

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

Jean Carlos Bauer Vieira

**EFEITO DO ÂNION SOBRE A FORÇA DE INTERAÇÃO
CÁTION/ÂNION EM LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS
DERIVADOS DO IMIDAZOL**

Santa Maria, RS

2017

Jean Carlos Bauer Vieira

**EFEITO DO ÂNION SOBRE A FORÇA DE INTERAÇÃO
CÁTION/ÂNION EM LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS
DERIVADOS DO IMIDAZOL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química, da Universidade Federal de
Santa Maria (UFSM, RS), como requisito
parcial para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, RS
2017

RESUMO

EFEITO DO ÂNION SOBRE A FORÇA DE INTERAÇÃO CÁTION/ÂNION EM LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOL

AUTOR: Jean Carlos Bauer Vieira

ORIENTADORA: Clarissa Piccinin Frizzo

Líquidos iônicos (LIs) são compostos formados por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. O estudo das interações cátion-ânion nesses compostos é importante, pois permite que se conheça algumas propriedades desses LIs e se possa adequá-las a aplicações específicas. O estudo dessas interações pode ser feito por vários métodos. Neste trabalho se empregou a espectrometria de massas com ionização por eletrospray para determinar a relação entre energia no centro de massa (E_{cm}) e intensidade do íon precursor para os LIs baseados no cátion 1,8-bis(3-metilimidazol-1-íneo)octano com os ânions hipurato, ibuprofenato, N-triflato e docusato. A partir desses valores se determinou a $E_{cm1/2}$ e a constante de dissociação desses LIs. Análises térmicas, TGA e DSC, também foram realizadas para caracterização térmica desses compostos. Obteve-se como resultado uma ordem, em relação aos ânions, de $E_{cm1/2}$: $[IBU]^- < [HIP]^- < [DOC]^- < [NTf_2]^-$; constante de dissociação: $[NTf_2]^- < [DOC]^- < [HIP]^- < [IBU]^-$ e Estabilidade térmica: $[IBU]^- < [HIP]^- < [DOC]^- < [NTf_2]^-$. As análises de DSC mostraram apenas transições vítreas no intervalo de temperatura empregado, revelando a característica amorfa destes LIs.

Palavras-chave: Líquidos Iônicos Dicatiônicos. Espectrometria de massas. Energia de Interação. Análises Térmicas.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Cátion e ânions estudados neste trabalho | 11 |
| Tabela 2 – Valores de $E_{lab1/2}$ e $E_{cm1/2}$ para os LIs com variação da cadeia lateral e variação dos ânions. Adaptada da referência (FERNANDES et al., 2011). | 14 |
| Tabela 3 – Técnicas mais utilizadas em análise térmica, abreviações e propriedades medidas. Adaptada da referência (TIER, 2013). | 17 |
| Tabela 4 – Fórmula, massa e íon molecular para os LIs utilizados neste trabalho. | 24 |
| Tabela 5 – Valores iniciais, finais e médios de temperaturas de decomposição para os LI descritos neste trabalho considerando o número de etapas de decomposição. | 27 |
| Tabela 6 – Valores de T_g para todos os LIs estudados em todos os ciclos, médias e desvios padrão. | 31 |
| Tabela 7 - Valores de $E_{cm1/2}$, K_d , β e r^2 para dos LIs utilizados neste trabalho. | 36 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Representação do funcionamento de uma fonte de ionização por eletrospray. Adaptado da referência (HENNEMANN, 2016). | 11 |
| Figura 2 – Gráfico de intensidade relativa dos picos em relação à E_{cm} para o íon precursor $[(C_4MIM)_4(BF_4)_3]^+$ e seus fragmentos. Adaptado de (FERNANDES; COUTINHO; MARRUCHO, 2009). | 15 |
| Figura 3 - Gráfico da $E_{cm1/2}$ em função dos tamanhos dos agregados para os LIs $[(C_4MIM)(A)]$ ($A = [Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[TfO]^-$ e $[NTf_2]^-$). Adaptado de (FERNANDES; COUTINHO; MARRUCHO, 2009). | 16 |
| Figura 4 – Curva de TGA para uma amostra de oxalato de cálcio. Adaptada do <i>software</i> Universal Analysis. a) Temperatura inicial de decomposição. b) Temperatura máxima de decomposição. c) porcentagem de perda de massa. | 18 |
| Figura 5 – Curva de DSC de uma pirazolo[1,5-a]pirimidina. Adaptada da referência (TIER, 2013). a) Fusão. b) Cristalização. | 20 |
| Figura 6 – Esquema da síntese do LI $[C_8(MIM)_2][2Br]$, precursor dos LIs utilizados neste trabalho. Adaptado da referência (HENNEMANN, 2016). | 22 |
| Figura 7 – Esquema de reação de metátese para obtenção dos LIs descritos neste trabalho. Adaptado da referência (HENNEMANN, 2016). | 23 |
| Figura 8 – Espectro de massa do LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ no modo positivo com energia do fragmentador de 3,0 eV. | 23 |
| Figura 9 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2HIP]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 25 |
| Figura 10 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 25 |
| Figura 11 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2NTf_2]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 26 |
| Figura 12 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 26 |
| Figura 13 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2HIP]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 29 |
| Figura 14 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 29 |
| Figura 15 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2NTf_2]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 30 |
| Figura 16 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. | 30 |
| Figura 17 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][HIP]^+$ | 33 |
| Figura 18 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][IBU]^+$ | 33 |
| Figura 19 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][NTf_2]^+$ | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 20 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][DOC]^+$ | 34 |
| Figura 21 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion $[HIP]^-$ obtido pelo <i>software</i> Gaussian [®] | 38 |
| Figura 22 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion $[IBU]^-$ obtido pelo <i>software</i> Gaussian [®] | 38 |
| Figura 23 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion $[NTf_2]^-$ obtido pelo <i>software</i> Gaussian [®] | 39 |
| Figura 24 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion $[DOC]^-$ obtido pelo <i>software</i> Gaussian [®] | 39 |
| Figura 25 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2HIP]$ medida por ESI-MS no modo positivo..... | 40 |
| Figura 26 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ medida por ESI-MS no modo positivo..... | 40 |
| Figura 27 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2NTf_2]$ medida por ESI-MS no modo positivo. | 41 |
| Figura 28 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ medida por ESI-MS no modo positivo..... | 41 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 7 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 9 |
| 2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS..... | 9 |
| 2.2 IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS..... | 10 |
| 2.3 DETERMINAÇÃO DA FORÇA DE INTERAÇÃO DE LIS POR ECI..... | 12 |
| 2.4 ANÁLISES TÉRMICAS..... | 17 |
| 2.4.1 Termogravimetria..... | 18 |
| 2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial..... | 19 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 21 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS Lis..... | 22 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA..... | 24 |
| 4.2.1 Análise de decomposição térmica por termogravimetria | 24 |
| 4.2.2 Análise de calorimetria exploratória diferencial..... | 28 |
| 4.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION/ÂNION PELA RELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE COLISÃO E INTENSIDADE DO SINAL DO ÍON PRECURSOR | 32 |
| 4.3.1 Obtenção da energia de interação cátion/ânion pela determinação da $E_{cm1/2}$ | 32 |
| 4.3.2 Determinação da constante de dissociação k_d a partir dos valores de E_{cm} | 35 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 43 |
| 6. REFERÊNCIAS | 44 |

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Líquidos iônicos são compostos químicos formados por cátion orgânicos e ânions também orgânicos ou inorgânicos. A principal característica de um líquido iônico é ser um sal líquido em uma faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente até temperaturas próximas de 100 °C. Outras características importantes para a classificação de um composto como sendo um líquido iônico são: estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor, não inflamabilidade e miscibilidade com compostos orgânicos e inorgânicos. Os líquidos iônicos, cada vez mais, se tornam alternativas aos processos químicos ordinários e apontam como uma das soluções para processos de química verde. As propriedades de um líquido iônico estão relacionadas diretamente à estrutura de seus íons, as quais determinam a natureza das interações intermoleculares entre cátion-ânion. O estudo das interações cátion-ânion em líquidos iônicos é, nesse sentido, muito importante. Muitas técnicas analíticas podem ser empregadas na determinação de quais e com que magnitude essas interações ocorrem. A espectrometria de massas com ionização por eletrospray é uma dessas técnicas, tendo a vantagem de gerar um íon molecular estável em fase gasosa sem a fragmentação completa do composto inicial. Essa técnica fornece informações interessantes sobre a abundância de determinada espécie em relação à energia empregada para formá-la, dessa forma, pode-se relacionar esses valores de energia com a força das interações entre os íons que compõem os líquidos iônicos. Essa relação pode ser obtida calculando-se a energia de centro de massa desses líquidos iônicos e, a partir desse parâmetro, determinando-se a constante de dissociação desses compostos (HENNEMANN, 2016).

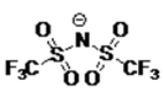
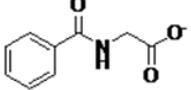
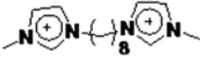
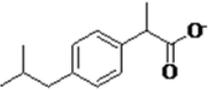
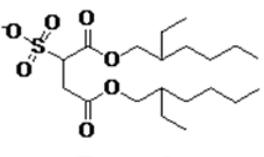
De maneira semelhante, as propriedades térmicas de um líquido iônico também definem os seus possíveis usos, pois processos químicos em temperaturas altas muitas vezes dificultam a utilização de certos solventes. A relativa inércia química dos líquidos iônicos torna atrativo o seu uso como solvente. Entretanto, devem-se saber os limites nos quais a utilização desses compostos é viável. Nesse sentido, as análises do comportamento térmico dessas substâncias são de grande importância. Técnicas como termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

são comumente utilizadas para a determinação desse comportamento térmico. As análises termogravimétricas fornecem informação sobre a estabilidade térmica, ou seja, em que temperatura o líquido iônico começa a se decompor e, portanto, perde a sua aplicabilidade. As análises calorimétricas possibilitam o estudo, em uma determinada faixa de temperatura, das transições sofridas pelo composto. Essas transições podem ser tanto de primeira como de segunda ordem (MATON, 2013; HAINES, 2002).

O conhecimento das energias de interação cátion/ânion bem como do comportamento térmico dos líquidos iônicos é importante porque esses dados irão ajudar a definir a aplicabilidade desses compostos em processos químicos variados.

Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo analisar o efeito do ânion sobre a força de interação cátion/ânion. Para tanto, será feita a determinação da energia de centro de massa (E_{cm}), da constante de dissociação de quatro LIs dicatiônicos formados pelo cátion 1,8-bis(3-metilimidazol-1-íneo)octano, $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2]^{2+}$, com os ânions benzoilaminoacetato [hipurato]⁻, 2-(4-(2-metilpropil)fenil)propanoato [ibuprofenato]⁻, bis(trifluorometilsulfonil)imida $[\text{NTf}_2]^-$ e 1,4-bis(2-etilhexoxi)-1,4-dioxobutano-2-sulfonato [docusato]⁻ (Tabela 1) utilizando ESI-MS.

Tabela 1 – Cátion e ânions estudados neste trabalho

| Cátion | Ânions |
|---|---|
| |  $[\text{NTf}_2]^-$ |
| |  $[\text{Hipurato}]^-$ |
|  $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2]^{2+}$ |  $[\text{Ibuprofenato}]^-$ |
| |  $[\text{Docusato}]^-$ |

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs) são sais formados por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos que se mantêm no estado líquido em temperaturas próximas a ambiente. O tamanho e alta flexibilidade das moléculas que compõem os LIs causam grandes variações de entalpia no sistema, favorecendo o estado líquido (ALFASSI, 2003). Dentre as propriedades para que um composto possa ser considerado um líquido iônico podemos citar: baixa pressão de vapor, estabilidade química, térmica e eletroquímica, não inflamabilidade e boa capacidade de atuar como solvente (FERNANDES, 2008). Mudanças nas propriedades físicas dos LIs podem ser alcançadas pela modificação das estruturas dos cátions e/ou ânions que os compõem. Além disso, devido as suas baixas pressões de vapor esses compostos têm despertado grande interesse em processos de química verde, onde podem ser utilizados como solventes não agressivos ao meio ambiente (ALFASSI, 2003).

Algumas destas propriedades tem uma relação estreita com as interações intermoleculares entre cátions e ânions e conseqüentemente com o arranjo supramolecular dos LIs. Portanto, a caracterização das interações cátion-ânion fornece informações importantes sobre o comportamento do LI no estado puro, bem como em sistemas interagentes complexos, nos quais os LIs podem interagir com outras moléculas, solventes e nanopartículas. Assim, o conhecimento sobre a natureza e força das interações cátion-ânion é fundamental no desenho de novos LIs (FERNANDES, 2011).

O conjunto de propriedades dos LIs é atribuído a forma “quasi-molecular” das estruturas tridimensionais formadas pelas longas redes poliméricas de cátions e ânions ligados, principalmente, por ligações de hidrogênio. No estado sólido, estas interações tem sido estudadas por difração de raios-X, tanto em pó como em monocristal. Em solução, as principais técnicas de análise são ressonância magnética nuclear (RMN) e métodos eletroquímicos. O entendimento da natureza, tipo e força das ligações de hidrogênio é essencial no sentido de esclarecer as propriedades únicas dos LIs. Tentativas de medir a magnitude dessas forças de

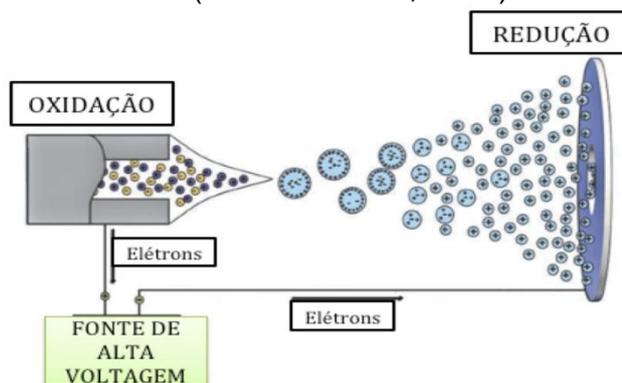
interação foram feitas utilizando RMN e espectroscopia de infravermelho (IV). Na fase gasosa, as baixas pressões de vapor dos LIs comprometem a formação de estruturas supramoleculares e, portanto, dificultam o estudo de propriedades físico-químicas dos LIs por espectrometria de massas (GOZZO, 2004).

Espectrometria de massas é utilizada para analisar LIs há décadas, porém, apenas recentemente se tornou possível a caracterização de agregados de LIs no estado gasoso utilizando-se uma técnica de ionização mais branda, a ionização por eletrospray (ESI, na sigla em inglês). Em virtude da eficiência com que os íons são formados e transferidos para a fase gasosa, a ionização por eletrospray permitiu a expansão das análises de massas para macromoléculas como proteínas, fulerenos, peptídeos, polímeros sintéticos e complexos de metais de transição. Dessa forma, a espectrometria de massas com ionização por eletrospray se tornou uma poderosa alternativa à ressonância magnética nuclear em baixas temperaturas (BINI, 2006).

2.2 IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

A espectrometria de massas associada a uma fonte de ionização por eletrospray (ESI-MS) com energia de colisão induzida (ECI) é uma técnica bastante utilizada na determinação das energias de interação entre moléculas iônicas em fase gasosa de forma semi-quantitativa. A produção dos íons nessa técnica se dá em duas etapas: i) produção de gotículas carregadas na ponte do capilar e ii) a diminuição do tamanho da gota, pela evaporação do solvente, até que a repulsão entre os íons é tão elevada que ocorre a fissão da gota e os íons, livres de solvente, são acelerados por um capilar e analisados no espectrômetro de massas (CECH; ENKE, 2001; FERNANDES et al. 2011; HARRIS, 2007).

Figura 1 – Representação do funcionamento de uma fonte de ionização por eletrospray. Adaptado da referência (HENNEMANN, 2016)



Quando a fonte de ionização por eletrospray é executada com energia de colisão induzida, os íons de interesse, chamados íons precursores, são selecionados no primeiro quadrupolo e, em seguida, são submetidos a uma energia capaz de fragmentá-los na cela de colisão. Os fragmentos do íon precursor passam então pelo segundo quadrupolo e são analisados pelo analisador.

Para espécies carregadas que são formadas por cátions e ânions, o íon precursor, se carregado positivamente, será formado, geralmente, por dois cátions e um ânion, $[(\text{cátion})_2(\text{ânion})]^+$, enquanto que se o íon precursor for carregado negativamente, será formado por dois ânions e um cátion, $[(\text{cátion})(\text{ânion})_2]^-$.

As interações inter- e intramoleculares não covalentes são, dessa forma, mantidas no estado gasoso, podendo ser detectadas no espectrômetro de massas (JECKLIN et al., 2008). Portanto, a técnica ESI-MS pode ser utilizada para a obtenção de informações detalhadas sobre as interações nas estruturas macromoleculares, representando uma estratégia promissora para o estudo das propriedades de agregados em um ambiente livre de solvente.

Kitova e col. (KITOVA; BUNDLE; KLASSEN. 2004) estudaram as interações entre ligantes e proteínas em fase gasosa por ESI-MS, mostrando-se que, em fase gasosa, as ligações de hidrogênio entre moléculas de glicina, histidina e água eram mantidas.

No que se refere a LIs, esses compostos podem ser detectados por um espectrômetro de massas sem sofrer ionização prévia, apenas a remoção do solvente e separação dos íons em fase gasosa são procedimentos necessários para a análise de tais compostos. Dessa forma, a interação entre cátions e ânions em LIs é identificada pelas massas molares dos íons formadores. Assim, o fragmento m/z

(razão massa/carga) que corresponde a um cátion e a um ânion $[C_1A_1]$ é considerado um monômero de LIs monocatiônicos. Para LIs dicatiônicos as espécies com m/z correspondente a um cátion e dois ânions $[C_1A_2]$ são considerados os monômeros para estes LIs. No caso dos LIs dicatiônicos também podem ser detectadas outras espécies contendo mais ou menos cátions e ânions. A distribuição de abundâncias dessas espécies no espectro de ESI-MS é geralmente considerada um reflexo das estabilidades relativas desses compostos (FRIZZO et al., 2013).

2.3 DETERMINAÇÃO DA FORÇA DE INTERAÇÃO DE LIS POR ECI

Fernandes e col. (FERNANDES et al., 2011) avaliaram a força de interação das espécies iônicas em LIs, com variação da cadeia lateral de um até quatro carbonos e com os ânions $[NTf_2]^-$, $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ e $[TfO]^-$, variando a energia de colisão induzida. A programação da ECI foi feita pela variação da tensão de ativação colisional (E_{lab}) com pequenos incrementos, ao passo que as intensidades do íon precursor e dos fragmentos foram monitoradas. A energia que dissociou 50% dos íons precursores foi registrada como $E_{lab1/2}$. Essa energia representa um decaimento de 50% na intensidade do pico do íon precursor (COLORADO; BRODBELT, 1996; HART; MCLUCKEY, 1994). O íon selecionado como precursor sofre nesse processo uma série de colisões inelásticas, sendo que a energia total disponível para conversão de energia cinética em energia interna ou vibracional é denotada por E_{cm} , que é calculada a partir da E_{lab} , da massa do gás presente na cela de colisão (m_t) e da massa do íon precursor (m_p), conforme a equação:

$$E_{cm} = E_{lab} \times \left(\frac{m_t}{m_p + m_t} \right)$$

As energias obtidas a partir dos valores experimentais de E_{lab} representam a energia necessária para separar cátion e ânions dos LIs em fase gasosa, portanto, podem ser usadas para avaliar a força de interação entre cátion/ânion.

Dessa forma, no trabalho de Fernandes e col. (FERNANDES et al., 2011) os valores encontrados para E_{cm} foram relacionados com as estruturas dos LIs em questão. Em um primeiro momento, foram estudados os efeitos do tamanho da cadeia alquílica sobre a energia de interação cátion/ânion. Observou-se que a variação do tamanho da cadeia de um para cinco carbonos, $[C_1MIM][NTf_2]$ à $[C_5MIM][NTf_2]$, considerando-se o agregado catiônico formado por dois cátions e um

ânion, foi acompanhado pelo decréscimo da energia de interação. Esse decréscimo dos valores de $E_{cm1/2}$ conforme se aumenta a cadeia alquílica pode ser explicada pelo aumento das interações de Van der Waals entre as cadeias e consequente diminuição das interações cátion/ânion. Não se observou variações significativas dos valores de $E_{cm1/2}$ para os agregados aniônicos, formados por dois ânions e um cátion, conforme a variação do tamanho da cadeia alquílica do cátion. Adição de substituintes na cabeça catiônica dos LIs também foi estudada pelos autores. Parte das ligações de hidrogênio feitas pelas cabeças catiônicas ocorrem devido ao hidrogênio mais ácido na posição 2 do núcleo imidazolíneo. Dessa forma, verificou-se que a substituição desse hidrogênio por uma metila levou a diminuição da energia de interação cátion/ânion. No estudo em questão, foram utilizados os LIs $[C_4C_1MIM][NTf_2]$ e $[C_5MIM][NTf_2]$, que são isômeros estruturais, sendo que o $[C_4C_1MIM][NTf_2]$ possui uma metila na posição 2 e, portanto, não há possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre cátion e ânion nessa posição. Os autores também investigaram o efeito da estrutura da cabeça catiônica dos LIs. Foram medidas as energias de interação para os cátions pirrolidínio, piperidínio, imidazolíneo e piridínio. Verificou-se que uma redução das forças de interação cátion/ânion para os LIs envolvendo cátions com anéis aromáticos, em comparação com os cátions contendo anéis saturados. Essa menor energia de interação pode ser explicada pela deslocalização dos elétrons nos anéis aromáticos, diminuindo a interação entre cátions e ânions, enquanto que nos anéis saturados não há essa deslocalização e o átomo de nitrogênio adquire uma carga pontual positiva, aumentando a interação cátion/ânion (IZGORODINA; FORSYTH; MACFARLANE, 2007). Por fim, os autores estudaram a variação dos ânions nas forças de interação entre cátions e ânions. Os ânions $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[NTf_2]^-$ e $[TfO]^-$ foram utilizados no estudo. Observou-se que a energia de interação decresce com o aumento do raio iônico dos ânions, o que está de acordo com o aumento da concentração de carga por unidade de volume conforme o raio do ânion diminui de tamanho (ZHANG et al., 2006). Dessa forma, estabeleceu-se a ordem de energias de interação: $[NTf_2]^- < [TfO]^- < [PF_6]^- < [BF_4]^- < [Cl]^-$. O raio aniônico cresce de forma inversa: $[Cl]^- < [BF_4]^- < [PF_6]^- < [TfO]^- < [NTf_2]^-$. A Tabela 2 apresenta os valores de $E_{lab1/2}$ e $E_{cm1/2}$ para os LIs com variação da cadeia lateral e variação dos ânions.

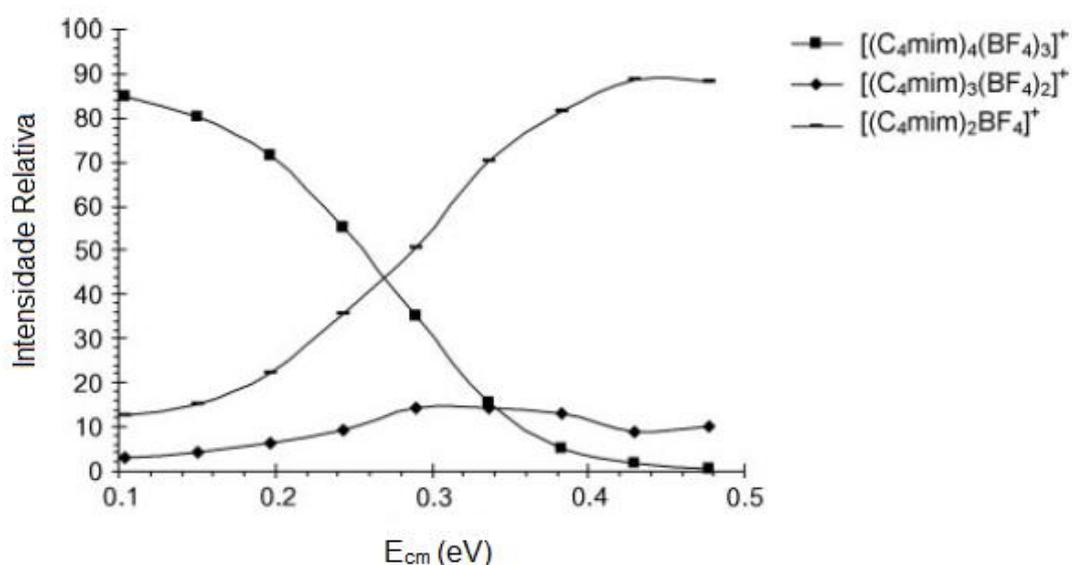
Tabela 2 – Valores de $E_{lab1/2}$ e $E_{cm1/2}$ para os LIs com variação da cadeia lateral e variação dos ânions. Adaptada da referência (FERNANDES et al., 2011)

| LI | $E_{lab1/2}$ (eV) | $E_{cm1/2}$ (eV) |
|---|-------------------|------------------|
| [C ₁ MIM][NTf ₂] | 9,4 | 0,73 |
| [C ₂ MIM][NTf ₂] | 8,3 | 0,61 |
| [C ₃ MIM][NTf ₂] | 7,8 | 0,54 |
| [C ₄ MIM][NTf ₂] | 7,3 | 0,49 |
| [C ₅ MIM][NTf ₂] | 7,2 | 0,46 |
| [C ₄ MIM][Cl] | 8,8 | 0,82 |
| [C ₄ MIM][BF ₄] | 8,3 | 0,67 |
| [C ₄ MIM][PF ₆] | 8,9 | 0,63 |
| [C ₄ MIM][TfO] | 8,5 | 0,60 |

Em outro trabalho do mesmo grupo, Fernandes e col. (FERNANDES; COUTINHO; MARRUCHO, 2009) estudaram a influência do tipo de ânion e o tamanho da cadeia alquílica de LIs derivados do cátion 1,3-dialquil-imidazolíneo. A determinação da estabilidade dos LIs foi feita por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI) associada com energia de colisão induzida (ECI). O espectro de massas, no modo SCAN, o qual mostra todas as razões m/z em relação as suas respectivas intensidades, mostra as massas das espécies do tipo $[(C_nMIM)_{m+1}A_m]^+$ em que m representa o número de cátions e ânions do agregado iônico, A é o ânion e n é o tamanho da cadeia lateral do cátion. Para o LI $[C_nMIM][BF_4]$, com $n = 2, 4, 8$ e 10 , a intensidade do pico correspondente decresce com o aumento da cadeia lateral. Foi utilizada então uma ECI para fragmentar os agregados e estimar as forças das interações entre esses agregados. Os autores investigaram a variação das ECI em relação às abundâncias dos fragmentos gerados a partir dos agregados do LI $[C_4MIM][BF_4]$. A avaliação da intensidade dos picos foi feita em relação a energia de centro de massa (E_{cm}) e foram monitorados ambos íons precursores e fragmentos gerados. O aumento da E_{cm} leva a uma diminuição da intensidade do pico relativo aos íons precursores e a um aumento da intensidade dos picos relativos aos fragmentos. Essa relação, entretanto, não é mantida a partir de determinado valor de E_{cm} . Os autores demonstraram que a fragmentação do íon precursor $[(C_4MIM)_4(BF_4)_3]^+$ leva a formação dos fragmentos

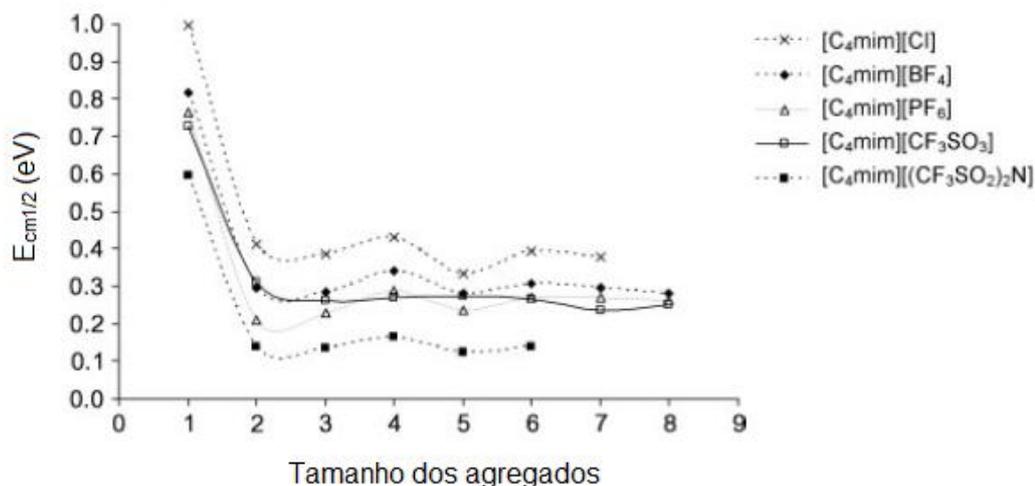
$[(C_4MIM)_3(BF_4)_2]^+$ e $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$, sendo o segundo o mais abundante. Dessa forma, a formação dos fragmentos não se dá necessariamente pela eliminação de uma unidade neutra, mas sim pela formação direta da unidade $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$ (Figura 2). O produto da fragmentação do íon $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$ é exclusivamente o fragmento $[C_4MIM]^+$.

Figura 2 – Gráfico de intensidade relativa dos picos em relação à E_{cm} para o íon precursor $[(C_4MIM)_4(BF_4)_3]^+$ e seus fragmentos. Adaptado de (FERNANDES; COUTINHO; MARRUCHO, 2009)



O estudo de variação do ânion foi feito com o cátion $[C_4MIM]^+$. Os ânions utilizados foram $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[TfO]^-$ e $[NTf_2]^-$ (Figura 3). Observou-se a variação da $E_{cm1/2}$ em relação ao tamanho dos agregados. Independente do ânion, a energia necessária para fragmentar o íon $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$ é muito maior que a energia necessária para dissociar agregados maiores. Os autores concluíram, a partir dos valores de $E_{cm1/2}$, que a ordem decrescente de valores de energia necessários pra romper as interações cátion/ânion no íon $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$ seguem a seguinte ordem de ânions: $[Cl]^- > [BF_4]^- > [PF_6]^- > [TfO]^- > [NTf_2]^-$.

Figura 3 - Gráfico da $E_{cm1/2}$ em função dos tamanhos dos agregados para os LIs $[(C_4MIM)(A)]$ ($A = [Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[TfO]^-$ e $[NTf_2]^-$). Adaptado de (FERNANDES; COUTINHO; MARRUCHO, 2009)



Outro trabalho desenvolvido com LIs mono- e dicatiônicos foi feito por Hennemann (HENNEMANN, 2016), onde o autor estudou as energias de interação cátion/ânion de LIs dicatiônicos baseados no imidazol, com cadeia de espaçadora $n = 4, 6, 8$ e 10 , empregando diferentes ânions ($[Br]^-$, $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[SCN]^-$ e $[Cl]^-$). Três experimentos foram realizados para a determinação da energia de interação cátion/ânion: (i) ESI-MS de misturas binárias (1:1) de líquidos iônicos com diferentes ânions ou cátions; (ii) ESI-MS de cada líquido iônico individualmente com variação da energia de colisão aplicada e determinação da energia de centro de massa (E_{cm}) usando a relação entre intensidade do íon precursor e somatório dos íons. (iii) Por fim, foi obtida a taxa de variação da intensidade do íon precursor em função energia de colisão de todos os líquidos iônicos. A partir desta correlação, foi obtida a constante de dissociação cátion/ânion dos líquidos iônicos dicatiônicos. Os resultados indicaram a seguinte ordem de energia de interação cátion/ânion: $[BF_4]^- < [SCN]^- < [NO_3]^- < [Br]^- < [Cl]^-$. Para os ânions, foi encontrado que a interação aumenta na seguinte ordem: $[SCN]^- < [Cl]^- < [NO_3]^- < [Br]^- < [BF_4]^-$. O aumento do tamanho da cadeia alquílica espaçadora causou um aumento na energia de interação cátion-ânion

2.4 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas dizem respeito ao conjunto de técnicas que relacionam alguma propriedade física ou química de uma substância com a temperatura ou com o tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura sob uma atmosfera específica (HAINES, 1995; HAINES, 2002). As técnicas de análise térmica remontam a mais de um século de uso. Com o tempo, entretanto, muitas foram aperfeiçoadas e tantas outras surgiram. Os campos de utilização dessas técnicas vão de minerais, metais e cerâmicas até substâncias uso farmacêutico, alimentos e sistemas biológicos. Inicialmente utilizadas em pesquisa, estas técnicas estão cada vez mais sendo aplicadas e processos de maior escala devido ao avanço no controle de processos (OZAWA, 1999). A Tabela 3 mostra algumas das técnicas mais utilizadas.

Tabela 3 – Técnicas mais utilizadas em análise térmica, abreviações e propriedades medidas. Adaptada da referência (TIER, 2013)

| Técnica | Abreviatura | Propriedade medida |
|---------------------------------------|-------------|--|
| Termogravimetria | TGA | Massa |
| Termogravimetria derivada | DTG | Taxa de variação de massa |
| Calorimetria exploratória diferencial | DSC | Diferença de temperatura |
| Análise térmica diferencial | DTA | Diferença de potencial ou fluxo de energia |
| Análise termomecânica | TMA | Deformações |
| Análise de gás desprendido | EGA | Natureza e quantidade de gás liberado |
| Termomagnetometria | TM | Propriedades magnéticas |
| Termoeletrometria | - | Propriedades elétricas |
| Termoluminescência | TL | Luz emitida |

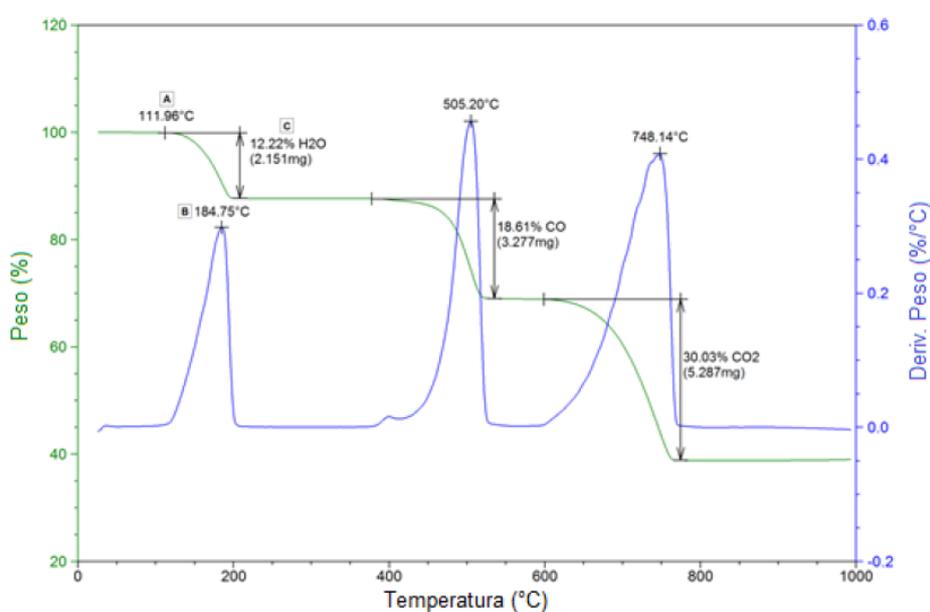
A determinação do comportamento dos compostos químicos pode ser feita utilizando TGA e DSC, sendo que a termogravimetria mostra a estabilidade térmica

dos compostos, enquanto que a calorimetria exploratória diferencial mostra transições de fase onde fenômenos químicos (combustão, decomposição) e físicos (sublimação, fusão) e transições cristalinas ocorrem.

2.4.1 Termogravimetria

A Confederação Internacional para Análises Térmicas e Calorimetria (ICTAC, na sigla em inglês) define a análise termogravimétrica como a técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função de temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlado (HEAL, 2002). Os resultados são obtidos na forma de curvas termogravimétricas derivativas (DTG) (Figura 4). A termogravimetria derivativa é um artifício matemático utilizado para facilitar a percepção das mudanças de massa no sistema, uma vez que mostram a derivada da massa em relação ao tempo, dm/dt , para cada temperatura. A área sob o pico da DTG é proporcional à perda de massa. Normalmente, o termograma e a curva derivativa são mostrados no mesmo plano cartesiano a fim de facilitar a interpretação dos resultados.

Figura 4 – Curva de TGA para uma amostra de oxalato de cálcio. Adaptada do *software* Universal Analysis. a) Temperatura inicial de decomposição. b) Temperatura máxima de decomposição. c) porcentagem de perda de massa



As perdas de massa que ocorrem durante uma análise de TGA podem ocorrer em uma ou múltiplas etapas. No caso de haver mais de uma etapa de decomposição, a determinação do conteúdo de cada etapa é feita pela análise estequiométrica do composto, ou seja, utilizando a fórmula molecular da substância calcula-se a porcentagem de cada fragmento eliminado, entretanto, a análise estequiométrica não pode ser considerada uma análise definitiva de quais compostos estão sendo eliminados durante a degradação. O fato de as transformações físicas e químicas dos compostos químicos ocorrerem em temperaturas e taxas bastante específicas, cada substância gera uma curva termogravimétrica específica, que pode ser utilizada na sua caracterização. Para além da verificação da estabilidade térmica e oxidativa de compostos químicos, a análise termogravimétrica permita também a determinação da validade de produtos, estudos de cinética de reação, determinação de efeitos de atmosferas reativas ou corrosivas e também a medida de umidade e conteúdo volátil dos materiais (WENDLANDT, 1986; MATOS E MACHADO, 2004).

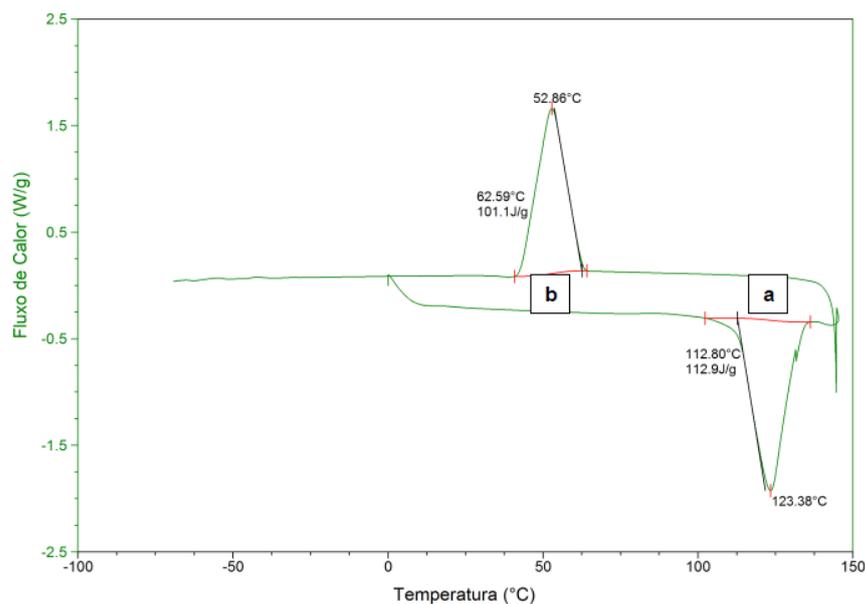
2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises calorimétricas são conhecidas desde o século XVIII. Elas se baseiam na medida indireta do calor trocado entre os corpos devido a uma diferença de temperatura entre eles (ROLEMBERG, 2002).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, na sigla em inglês) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia que é fornecida a um determinado material em comparação com um material referência, em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura. O equipamento de DSC é capaz de medir o fluxo de calor pela diferença de temperatura bem como fornecer esse fluxo de calor e quantificá-lo de maneira que seja suficiente para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. O gráfico da análise de DSC mostra no eixo das abscissas a temperatura (°C) ou o tempo (min) e no eixo das ordenadas o fluxo de calor (W/g) (Figura 5). A análise calorimétrica por DSC fornece dados de transições de primeira e segunda ordem. Transições de primeira ordem podem ser endo- ou exotérmicas e a área sobre o pico é diretamente proporcional à entalpia envolvida nesses processos, como entalpia de fusão e cristalização, por exemplo. Transições de segunda ordem se referem a mudanças

na capacidade calorífica da amostra, a transição vítrea é um exemplo de transição de segunda ordem (BERNAL, 2002). A capacidade calorífica de uma substância pode ser definida como a variação infinitesimal da energia interna em relação a temperatura, a volume constante, ou a variação infinitesimal da entalpia em relação a temperatura, a pressão constante. A capacidade calorífica específica de cada substância é a sua capacidade calorífica da amostra dividida por sua massa, esse valor pode ser entendido como a quantidade de energia necessária para se elevar a temperatura de 1 g de uma substância em 1 K (ATKINS; PAULA, 2010). A temperatura de transição vítrea, T_g , pode ser entendida como a temperatura acima da qual a substância se apresenta em um estado líquido viscoso e abaixo dela na forma de um sólido amorfo (FORREST et al., 1996).

Figura 5 – Curva de DSC de uma pirazolo[1,5-a]pirimidina. Adaptada da referência (TIER, 2013). a) Fusão. b) Cristalização



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA OS EXPERIMENTOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS

Para a análise das amostras no ESI-MS foram preparadas soluções de LIs na concentração de 2,0 mM. Para isso, em uma balança Sartorius M2P, foi pesada a massa do LI referente à concentração desejada. A massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de 2,0 mL e o volume foi aferido com água ultra-pura (Mili-Q). As soluções dos LIs foram transferidas para vials de 2 mL. Após essa etapa, foi realizada a análise das amostras.

3.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM IONIZAÇÃO POR *ELECTROSPRAY* (ESI)

Espectros de massa por ionização por *electrospray* (ESI-MS) foram adquiridos em um equipamento 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 5L min⁻¹. O nebulizador permaneceu em 45 psi. A voltagem do capilar foi de 3500 eV e do fragmentador 3 eV. Soluções de LIs em água foram introduzidas a um taxa de fluxo de 5 µl min⁻¹. Nitrogênio foi usado como gás de nebulização e como gás de colisão. Íons moleculares foram detectados usando o modo positivo e negativo, onde a razão *m/z* é dada para um dication e um ânion e, somente para um ânion. Os experimentos com variação da energia de colisão induzida por dissociação (ECI) foram realizados no modo positivo para os líquidos iônicos puros.

3.3 TERMOGRAVIMETRIA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As análises de TGA e DSD foram realizadas em equipamentos TA Instruments modelos 5500 e 2500, respectivamente. A massa medida para os LIs foi na faixa de 1-5 mg. As taxas de aquecimento foram de 10 °C/min e o gás de arraste utilizado foi o N₂.

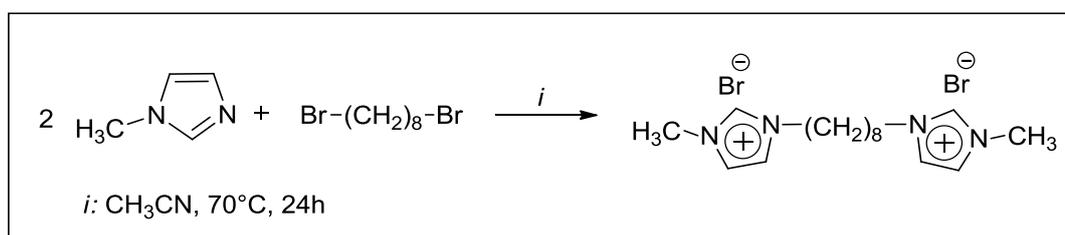
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos durante a elaboração deste TCC. Inicialmente será descrita a síntese dos LIs estudados neste trabalho, a seguir serão relatados os dados de caracterização estrutural por espectrometria de massas. Posteriormente serão descritos os dados de caracterização térmica usando termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Finalmente serão descritos os resultados referente à determinação da força de interação cátion/ânion por ESI-MS-EI. Os resultados serão discutidos a medida que forem relatados.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIs

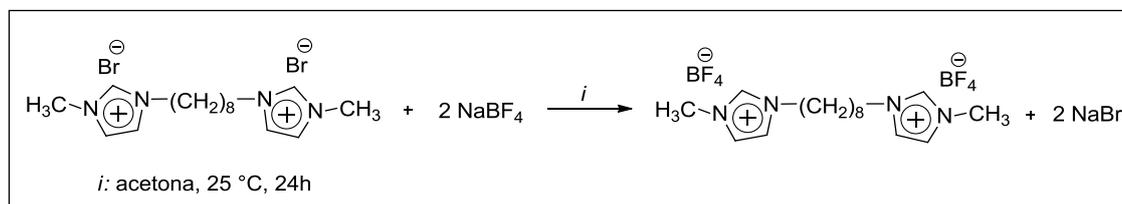
Os LIs abordados nesse trabalho foram sintetizados por uma reação de metátese entre o LI $[C_8(MIM)_2][2Br]$ e os sais dos ânions de interesse (Na[HIP], Na[IBU], Li[NTf2] e Na[DOC]). O LI contendo o ânion brometo foi sintetizado a partir de metodologias descritas na literatura (SHIROTA et al., 2011). A síntese ocorre em etapa única por reação de substituição nucleofílica entre o anel imidazólico e o haleto de alquila em uma proporção 2:1 sob aquecimento, utilizando como solvente acetonitrila, por 24 horas (Figura 6).

Figura 6 – Esquema da síntese do LI $[C_8(MIM)_2][2Br]$, precursor dos LIs utilizados neste trabalho. Adaptado da referência (HENNEMANN, 2016)



A reação de troca de ânion está demonstrada na Figura 7 (Para a LI com o ânion $[BF_4]$, apenas como exemplo genérico). Dependendo do LI diversas temperaturas e solventes foram utilizados. O sal gerado foi retirado utilizando um solvente em que o sal é solúvel e o LI é insolúvel.

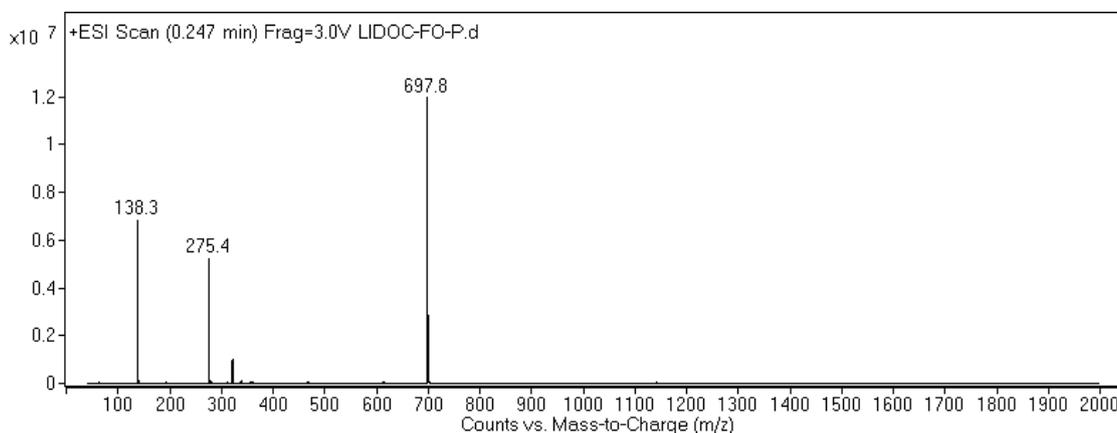
Figura 7 – Esquema de reação de metátese para obtenção dos LIs descritos neste trabalho. Adaptado da referência (HENNEMANN, 2016)



Os LIs contendo os ânions [HIP]⁻, [IBU]⁻ e [NTf₂]⁻ foram sintetizados e utilizados em trabalhos anteriormente realizados no grupo de pesquisa. O LI contendo o ânion [DOC]⁻, por ser inédito e ter sido não sintetizado anteriormente por pesquisadores do grupo de pesquisa, o mesmo foi sintetizado e caracterizado no desenvolvimento deste trabalho seguindo o mesmo procedimento dos demais LIs, ou seja, empregou-se a reação de metátese entre [C₈(MIM)₂][2Br] e docusato de sódio, utilizando como solvente uma mistura acetona/água 4:1 em uma temperatura de aproximadamente 50 °C, sob agitação por 24 horas.

A caracterização foi feita por espectrometria de massas e com ionização por eletrospray (ESI-MS). A espectrometria de massas pode ser utilizada também na caracterização dos LIs porque é possível a obtenção das moléculas em fase gasosa sem que haja o completo rompimento das interações cátion/ânion, entretanto, os dados obtidos se referem a fragmentos contendo dois cátions e um ânion ou vice-versa.

Figura 8 – Espectro de massa do LI [C₈(MIM)₂][2DOC] no modo positivo com energia do fragmentador de 3,0 eV



Pose-se verificar a presença do íon precursor para o LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$, m/z 697, correspondente a estrutura do dicátion com um ânion $[C_8(MIM)_2][DOC]^+$. Os valores de m/z 138 e 275 são referentes somente ao cátion, que é observado juntamente com o íon precursor.

A tabela a seguir mostra os dados dos LIs utilizados neste trabalho.

Tabela 4 – Fórmula, massa e íon molecular para os LIs utilizados neste trabalho

| LI | Fórmula Molecular | Massa Molecular (g.mol ⁻¹) | Íon Molecular (m/z) ^a |
|------------------------|-------------------------------|--|----------------------------------|
| $[C_8(MIM)_2][2HIP]$ | $C_{34}H_{44}N_6O_6$ | 632,75 | 454 |
| $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ | $C_{42}H_{63}N_4O_4$ | 687,97 | 481 |
| $[C_8(MIM)_2][2NTf_2]$ | $C_{20}H_{28}N_6S_4O_8F_{12}$ | 836,71 | 556 |
| $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ | $C_{56}H_{102}N_4S_2O_{14}$ | 1119,55 | 697 |

^a Íon molecular obtido no modo positivo, ou seja, formado por um dicátions e um ânion.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

4.2.1 Análise de decomposição térmica por termogravimetria

As análises de TGA foram feitas para os quatro LIs aqui discutidos e os resultados são mostrados nas curvas abaixo.

Figura 9 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2HIP]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

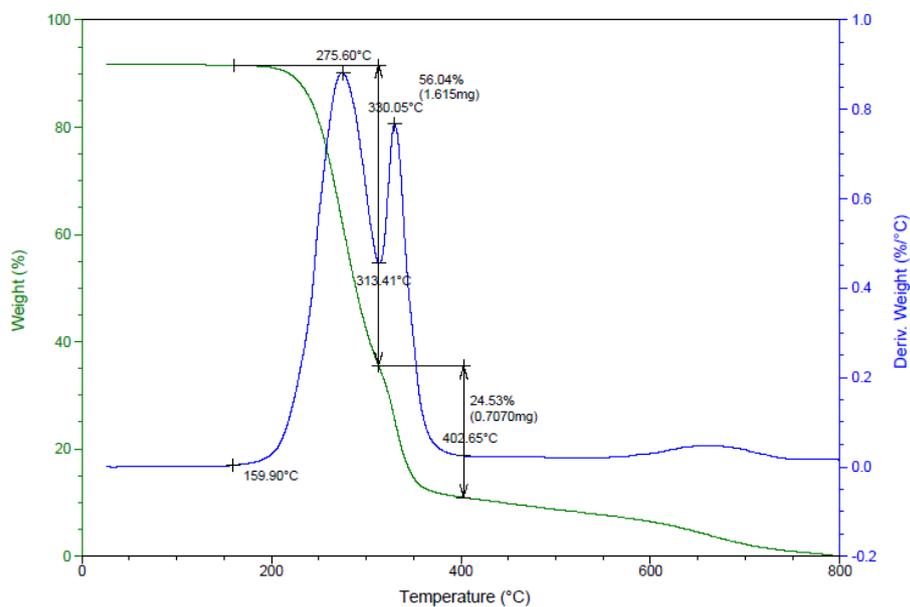


Figura 10 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

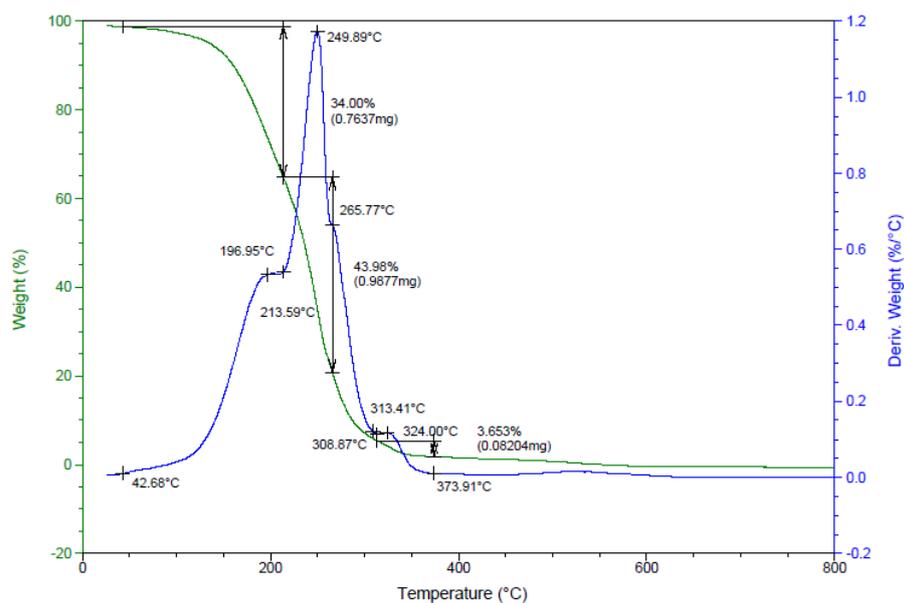


Figura 11 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2NTf_2]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

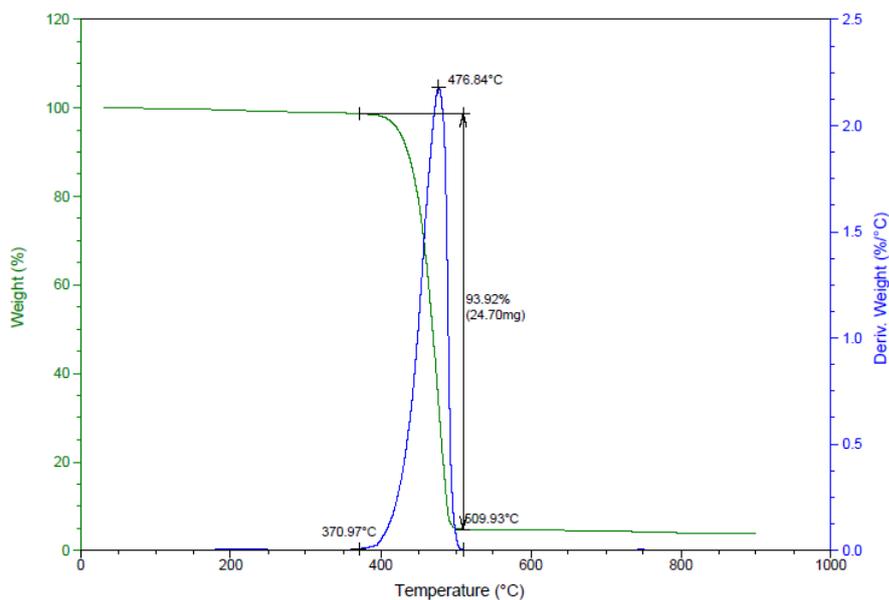
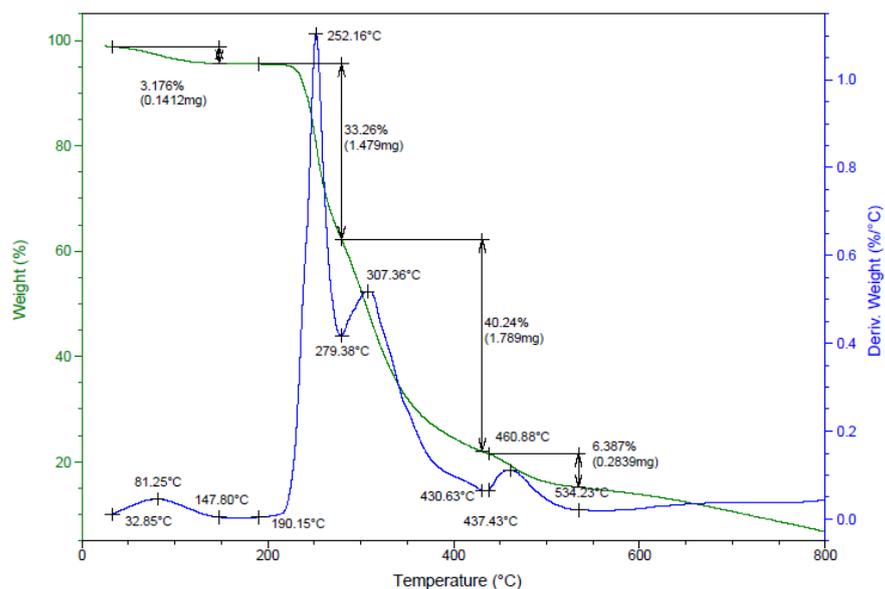


Figura 12 – Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ relacionando massa e temperatura e a derivada da massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$



Os valores das temperaturas de decomposição estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores iniciais, finais e médios de temperaturas de decomposição para os LI descritos neste trabalho considerando o número de etapas de decomposição

| LI | Etapa | Temperatura (°C) | | |
|--|-------|------------------|-------|-------|
| | | Inicial | Final | Média |
| [C ₈ (MIM) ₂][2HIP] | 1 | 160 | 313 | 276 |
| | 2 | 313 | 403 | 330 |
| [C ₈ (MIM) ₂][2IBU] | 1 | 43 | 214 | 197 |
| | 2 | 214 | 266 | 250 |
| | 3 | - ^a | 309 | 266 |
| | 4 | 313 | 374 | 324 |
| [C ₈ (MIM) ₂][2NTf ₂] | 1 | 371 | 510 | 477 |
| [C ₈ (MIM) ₂][2DOC] | 1 | 190 | 279 | 252 |
| | 2 | 279 | 431 | 307 |
| | 3 | 437 | 534 | 461 |

^a Não foi possível marcar o ponto do *software*.

Pode-se verificar que a decomposição ocorre em mais de uma etapa para a maioria dos LIs. Apenas o LI contendo o ânion [NTf₂]⁻ se decompõe em uma etapa única. Nota-se também, para o LI com [DOC]⁻ (Figura 12), que há uma variação de massa inicial que começa em 33°C e termina em 148 °C, com perda máxima em 81 °C, que pode ser atribuída a perda de água do sistema. Os experimentos foram realizados com e sem isoterma para avaliar o efeito da presença de água na amostra no perfil de decomposição dos LIs. A retirada da água pode ser feita por um aquecimento prévio da amostra a 120 °C, por 30 min (isoterma), por exemplo, antes de se fazer a análise propriamente dita (rampa de aquecimento). Para o LI com o ânion [HIP]⁻ se verificou que tanto com a presença ou ausência de água, a decomposição ocorria nas mesmas temperaturas, com pequenos desvios, portanto, para o LI com [DOC]⁻ não foi feita uma análise com retirada da água, permanecendo o sinal da água na curva de TGA.

As etapas de decomposição de um LI se referem à perda fragmentos moleculares. A determinação de quais fragmentos estão sendo gerados pela decomposição de substância em função do aumento da temperatura não é simples e

direta, pois a perda de massa pode se referir a um grande número de fragmentos moleculares com mesma massa molecular. Os mecanismos de decomposição térmica dos LIs dependem de muitos parâmetros, como diferentes reações de iniciação, efeitos autocatalíticos e reações que competem com diferentes velocidades entre si. Muitos métodos estão disponíveis para auxiliar na elucidação dos mecanismos de decomposição, tais como pirólise/cromatografia gasosa, pirólise/MS, TGA/MS e espectroscopia de dessorção térmica (MATON, 2013). Nenhum destes métodos foi utilizado no presente trabalho, portanto, as análises de TGA se limitaram a determinação da estabilidade térmica dos LIs.

Considerando-se o início da decomposição, ou seja, a temperatura inicial da primeira etapa, a ordem crescente de estabilidade térmica para os LIs descritos neste trabalho, relacionando apenas os diferentes ânions, é $[\text{IBU}]^- < [\text{HIP}]^- < [\text{DOC}]^- < [\text{NTf}_2]^-$. Para LIs com o mesmo cátion e diferentes ânions a estabilidade térmica muitas vezes está relacionada com a hidrofiliabilidade do ânion, ou seja, sua capacidade de formar ligações de hidrogênio (MATON, 2013). Analisando as estruturas dos ânions deste trabalho pode-se notar que o LI com o ânion $[\text{IBU}]^-$, que possui menos centros capazes de formar ligações de hidrogênio, e o LI com o ânion $[\text{NTf}_2]^-$, que possui muito mais centros capazes de fazer tais ligações, estão em posições opostas na ordem de estabilidade.

4.2.2 Análise de calorimetria exploratória diferencial

As curvas de DSC para os LIs estudados são mostrados nas figuras a seguir.

Figura 13 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2HIP]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min

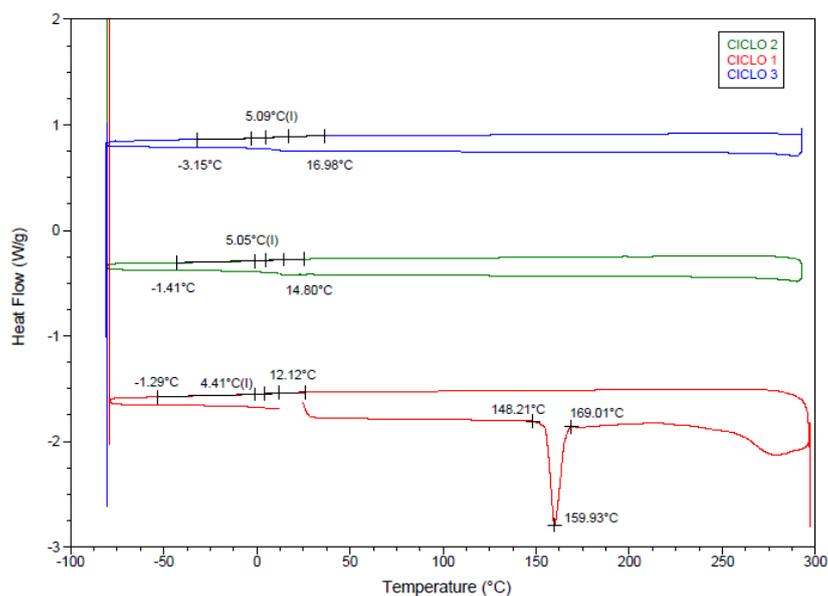


Figura 14 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min

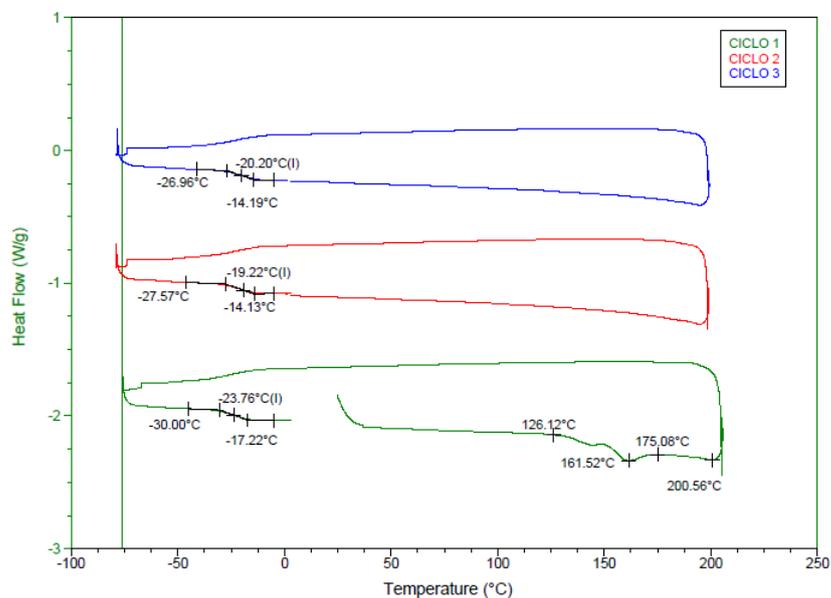


Figura 15 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2NTf_2]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

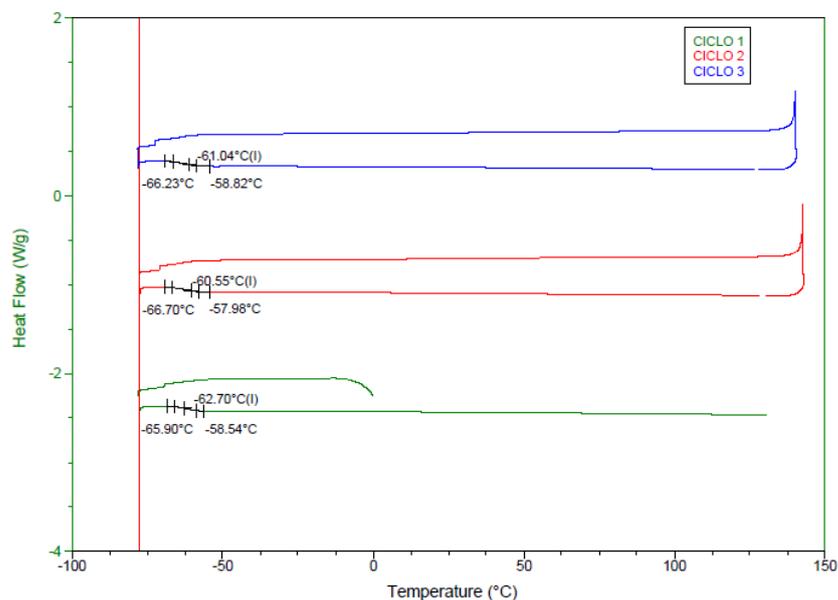
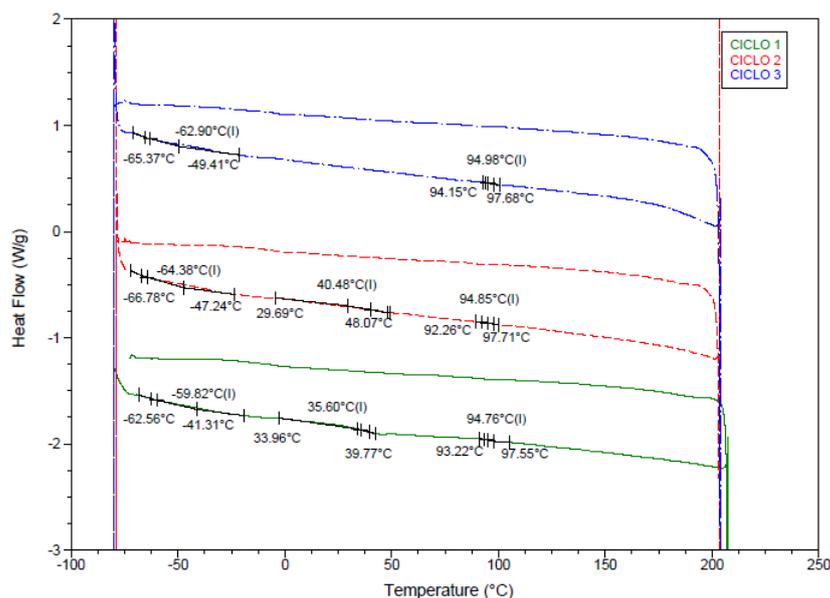


Figura 16 – Curva de DSC para o LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ relacionando fluxo de calor e temperatura. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$



Pode-se verificar a partir das curvas de DSC que a maioria dos LIs aqui estudados apresenta apenas T_g na faixa de temperatura analisada. Apenas o LI com o ânion [HIP]⁻ apresenta uma transição endotérmica no primeiro ciclo, essa transição pode ser considerada como sendo parte da história térmica da amostra,

pois ela não aparece nos demais ciclos, onde apenas as transições vítreas aparecem no intervalo de temperatura utilizado e com as taxas de aquecimento e resfriamento empregadas. Outro comportamento que pode ser visualizado é um aparente início de decomposição para o LI com [HIP]⁻ no primeiro ciclo. Para o LI com o ânion [IBU]⁻ nota-se que o intervalo de temperatura empregado inclui uma faixa de temperatura maior que a temperatura inicial da primeira etapa de decomposição, medida por TGA, porém, o valor máximo de temperatura nos ciclos de DSC limita o intervalo de temperaturas a valores que não completam a decomposição, como pode ser observado pelo aparecimento das transições vítreas em temperaturas muito semelhantes nos demais ciclos. Entretanto, a utilização de um intervalo que inclui temperaturas nas quais há decomposição torna os valores medidos para esses LIs pouco confiáveis, sendo que novas medidas deveriam ser feitas para remediar este problema. Outra questão muito importante é a ordem de se fazer as análises térmicas, primeiramente se fazendo o TGA e depois DSC, pois sabendo as temperaturas de decomposição é possível evitar problemas de possíveis decomposições no DSC. No presente trabalho nem todas as análises de DSC foram feitas após as análises de TGA, um problema que deve ser levado em consideração em qualquer estudo posterior que pretenda tomar os dados aqui relatados como referência. A tabela 6 mostra as temperaturas das transições vítreas, T_g, para todos os LIs estudados e em todos os ciclos apesar do provável comprometimento de parte das amostras.

Tabela 6 – Valores de T_g para todos os LIs estudados em todos os ciclos, médias e desvios padrão

| LI | T _g | Temperatura (°C) | | | | |
|--|----------------|------------------|---------|----------------|-------|---------------|
| | | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Média | Desvio padrão |
| [C ₈ (MIM) ₂][2HIP] | 1 | 4 | 5 | 5 | 5 | 0,38 |
| [C ₈ (MIM) ₂][2IBU] | 1 | -24 | -19 | -20 | -20 | 2,39 |
| [C ₈ (MIM) ₂][2NTf ₂] | 1 | -63 | -61 | -61 | -61 | 1,13 |
| [C ₈ (MIM) ₂][2DOC] | 1 | -60 | -64 | -63 | -63 | 2,33 |
| | 2 | 36 | 40 | - ^a | 38 | 3,45 |
| | 3 | 95 | 95 | 95 | 95 | 0,11 |

^a A transição não apareceu no terceiro ciclo.

4.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION/ÂNION PELA RELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE COLISÃO E INTENSIDADE DO SINAL DO ÍON PRECURSOR

4.3.1 Obtenção da energia de interação cátion/ânion pela determinação da $E_{cm1/2}$

Como já discutido anteriormente, a espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) pode ser utilizada para se avaliar a força de interação cátion/ânion em LIs de forma semi-quantitativa. Essa relação é expressa pela equação:

$$E_{cm} = E_{lab} \times \left(\frac{mt}{mp + mt} \right)$$

O termo E_{cm} representa a energia de centro de massa, E_{lab} é a energia de colisão aplicada, mp é massa do íon precursor e mt é a massa da partícula do gás utilizado. O gás utilizado nesse trabalho foi N_2 , que possui $mt = 28,01$, correspondente a multiplicação da massa atômica do nitrogênio por dois e pelo número de Avogadro. E_{lab} representa a energia de colisão que é aplicada sobre o íon precursor, sendo que seus valores variaram de 0 a 30 ou 0 a 40 eV, dependendo do LI. sendo que seus valores variaram de 0 a 30 ou 0 a 40 eV, dependendo do LI. O incremento da E_{lab} levou a uma diminuição da intensidade do sinal do íon precursor, porém a relação entre E_{cm} e intensidade relativa não foi linear.

Soluções aquosas dos quatro LIs aqui descritos foram analisadas por ESI-MS e os valores das intensidades do sinal do íon precursor foram determinados. Esses valores foram corrigidos para levar em conta todas as intensidades, portanto, o valor final foi expresso em termos de intensidade relativa, em porcentagem, a partir da divisão da intensidade do sinal do íon precursor pela soma de todas as intensidades de todos os picos e multiplicado por cem. Os valores de intensidade relativa foram descritos em função da E_{cm} , conforme mostram as Figuras 17-20.

Figura 17 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][HIP]^+$

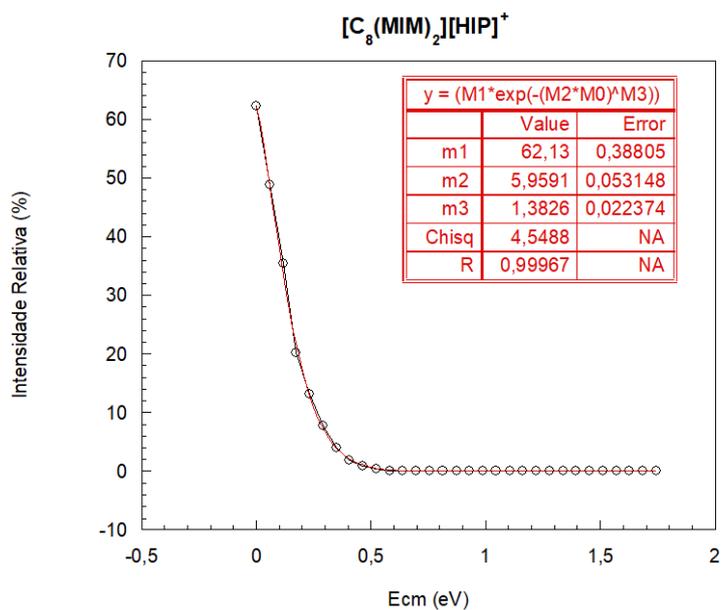


Figura 18 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][IBU]^+$

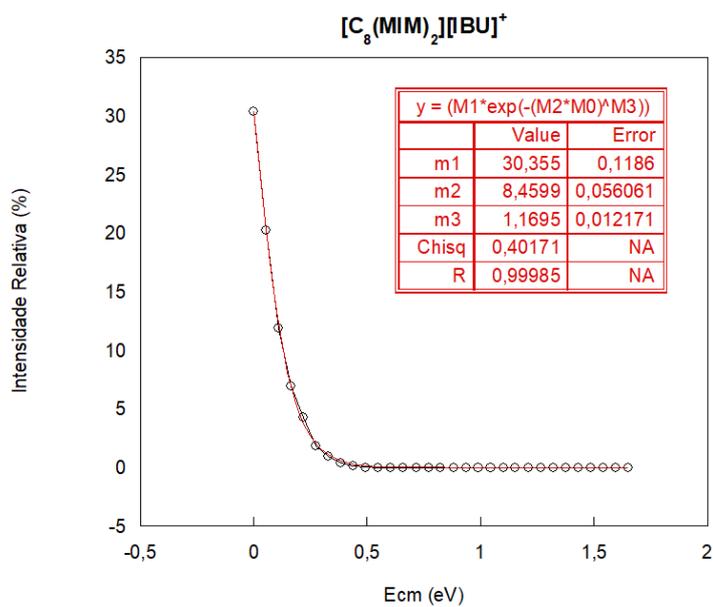


Figura 19 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][NTf_2]^+$

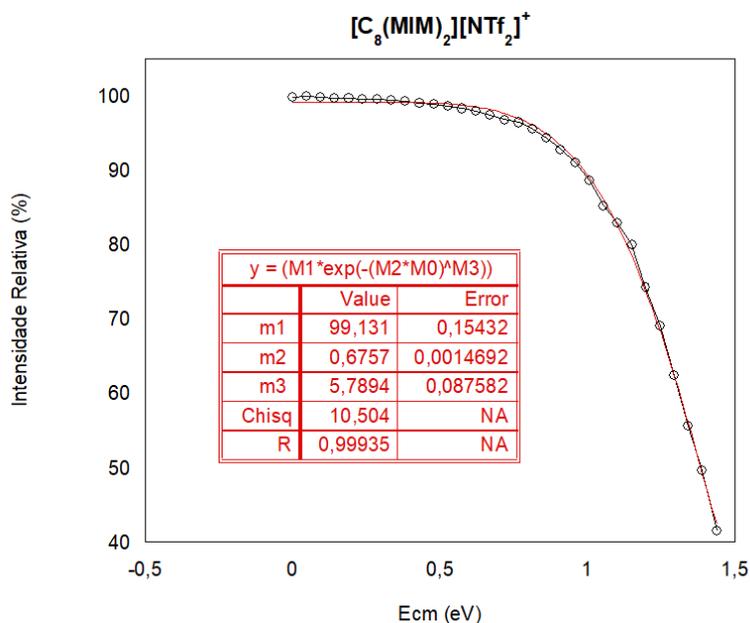
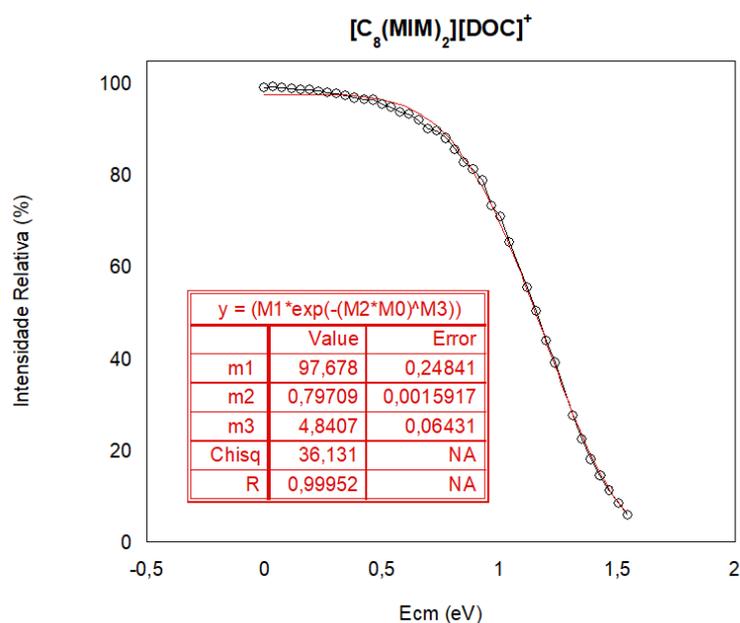


Figura 20 – Gráfico E_{cm} vs Intensidade Relativa para a espécie catiônica $[C_8(MIM)_2][DOC]^+$



A partir desses gráficos podemos calcular duas importantes medidas da força de interação cátion/ânion, a $E_{cm1/2}$ e a constante de dissociação K_d . A $E_{cm1/2}$ se refere

à energia necessária para reduzir em 50% a intensidade do íon precursor. Os dados na caixa das figuras Figuras 17-20 referem-se a determinação da K_d , dados pela adequação da curva á uma equação para a descrição dos dados que será dada na seção 4.3.2.

4.3.2 Determinação da constante de dissociação k_d a partir dos valores de E_{cm}

Em geral, os gráficos que relacionam a intensidade relativa com a E_{cm} de LIs apresentam um comportamento característico, no qual para os valores iniciais e finais de energia de colisão, há um platô e a parte intermediária é representada por um decaimento sigmoidal da intensidade relativa. Para os LIs contendo os ânions $[HIP]^-$ e $[IBU]^-$ o, apenas o platô final foi observado. Para os LIs com os ânions $[NTf_2]^-$ e $[DOC]^-$ o platô inicial foi bem característico. Isso se deve a energia de colisão necessária para promover a perda de intensidade do íon precursor em 50% ($E_{cm1/2}$). Para os LIs com os ânions $[HIP]^-$, $[IBU]^-$ e $[NTf_2]^-$ foram necessário 30 valores de energia de colisão, enquanto que para o $[DOC]^-$ foram 40. Um aumento no número de pontos com certeza levaria a uma melhor visualização do comportamento das curvas para todos os LIs. De qualquer forma, as curvas obtidas, mesmo que com menos pontos, permitiram a determinação dos parâmetros de interesse.

O comportamento mencionado se refere a um típico modelo de primeira ordem estendida. A função que descreve a primeira ordem estendida, também conhecida como função Kohlrausch-Williams-Watts (função KWW), pode ser definida como:

$$\varphi(t) = e^{-(t/\tau_{kww})^\beta}$$

Essa equação é frequentemente utilizada para descrever comportamentos de dados em análises de relaxamentos moleculares e eletrônicos. A exponencial estendida também foi utilizada na análise da vida útil dos componentes em sistemas complexos. Além disso, seu uso se estende a análises de amostras biológicas por fluorescência (CLARKE; LUMSDEN, 2005).

Em trabalho desenvolvido como dissertação de mestrado, Hennemann (HENNEMANN, 2016) adaptou a equação da primeira ordem estendida para sistemas de LIs mono- e dicatiônicos baseados no imidazol. Em seu trabalho, foram

determinados os valores de $E_{cm1/2}$ e K_d para diversos Lis, variando ambos cátions e ânions. Essa determinação se deu pela modificação da equação da exponencial estendida, introduzindo as variáveis de intensidade relativa, E_{cm} e K_d , conforme a equação a seguir.

$$\frac{I}{\sum I} = \left(\frac{I}{\sum I} \right)_0 e^{-(K_d \cdot E)^\beta}$$

Onde $(I/\sum I)_0$ representa a intensidade relativa inicial. O parâmetro β tem valor igual a unidade quando o processo segue o modelo original e valor maior que 1 quando equivale ao decaimento sigmoidal. Quando ajustada aos gráficos E_{cm} vs intensidade relativa essa equação permite calcular o valor da constante de dissociação. Para tanto, se utiliza de *softwares* computacionais para se fazer esse ajuste, como o KaleidaGraph[®], por exemplo.

Como pode ser visto nas Figuras 17-20 há uma linha vermelha com comportamento muito semelhante ao dos dados experimentais, essa linha representa o ajuste da equação de primeira ordem estendida frente aos gráficos E_{cm} vs intensidade relativa. Os valores de $E_{cm1/2}$, K_d , β e r^2 são mostrados na Tabela 7. A determinação da $E_{cm1/2}$ foi feita de forma direta nos gráficos, verificando o valor no eixo x da coordenada correspondente a 50% da intensidade relativa para o primeiro ponto do gráfico.

Tabela 7 - Valores de $E_{cm1/2}$, K_d , β e r^2 para dos Lis utilizados neste trabalho

| LI | $E_{cm1/2}$ | K_d | β | r^2 |
|-------------------------|-------------|-------|---------|--------|
| $[C_8(MIM)_2][IBU]^+$ | 0,09 | 8,46 | 1,17 | 0,9997 |
| $[C_8(MIM)_2][HIP]^+$ | 0,14 | 5,96 | 1,38 | 0,9993 |
| $[C_8(MIM)_2][DOC]^+$ | 1,16 | 0,80 | 4,84 | 0,9990 |
| $[C_8(MIM)_2][NTf_2]^+$ | 1,40 | 0,68 | 5,79 | 0,9987 |

Pode-se verificar a partir dos valores de r^2 apresentados na Tabela 7 que a curva da exponencial estendida se ajusta muito bem aos dados experimentais, demonstrando que os resultados estão de acordo com o que se propõe o modelo. Nota-se também que os valores de β são todos maiores que a unidade, como esperado para comportamentos sigmoidais que diferem do modelo original.

Os valores da Tabela 7 mostram uma tendência bastante definida de $E_{cm1/2}$ para os LIs. Em ordem crescente, considerando apenas o ânion, temos: $[IBU]^- < [HIP]^- < [DOC]^- < [NTf_2]^-$. Essa ordem indica que o LI contendo o íon ânion $[IBU]^-$ é muito mais instável que os demais, pois um pequeno valor de E_{cm} é suficiente para reduzir em 50% a intensidade do sinal referente ao íon precursor. Da mesma forma, podemos atribuir ao LI com o ânion $[NTf_2]^-$ a maior estabilidade, pois apresenta o maior valor de energia necessária para reduzir o sinal do íon precursor pela metade.

Considerando-se os valores de K_d , têm-se a ordem crescente $[NTf_2]^- < [DOC]^- < [HIP]^- < [IBU]^-$. Essa ordem está em concordância com a ordem de $E_{cm1/2}$, pois quanto maior a energia necessária para reduzir a intensidade do sinal pela metade, mais forte é a interação cátion/ânion no íon precursor e, portanto, mais estável é o LI, diminuindo o valor de sua constante de dissociação, K_d .

Essa ordem de força de interação pode ser atribuída a diversos fatores. Analisando as estruturas dos diferentes ânions empregados neste trabalho, pode-se verificar que há uma relação entre K_d com os centros capazes de formar ligações de hidrogênio nos ânions. Para o ânion $[IBU]^-$, por exemplo, o grupamento carboxilato está envolvido na interação direta entre as cargas negativa no ânion e positiva do cátion, o restante da estrutura não possui centros capazes que fazer ligações de hidrogênio fortes, apenas interações a partir das forças de dispersão de London, mais fracas. Para o LI contendo o ânion $[NTf_2]^-$, pode-se verificar que existem grupos capazes de formar ligações de hidrogênio na estrutura de ânion, como os átomos de oxigênios e flúor dos grupamento $-SO_2$ e $-CF_3$, respectivamente. Para corroborar essa perspectiva, análises computacionais foram realizadas utilizando o *software* Gaussian[®]. Obtiveram-se os mapas de potencial eletrostático para os diferentes ânions (Figuras 21- 24). É importante salientar que nos mapas as regiões em vermelho representam potenciais mais negativos, enquanto que as regiões em verde representam potenciais menos negativos, porém, em ambos os casos, os potenciais são negativos. Desse modo, observa-se primeiramente a relação oposta entre os ânions $[IBU]^-$ e $[NTf_2]^-$, os quais apresentam uma região de coloração vermelha para o $[IBU]^-$ e nenhuma região verde para o $[NTf_2]^-$, o que implica em esses dois ânions estarem em posições opostas na ordem de força de interação cátion/ânion. Para os ânions $[HIP]^-$ e $[DOC]^-$ tem-se uma diferença não tão pronunciada, e ambos estão no meio da ordem de força, de maneira que em termos de interação eletrostática o volume de carga negativa é bastante semelhante para os dois ânions, dessa forma,

deve haver alguma outra contribuição para a força de interação que não a força eletrostática, contribuição essa que pode estar ligada às cadeias laterais dos ânions, que são bastante diferentes nesse caso.

Figura 21 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion [HIP]⁻ obtido pelo *software* Gaussian[®]

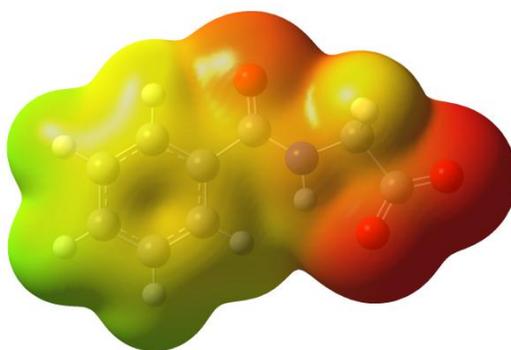


Figura 22 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion [IBU]⁻ obtido pelo *software* Gaussian[®]

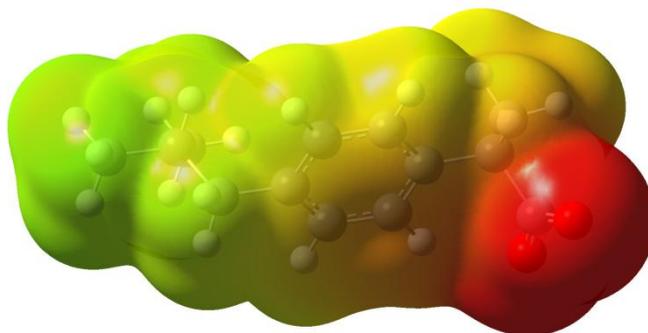


Figura 23 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ obtido pelo *software* Gaussian[®]

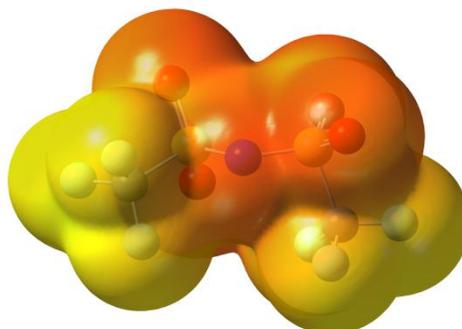
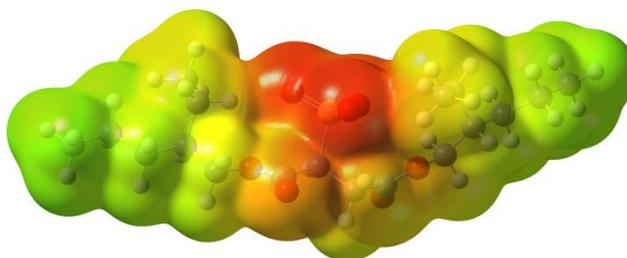


Figura 24 – Mapa de potencial eletrostático para o ânion $[\text{DOC}]^-$ obtido pelo *software* Gaussian[®]



Outra análise que pode ser feita a partir dos dados obtidos por ESI-MS é a relação e entre as intensidades do íon precursor e dos demais fragmentos. As Imagens 25-28 apresentam essa relação.

Figura 25 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2HIP]$ medida por ESI-MS no modo positivo

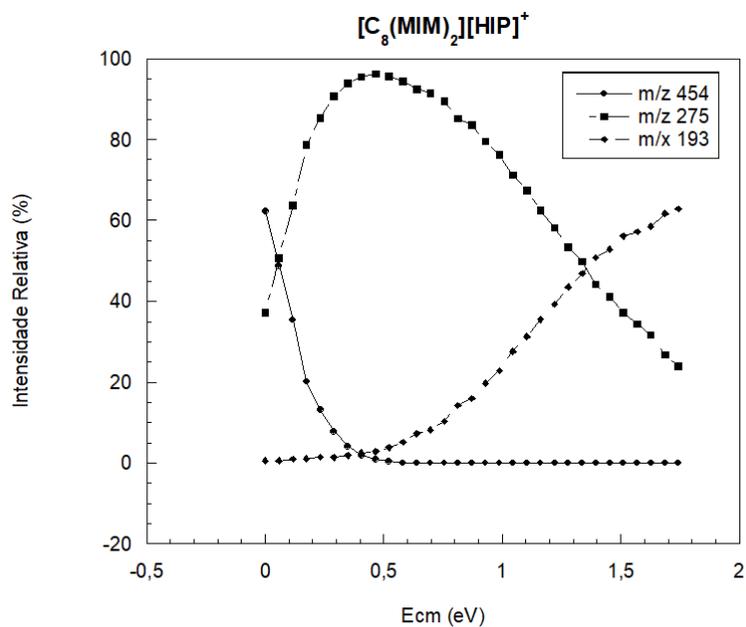


Figura 26 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ medida por ESI-MS no modo positivo

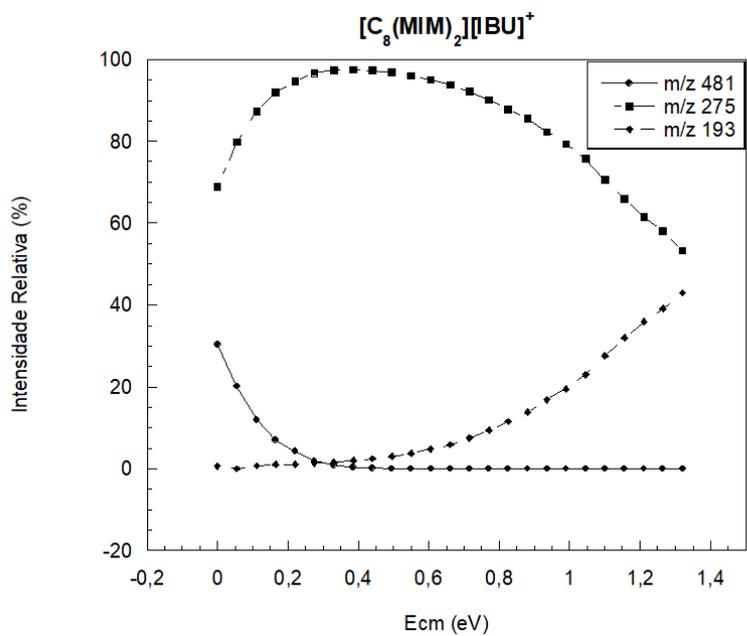


Figura 27 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2NTf_2]$ medida por ESI-MS no modo positivo

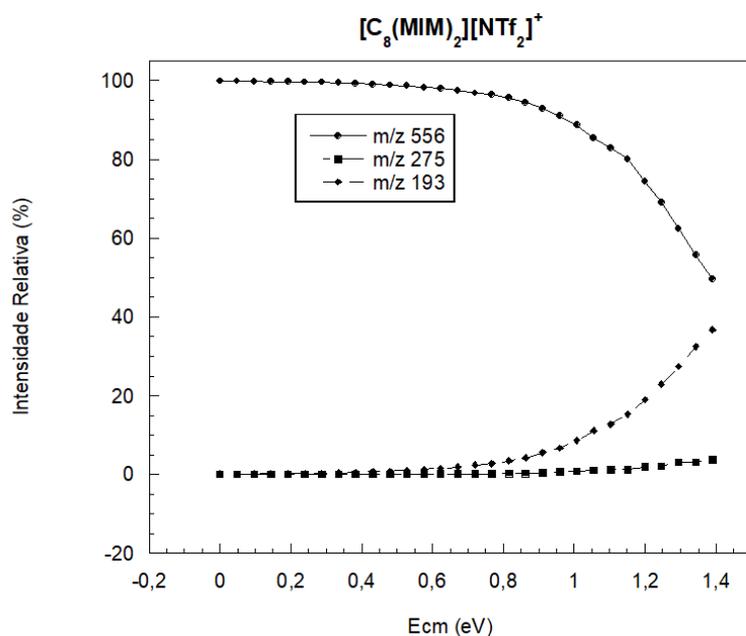
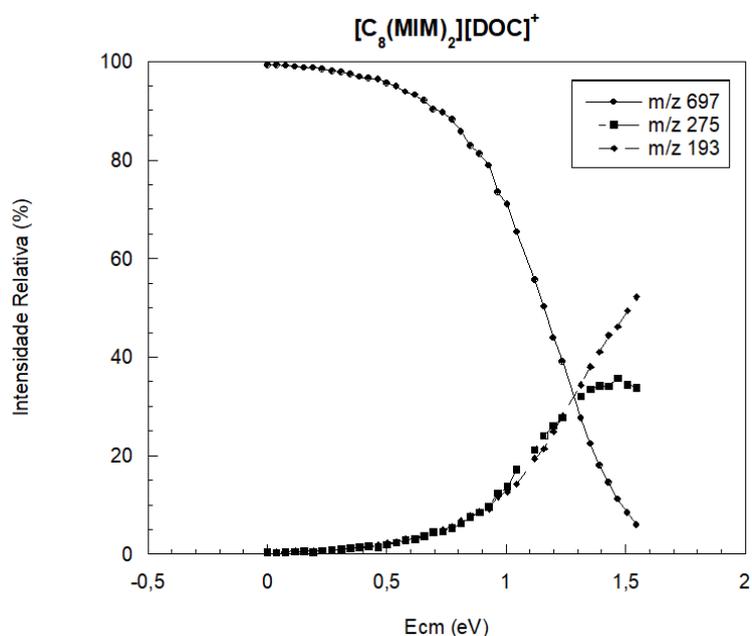


Figura 28 - Intensidade Relativa vs E_{cm} para o íon precursor e demais fragmentos do LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ medida por ESI-MS no modo positivo



Em todos os casos podemos verificar o desaparecimento do íon precursor conforme o aumento do valor de E_{cm} . Conforme a intensidade do íon precursor diminui se verifica o aumento da intensidade dos fragmentos gerados a partir do íon

precursor. Nota-se que para o valor de m/z 275 há uma intensidade máxima, a partir deste valor esse fragmento também passa a ser somente fragmentado, gerando o fragmento e m/z 193. Ambos os valores de m/z se referem a fragmentação somente ao cátion, por isso são comuns a todos os LIs.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$ foi bem sucedida e a espectrometria de massas pode ser utilizada na sua caracterização. A caracterização térmica dos Lis estudados neste trabalho revelou a seguinte ordem de estabilidade térmica: $[IBU]^- < [HIP]^- < [DOC]^- < [NTf_2]^-$. As curvas de DSC mostraram que os Lis são amorfos, apresentando apenas transições vítreas no intervalo de temperatura investigado.

Os experimentos de ESI-MS possibilitaram a determinação de uma ordem de força de interação cátion-anion dado pela relação entre valores de E_{cm} e a intensidade do íon precursor. Levando em consideração os valores de $E_{cm1/2}$ verificou-se a seguinte ordem: $[IBU]^- < [HIP]^- < [DOC]^- < [NTf_2]^-$. Considerando os valores da constante de dissociação K_d , tem-se: $[NTf_2]^- < [DOC]^- < [HIP]^- < [IBU]^-$. As ordens são inversas assim como esperado, visto que quanto menor a energia necessária para reduzir o sinal do íon precursor em 50%, maior será o valor de sua constante de dissociação.

Dessa forma, conclui-se que a relação entre a energia de centro de massa, E_{cm} , e a intensidade do íon precursor pode ser utilizada para se verificar a força das interações cátion/ânion para o LI composto pelo cátion $[C_8(MIM)_2]^{2+}$ e os ânions $[IBU]^-$, $[HIP]^-$, $[DOC]^-$ e $[NTf_2]^-$.

Dentre as perspectivas deste trabalho podemos citar: i) A otimização da síntese do LI $[C_8(MIM)_2][2DOC]$. ii) Um estudo térmico empregando diferentes taxas de aquecimento e diferentes intervalos de temperatura. iii) Repetição das análises de DSC de acordo com as temperaturas adequadas. iv) Variação da estrutura do cátion e estudo do efeito na força de interação cátion/ânion.

REFERÊNCIAS

- ALFASSI, Z. B. et al. Electrospray Ionization Mass Spectrometry of Ionic Liquids and Determination of their Solubility in Water. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 377, p. 159-164, 2003.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. 9ª. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- BERNAL et al. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- BINI, R. et al. Development of Cation/Anion “Interaction” Scales for Ionic Liquids through ESI-MS Measurements. **J. Phys. Chem, B**, v. 111, n. 3, p. 598-604, 2007.
- CECH, N. B.; ENKE, C. G. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 20, n. 6, p. 362-387, 2001.
- CLARKE, G.; LUMSDEN, C. J. Scale-free neurodegeneration: cellular heterogeneity and the stretched exponential kinetics of cell death. **Journal of Theoretical Biology**, v. 233, n. 4, p. 515-525, 2005.
- COLORADO, A.; BRODBELT, J. An empirical approach to estimation of critical energies by using a quadrupole ion trap. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 7, n. 11, p. 1116-1125, 1996.
- 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.
- FERNANDES, A. M. et al. Evaluation of Cation–Anion Interaction Strength in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 14, p. 4033-4041, 2011.
- FORREST et al. Effect of Free Surfaces on The Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 10, p. 2002-2003.
- FRIZZO, C. P. et al. Nanostructure Evaluation of Ionic Liquid Aggregates by Spectroscopy. In: (Ed.). **Nanoscale Spectroscopy with Applications**: CRC Press, 2013. p.215-278. ISBN 978-1-4665-6853-2.
- GOZZO, F. C. et al. Gaseous Supramolecules of Imidazolium Ionic Liquids: “Magic” Numbers and Intrinsic Strengths of Hydrogen Bonds. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 23, p. 6187-6193, 2004.
- HAINES, P. J. Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. In: **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Ed. Haines, P. J. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002, Cap. 1, p. 1-8.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Application and Problems**. London: Chapman and Hall, 1995, 286p.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. Eighth. New York: W. H. Freeman and Company, 2007.

HART, K. J.; MCLUCKEY, S. A. Relative dissociation energy measurements using ion trap collisional activation. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 5, n. 4, p. 250-259, 1994.

HEAL, G. R. Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. In: **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Ed. Haines, P. J. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002, Cap. 2, p. 10-53.

HENNEMANN, B. L. **Energia de Interação Cátion-Ânion de Líquidos Iônicos Dicationicos em Fase Gasosa**. 2016. 156 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

IZGORODINA, E. I.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D. R. Towards a Better Understanding of 'Delocalized Charge' in Ionic Liquid Anions. **Australian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 15-20, 2007.

JECKLIN, M. C. et al. Which Electrospray-Based Ionization Method Best Reflects Protein-Ligand Interactions Found in Solution? A Comparison of ESI, nanoESI, and ESSI for the Determination of Dissociation Constants with Mass Spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 19, n. 3, p. 332-343, 2008.

KITOVA, E. N.; BUNDLE, D. R.; KLASSEN, J. S. Partitioning of Solvent Effects and Intrinsic Interactions in Biological Recognition. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 32, p. 4183-4186, 2004.

MATON, C.; VOLS, N. De; STEVENS, C. V. Ionic Liquids Thermal Stabilities: Decomposition Mechanisms and Analysis Tools. **Chemical Society Review**, v. 42, n. 13, p. 5963-5977, 2013.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. **Análise Térmica – Termogravimetria**. In: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Ed. Canevarolo Jr., S. V., São Paulo: Artliber, 2004, p. 209.

OZAWA, T. Thermal Analysis: Review and Prospect. **Thermochemica Acta**, v. 355, n. 1, p. 35-42, 2000.

ROLEMBERG, M. P. **Equilíbrio Sólido-Líquido de Ácidos Graxos e Triglicerídeos: Determinação Experimental e Modelagem**. 2002, 196 p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Campinas, Campinas, SP, 2002.

SHIROTA, H. et al. Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2453-2459, 2011.

TIER, A. Z. **Efeito da Topologia Molecular no Empacotamento Cristalino de Pirazolo[1,5-a]pirimidinas**. 2013. 199 p. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2013.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3a ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

ZHANG, S. et al. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 35, n. 4, p. 1475-1517, 2006.