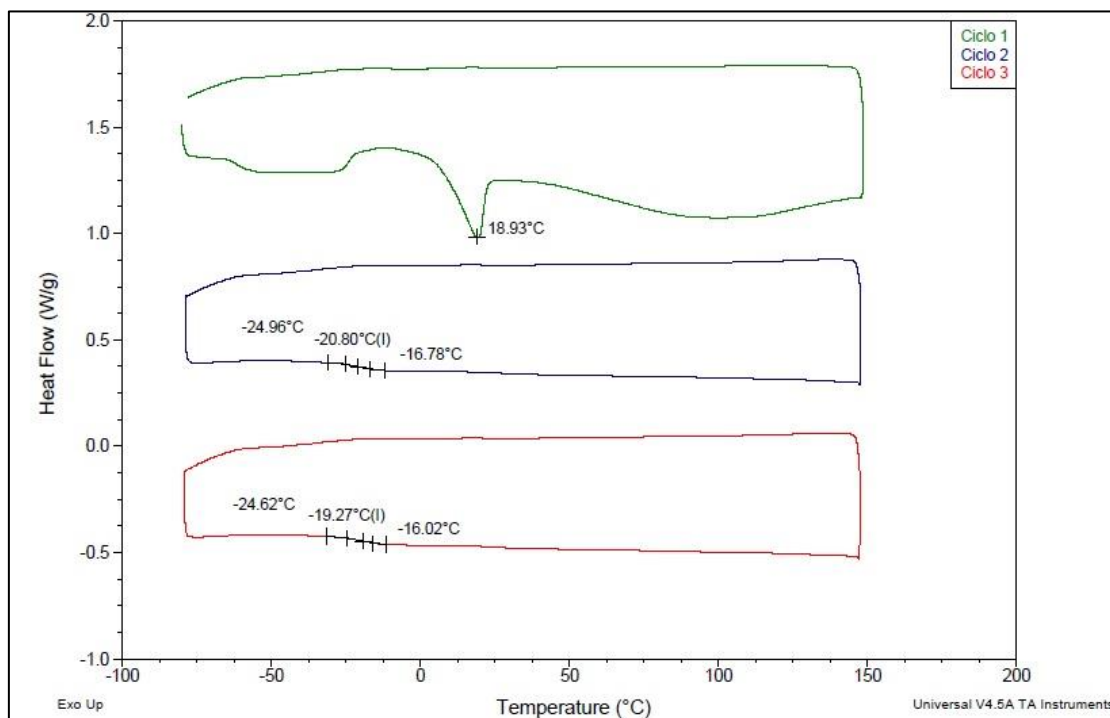
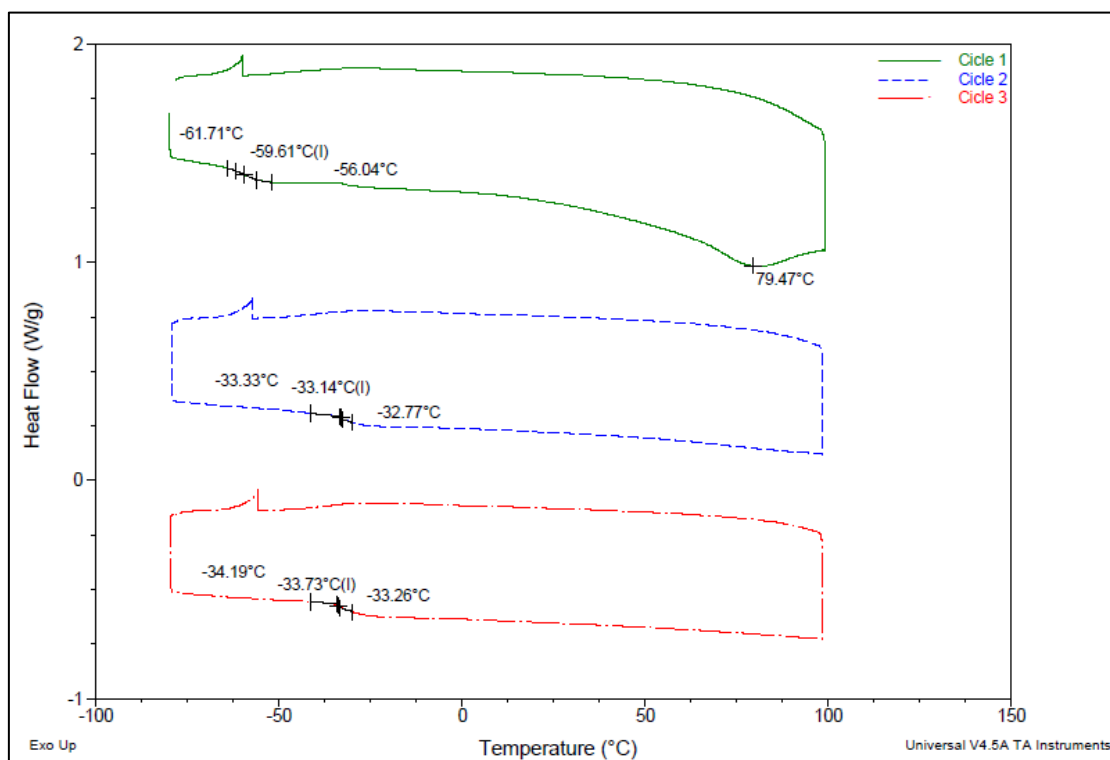
Figura B11: Curva de DSC do LI [Dec(MIM)][LIS].**Figura B12:** Curva de DSC do LI [Dec(MIM)][SER].

Figura B13: Curva de DSC do LI [BisDec(MIM)₂][2ARG].

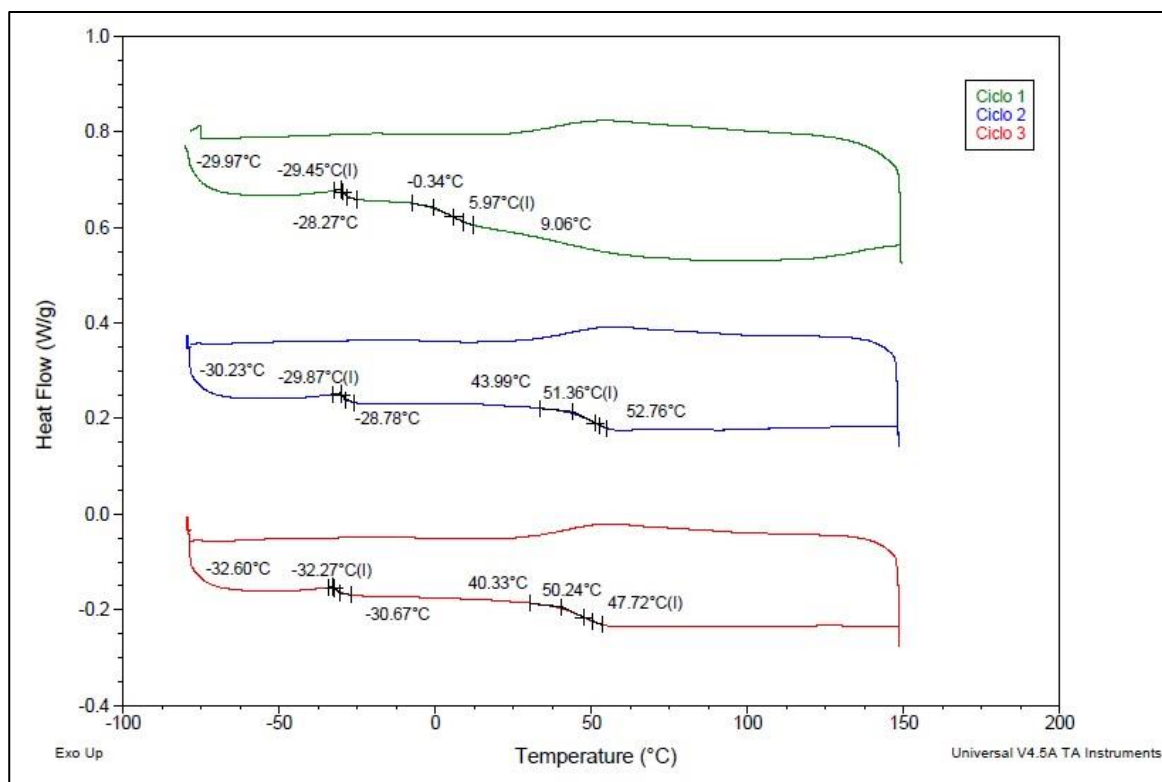


Figura B14: Curva de DSC do LI [BisDec(MIM)₂][2GLI].

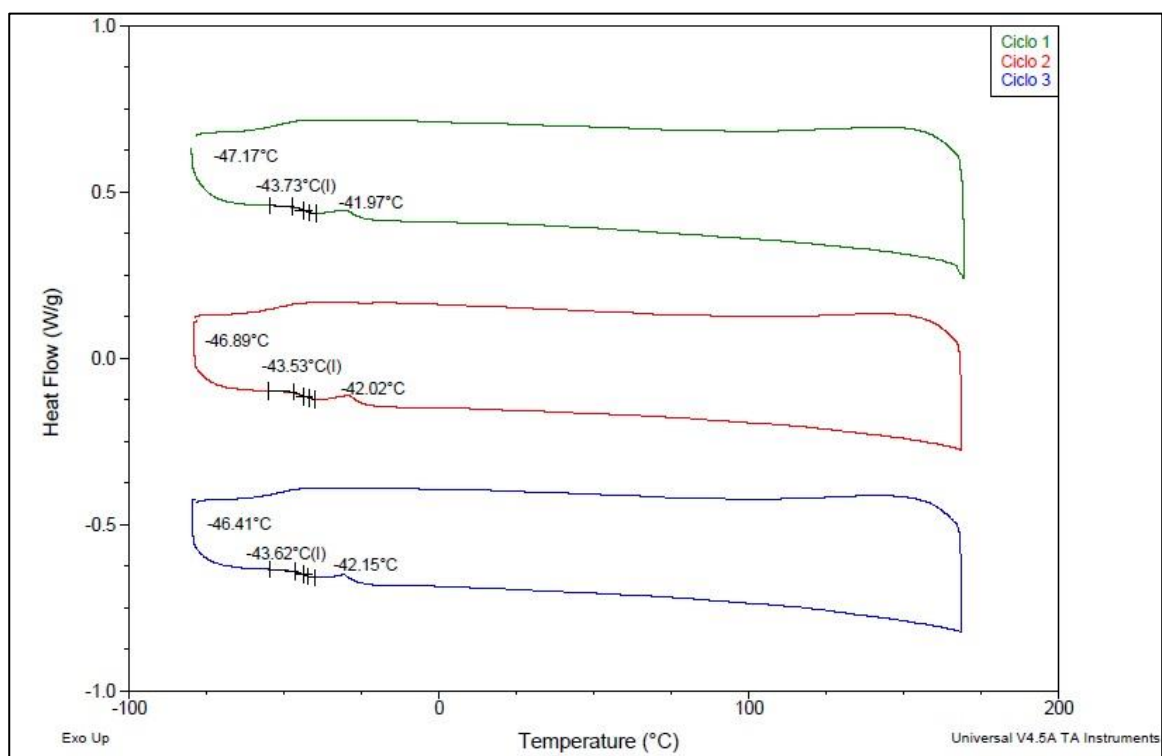


Figura B15: Curva de DSC do LI [BisDec(MIM)₂][2LIS].

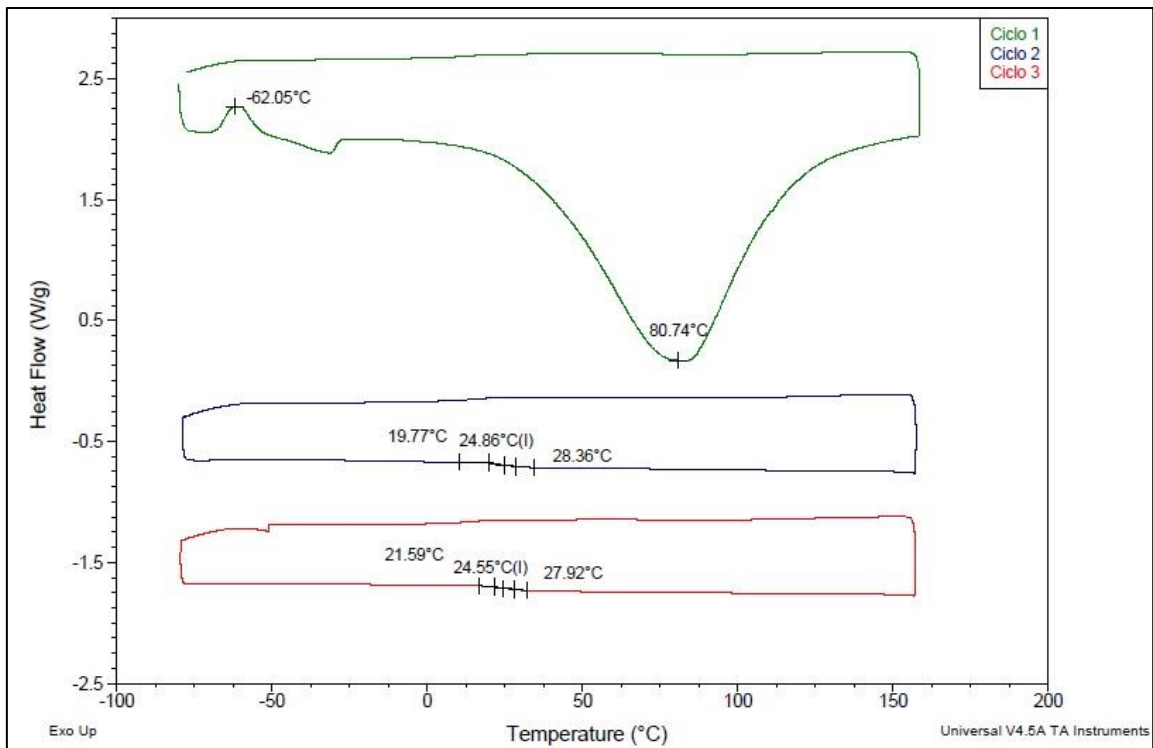
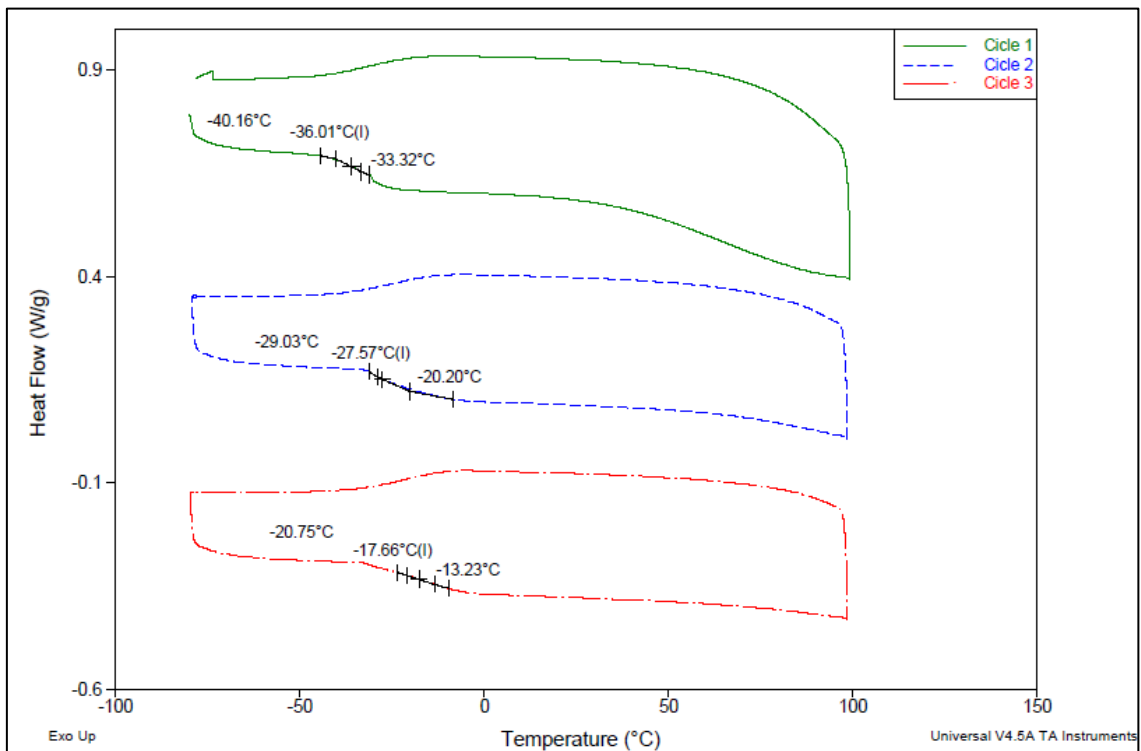


Figura B16: Curva de DSC do LI [BisDec(MIM)₂][2SER].



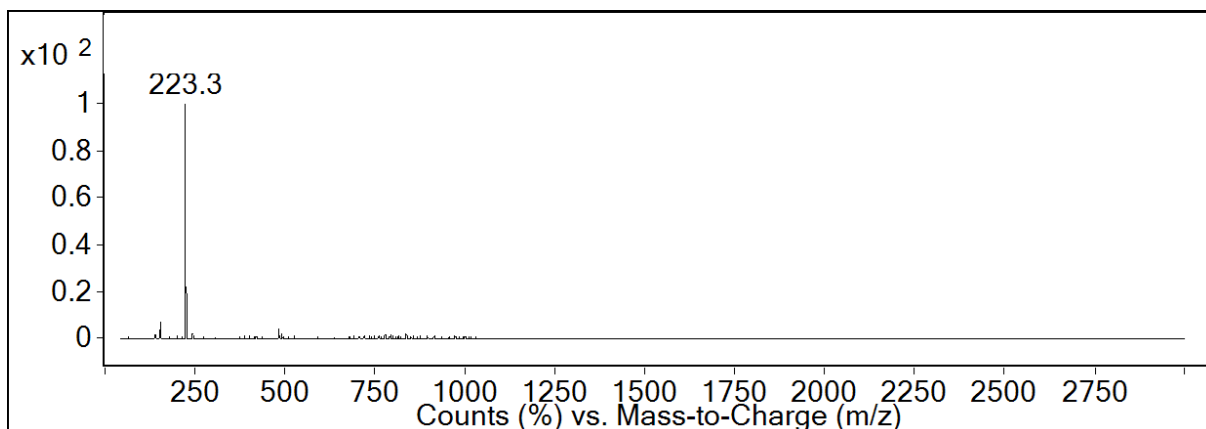
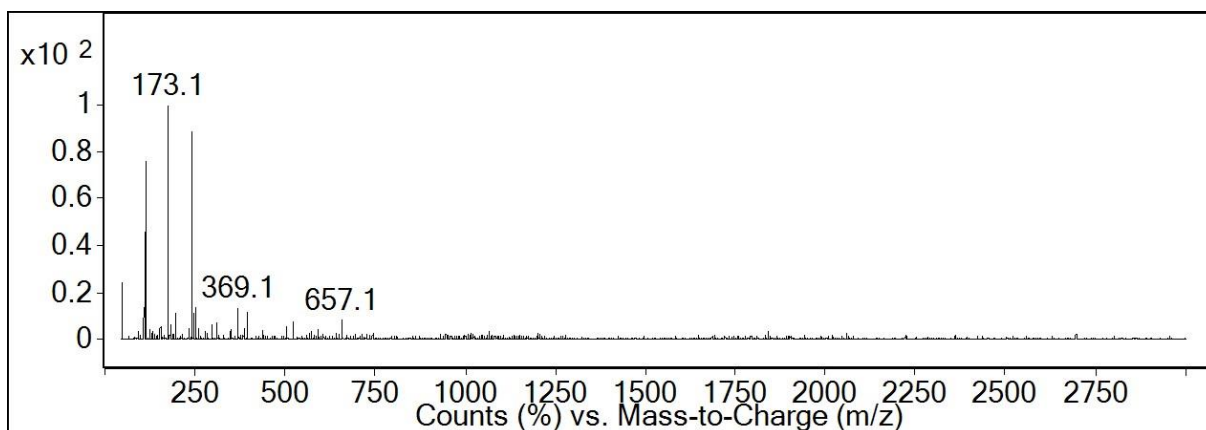
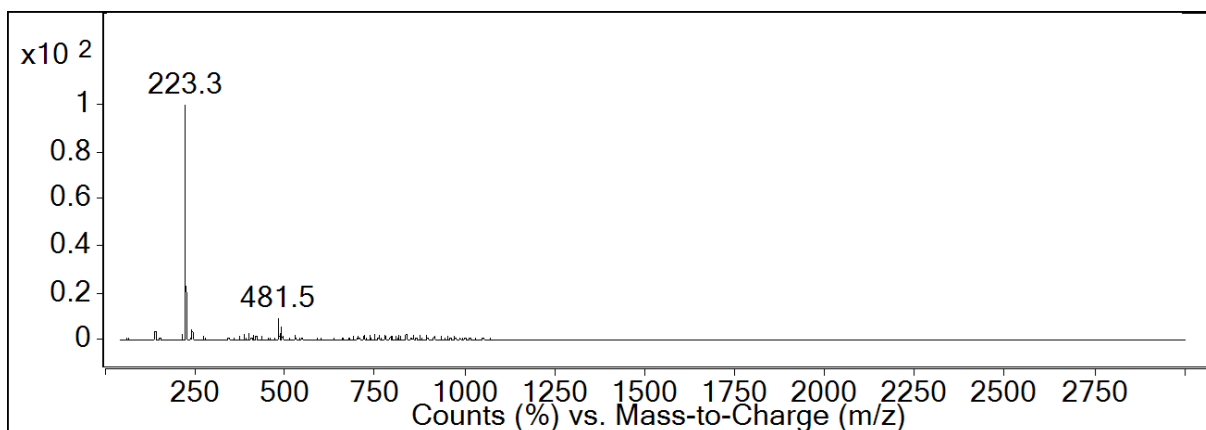
APÊNDICE C: ANÁLISE DE LC-MS-MS DOS LIs**Figura C1:** Espectro de massas do LI 1 [Dec(MIM)][ARG] no modo positivo.**Figura C2:** Espectro de massas do LI 1 [Dec(MIM)][ARG] no modo negativo.**Figura C3:** Espectro de massas do LI 2 [Dec(MIM)][GLI] no modo positivo.

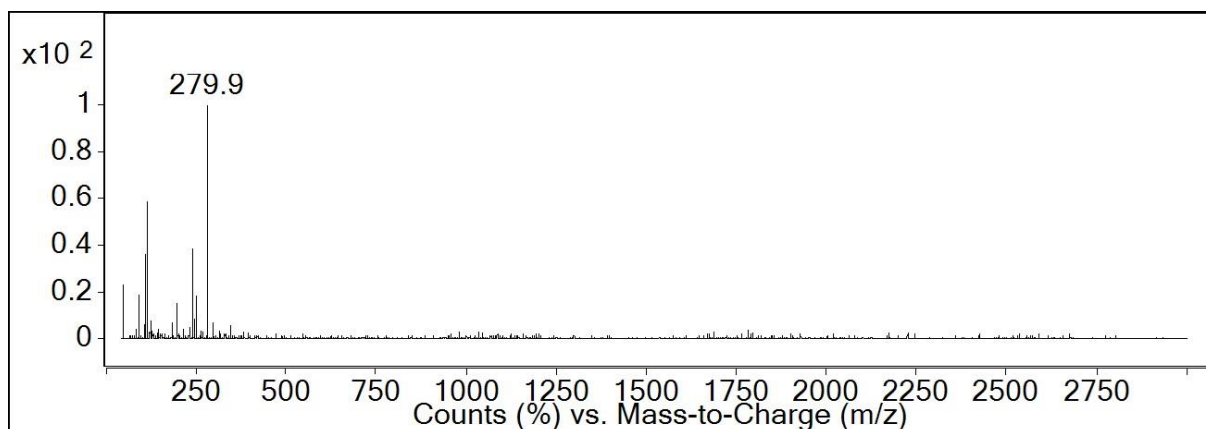
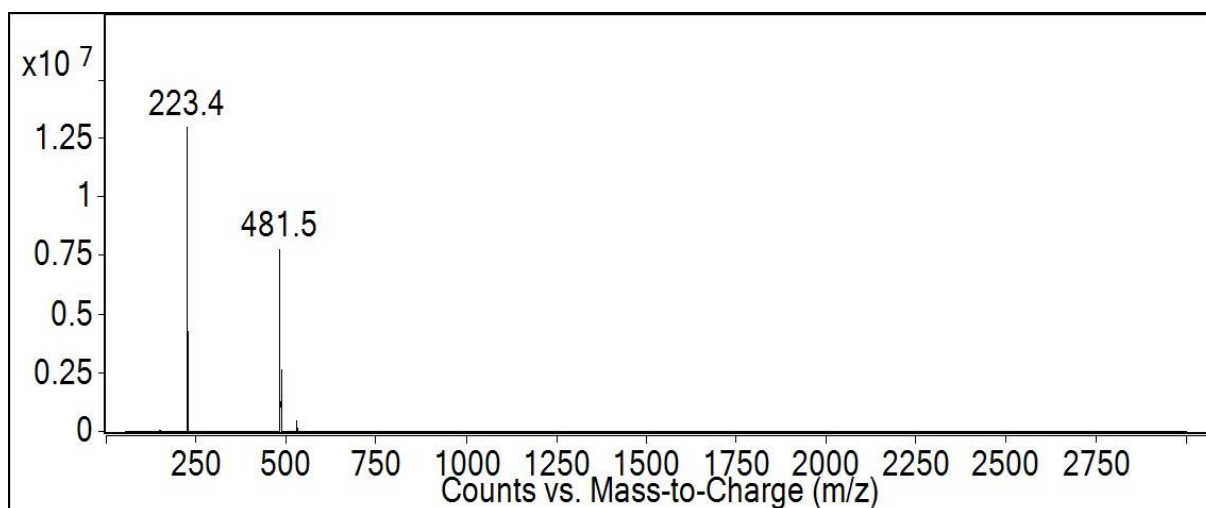
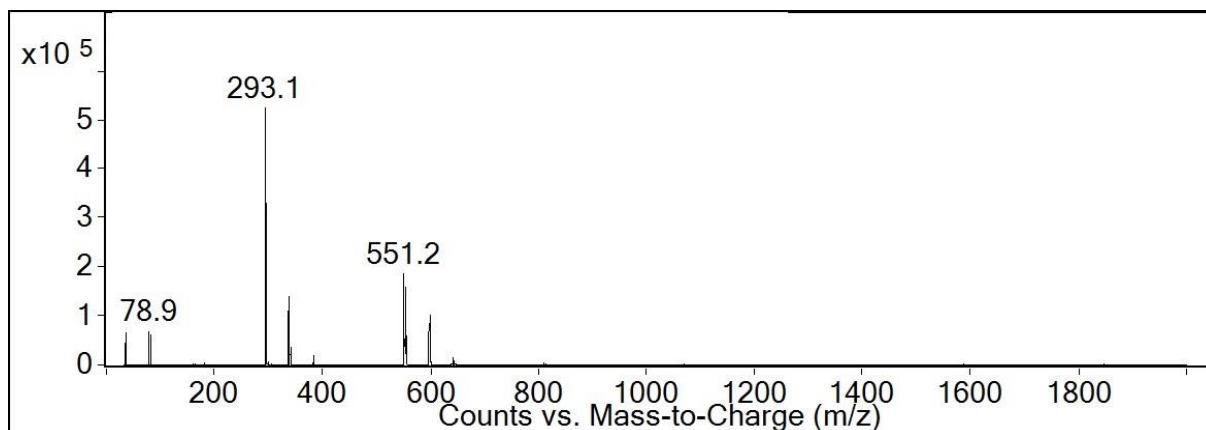
Figura C4: Espectro de massas do LI 2 [Dec(MIM)][GLI] no modo negativo.**Figura C5:** Espectro de massas do LI 3 [Dec(MIM)][LIS] no modo positivo.**Figura C6:** Espectro de massas do LI 3 [Dec(MIM)][LIS] no modo negativo.

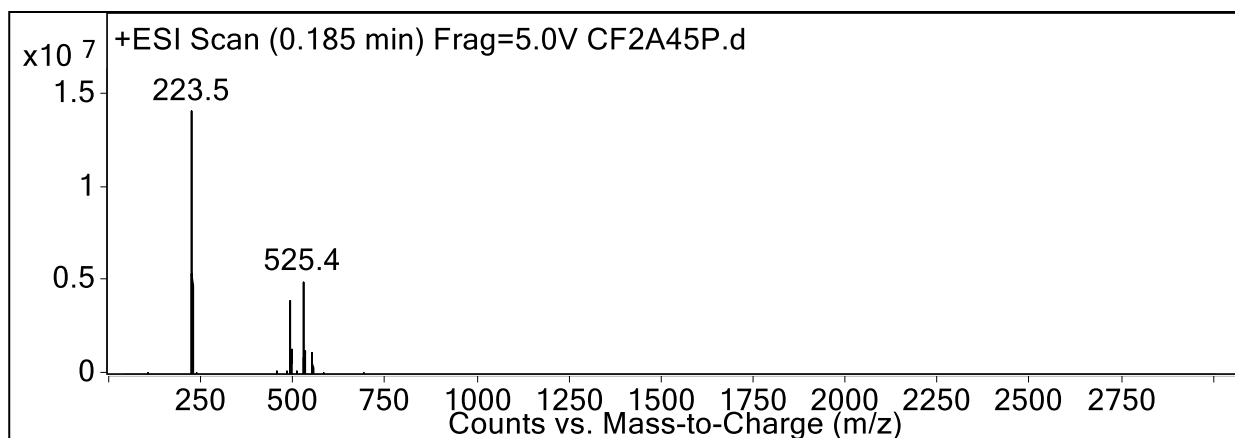
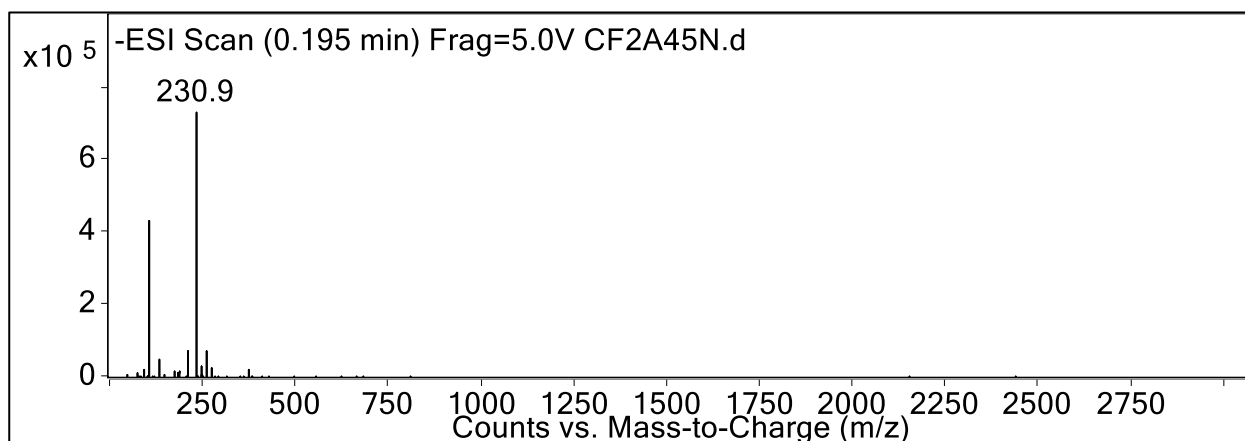
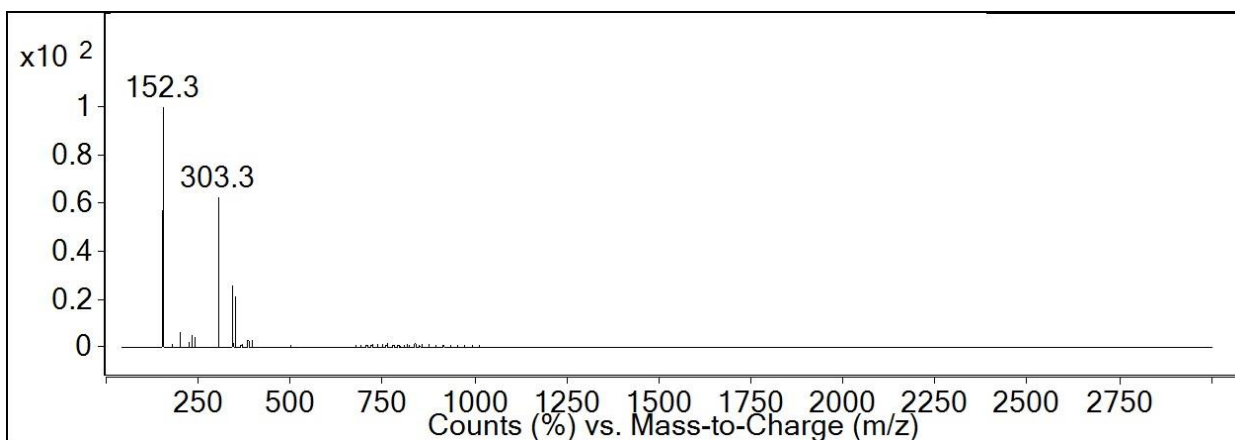
Figura C7: Espectro de massas do LI 1 [Dec(MIM)][SER] no modo positivo.**Figura C8:** Espectro de massas do LI 3 [Dec(MIM)][SER] no modo negativo.**Figura C9:** Espectro de massas do LI 5 [BisDec(MIM)₂][2ARG] no modo positivo.

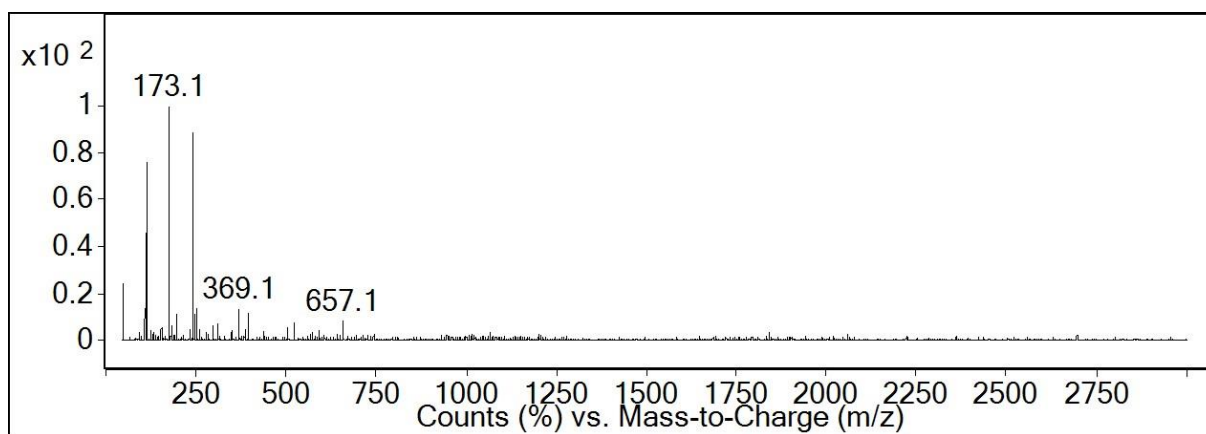
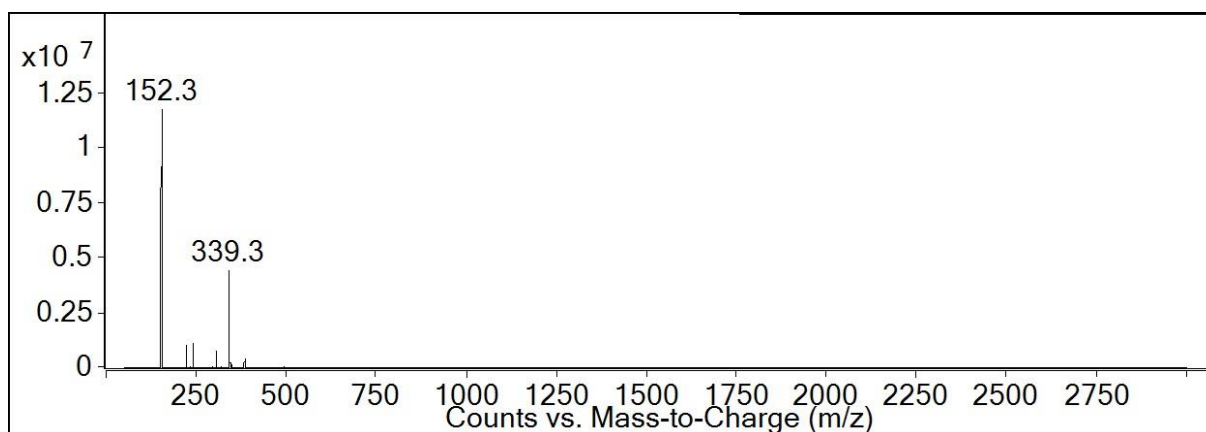
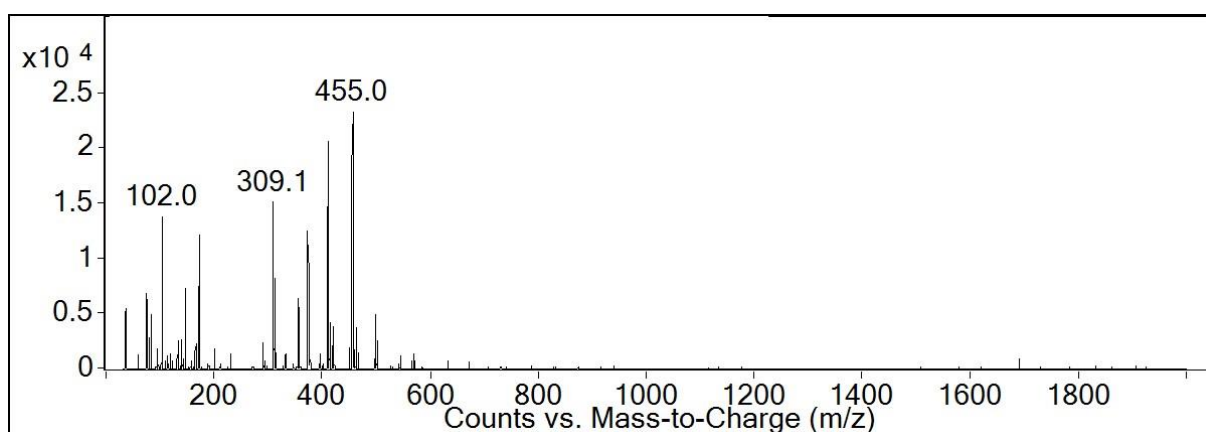
Figura C10: Espectro de massas do LI 6 [BisDec(MIM)₂][2ARG] no modo negativo.**Figura C11:** Espectro de massas do LI 6 [BisDec(MIM)₂][2GLI] no modo positivo.**Figura C12:** Espectro de massas do LI 6 [BisDec(MIM)₂][2GLI] no modo negativo.

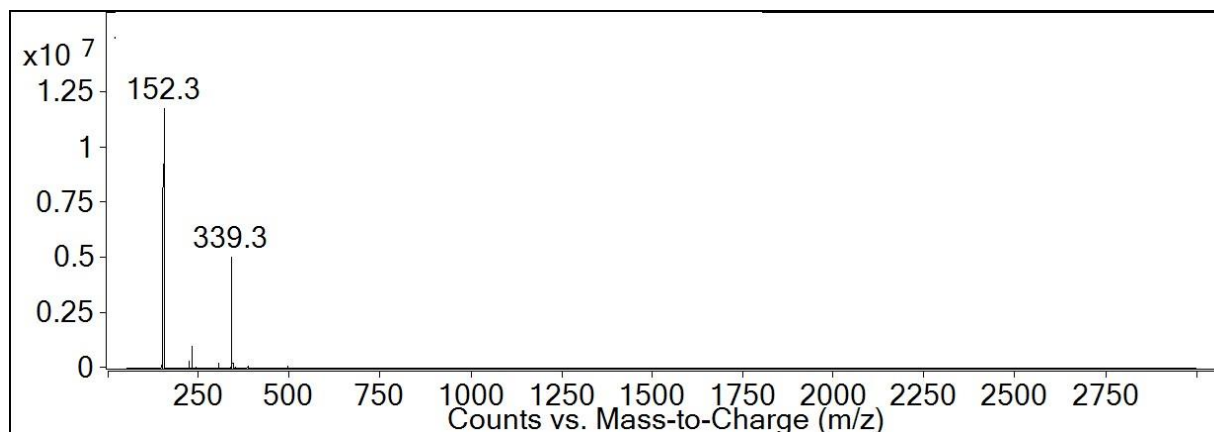
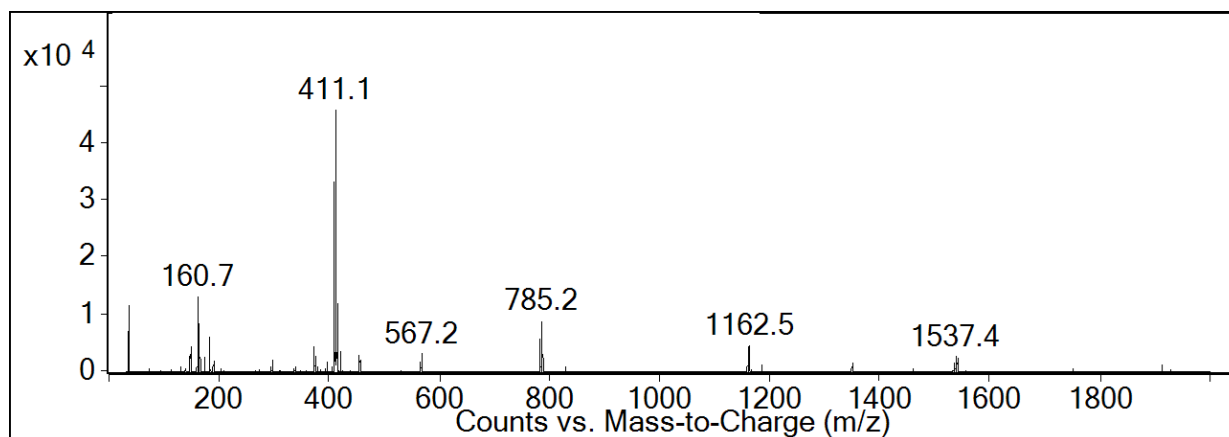
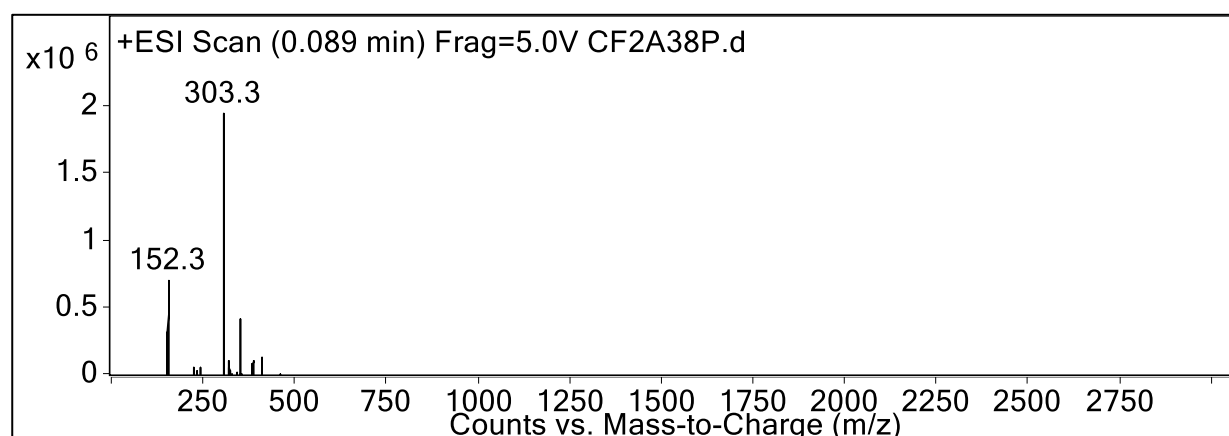
Figura C13: Espectro de massas do LI 7 [BisDec(MIM)₂][2LIS] no modo positivo.**Figura C14:** Espectro de massas do LI 7 [BisDec(MIM)₂][2LIS] no modo negativo.**Figura C15:** Espectro de massas do LI 7 [BisDec(MIM)₂][2SER] no modo positivo.

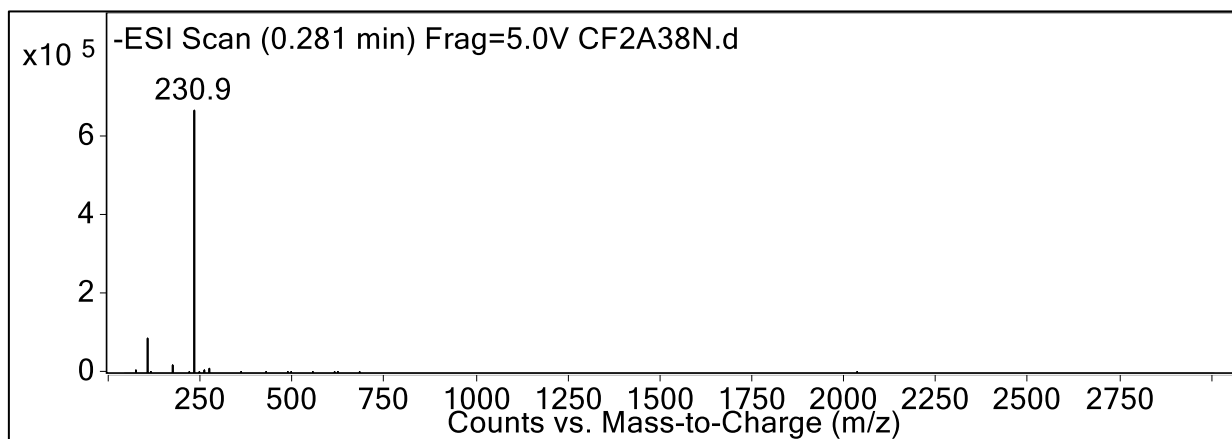
Figura C16: Espectro de massas do LI 7 [BisDec(MIM)₂][2SER] no modo negativo.

Figura D1: Variação de deslocamento químico ν s inverso da concentração (mM^{-1}) para (a) [Dec(MIM)][ARG], (b) [Dec(MIM)][GLI], (c) [Dec(MIM)][LIS], (d) [BisDec(MIM)₂][2LIS] and (e) [BisDec(MIM)₂][2SER]

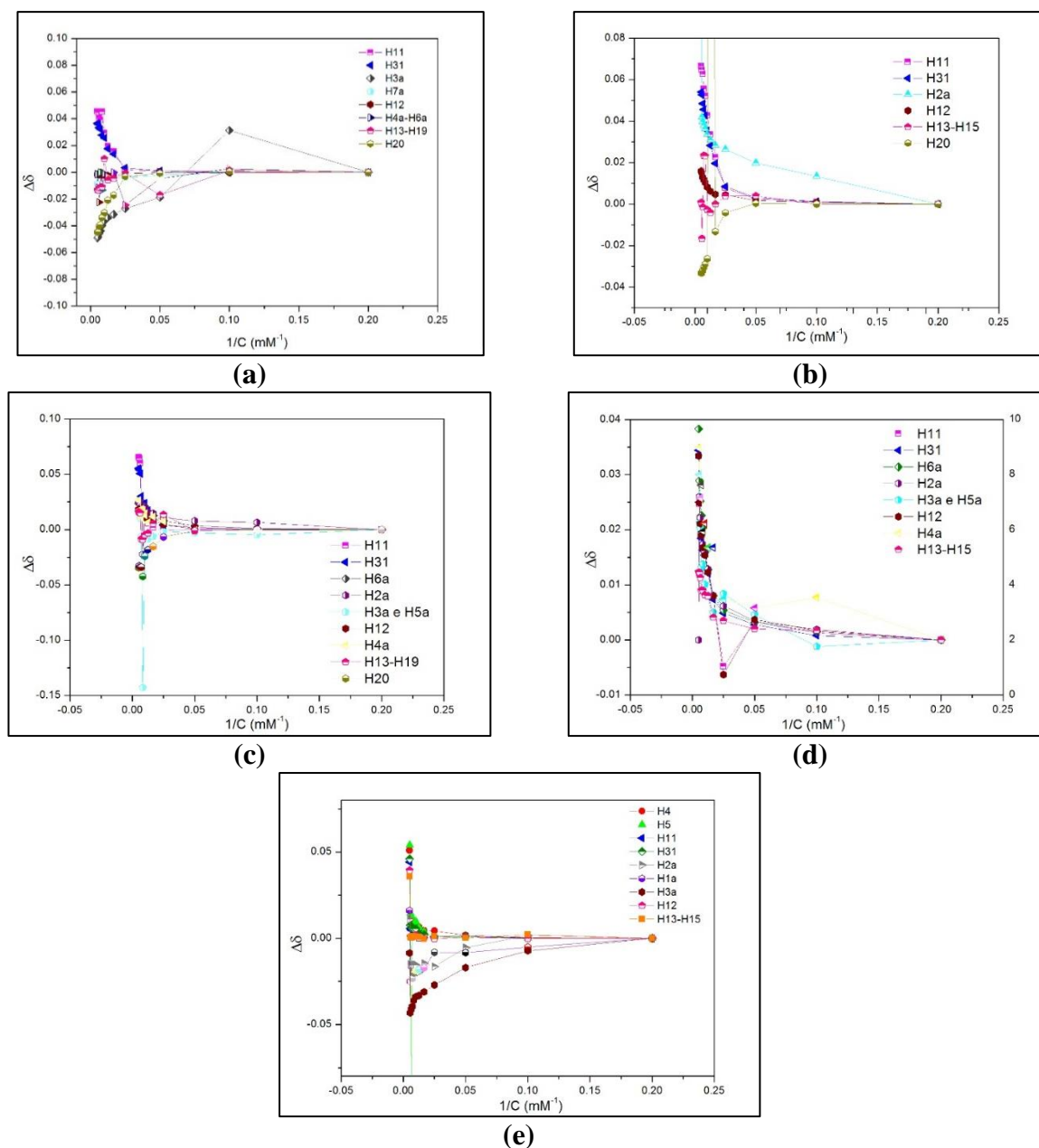
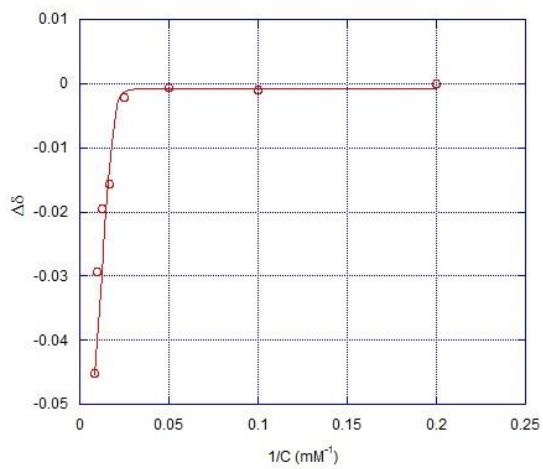
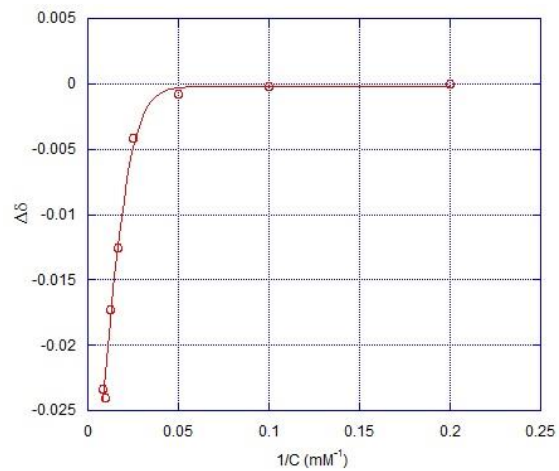


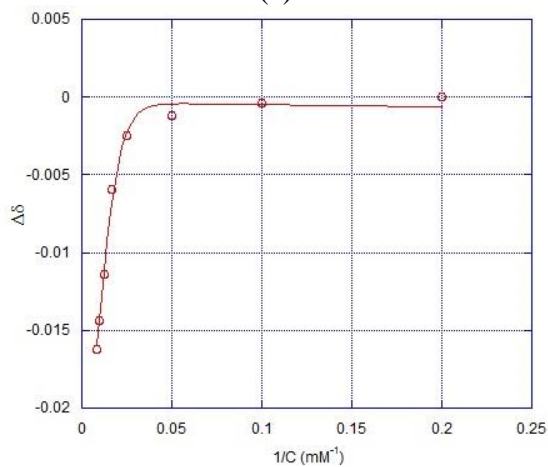
Figura D2: Plot da variação do deslocamento químico *versus* inverso da concentração de LI para (a) [Dec(MIM)][ARG], (b) [Dec(MIM)][LIS], (c) [Dec(MIM)][SER], (d) [BisDec(MIM)₂][2GLI] (e) [BisDec(MIM)₂][2LIS], and (f) [BisDec(MIM)₂][2SER]. A linha corresponde ao *fitting* de carpena.



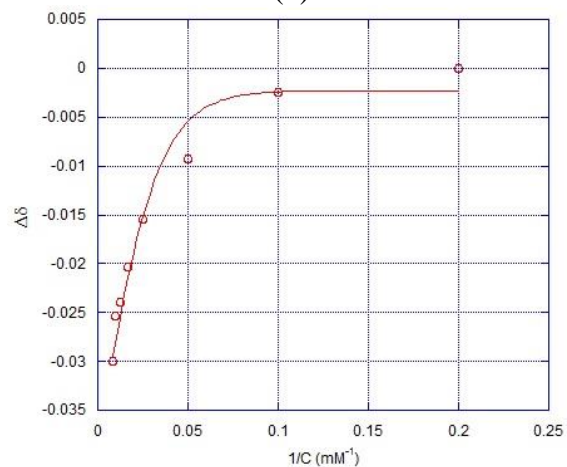
(a)



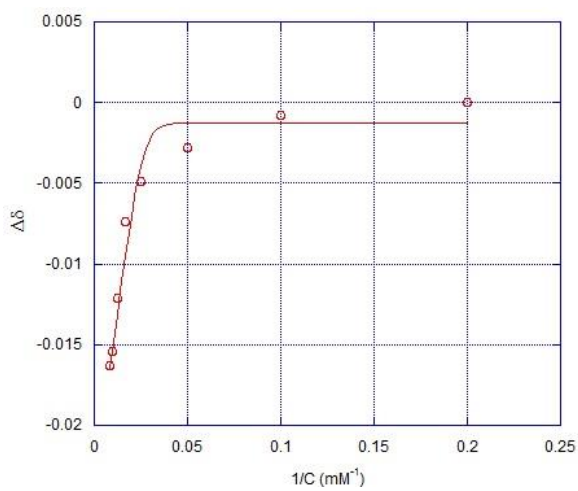
(b)



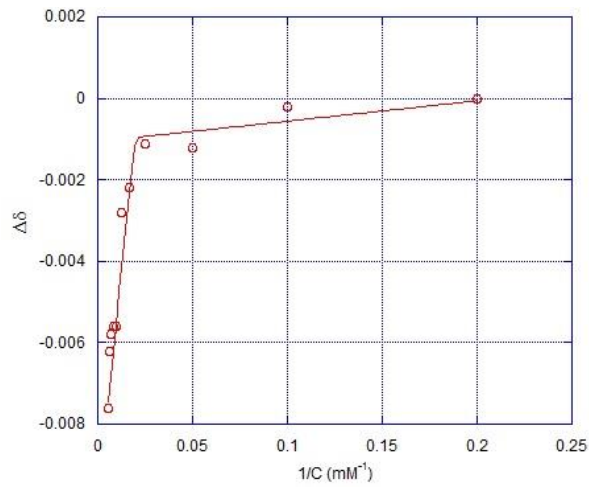
(c)



(d)



(e)



(f)