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

Francieli Isa Ziembowicz

INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO E DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOLÍNEO E METILCELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA E ESTADO GEL

Santa Maria, RS
2016

Francieli Isa Ziembowicz

INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO E DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOLÍNEO E METILCELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA E ESTADO GEL

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós- Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti

Santa Maria, RS
2016

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

Ziembowicz, Francieli Isa
Interação entre líquidos iônicos mono e dicatiônicos derivados do imidazolíneo e metilcelulose em solução aquosa e estado gel. / Francieli Isa Ziembowicz.- 2016.
172 p.; 30 cm

Orientador: Marcos Antonio Villetti
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2016

1. Metilcelulose. 2. Líquidos Iônicos Imidazolíneos. 3. Interações. 4. Agregação. 5. Gelificação. I. Villetti, Marcos Antonio II. Título.

Francieli Isa Ziembowicz

INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO E DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOLÍNEO E METILCELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA E ESTADO GEL

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós- Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Química.**

Aprovada em 28 de julho de 2016:

Marcos Antonio Villetti, Dr. (UFSM)
(Orientador)

Carmen Luisa Kloster, Dra. (UFSM)

Clarissa Piccinin Frizzo, Dra. (UFSM)

Irene Teresinha Santos Garcia, Dra. (UFRGS)

Aline Ferreira Ourique, Dra. (UNIFRA)

Santa Maria, RS
2016

Dedico à minha família, especialmente meus queridos pais
Itacir e Ivete, que sempre zelaram
pela minha educação e formação profissional.

Dedico ao Prof. Villetti pela orientação, incentivo e amizade.
Obrigada pelos ensinamentos, por ter administrado
sabiamente cobrança e liberdade e por estar sempre
disposto a ouvir e ajudar.

AGRADECIMENTOS

Minha gratidão profunda e sincera:

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti que me instruiu com sabedoria e humildade, me mostrando, nesses longos anos de trabalho, entusiasmo e amor a ciência e a físico-química. Aprender com o senhor foi uma honra. Obrigada pelos ensinamentos, paciência, ajuda, motivação e por confiar nas minhas capacidades.

A amiga e Prof. Dra. Carmem Luiza Kloster, sempre presente em minha rotina diária e atuante direta na minha pesquisa. Com você por perto, tudo foi mais fácil. Muito obrigada por acreditar em meu potencial, me incentivar e encorajar a alçar novos voos.

As professoras e funcionárias do departamento de físico-química: Prof. Dra. Vânia Regina Gabbi Polli, Prof. Dra. Maria Alice Santanna Dos Santos, Neiva Aguette e Ione Koltermann. Muito obrigada por sempre serem prestativas e dispostas a ajudar.

Aos atuais e ex-colegas do Laboratório de Espectroscopia e Polímero (LEPOL) pelo apoio e amizade: Augusto, Diane, Débora, Júlia, Larissa, Sâmera e Thiane. Agradeço em especial, as minhas amadas, Gabrieli e Ana Paula, que me acompanharam efetivamente nas análises, sempre muito cuidadosas e persistentes. Guardarei para sempre as nossas amizades.

Ao Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas (NAPO) pela integração e parceria, principalmente ao Prof. Dr. Marcos Antonio Pinto e a Prof. Dra. Clarissa Piccinin Frizzo pelas contribuições e disponibilidade de equipamentos. Agradeço também a Caroline, a Carla e ao Paulo, sempre muito prestativos e dispostos a ajudar.

Ao Laboratório de Física do Solo do Departamento de Solos da UFSM, em especial ao Prof. Dr. José Miguel Reichert por ceder o reômetro para meu uso. Agradeço ao pessoal dos solos, em especial a Patrícia, a Dörthe, ao Elói, ao Flavio e ao Lucas pelo auxílio nas análises, companhia e, principalmente, amizade.

Ao Instituto de Química da Unicamp, especialmente ao Prof. Dr. Watson Loh por permitir o uso dos microcalorímetros.

A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFSM pela oportunidade de ensino e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

A Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia, Profa. Dra. Carmen Luisa Kloster, Profa. Dra. Clarissa Piccinin Frizzo e a Profa. Dra. Aline Ferreira Ourique pelas correções, sugestões e revisão deste.

Aos meus pais, que sempre primaram pela minha educação e me permitiram seguir minhas escolhas. Obrigada meu pai e minha mãe pelo amor e pelos sacrifícios por mim, sou muito grata e feliz pelo apoio e presença de vocês em todas as etapas dessa jornada. Ao meu irmão Jonatas e demais familiares, por sempre me apoiarem e torcerem por mim.

Ao meu companheiro Cesar pelo apoio, paciência e amor. Obrigada pelas palavras de motivação, companheirismo e por andar ao meu lado durante esta etapa, dando força e coragem diante das dificuldades.

A todos os meus amigos, que mesmo sem entenderem muito sobre a minha pesquisa, sempre se mostraram preocupados e me incentivaram nesse período. Agradeço também a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e para a concretização deste trabalho.

Minha sincera gratidão, muito obrigada!

“Se enxerguei mais longe, foi porque estava sobre os ombros de gigantes”.

(Isaac Newton)

RESUMO

INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO E DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOLÍNEO E METILCELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA E ESTADO GEL

AUTORA: Francieli Isa Ziembowicz
ORIENTADOR: Marcos Antonio Villetti

Este trabalho descreve as interações entre a metilcelulose (MC) com uma série de líquidos iônicos (LIs) imidazolíneos monocatiônicos (C_nMIMBr) e seus análogos dicatiônicos ($C_n(MIM)_2Br_2$) em meio aquoso. O efeito do comprimento da cadeia alquílica (n = 10, 12, 14 e 16), o tipo e a concentração dos LIs (acima e abaixo da suas concentrações micelares críticas(cmc)) sobre a interação da MC foram avaliadas com o auxílio das técnicas de titulação calorimétrica isotérmica (ITC), condutividade elétrica, tensão superficial e espalhamento de luz dinâmico (DLS). Observou-se que as interações são favorecidas com o aumento do comprimento da cadeia alquílica do LI, uma vez que a concentração de agregação crítica (cac) e a diferença de energia de Gibbs ($\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$) diminuem significativamente com o aumento da hidrofobicidade do LI. Além disso, a interação dos LIs monocatiônicos é mais efetiva nos grupos metóxi da MC quando comparados com aos LIs dicatiônicos. Este resultado pode ser entendido considerando que os LIs *bolaform* $C_n(MIM)_2Br_2$ são moléculas que contêm duas cabeças hidrofílicas ligadas por uma cadeia de hidrocarboneto hidrofóbica e, portanto, são mais hidrofílicos quando comparados com os análogos C_nMIMBr. Os efeitos da adição de (C_nMIMBr) e ($C_n(MIM)_2Br_2$) na viscosidade aparente e gelificação da MC foram estudados por reologia e micro calorimetria exploratória diferencial (micro-DSC). A concentração de MC foi mantida constante a 15 g L^{-1} e a concentração dos LIs foi variada acima e abaixo da cmc. Foi observado que os LIs afetam o padrão da transição sol-gel, a temperatura de gelificação (efeito *salt-out* abaixo da cmc e efeito *salt-in*, acima da cmc), a força do gel e a viscosidade aparente da solução de MC. Estes comportamentos podem ser explicados através das interações hidrofóbicas entre a MC e os LIs, que dependem da concentração, do comprimento da cadeia alquílica e do tipo de LI (convencional ou *bolaform*). Essas misturas MC/LI podem atuar como fluidos viscosificantes, com potenciais aplicações na recuperação avançada de petróleo.

Palavras-Chave: Metilcelulose. Líquidos Iônicos Imidazolíneos. Interações. Agregação. Gelificação.

ABSTRACT

INTERACTION BETWEEN IONIC LIQUIDS MONOCATIONIC AND DICATIONIC IMIDAZOLIUM AND METHYLCELLULOSE SOLUTION AND STATE GEL

AUTHOR: Francieli Isa Ziembowicz
ADVISOR: Marcos Antonio Villetti

This paper describes the interactions between methylcellulose (MC) with a serie of imidazolium ionic liquids (LIs) monocationic (C_nMIMBr) and its similar dicationic ($C_n(MIM)_2Br_2$) in a aqueous enviroment. The effect of the alkyl chain's length (n = 10, 12, 14 e 16), the type and concentration of LIs (above and below of its critial micellar concentration (cmc)) were evaluated with the assistance of isothermal titration microcalorimetry techniques (ITC), electric conductivity, surface tension and dynamic light scattering (DLS). It was observed that the interactions are favored with the growth of the alkyl chain's length of the determinated LI, since the critical aggregation concentration (cac) and the difference of Gibbs energy ($\Delta\bar{G}^o_{PS}$) considerably decreases with the increase of LI hydrophobicity. Furthermore, the binding of the monocationic LIs is more effective in the methoxyl groups of MC when they are compared to the LIs dicationic. This result can be understood considering that the LIs $C_n(MIM)_2Br_2$ are bolaform molecules that contain two hydrophilic head groups connected by a hydrophobic hydrocarbon chain and therefore are more hydrophilic when compared with C_nMIMBr. The effects of adding (C_nMIMBr) and $C_n(MIM)_2Br_2$ in apparent viscosity and gelation of MC were studied by rheology and micro differential scanning calorimetric (Micro-DSC). The concentration of MC was kept constant at 15 g L^{-1} and the concentration of LIs was varied above and below the cmc. It was observed that the LIs affect the pattern of the sol-gel transition, the gelation temperature (salt-out effect below the cmc and effect salt-in, above the cmc), the gel strength and apparent viscosity of the MC solution. This behavior can be explained by the hydrophobic interaction between the MC and LIs, which depends on the concentration, of alkyl chain length and type of LI (conventional or bolaform). These mixtures MC/LI can act as viscosifying fluids, with potential applications in enhanced oil recovery.

Keywords: Methylcellulose. Imidazolium Ionic Liquids. Interactions. Aggregation. Micelles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Estruturas típicas de surfactantes: (A) Convencional. (B) *Gemini.* (C) *Bolaform* (Adaptado de Daltin, D. Tensoativos – Química, propriedades e aplicações. Blucher: São Paulo, 2011e Fuhrhop J.H. Chem. Rev., v. 104, p. 2901–2937, 2004). 25
Figura 2 – Representação de uma micela de surfactante aniônico segundo o modelo de Stigter (Adaptado de Maniasso, N. Ambientes micelares em química analítica. *Quím. Nova*, 24, 87-93, 2001). 26
Figura 3 - Estrutura dos LIs monocatiônicos. 29
Figura 4 - Estrutura dos LIs dicatiônicos. 29
Figura 5 - Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares da celulose (Adaptado de H. Wang et al. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 1519, 2012). 30
Figura 6 – Representação da metilcelulose. 31
Figura 7 - Etapas das associações polímero/surfactante. Adaptado de HOLMBERG et al., Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: J. Wiley, 2002. 33
Figura 8 – Número de publicações entre 2000 e 2015 registrados no banco de dados *Web of Science* com a palavra-chave líquido iônico (Pesquisa realizada no dia 07 de julho de 2016). 37
Figura 9 - Numeração dos átomos da estrutura dos LIs monocatiônicos. 51
Figura 10 - Numeração dos átomos da estrutura dos LIs dicatiônicos. 51
Figura 11 - Termograma de DSC do LI C_{12}MIMBr para o primeiro aquecimento. 60
Figura 12 - Termograma de DSC do LI C_{12}MIMBr para o segundo aquecimento e resfriamento. 61
Figura 13 - Termograma do LI C_{10}MIMBr proveniente da análise de TGA (taxa de aquecimento igual a 10 °C.min^{-1}). 62
Figura 14 - Resultado proveniente do calorímetro de titulação correspondente à variação de potência durante injeções consecutivas de solução de LI C_{16}MIMBr em água pura. 65
Figura 15 - Curvas de titulação microcalorimétrica do C_{16}MIMBr concentrado em solução de MC 3,0 g L^{-1} (●) e na água (○), a 25 ºC. A curva em linha corresponde ao ajuste sigmoidal para os dados do C_{16}MIMBr em água. 66
Figura 16 - Curvas de titulação microcalorimétricas para a titulação do C_{14}MIMBr concentrado em solução de MC de diferentes concentrações: (■) 1.0, (▲) 2.0 e (●) 3,0 g L^{-1}, e em água (○), a 25ºC. A curva em linha corresponde ao ajuste sigmoidal para os dados do C_{14}MIMBr em água. 67
Figura 17 - Curvas de titulação microcalorimétricas para a titulação de LIs concentrados: (A) C_{12}MIMBr em solução de MC 3,0 g L^{-1} (●), e em água (○); (B) C_{10}MIMBr em solução de MC 3,0 g L^{-1} (●), e em água (○), a 25ºC. A curva em linha corresponde ao ajuste sigmoidal para os dados de C_{12}MIMBr em água. Inserção: Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquil (n) dos LIs sobre a razão cac/cmc. 68
Figura 18 - Relação entalpia-entropia para a micelização de C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em água (■) e para a agregação do C_nMIMBr (n = 10, 12, 14) na MC (●) a 25 ° C. 73
Figura 19 - Curvas de titulação microcalorimétricas para a titulação da solução concentrada do C_{16}MIMBr em soluções de HPC em diferentes concentrações: (▼) 0,5, (■) 1,0, (▲) 2,0 e (●) 3,0 g L^{-1}, e em água (○), a 25 ºC. A linha sólida corresponde ao ajuste sigmoidal para dados de C_{16}MIMBr em água. A inserção mostra a

determinação da cac pelo método da primeira derivada para a titulação da solução C_{16}MIMBr em solução de HPC 3 g L^{-1}..... 76
Figura 20 - (A) Condutividade elétrica para a titulação do C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em água pura a 25 °C. (B) Condutividade elétrica para a titulação do C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em MC (3,0 g L^{-1}) a 25 ° C. A linha da curva corresponde ao ajuste utilizando o método Carpena. 79
Figura 21 - (A) Condutividade elétrica para a titulação de $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 12, 14 e 16) em água pura a 25 °C. (B) Condutividade elétrica para a titulação de $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 12, 14 e 16) em MC (3,0 g L^{-1}) a 25 ° C. A linha da curva corresponde ao ajuste utilizando o método Carpena e as linhas retas são apenas um guia para os olhos. 80
Figura 22 - Curva de log (cmc) versus número de átomos de carbono da cadeia alquílica (n) para os LIs mono e dicatiônicos (símbolos fechados), e log (cac) versus n para os sistemas MC/LIs (símbolos abertos). 84
Figura 23 - Descrição mais completa da interação polímero/surfactante. (Adaptado de Goddard et al., J. Col. Int. Sci., v. 256, p.228–235, 2002). 89
Figura 24 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs monocatiônicos em solução aquosa. 91
Figura 25 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs monocatiônicos em MC 3,0 g L^{-1}. 91
Figura 26 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs dicatiônicos em solução aquosa. 92
Figura 27 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs dicatiônicos em MC 3,0 g L^{-1}. 92
Figura 28 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/C_{12}MIMBr a diferentes concentrações de LI. 97
Figura 29 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/C_{16}MIMBr a diferentes concentrações de LI. 101
Figura 30 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$ a diferentes concentrações de LI. 103
Figura 31 – Solução de MC 15 g L^{-1}: (A) estado sol e (B) estado gel. 106
Figura 32 – Opalescência das soluções de LI $C_{16}(MIM)_2Br_2$ nas concentrações abaixo e acima da cmc. 107
Figura 33 – Opalescência da solução de LI $C_{14}(MIM)_2Br_2$ na concentração de 50 mM. 108
Figura 34 - Transmitância de luz da MC 15 g L^{-1} em diferentes concentrações de LIs C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) (λ = 500 nm e T = 25 ºC). 108
Figura 35 - Transmitância de luz da MC 15 g L^{-1} em diferentes concentrações de LIs $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10 e 12) (λ = 500 nm e T = 25 ºC). 109
Figura 36 –Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o MC/C_{10}MIMBr (MC = 15 g L^{-1} e λ = 500 nm). 110
Figura 37 - Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o sistema MC/C_{14}MIMBr (MC = 15 g L^{-1} e λ = 500 nm). 110
Figura 38 - Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o sistema MC/$C_{10}(MIM)_2Br_2$ (MC = 15 g L^{-1} e λ = 500 nm). 111
Figura 39 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para a MC pura e na presença de LIs monocatiônicos (A) e LIs dicatiônicos (B), a 25 °C. 114
Figura 40 – Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de C_{10}MIMBr como uma função da temperatura. 116

Figura 41 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de $C_{10}(MIM)_2Br_2$ como uma função da temperatura. 117
Figura 42 – Viscosidade aparente da MC 15 g L^{-1} em função da temperatura, com e sem LIs $C_{16}MIMBr$ e $C_{16}(MIM)_2Br_2$. 119
Figura 43 – Efeito da concentração dos LIs monocatiônico (C_nMIMBr) e dicatiônicos ($C_nMIM_2Br_2$) na temperatura de gelificação (T_{gel}) da MC 15 g L^{-1}. A T_{gel} foi medida no cruzamento de G 'com G" através de medidas reológicas. A linha pontilhada no gráfico destaca os valores de cmc do LIs. Inserção: Ampliação para baixas concentrações de LIs. 121
Figura 44 - Dependência da frequência com G' e G" para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença dos LIs monocatiônicos (A) e dicatiônicos (B) após a gelificação isotérmica a 70 °C durante 1 h. G'(●) e G"(○) para a MC pura e na presença dos LIs: G'(♦) e G"(◊) para $C_{10}MIMBr$ e $C_{10}(MIM)_2Br_2$; G'(▼) e G"(∇) para $C_{12}MIMBr$ e $C_{12}(MIM)_2Br_2$; G'(▲) e G"(Δ) para $C_{14}MIMBr$ e $C_{14}(MIM)_2Br_2$; G'(■) e G"(□) para $C_{16}MIMBr$ e $C_{16}(MIM)_2Br_2$. 123
Figura 45 - Capacidade térmica aparente ($C_{p,app}$) em função da temperatura para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença dos LIs monocatiônicos em diferentes concentrações para o aquecimento (A) e o resfriamento (B) a 1 °C min^{-1}. 125
Figura 46 - Capacidade térmica aparente ($C_{p,app}$) em função da temperatura para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença dos LIs dicatiônicos em diferentes concentrações para o aquecimento (A) e o resfriamento (B) a 1 °C min^{-1}. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura e nomenclatura dos LIs. 52
Tabela 2 - Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massas[a] dos LIs. 54
Tabela 3 - Dados de RMN de ^{1}H dos LIs.[a] 54
Tabela 4 - Dados de RMN de ^{13}C dos LIs.[a] 56
Tabela 5 - Dados das análises térmicas obtidas por DSC para os LIs. 59
Tabela 6 - Dados de transições vítreas (Tg) obtidas por DSC para os LIs. 59
Tabela 7 - Dados das análises termogravimétricas obtidas por TGA para todos os LIs.[a] 63
Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos obtidos por ITC para os LIs C_nMIMBr em água e na presença de MC (3,0 g L^{-1}) a 25ºC. 69
Tabela 9 - Valores de cac obtidos por ITC para os sistemas MC/C_nMIMBr (n = 14 e 16) e HPC/C_{16}MIMBr em diferentes concentrações dos polímeros a 25ºC. 74
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos obtidos por condutividade elétrica para os LIs C_nMIMBr e $[C_n(MIM)_2]Br_2$ em água e na presença de MC (3,0 g L^{-1}) a 25ºC. ... 81
Tabela 11 - Comparativo entre os valores de cac em solução aquosa para os LI 1-4 encontrados nesse trabalho com os descritos na literatura. 81
Tabela 12 - Propriedades superficiais dos LIs em solução aquosa e em MC 3,0 g L^{-1}obtidas pela técnica de tensão superficial. 93
Tabela 13 - Raio hidrodinâmico (Rh) para os modos de relaxação em função da concentração de C_{12}MIMBr em MC 1,0 g L^{-1}. 99
Tabela 14 - Raio hidrodinâmico (Rh) para os modos de relaxação em função da concentração de C_{16}MIMBr em MC 1,0 g L^{-1}. 102
Tabela 15 - Raio hidrodinâmico (Rh) para os modos de relaxação em função da concentração de $C_{12}(MIM)_2Br_2$ em MC 1,0 g L^{-1}. 104
Tabela 16 - Resultados de transmitância (%) para o estudo da temperatura de formação da fase gel para a MC na presença de diferentes LIs. 112
Tabela 17- Temperatura no máximo do pico endotérmico principal (T_{max}) nas curvas de micro-DSC. 124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ξ	Comprimento de correlação
β	Grau de ligação do contraíon ao agregado
ΔH^*	Indicador da estabilidade das micelas
ΔH_{desmic}	Entalpia de desmicelização
ΔH_{dil}	Entalpia de diluição
ΔH^o	Variação da entalpia
ΔH_{obs}	Variação de entalpia obeservada
ΔS^o	Variação da entropia
Δx	Largura da transição (na cmc).
[LI]	Concentração de líquido iônico
$\Delta G_t(CH_2)$	Energia de Gibbs da transferência de uma unidade de metileno
A	Constanteque varia de acordo com a natureza e o número de grupos hidrofílicos na estrutura do LI
A_2	Segundo coeficiente virial
A_{min}	Área ocupada por molécula de LI
B	Constante que indica o efeito de cada unidade de metileno adicionada para formar micela
Br^-	Íon brometo
C	Concentração
C^*	Concentração crítica
C_2	Concentração de saturação de surfactante sobre as cadeias do polímero
C_{20}	Concentração molar do LI na qual é observada a redução da γ da água em 20 mN/m
cac	Concentração de agregação crítica
CHC	Cahn-Hilliard-Cook
C_m	Concentração de surfactante para formar micelas livres
cmc	Concentração micelar crítica
CMC	Carboximetilcelulose
C_nMIMBr	Brometo de 1-alquil-3-metilimidazolínio
C_nMPB	Brometo N-alquil-N-metilpirrolidínio
C_nTAB	Brometo N-alquil-N-trimetilamônio
$C_{p,\ app}$	Capacidade térmica aparente
CS	Quitosana
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DAC	Cloreto de dodecilamônio
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
EHEC	Etil (hidroxietil) celulose
ESI-MS	Espectrometria de massas com *eletrospray*
G’	Módulo de armazanamento
G’’	Módulo de perda
$g_2(\tau)$	Função de autocorrelação do campo elétrico
GS	Grau de substituição
h	Horas

HEC	Hidroxietilcelulose
HEPC	Hidroxietilpropilcelulose
HPC	Hidroxipropilcelulose
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
HTAB	Brometo de n-hexadeciltrimetilamônio
Hz	Hertz
ITC	Titulação calorimétrica isotérmica
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
J	Constante de acoplamento
k_BT	Energia térmica
KC	κ-carragenina
k_o	Condutividade da solução à diluição infinita
k_{surf}	Condutividade da solução em função do surfactante
LCST	Temperatura consulta inferior
LE	Líquido esmético
LI	Líquido iônico
LI	Líquido isotrópico
LIs	Líquidos iônicos
MC	Metilcelulose
MHz	Mega Hertz
Micro-DSC	Micro Caloriametria Exploratória diferencial
mM	Milimolar
MTDSC	Calorimetria exploratória diferencial de temperatura modulada
Mw	Massa molecular ponderal média
n	Número de agregação
n	Número de átomos de carbono
N	Número de agregação micelar
N_A	Número de Avogrado
NaCMC	Carboximetilcelulose de sódio
NaHx	Hexanoato de sódio
Na-Hy	Hialuronato de sódio
NaTC	Taurocolato de sódio
NaTDC	Taurodesoxicolato de sódio
OMCA	Ácido orto-metoxicinâmico
PA	Poli acrilato de sódio
PAA	Ácido poliacrílico
pC_{20}	Eficiência da adsorção
PDSDMAC	Cloreto de poli dialildimetil amônio
PEO	Poli(óxido de etileno)
PNIPAM	Poli N-isopropilacrilamida
POP	Poli(óxido de propileno)
ppm	Partes por milhão
PPS	Poli 4-estirenosulfonato
PVP	Polivinilpirrolidona
R	Constante dos gases
R_g	Raio de giro
Rh	Raio hidrodinâmico
RMN	Ressonância magnética nuclear
S	Sólido cristalino
S_1	Coeficiente angular da reta na região antes da cac

S_2	Coeficiente angular da reta na região após da cac
SALS	Espalhamento de luz a baixos ângulos
SANS	Espalhamento de nêutrons a baixos ângulos
SAXS	Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SLS	Espalhamento de luz estático
Sm	Fase esmética
SN_2	Substituição nucleofílica de segunda ordem
T	Temperatura
$T.\Delta S^o_{agg}$	Contribuição entrópica de agregação
$T.\Delta S^o_m$	Contribuição entrópica de micelização
T_d	Temperatura de decomposição
T_f	Temperaturas de fusão
Tg	Transição de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_{gel}	Temperatura gel
T_i	Temperatura inicial de decomposição
T_{max}	Temperatura máxima
TMS	Tetrametilsilano
T_{sol}	Temperatura sol
UV	Ultravioleta
XT	Xantana
α	Grau de ionização dos agregados
γ	Tensão superficial
γ_0	Tensão superficial do solvente puro
γ_{cac}	Tensão superficial na cac
γ_{cmc}	Tensão superficial na cmc
δ	Deslocamento químico
$\Delta\bar{G}^o_{PS}$	Energia de Gibbs por mol de monômero de surfactante
ΔG^o	Energia de Gibbs
ΔG^o_a	Energia de Gibbs de agregação
ΔG^o_{ads}	Energia de Gibbs de adsorção
ΔG^o_{agg}	Energia de Gibbs de agregação
ΔG^o_m	Energia de Gibbs padrão de micelização
$\Delta H°_{fus}$	Entalpia de fusão
ΔH_{max}	Entalpia máxima
ΔH^o_{agg}	Entalpia de agregação
ΔH^o_m	Entalpia de micelização
θ	Ângulo de espalhamento
λ	Comprimento de onda da radiação
π	Pressão osmótica
Π_{cac}	Efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente
τ	Tempo de relaxação
τ_1	Primeiro modo de relaxação
τ_2	Segundo modo de relaxação
τ_3	Terceiro modo de relaxação
τ_4	Quarto modo de relaxação
τ_5	Quinto modo de relaxação
$\Gamma_{máx}$	Concentração de LI máxima em excesso na superfície

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **21**
1.1 OBJETIVOS **22**
1.1.1 Objetivo Geral **22**
1.1.2 Objetivos Específicos **22**
2. REVISÃO DA LITERATURA **24**
2.1 SURFACTANTES **24**
2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs) **27**
2.3 METILCELULOSE **29**
2.4 INTERAÇÃO POLÍMERO/SURFACTANTE **32**
3. PARTE EXPERIMENTAL **43**
3.1 MATERIAIS **43**
3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE MC E HPC **43**
3.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS **44**
3.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLÍMERO/LI **45**
3.5 ESPECTRÔMETRIA DE MASSAS COM ELETROSPRAY (ESI-MS) **46**
3.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) **46**
3.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) **46**
3.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) **47**
3.9 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA ISOTÉRMICA (ITC) **47**
3.10 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA **48**
3.11 TENSÃO SUPERFICIAL **48**
3.12 ESPALHAMENTO DE LUZ **48**
3.13 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO **49**
3.14 REOLOGIA **49**
3.15 MICRO-DSC **50**
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS **51**
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIs **51**
4.1.1 Numeração e nomenclatura dos LIs **51**
4.1.2 Síntese e caracterização dos LIs **52**
4.1.3 Espectrometria de massas com *electrospray* (ESI-MS) **53**
4.1.4 Ressonância magnética nuclear **54**
4.1.5 Análises térmicas **57**

4.1.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial *57*
4.1.5.2 Análise Termogravimétrica *62*
4.2 ESTUDO DA INTERAÇÃO POLÍMERO/LIs EM SOLUÇÃO AQUOSA **63**
4.2.1 Titulação calorimétrica isotérmica (ITC) **64**
4.2.2 Condutividade elétrica **77**
4.2.3 Tensão superficial **88**
4.2.4 Espalhamento de luz dinâmico (DLS) **97**
4.3 ESTUDO DA INTERAÇÃO POLÍMERO/LIs EM ESTADO GEL **105**
4.3.1 Espectrofotometria de UV-Visível **107**
4.3.2 Reologia **113**
4.3.3 Micro – Calorimetria exploratória diferencial **123**
5. CONCLUSÕES **129**
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **130**
APÊNDICE A- DISPERSÃO DE LUZ ESTÁTICA (EXTRAPOLAÇÃO ZIMM PLOT) **141**
APÊNDICE B - CROMATOGRAMAS DE MASSA DOS LIs NO MODO POSITIVO **142**
APÊNDICE C - ESPECTROS DE RMN DE ^{1}H E ^{13}C DOS LIs. **147**
APÊNDICE D - TERMOGRAMAS DE DSC DOS LIs. **155**
APÊNDICE E - TERMOGRAMAS DE TGA DOS LIs. **161**
APÊNDICE F - MEDIDAS ESPECTROFOTOMETRIAS. **165**
APÊNDICE G - MEDIDAS REOLÓGICAS **167**

1. INTRODUÇÃO

Misturas de polímeros neutros e surfactantes iônicos em soluções aquosas são uma nova classe de materiais, as quais, têm impacto direto sobre a tensão superficial, viscosidade e as propriedades interfaciais de vários produtos, tais como cosméticos, formulações farmacêuticas, aditivos alimentares e tintas, sendo também aplicadas para modificar a viscosidade de fluidos utilizados na recuperação avançada de petróleo (JOSHI, 2009; VILLETTI et al., 2004 e 2011; VILLETTI, 2001; WANG, 2012; WANG et al., 2004).

As propriedades físico-químicas das misturas polímero/surfactante diferem de seus componentes individuais, de modo que, nas últimas décadas o número de estudos que tem se dedicado a entender a natureza dessas interações, a organização do surfactante no polímero (monômero ou agregado), a estabilidade térmica e as propriedades reológicas da mistura tem aumentado significativamente (VILLETTI et al, 2004 e 2011b; LIU et al, 2010, 2011 e 2012; WANG, 2012; MINATTI, 1998 e 1999; NORWOOD, 1998; LI, 2007; JOSHI, 2009).

A força de interação entre o polímero e o surfactante depende de vários parâmetros intrínsecos como a natureza do polímero (neutro ou polieletrólito) e do surfactante (aniônico, catiônico ou não iônico), concentração do polímero (regime diluído ou regime semi-diluído) e do surfactante (acima ou abaixo da cmc), e parâmetros externos tais como temperatura, adição de sal (força iônica), solvente e pH (BONNAUD, 2010; JOSHI, 2009).

A metilcelulose (MC) é um dos mais importantes derivados da celulose, e vários estudos sobre o seu comportamento em solução aquosa e em sistemas polímeros/surfactantes são encontrados na literatura (DESBRIÈRES, 2000; HAQUE, 1993; HATAKEYAMA et al., 2007; HIRRIEN, 1996; LI et al., 2001 e 2002; ONODA-YAMAMURO et al., 2007). As soluções aquosas de MC gelificam mediante aquecimento, e a transição sol-gel pode sofrer alterações mediante variações de pH, presença de sais, tipo e adição de tensoativos (VILLETTI, 2011a e 2011b; TAO et al., 2013, LI et al., 2007; SU et al., 2008; JOSHI et al., 2009).

Os líquidos iônicos (LIs) têm sido amplamente utilizados em vários campos, devido as suas propriedades físicas e químicas únicas (SHIROTA et al, 2011; PLECHKOVA et al., 2008). Os LIs imidazolíneos têm na sua estrutura uma cabeça catiônica ligada a uma cadeia alquílica, conferindo uma inerente anfifilicidade, o que resulta numa estrutura similar aos surfactantes iônicos convencionais (RAY et al, 2005 e 2015). Alguns estudos comprovam a

interação polieletrólitos/líquido iônico, no entanto, as interações entre esses LIs e polímeros neutro são pouco estudadas, de modo que maiores detalhes precisam ser investigados para estes sistemas (LIU et al, 2011 e 2012; REIN et al., 2014; FUJII et al., 2011; WANG, 2012).

Até o presente momento, não há relatos na literatura sobre a interação entre os LIs mono e dicatônicos com base em anéis imidazolíneos com a MC em solução, nem como sua ação nas propriedades e no processo de gelificação da MC. Assim, o presente trabalho investiga a interação entre a MC em solução aquosa com diferentes LIs monocatiônicos C_nMIMBr (n = 10, 12, 14, 16) e dicatiônicos $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 12, 14, 16), de modo a entender melhor o efeito da concentração, do comprimento da cadeia alquílica e do número de extremidades polares dos LIs na formação dos agregados e na transição sol-gel da MC.

O comportamento de agregação foi investigado pelas técnicas de titulação calorimétrica isotérmica (ITC), condutividade elétrica, tensão superficial e espalhamento de luz dinâmico (DLS). Através dessas técnicas é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de agregação, os quais permitem compreender a natureza e a intensidade das forças intermoleculares dos sistemas MC/LIs e ajudam a entender a autorganização dos sistemas no regime de concentração diluído. A gelificação da MC foi avaliada pelas técnicas de reologia, micro-calorimetria exploratória diferencial (micro-DSC) e espectroscopia UV-Visível. Essas técnicas permitem avaliar o efeito dos LIs na viscosidade aparente, na força do gel, na temperatura de transição sol-gel e no mecanismo de gelificação da MC.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar a interação entre a MC, em solução aquosa, e LIs imidazolíneos mono e dicatiônicos com diferentes hidrofobicidades, e seu efeito na gelificação do derivado da celulose.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar, caracterizar e determinar propriedades físicas e químicas dos LIs mono e dicatiônicos baseados no centro imidazolíneo e cadeias alquílicas de 10, 12, 14 e 16 carbonos, tendo como contraíon o brometo.

- Investigar a influência do aumento do tamanho da cadeia alquílica dos LIs na formação de agregados na presença de MC em solução aquosa, no regime diluído.
- Estudar a formação de agregados com o polímero mais hidrofóbico hidroxipropilcelulose (HPC) na presença dos LIs em solução aquosa, no regime diluído.
- Analisar o efeito da adição dos LIs mono e dicatiônicos nos fenômeno de adsorção na interface líquido-ar com e sem MC.
- Estudar a influência dos LIs mono e dicatiônicos no padrão de transição sol-gel da MC, bem como as temperaturas de gelificação, a força dos géis e as viscosidades aparentes.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SURFACTANTES

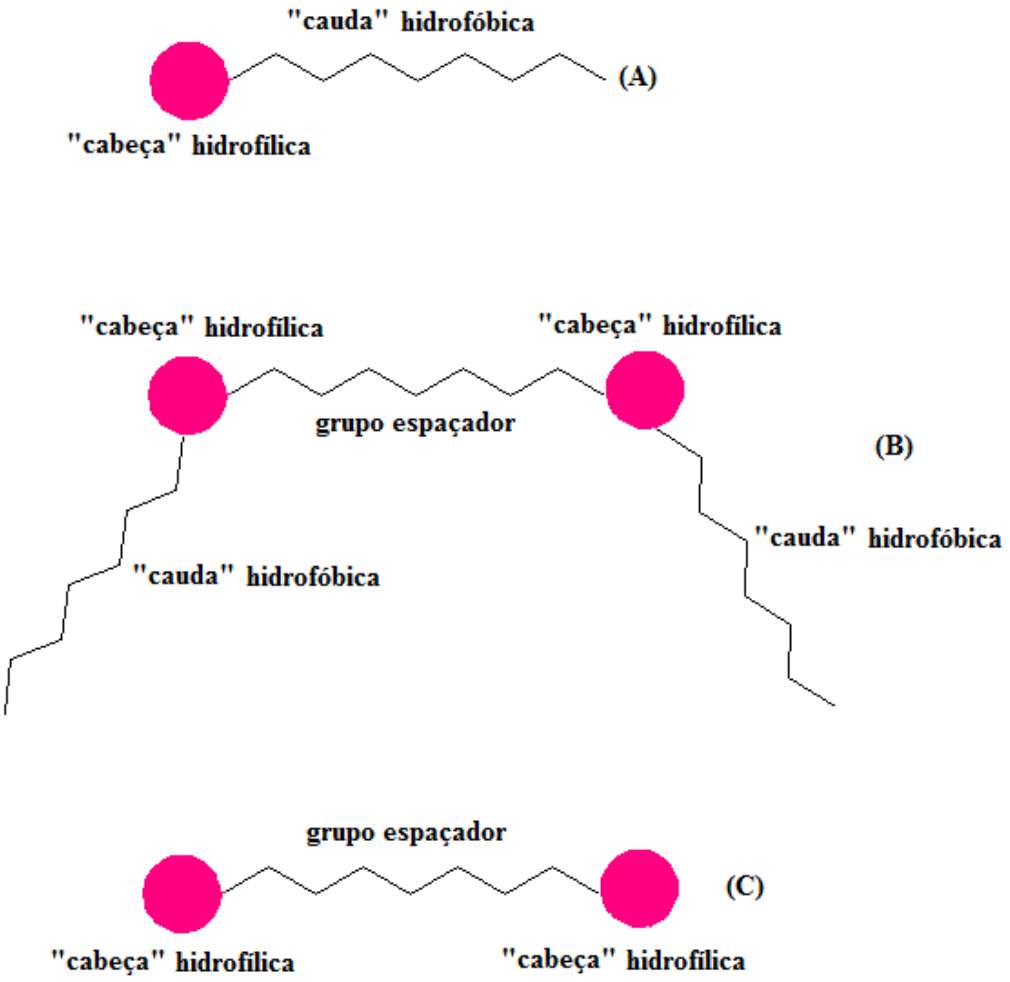
O termo surfactante tem origem no inglês *Surface Active Agent (*traduzido como agente de superfície ativa), e é popularmente conhecido como sabão e detergente (SHAW,1992; DALTIN, 2011). Em sua estrutura, as moléculas de surfactante apresentam duas partes distintas, uma parte com características apolar (hidrofóbica) ligada a outra com característica polar (hidrofílica), o que torna os surfactantes moléculas anfifílicas. Geralmente, suas estruturas são representadas por uma cabeça (a qual designa a parte polar, solúvel em água e representada por um grupo iônico ou neutro) que se liga covalentemente a uma cauda (a qual representa a parte apolar, solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras e, geralmente representada por uma cadeia alquílica) (SHAW,1992; DALTIN, 2011; MANIASSO, 2001).

A parte apolar de um surfactante geralmente tem origem em uma cadeia carbônica, a qual pode ser linear, ramificada ou cíclica, podendo também possuir em sua estrutura uma ou mais cadeias alquílicas, formadas por até vinte átomos de carbono. A parte polar deve ser formada por alguns átomos com cargas positivas ou negativas (surfactantes iônicos) ou grupamentos polares (surfactantes neutros) (DALTIN, 2011; MANIASSO, 2001). A estrutura de um surfactante convencional é formada por uma cabeça ligada a uma cauda (ver Figura 1A), já os surfactantes *geminis* são formados por duas cabeças, cada qual ligada a uma cauda, e unidas entre si por um grupo espaçador (geralmente uma cadeia alquílica linear), como mostrado na Figura 1B (DALTIN, 2011). O termo surfactante *bolaform* caracteriza uma estrutura formada por duas cabeças hidrofílicas conectadas por um grupo espaçador, que pode ser constituído por diferentes números de cadeias hidrofóbicas (uma, duas ou três cadeias alquílicas, esteroides ou porfirina), como visto na Figura 1C (FUHRSHOP, 2003).

Uma das principais características dessas estruturas é a capacidade que as mesmas possuem em formar agregados em solução. Os surfactantes organizados em micelas são mais estáveis que os monômeros de surfactantes livres na solução, mas menos estáveis que os surfactantes organizados nas superfícies (interface líquido-ar). A concentração mínima de surfactante necessária para o início da formação das micelas ou agregados em solução é definido como concentração micelar crítica (cmc). Dependendo da forma e do número de

agregação, estes podem ser denominados como micelas, cristais líquidos ou vesículas (DALTIN, 2011; MANIASSO, 2001).

Figura 1– Estruturas típicas de surfactantes: (A) Convencional. (B) *Gemini.* (C) *Bolaform* (Adaptado de Daltin, D. Tensoativos – Química, propriedades e aplicações. Blucher: São Paulo, 2011e Fuhrhop J.H. Chem. Rev., v. 104, p. 2901–2937, 2004).



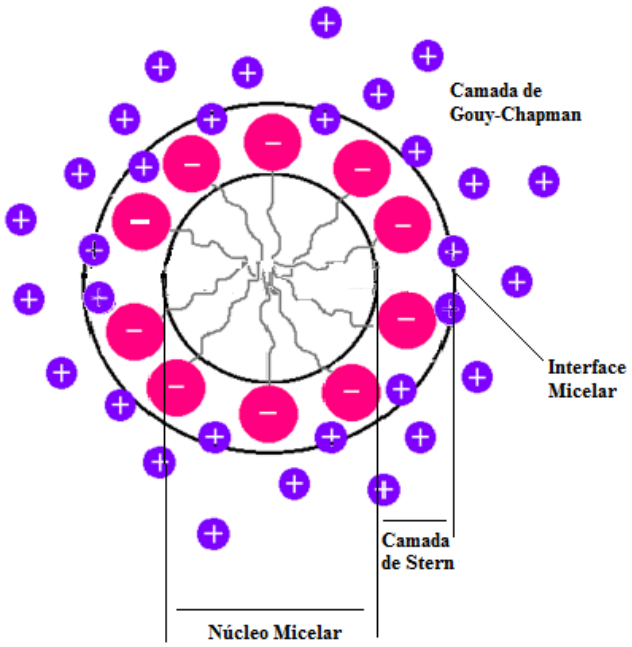
O número de monômeros de surfactante que compõem o tamanho e a geometria de uma micela pode variar e, é definido como número de agregação (*n*). Um dos conceitos mais aceitos para a organização dos monômeros foi proposto por Stieger (1974) (Figura 2). Neste modelo, os monômeros de surfactante se organizam de forma esférica, direcionando a cabeça hidrofílica para o contato com a solução aquosa, ou seja, estariam na superfície da esfera, enquanto que a cadeia linear (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um

núcleo, do qual o diâmetro varia com o tamanho da cauda apolar (STIGTER, 1974; MINATTI, 1999; MANIASSO, 2001; MARTINS, 2006; DAL-BÓ, 2007).

Como mostrado na imagem, a camada de Stern é representada pela dupla camada elétrica que circunda a superfície externa da esfera, sendo formada pelas cabeças iônicas do surfactante e seus íons não dissociados. Já a camada de Gouy-Chapman é a camada mais difusa, a qual contêm os contraíons remanescentes (STIGTER, 1974; MINATTI, 1999; MANIASSO, 2001; MARTINS, 2006; DAL-BÓ, 2007).

Durante a formação das micelas, a cmc pode ser afetada por diferentes fatores como: temperatura, pH, solvente e força iônica do meio e, também, pela estrutura química do surfactante que irá depender da cabeça catiônica, aniônica, não iônica ou zwitteriônica, da hidrofobicidade da cadeia alquílica (cauda) e do contraíon utilizado (DALTIN, 2011; MARTINS, 2006; DAL-BÓ, 2007).

Figura 2 – Representação de uma micela de surfactante aniônico segundo o modelo de Stigter (Adaptado de Maniasso, N. Ambientes micelares em química analítica. *Quím. Nova*, 24, 87-93, 2001).



Quando a cmc é atingida, geralmente ocorrem mudanças nas propriedades físicas da solução, de maneira que esses parâmetros variam em função da concentração do surfactante. Experimentalmente, diferentes técnicas podem ser utilizadas para determinar a cmc, entre as

mais usuais estão a condutividade elétrica, a tensão superficial, o espalhamento de luz, viscosidade, RMN ^{1}H e a pressão osmótica. Essa grandeza é definida por um ponto no gráfico, marcado por uma alteração da inclinação inicial das curvas, conforme a técnica aplicada para defini-la. Cabe ressaltar que a faixa de concentração correspondente à cmc depende da propriedade física a qual ela está sendo avaliada, de maneira que pode ocorrer diferença no valor da cmc dependendo da técnica experimental utilizada (DALTIN, 2011; MARTINS, 2006; DAL-BÓ, 2007).

A estabilidade, a forma e o tamanho das micelas dependem de um balanço entre os efeitos hidrofóbicos, as interações eletrostáticas dos grupos hidrofílicos e as interações entre o contraíon e o grupo polar. Assim, tensoativos neutros e zwittteriônicos possuem menores valores de cmc que tensoativos iônicos similares devido a inexistência de repulsão Coulômbiana formal entre os grupamentos presentes nas cabeças (HOLMBERG, 2002; BALAN; 2006).

O aumento do comprimento da cauda hidrofóbica gera um aumento da hidrofobicidade das moléculas de surfactante que, provocam uma redução no valor da cmc e um aumento no tamanho da micela. Esses efeitos são mais acentuados em sistemas formados por surfactantes iônicos (DALTIN, 2011; HOLMBERG, 2002). A mudança da natureza do contraíon, tanto para um de maior polarizabilidade quanto de maior valência, ocasiona uma maior interação entre o íon e a cabeça da molécula de surfactante, que ocasiona uma diminuição da cmc e um aumento do número de agregação (DALTIN, 2011; HOLMBERG, 2002).

Em suma, o processo de micelização é um processo cooperativo que depende da natureza do grupo polar, do contraíon, da insolubilidade das cadeias alquílicas em água e da carga total do surfactante. A temperatura, pressão, pH e adição de eletrólitos também são importantes fatores que contribuem nesse processo (DALTIN, 2011; HOLMBERG, 2002; BALAN,2006; MARTINS, 2006; DAL-BÓ, 2007).

2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs)

Os líquidos iônicos são comumente definidos como sais orgânicos, compostos de cátions e ânions orgânicos ou inorgânicos e que possuem ponto de fusão abaixo de 100 ℃ (MARTINS et al., 2008), no entanto, o termo líquido iônico foi criado para distingui-lo de sais fundidos, que são tipicamente sais inorgânicos com pontos de fusão elevados. O estado

líquido dos LIs é termodinamicamente favorecido pelo maior tamanho e flexibilidade conformacional dos íons (cabeça iônica e contraíon), levando a uma pequena entalpia de rede e grandes mudanças de entropia (MARTINS et al., 2008; FRIZZO et al., 2015a, 2015b, 2015c e 2016).

A pesquisa e o desenvolvimento de LIs destinados a aplicações em escala industrial avançou rapidamente nos últimos anos e se deve principalmente a dois fatores: o primeiro são as características físicas ajustáveis que os LIs possuem, tais como estabilidade química, alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, não inflamabilidade e alta condutividade elétrica (DONG et al., 2007) e, o segundo a capacidade que os LIs possuem de autorganização em solução aquosa ou em soluções poliméricas (característica decorrente de sua natureza anfifílica), formando agregados com formas e tamanhos diferentes e, dependentes da concentração dos LIs (BALTAZAR et al, 2007; FRIZZO et al., 2015a, 2015b, 2015c e 2016).

Um ponto que merece destaque é o fato de que os LIs possuem uma maior facilidade de ajuste de sua hidrofobicidade, e assim, melhor ajuste de suas propriedades superficiais em comparação com tensoativos convencionais (RAY et al.,2015). Isso permite modular a estrutura e a dinâmica de interação dos agregados micelares com as cadeias poliméricas, por exemplo. Como consequência, a maioria dos estudos encontrados na literatura mostram principalmente a formação e as características interfaciais dos agregados, tanto em solução aquosa como em solução polimérica (BALTAZAR et al, 2007; FRIZZO et al., 2015a, 2015b, 2015c e 2016; LIU et al, 2011, 2012; REIN et al., 2014; FUJII et al., 2011; VEKARIYA et al., 2014).

Os LIs baseados no anel imidazolíneo são a classe mais amplamente estudada de LIs e consistem em cátions imidazolíneos combinados com qualquer ânion orgânico ou inorgânico. A família catiônica dos LIs imidazolíneos pode ser monocatiônica, C_nMIMBr, onde n é o comprimento da cadeia alquílica, possuindo apenas um grupo de cabeça catiônico ligado a uma cadeia alquílica, conferindo uma anfifilicidade inerente, o que significa que eles tem uma estrutura semelhante à surfactantes iônicos convencionais (BAI, 2008); ou LIs dicatiônicos, como o $C_n(MIM)_2Br_2$, que são compostos de dois grupos de cabeça imidazolíneo, ligados covalentemente a um grupo espaçador e, representantes de uma nova geração de moléculas anfifílicas *bolaforms* (AO, 2009). Estas novas estruturas demonstraram potenciais aplicações na ciência dos materiais, por exemplo, como revestimentos de superfície sólida onde um grupo de cabeça está ligado à superfície de eletrodos, polímeros ou nanopartículas, enquanto o outro grupo de cabeça livre é utilizado para a solubilização em água (NILSSON et al., 2008),

ou para interagir com colóides, íons de metais de transição ou moléculas orgânicas eletrofílicas (FRANCISCO, 2014; FUHRHOP, 2004).

A estrutura dos LIs imidazolíneos mono e dicatiônicos são mostrados nas Figuras 3 e 4. Como pode ser observado, ambos os LIs apresentam propriedades anfifílicas (BALTAZAR et al., 2007; INOUE et al., 2007a e 2007b).

Figura 3 -Estrutura dos LIs monocatiônicos.

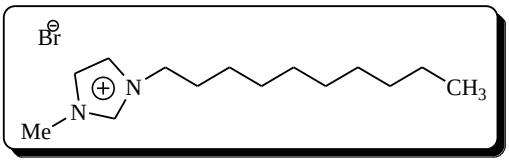
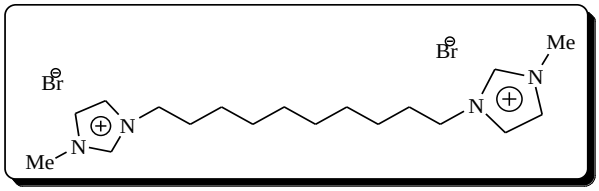


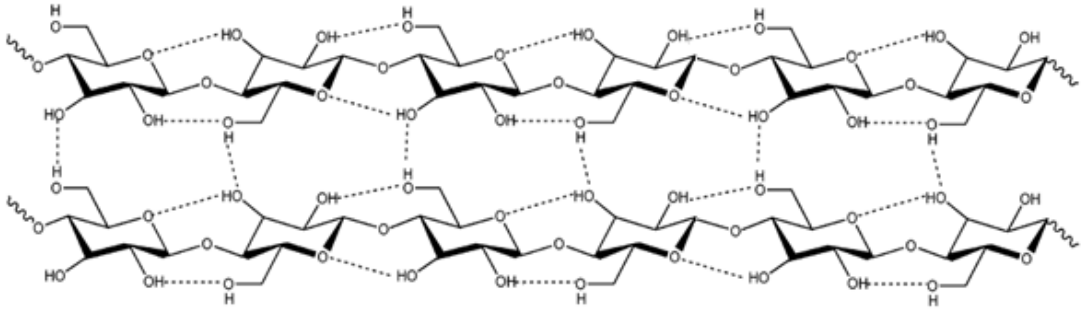
Figura 4 -Estrutura dos LIs dicatiônicos.



2.3 METILCELULOSE

A celulose é um polímero natural e é o principal constituinte de células vegetais. Caracteriza-se por ser um polímero linear, formado por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β (1,4). Cada unidade de glicose contêm três grupamentos hidroxilas livres, os quais permitem que as macromoléculas de celulose formem ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula). O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da celulose e o segundo pela formação da fibra vegetal. Em conjunto, essas interações tornam a celulose insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, mesmo possuindo grande quantidade de grupos hidroxilas (Figura 5) (WANG, 2012).

Figura 5 - Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares da celulose (Adaptado de H. Wang et al. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 1519, 2012).



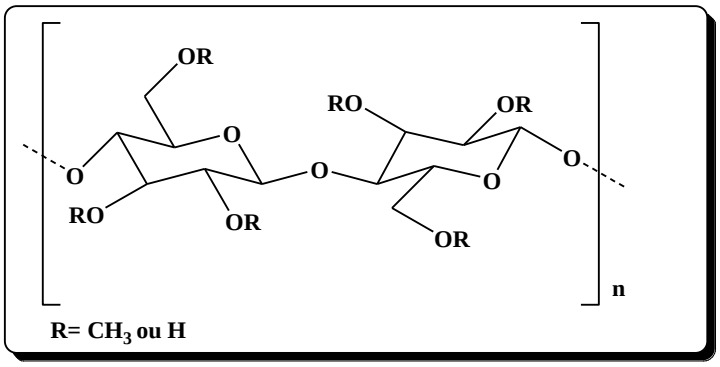
O fato da celulose ser insolúvel reduz significativamente suas aplicações. Uma maneira viável para aumentar a sua aplicabilidade é a produção de derivados celulósicos. Dentre os derivados celulósicos encontram-se os éteres de celulose, dos quais se destacam a metilcelulose (MC), a hidroxietilcelulose (HEC), hidroxipropilcelulose (HPC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), hidroxietilpropilcelulose (HEPC) e a carboximetilcelulose (CMC) (CERQUEIRA et al., 2008). Esses derivados são polímeros neutros, solúveis em água e podem interagir com diferentes substâncias, alterando assim, propriedades físicas e químicas do sistema tais como viscosidade, tensão superficial, condutividade, dentre outras.

A solubilidade ou não em água de um éter de celulose depende do seu grau de substituição (GS), onde o GS é o número médio de grupos hidroxilas substituídos por outros grupamentos (tais como metóxi, etóxi, entre outros) nas unidades anidroglicosídicas da celulose. Devido à diferença de reatividade das hidroxilas da celulose, não existe uma distribuição uniforme dos substituintes, de modo que pode-se encontrar regiões com GS diferentes (CERQUEIRA et al., 2008).

O derivado de celulose que está sendo utilizado nesse trabalho é a metilcelulose (Figura 6). A metilcelulose é um importante éter de celulose, considerado um polímero hidrofóbicamente modificado, não iônico e solúvel em água. (DESBRIÈRES, 2000; ONODA-YAMAMURO et al., 2007). Possui várias aplicações na indústria, destacando-se a alimentícia, onde é bastante utilizado como espessante; a indústria civil onde é utilizado como reforço ou aditivo para concreto; a indústria petroquímica, onde age como um agente modificador da viscosidade da água para auxílio na extração de óleos pesados e na indústria

farmacêutica onde é utilizado como matriz para liberação controlada de fármacos. (DESBRIÈRES, 2000; HAQUE, 1993; HATAKEYAMA et al., 2007; HIRRIEN, 1996; LI, 2001 e 2002; ONODA-YAMAMURO et al., 2007).

Figura 6 – Representação da metilcelulose.



Quanto submetida a aquecimento, a metilcelulose acima de 3,0 g L^{-1} forma géis termorreversíveis, em oposição a polímeros naturais como a gelatina, a agarose e a caragenina que gelificam sob resfriamento. A gelificação física é causada pela interação hidrofóbica entre os grupamentos metóxi de diferentes cadeias, as quais são favorecidas pelo aquecimento formando associações de blocos hidrofóbicos com formação de ligações cruzadas (reticulação física). Isso leva ao aumento progressivo da viscosidade, formando uma rede tridimensional (DESBRIÈRES, 2000; ONODA-YAMAMURO et al., 2007; VILLETTI et al, 2011a e 2011b).

A formação de gel da MC pura é bastante investigada e descrita na literatura. A maioria desses estudos tenta elucidar os mecanismos de gelificação, sob diferentes aspectos, seja variando o grau de substituição dos grupos metóxi, a massa molar e a concentração da MC. Geralmente, as técnicas experimentais utilizadas são a reologia e o Micro-DSC, destacando-se os trabalhos de Haque (1993), Hirrien et al. (1998), Desbrières (2000) e Li et al. (2001 e 2002).

A transição sol-gel da MC sofre alterações quando na mudança de pH ou na presença de eletrólitos e/ou surfactantes. Os trabalhos mais recentes com a MC mencionam as interações e os efeitos que esses aditivos podem causar, tanto no regime diluído como no regime semi-diluído (formação de gel) (DAR et al., 2010; VILLETTI et al. 2011a e 2011b;

SHAH et al., 2016). Uma discussão mais detalhada das interações entre polímeros e surfactantes, será apresentada a seguir.

2.4 INTERAÇÃO POLÍMERO/SURFACTANTE

É possível encontrar na literatura diferentes tipos de misturas polímero (neutros ou polieletrólitos) e surfactante (catiônico, aniônico ou neutros). A maioria dos estudos se concentra na investigação de sistemas de polímeros neutros com surfactantes iônicos ou polieletrólitos com surfactantes de carga oposta. O principal objetivo desses trabalhos é identificar as propriedades físicas e químicas e elucidar os mecanismos de interação e agregação molecular desses sistemas complexos (VILLETTI, 2011a, 2001b e 2004; LIU et al, 2012; WANG, 2012, ; MINATTI, 1999; LI, 2007; JOSHI, 2009).

De maneira geral, essa associação é mostrada como sendo um fenômeno induzido pelo polímero e pode ser interpretada através da concentração de agregação crítica (cac) e do ponto de saturação do polímero (C_2). A cac é definida como a mínima concentração de surfactante necessária a partir da qual ocorre o início da associação surfactante/polímero, tendo, na maioria das vezes, uma magnitude mais baixa do que a concentração micelar crítica (cmc) em soluções de surfactante (BAO, 2008; ZANETTE et al., 1999, HOLMBERG et al., 2002).

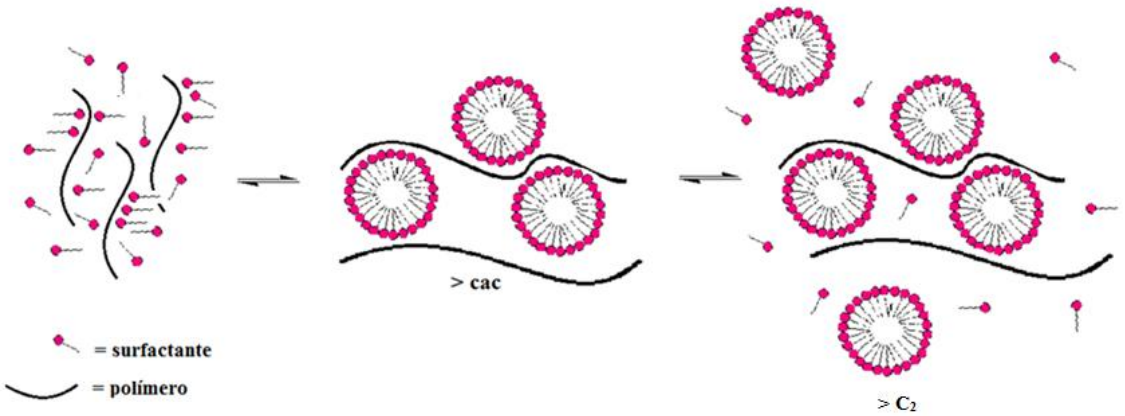
Conforme vai ocorrendo o aumento da concentração do surfactante, a superfície do polímero vai saturando até alcançar o C_2. Depois de alcançado o C_2, a atividade do surfactante volta a aumentar até um valor constante onde, as micelas começam a se formar. A Figura 7 ilustra essas etapas de associação (HOLMBERG et al., 2002).

Em geral, a estabilidade das interações para os sistemas polímero/surfactante depende do tipo de tensoativo, da massa molecular do polímero, das estruturas químicas do polímero e do surfactante, da presença ou ausência de um eletrólito e da temperatura. Vários surfactantes convencionais têm sido utilizados para investigar esses sistemas e enriquecer a formação desses agregados (HOLMBERG et al., 2002).

Os complexos formados são termodinamicamente estáveis e com propriedades físico-químicas bastante diferentes daquelas observadas em soluções micelares (NILSSON, 1995; NILSSON et al., 1995; DAL-BÓ, 2006). Os sistemas polímeros/surfactantes podem ter aplicações industriais diversas, destacando-se as emulsões de modo geral, estendendo-se nas áreas farmacológicas, de tintas, detergentes, cosméticos, pesticidas, alimentos, têxteis e em

microemulsões como veículo para dissolver componentes com diferentes níveis de solubilidade e recuperação de petróleo (ZHAO et al., 2005; DAL-BÓ, 2006).

Figura 7 - Etapas das associações polímero/surfactante. Adaptado de HOLMBERG et al., Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: J. Wiley, 2002.



As principais forças responsáveis pela associação de sistemas polímeros/surfactante são as eletrostáticas e as interações hidrofóbicas entre moléculas de surfactante, moléculas de polímero, moléculas de polímero e surfactante e interações cooperativas entre a estrutura do surfactante e do polímero. A ligação entre um surfactante iônico e um polieletrólito de carga oposta é fortemente favorecida e altamente cooperativa devido à estabilização eletrostática das micelas do surfactante (ISOGAI et al.,1999; BABAK et al., 1999). Diferentes técnicas são utilizadas para identificar as propriedades das misturas polímero/surfactante em solução aquosa, tais como condutividade elétrica, tensão superficial, concentração de agregação crítica, número de agregação, viscosidade, separação de fases, estrutura dos agregados e parâmetros termodinâmicos.

A interação polímero neutro/surfactante é considerada fraca quando comparada com a interação entre polieletrólitos e surfactantes, o que exige uma investigação mais detalhada sobre a formação dos agregados. Como consequência disso, o assunto tornou-se bastante difundido, no entanto, carente de informações sobre o mecanismo dessas interações (BAO et al., 2008; DRUMMOND, 1992; FUJII et al., 2011; OLOFSSON, 1994; WANG, 2004; TORCELLO-GÓMEZ et al., 2014 e 2015; BARBOSA et al., 2010; LOH, 2004; CHEN et al., 2015; VILLETTI et al., 2011b e 2001; NILSSON, 1995; MINATTI, 1998; de MARTINS et al., 2006; SARDAR et al., 2012; DAR et al., 2010 e SHAH et al., 2016).

Até o presente momento, poucos dados são encontrados sobre a interação MC/surfactantes convencionais. Dar et al. (2010) estudaram a interação do sistema MC com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTAB) em meio aquoso empregando experimentos de reologia e de fluorescência. As propriedades físico-químicas do sistema polímero/surfactante, tal como a concentração de agregação crítica (cac), a concentração micelar crítica (cmc), o número de agregação micelar (N) e as curvas de viscosidade foram estudadas em função da concentração do HTAB. Neste trabalho também foi investigado o efeito da adição do benzoato de sódio (NaBz), hexanoato de sódio (NaHx) e NaCl sobre o comportamento do sistema polímero/surfactante.

Os autores concluíram que a viscosidade da MC em função da taxa de cisalhamento apresenta um comportamento não-newtoniano para a MC, que passa a ser newtoniano pela adição de HTAB. Para o sistema MC/HTAB foi observada uma diminuição nos valores de viscosidade até ser atingida a cac (~0,42 mM), seguida por aumento até uma concentração próxima a 10 mM de HTAB com posterior diminuição da viscosidade novamente. Os resultados desse trabalho indicam que o aumento na viscosidade pode ser atribuído as interações hidrofóbicas entre o polímero neutro e o HTAB, juntamente com um aumento do número de agregação. No entanto, em concentrações acima de 10 mM de HTAB ocorre a formação de micelas livres em solução como resultado da saturação das cadeias do polímero, o que provoca a diminuição da viscosidade.

Além disso, foi observado um abaixamento da temperatura de gelificação da MC em concentrações abaixo da cac devido ao efeito de *salting-out*, seguido por um grande aumento da temperatura de gelificação após atingida a cac, devido ao efeito *salting-in*. O comportamento da cac, da viscosidade, da temperatura de gelificação e do número de agregação do sistema MC/HTAB na presença dos sais NaBz, NaHx e NaCl foram bastante distintos. Essas diferenças foram explicadas com base nos efeitos característicos de cada sal, combinados com os efeitos de solubilização e de ligação ao polímero.

Shah et al. (2016) estudaram as propriedades da MC na presença de surfactantes catiônicos *gemini* ($C_{16}H_{33}N^{+}(CH_3)_2–(CH_2)_s–N^{+}(CH_3)_2C_{16}H_{33}2Br^{–}$) variando o comprimento da cadeia do espaçador com 4, 5 e 6 carbonos (16-4-16, 16-5-16 e 16-6-16), pelas técnicas de tensiometria, reometria e turbidimetria. As medidas de tensão superficial permitiram concluir que o surfactante *gemini* com maior comprimento de cadeia alquílica no espaçador, satura a MC em baixas concentrações devido à sua maior hidrofobicidade em comparação com os análogos de espaçadores mais curtos.

Já as medidas de reologia sugerem que a viscosidade da MC aumenta com a concentração do surfactante *gemini* na região pré cac e diminui no intervalo pós cac. Além disso, a viscosidade é maior para o surfactante 16-4-16 e diminuem à medida que o comprimento do espaçador aumenta (16-4-16 > 16-5–16 > 16-6-16). Esses resultados foram explicados considerando que a concentração dos surfactantes é muito baixa, as interações do tipo íon-dipolo entre a MC e os surfactantes *gemini* promovem a extensão das cadeias do polímero, a qual é manifestada por um aumento na viscosidade e na temperatura de gelificação de sistema MC/surfactante *gemini*, com abaixamento da turbidez. No entanto, nas concentrações acima da cac, as forças hidrofóbicas que operam entre a MC e os surfactantes *gemini* prevalecem e são maiores para o sistema 16-6-16 do que para os sistemas 16-5-16 e 16-4-16, diminuindo a viscosidade.

Os autores também avaliaram o comportamento de absorção da *Rifampicina* na MC, a diferentes concentrações do surfactante 16-5-16. Inicialmente ocorre um aumento na absorvância da *Rifampicina*, devido à localização do fármaco próximo dos segmentos hidrofóbibos da MC, o qual sugere forte interação hidrofóbica entre ambas.

Como já discutido anteriormente, o fato da MC formar gel sob aquecimento, quando em regime semi-diluído, também tem atraído a curiosidade de pesquisadores pois, fatores como a presença de eletrólitos e surfactantes, bem como variações da concentração desses, podem alterar a transição sol-gel da MC. Alguns artigos na literatura mostram a tendência que moléculas de surfactantes têm em agregar-se ao redor dos segmentos hidrofóbicos das cadeias do polímero em solução aquosa, induzindo mudanças térmicas no comportamento de gelificação de derivados da celulose (SU et al., 2008; JOSHI, 2009).

Li et al. (2007) estudaram os efeitos do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) sobre a gelificação da MC em soluções aquosas por micro calorimetria exploratória diferencial (micro-DSC) e reologia. A concentração de MC foi mantida constante (10 g L^{-1}) enquanto variou-se as concentração de CTAB e dodecil sulfato de sódio (SDS) nas soluções. Os autores concluíram que ambos, CTAB e SDS, provocaram efeitos *salt-out* e *salt-in* na transição sol-gel da MC. Para ambos os surfactantes há um valor de concentração crítico abaixo e acima o qual os efeitos *salt-out* e *salt-in* predominam, respectivamente. Esses valores críticos são próximos da cmc do surfactante catiônico e do aniônico. Embora o CTAB tenha um valor muito menor para a cmc do que o SDS, o efeito *salt-out* é muito menor do que com SDS. CTAB atua como um forte agente *salt-in* para MC ao invés de *salt-out*.

Villetti et al. (2011b) investigaram a interação entre MC e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) em solução aquosa. A interação entre a MC foi examinada usando técnicas experimentais como: condutividade elétrica, fluorescência, espalhamento de luz, reologia e micro-DSC. Os valores obtidos de cac indicaram que o início da agregação MC/DTAB ocorre numa concentração abaixo da cmc característica do surfactante, sendo essa uma evidência de interação do surfactante catiônico com a MC. Além disso, o menor valor do ΔG^{o}_{a} para o sistema MC/DTAB em comparação com a solução aquosa de DTAB demonstrou que as interações polímero/surfactante são termodinamicamente favorecidas e, é um processo cooperativo.

As técnicas de espalhamento de luz estático (SLS), reologia e micro-DSC foram utilizadas para esclarecer o efeito de separação de fases e gelificação da MC. Os autores mostraram que acima da cac, a associação MC/DTAB desloca a temperatura de separação de fases da MC para temperaturas mais elevadas quando comparada a MC pura. DTAB mostra transição *salt-out* para *salt-in* no efeito de gelificação de MC em concentrações próximas a cac, de modo que afeta o padrão de transição sol-gel, bem como a força do gel. Esse comportamento é explicado pela interação polímero/surfactante, isso porque surfactantes com cadeias alquílicas curtas se associam menos com grupos metóxi da MC do que os surfactantes com elevada hidrofobicidade.

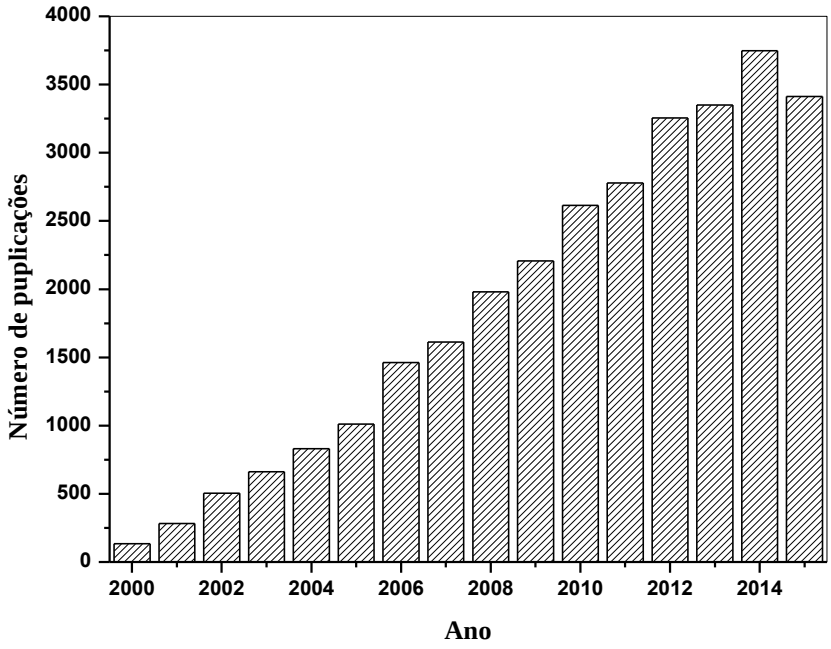
Tao et al. (2013) investigaram a transição sol-gel de soluções de MC na presença de ácido orto-metoxicinâmico (OMCA) ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e na mistura de OMCA e CTAB por medidas reológicas. Foi observado que a temperatura de gelificação das soluções de MC aumenta linearmente com a concentração de CTAB ou OMCA em solução. No entanto, a adição de CTAB na mistura MC/OMCA não altera a temperatura de transição sol-gel da mistura, independente da concentração de CTAB em solução. A possível interpretação para esse resultado é que moléculas de CTAB são induzidas pela OMCA a formar micelas livres em solução, não interagindo com a MC. Foi verificado que após a exposição da amostra a radiação UV, a temperatura de transição sol-gel das soluções de MC na presença de OMCA ou na mistura de OMCA e CTAB diminui notavelmente.

Torcello-Gomez et al. (2015) estudaram as principais interações entre os derivados de celulose; metilcelulose (MC), hidroxipropilcelulose (HPC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) com dois sais biliares, taurocolato de sódio (NaTC) e taurodesoxicolato de sódio (NaTDC) através de técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e reologia. Os sais biliares interagem com os derivados de celulose e provocam um deslocamento das

transições térmicas dos polímeros para temperaturas mais altas. Além disso, esses sais biliares reduzem as entalpias de transição de todos os éteres de celulose e a viscoelasticidade do gel formado para a MC e a HPMC. Foi possível perceber que quanto mais elevada a concentração do sal biliar, maior é seu efeito de inibição e que o sal biliar mais hidrofóbico (NaTDC) provoca um maior efeito inibitório, sugerindo sua interação mais eficiente com os polímeros.

A síntese de líquidos iônicos surfactantes com diferentes arquiteturas (convencional, *gemini*, *bolafom*) abriu novas possibilidades de investigar a interação com polímeros neutros ou polieletrólitos. Utilizando a palavra-chave líquido iônico (*ionic liquid*), no banco de dados *Web of Science*, podemos ver na Figura 8 o número crescente de publicações nessa área, evidenciando o grande interesse da comunidade científica (LIU et al, 2011 e 2012; REIN et al., 2014; FUJII et al., 2011; WANG, 2012, LIU et al, 2011).

Figura 8 – Número de publicações entre 2000 e 2015 registrados no banco de dados *Web of Science* com a palavra-chave líquido iônico (Pesquisa realizada no dia 07 de julho de 2016).



Liu et al. (2011) investigaram a interação de copolímeros tribloco não iônicos de poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(óxido de propileno) (PPO) ($PEO_nPPO_mPEO_n$) com uma série de líquidos iônicos catiônicos em soluções aquosas. Os líquidos iônicos catiônicos estudados foram o brometo de 1-alquil-3-metilimidazolíneo ($C_n$mimBr, n = 8, 10, 12, 14, 16) e o brometo N-alquil-N-metilpirrolidínio (C_nMPB, n = 12, 14, 16). Para os diferentes sistemas

de polímero/LI, a cac, a concentração de surfactante para formar as micelas livres (C_m) e a concentração de saturação de surfactante sobre as cadeias de polímeros (C_2) foram determinados por ITC e medidas de condutividade.

Os agregados de copolímero/LIs são formados tanto com $C_n$mimBr quanto com C_nMPB (exceto C_8mimBr) em soluções de copolímero através de interação hidrofóbica e íon dipolo. A intensidade da interação copolímero/LI aumenta com a hidrofobicidade dos surfactantes e não é afetada pela diferença de contraíon da cabeça catiônica.

Através da comparação dos valores de cmc e C_m na ausência e na presença do copolímero, percebeu-se que a formação de micelas livres de surfactante não foi afetada pela adição do $PEO_nPPO_mPEO_n$. Além disso, houve concorrência entre a formação de micelas livres de surfactantes e complexos copolímero/surfactante. No caso do C_8mimBr, os aglomerados de polímero/LI não foram formados, ocorrendo apenas a micelização do surfactante. Os autores se referem ao C_8mimBr como um surfactante limite, de modo que a formação de agregados polímero/LI sob a cadeia de polímeros ocorre somente quando n for maior do que 8, ressaltando a importância das interações hidrofóbicas na formação dos agregados.

Liu et al. (2012) realizaram um estudo sobre a interação da carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) com líquidos iônicos brometo de 1-alquil-3-metilimidazolíneo ($C_n$mimBr, n = 8, 10,12, 14, 16) e brometo de N-alquil-N-metilpirrolidínio (C_nMPB, n = 12, 14, 16) em solução aquosa por diferentes técnicas experimentais: ITC, condutividade, turbidez e DLS.

Os resultados mostraram que os monômeros de C_8mimBr ligam-se às redes de NaCMC e que formam micelas livres de surfactante na solução, no entanto não é detectado a formação de agregados. Para os outros surfactantes, a formação de agregados de NaCMC/LIs na solução é impulsionado por interações eletrostáticas e hidrofóbicas, e pode ser dividido em dois tipos. O primeiro tipo é induzido pelo polímero que formam complexos NaCMC/LIs na solução com os LIs $C_n$mimBr (n = 10, 12, 14) e C_nMPB (n = 12, 14). O segundo tipo é induzido pelo surfactante e formam complexos NaCMC/LIs com os LIs C_{16}mimBr e C_{16}MPB.

Os autores ainda evidenciaram que as características das interações nos sistemas NaCMC/LIs são bastante diferentes para cadeias alquílicas curtas comparadas com as cadeias maiores. Com o aumento do comprimento da cadeia alquílica $C_n$mimBr ou C_nMPB, a força de ligação dos monômeros de LI com as cadeias de NaCMC através de interações eletrostáticas aumenta, isso é evidenciado pelo aumento na entalpia máxima (ΔH_{max}) do pico observado nas

curvas de ITC e a capacidade de formar agregados diminui evidenciado pela diminuição da energia de Gibbs ($\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$ = RTln(cac/cmc)). Comparando a mudança da cabeça polar ($C_n$mimBr com C_nMPB) com o mesmo comprimento de cadeia alquílica, os autores observaram que a ligação eletrostática dos monômeros de C_nMPB com as cadeias de NaCMC são mais fortes do que a de $C_n$mimBr. Isso ocorre porque o C_nMPB tem uma densidade de empacotamento superior na interface ar/água quando comparada ao $C_n$mimBr, e também tem uma maior capacidade de formação do complexo C_nMPB/NaCMC.

Vekariya et al. (2014) relatam o comportamento de agregação do copolímero em bloco Pluronic P123 [$(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$] na presença de vários LIs com base no anel piridínio em meio aquoso. Foram utilizadas as técnicas de espalhamento de nêutrons a baixos ângulos SANS e DLS para estudar o tamanho e a forma das micelas de P123 sob a influência dos LIs alquilpiridínios. Tanto na presença como na ausência dos LIs, a fase micelar do P123 foi descrita como um modelo de interação esférico. Através do ajuste dos parâmetros dos dados de DLS, os autores observaram que as micelas se tornaram menores com a adição dos LIs devido à redução do número de agregação causada pela fração de solvente presente dentro do núcleo das micelas.

A técnica de RMN de H^1 foi utilizada para verificar o efeito do comprimento da cadeia alquílica, da troca de ânion e da concentração dos LIs na micelização do P123 em solução aquosa. Os resultados mostraram que os LIs interagem diretamente com as porções PEO do copolímero tribloco que estão na interface PPO/PEO enquanto há uma interação indireta com os grupos PPO que estão direcionadas para o núcleo. O aumento na hidratação dos grupos PEO induz uma melhora na estrutura das ligações de hidrogênio em água, bem como a hidratação dos grupos hidrofóbicos, PPO. A hidratação crescente dos grupos PPO com a adição dos LIs previne a ocorrência de micelização e também é a responsável pela redução do tamanho das micelas.

Até o momento, pode ser visto que a literatura apresenta diferentes estudos que mostram a interação da MC com diferentes surfactantes iônicos. Porém, não existe na literatura trabalhos que tratem de informações a respeito da interação da MC com LIs imidazolíneos. Por esse motivo, o objetivo principal desse trabalho foi fazer um estudo sistemático do uso dos LIs baseados no anel imidazolíneo na interação com a MC, tanto em solução aquosa como no estado gel.

Em nosso estudo, utilizamos a técnica de ITC, que é bastante sensível e eficaz para a determinação de informações de mecanismos de interação polímero/surfactante. Essa técnica possui uma alta sensibilidade, permitindo uma determinação bastante precisa dos parâmetros físico-químicos (entalpia, entropia e energia de Gibbs de agregação, e cac), utilizados para elucidar as interações polímero/surfactante.

O uso dessa técnica se tornou crescente nos últimos anos e, como já discutido anteriormente, foi utilizada nos trabalhos de Liu et al. (2011 e 2012) trazendo um grande ganho para o esclarecimento dos fenômenos envolvidos para aqueles sistemas. Trabalhos publicados por Loh e colaboradores são referências no uso de ITC para a elucidação de interações polímero/surfactante. Em trabalho recente, Loh (2015) publicou um *review* com estudos sobre a agregação de surfactante puros e das associações surfactante/polímero, ambos sob o ponto de vista da técnica de ITC. O autor confirmou a grande expansão do uso da técnica de ITC em estudos que envolvem processos de associação de surfactantes (micelização) e em processos de associações mais complexas que envolvem polímeros ou partículas coloidais. Além do mais, deixa claro que em muitos casos, o ITC deixa de ser uma ferramenta conveniente e passa a ser uma ferramenta indispensável para investigar as propriedades termodinâmicas dos processos de agregação. Neste sentido, vemos a importância e a necessidade de utilização dessa técnica para compreendermos os sistemas MC/LIs.

Bao et al. (2008) investigaram as interações entre três diferentes polissacarídeos com surfactantes iônicos em solução aquosa através da técnica de ITC. Os polímeros utilizados foram metilcelulose (MC), quitosana (CS) e κ-carragenina (KC), como representantes típicos de polímero neutro, policátion e poliânion, respectivamente. Os surfactantes selecionados foram o SDS e o CTAB, surfactantes aniônico e catiônico, respectivamente. Os autores fizeram as seguintes combinações: MC-SDS, MC- CTAB, CS-SDS, CS-CTAB, KC-SDS, e KC-CTAB.

A técnica de ITC permitiu identificar que o sistema MC-SDS exibiu altas interações hidrofóbicas, que foi evidenciado por um pico endotérmico, seguido de baixa interação íon-dipolo. O sistema KC-SDS não demonstrou qualquer interação iônica, como esperado, mas exibiu uma baixa interação hidrofóbica, no entanto, mais baixa do que para o sistema MC-SDS. Interação iônica alta foi encontrada para CS-SDS, seguida de interação hidrofóbica entre algumas porções hidrofóbicas da CS com as caudas do SDS. A titulação do CTAB com a MC resultou num padrão de interação polímero/surfactantes semelhantes às encontradas

para a titulação de CTAB com CS. KC mostrou alta interação com o CTAB por diminuir a entalpia devido a desmicelização do CTAB.

Os autores mencionam que quando três tipos de interações são possíveis simultaneamente, uma regra geral determina a ordem (ou prioridade) de um surfactante se ligar ao polímero. A ordem é: interações eletrostáticas > interações hidrofóbicas > interações íon-dipolo. Além disso, a ligação iônica de um surfactante iônico com um polieletrólito ocorre através das cabeças do surfactante que se ligam aos grupos carregados das cadeias do polímero, enquanto que a interação hidrofóbica ocorre através das caudas do surfactante que se ligam as porções hidrofóbicas das cadeias do polímero.

Brinatti (2014) utilizou a técnica de ITC para elucidar sistemas contendo os polímeros PEO (óxido de polietileno), PPO (óxido e polipropileno), PAA (ácido poliacrílico), PDADMAC (cloreto de poli dialildimetil amônio), PA (poli acrilato de sódio) e PPS (poli 4-estirenosulfonato de sódio) na presença de diferentes surfactantes zwitteriônicos (n-alquil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonado) com diferentes números de carbonos (n = 10, 12, 14 e 16), e em diferentes temperaturas. Loh (2004) estudou a interação da poli N-isopropilacrilamida (PNIPAM) com SDS, DTAB, CTAB e DAC em diferentes temperaturas e estudou o efeito da hidrofobicidade e do tamanho dos grupos polares dos surfactantes catiônicos na interação. Dai (2005) estudou as interações em soluções aquosas de PEO na presença de diferentes concentrações de SDS, ao passo que Barbosa et al (2010) investigaram a interação entre o SDS e o PEO na presença de diferentes sais. Já Wang (1998) estudou a interação entre diferentes polímeros neutros (PEO, PPO, PVP e EHEC) com diferentes surfactantes iônicos (dodecilsulfato de lítio, sódio e magnésio; haletos de alquiltrimetilamônio, Br^- e Cl^-, com cadeias alquílicas de 12,14 e 16 carbonos; e cloreto de dodecilamônio). Todos esses trabalhos demostram a capacidade que a técnica de ITC possui, bem como a sua sensibilidade na determinação de parâmetros termodinâmicos para a elucidação dos mecanismos de interação.

Assim além do ITC, utilizamos as técnicas clássicas de condutividade elétrica, tensão superficial e DLS para fazermos os estudos de agregação em solução, tanto do LI puro como do sistema MC/LI. O uso dessas técnicas permite a identificação de diferentes parâmetros como: cmc, cac, grau de ligação do contraíon com a micela (β), energia de Gibbs padrão de micelização (ΔG^o_m), energia de Gibbs por mol de monômero de surfactante transferido da micela pura para os agregados surfactante-polímero $\Delta\bar{G}^o_{PS}$), tensão superficial na cac (γ_{cac}),

concentração superficial em excesso ($\Gamma_{máx}$), área mínima por molécula de LI na interface líquido/ar (A_{min}), pressão causadora da expansão da superfície na cac (Π_{cac}), eficiência de adsorção (pC_{20}) e enegia de Gibbs de adsorção (ΔG°_{ad}). Dessa forma, embora elas elucidem propriedades diferentes e em regiões distintas das soluções, acabam por se completarem com os resultados de ITC no estudo da interação MC/LIs.

Já para o estudo da transição sol-gel da MC, utilizamos as técnicas de espectrofotometia UV-Visível para darmos início aos nossos estudos. Para a melhor compreensão e entendimento do processo de gelificação fizemos uso das técnicas de reologia e micro-DSC.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

A metilcelulose (MC) e a hidroxipropilcelulose (HPC) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). O grau de substituição (GS) do grupo metoxil especificado pelo fabricante para a MC foi 1,5-1,9. Os reagentes 1-metilimidazol, 1-bromodecano, 1-bromododecano, 1-bromotetradecano, 1-bromohexadecano, 1,10-dibromodecano e 1,12-dibromododecano foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Os reagentes 1,14-dibromotetradecano e 1,16-dibromohexadecano foram fornecidos pelo ChemBo Pharma (Kowloon, Hong Kong, CN). Os solventes acetonitrila e éter etílico foram adquiridos da Tedia (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Todos os produtos químicos eram de elevado grau de pureza e foram utilizados sem purificação adicional. A água pura foi coletada em um aparelho Millipore Simplicity (condutividade aproximada de 0,05 $\mu S\ cm^{-1}$) e usada para preparar as soluções.

3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE MC E HPC

Soluções aquosas de MC e HPC foram preparadas utilizando uma técnica padrão para dissolver derivados de celulose (HOLMBERG et al, 1992). Pesou-se a massa da amostra do polímero necessária para obter-se a concentração desejada, em seguida aqueceu-se a metade da quantidade do solvente (água) a temperatura de 70 $^{\circ}C$ e adicionou-se a massa em pó do polímero, deixando a solução sob agitação magnética por aproximadamente 2 horas nesta temperatura, para uma boa hidratação e um forte intumescimento das partículas. Resfriou-se a amostra num banho de gelo e completou-se o volume restante de solvente, mantendo-se a solução sob agitação magnética em banho de gelo, por mais 2 horas. Após esse período, deixou-se a solução sob agitação magnética por mais 24 horas.

O aquecimento inicial é necessário para solubilizar completamente o pó em água, uma vez que, uma membrana gelatinosa é formada na superfície das partículas quando é utilizada água fria, impedindo uma boa difusão do solvente ao interior do grânulo do polímero, dificultando sua dissolução.

Diferentes concentrações dos polímeros foram preparadas por diluição da solução-mãe com água pura. A massa molecular (M_w), o raio de giro (R_g) e o segundo coeficiente virial

(A_2) dos polímeros neutros foram obtidos por meio de dispersão de luz estática, utilizando o procedimento de extrapolação Zimm Plot: MC (M_w = 3,26 x 10^5 g mol^{-1}, R_g = 67,0 nm; A_2 = 8,8 x 10^{-4} mol cm^3 g^{-1}) e HPC (M_w = 3,34 x 10^5 g mol^{-1}, R_g = 71,2 nm e A_2 = 7,9 x 10^{-4} mol cm^3g^{-1}). A partir de resultados de dispersão de luz estática foi possível determinar a concentração crítica (C*) dos polímeros utilizando a relação $C^* = 1/(A_2.M_w)$, e os valores C* obtidos para a MC e HPC foram 3,49 e 3,79 g L^{-1}, respectivamente. Os gráficos de Zimm Plot podem ser visualizados no Apêndice A.

3.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

3.3.1 Líquidos iônicos monocatiônicos

Utilizou-se diferentes haletos de alquila como precursores, que foram selecionados de acordo com o produto desejado (SHIROTA et al., 2011; BENDER, 2014). O respectivo haleto de alquila (50 mmol, 9,31 mL) foi lentamente adicionado a uma solução de acetonitrila HPLC (50 mL) e 1-metilimidazol (50 mmol, 4,10 mL) em um balão de duas bocas (100 mL). O sistema foi acoplado a um condensador de refluxo, sob atmosfera de nitrogênio (N_2) e munido de agitação magnética. A mistura reacional foi agitada a temperatura aproximada de 60 ± 2 °C por 24 horas. Em seguida, a solução foi condensada por evaporação e o produto foi lavado com dietil éter (3 x de 20 mL) para remover o haleto de alquila remanescente. Os produtos foram secos sob vácuo por 48 horas a 50 °C. A síntese dos LIs foi realizada no Núcleo de Análises de Pesquisas Orgânicas (NAPO - UFSM).

3.3.2 Líquidos iônicos dicatiônicos

Assim como para os líquidos iônicos monocatiônicos, utilizou-se diferentes dihaletos de alquila como precursores, que foram selecionados de acordo com o produto desejado (SHIROTA et al., 2011; BENDER, 2014). O respectivo dihaleto de alquila (50 mmol, 9,31 mL) foi lentamentes adicionado a uma solução de acetonitrila HPLC (50 mL) e 1-metilimidazol (100 mmol, 8,20 mL) em um balão de duas bocas (100 mL) acoplado a um condensador de refluxo, munido de agitação magnética, sob atmosfera de nitrogênio (N_2). A mistura reacional foi agitada a temperatura aproximada de 60 ± 2 °C por 24 horas. Após, a

solução foi condensada por evaporação e o produto foi lavado com dietil éter (3 x de 20 mL) para remover o dihaleto de alquila remanescente. Os produtos foram secos sob vácuo por 48 horas a 50 °C. A síntese dos LIs foi realizada no Núcleo de Análises de Pesquisas Orgânicas (NAPO - UFSM).

3.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLÍMERO/LI

As soluções aquosas dos LIs mono e dicatiônicos foram preparadas pesando a quantidade de LI em um balão volumétrico usando uma balança analítica (Ohaus Adventurer Pro, Parsippany, Nova Jérsei, EUA) e completando o mesmo com água pura (água Milli-Q). As soluções concentradas para o C_nMIMBr (n = 10, 12 e 14) e $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10 e 12) são homogênea a 25 °C e os LIs com diferentes concentrações foram obtidos por diluições sucessivas a partir da solução mãe concentrada com água pura.

No entanto, a solução mãe concentrada para o C_{16}MIMBr, o $C_{14}(MIM)_2Br_2$ e o $C_{16}(MIM)_2Br_2$ possui um aspecto opalescente a 25 °C, e por este motivo, as soluções foram aquecidas em banho-maria a 60 ºC para dissolução completa. Após a completa dissolução, as diluições dos LIs foram realizadas.

Soluções de MC e HPC a várias concentrações foram preparadas por diluição da solução mãe do polímero e, quando necessário, a solução estoque de LI mono e dicatiônico foi adicionada ao sistema para se obter o conteúdo desejado, que dependeu da técnica experimental utilizada. Todas as amostras polímero/LI foram agitadas *over night* à temperatura ambiente, antes das medições.

As interações polímero/LIs foram estudadas no regime diluído ($C < C^*$) a fim de determinar os parâmetros físico-químicos característicos destes dois compostos em solução, assim, as concentrações de MC e HPC utilizadas foram iguais a 3,0 g L^{-1}. Já para a avaliação dos efeitos dos LIs na transição sol-gel da MC trabalhou-se no regime semi-diluído ($C > C^*$), uma vez que é bem conhecido que a MC forma géis em concentrações superiores a 3,0 g L^{-1} (LI et al., 2002). Assim, para esses estudos, a concentração de MC utilizada foi fixada em 15 g L^{-1}. Em ambos os estudos, trabalhou-se com diferentes concentrações de LIs, abaixo e acima da cmc.

3.5 ESPECTRÔMETRIA DE MASSAS COM *ELETROSPRAY* (ESI-MS)

Espectros de massas com *electrospray* foram obtidos 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 0 V. Soluções de LI em água foram introduzidas a um taxa de fluxo de 5 μl min^{-1}. Nitrogênio foi usado como gás nebulização e argônio como gás de colisão. Essas medidas foram realizadas no Núcleo de Análises de Pesquisas Orgânicas (NAPO), UFSM.

3.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN ^{1}H e RMN ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE III, que opera na frequência de 600 MHz para Hidrogênio e 150 MHz para Carbono. Os deslocamentos químicos (δ) demonstrados na discussão dos resultados, estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de ^{1}H e ^{13}C em DMSO. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (*J*) é expressa em Hertz (Hz). Para a preparação das amostras, utilizou-se 20 mg dos respectivos LIs para cada 500 μL de DMSO. Os espectros de ^{1}H e ^{13}C foram realizados a uma temperatura de 25 ºC. Todas essas medidas foram realizadas no Núcleo de Análises de Pesquisas Orgânicas (NAPO), UFSM.

3.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As transições de fase, incluindo a determinação da temperatura de fusão foram obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial de Temperatura Modulada (MTDSC, do Inglês, Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry) em um equipamento DSC Q2000 (TA Instruments, USA) com opção MTDSC, equipado com acessório de refrigeração RCS e como gás de purga N_2 (50 ml min^{-1}). A taxa de aquecimento utilizada foi 10 ºC min^{-1}. O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com Índio (99,99%). As massas das cápsulas e tampas da referência e das amostras pesaram cerca de 50 ± 0,02 mg. As amostras foram fechadas em cápsulas de alumínio com tampas. As massas das amostras foram pesadas em uma balança Sartorius (M500P) com uma precisão de (± 0,001 mg). Os

dados foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Intruments Inc., USA). Essas medidas foram realizadas no Núcleo de Análises de Pesquisas Orgânicas (NAPO), UFSM.

3.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos foi determinada por um equipamento TGA Q5000 (TA Intruments Inc., USA). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 ºC min^{-1} e atmosfera inerte de N_2 (50 ml min^{-1}). O equipamento foi calibrado com $CaC_2O_4H_2O$ (99.9%). A massa de amostra pesada foi de aproximadamente 10 mg. Os dados foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Intruments Inc., USA). Essas medidas foram realizadas no Núcleo de Análises de Pesquisas Orgânicas (NAPO), UFSM.

3.9 TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA ISOTÉRMICA (ITC)

Os ensaios de titulação calorimétricos isotérmicos foram realizados em um instrumento VP-ITC, da MicroCal Inc. (Northampton, MA, EUA), a 25 ºC. A célula calorimétrica foi inicialmente carregada com 1,43 mL de água pura ou uma solução polimérica (MC ou HPC). A concentração da solução de MC que foi titulada foi fixada em 3,0 g L^{-1} para comparar os resultados. Além disso, o efeito da concentração do polímero foi estudado para os sistemas MC/LIs e HPC/LIs, e as concentrações dos polímeros variaram no intervalo de 0,5 a 3,0 g L^{-1}. A titulação foi realizada com injeções de 3-10 μL cada, por uma seringa de injeção automática contendo 270 μL de uma solução de LI concentrada. Para os LIs C_{10}MIMBr, C_{12}MIMBr, C_{14}MIMBr e C_{16}MIMBr as concentrações das soluções utilizadas nas titulações foram de 400, 100, 30 e 6 mmol L^{-1}, respectivamente, que são cerca de 10 vezes o valor da cmc. O intervalo entre as injeções foram de 300 s, o que foi suficiente para que o sinal regressasse à linha de base. O calor envolvido em cada injeção no decorrer do processo de titulação foi medido diretamente pelo microcalorímetro. Todas essas medidas foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp.

3.10 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em um condutivímetro Digimed DM-3P (DMC-100M) operando com uma constante de célula de 10 cm^{-1}. O condutivímetro foi calibrado com solução de KCl 0,1 mol L^{-1}. A temperatura do sistema foi termostatizado com o auxílio de uma célula a 25 ± 0,1 °C. A concentração do polímero foi mantida constante a 3,0 g L^{-1}, ficando abaixo da C^*. A condutividade das soluções foi medida em uma larga faixa de concentrações de LI, a qual foi selecionada dependendo da hidrofobicidade do LI. Após cada adição de LI, o sistema foi deixado em repouso por 10 minutos para a estabilização da temperatura. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL), UFSM.

3.11 TENSÃO SUPERFICIAL

As medidas de tensão superficial foram realizadas através do método do anel Donoüy em um tensiômetro (Kruss – EasyDyne) acoplado a um sistema de aquecimento/resfriamento (Julabo F12, Alemanha). As análises foram realizadas sob controle de temperatura a 25 ± 0,1°C. A tensão superficial das soluções foi medida em uma larga faixa de concentrações de LI, tanto em água pura como na presença do polímero. A concentração do polímero foi mantida constante a 3,0 g L^{-1} e as concentrações dos LIs variaram conforme a hidrofobicidade de cada LI. O sistema foi deixado em repouso por 10 minutos para a estabilização da temperatura após cada nova adição de LI. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL), UFSM.

3.12 ESPALHAMENTO DE LUZ

O raio hidrodinâmico foi avaliado com soluções feitas em MC 1,0 g L^{-1} e filtradas (NYLON, 0,45 μm). As medidas foram realizadas em ângulo de espalhamento de 90°, com laser He-Ne, e comprimento de onda de 637 nm (Brookhaven Instruments Corporation BI-200SM). As funções de auto-correlação do campo elétrico foram analisadas empregando o programa GENDIST, o qual utiliza o algoritmo REPES. A temperatura das medidas foi mantida constante em 25 ± 0,1 ºC. Essas medidas foram realizadas no Núcleo de Desenvolvimento de Materiais Avançados (NUDEMA), UFSM.

3.13 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

As medidas foram realizadas no espectrofotômetro de absorção ótica (Varian Cary 50 Bio UV/Visible Spectrophotometer) utilizando-se, cubeta de quartzo de 10 mm de espessura do caminho óptico. As varreduras foram realizadas no comprimento de onda de 500 nm. Para verificação do efeito da concentração dos diferentes LIs fixou-se a temperatura em 25 ºC. Quando analisado o efeito da temperatura de gelificação da MC na presença dos diferentes LIs , varreu-se o espectro de aquecimento entre 25º C a 90 ºC e posteriormente, varreu-se um espectro de resfriamento entre 90 ºC a 16 ºC. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL), UFSM.

3.14 REOLOGIA

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro modular compacto (MCR 102, Anton Paar, Ostfildern, Alemanha) equipado com uma geometria *cone-plate* com um diâmetro do cone de 50 mm (ângulo de 1º) e 1 mm de *gap* . A temperatura foi controlada por uma placa de Peltier. As propriedades viscoelásticas dinâmicas (módulo de armazenamento G' e módulo de perda G") foram medidas no modo de cisalhamento oscilatório a uma frequência fixa de 1 Hz em uma rampa de temperatura de 10 a 80 °C e uma taxa de aquecimento de 1 ºC min^{-1}. A amplitude de deformação aplicada para todos os testes dinâmicos foi de 3 %, isso para assegurar que a deformação estava dentro do regime viscoelástico linear, para ambos os estados, sol e gel. Para evitar a evaporação durante as medidas, a borda exposta da amostra foi selada com óleo de silicone.

A gelificação da solução de MC foi estudada através da dependência da frequência em função dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G"). Neste experimento, utilizou-se uma geometria *cone-plate* com um diâmetro de cone de 50 mm (truncamento = 104 μm) e um ângulo de 1º. A frequência angular variou de 0,05 a 100 rad s^{-1}. O módulo de armazenamento dinâmico (G') e o módulo de perda (G") foram determinadas a 70 ± 0,1 ° C.

As viscosidades aparentes das amostras foram obtidas através de testes de taxa de cisalhamento, que foram divididos em duas seções: o primeiro de 0,1-100 s^{-1} a 25 ° C e o segundo a 10 s^{-1} em uma rampa de aquecimento de 10 a 55 °C com posterior resfriamento de 55 a 10 °C. Nestes experimentos foi utilizada uma geometria *cone-plate* com um diâmetro de cone de 25 mm (truncamento = 48 mm) e um ângulo de 1º. Em cada teste foi determinada 40

pontos de medições. O tratamento de todos os dados foi realizada utilizando o software Rheoplus/32 V3.21, Anton Paar 2007. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Física do Solo da UFSM.

3.15 MICRO-DSC

Os eventos térmicos da MC pura e na presença dos diferentes LIs foram caracterizados em um Micro - Calorímetro Exploratório Diferencial (VP-DSC Instrumento, da MicroCal Inc., U.S.A.). Uma quantidade de 0,542 ml de solução de amostra e uma quantidade igual de referência (água Milli-Q) foram hermeticamente seladas na célula da amostra e na célula da referência, respectivamente. As amostras foram mantidas a 10 °C durante 10 min antes do início das corridas. As curvas de micro-DSC para o aquecimento e resfriamento foram realizadas utilizando uma taxa de temperatura de 1 °C min^{-1} numa rampa de temperaturas de 10 a 80 °C para o aquecimento e de 80 a 10 °C para o resfriamento. Todas essas medidas foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIs

4.1.1 Numeração e nomenclatura dos LIs

Os líquidos iônicos utilizados neste estudo foram divididos em dois grupos, os monocatiônicos e os dicatiônicos. Os LIs monocatiônicos são constituídos por uma cabeça catiônica derivada do anel imidazolíneo conectada por uma cadeia alquílica com 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono e um ânion como contraíon. Os LIs dicatiônicos são constituídos por duas cabeças catiônicas derivadas do anel imidazolíneo conectadas por uma cadeia alquílica de 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono (grupamento espaçador) e dois ânions como contraíon do cátion. Em ambos os grupos, o brometo foi utilizado como contraíon.

A nomenclatura desses compostos segue os critérios estabelecidos pela IUPAC para sais, de modo que a cadeia principal é o imidazol para os LIs monocatiônicos e a cadeia alquílica para os LIs dicatiônicos. A numeração dada à estrutura dos LIs mono e dicatiônicos estão exemplificadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente, de modo que o metilimidazol é abreviado pela sigla MIM**.** A nomenclatura de acordo com a IUPAC, de cada LI em particular, são mostradas na Tabela 1.

Figura 9 - Numeração dos átomos da estrutura dos LIs monocatiônicos.

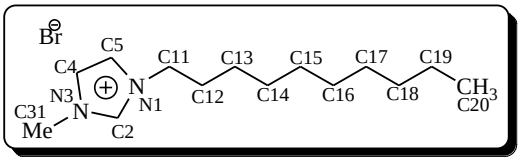


Figura 10 - Numeração dos átomos da estrutura dos LIs dicatiônicos.

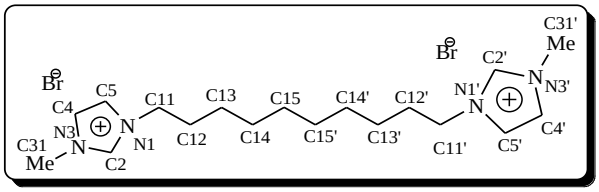
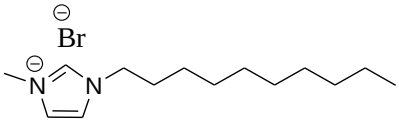
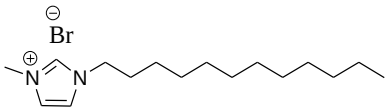
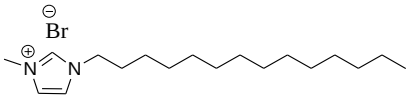
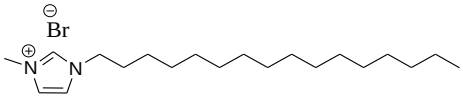
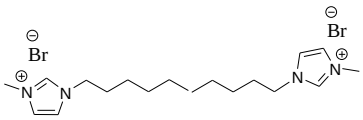
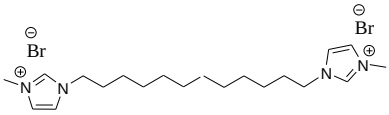
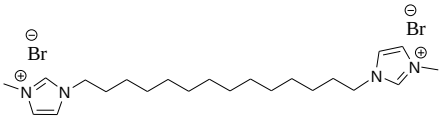
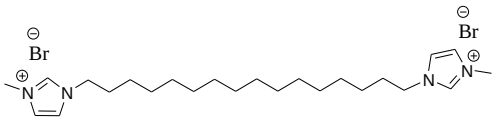


Tabela 1 - Estrutura e nomenclatura dos LIs.

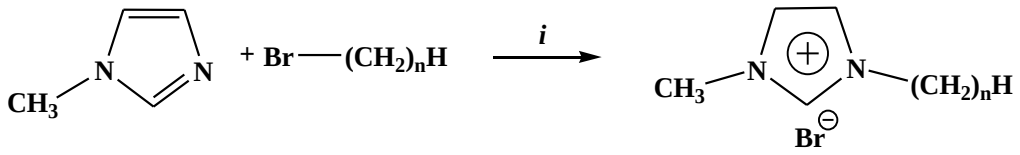
LI	Estrutura	Nomenclatura
$C_{10}MIMBr$		Brometo de 3-metil-1-decilimidazolíneo
$C_{12}MIMBr$		Brometo de 3-metil-1-dodecilimidazolíneo
$C_{14}MIMBr$		Brometo de 3-metil-1-tetradecilimidazolíneo
$C_{16}MIMBr$		Brometo de 3-metil-1-hexadecilimidazolíneo
$C_{10}(MIM)_2Br_2$		Dibrometo de 1,10-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)-decano
$C_{12}(MIM)_2Br_2$		Dibrometo de 1,12-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)-dodecano
$C_{14}(MIM)_2Br_2$		Dibrometo de 1,14-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)-tetradecano
$C_{16}(MIM)_2Br_2$		Dibrometo de 1,16-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)-hexadecano

4.1.2 Síntese e caracterização dos LIs

Os LIs estudados foram sintetizados de acordo com metodologia previamente descrita na literatura (SHIROTA et al., 2011; BALTAZAR et al., 2007). Todos os LIs foram obtidos em uma única etapa, através de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem (SN_2), onde o nitrogênio secundário do anel imidazolíneo ataca o haleto de alquila, eliminando o halogênio da cadeia, proporcionando o produto da reação de N-alquilação (ANDERSON, 2005). Para obtenção dos LIs monocatiônicos utilizou-se uma proporção 1:1 do metilimidazol em relação ao brometo de alquila (Esquema 1) e para os LIs dicatiônicos usou-se uma proporção de 2:1 do metilimidazol em relação ao dibrometo de alquila (Esquema

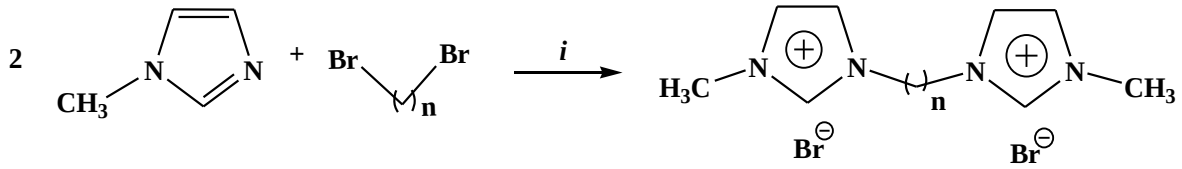
2). O sistema permaneceu sob refluxo em acetonitrila por 24 horas. Após, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto foi seco sob vácuo.

Esquema 1 - Esquema de síntese dos LIs monocatiônicos.



n = 10, 12, 14, 16
***i* = CH_3CN, 60 ºC, 24h**

Esquema 2 - Esquema de síntese dos LIs dicatiônicos.



n = 10, 12, 14, 16
***i* = CH_3CN, 60 ºC, 24h**

Os LIs foram caracterizados por espectroscopia ESI, RMN de ^{1}H e ^{13}C, e por análises térmicas usando técnicas de DSC e TGA. A discussão sobre a caracterização dos LIs para cada uma destas técnicas será vista a seguir.

4.1.3 Espectrometria de massas com *electrospray* (ESI-MS)

A espectrometria de massas desempenha um papel significativo na caracterização e determinação de estruturas de LI, sendo uma técnica de ionização suave e aplicada à análise de moléculas não voláteis a partir da fase líquida, permitindo que moléculas ligadas através de interações não covalentes sejam detectadas através desse método (FERNANDES, 2009, BENDER, 2014).

A Tabela 2 contém os dados de fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e dados de espectrometria de massas de todos os LIs estudados. Na técnica de espectrometria de massas, a análise foi feita no modo positivo, de modo que a massa monitorada foi correspondente a um cátion para os LIs monocatiônicos e um dicátion com um

ânion para os LIs dicatiônicos. Os cromatogramas de massas dos LIs podem ser vistos no Apêndice B.

Tabela 2 - Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massas[a] dos LIs.

LI	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/Mol)	Massa Monoisotópica (g/Mol)	Íon Molecular (m/z)[b]
C_{10}MIMBr	$C_{14}H_{27}BrN_2$	303,28	304,13	223,2
C_{12}MIMBr	$C_{16}H_{31}BrN_2$	331,33	332,17	251,3
C_{14}MIMBr	$C_{18}H_{35}BrN_2$	359,39	360,20	279,3
C_{16}MIMBr	$C_{20}H_{39}BrN_2$	387,44	388,23	307,3
$C_{10}(MIM)_2Br_2$	$C_{18}H_{32}Br_2N_4$	464,28	462,10	383,2
$C_{12}(MIM)_2Br_2$	$C_{20}H_{36}Br_2N_4$	492,33	490,13	411,2
$C_{14}(MIM)_2Br_2$	$C_{22}H_{40}Br_2N_4$	520,39	518,16	439,4
$C_{16}(MIM)_2Br_2$	$C_{24}H_{44}Br_2N_4$	548,44	546,19	467,4

[a] Os dados espectrométricos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). [b] Modo Positivo.

4.1.4 Ressonância magnética nuclear

Os dados de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C foram descritos para todos os LIs. Os deslocamentos químicos dos núcleos de ^{1}H e ^{13}C estão de acordo com dados presentes na literatura, sofrendo pequenas variações em função da mudança do solvente, isso porque os experimentos de RMN de ^{1}H dos LIs apresentados na literatura, geralmente, são realizados em água deuterada, no entanto, os dados de deslocamento químico apresentados nesse trabalho foram realizados em DMSO (SHIROTA, 2011). Os dados de RMN de ^{1}H e ^{13}C para os LIs são apresentados nas Tabela 3 e 4, respectivamente, e podem ser visualizados no Apêndice C.

Tabela 3 - Dados de RMN de ^{1}H dos LIs.[a]

C_{10}MIMBr		C_{12}MIMBr	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**
H20	0,86 (t, 3H)	H22	0,86 (t, 3H)
H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19	1,26 (m, 14H)	H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19, H20, H21	1,26 (m, 18H)
H12	1,79 (qui, 2H)	H12	1,80 (qui, 2H)

Tabela 3 - Dados de RMN de ^{1}H dos LIs.[a]

(continuação)

$C_{10}MIMBr$		$C_{12}MIMBr$	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**
H31	3,88 (s, 3H)	H31	3,88 (s, 3H)
H11	4,19 (t, 2H)	H11	4,19 (t, 2H)
H5	7,76 (t, 1H)	H5	7,76 (t, 1H)
H4	7,83 (t, 1H)	H4	7,82 (t, 1H)
H2	9,29 (s, 1H)	H2	9,28 (s, 1H)
$C_{14}MIMBr$		**$C_{16}MIMBr$**	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**
H24	0,85 (t, 3H)	H26	0,85 (t, 3H)
H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19, H20, H21, H22, H23	1,24 (m, 22H)	H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19, H20, H21, H22, H23, H24, H25	1,25 (m, 26H)
H12	1,78 (qui, 2H)	H12	1,79 (qui, 2H)
H31	3,87 (s, 3H)	H31	3,88 (s, 3H)
H11	4,17 (t, 2H)	H11	4,18 (t, 2H)
H5	7,75 (t, 1H)	H5	7,76 (t, 1H)
H4	7,82 (t, 1H)	H4	7,83 (t, 1H)
H2	9,26 (s, 1H)	H2	9,27 (s, 1H)
$C_{10}(MIM)_2Br_2$		**$C_{12}(MIM)_2Br_2$**	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**
H11 e H11’	4,19 (t, 4H)	H11 e H11’	4,18 (t, 4H)
H12 e H12’	1,77 (qui, 4H)	H12 e H12’	1,77 (qui, 4H)
H13 e H13’ H14 e H14’ H15 e H15’	1,25 (qui, 12H)	H13 e H13’ H14 e H14’ H15 e H15’ H16 e H16’	1,24 (qui, 16H)
H2 e H2’	9,33 (s, 2H)	H2 e H2’	9,30 (s, 2H)
H4 e H4’	7,86 (s, 2H)	H4 e H4’	7,84 (s, 2H)
H5 e H5’	7,77 (s, 2H)	H5 e H5’	7,76 (s, 2H)
H31 e H31’	3,88 (s, 6H)	H31 e H31’	3,87 (s, 6H)
$C_{14}(MIM)_2Br_2$		**$C_{16}(MIM)_2Br_2$**	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**
H11 e H11’	4,15 (t, 4H)	H11 e H11’	4,16 (t, 4H)
H12 e H12’	1,77 (qui, 4H)	H12 e H12’	1,77 (qui, 4H)

Tabela 3 - Dados de RMN de ^{1}H dos LIs.[a]

(continuação)

$C_{14}(MIM)_2Br_2$		$C_{16}(MIM)_2Br_2$	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**
H13 e H13’ H14 e H14’ H15 e H15’ H16 e H16’ H17 e H17’	1,23 (qui, 20H)	H13 e H13’ H14 e H14’ H15 e H15’ H16 e H16’ H17 e H17’ H18 e H18’	1,24 (qui, 24H)
H2 e H2’	9,13 (s, 2H)	H2 e H2’	9,16 (s, 2H)
H4 e H4’	7,76 (s, 2H)	H4 e H4’	7,78 (s, 2H)
H5 e H5’	7,70 (s, 2H)	H5 e H5’	7,72 (s, 2H)
H31 e H31’	3,86 (s, 6H)	H31 e H31’	3,86 (s, 6H)

[a]Os espectros de RMN de ^{1}H foram realizados em um Espectrômetro BRUKER AVANCE III (600,13 MHz). O deslocamento químico é dado em ppm. Espectros registrados em DMSO como solvente.

Tabela 4 - Dados de RMN de ^{13}C dos LIs.[a]

$C_{10}MIMBr$		$C_{12}MIMBr$		$C_{14}MIMBr$	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**	**Núcleo**	**δ**
C20	13,8	C22	13,8	C24	13,9
C19	21,9	C21	22,0	C23	22,0
C18 e C17	31,1 e 25,4	C20 e C19	31,2 e 25,4	C22 e C21	31,2 e 25,5
C16 e C15	29,3 e 28,3	C18 e C17	29,3 e 28,3	C20 e C19	29,4 e 28,4
C14 e C13	28,8 e 28,5	C16 e C15	28,9 e 28,6	C18 e C17	29,0 e 28,7
C12	28,7	C14 e C13	28,9 e 28,7	C16 e C15	29,0 e 28,8
C31	35,7	C12	28,8	C14 e C13	29,0 e 28,8
C11	48,7	C31	35,7	C12	28,9
C4 e C5	122,2 e 123,5	C11	48,7	C31	35,76
C2	136,5	C4 e C5	122,2 e 123,5	C11	48,7
		C2	136,5	C4 e C5	122,2 e 123,5
				C2	136,5

$C_{16}MIMBr$		$[C_{10}(MIM)_2]Br_2$		$[C_{12}(MIM)_2]Br_2$	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**	**Núcleo**	**δ**
C26	13,91	C11 e C11’	48,8	C11 e C11’	48,8
C25	22,0	C12 e C12’	29,3	C12 e C12’	29,5
C24 e C23	29,4	C13 e C13’	25,3	C13 e C13’	28,5
C22 e C21	29,0 e 25,5	C14 e C14’	28,2	C14 e C14’	28,9

Tabela 4 - Dados de RMN de ^{13}C dos LIs.[a]

(continuação)

$C_{16}MIMBr$		$[C_{10}(MIM)_2]Br_2$		$[C_{12}(MIM)_2]Br_2$	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**	**Núcleo**	**δ**
C20 e C19	29,0 e 28,4	C15 e C15’	28,6	C15 e C15’	29,0
C18 e C17	29,0 e 28,7	C2 e C2’	136,4	C16 e C16’	25,6
C16 e C15	28,9 e 28,8	C4 e C4’	122,1	C2 e C2’	136,6
C14 e C13	28,9 e 28,9	C5 e C5’	123,1	C4 e C4’	122,3
C12	28,9	C31 e C31’	35,7	C5 e C5’	123,6
C31	31,30			C31 e C31’	35,9
C11	48,7				
C4 e C5	122,2 e 123,5				
C2	136,5				

$C_{14}(MIM)_2Br_2$		$C_{16}(MIM)_2Br_2$	
Núcleo	**δ**	**Núcleo**	**δ**
C11 e C11’	48,9	C11 e C11’	48,7
C12 e C12’	29,5	C12 e C12’	29,3
C13 e C13’	25,6	C13 e C13’	28,4
C14 e C14’	29,1	C14 e C14’	29,0
C15 e C15’	28,9	C15 e C15’	28,9
C16 e C16’	28,5	C16 e C16’	28,8
C17 e C17’	29,2	C17 e C17’	29,1
C2 e C2’	136,5	C18 e C18’	25,5
C4 e C4’	122,3	C2 e C2’	136,4
C5 e C5’	123,7	C4 e C4’	122,2
C31 e C31’	35,8	C5 e C5’	123,5
		C31 e C31’	35,7

[a]Os espectros de RMN de ^{13}C foram realizados em um Espectrômetro BRUKER AVANCE III (150 MHz). O deslocamento químico é dado em ppm. Espectros registrados em DMSO como solvente.

4.1.5 Análises térmicas

4.1.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

Através da técnica de DSC pode-se obter dados quantitativos e acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, líquido cristalina) ou reações de reticulação, de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, entre outras, capazes de causar variações de entalpia. Geralmente, transições de fases como fusão, ou certas reações de

decomposição ou redução produzem efeitos endotérmicos, onde a energia que esta sendo fornecida a amostra esta sendo utilizada para romper interações intermoleculares. Ao contrário, as cristalizações e oxidações, produzem efeitos exotérmicos, onde ocorre a liberação de energia devido a formação de interações intermoleculares (BENDER, 2014; YANG, 2013).

Além disso, a técnica de DSC permite estudar transições de segunda ordem, das quais, as mais comuns são transições vítreas (Tg_s) que certos polímeros podem apresentar e são determinadas pela mudança na capacidade calorífica da amostra. De uma forma geral, pode-se dizer que os efeitos endotérmicos e exotérmicos são transições específicas apresentadas por compostos cristalinos, enquanto que transições vítreas caracterizam substâncias amorfas (BENDER, 2014).

O DSC é uma técnica bastante sensível, mesmo para eventos térmicos fracos. Através dos resultados dos termogramas é possível identificar os estados intermediários da matéria entre a fase sólida cristalina e líquida isotrópica dos LIs. Essas fases intermediárias demonstram os diferentes níveis de organização das moléculas e são conhecidas como mesofases.

No nosso estudo, a técnica de DSC foi aplica aos LIs com o intuito de determinarmos os comportamentos térmicos dos mesmos e, verificarmos as entalpias envolvidas nas transições de fases de cada LI. Os termogramas dos LIs encontram-se no Apêndice D. Através da análise dos termogramas, é possível verificar que os LIs monocatiônicos apresentam uma transição de fase sólida cristalina para esmética (Sm) e uma transição de fase esmética para um estado isotrópico (com exceção do C_{10}MIMBr) quando submetidos ao aquecimento e resfriamento. A mesosfase esmética caracteriza-se por possuir ordem posicional e orientacional e menor fluidez, estando organizada em camadas. Já no estado isotrópico não existe um ordenamento posicional e orientacional, de modo que as moléculas ficam dispostas aleatoriamente no espaço (BRADLEY et al, 2002).

As transições térmicas observadas para os LIs mono e dicatiônicos estão de acordo com os resultados obtidos por Bradley et al.(2002) e Yang (2013), utilizando as técnicas de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS) e DSC. Os resultados das transições térmicas de primeira ordem são apresentados na Tabela 5 (com exceção dos pontos de cristalização, que podem ser visualizados nos termogramas do Apêndice D) e os de segunda ordem (Tg) são mostrados na Tabela 6. Cabe ressaltar aqui que, esses estudos preliminares

dos LIs se fazem necessário pois, é preciso verificar se as transições térmicas ocorrem na mesma faixa de temperatura em que serão estudadas as transições sol-gel das misturas MC/LI.

Tabela 5 - Dados das análises térmicas obtidas por DSC para os LIs.

LI	1º aquecimento				2º aquecimento			
	T_{S-LE} (°C)[a]	$\Delta H°_{S-LE}$ (kJ/mol)[b]	T_{LE-LI} (°C)[c]	$\Delta H°_{LE-LI}$ (kJ/mol)[d]	T_{S-LE} (°C)[a]	$\Delta H°_{S-LE}$ (kJ/mol)[b]	T_{LE-LI} (°C)[c]	$\Delta H°_{LE-LI}$ (kJ/mol)[d]
C_{10}MIMBr	58,45	37,18	-	-	-	-	-	-
C_{12}MIMBr	40,01	39,36	123,74	0,56	0,87	10,99	95,65	0,60
C_{14}MIMBr	57,91	57,07	-	-	42,82	21,85	166,13	0,93
C_{16}MIMBr	65,88	66,06	-	-	41,19	29,97	206,67	1,15
$C_{10}(MIM)_2Br_2$	143,68[e]	41,88[f]	-	-	-	-	-	-
$C_{12}(MIM)_2Br_2$	39,31[e]	40,44[f]	-	-	-	-	-	-
$C_{14}(MIM)_2Br_2$	62,98[e]	55,78[f]	-	-	-	-	-	-
$C_{16}(MIM)_2Br_2$	77,30[e]	80,78[f]	-	-	-	-	-	-

[a]Temperatura de transição sólido cristalino para líquido esmético. [b]Entalpia molar de transição sólido cristalino para líquido esmético. [c]Temperatura de transição de líquido esmético para líquido isotrópico. [d]Entalpia molar de transição de líquido esmético para líquido isotrópico. [e]Temperatura de fusão. [f]Entalpia molar de fusão.

Tabela 6 - Dados de transições vítreas (Tg) obtidas por DSC para os LIs.

LI	1º aquecimento	2º aquecimento
	Tg (°C)	
C_{10}MIMBr	-	-57,5
C_{12}MIMBr	-	-35,42
C_{14}MIMBr	-	-
C_{16}MIMBr	-	-
$C_{10}(MIM)_2Br_2$	-19,40	-
$C_{12}(MIM)_2Br_2$	-18,5	-
$C_{14}(MIM)_2Br_2$	-10,7	-
$C_{16}(MIM)_2Br_2$	7,42	-

Através da análise dos dados é possível verificar que as amostras apresentaram comportamentos distintos. O LI C_{10}MIMBr apresenta ponto de cristalização quando resfriado da temperatura ambiente à -80 ºC e fusão quando aquecido -80 ºC a 230 ºC. Observa-se no segundo aquecimento uma transição vítrea. Estes eventos térmicos caracterizam que a amostra tem uma porcentagem amorfa e outra cristalina. Esses resultados estão de acordo com ZHU et al. (2009).

O LI C_{12}MIMBr apresenta ponto de fusão e cristalização para o primeiro e segundo ciclos de aquecimento e transição vítrea apenas para o segundo ciclo de aquecimento. Estes

eventos térmicos caracterizam que a amostra possui porcentagem amorfa e também cristalina. É possível verificar que durante o primeiro aquecimento (Figura 11), o LI C_{12}MIMBr apresenta duas transições de fase reversíveis. A primeira diz respeito a transição sólido cristalino para líquido esmético (S→LE) a 40,0 ºC, com uma entalpia ΔH = 39,36 kJ.mol^{-1}, e a segunda de um líquido esmético para um líquido isotrópico (LE→LI) a 123,74°C, com um valor de entalpia de transição de 0,56 kJ.mol^{-1}. As transições reversas destes dois efeitos térmicos são mostradas nas curvas de resfriamento (Figura 12).

É possível perceber que há um deslocamento das temperaturas das mesmas transições para o segundo aquecimento (Figura 12). A transição sólido cristalino para líquido esmética (S→LE) ocorre a 0,9 °C (ΔH = 11 kJ.mol^{-1}) e a transição de líquido esmético para líquido isotrópico (LE→LI) ocorre a 95,6 °C (ΔH = 0,6 kJ.mol^{-1}). Esses resultados estão de acordo com Bradley et al.(2002).

Figura 11 - Termograma de DSC do LI C_{12}MIMBr para o primeiro aquecimento.

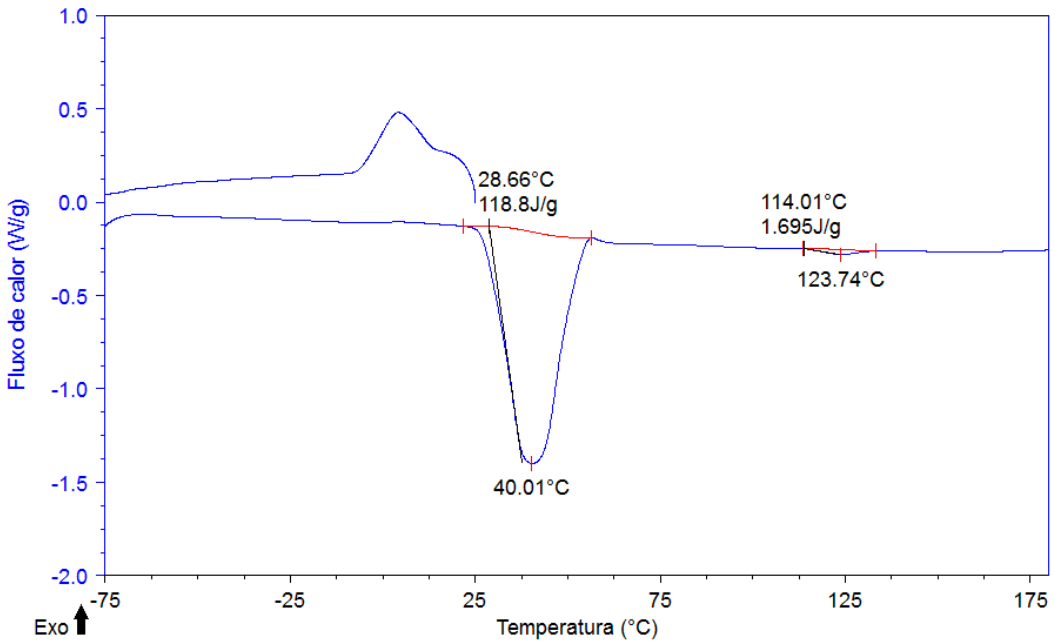
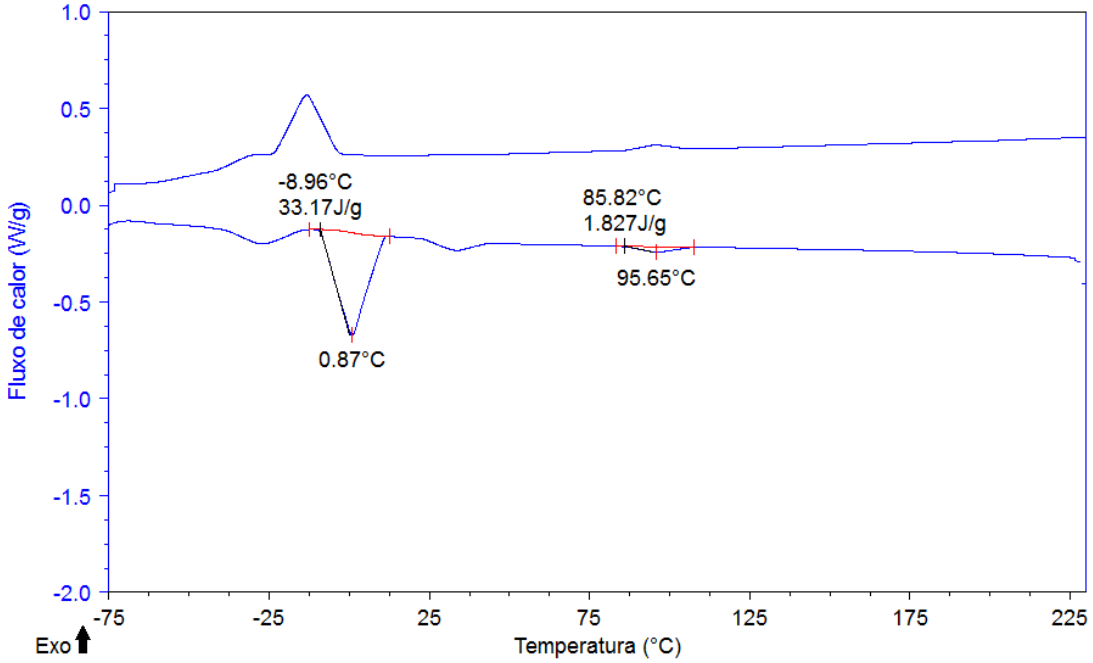


Figura 12 - Termograma de DSC do LI C_{12}MIMBr para o segundo aquecimento e resfriamento.



As mesofases encontradas para o LI C_{12}MIMBr também aparecem nos termogramas dos LIs C_nMIMBr (n = 14 e 16), no entanto, não é possível observar as transições líquido esmético para líquido isotrópico no primeiro ciclo aquecimento mas, as mesmas são encontradas no segundo ciclo e os valores estão de acordo com o proposto por Bradley et al.(2002). Pode-se notar também que esses LIs não apresentam Tg_s, sendo assim, são isentos de porcentagem amorfa em sua estrutura.

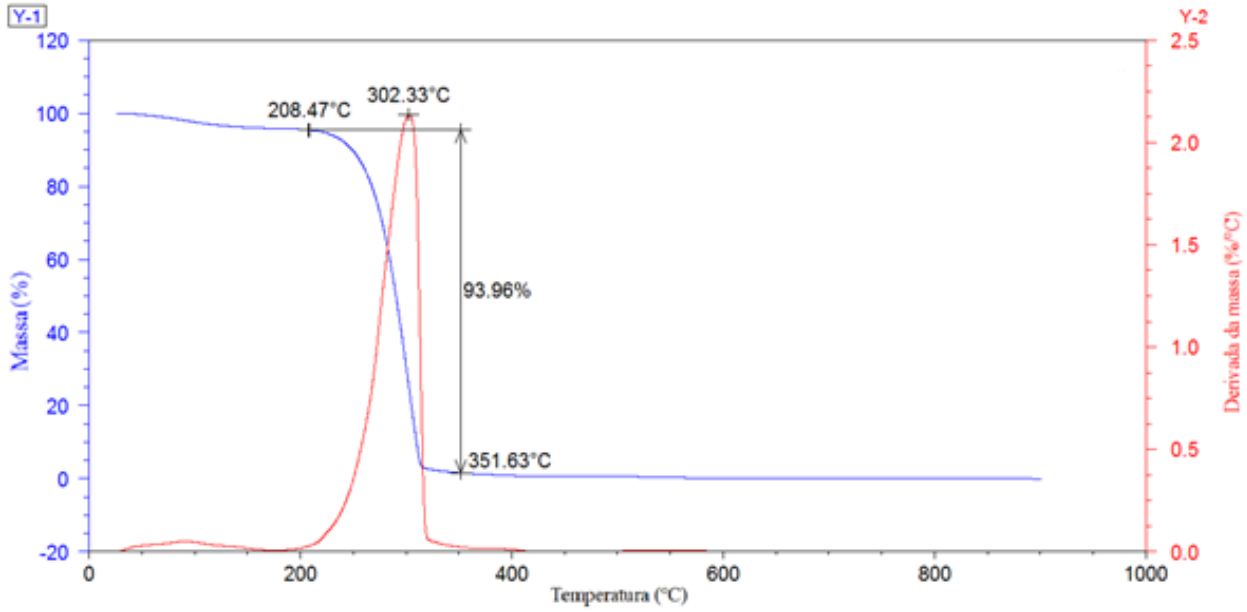
Os LIs $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 12 e 14) apresentam Tg_s e apenas um pico endotérmico característico da temperatura de fusão mas, ausência de pico de cristalização. Já o LI $C_{16}(MIM)_2Br_2$ apresenta Tg, fusão e cristalização. Os LIs $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 12, 14 e 16) apresentam um segundo pico endotérmico que pode ser atribuído a uma transição líquido-líquido do tipo esmética para isotrópica, como observado para os LIs monocatiônicos (BRADLEY et al, 2002). Além disso, pode-se notar que a Tg aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica para os LIs $[C_n(MIM)_2]Br_2$. Isto pode ser explicado considerando que o aumento do comprimento das cadeias alquílicas aumenta as interações de van der Waals de atração entre os segmentos hidrofóbicos da cadeia longa (YANG, 2013).

4.1.5.2 Análise Termogravimétrica

A temperatura de decomposição mostra importantes dados sobre a estabilidade térmica das estruturas, se tornando uma propriedade importante em estudos de aplicabilidade dos LIs. O equipamento de TGA monitora as perdas de massas que ocorrem em função do aquecimento, de modo que o pico da derivada do termograma revela a temperatura de decomposição da amostra. A Figura 13 mostra o termograma referente ao LI C_{10}MIMBr.

A decomposição térmica desse LI ocorre em uma única etapa que se inicia em 208,5 °C e termina em 351,7 °C. O ponto máximo de decomposição ocorre na temperatura de 302,5 °C. Os resultados dos termogramas dos demais LIs possuem o mesmo perfil de curva do LI C_{10}MIMBr e podem ser visualizados no Apêndice E. A Tabela 7 apresenta as temperaturas do início, término e pico máximo de decomposição de todos os LIs.

Figura 13 - Termograma do LI C_{10}MIMBr proveniente da análise de TGA (taxa de aquecimento igual a 10 °C.min^{-1}).



Observa-se através dos dados obtidos nos termogramas que os LIs mono e dicatiônicos possuem estabilidades térmicas semelhantes e, independe da comprimento da cadeia alquílica. Essas medidas comprovam a alta estabilidade térmica dos LIs e indicam que esses podem ser usados em experimentos como a transição sol-gel que ocorre abaixo de 100 ºC.

Tabela 7 - Dados das análises termogravimétricas obtidas por TGA para todos os LIs.[a]

LI	T_i^b (°C)	T_f^c (°C)	T_d^d (°C)
C_{10}MIMBr	208,47	351,63	302,33
C_{12}MIMBr	168,84	384,30	292,41
C_{14}MIMBr	171,51	348,28	288,73
C_{16}MIMBr	182,85	337,88	304,80
$C_{10}(MIM)_2Br_2$	214,10	484,40	308,50
$C_{12}(MIM)_2Br_2$	222,62	437,68	315,92
$C_{14}(MIM)_2Br_2$	191,51	338,54	297,16
$C_{16}(MIM)_2Br_2$	193,84	400,07	312,08

[a]A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C.min^{-1} até a temperatura de 900°C. [b] Temperatura inicial de decomposição. [c] Temperatura final de decomposição. [d] Temperatura de decomposição.

4.2 ESTUDO DA INTERAÇÃO POLÍMERO/LIs EM SOLUÇÃO AQUOSA

Para podermos analisar a natureza das interações polímero/LIs devemos inicialmente compreender o comportamento dos LIs puros em solução. Devido a natureza anfifílica dos LIs, são observados importantes fenômenos interfaciais e de autorganização em solução. Quando os LIs são adicionados em um solvente polar observamos o fenômeno de adsorção destes na interface líquido-ar, levando a uma diminuição da energia total do sistema, devido a diminuição da repulsão da porção hidrofóbica dos LIs com a água, provocando uma expansão da interface e consequente diminuição da tensão superficial.

A partir do momento em que a interface estiver saturada pelas moléculas dos LIs (formação de uma monocamada molecular adsorvida), a redução da energia do sistema se dá pela formação de agregados como micelas, vesículas ou bicamadas, termodinamicamente estáveis no interior da solução, com propriedades distintas dos monômeros individuais dos LIs. Essa autorganização ocorre com o aumento da concentração do LI na solução, de modo que a porção hidrofóbica permanece no interior do agregado enquanto que a cabeça polar (catiônica ou aniônica) irá interagir com o solvente polar e com o contraíon. A formação e a ruptura destes agregados de LIs podem ser ajustadas, apresentando aplicações em sistema de liberação controlada de fármacos (MONIRUZZAMAN et al., 2010) e em nanosíntese (SMIRNOVA, 2012).

A formação de agregados dos LIs em solução aquosa resulta de um delicado equilíbrio entre duas forças de interações opostas: (i) repulsão eletrostática entre os grupos polares (cabeça catiônica ou aniônica) que desfavorecem o processo de agregação e (ii) interações

hidrofóbicas atrativas das cadeias alquílicas dos LIs, as quais favorecem o fenômeno de agregação. Para sistemas onde o grau de ligação do contraíon (β) à cabeça polar do LI é alto, a agregação é favorecida devido a redução da repulsão eletrostática. Por outro lado, um aumento das interações atrativas das cadeias alquílicas do LI com o solvente leva a uma redução das interações hidrofóbicas, desfavorecendo o processo de agregação.

Portanto, podemos inferir que o comportamento de agregação dos LIs pode ser modificada pela mudança das características estruturais dos LIs como o tamanho da cadeia alquílica e do grupo espaçador (LIs dicatiônicos), a natureza do grupo catiônico (anel imidazolíneo, pirrolidíneo, etc) e a natureza do contraíon (monoatômicos como haletos (Cl^- e Br^-); poliatômicos como nitrato (NO_3^-), hexafluorfofato (PF_6^-), tetrafluorborato (BF_4^-), alquilsulfonatos (RSO_4^-), alquilcarboxilatos (RCO_2^-), etc) (ZECH et al., 2009; AO et al., 2009). Além disso, a formação de agregados depende da polaridade do solvente (parâmetro solvofóbico) e das condições do sistema como temperatura e presença de aditivos.

De maneira análoga, a interação polímero/líquido iônico depende da natureza do polímero (polieletrólito ou neutro) e dos aspectos estruturais dos LI (comprimento da cadeia alquílica, grupo polar e contraíon). A agregação de LIs na superfície de polímeros envolvem interações de natureza eletrostática e/ou de natureza hidrofóbica. A interação polímero/LI é também influenciada pela natureza do solvente, pH, força iônica do meio (adição de eletrólitos) e temperatura. As interações polímero/LI podem ser determinadas utilizando várias técnicas experimentais como condutometria elétrica, tensiometria, espectroscopia de fluorescência, micro-DSC, ITC, DLS, SLS, SAXS, SANS e RMN de ^1H. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo da interação do polímero neutro MC com LIs imidazolíneos mono e dicatiônicos utilizando-se diferentes técnicas experimentais.

4.2.1 Titulação calorimétrica isotérmica (ITC)

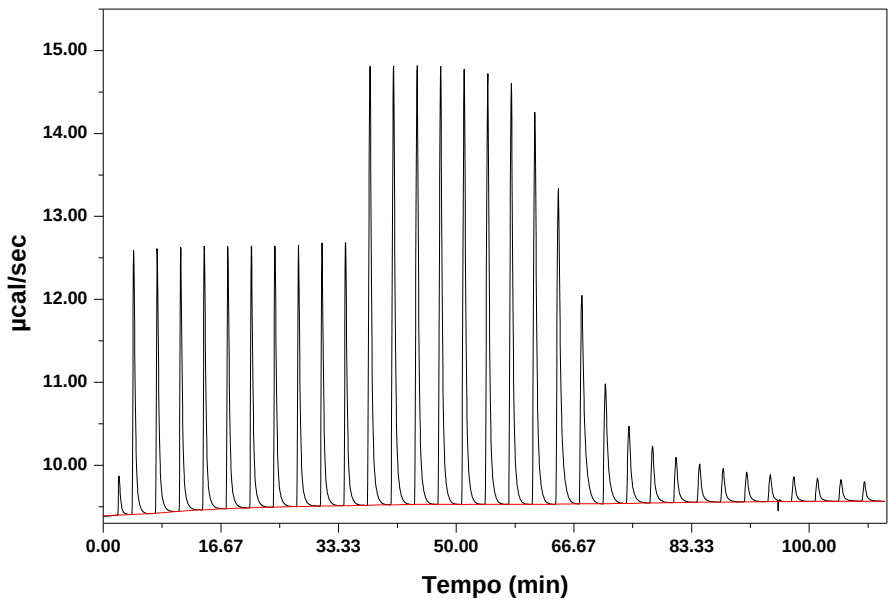
Os experimentos de ITC foram realizados num instrumento VP-ITC, da MicroCal Inc. a temperatura constante de 25 ºC. O experimento consiste basicamente em fazer automáticas adições de volumes de LI em uma célula de reação (que contém água pura ou solução polimérica) com o auxílio de uma seringa. No nosso experimento, a célula calorimétrica foi inicialmente carregada com 1,43 mL de água pura ou uma solução polimérica (MC ou HPC) e a cela de referência foi preenchida com água Milli-Q. O experimento baseia-se na aplicação de uma potência constante (aproximadamente 1 mW), a qual ativa um circuito de resposta que

ajusta a temperatura das células para zero, ou seja, mantêm nula a diferença de temperatura entre a cela de referência e a célula de reação (calorímetro de compensação de potência) (OLOFSSON, 2009; LOH, 2011).

Os valores da entalpia de reação são obtidos por integração das deflexões ocorridas a partir da linha base (curva de fluxo de calor versus tempo). Quando não há mudança na diferença de potência entre as células ocorre apenas formação da linha de base, ou seja, não há reação química ou processo físico na célula de reação. A injeção que provoca evolução de calor na célula de reação resulta em uma alteração da linha de base. Sinais negativos de potência resultam de fenômenos exotérmicos e sinais positivos resultam de fenômenos endotérmicos) (OLOFSSON, 2009; LOH, 2011). A Figura 14 mostra, a título de ilustração, a curva bruta de potência em função do tempo para o LI C_{16}MIMBr em água pura.

A técnica possui alta sensibilidade e precisão na determinação dos parâmetros termodinâmicos, permitindo a derivação da energia de Gibbs, da entalpia e da entropia em um único experimento, possibilitando identificar a extensão das associações ou dissociações das moléculas (OLOFSSON, 2009; LOH, 2011). Por isso, seu uso na investigação de processos que envolvam a interação polímero/surfactante é crescente e encontrada cada vez mais em estudos na literatura (FEITOSA et al., 2006; BAO et al., 2008; BAI et al., 2007; BRINATTI, 2014; LOH, 2011).

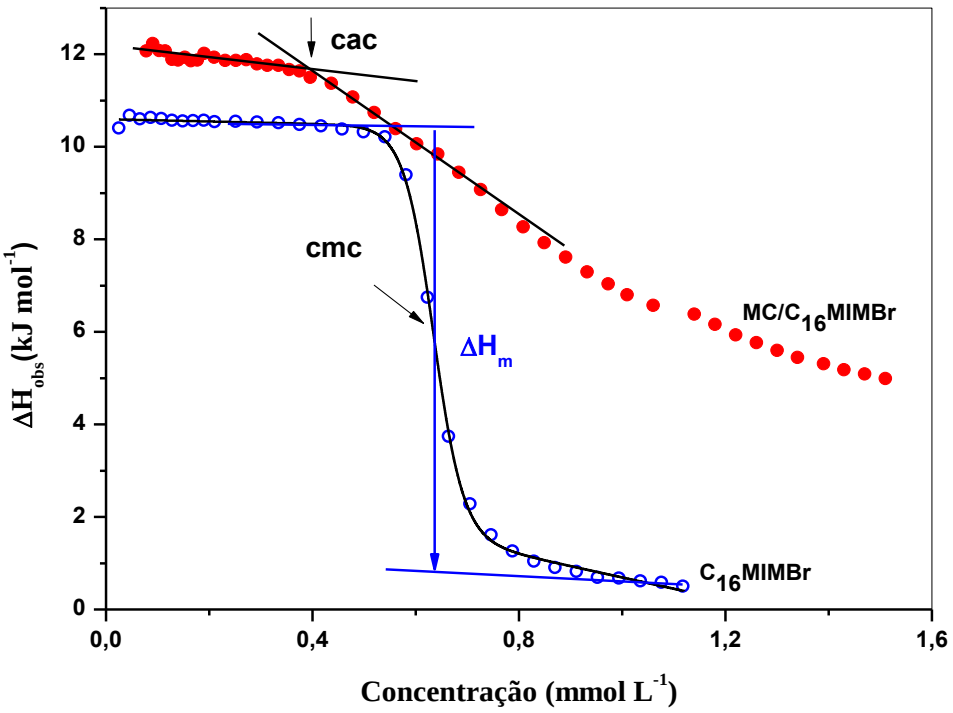
Figura 14 - Resultado proveniente do calorímetro de titulação correspondente à variação de potência durante injeções consecutivas de solução de LI C_{16}MIMBr em água pura.



Adições sucessivas de 3,0 a 10,0 μL de soluções concentradas dos LI foram feitas na célula de reação contendo soluções de polímero de diferentes concentrações, ou água. O tempo das injeções variou entre 3 e 5 minutos, dependendo do tempo necessário para atingir-se o equilíbrio (verificado pela volta do sinal à linha de base). A primeira injeção, de 1,0 μL, de todos os experimentos foi descartada, uma vez que a solução da seringa ficou em contato com a célula de reação, podendo diluí-la.

Assim, nosso estudo utilizando ITC iniciou-se com a investigação da influência do comprimento da cadeia alquílica na agregação do líquido iônico imidazolíneo monocatiôno em água pura. Soluções de C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) foram utilizados nas experiências de titulação, as quais foram de 10 a 15 vezes maiores do que seus valores de cmc em água (obtidos pela técnica de condutividade elétrica), a 25 ºC. A curva de titulação calorimétrica (círculo aberto) da solução de C_{16}MIMBr puro em água é mostrada na Figura 15.

Figura 15 - Curvas de titulação microcalorimétrica do C_{16}MIMBr concentrado em solução de MC 3,0 g L^{-1} (●) e na água (○), a 25 ºC. A curva em linha corresponde ao ajuste sigmoidal para os dados do C_{16}MIMBr em água.

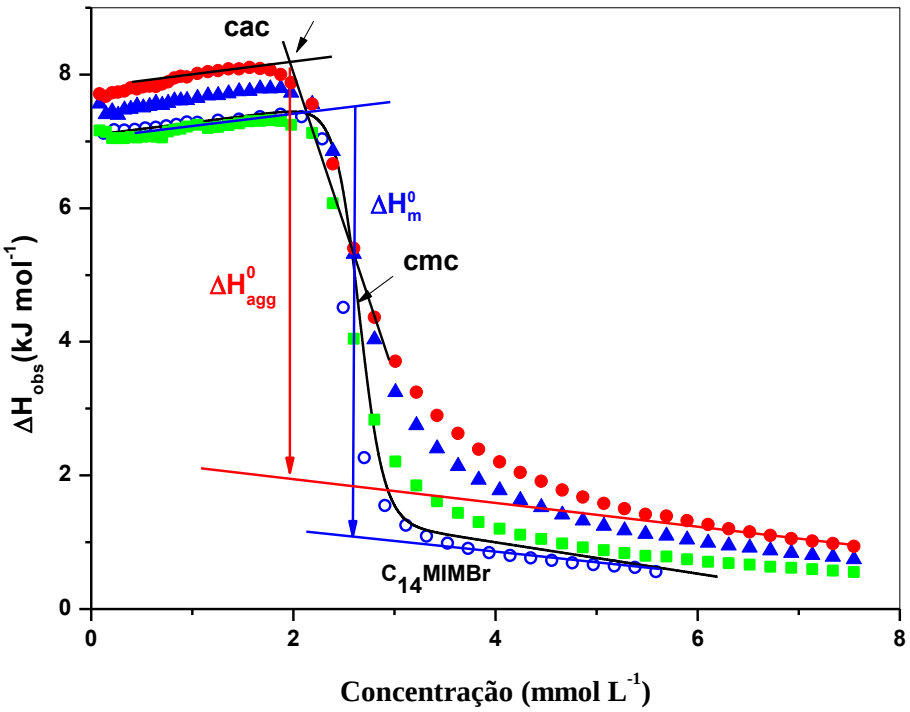


A curva de diluição para C_{16}MIMBr tem uma forma sigmoidal e pode ser subdividida em duas regiões distintas (pré-micelar e pós-micelar) com uma zona intermédia onde a

mudança de entalpia diminui rapidamente, na qual a cmc está localizado. As curvas de titulação para C_{14}MIMBr e C_{12}MIMBr em água pura tem perfil semelhante ao observado para o líquido iônico C_{16}MIMBr (ver Figura 16 e 17A).

No entanto, a curva de diluição para C_{10}MIMBr exibe uma forma sigmoidal distorcida (ver Figura 17B). O ΔH_{obs} para C_{10}MIMBr aumenta com a concentração do LI e após o ponto máximo diminui gradualmente. Este comportamento pode ser atribuído à menor hidrofobicidade da cadeia decil no C_{10}MIMBr (em relação a série monocatiônica estudada), conduzindo a um menor número de agregação para as micelas do surfactante e uma baixa cooperatividade para a formação das micelas (LIU et al.,2011; BAI et al., 2005).

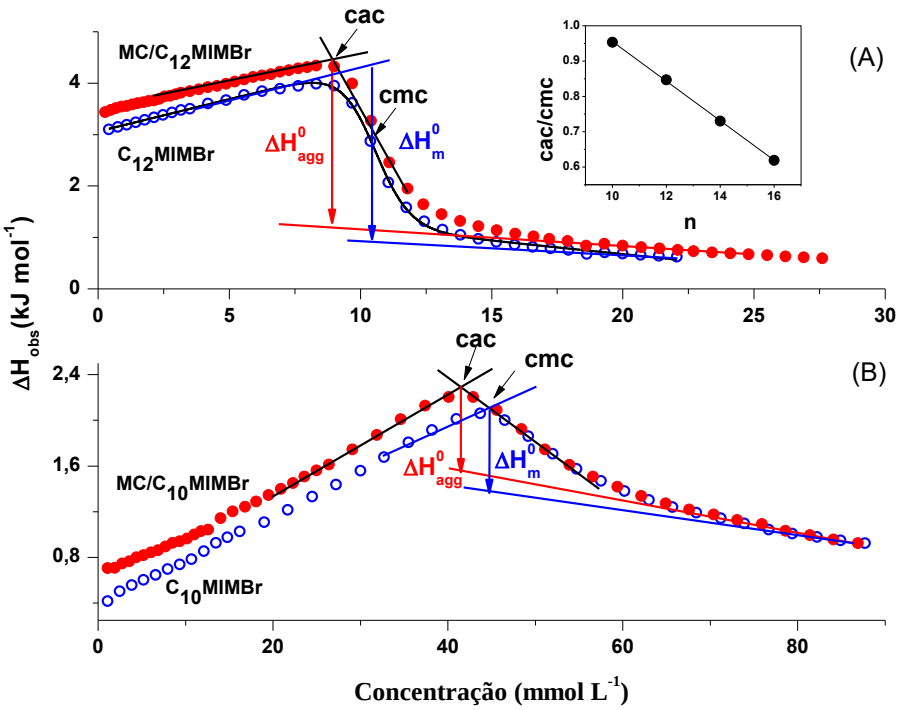
Figura 16 - Curvas de titulação microcalorimétricas para a titulação do C_{14}MIMBr concentrado em solução de MC de diferentes concentrações: (■) 1.0, (▲) 2.0 e (●) 3,0 g L^{-1}, e em água (○), a 25ºC. A curva em linha corresponde ao ajuste sigmoidal para os dados do C_{14}MIMBr em água.



Como pode ser visto na Figura 15, a variação de entalpia observada (ΔH_{obs}) na região pré-micelar, a baixas concentrações de C_{16}MIMBr, pode ser atribuída à entalpia de desmicelização (ΔH_{desmic}) e a entalpia de diluição (ΔH_{dil}) das micelas do surfactante em água

($\Delta H_{obs}=\Delta H_{desmic}+\Delta H_{dil}$) (OLOFSSON, 2009; FEITOSA et al., 2006). Deve-se observar aqui que, na diluição inicial do C_{16}MIMBr em água, o primeiro platô, observado a baixas concentrações do LI, exibe um valor mais elevado de variação de entalpia (10,5 kJ mol^{-1}) quando comparado com os outros LIs (ver Figura 16 e 17), e este valor é muito próximo para a variação de entalpia encontrado por Bao et al. (2008) para a titulação do C_{16}TAB (brometo de cetiltrimetilamônio) em água pura (9,6 kJ mol^{-1}).

Figura 17 - Curvas de titulação microcalorimétricas para a titulação de LIs concentrados: (A) C_{12}MIMBr em solução de MC 3,0 g L^{-1} (●), e em água (○); (B) C_{10}MIMBr em solução de MC 3,0 g L^{-1} (●), e em água (○), a 25ºC. A curva em linha corresponde ao ajuste sigmoidal para os dados de C_{12}MIMBr em água. Inserção: Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquil (n) dos LIs sobre a razão cac/cmc.



O segundo platô, observado a uma concentração elevada de LI, corresponde à região pós-micelar, onde uma adição de solução concentrada de C_{16}MIMBr não causa mais desmicelização em água. Nesta região, a concentração de C_{16}MIMBr é maior do que a sua cmc e a variação de entalpia observada é devida apenas à diluição das micelas de LI, e o seu valor pode ser usado como uma medida da ΔH_{dil}.

Os valores de cmc para C_nMIMBr (n = 12, 14 e 16) em água pura foram determinados a partir do ponto de inflexão das curvas usando uma equação sigmoidal (ver Figuras 15, 16 e

17A), como sugerido por Kresheck (1998). No entanto, para o C_{10}MIMBr a curva de diluição não mostrou uma alteração abrupta da entalpia na região de transição e, consequentemente, a forma da curva não apresenta um comportamento sigmoidal. Assim, o valor da cmc do C_{10}MIMBr foi determinado a partir do ponto de intersecção das duas linhas retas identificadas na curva (ver Figura 17B) que corresponde ao início de formação das micelas (BAI, 2008; BAO et al.,2008).

Como pode ser visto na Tabela 8, os valores de cmc diminuem com o aumento no comprimento da cadeia alquílica do líquido iônico imidazolíneo monocatiônico, os quais seguem a tendência dos agentes tensoativos convencionais. Os valores de cmc para todos os LIs obtidos pela técnica de ITC concordam com os valores obtidos a partir de condutividade (ver resultado abaixo) e são consistentes com os valores relatados na literatura (LIU et al., 2011; VANYUR. 2007; INOUE et al., 2007b).

Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos obtidos por ITC para os LIs C_nMIMBr em água e na presença de MC (3,0 g L^{-1}) a 25ºC.

LI	**cmc (mM)**	**ΔG°_{m} (kJ/mol)**	**ΔH°_{m} (kJ/mol)**	**$T.\Delta S^{\circ}_{m}$ (kJ/mol)**
C_{10}MIMBr	43.87	-12.86	-0.95	11.91
C_{12}MIMBr	10.48	-19.54	-3.41	16.13
C_{14}MIMBr	2.65	-25.88	-6.38	19.50
C_{16}MIMBr	0.63	-32.51	-9.64	22.87
LI	**cac (mM)**	**$\Delta \bar{G}^{o}_{PS}$ (kJ/mol)**	**ΔH°_{agg} (kJ/mol)**	**$T.\Delta S^{\circ}_{agg}$ (kJ/mol)**
MC/C_{10}MIMBr	41.82	-0.12	-0.73	8.87
MC/C_{12}MIMBr	8.88	-0.41	-3.25	10.21
MC/C_{14}MIMBr	1.94	-0.77	-6.24	11.87
MC/C_{16}MIMBr	0.39	-1.18	-	-

*Valores de β foram obtidos pela técnica de condutividade elétrica.

A entalpia de micelização (ΔH°_{m}), cuja magnitude é igual a ΔH_{demic}, mas com sinal oposto, foi calculada a partir da diferença de entalpias entre as duas linhas retas extrapoladas para a cmc (ver Figura 15 a 17) (KIRALY, 2001). Os valores de ΔH°_{m} apresentados na Tabela 8, indicam que na temperatura ambiente (25 ºC), a micelização em água para todos os LIs imidazolíneos monocatiônicos é exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{m} < 0$) e dependem do comprimento da cadeia alquílica do LI. O ΔH°_{m} para esta série homóloga de LIs aumenta em módulo na ordem

C_{16}MIMBr > C_{14}MIMBr > C_{12}MIMBr > C_{10}MIMBr, indicando que a formação das micelas dos LIs com comprimento de cadeia mais longa possuem uma interação intermolecular maior, levando a micelas com maior número de agregação (DONG et al., 2008).

É interessante notar que o ΔH^{o}_{m} encontrado por Feitosa et al. (2006) para C_{16}TAB em água a 25ºC, também foi exotérmico (-13,6 kJ mol^{-1}), enquanto que, para o C_{16}TAS (sulfato de cetiltrimetilamônio) foi endotérmico (3,8 kJ mol^{-1}), utilizando a técnica de ITC. É importante ter em mente que a entalpia de micelização depende de vários fatores, tais como hidrofobicidade do tensoativo, a natureza do contraíon, a interação iônica entre a cabeça do LI e o contraíon, as forças de hidratação e assim por diante.

A análise termodinâmica do processo de formação de micelas pode ser tratada de acordo com o modelo de ação de massas e o modelo de separação de fase onde a mudança da energia de Gibbs padrão de micelização (ΔG^{o}_{m}) para os LIs monocatiônicos pode ser calculada a partir dos valores de cmc, de acordo com a Equação 1 (TAM, 2006; ZANA, 1996; AO et al., 2008). A contribuição da entropia (T. ΔS^{o}_{m}) para o processo de micelização pode ser avaliada a partir da equação de Gibbs-Helmholtz, (Equação 2) e os resultados são mostrados na Tabela 8.

$$\Delta G^{o}_{m} = RT(1+\beta)\ln cmc \qquad \textbf{(1)}$$

$$T.\ \Delta S^{o}_{m} = \Delta H^{o}_{m} - \Delta G^{o}_{m} \qquad \textbf{(2)}$$

onde R, T e β são a constante universal dos gases, a temperatura absoluta e o grau de ligação do contraíon com a micela (obtido a partir de dados de condutividade e discutido abaixo), respectivamente.

Os valores de ΔG^{o}_{m} apresentados na Tabela 8 indicam que micelização é realmente exergônica e um processo cooperativo (BRINATTI, 2014), justificando por que os valores tornam-se mais negativos com o aumento do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos do LI monocatiônico. A micelização ocorre devido à interação hidrofóbica entre as cadeias alquílicas do LI e a liberação simultânea da água de hidratação estruturada sobre as cadeias alquílicas do LI para a solução (KIRALY, 2001).

Como pode ser visto na Tabela 8, os valores em módulo da contribuição entrópica (T. ΔS^{o}_{m}) para a energia de Gibbs é maior do que os valores de ΔH^{o}_{m}, indicando que a formação

das micelas dos LIs é entropicamente dirigido a 25ºC, que é frequentemente observada em processos de agregação dirigidos pela hidrofobicidade (ANOUTI et al., 2012).

Isto pode ser explicado pelo aumento na entropia causada pela diminuição da área superficial hidrofóbica que está exposta à água devido à formação das micelas e ao reajuste da água de hidratação do grupo de cabeça após incorporação nas micelas de acordo com a densidade de carga superficial (condensação do contraíon) (SHIMIZU et al., 2004). Portanto, a espontaneidade do processo de micelização em soluções aquosas depende, além da interação hidrofóbica de outros fatores, tais como a hidratação do grupo de cabeça e da repulsão eletrostática entre o grupo de cabeça e grau de ligação do contraíon na micela (KIRALY, 2001).

A seguir, discute-se as curvas de titulação calorimétrica obtidos a partir da adição de solução concentrada C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em soluções de MC. O perfil do ΔH_{obs} para a titulação da solução C_{16}MIMBr em solução de MC 3,0 g L^{-1} em função da concentração do LI é mostrado na Figura 15 (círculo fechado). É clara a diferença entre as curvas microcalorimetricas para o C_{16}MIMBr em água e na presença da MC, a qual é resultante da interação polímero/LI. Como pode ser visto, a variação de entalpia observada (ΔH_{obs}), a baixa concentração de LI, para o sistema de MC/C_{16}MIMBr (~12,0 kJ mol^{-1}) é mais elevada quando comparada com o C_{16}MIMBr em água (~10,5 kJ mol^{-1}), indicando que a desmicelização do LI é mais endotérmica na presença do polímero.

O efeito da concentração do polímero no ΔH_{obs} pode ser visto claramente na Figura 16, a qual mostra a curva de titulação da solução C_{14}MIMBr em soluções de diferentes concentrações de MC (1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}). O ΔH_{obs} aumenta com o aumento da concentração do polímero, a baixas concentrações do LI, porque a solvatação da MC por moléculas de água aumenta a hidrofobicidade da água, tornando o processo de desmicelização mais endotérmico. Por outro lado, o ΔH_{obs} torna-se mais baixo com o aumento da concentração da MC, em altas concentrações de LI, isso porque mais locais estão disponíveis para a formação dos agregados.

Os perfis de ΔH_{obs} para a titulação de soluções C_{12}MIMBr e C_{10}MIMBr em solução de MC na concentração de 3,0 g L^{-1} é mostrado na Figura 17. No caso destes LIs, a presença da MC tem um efeito menor sobre o ΔH_{obs} a baixas concentrações dos LIs, quando comparado com LIs em água. Estes resultados mostraram que quanto maior o comprimento das cadeias alquílicas dos LIs maior o efeito do polímero no processo de desmicelização em água.

Para os sistemas de MC/C_nMIMBr o ΔH_{obs} diminui progressivamente após a cac, indicando que a desmicelização diminui com a titulação devido à ligação dos LIs nas cadeias do polímero. Além disso, para o sistema MC/C_{16}MIMBr a curva de titulação em concentração elevada de LI não se aproxima da curva obtida para o C_{16}MIMBr em água, o que significa que a concentração de saturação do LI nas cadeias de polímero (C_2) ainda não foi atingida, sugerindo uma alta ligação entre o LI e a MC. Por outro lado, para os sistemas de MC/C_{12}MIMBr e MC/C_{10}MIMBr a C_2 é atingida a baixas concentrações com a adição dos LIs, sugerindo uma fraca interação entre o polímero e esses LIs devido à menor hidrofobicidade dos mesmos.

A entalpia de agregação (ΔH°_{agg}) para os sistemas de MC/C_nMIMBr foi obtida a partir da diferença entre as entalpias observadas nos dois segmentos lineares extrapolados para o cac, conforme exemplificado nas Figuras 16 e 17. O ΔH^{o}_{agg} para o sistema MC/C_{16}MIMBr não foi determinado devido à concentração de saturação (C_2) não ter sido atingida, no intervalo de concentração medido. As diferenças em os ΔH°_{agg} entre os sistemas MC/$C1_4$MIMBr e MC/C_{10}MIMBr (ver Tabela 8), por exemplo, refletem a hidrofobicidade dos LIs. As interações hidrofóbicas entre o polímero e o C_nMIMBr comandam as interação dos LIs nas cadeias da MC, formando agregados micelares. Assim, os valores de ΔH°_{agg} indicam que a interação da cadeia tetradecil do C_{14}MIMBr com a cadeia lateral metil da MC é muito maior do que a cadeia decil do C_{10}MIMBr. Além disso, os valores de ΔH°_{agg} para MC/C_nMIMBr são um pouco menores em módulo do que o ΔH°_{m} para C_nMIMBr em água.

A contribuição da entropia (T. ΔS^{o}_{agg}) para o processo de agregação foi avaliada a partir da Equação 3 e os resultados são mostrados na Tabela 8.

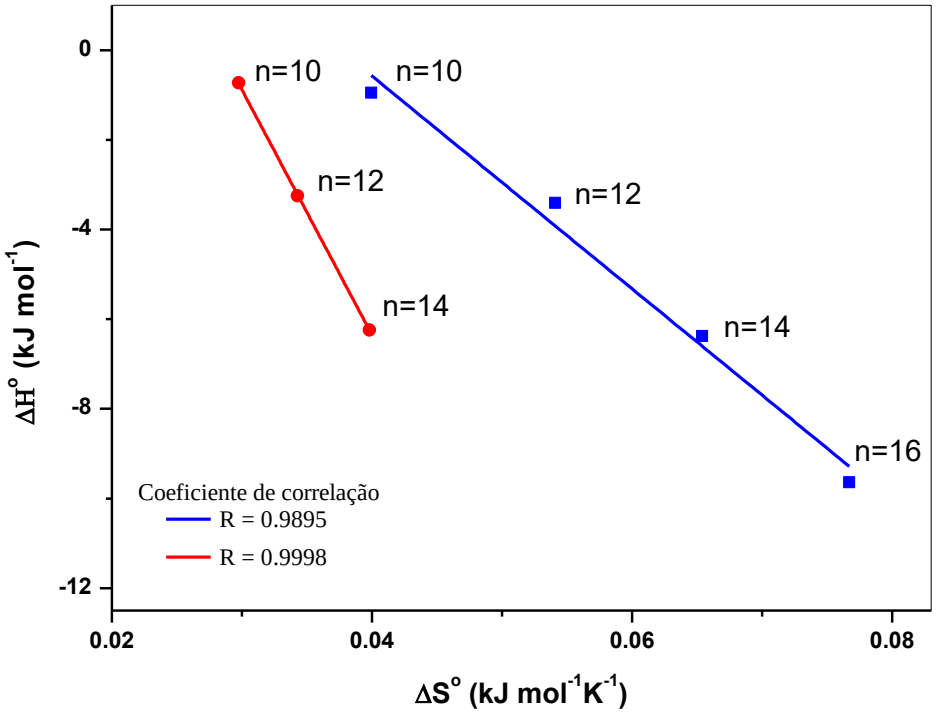
$$T.\ \Delta S^{o}_{agg} = \Delta H^{o}_{agg} - \Delta G^{o}_{ag} \qquad \textbf{(3)}$$

onde a energia de Gibbs de agregação é dada por $\Delta G^{o}_{agg} = RT(1+\beta)\ln cac$. A formação dos complexos de MC/C_nMIMBr são entropicamente dirigidos ($|T.\Delta S^{o}_{agg}| > |\Delta H^{o}_{agg}|$) e este ganho de entropia ocorre porque o processo de agregação requer a liberação das moléculas de água ordenadas nas cadeias alquílicas dos LIs para agregar-se aos grupos metóxi da MC.

Além disso, observou-se que há uma relação linear entre a variação da entalpia e a variação da entropia para a micelização do C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em água e entre a variação da entalpia e a variação da entropia para a agregação do C_nMIMBr (n = 10 , 12 e 14)

na presença da MC a 25 °C (ver Figura 18). O fenômeno observado, para esta série homóloga de LIs em solução aquosa e na presença de MC, pode ser expressa por $\Delta H^o = \Delta H^* + T.\Delta S^o$. O ΔH^* fornece informações sobre as interações surfactante-surfactante e é um indicador da estabilidade das micelas em água ou na presença do polímero. Os valores de ΔH^* obtidos para C_nMIMBr em água e em solução de MC foram de 8,9 e de 15,5 kJ mol^{-1}, respectivamente. O valor de ΔH^* para C_nMIMBr na presença do polímero é maior quando comparado com o C_nMIMBr em água porque o grupo hidrofóbico metil da MC permite formar micelas mais rígidas no polímero (CHEN et al., 2015).

Figura 18 - Relação entalpia-entropia para a micelização de C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em água (■) e para a agregação do C_nMIMBr (n = 10, 12, 14) na MC (●) a 25 ° C.



O ajuste sigmoidal não pode ser aplicado para determinar a cac no sistema MC/C_nMIMBr porque a forma da curva é distorcida em ambas as regiões pré-micelar e pós-micelar. Por este motivo, o ponto de intersecção das duas linhas retas identificadas no gráfico (ver a Figura 15 a 17) foi considerado como a cac, isto é, a concentração na qual a MC e os LIs começam a agregar-se.

Esta abordagem é aplicada para determinar os valores de cac em vários sistemas, tais como o MC/C_{16}TAB (BAO et al., 2008), quitosana/C_{16}TAB (BAO et al., 2008) e dextran hidrofobicamente modificada/C_{16}TAB (BAI et al., 2007) por ITC. Analisando os valores de cac na Tabela 8, para todos os sistemas de MC/C_nMIMBr, podemos concluir que a capacidade da MC formar agregados com os LIs aumenta com o comprimento da cadeia alquílica do LI.

O efeito da concentração da MC nos valores de cac também foi avaliado por ITC para os sistemas de MC/C_{16}MIMBr e MC/C_{14}MIMBr. Os valores de cac obtidos são mostrados na Tabela 9. A diminuição dos valores de cac com o aumento da concentração da MC observados na Tabela 9 estão de acordo com resultados encontrados para a interação de polímeros neutros com surfactante iônicos, tal como MC/C_{16}TAB (BAO et al., 2008) e dextran/C_{16}TAC (cloreto de cetiltrimetilamônio) (BAI et al., 2007)

Tabela 9 – Valores de cac obtidos por ITC para os sistemas MC/C_nMIMBr (n = 14 e 16) e HPC/C_{16}MIMBr em diferentes concentrações dos polímeros a 25ºC.

Concentração Polímero (mM)	**cac MC/C_{14}MIMBr**	**cac MC/C_{16}MIMBr**	**cac HPC/C_{16}MIMBr**
0,5	-	0,57	0,41
1,0	2,19	0,51	0,38
2,0	2,15	0,48	0,36
3,0	1,94	0,39	0,31

Para todos os sistemas de MC/C_nMIMBr os valores de cac são mais baixos do que os valores de cmc dos LIs correspondente, indicando que as interações polímero/LI tornam as micelas do LI, adsorvidas na interface do polímero, mais estáveis do que os agregados similares dissolvidas no meio da solução (BARBOSA et al., 2010). Além disso, a razão cac/cmc diminui à medida que se aumenta o número de átomos de carbono (n) da cadeia alquílica dos LIs, como pode ser visto na inserção da Figura 17A, o que significa que o valor de n tem um efeito importante sobre a agregação. A força de interação entre os LIs e a MC pode ser obtida a partir da relação de cac/cmc, através da diferença de energia de Gibbs descrito pela Equação 4 (LOH, 2004).

$$\Delta G_{PS}^{\circ} = RTln(cac/cmc) \qquad \textbf{(4)}$$

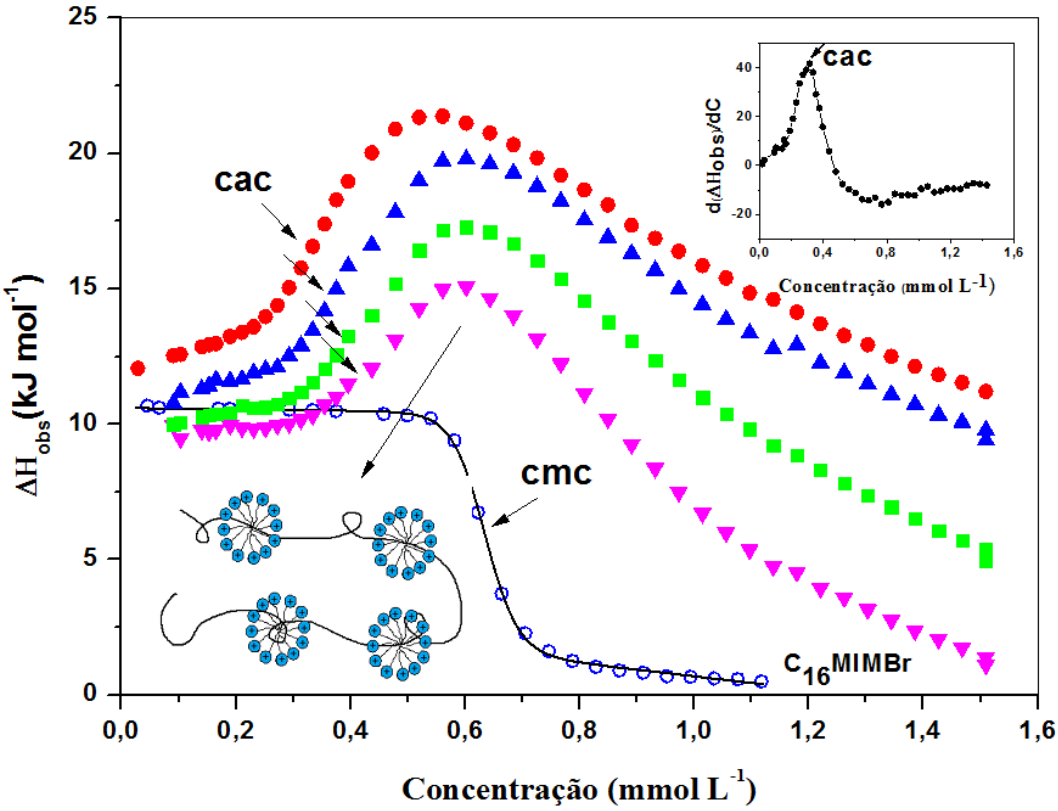
O $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$ corresponde à mudança da energia de Gibbs por mol de monômero de surfactante transferido da micela pura para os agregados surfactante/polímero (LIU, et al., 2012). Quanto mais negativo for o valor de $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$, maior a intensidade de interação entre o LI e o polímero, induzindo a agregação. Analisando os valores absolutos de $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$, a partir da Tabela 8, podemos ver que a força da interação aumenta na seguinte ordem: MC/C_{16}MIMBr > MC/C_{14}MIMBr > MC/C_{12}MIMBr > MC/C_{10}MIMBr, confirmando que os LIs com a maior cadeia de hidrocarbonetos têm uma maior tendência para se agregar na MC. Além disso, quando esses valores de $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$ são comparados com dados da literatura para o sistema PEO-PPO-PEO/C_nMIMBr (LIU et al., 2011), esses mostram-se menores em módulo.

As análises acima demonstraram que os líquidos iônicos imidazolíneos monocatiônicos ligam-se a MC e a força da interação depende do comprimento da cadeia alquílica do LI. Assim, podemos inferir que os LIs também interagiriam com derivados de celulose mais hidrofóbicos, tal como a hidroxipropilcelulose (HPC). Assim, realizamos medidas de ITC para o sistema HPC/C_{16}MIMBr para avaliarmos a força da interação.

Os perfis de ΔH_{obs} para a titulação da solução concentrada do C_{16}MIMBr em soluções de HPC (0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}) em função da concentração do LI são mostrados na Figura 19. As curvas de ITC mostram um pico endotérmico bem definido para todas as concentrações de HPC estudadas, o que corresponde ao caráter cooperativo de interação do LI nos segmentos desidratados da HPC, os quais são solubilizados no núcleo hidrofóbico das micelas de C_{16}MIMBr (ver a representação inserida na Figura 19). Como a desidratação da HPC é um processo endotérmico, podemos concluir que o mecanismo predominante é a agregação do LI induzido pelo polímero.

A forma das curvas de ITC revelam que o processo de reidratação das cadeias do polímero para formar agregados íon-dipolo não ocorre no sistema HPC/LI porque nenhum pico exotérmico é observado (TAM, 2006). O mecanismo de agregação notado aqui (desidratação e ausência de reidratação do polímero) também foi observado para polímeros mais hidrofóbicos, tais como o óxido de polipropileno (OLOFSSON, 1994) e poli (N-isopropilacrilamida) interagindo com o surfactante iônico SDS (LOH, 2004), e é consistente com a ideia de que polímeros mais hidrofóbicos preferem permanecer menos expostos à água. Provavelmente, a formação do complexo de HPC/C_{16}MIMBr é entropicamente dirigida, pois um grande valor de entropia é gerado quando a água estruturada em torno do grupo propil na HPC é rompida.

Figura 19 - Curvas de titulação microcalorimétricas para a titulação da solução concentrada do C_{16}MIMBr em soluções de HPC em diferentes concentrações: (▼) 0,5, (■) 1,0, (▲) 2,0 e (●) 3,0 g L^{-1}, e em água (○), a 25 ºC. A linha sólida corresponde ao ajuste sigmoidal para dados de C_{16}MIMBr em água. A inserção mostra a determinação da cac pelo método da primeira derivada para a titulação da solução C_{16}MIMBr em solução de HPC 3 g L^{-1}.



Os valores de cac foram determinados a partir do máximo da derivada da curva (ver inserção Figura 19). Os valores de cac obtidos foram 0,41; 0,38; 0,36 e 0,31 para o C_{16}MIMBr na presença de HPC a 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}, respectivamente (Tabela 9). De modo semelhante ao sistema de MC/C_{16}MIMBr, os valores de cac diminuem com o aumento da concentração de HPC. Os valores determinados para o $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$ foram -1,06; -1,25; -1,39 e -1,70 kJ mol^{-1} para a HPC a 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}, respectivamente, o que significa que a intensidade da interação aumenta com o aumento da concentração do polímero porque há mais sítios ativo disponíveis na HPC para interagir com as micelas de LI.

Além disso, quando os valores de $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$ para o sistema HPC/C_{16}MIMBr (-1,70 kJ mol^{-1}) são comparados com o sistema MC/C_{16}MIMBr (-1,18 kJ mol^{-1}), vemos que a hidrofobicidade do polímero desempenha um papel importante na força da interação. Nossos resultados estão de acordo com a observação de que a interação se torna mais favorável com

os polímeros menos hidratados, ou seja, quanto mais hidrofóbico o polímero, mais fácil de substituir as moléculas de água por líquido iônico (LOH, 2004; LOH, 2015).

Os líquidos iônicos imidazolíneos dicatiônicos $[C_n(MIN)_2]Br_2$ (n = 10, 12, 14 e 16) exibem valores de cmc mais elevados quando comparados com o análogo LI monocatiônico (C_nMIMBr) (ver os resultados de condutividade abaixo). Assim, soluções mais concentradas de LIs dicatiônicos foram usadas nos experimentos de titulação, por conseguinte, a entalpia de diluição obtida foi muito alta e ficou fora do limite de detecção do equipamento. Portanto, esta técnica não foi adequada para determinar as propriedades calorimétricos para os LIs dicatiônicos em água ou em solução de MC. Deste modo, a interação MC/LIs imidazolíneos dicatiônicos foi estudada no regime diluído utilizando condutividade e tensão superficial.

4.2.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é um método conveniente para investigar tanto a agregação de LIs em solução (FRIZZO et al., 2015a e 2015b; FRIZZO et al., 2016), quanto a interação entre LIs com polímeros neutros (LIU et al., 2011) ou polieletrólitos (LIU et al, 2012) em meio aquoso, pois permite a determinação de vários parâmetros físico-químicos, tais como cmc, cac, grau de ionização dos agregados (α), β, ΔG^{o}_{m} e $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$.

Com base na teoria de Onsager para a condutividade de eletrólitos (BAKER, 2004), podemos esperar que o perfil da curva de condutividade versus a concentração dos LIs apresente um comportamento linear com diferentes inclinações acima e abaixo das transições, e o valor de cmc é tomado como o ponto de intersecção das duas linhas retas (VILLETTI et al., 2011b). Contudo, este método não é preciso para transições suaves como ocorre quando a micelização é gradual ou em sistemas não aquosos e, portanto, o gráfico apresenta uma leve curvatura. O método de Carpena é uma abordagem para determinar mais precisamente os valores de cmc ou cac, e baseia-se no ajuste dos dados brutos em uma função não linear obtida pela integração direta da função sigmoidal de Boltzmann gerado pela derivada dos dados originais de condutividade, de acordo com a Equação 5 (FENG et al., 2010; CARPENA et al., 2002).

$$K_{[Surf]} = k_0 + S_1[Surf] + \Delta x(S_2 - S_1)\ln\left(\frac{1+e^{\frac{([Surf]-cmc)}{\Delta x}}}{1+e^{\frac{cmc}{\Delta x}}}\right) \qquad \textbf{(5)}$$

onde, $K_{[surf]}$ é a condutividade da solução em função do surfactante, k_o é a condutividade da solução à diluição infinita, S_1 e S_2 são o coeficiente angular da reta na região antes da cmc no gráfico de condutividade e o coeficiente angular da reta na região após a cmc, respectivamente, e Δx a largura da transição (na cmc). O programa *Kaleida Graph* foi utilizado para a aplicação do método nas curvas de condutividade obtidas neste trabalho.

A partir das medidas de condutividade foi possível determinar a cmc e a cac, estabelecer o grau de ionização dos agregados (α), o grau de ligação do contraíon ao agregado (β), a energia de Gibbs de micelização ($\Delta G°_m$), a energia de Gibbs de agregação (ΔG^o_{agg}) e o $\Delta \bar{G}^o_{PS}$. Os valores de α fornecem uma estimativa da proporção de íons livres na solução e é obtido a partir da razão dos coeficientes angulares das retas traçadas no gráfico de condutividade versus concentração, antes (S_1) e após (S_2) a mudança de inclinação das curvas. O α e β são determinados utilizando-se as Equações 6 e 7. Para LIs puros, valores baixos de α (β altos) sugerem que os ânions estão altamente ligados a superfície dos agregados do LI. A diminuição da repulsão eletrostática na superfície das micelas favorece o processo de agregação.

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \qquad \textbf{(6)}$$

$$\beta = 1 - \alpha \qquad \textbf{(7)}$$

Os perfis das curvas de condutividade em função da concentração dos LIs monocatiônicos e dicatiônicos em solução aquosa são apresentados na Figura 20(A) e 21(A), respectivamente. Os perfis das curvas para todos os LIs mostram apenas um ponto de intersecção indicando a formação de micelas livres em solução (cmc). Por outro lado, para o C_nMIMBr e $[C_n(MIM)_2]Br_2$ na presença de MC (3,0 g L^{-1}) os perfis de condutividade mostram dois pontos de intersecção, como pode ser visto nas Figuras 20(B) e 21(B), respectivamente. O decréscimo da condutividade no primeiro ponto de intersecção pode estar relacionado com a interação entre os LIs e a MC, indicando a formação de agregados de surfactante sobre as cadeias do polímero neutro (cac). O decréscimo da condutividade no segundo ponto de intersecção reflete o grupamento dos íons Br^- presentes na solução nas cabeças dos LIs durante a formação das micelas livres (C_m) em solução.

Figura 20 - (A) Condutividade elétrica para a titulação do C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em água pura a 25 °C. (B) Condutividade elétrica para a titulação do C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) em MC (3,0 g L^{-1}) a 25 ° C. A linha da curva corresponde ao ajuste utilizando o método Carpena.

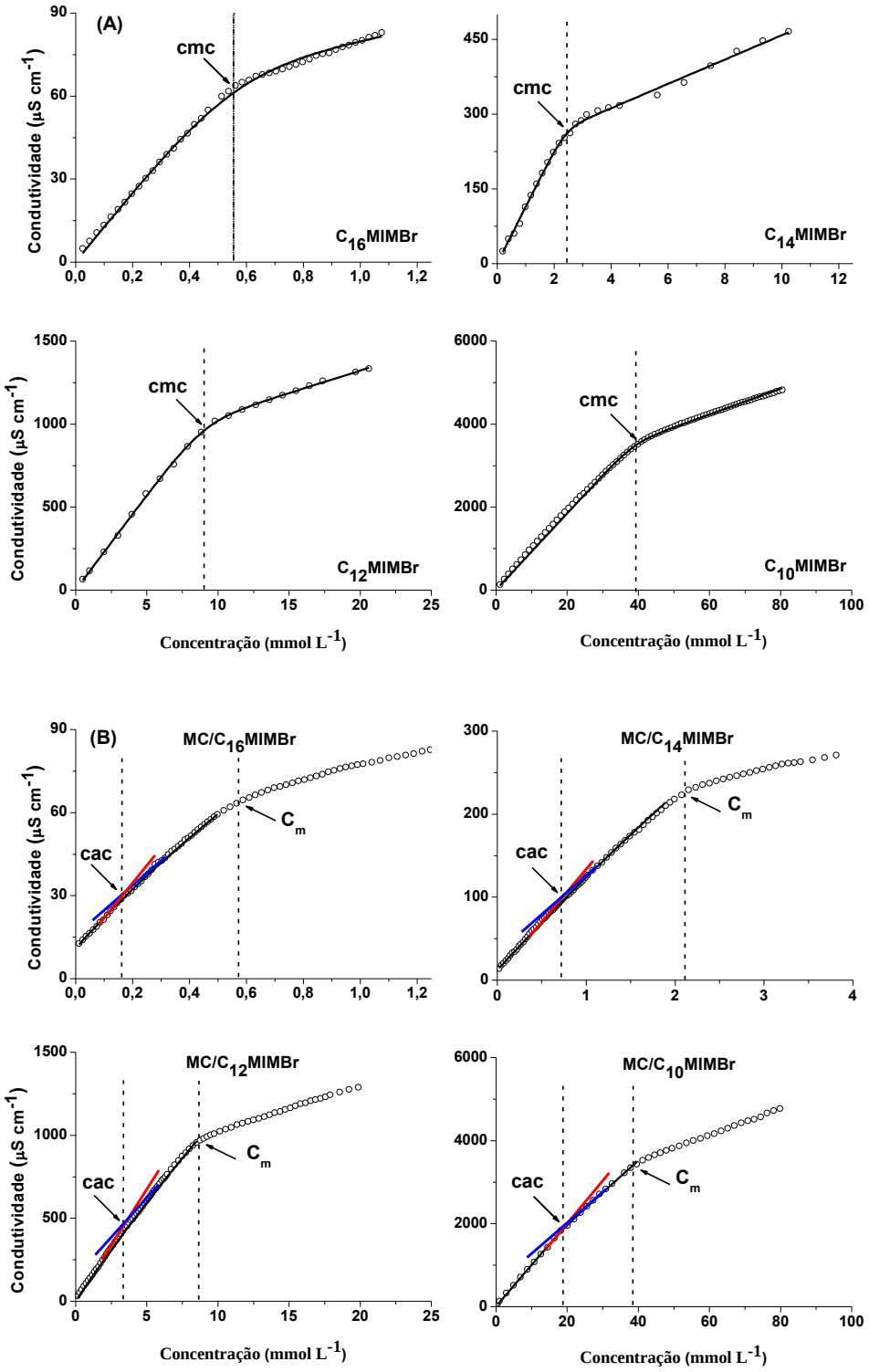
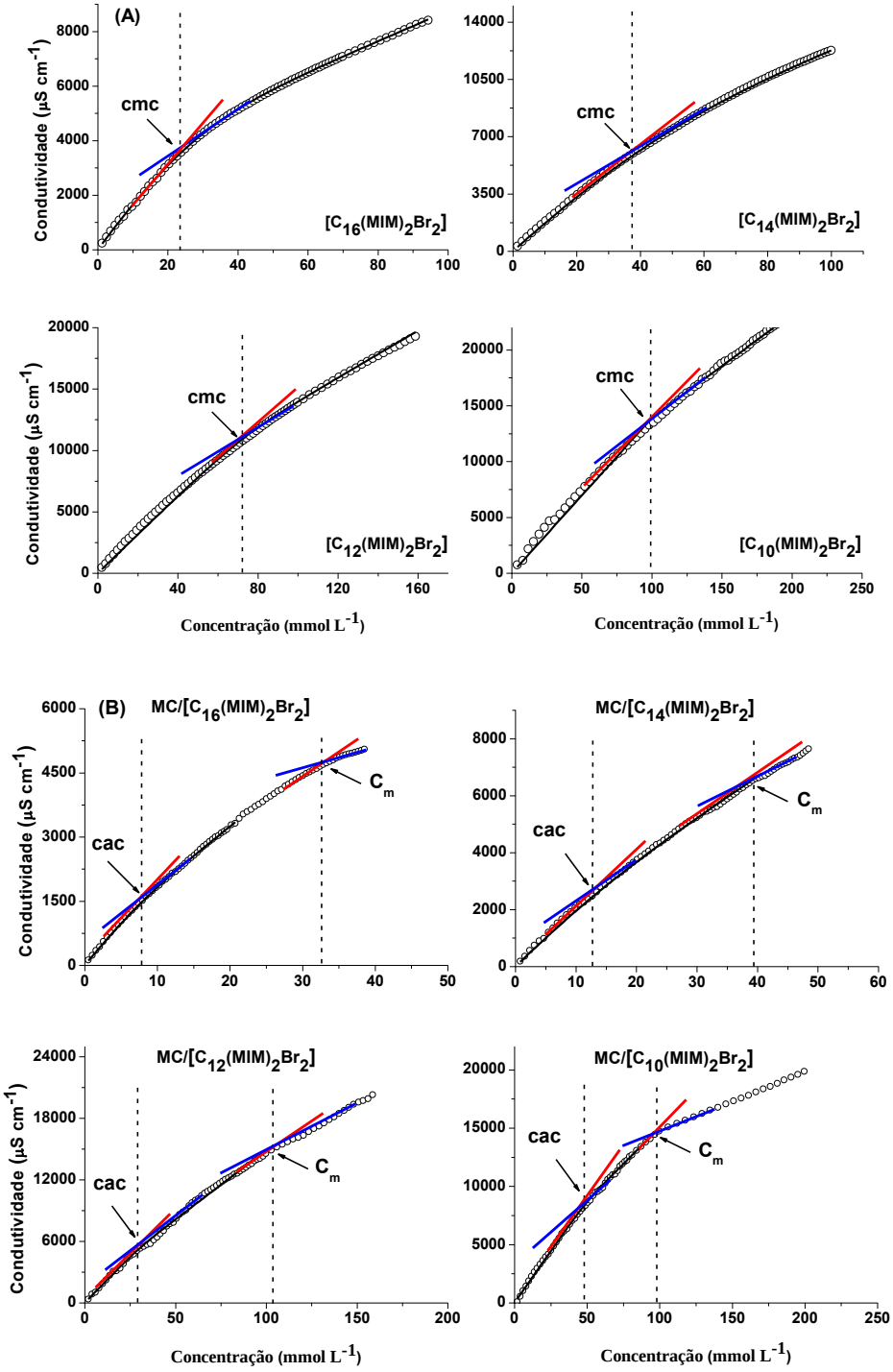


Figura 21 - (A) Condutividade elétrica para a titulação de $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 12, 14 e 16) em água pura a 25 °C. (B) Condutividade elétrica para a titulação de $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 12, 14 e 16) em MC (3,0 g L^{-1}) a 25 ° C. A linha da curva corresponde ao ajuste utilizando o método Carpena e as linhas retas são apenas um guia para os olhos.



Os valores das cmc e das cac, obtidos pelo método de Carpena são mostrados na Tabela 10. Como pode ser observado, os valores de cmc diminuem com um aumento no

comprimento da cadeia alquílica para ambos os líquidos iônicos, mono e dicatiônicos, confirmando a tendência de que os LIs mais hidrofóbicos têm uma maior tendência para formar micelas em solução. Um comparativo entre os valores das cmc determinados neste trabalho com os valores encontrados na literatura, para os LIs monocatiônicos em solução aquosa, pode ser visto na Tabela 11 (LUCZAKA et al, 2008; INOUE et al., 2007b; GOODCHILD et al., 2007; VANYUR et al., 2007; GAO, 2012).

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos obtidos por condutividade elétrica para os LIs C_nMIMBr e $[C_n(MIM)_2]Br_2$ em água e na presença de MC (3,0 g L^{-1}) a 25ºC.

LI	cmc (mM)[a]	β	ΔG°_m (kJ/mol)	LI	cmc (mM)[a]	β	ΔG°_m (kJ/mol)
$C_{10}MIMBr$	38,8	0,66	-13,37	$C_{10}(MIM)_2Br_2$	100,0	0,28	-7,94
$C_{12}MIMBr$	8,97	0,71	-19,98	$C_{12}(MIM)_2Br_2$	71,9	0,31	-9,51
$C_{14}MIMBr$	2,40	0,74	-26,01	$C_{14}(MIM)_2Br_2$	37,53	0,32	-12,24
$C_{16}MIMBr$	0,55	0,71	-31,81	$C_{16}(MIM)_2Br_2$	23,22	0,40	-15,41
	cac (mM)[a]	**β**	**C_m (mM)**	**$\Delta\overline{G}^{o}_{PS}$ (kJ/mol)**		**cac (mM)[a]**	**β**	**C_m (mM)**	**$\Delta\overline{G}^{o}_{PS}$ (kJ/mol)**
$MC/C_{10}MIMBr$	18,88	0,22	38,70	-1,78	$MC/C_{10}(MIM)_2Br_2$	48,76	0,23	98,0	-1,78
$MC/C_{12}MIMBr$	3,40	0,15	8,70	-2,40	$MC/C_{12}(MIM)_2Br_2$	29,86	0,23	104,0	-2,18
$MC/C_{14}MIMBr$	0,73	0,17	2,10	-2,95	$MC/C_{14}(MIM)_2Br_2$	12,60	0,21	39,0	-2,70
$MC/C_{16}MIMBr$	0,16	0,19	0,57	-3,11	$MC/C_{16}(MIM)_2Br_2$	7,06	0,23	32,7	-2,95

[a] Determinado pelo método Carpena.

Tabela 11 – Comparativo entre os valores de cac em solução aquosa para os LI **1-4** encontrados nesse trabalho com os descritos na literatura.

LI	Valores de cac (mM)			
	Deste trabalho	VANYUR et al [a]	INOUE et al [b]	GAO [c]
$C_{10}MIMBr$	38,8	41	-	40,2
$C_{12}MIMBr$	8,97	9,8	9,53	10,2
$C_{14}MIMBr$	2,40	2,5	2,61	2,91
$C_{16}MIMBr$	0,55	0,61	0,65	0,65

[a] VANYUR, R. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299, 256–261, 2007.[b] INOUE, T. et al. *Journal of Colloid and Interface Science*,314, 236-241, 2007b. [c] GAO, Q. B.S. Tese, 2012.

Os LIs dicatiônicos apresentam valores de cmc superiores, quando comparado com os análogos monocatiônicos. Este resultado pode ser entendido considerando a estrutura dos dois líquidos iônicos. LIs dicatiônicos são surfactantes do tipo *bolaform* contendo duas cabeças hidrofílicas, ligadas por uma cadeia de hidrocarboneto hidrofóbica (LOH, 2015). Assim, os LIs dicatiônicos são mais hidrofílicos e mostram uma menor tendência para se autorganizarem em solução quando comparados com os análogos LIs monocatiônicos, que têm apenas uma cabeça hidrofílica.

Os resultados estão de acordo com estudos anteriores (NILSSON et al.,2008; YIV, 1980; WONG et al., 1989) que mostram que surfactantes *bolaform* têm uma menor propensão a formar micelas, quando comparados a tensoativos convencionais, com o mesmo comprimento da cadeia hidrofóbica. Além disso, segundo esses autores, as micelas formadas por esse tipo de surfactante são menores do que as estruturas formadas por surfactantes que apresentam apenas uma cabeça e uma cauda.

Os monômeros de líquido iônico são completamente dissociados em solução aquosa, no entanto, estão parcialmente associados com o contraíon na estrutura micelar (JUNGNICKEL et al., 2008). Os valores de β para os LIs monocatiônicos são mais elevados quando comparados aos análogos dicatiônicos, indicando que no primeiro ocorre uma acentuada diminuição de carga distribuída na superfície micelar. Portanto, para os LIs monocatiônicos ocorre um melhor empacotamento dos agregados micelares e uma menor condutividade iônica em solução aquosa. Por outro lado, os valores menores de β observados para os LIs dicatiônicos podem estar relacionados com a alta carga positiva das duas cabeças catiônicas, o que permite uma maior solvatação dessas cabeças, dificultando a aproximação do íon brometo (FRIZZO et al., 2015b).

Os valores de β mudam pouco para os LIs monocatiônicos mas aumentam para as LIs dicatiônicos conforme o aumento do comprimento da cadeia alquílica. Este comportamento, observado para os LIs dicatiônicos, pode ser entendido considerando que um aumento do número de átomos de carbono da cadeia hidrofóbica de hidrocarbonetos provoca um maior grau de compactação do agregado e, as cabeças tendem a aproximar-se uma da outra, levando a um grande número de contraíons ligados à camada de Stern, diminuindo o grau de ionização das micelas (ANOUTI et al., 2012).

Como esperado, os valores de cac são inferiores aos de cmc para ambos os LIs mono e dicatiônicos, indicando que o processo de agregação é termodinamicamente favorecido e é

tomado como uma evidência da interação dos LIs na MC. Além disso, os valores de β na presença da MC (estimado a partir da razão das inclinações acima e abaixo da cac) são mais baixos quando comparados aos dos LIs em solução aquosa, sendo este efeito mais pronunciado para o sistema de MC/C_nMIMBr.

A diminuição do grau de ligação do contraíon nos agregados pode ser explicada pela redução na densidade de carga na superfície da micela, devido à redução do número de agregação de micelas induzida pela presença do polímero. Tal comportamento também foi observado, por exemplo, nos estudos da interação entre a MC/C_{12}TAB (VILLETTI et al., 2011b) e HPC/SDS (de MARTINS, et al., 2006).

A concentração de LI para formar as micelas livres de LIs (C_m) na presença do polímero foi determinada a partir da intersecção de linhas tangentes antes e após o segundo ponto de intersecção das curvas de condutividade e os valores são apresentados na Tabela 10. Para o líquido iônico monocatiônicos os valores de C_m são muito próximos dos valores de cmc, sugerindo que a formação das micelas livres não é afetada com a adição da MC. Este resultado está de acordo com estudos anteriores que mostram a interação entre o C_nMIMBr (n = 10,12,14 e 16) e um copolímero tribloco neutro (PEO-PPO-PEO) usando medidas de condutividade (LIU et al., 2011).

Por outro lado, para os líquidos iônicos dicatiônicos dois diferentes comportamentos foram observados: (i) para $C_{10}(MIM)_2Br_2$ a C_m é aproximadamente igual a cmc, como observado para os LIs monocatiônicos; (ii) para $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 12,14 e 16), a C_m é maior do que a cmc, indicando que a formação de micelas livres de LIs é retardada na presença da MC. Esses resultados estão de acordo com as informações obtidas por ITC pois, para o sistema MC/C_{16}MIMBr a concentração de saturação dos LI sobre as cadeias do polímero (C_2) não foi encontrada na faixa de concentração estudada.

Por outro lado, os resultados de condutividade revelam que micelas livres (C_m) são formadas em solução a uma alta concentração de LI, o que significa que para o C_{16}MIMBr e o C_{14}MIMBr existe uma distribuição de LIs na forma de agregados no polímero e na forma de micelas livres em solução. No entanto, para os sistemas MC/C_{12}MIMBr e MC/C_{10}MIMBr esta competição é menos acentuada porque o C_2 é alcançado rapidamente com a adição dos LIs devido à sua baixa hidrofobicidade e, portanto, os monômeros de surfactantes estão envolvidos predominantemente na formação de micelas livres.

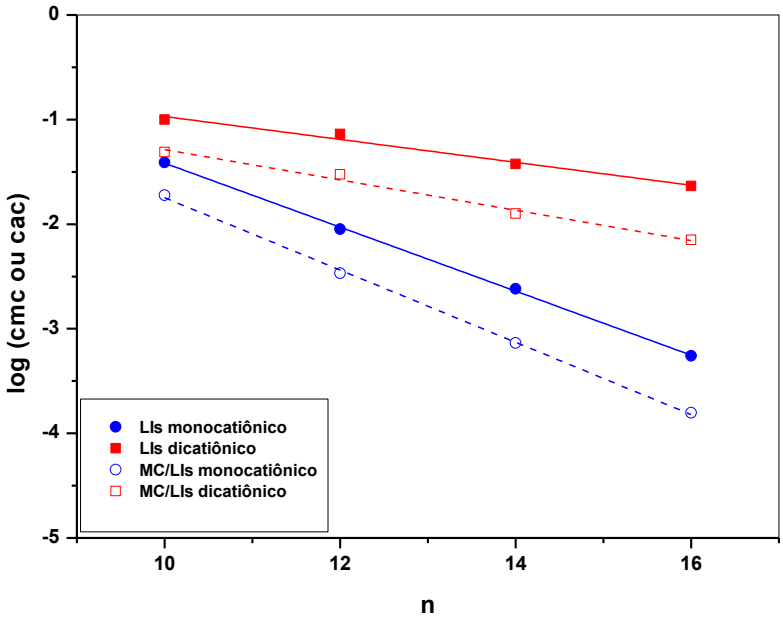
A regra empírica de Stauff-Klevens estabelece que, para uma série homóloga de LIs existe uma relação linear entre o logaritmo da cmc e o número de átomos de carbono do

comprimento da cadeia alquílica (n), de acordo com a Equação 8 (KLEVENS, 1953; LI et al., 2008):

$$\log(cmc) = A - Bn \qquad \textbf{(8)}$$

onde *A* e *B* são constantes empíricas para uma dada série específica de LI e temperatura. A constante *A* varia de acordo com a natureza e o número de grupos hidrofílicos na estrutura do LI, enquanto que *B* é uma constante que indica o efeito de cada unidade de metileno adicionada para formar a micela (cmc) (LI et al., 2008). Um alto valor de *B* implica que o processo de micelização é termodinamicamente favorecido (FRIZZO et al., 2015c). A Figura 22 mostra que os dados experimentais para ambos os LIs, mono e dicatiônicos, seguem a relação de Stauff-Klevens e que também existe uma relação linear entre o logaritmo da cac e n.

Figura 22 - Curva de log (cmc) versus número de átomos de carbono da cadeia alquílica (n) para os LIs mono e dicatiônicos (símbolos fechados), e log (cac) versus n para os sistemas MC/LIs (símbolos abertos).



Os parâmetros *A* e *B* determinados em meio aquoso para a série de LIs monocatiônicos foram 1,64 e 0,31, respectivamente, e para os LIs dicatiônicos foram 0,13 e 0,11, respectivamente. Como esperado, os valores de *A* e *B* para nossa série homóloga C_nMIMBr são comparáveis e consistentes com os valores encontrados para os líquido iônico brometo de

N-alquil-N-metilpirrolidínio (C_nMPB) (*A* = 1,68 e *B* = 0,30) e os homólogos C_nTAB (*A* = 1,53 e *B* = 0,28) (BAKER, 2004).

Os parâmetros *A* e *B* determinados na presença da MC para a série de LIs monocatiônicos foram 1,71 e 0,35, respectivamente, e para os LIs dicatiônicos foram 0,16 e 0,15, respectivamente. A diferença estrutural dos LIs no que se refere ao número de cabeças iônicas reflete nos valores *A*. Como pode ser visto, os LIs dicatiônicos mostram valores mais baixos do que os LIs monocatiônicos, tanto em solução aquosa quanto em solução de polímero, devido a presença de duas cabeças hidrofílicas. Para os LIs monocatiônicos e dicatiônicos em água, os valores de *B* estão próximos de log 2 e log 1,28, respectivamente, significando que a adição de um grupo CH_2 na série homóloga desses LIs diminui a cmc dos mesmos por cerca de um fator de 2 e 1,28, respectivamente. De igual forma, para os LIs monocatiônicos e dicatiônicos na presença de MC a diminuição da cac por adição de um grupo CH_2 na série homóloga de LIs é de 2,2 e 1,4, respectivamente. A partir dessa regra empírica, os valores de cmc e cac podem ser previstos para os LIs com diferentes comprimentos de cadeia alquílica (JUNGNICKEL et al., 2008).

Analisando os valores de *B* para ambas as séries de LIs em solução aquosa e na solução de polímero, podemos verificar que os LIs monocatiônicos apresentam valores mais elevados, o que indica uma micelização mais favorável desses em comparação com os LIs dicatiônicos. Este resultado pode ser entendido considerando que os líquidos iônicos dicatiônicos apresentam baixos valores de β e, consequentemente, maior repulsão eletrostática entre os grupos hidrofílicos, dificultando o processo de agregação. Além disso, para todos os LIs estudados os valores de *B* indicam que a autorganização do LIs é mais favorável na presença de MC do que em água. Estes resultados foram confirmados pelos valores de ΔG^o_m and $\Delta \bar{G}^o_{PS}$ dos LIs em água e na presença de MC, respectivamente. Os valores de ΔG^o_m para os LIs monocatiônicos e dicatiônicos foram determinados usando as Equações 1 e 9, respectivamente, e os resultados estão listados na Tabela 10.

$$\Delta G_m^o = RT(1 + 2\beta) \ln cmc + 2RT\beta \ln 2 \qquad \textbf{(9)}$$

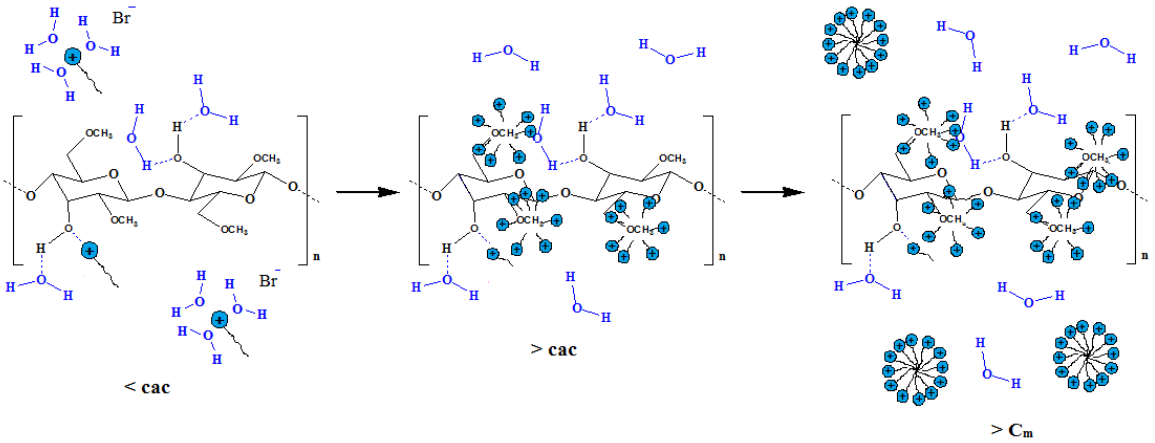
É importante ressaltar que o LIs dicatiônicos estudados neste trabalho são surfactantes *bolaform*, e portanto, é crucial que a contribuição dos dois contraíons monovalentes sejam levados em conta para a determinação das propriedades termodinâmicas de micelização (ZANA, 1996). Analisando os valores da Tabela 10, pode-se ver que a micelização, tanto

para os LIs monocatiônicos quanto para os dicatiônicos, em solução aquosa, é um processo espontâneo. O ΔG^0_m é mais negativo para os LIs monocatiônicos do que para seus análogos dicatiônicos e essa diferença fica maior com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alquílica do LI.

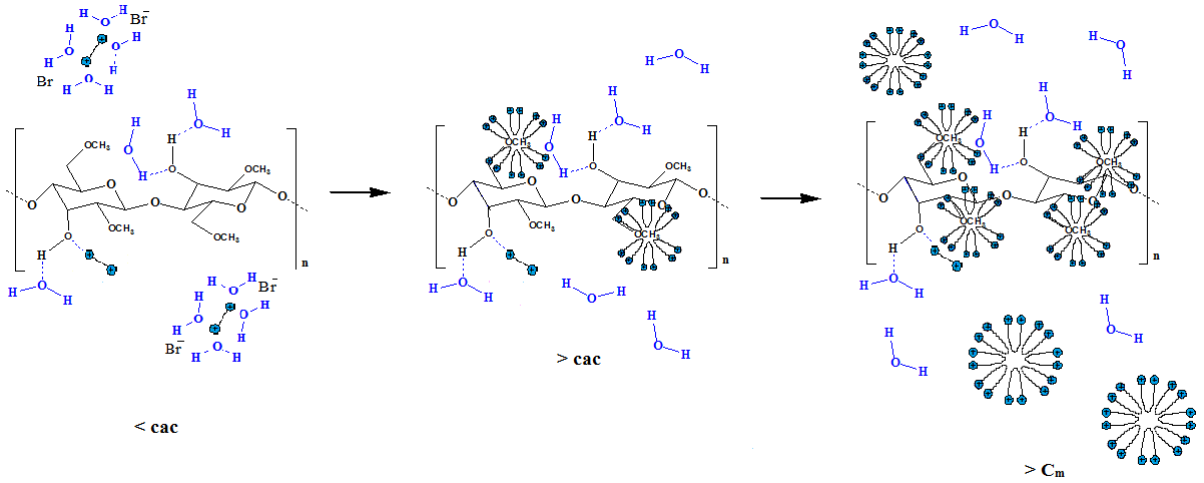
Os valores de ΔG^0_m mostram que nos LIs monocatiônicos as cadeias alquílicas adotam uma conformação estendida dentro das micelas. Para os LIs dicatiônicos o, espaçador que é uma peça única, necessita ser dobrado no interior da micela e, portanto, apresenta maior impedimento estérico (ZANA, 1980; WONG et al., 1989; YIV, 1980). Os surfactantes *bolaform* formam micelas menores (baixo número de agregação), quando comparados a surfactantes convencionais, sugerindo um empacotamento menos denso das cadeias alquílicas dentro das micelas, devido as restrições geométricas da estrutura (ZANA, 1980).

Os esquemas 3 e 4 mostram uma proposta de interação entre a MC e os LIs mono e dicatiônicos, respectivamente. Para ambos os LIs, mono e dicatiônicos, as interações íon-dipolo (cabeça catiônica do LI e as hidroxilas da MC) predominam abaixo da cmc. Com o aumento da concentração do LI, as interações hidrofóbicas entre os grupos metóxi da MC e as cadeias alquílicas dos LIs começam a predominar, a partir do momento que atingimos a cac. Sugerimos que os grupos espaçadores dos LIs dicatiônicos, adquire uma conformação dobrada quando os agregados são formados. Essa proposta está de acordo com o modelo de adsorção dos LIs dicatiônicos na interface líquido-ar e com as medidas de SAXS de micelas de LI dicatiônico, relatadas por FRIZZO et. al. 2016a e 2015c. Com posterior adição dos LIs atingimos a C_m, e as micelas livres passam a coexistir com os agregados dos LIs na superfície da MC.

Esquema 3 – Proposta de interação entre a MC e os LIs monocatiônicos.



Esquema 4 - Proposta de interação entre a MC e os LIs dicatiônicos.



Analisando os valores de $\Delta\bar{G}^{o}_{PS}$ (calculados através da Equação 4) para os LIs mono e dicatiônicos na presença de MC (ver Tabela 10) podemos ver que a força das interações polímero/LIs são maiores com o aumento do comprimento das cadeias alquílicas. Pode-se deduzir que a interação do sistema MC/C_nMIMBr é mais eficaz do que para o sistema MC/[C_n(MIM)$_2$]Br_2.

O valor de *B* também representa a energia de Gibbs da transferência de uma unidade de metileno, $\Delta G_t(CH_2)$, da água para a estrutura das micelas, de acordo com a Equação 10 (ANOUTI et al., 2012).

$$B = -\frac{\Delta G_t\,(CH_2)}{(2-\beta)RT} \qquad \textbf{(10)}$$

Os valores de $\Delta G_t(CH_2)$ encontrados para os LIs mono e dicatiônicos em solução aquosa foram -0,98 e -0,45 kJ mol^{-1}, respectivamente, e para os LIs mono e dicatiônicos em solução de MC foram -1,55 e -0,63 kJ mol^{-1}, respectivamente. Para efeitos de comparação, o valor de $\Delta G_t(CH_2)$ encontrado na literatura para o LI cloreto de n-alquil-3-metilimidazolíneo foi -1,57 kJ mol^{-1} (JUNGNICKEL et al., 2008), o que significa que o contraíon desempenha um papel importante no processo de micelização. Como pode ser visto, a energia de Gibbs de transferência de uma unidade de metileno da solução para a estrutura micelar é favorecida na presença do polímero neutro.

4.2.3 Tensão superficial

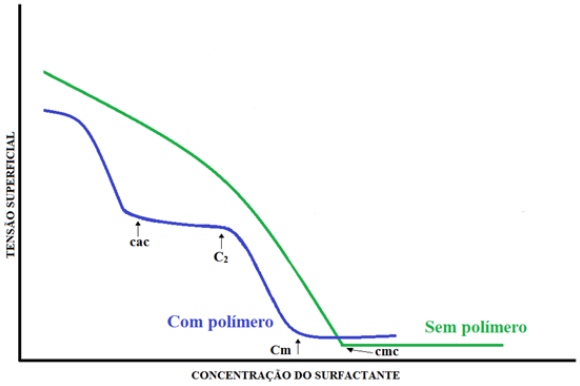
O fenômeno da tensão superficial é explicado em termos da existência de interações intermoleculares no estado líquido. Devido a baixa solubilidade dos surfactantes em água, suas moléculas tendem a se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre seus grupos hidrofóbicos e a água. Como consequência, os monômeros de surfactante se orientam na superfície da solução, de forma que os grupos polares ficam na solução aquosa, próxima da superfície, e os grupos apolares fiquem na interface ar-água minimizando o contato com a água (SHAW, 1992; GODDARD, 2002; DALTIN, 2012).

Este fenômeno, termodinamicamente espontâneo, gera a diminuição da tensão superficial da água, pois desorganiza as moléculas de água na sua superfície. Ao serem adicionadas na água, as moléculas de LI passam a substituir as moléculas de solvente na interface. As forças de atração intermoleculares entre o solvente e os grupos polares do LI, são menores do que as forças intermoleculares solvente/solvente. Como consequência, a força de contração da superfície é reduzida e a tensão superficial diminui (GODDARD, 2002; DALTIN, 2012).

A técnica de medida da tensão superficial é usada para obter informações quantitativas sobre as interações entre surfactantes e polímeros. Quando atingido a cmc, as micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas no interior da solução, sem efeito adicional sobre a tensão superficial da solução. A Figura 23 ilustra o comportamento da tensão superficial à medida que a concentração de surfactante é aumentada (ZANETTE et al, 2006; RAUPP et al., 2014; CLAESSON et al, 2010, GODDARD, 2002).

Jones (1967) foi um dos pioneiros a estudar a interação polímero/surfactante e mostrou que estas soluções apresentam um perfil diferente na curva de tensão superficial versus concentração de surfactante, quando comparada as soluções de surfactante puro, conforme mostrado na Figura 23. Ele descreve a existência de dois pontos de transição no gráfico a uma concentração fixa de polímero, resultando em três regiões de comportamento distintos. O primeiro ponto de transição, é interpretado como sendo o início da associação cooperativa entre o surfactante e o polímero (cac) e o segundo ponto, representa a concentração, na qual ocorre a saturação do polímero (C_2). Após atingida a C_2, a tensão superficial do sistema diminui até que se inicie a formação de micelas livres (C_m), momento a partir do qual a tensão permanece constante (GODDARD, 2002, DALTIN, 2012).

Figura 23 - Descrição mais completa da interação polímero/surfactante. (Adaptado de Goddard et al., J. Col. Int. Sci., v. 256, p.228–235, 2002).



A medida de tensão superficial em função da concentração do LI pode ser usada para calcular o valor da cac do LI, da tensão superficial na cac (γ_{cac}), da concentração superficial em excesso ($\Gamma_{máx}$), da área mínima por molécula de LI na interface líquido/ar (A_{min}), da eficiência de adsorção (pC_{20}) e da pressão causadora da expansão da superfície na cac (Πcac) (SHAW, 1992; DALTIN, 2012). Estas propriedades podem ser calculadas utilizando-se as equações 8, 9, 10 e 11, respectivamente.

$$\Gamma_{máx} = \frac{-1}{nRT}\frac{d\gamma}{d\,ln\,C} \qquad \textbf{(8)}$$

$$A_{min} = \frac{1}{N_A\,\Gamma_{máx}} \qquad \textbf{(9)}$$

$$pC_{20} = -\,log\,C_{20} \qquad \textbf{(10)}$$

$$\Pi_{cmc} = \gamma_o - \gamma_{cmc} \qquad \textbf{(12)}$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, N_A é o número de Avogrado, γ_o é a tensão superficial do solvente puro, γcac é a tensão superficial na cmc e C_{20} é a concentração molar do LI na qual é observada a redução da γ da água em 20 mN/m. Assim, C_{20} é a concentração mínima necessária para ocorrer a saturação da superfície de adsorção.

Similarmente a energia de Gibbs de adsorção (ΔG^o_{ads}) pode ser calculada a partir da seguinte relação (Equação 13):

$$\Delta G^{o}_{ads} = \Delta G^{o}_{m} - \frac{\Pi cac}{\Gamma_{máx}} \qquad \textbf{(13)}$$

onde $\Delta G°_m$ é a energia de agregação obtida pela técnica de condutividade. A variação de energia de Gibbs de adsorção representa a energia necessária para transferir um mol de surfactante da solução para a superfície.

Para avaliar o comportamento de agregação e a atividade de superfície dos LIs mono e dicatiônicos foram realizadas medidas de tensão superficial em solução aquosa e em solução de MC 3,0 g L^{-1}. O perfil das curvas obtidas para a tensão superficial em função da concentração dos LIs para cada um dos sistemas estudados (LI puro e MC/LIs) estão representada nas Figura 24, 25, 26 e 27. Os parâmetros cmc, cac, γ_{cac}, $\Gamma_{máx}$, A_{min}, Πcac, pC_{20} e ΔG°_{ad} estão apresentados na Tabela 12.

Analisando-se os valores da Tabela 12, vemos que os resultados de tensão superficial confirmam as tendências observadas por ITC e condutometria para os sistemas: LI puro e MC/LI. Nota-se uma diferença nos valores de cmc e cac para os LIs puros e para o sistema MC/LI, respectivamente, obtidos por tensão superficial quando comparados aos obtidos por condutividade, essa diferença pode ser associada ao método utilizado.

Observa-se nas Figuras 24 e 26 apenas um ponto de intersecção, como já descrito na literatura para essas famílias de LIs imidazolíneos (FRIZZO et al, 2015A, 2015C e 2016). Para os LIs mono e dicatiônicos puros a cmc diminui na ordem C_{10}MIMBr > C_{12}MIMBr > C_{14}MIMBr > C_{16}MIMBr e $C_{10}(MIM)_2Br_2$ > $C_{12}(MIM)_2Br_2$ > $C_{14}(MIM)_2Br_2$ > $C_{16}(MIM)_2Br_2$, respectivamente. Esta diminuição segue a ordem da maior hidrofobicidade do LI, ou seja, a cmc diminui com o aumento da cadeia alquílica evidenciando novamente o efeito das interações hidrofóbicas na formação dos agregados, estando de acordo com trabalhos já publicados (BALTAZAR et al.; 2007; DONG et al.; 2007; LI et al.; 2008; FRIZZO et al, 2015A, 2015C e 2016).

Figura 24 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs monocatiônicos em solução aquosa.

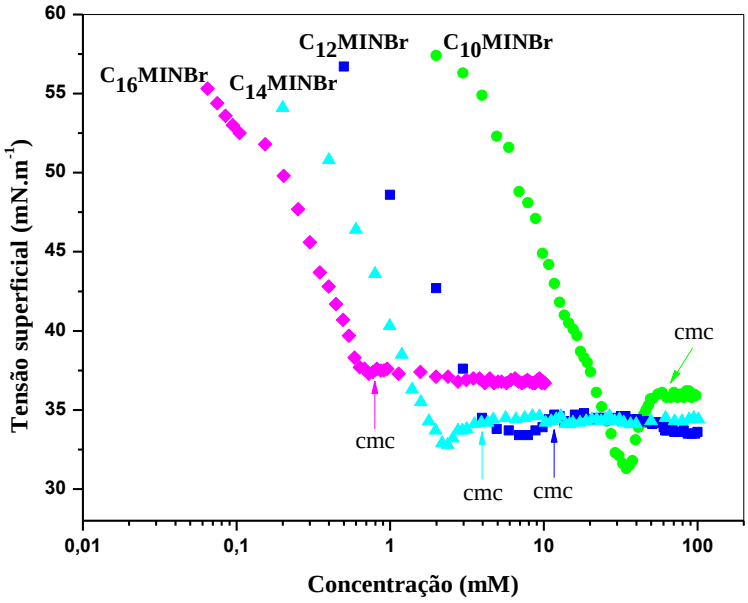


Figura 25 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs monocatiônicos em MC 3,0 g L^{-1}.

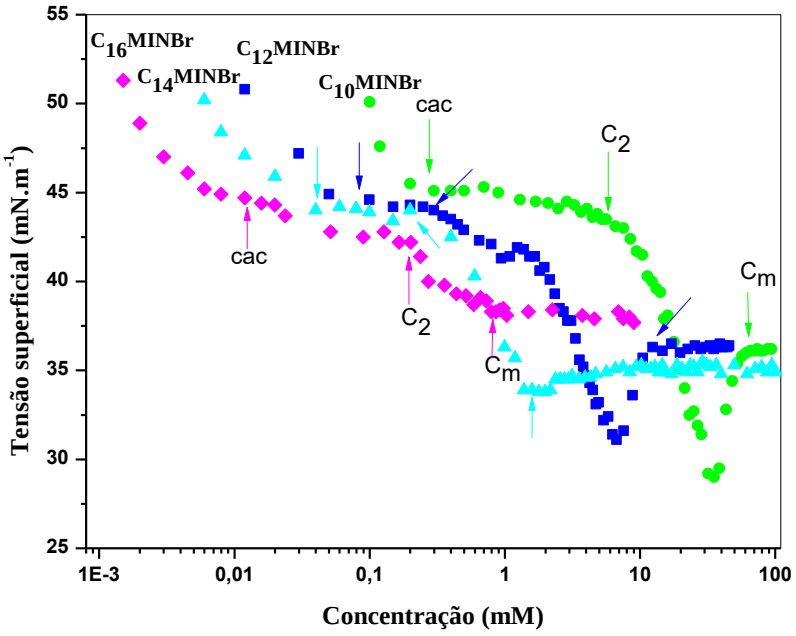


Figura 26 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs dicatiônicos em solução aquosa.

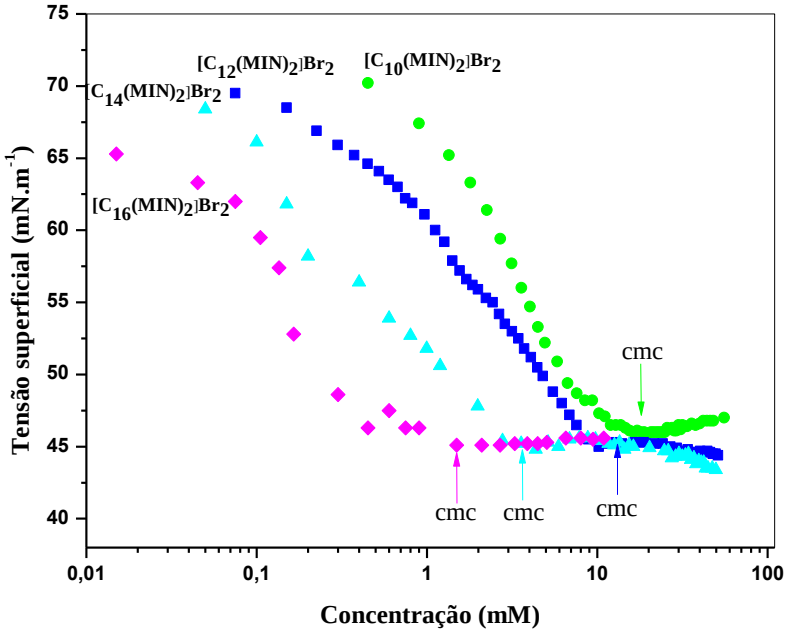


Figura 27 - Gráfico de tensão superficial em função da concentração dos LIs dicatiônicos em MC 3,0 g L^{-1}.

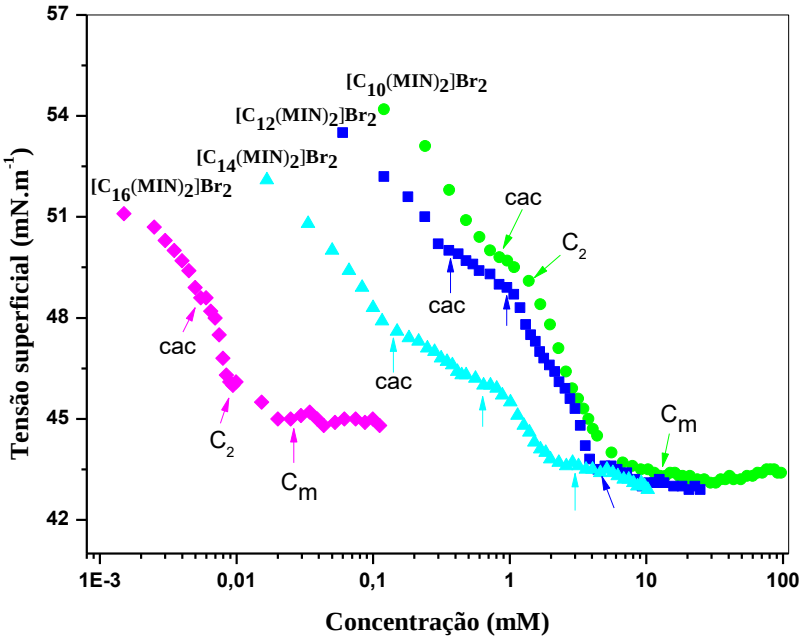


Tabela 12 - Propriedades superficiais dos LIs em solução aquosa e em MC 3,0 g L^{-1}obtidas pela técnica de tensão superficial.

LI	cmc[a] (mM)	γ_{cmc}[b] (mN/m)	$\Gamma_{máx}$[c] (µmol/m^2)	A_{min}[d] (Å^2)	Π_{cac}[e] (mN/m)	pC_{20}[f]	$\Delta G°_{ads}$[g] (kJ/mol)
C_{10}MIMBr	56,48	36,18	4,49	36,9	35,79	2,24	-21,34
C_{12}MIMBr	11,79	34,57	4,24	39,13	37,4	3,11	-28,80
C_{14}MIMBr	4,07	34,20	4,25	39,09	37,77	3,52	-34,89
C_{16}MIMBr	0,80	37,54	4,06	40,88	34,43	3,88	-40,29
$C_{10}(MIM)_2Br_2$	18,44	46,18	4,29	38,65	25,79	2,30	-13,95
$C_{12}(MIM)_2Br_2$	12,63	45,35	2,96	56,16	26,62	2,44	-18,50
$C_{14}(MIM)_2Br_2$	3,53	45,23	2,22	74,71	26,74	3,03	-24,28
$C_{16}(MIM)_2Br_2$	1,49	45,0	2,63	63,14	26,97	3,74	-25,66
MC/LI	**cac[h] (mM)**	**γ_{cac}[i] (mN/m)**	**C_2[j]**	**C_m[k]**			
MC/C_{10}MIMBr	0,27	45,18	5,79	63,33			
MC/C_{12}MIMBr	0,084	44,70	0,29	13,18			
MC/C_{14}MIMBr	0,04	44,02	0,19	1,61			
MC/C_{16}MIMBr	0,01	44,60	0,19	0,82			
MC/$C_{10}(MIM)_2Br_2$	0,84	49,84	1,39	12,91			
MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$	0,37	49,99	0,97	4,51			
MC/$C_{14}(MIM)_2Br_2$	0,14	47,61	0,66	2,79			
MC/$C_{16}(MIM)_2Br_2$	0,006	48,56	0,01	0,025			

[a]Concentração micelar crítica. [b]Tensão superficial na cmc. [c]Quantidade de LI adsorvido na interface. [d]Área mínima ocupada por molécula de LI na interface. [e]Efetividade do LI em diminuir tensão superficial do solvente. [f]Eficiência da adsorção. [g]Energia de Gibbs de adsorção. [h]Concentração de agregação crítica. [i]Tensão superficial na cac. [j]Concentração de saturação do polímero. [k]Concentração de formação de micelas livres.

A tensão superficial na cmc (γ_{cmc}) também diminui com o aumento da hidrobobicidade do LI. Quanto menor a γ_{cmc}, maior será a eficiência do LI em diminuir a tensão superficial do solvente, assim é possível estabelecer que os LIs monocatiônicos possuem uma eficiência em diminuir a tensão superficial da água maior do que os LIs dicatiônicos.

Os valores de pC_{20} demonstram a eficiência de adsorção do LI na interface líquido/ar, onde um elevado valor para este parâmetro indica que uma pequena concentração é necessária para saturar a superfície de adsorção, ou seja, uma menor concentração é necessária para formar a monocamada adsorvida. Os valores obtidos para o pC_{20} seguiram a ordem: C_{10}MIMBr < C_{12}MIMBr < C_{14}MIMBr < C_{16}MIMBr para os LIs monocatiônicos e $C_{10}(MIM)_2Br_2$ < $C_{12}(MIM)_2Br_2$ < $C_{14}(MIM)_2Br_2$ < $C_{16}(MIM)_2Br_2$ para os LIs dicatiônicos.

Estes resultados mostram que tanto os LIs mono quanto os dicatiônicos com cadeias alquílicas maiores apresentam uma maior eficiência em se adsorver na interface. Além disso, os maiores valores de pC_{20} para os LIs monocatiônicos confirmam a sua maior tendência em se adsorver na interface quando comparados a seus análogos dicatiônicos. Esse fato está em acordo com os valores de $\Delta G°_{ads}$ apresentados na Tabela 12.

Analisando esses dados, vemos que os valores de ΔG°_{ads} são negativos sugerindo que a adsorção dos LIs na interface líquido/ar é um processo espontâneo. Os valores obtidos em módulo para a ΔG°_{ads} seguiram a ordem: $C_{10}MIMBr < C_{12}MIMBr < C_{14}MIMBr < C_{16}MIMBr$, para LIs monocatiônicos e $C_{10}(MIM)_2Br_2 < C_{12}(MIM)_2Br_2 < C_{14}(MIM)_2Br_2 < C_{16}(MIM)_2Br_2$, para os LIs dicatiônicos. É possível observar também que os valores de ΔG°_{ads} são mais negativos para os LIs monocatiônicos do que para os LIs dicatiônicos, indicando novamente que o processo de adsorção na interface é favorecido para os LIs monocatiônicos. Comparando-se os valores de energia de Gibbs de micelização e adsorção para os LIs puros vemos que os valores absolutos de ΔG^{o}_{ads} são maiores em módulo que os valores encontrados para a ΔG_m°, indicando que primeiramente os LIs adsorvem na interface líquido-ar e num segundo momento, após a saturação da interface, começam a formar agregados (micelas) no interior da solução.

De acordo com a Tabela 12, a $\Gamma_{máx}$ diminui com o aumento da cadeia carbonílica tanto para os LIs monocatiônicos quando para os LIs dicatiônicos, com exceção do LI $C_{16}(MIM)_2Br_2$. Como podemos observar, os LIs $C_{10}MIMBr$ e $C_{10}(MIM)_2Br_2$ têm maiores valores de $\Gamma_{máx}$, o que pode estar relacionado com suas menores cadeias alquílicas e com suas maiores capacidades de compactação, favorecendo um maior número de moléculas na superfície. Tanto para os LIs mono quanto dicatiônicos, a área ocupada por cada molécula de LI na superfície é maior quando ocorre um aumento na cadeia alquílica do LI e este comportamento provavelmente deve-se a maior exclusão estérica promovida pelas caudas dos LIs.

A área de superfície mínima ocupada por uma molécula de LI na interface água/ar (A_{min}) mostra a efetividade do LI se localizar nessas interfaces e está diretamente relacionada com o excesso de LI na superfície. Para os LIs monocatiônicos a A_{min} aumenta com a hidrofobicidade da cadeia alquílica. Para a série de LIs dicatiônicos em estudo, os valores de A_{min} aumentam do $C_{10}(MIM)_2Br_2$ até o $C_{14}(MIM)_2Br_2$ e posteriormente diminuem para o LI $C_{16}(MIM)_2Br_2$, demonstrando que o LI $C_{10}(MIM)_2Br_2$ é o que apresenta a melhor densidade de empacotamento na superfície em relação aos outros LIs dicatiônicos.

Estudos envolvendo diferentes tamanhos da cadeia alquílica mostram mudanças drásticas nos parâmetros de atividade superficial, já que apresentam um efeito hidrofóbico significativamente mais pronunciado à medida que a cadeia alquílica aumenta (AO, 2009; ZHAO, 2011; LIU, 2013). Quando considerado a redução da A_{min}, uma possível explicação é que como os grupos espaçadores menores podem se empacotar mais eficientemente na interface, diminuem os valores de A_{min} (AO, 2009). O fato do $LIC_{16}(MIM)_2Br_2$ ocupar uma área menor pode ser explicada considerando que o mesmo pode adquirir uma forma curvada devido a sua cadeia carbônica maior, o que lhe confere uma maior flexibilidade.

Passando a estudar agora o sistema MC/LIs podemos verificar que, na ausência de LI, a MC atua como um tensoativo, reduzindo a tensão superficial da água pura de 72 mN m^{-1} para 55 ± 2 mN m^{-1}. Como observado nas Figuras 25 e 27, as regiões dos gráficos são interpretadas em termos da interação entre o polímero e o LI. Inicialmente, quando a concentração de LI é baixa, este adsorve na superfície ar-líquido, de modo que os grupos polares do surfactante permanecem direcionados para a solução aquosa, minimizando a repulsão entre a cauda hidrofóbica e a água, diminuindo a tensão superficial da solução.

Ao mesmo tempo ocorrem as associações cooperativas levando a formação de agregados MC/LI, a qual é indicada por um ponto de inflexão na curva. O início deste ponto de inflexão indica o valor da cac, e a extensão desse ponto de inflexão depende da natureza do LI. Com posterior adição, um segundo ponto de inflexão é observado, indicando a concentração de saturação do polímero (C_2). Após atingida a C_2, ocorre uma diminuição da tensão superficial, uma vez que as cadeias do polímero estão completamente saturadas e uma nova adição de LI resulta na adsorção do LI na interface líquido-ar. Após a saturação da interface observa-se a formação das micelas livres, Cm, e a tensão superficial não varia mais.

Pelo método das medidas de tensão superficial observamos novamente uma diminuição dos valores de cac dos sistemas MC/LIs quando comparado aos valores de cmc dos respectivos LIs puros, indicando que ocorre associação entre os líquidos iônicos imidazolíneos e a MC. Estes resultados confirmam a tendência observada utilizando as técnicas de medidas de condutividade elétrica e ITC.

Analisando os valores da Tabela 12, para os sistemas MC/LI, vemos que a cac tanto dos LIs mono como a dos LIs dicatiônicos diminuem com o aumento da cadeia alquílica evidenciando novamente o efeito das interações hidrofóbicas na formação dos agregados polímero/LI. Os valores de γ_{cac} indicam que a atividade tensoativa dos LIs é superior em solução aquosa quando comparados aos sistemas MC/LIs, e dentro dos sistemas MC/LIs,

novamente a atividade tensoativa dos LIs monocatiônicos é superior a atividade tensoativa dos LIs dicatiônicos.

Nas Figuras 24 e 25, observamos um mínimo na curva para os LIs monocatiônicos, tanto para os LIs puros como para o sistema MC/LIs. De acordo com GAO (2012) e EASTOE et al. (2000), estes mínimos se devem a presença de impurezas nos LIs, o que provoca uma grande incerteza associada a determinação da cmc e da C_m. Nota-se que os valores de cmc e cac encontrados por ITC e condutividade são bastante diferentes dos descritos pela técnica de tensão superficial. Segundo Frizzo et al. (2016) essa diferença é aceitável, pois medidas de tensão superficial podem ser afetadas por perturbações na interface ar-líquido, causada por traços de impurezas que podem provocar a alteração desses valores.

É de se notar que, o valor de C_2 foi determinado por tensão superficial, mas não foi observado por condutividade elétrica e ITC. Já os valores de C_m podem ser comparados com os obtidos por condutividade e, quando comparados, esses valores se mostram bastante diferentes. No entanto, os valores encontrados para C_m por tensão superficial e por condutividade são muito próximos aos encontrados para cmc dos seus respectivos LIs em água.

Os nossos resultados estão de acordo com os propostos por Shah et al. (2016), que estudaram os surfactantes *gemini* puros e na presença da MC, por medidas de tensão superficial, em função da concentração desses surfactantes. Os autores variaram o grupo espaçador dos surfactantes e os valores de cmc encontrados aumentaram com o aumento do grupo espaçador ($cmc_{16\text{-}4\text{-}16}$ = 0,025 mM, $cmc_{16\text{-}5\text{-}16}$ =, 0,028 mM e $cmc_{16\text{-}5\text{-}16}$ = 0,030 mM) e foi identificado apenas um ponto de inflexão na curva de tensão superficial em função da concentração dos surfactantes.

Na presença da solução de 1% de MC, o gráfico da tensão superficial apresentou quatro regiões distintas, assim como por nossos resultados. Os valores de cac encontrados também diminuíram com o aumento do grupo espaçador dos surfactantes *gemini* ($cac_{16\text{-}4\text{-}16}$ = 0,018 mM, $cac_{16\text{-}5\text{-}16}$ = 0,021 mM, $cac_{16\text{-}6\text{-}16}$ = 0,01 mM). Os autores mencionam que esses resultados sugerem uma interação complexa que depende da hidrofobicidade relativa e da atividade superficial dos surfactantes.

Zanette et al. (2006) estudaram a interação entre o polímero neutro PEO e o surfactante aniônico SDS com medidas de tensão superficial. Para o SDS puro é evidenciado uma concentração micelar crítica em 6 mM que é representada pela descontinuidade de duas regiões de reta. Na presença de PEO é vista a formação de um platô. O início desse é

caracterizado como a cac, ou seja, o início da interação PEO/SDS e a formação de agregados, de modo que a mesma se encontra em uma concentração inferior a cmc do SDS puro. Esse platô representa uma etapa na qual a concentração de surfactante na interface ar/água é mantida constante. Após esse ponto a tensão superficial decresce e o processo de associação é encerrado (C_2). Após atingido o C_2, ocorre apenas formação de micelas de SDS, que entram em equilíbrio com os agregados PEO/SDS na solução.

4.2.4 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) é apropriada para o acompanhamento de processos que envolvem mudança de conformação, crescimento, agregação e gelificação de sistemas coloidais e macromoleculares. As medidas de DLS foram realizadas, abaixo e acima da cmc dos LIs, para os sistemas MC/C_{12}MIMBr e MC/C_{16}MIMBr com o intuito de evidenciar o efeito do comprimento da cadeia alquílica na interação polímero/LI. Para verificar o efeito do número de cabeças catiônicas na interação polímero/LI foram realizadas medidas para o sistema MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$. Todos os experimentos foram feitos no ângulo θ = 90º, a 25 ºC, para uma concentração de MC constante de 1,0 g L^{-1}. A Figura 28 mostra os gráficos da função de autocorrelação do campo elétrico, $g_2(\tau)$, e da distribuição dos tempos de relaxação versus log τ (µs), para o sistema MC/C_{12}MIMBr. A função de autocorrelação foi analisada utilizando o programa GENDIST, que usa o algoritmo REPES.

Figura 28 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/C_{12}MIMBr a diferentes concentrações de LI.

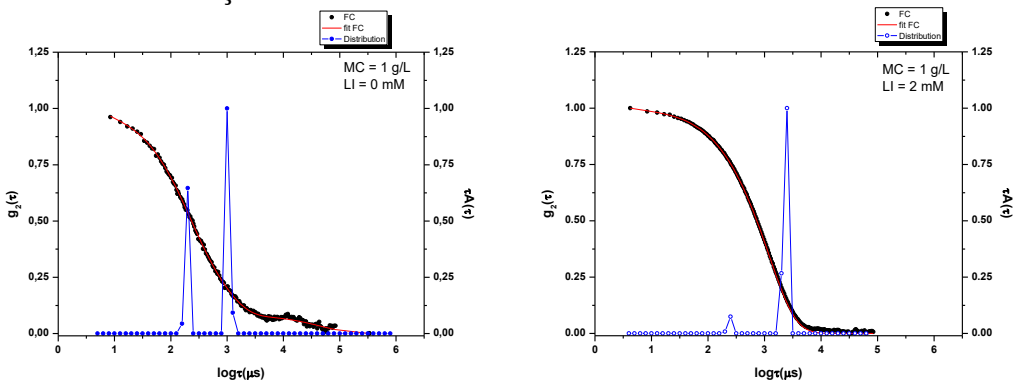


Figura 28 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/C_{12}MIMBr a diferentes concentrações de LI.

(continuação)

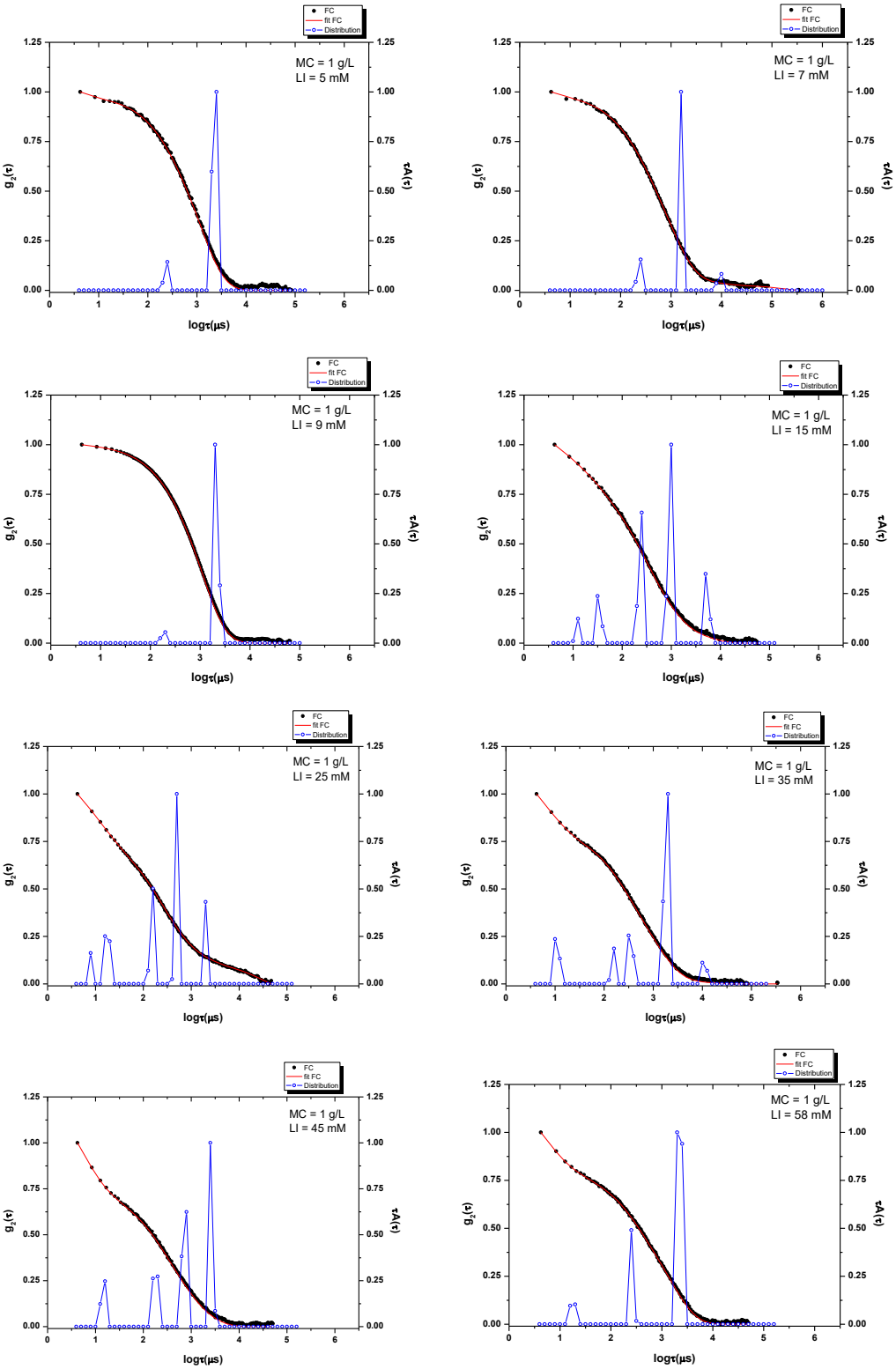
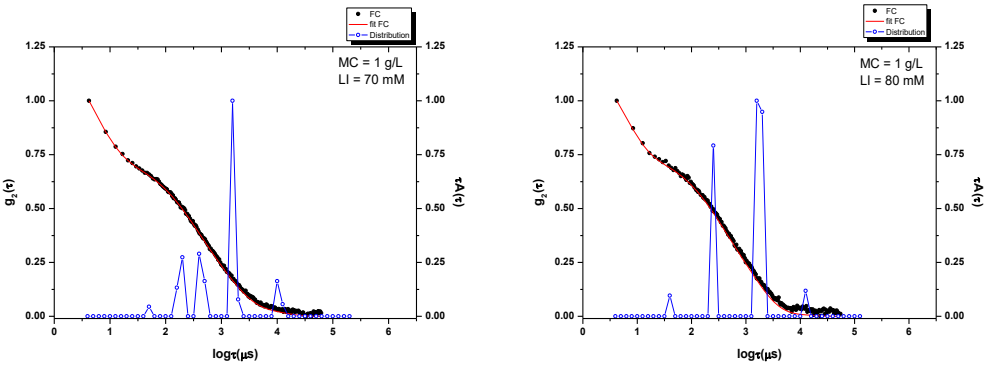


Figura 28 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/C_{12}MIMBr a diferentes concentrações de LI.

(continuação)



Comportamentos distintos foram observados abaixo e acima da cmc. Quando as concentrações se encontram abaixo da cmc, é possível verificar a existência de dois modos de relaxação. Já para concentrações acima da cmc, verifica-se que o número de modos de relaxação aumenta, passando a existir de quatro a cinco modos. A Tabela 13 mostra os valores dos raios hidrodinâmicos (R_h), calculados a partir da relação de Stokes-Einstein. Neste trabalho, serão discutidos tamanhos de partículas até 1000 nm, sendo que acima desse valor não devem ser considerados como resultados confiáveis, pois se encontram acima do limite de detecção da técnica.

Tabela 13 - Raio hidrodinâmico (Rh) para os modos de relaxação em função da concentração de C_{12}MIMBr em MC 1,0 g L^{-1}.

[LI] mM	**Rh_1 (nm)**	**Rh_2 (nm)**	**Rh_3 (nm)**	**Rh_4 (nm)**
0	-	19,7	101,8	-
2	-	24,5	238,3	-
5	-	23,8	229,0	-
7	-	23,8	158,5	927,0
9	-	18,5	128,6	-
15	1,3; 3,4	23,8	95,4	529,1
25	0,8; 1,8	15,4	49,8	199,6
35	1,1	15,5	34,2	185,0
45	1,5	17,7	72,3	255,4
58	1,8	25,3	221,7	-
70	5,0	18,4	43,0	160,9
80	4,0	25,2	176,2	-

A MC pura apresentou dois modos de relaxação. O primeiro modo de relaxação (τ_1) refere-se as cadeias de polímero livre (R_h = 19,6 nm) e o segundo modo de relaxação (τ_2) refere-se a associações entre as cadeias do polímero (R_h = 101,8 nm). Com a adição dos LIs, em concentrações abaixo da cac (2 a 9 mM) é possível detectar os mesmos modos de relaxação. O primeiro modo de relaxação (τ_1), modo rápido, diminui de amplitude com o aumento da concentração de LI e pode ser atribuído as cadeias livres de MC na presença de pequena quantidade de LI associado, com R_h variando de 18 a 24 nm e o segundo modo de relaxação (τ_2), modo lento, pode estar relacionado as associações entre as cadeias de MC na presença de LI, dentro do volume de espalhamento, com R_h variando de 128 a 238 nm.

Acima da cac (15 a 80 mM), o primeiro modo (τ_1) pode ser atribuído a relaxação dos agregados de C_{12}MIMBr, micelas não ligadas ao polímero, pois a concentração do LI é superior a cac, com R_h na faixa de 0,8 a 5 nm. O segundo modo de relaxação (τ_2) pode ser atribuído as cadeias livres de MC na presença de LI. O terceiro (τ_3) e quarto (τ_4) modos de relaxação estão associados as micelas de LI que se autorganizaram na superfície da MC, gerando agregados de diferentes tamanhos (34,2 a 927,0 nm). O terceiro e quarto modos apresentam variações quanto aos valores de seus raios hidrodinâmicos para concentrações acima da cmc, isso indica que os agregados podem estar passando por uma reorganização em sua estrutura devido a presença de micelas de LI na solução.

A Figura 29 mostra os gráficos da função de autocorrelação do campo elétrico, $g_2(\tau)$, e da distribuição dos tempos de relaxação versus log τ (μs), para o sistema MC/C_{16}MIMBr. Os perfis das curvas para os sistemas MC/C_{12}MIMBr e MC/C_{16}MIMBr são semelhantes. Assim como para o sistema MC/C_{12}MIMBr, o sistema MC/C_{16}MIMBr apresenta dois modos de relação abaixo da cmc (0,15 a 0,45 mM). Após a cmc, verifica-se que o aumento da concentração do LI provoca o aumento do número de modos de relaxação, de modo que passam a existir até cinco modos de relaxação.

O modo de relação lento (τ_1), após atingida a cmc, evidencia o surgimento das micelas livres de LI C_{16}MIMBr, com R_{h1} na faixa de 1,3 a 7,9 nm, conforme Tabela 14. Quando comparamos os sistemas MC/C_{12}MIMBr e MC/C_{16}MIMBr, podemos verificar que os R_{h1} das micelas aumentam para o sistema MC/C_{16}MIMBr. Isso é coerente com o fato de que LI com cadeias alquílicas maiores favorecem a formação de micelas com R_h maiores. O aparecimento dos tempos de relaxação lentos (τ_3, τ_4, τ_5), para o sistema MC/C_{16}MIMBr, e o aumento de suas amplitudes com o aumento da concentração de LI, evidenciam as interações polímero/LI.

Figura 29 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/C_{16}MIMBr a diferentes concentrações de LI.

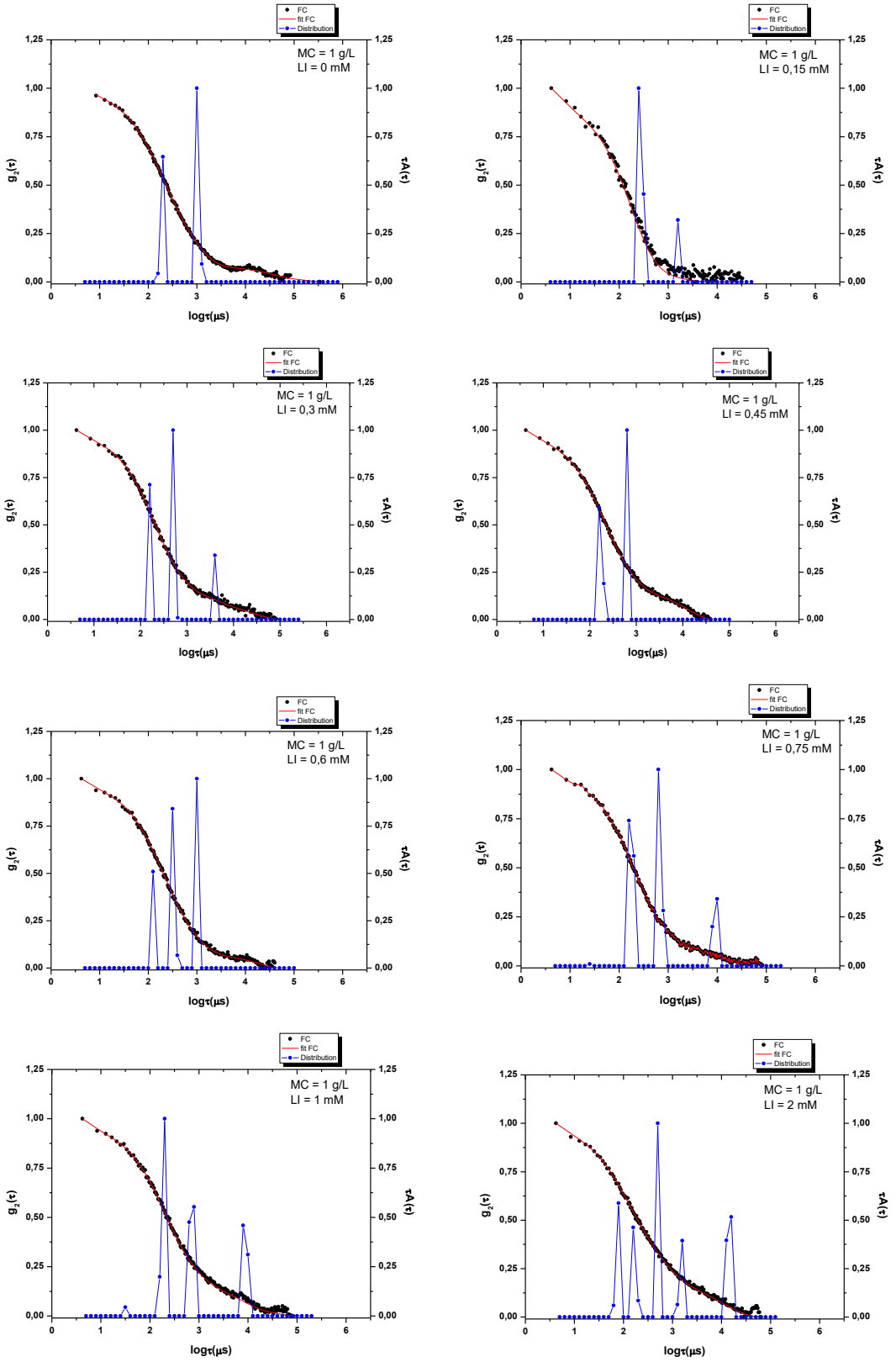


Figura 29 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/C_{16}MIMBr a diferentes concentrações de LI.

(continuação)

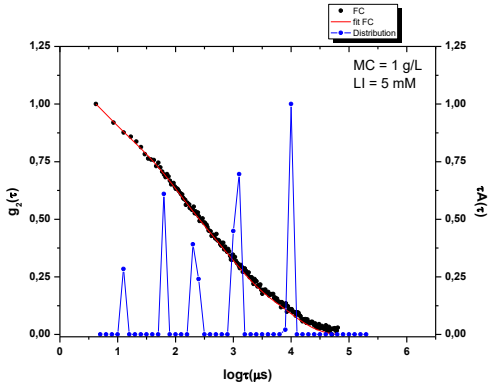


Tabela 14 - Raio hidrodinâmico (Rh) para os modos de relaxação em função da concentração de C_{16}MIMBr em MC 1,0 g L^{-1}.

[LI] mM	Rh_1 (nm)	Rh_2 (nm)	Rh_3 (nm)	Rh_4 (nm)	Rh_5 (nm)
0	-	19,6	-	101,8	-
0,15	-	26,8	-	158,5	-
0,3	-	15,9	50,2	398,1	-
0,45	-	16,7	63,1	-	-
0,6	-	12,6	32,1	100,0	-
0,75	2,5	17,4	66,0	-	913,2
1	3,2	19,2	70,9	-	866,6
2	7,9	16,4	50,2	152,9	1424,9
5	1,3;6,3	21,7	-	114,3	995,0

Os gráficos da função de autocorrelação do campo elétrico, $g_2(\tau)$, e da distribuição dos tempos de relaxação versus log τ (μs), para o sistema MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$ são mostrados na Figura 30 e os valores dos raios hidrodinâmicos são mostrados na Tabela 15. Neste sistema, é possível verificar que abaixo da cmc existem dois modos de relaxação, assim como para o sistema MC/C_{12}MIMBr.O primeiro modo de relaxação (τ_1) pode ser atribuído as cadeias livres de MC na presença de pequena quantidade de LI, e o segundo modo de relaxação (τ_2) está relacionado as associações entre as cadeias de MC na presença de LI. Com o aumento da concentração do LI e após atingida a cmc, passam a existir três modos de relaxação. O primeiro modo de relaxação (τ_1) está relacionado a relaxação das micelas de LI $C_{12}(MIM)_2Br_2$. O segundo modo de relaxação (τ_2) pode ser atribuído as cadeias livres de MC na presença de LI e o terceiro (τ_3) modo de relaxação está associado as micelas de LI que se

autorganizaram na superfície da MC, gerando agregados de diferentes tamanhos (52,8 a 638,2 nm).

Quando comparados os sistemas MC/C_{12}MIMBr e MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$ é possível notar que o número de tempos de relaxação, após atingida a cmc, é maior para o sistema contendo o LI monocatiônico. Isso indica que o número de agregados para o sistema MC/C_{12}MIMBr é maior do que para o sistema MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$, evidenciando que o LI C_{12}MIMBr interage mais com a MC. Esta comprovação está de acordo com o fato de que o LI dicatiônico é mais hidrofílico, portanto tem uma afinidade menor em formar agregados na presença da MC.

Figura 30 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$ a diferentes concentrações de LI.

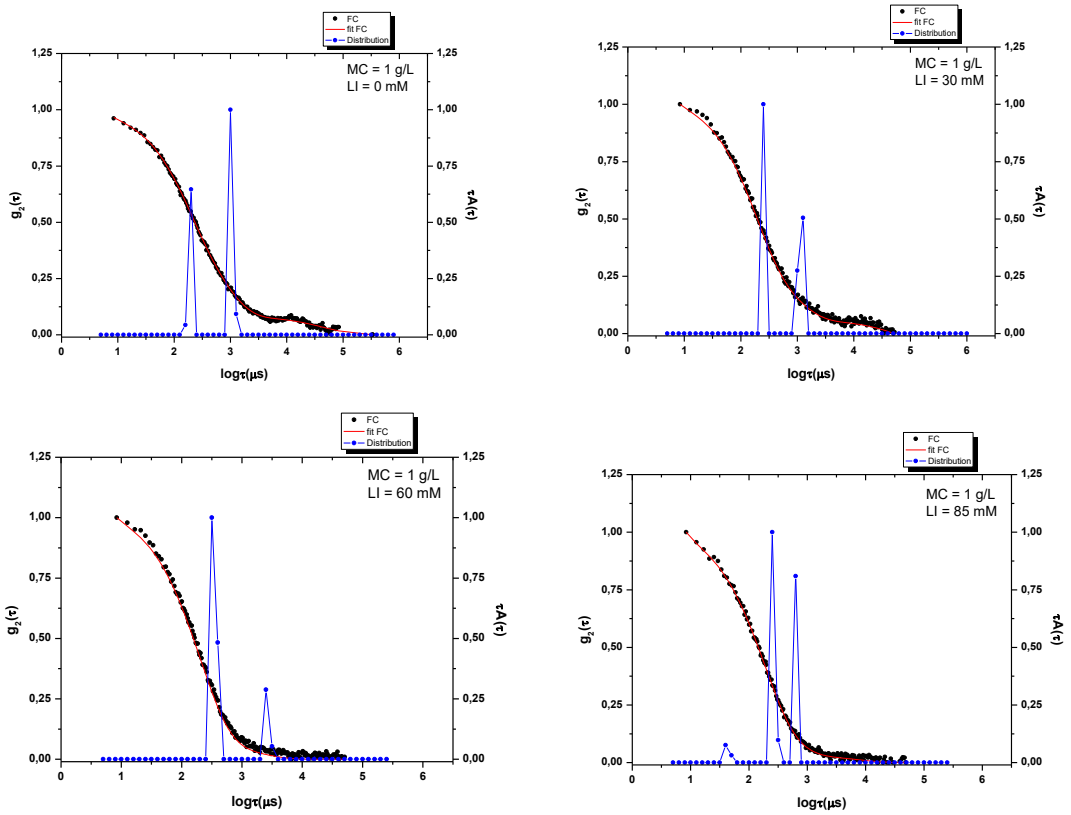


Figura 30 - Espectros de espalhamento de luz dinâmico para o sistema MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$ a diferentes concentrações de LI.

(continuação)

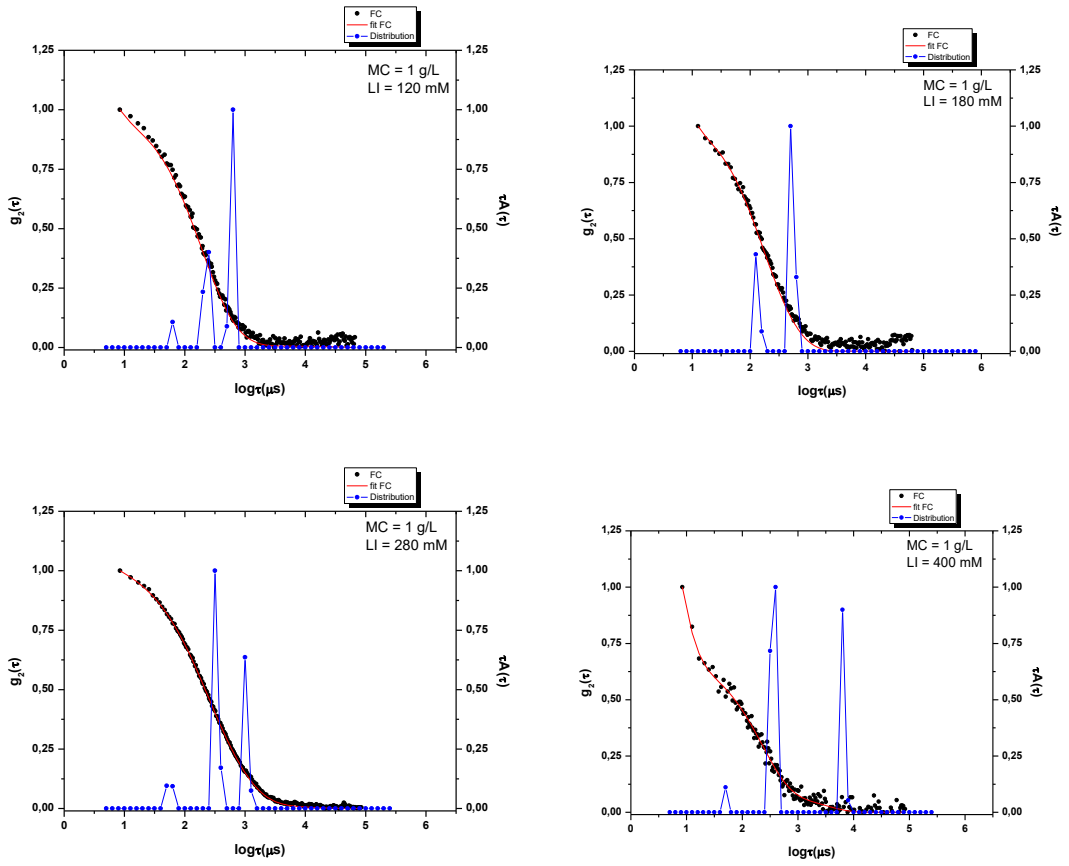


Tabela 15 - Raio hidrodinâmico (Rh) para os modos de relaxação em função da concentração de $C_{12}(MIM)_2Br_2$ em MC 1,0 g L^{-1}.

[LI] mM	Rh_1 (nm)	Rh_2 (nm)	Rh_3 (nm)
0	-	19,6	101,8
30	-	25,1	115,4
60	-	33,9	259,5
85	4,2	25,6	63,9
120	6,3	22,9	61,8
180	-	13,1	52,8
280	5,6	32,6	102,3
400	5,0	35,9	638,2

Villetti et al. (2011b) descreveram a interação entre a MC e o surfactante catiônico DTAB em meio aquoso através da técnica de DLS. Os autores mostram que para o sistema MC/DTAB, na ausência de sal, o raio hidrodinâmico aumenta, atinge o máximo e depois volta a decrescer com a adição do surfactante. A adsorção das micelas aniônicas de DTAB sobre as cadeias da MC, faz com que o polímero que adquiriu características de polieletrólito se expanda, causando um aumento no R_h. Após atingido o máximo, foi observado a diminuição do R_h que, pode ser atribuída a blindagem eletrostática das interações de carga pelo excesso de contraíons na solução. O sistema de MC/DTAB, na presença de sal, mostra apenas um aumento linear de R_h, com o aumento da concentração do surfactante.

Liu et al. (2012) usam DLS para explicar o mecanismo de interação entre a carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) com líquidos iônicos brometo de 1-alquil-3-metilimidazolíneo (C_nMIMBr, n = 8, 10, 12, 14, 16) e brometo de N-alquil-N-metilpirrolidíneo (C_nMPB, n = 12, 14, 16) em solução aquosa. Os resultados mostraram que os monômeros de C_8MIMBr podem ligar-se às redes de NaCMC, originando uma distribuição polidispersa, com dois picos principais. O primeiro pico, relacionado ao menor R_h, é atribuído a interação da cabeça catiônica do C_8MIM^+ que se liga ao grupo $–COO^-$ da NaCMC através de interações eletrostáticas, gerando cadeias de polímero estendidas. O segundo pico, relacionado ao maior R_h, é indicativo de interações entre as cadeias hidrocarbônicas do C_8mimBr que interagem com a parte hidrofóbica da NaCMC, gerando estruturas globulares de múltiplas cadeias poliméricas. Com posterior adição de LI no sistema e devido as altas interações hidrofóbicas, esse sistema pode se reorganizar, formando uma estrutura única, que cresce. Para concentrações elevadas de LI é observada a formação de micelas livres.

Para o sistema NaCMC/C_{16}MIMBr ocorre praticamente o mesmo que descrito acima, no entanto uma maior concentração de surfactante induzirá um rearranjo parcial das estruturas. Após o rearranjo, a estrutura formada pode ser descrita como um modelo de “colar com pérolas”, de maneira que as micelas do surfactante são indicadas como "pérolas" e as cadeias poliméricas como "cordão". A consequência desse rearranjo é a diminuição do tamanho dos agregados.

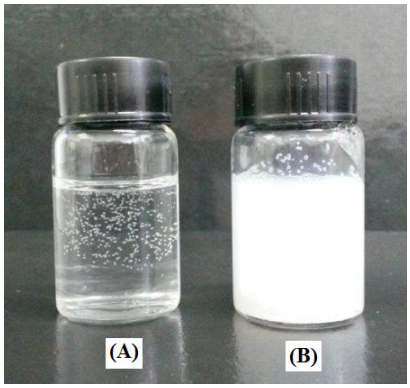
4.3 ESTUDO DA INTERAÇÃO POLÍMERO/LIs EM ESTADO GEL

Os derivados de celulose solúveis em água, como a hidroxipropilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxietilcelulose e metilcelulose são sistemas modelos para

investigar os fatores que afetam a gelificação e a separação de fase (TAKESHITA, et al., 2010; VILLETTI et al., 2011b). Para estes sistemas, gelificação e separação de fase ocorrem simultaneamente e são fortemente correlacionados entre si.

Soluções aquosas de MC são transparentes e homogêneas à temperatura ambiente, mas formam géis físicos termorreversíveis quando aquecidas. Quando a amostra atinge uma determinada temperatura, pontos de junção começam a se formar devido às interações hidrofóbicas entre as cadeias, sendo que este processo é entropicamente dirigido. O aumento na massa molar aparente causado pela reticulação física induz a separação de fase da MC, resultando numa fase rica e outra pobre em polímero. Depois que a separação de fase ocorre em alguma extensão, a fase rica em MC começa a gelificar, resultando numa rede tridimensional infinita. O gel formado tem uma aparência opaca como mostrada na Figura 31.

Figura 31 – Solução de MC 15 g L^{-1}: (A) estado sol e (B) estado gel.



Villetti et al. (2011) estudaram a gelificação da MC na presença de sal utilizando a técnica de espalhamento de luz a baixos ângulos (SALS) e mostraram que a separação de fase ocorre através do mecanismo de decomposição espinodal, levando a formação de estruturas bicontínuas. Através desta técnica foi possível determinar a temperatura de decomposição espinodal, utilizando-se a teoria de Cahn-Hilliard-Cook (CHC), e o comprimento de correlação (ξ=10 μm), o que está de acordo com a aparência opaca do gel.

As propriedades de gelificação da MC são consideravelmente alteradas pela adição de aditivos (XU et al., 2004a e 2004b). Alguns eletrólitos (SDS, C_nTAB, NaCl, NaBr, $FeCl_3$, Na_2CO_3, NaOH, etc) e não eletrólitos podem alterar o ponto de gelificação das soluções de polímero. Os sais quando adicionados à solução de polímero, apresentam uma maior afinidade pela água que os éteres de celulose, resultando na desidratação do polímero (efeito

salt-out), diminuindo a temperatura de gelificação. Por outro lado, os surfactantes diminuem a temperatura de gelificação, quando a concentração está abaixo da cmc e aumentam a temperatura de gelificação (efeito *salt-in*) quando a concentração está acima da cmc. Este aumento da temperatura de gelificação pode ser explicado em termos das interações entre polímero e surfactante.

Neste trabalho estudamos o efeito da adição dos líquidos iônicos imidazolíneos no mecanismo de gelificação da MC. Foi avaliado o efeito do tamanho da cadeia alquílica e a natureza do LI (mono e dicatiônico) no processo de gelificação, acima e abaixo da cmc, utilizando-se as técnicas de espectroscopia UV-visível, reologia e micro-DSC.

4.3.1 Espectrofotometria de UV-Visível

A separação de fase e gelificação da MC, na presença dos diferentes LIs, foi acompanhada por medidas da propriedade óptica transmitância com o aquecimento das soluções. A temperatura consulta inferior (LCST) foi definida como a temperatura na qual ocorre um decréscimo de 50% da luz transmitida.

Inicialmente foi verificado se a presença dos LIs C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) e $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10 e 12), em diferentes concentrações, causaria turbidez nas soluções de MC 15 g L^{-1}, a 25 ºC. Os sistemas MC/$C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 14 e 16), não foram estudos por esta técnica pois, os LIs puros já apresentam uma leve opalescência a temperatura ambiente (Figuras 32 e 33), que impossibilitou as medidas. Estudos envolvendo a carboximetilcelulose/LIs mostram que dependendo da natureza e da concentração do LI pode ocorrer separação de fase a temperatura ambiente, devido as altas interações eletrostáticas entre o poliânion e o LI catiônico (LIU et al., 2012).

Figura 32 – Opalescência das soluções de LI $C_{16}(MIM)_2Br_2$ nas concentrações abaixo e acima da cmc.

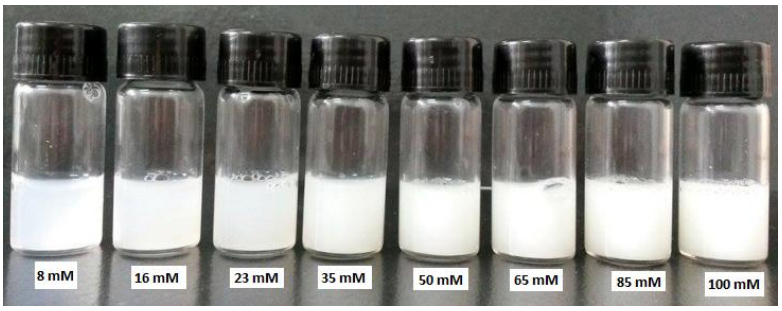


Figura 33 – Opalescência da solução de LI $C_{14}(MIM)_2Br_2$ na concentração de 50 mM.

Realizamos medidas de transmitância no comprimento de onda de 500 nm (região visível), região onde a MC e os LIs não absorvem radiação eletromagnética. Os resultados obtidos para esse experimento são mostrados na Figura 34 e 35.

Figura 34 - Transmitância de luz da MC 15 g L^{-1} em diferentes concentrações de LIs C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) (λ = 500 nm e T = 25 ºC).

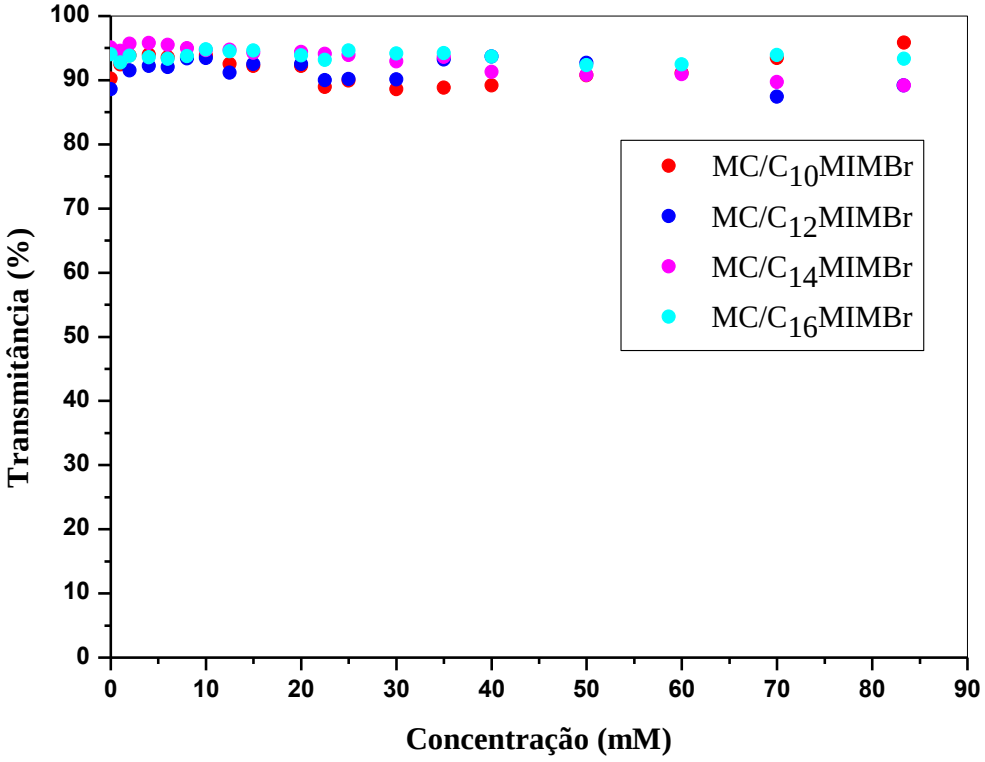
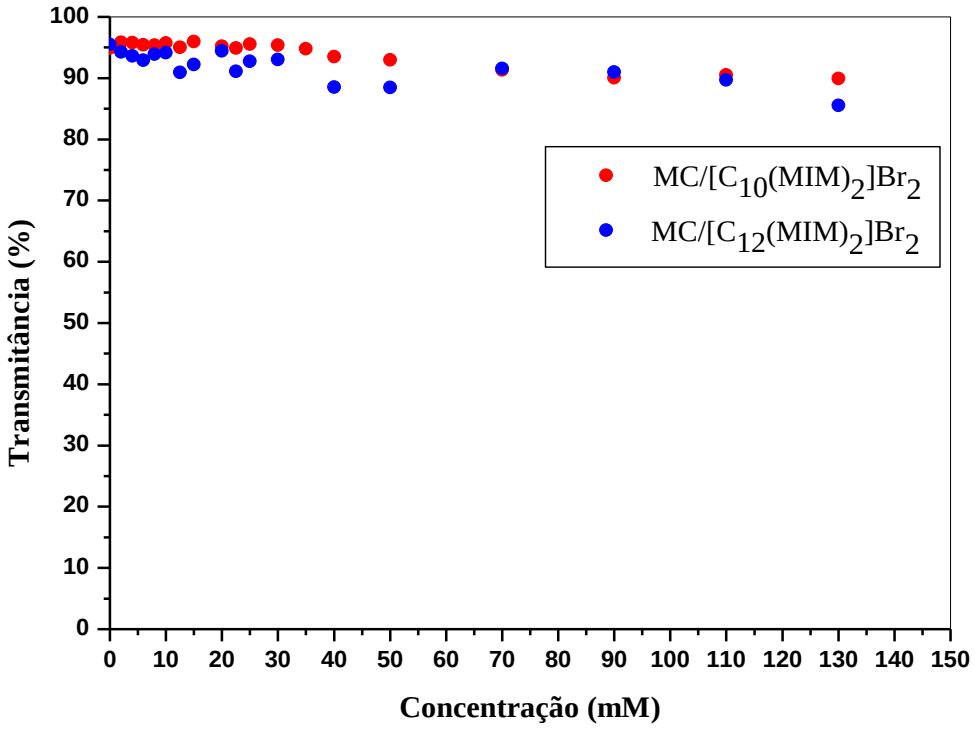


Figura 35 - Transmitância de luz da MC 15 g L^{-1} em diferentes concentrações de LIs $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10 e 12) (λ = 500 nm e T = 25 ºC).



Os resultados mostram que, à temperatura ambiente, o aumento da concentração dos LIs na solução aquosa de MC não provoca a separação de fases do sistema. É visto pelo gráfico que a transmitância é alta para todas as concentrações de LIs utilizados, indicando que o tamanho das micelas do surfactante é relativamente pequeno e não dispersa fortemente a luz. Portanto, podemos estudar por esta técnica o efeito dos LIs na separação de fase da MC até concentração acima de seus valores de cmc.

Após essa etapa inicial, foram realizadas medidas espectrofotométricas da separação de fase nos diferentes sistemas de MC/LIs. As amostras foram inicialmente aquecidas de 25 à 80 ºC e depois resfriadas até aproximadamente 18 ºC, para verificarmos a presença ou ausência de histerese durante o abaixamento da temperatura. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 36, 37 e 38 para os sistemas MC/C_{10}MIMBr, MC/C_{14}MIMBr e MC/$C_{10}(MIM)_2Br_2$, respectivamente. O restante dos resultados podem ser visualizado no Apêndice F.

Figura 36 –Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o MC/C_{10}MIMBr (MC = 15 g L^{-1} e λ = 500 nm).

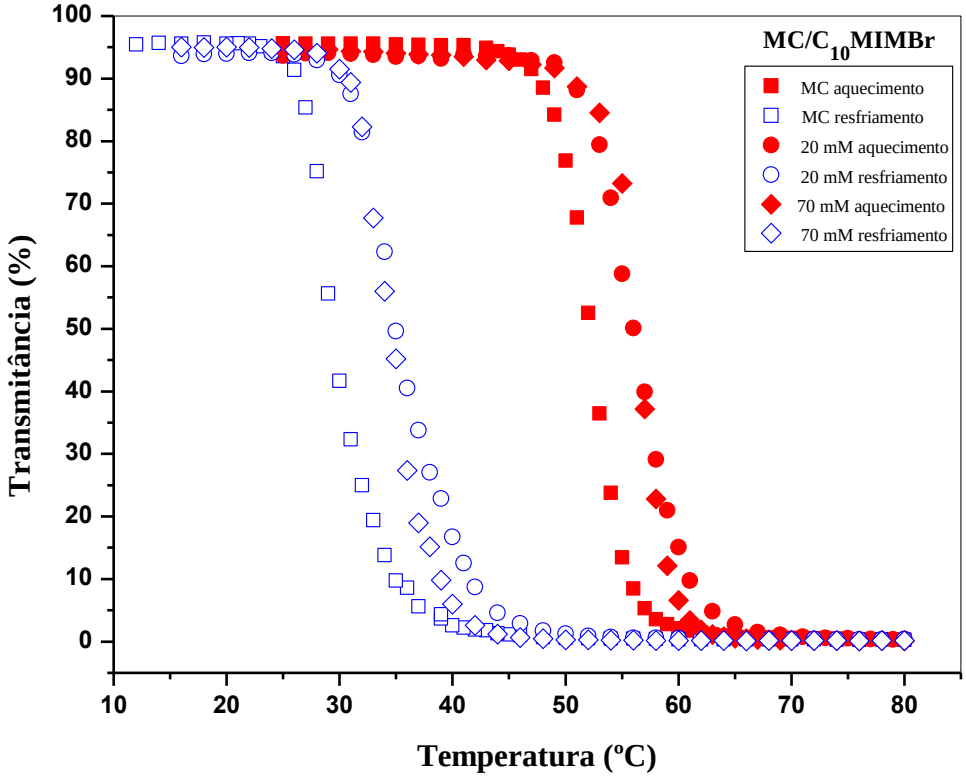


Figura 37 - Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o sistema MC/C_{14}MIMBr (MC = 15 g L^{-1} e λ = 500 nm).

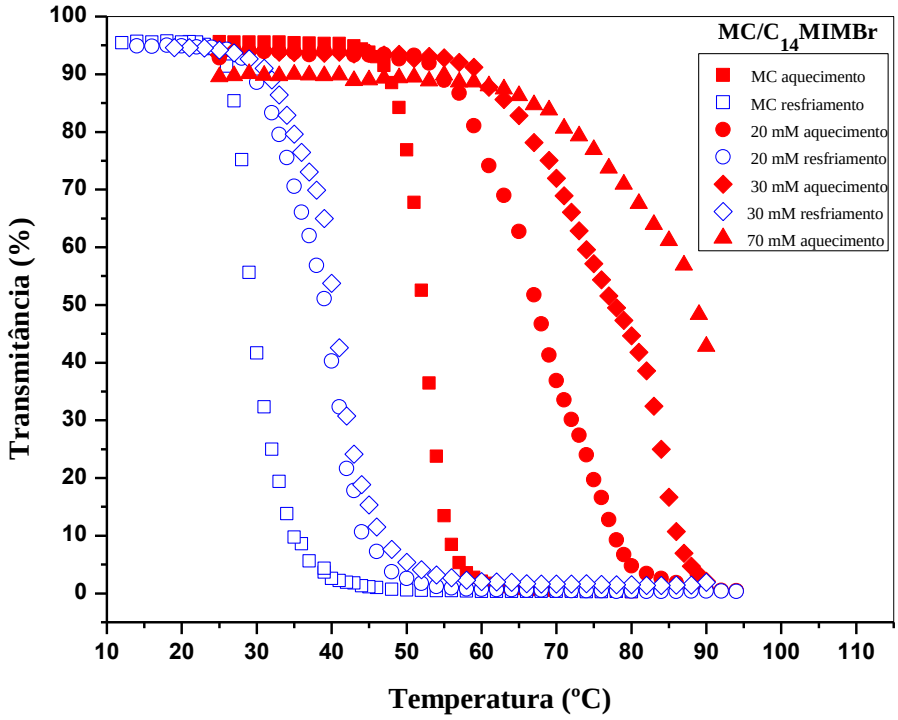
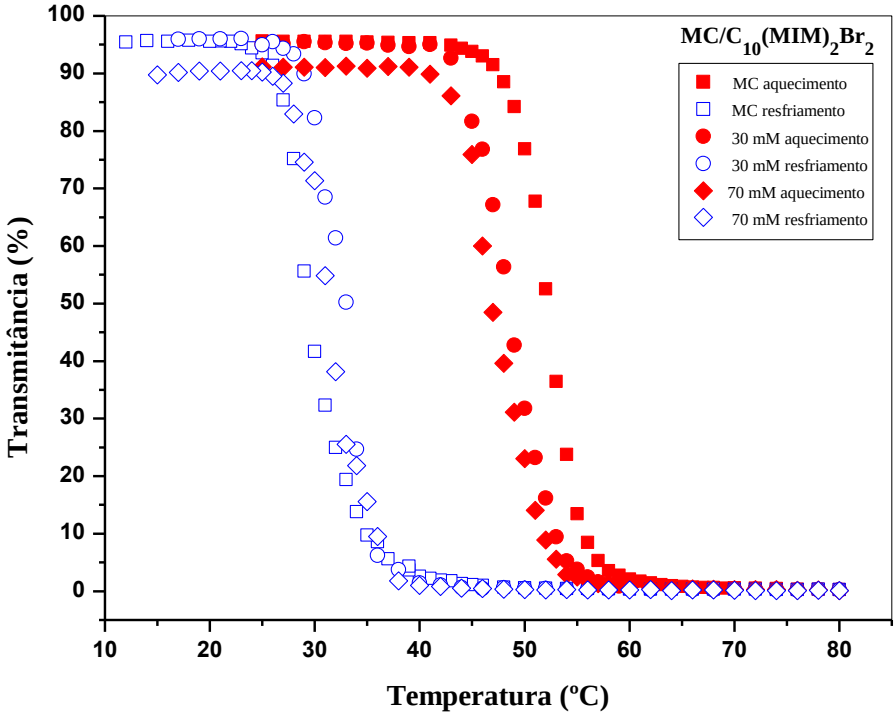


Figura 38 - Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o sistema $MC/C_{10}(MIM)_2Br_2$ (MC = 15 g L^{-1} e λ = 500 nm).



Podemos ver, pelos perfis das curvas, que a partir do momento em que começa a haver separação de fase no sistema, ocorre uma abrupta diminuição na transmitância de luz (aumento da turbidez). Para a solução de MC na ausência de LI é observado uma LCST de 52 ºC. Na presença dos LIs ocorre um deslocamento da LCST. Para os LIs monocatiônicos a LCST é deslocada para altas temperaturas pois a concentração está acima da cmc. Contudo, para os LIs dicatiônicos, a LCST é deslocada para baixas temperaturas pois a concentração está abaixo da cmc.

Podemos observar, para os LIs monocatiônicos, que quanto maior a concentração do LI maior o valor da LCST (ver Tabela 16) e que para uma concentração fixa de LI, a LCST diminui na seguinte ordem: $MC/C_{16}MIMBr$ > $MC/C_{14}MIMBr$ > $MC/C_{12}MIMBr$ > $MC/C_{10}MIMBr$. A título de ilustração, na concentração fixa de 70 mM, o $C_{10}MIMBr$ **(**Figura 36) aumenta a LCST em apenas 5 ºC, ao passo que o $C_{14}MIMBr$ (Figura 37) aumenta a LCST em 37 ºC, quando comparada com a MC pura. Para os LIs dicatiônicos, o aumento da concentração do LI diminui a LCST e para uma concentração fixa de LI a LCST diminui, seguindo a ordem: $MC/C_{12}(MIM)_2Br_2$ > $MC/C_{10}(MIM)_2Br_2$.

Tabela 16 – Resultados de transmitância (%) para o estudo da temperatura de formação da fase gel para a MC na presença de diferentes LIs.

Sistema	**Temperatura (ºC) aquecimento**			**Temperatura (ºC) resfriamento**		
	20 mM	**30 mM**	**70 mM**	**20 mM**	**30 mM**	**70 mM**
MC/C_{10}MIMBr	55,9	-	56,9	35,1	-	34,6
MC/C_{12}MIMBr	56,1	-	73,1	34,2	-	36,9
MC/C_{14}MIMBr	67,3	78,0	88,8	39,0	40,3	-
MC/C_{16}MIMBr	67,2	68,7	-	39,3	41,1	-
MC/$C_{10}(MIM)_2Br_2$	-	48,6	46,6	-	33,0	31,2
MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$	-	50,5	48,4	-	34,2	33,6

Estes resultados estão em concordância, pois para os LIs monocatiônicos trabalhamos com concentrações acima da cmc, ao contrário dos LIs dicatiônicos, com os quais trabalhamos em concentrações abaixo da cmc. É difícil comparar a natureza desses LIs mas, é possível concluir que os LIs monocatiônicos provocam o efeito *salt-in* no processo de separação de fase da MC e LIs dicatiônicos causam o efeito *salt-out*.

Em resumo, é possível verificar que os LIs monocatiônicos com cadeias alquílicas mais longas, aumentam a temperatura de separação de fase da MC, pois apresentam valores menores de cmc, consequentemente, formam agregados micelares na MC em concentrações mais baixas, impedindo a separação de fase. Para os LIs dicatiônicos, o efeito *salt-out* é mais evidente para o sistema MC/$C_{10}(MIM)_2Br_2$ pois, a concentração máxima (70 mM) utilizada é muito próxima do valor de cmc do $C_{12}(MIM)_2Br_2$.

Pelas curvas de transmitância, é possível observar que ocorre uma forte histerese no processo de resfriamento. Isso indica que o processo de transição sol-gel segue um mecanismo diferente da transição gel-sol, no entanto, a presença dos LIs mono e dicatiônicos altera pouco a degelificação da MC, de modo que a temperatura de transição gel-sol é bastante semelhante a da MC pura (30 ºC).

Esses resultados permitem concluir que os LIs alteram o processo de separação de fase da MC, sendo relevantes para o estudo da interação polímero/surfactante que será investigados por reologia e micro-DSC.

4.3.2 Reologia

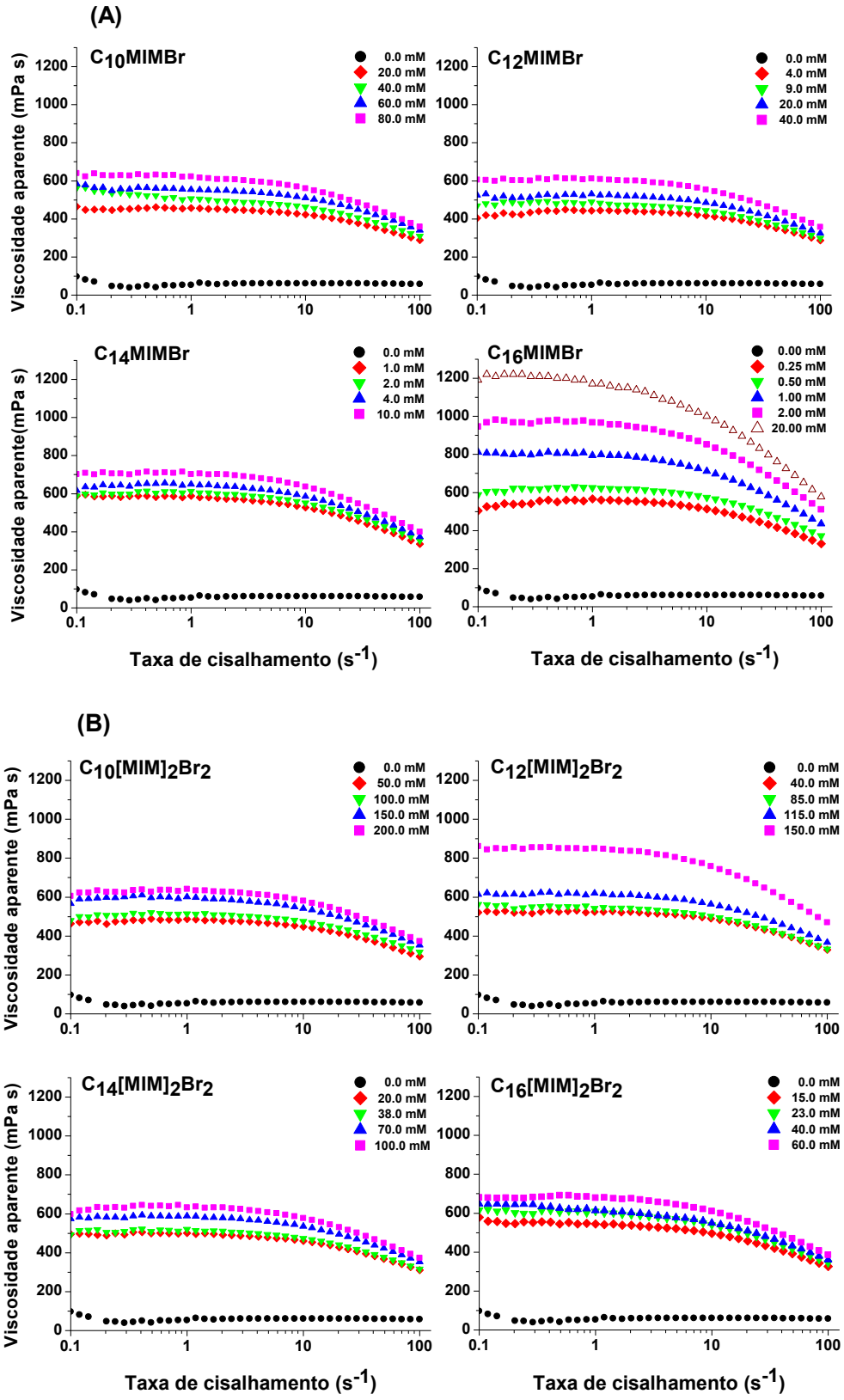
Iniciamos os estudos reológicos avaliando o efeito da adição dos LIs mono e dicatiônicos na viscosidade aparente das soluções de MC, em regime semi-diluído (C > C*). A Figura 39 mostra as curvas de viscosidade aparente das soluções de MC 15g L^{-1} a 25 ºC em função da taxa de cisalhamento (0,1 - 100 s^{-1}), com concentrações dos LIs abaixo e acima da cmc.

Como representado na Figura 39, a MC pura exibiu um comportamento Newtoniano. A adição dos LIs C_nMIMBr (Figura 39A) e $C_n(MIM)_2Br_2$ (Figura 39B) têm influência sobre a viscosidade aparente da solução de MC e sobre o perfil das curvas. A presença dos LIs mono e dicatiônicos aumenta consideravelmente a viscosidade aparente para todas as concentrações de LIs estudadas e estas soluções mostram um comportamento de fluído pseudoplástico, independente do tipo de LI.

Estes resultados podem ser compreendidos considerando que a adição dos LIs em solução de MC perturba as associações hidrofóbicas intra e intermoleculares das cadeias poliméricas em regime semi-diluído. Em sistemas semelhantes, sabe-se que surfactantes *gemini* catiônicos interagem com a MC (SHAH et al., 2016) e a HPMC (SARDAR, 2012) através de interações íon-dipolo entre a cabeça do surfactante e o grupo hidroxil do polímero, a baixas concentrações de surfactante, e que as interações hidrofóbicas entre as caudas do surfactante e o grupo metóxi da MC e o óxido de propileno da HPMC, predominam a altas concentrações de surfactante.

No nosso estudo, os LIs formam agregados autorganizados no grupo metóxi presente nas cadeias da MC e rompem as ligações intramoleculares das junções do polímero levando à expansão conformacional das cadeias, o que confere um caráter de polieletrólito a MC, resultando em um aumento da viscosidade aparente (SHAH et al., 2016; DAR et al., 2010). Além do mais, para altas concentrações dos LIs o aumento da viscosidade aparente pode também ser atribuída à formação de ligações cruzadas entre o polímero e as micelas, criando uma rede transiente (SHAH et al., 2016; SARDAR, 2012; WANG e al., 2004). A altas taxas de cisalhamento a estrutura da rede é destruída e, posteriormente, uma diminuição da viscosidade aparente da solução é observada.

Figura 39 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para a MC pura e na presença de LIs monocatiônicos (A) e LIs dicatiônicos (B), a 25 °C.

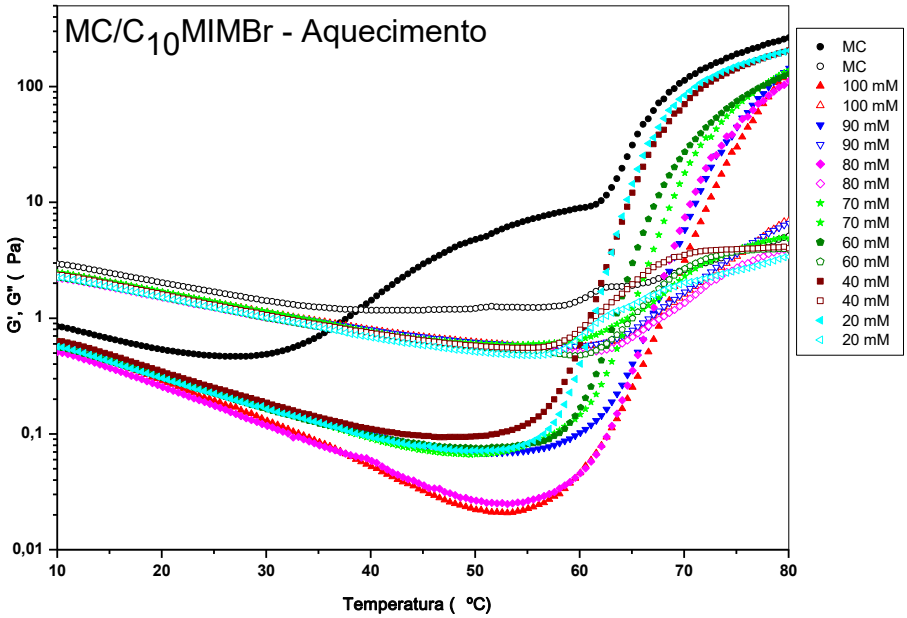


Para investigar o efeito do tipo de líquido iônico (mono e dicatiônico), do comprimento da cadeia alquílica (n = 10, 12, 14 e 16) e da concentração (abaixo e acima da cmc) dos LIs, na termogelificação de soluções de MC a 15 g L^{-1}, foram realizadas medidas viscoelásticas dinâmicas. De acordo com trabalhos anteriores (ARVIDSON et al., 2013; MCALLISTER et al., 2015) a temperatura de transição sol-gel (T_{gel}) da MC depende da taxa de aquecimento devido à complicada cinética de formação da rede física, enquanto a transição gel-sol (T_{sol}) não depende da taxa de resfriamento porque pode ser considerada uma transição de equilíbrio termodinâmico.

O módulo de armazenamento G' e o módulo de perda G” em função da temperatura (aquecimento e resfriamento) medido a 1 °C min^{-1} são mostrados nas Figuras 40 e 41 para os sistemas MC/C_{10}MIMBr e MC/$C_{10}(MIM)_2Br_2$, respectivamente. Os resultados para MC/C_nMIMBr (n = 12, 14 e 16) e MC/$C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 12, 14 e 16) são mostrados no Apêncice G.

Vários eventos podem ser observados nos ciclos de aquecimento e resfriamento a 1 °C min^{-1} da MC com e sem LI. Para a solução de MC pura: (i) A baixas temperaturas de aquecimento, entre 10 e 28 ºC, o G' diminui e é menor do que o G", indicando um comportamento líquido viscoelástico, no entanto, G" diminui a partir de 10 até 56 ºC; (ii) podemos ver a primeira ondulação de aumento no G' com o aumento da temperatura, entre 28 a 62 °C e nesse intervalo podemos ver o cruzamento de G' e G", sendo ,daí em diante, G' superior a G"; (iii) uma segunda ondulação de aumento no G' com o aumento da temperatura é observada a partir de 62 °C, refletindo uma transição térmica (transição sol-gel da MC) e G’ atinge um platô a uma temperatura elevada. Tradicionalmente, o cruzamento de G' e G" é usado como uma indicação do ponto de transição sol-gel (DESBRIÈRE, 2000), mas a temperatura de cruzamento para a MC pura foi de 39 °C, região em que a mesma não se comporta como um gel, sendo muito abaixo do pico endotérmico (64 °C) observado por Micro-DSC (ver discussão no próximo subitem).

Figura 40 – Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G'' (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de C_{10}MIMBr como uma função da temperatura.



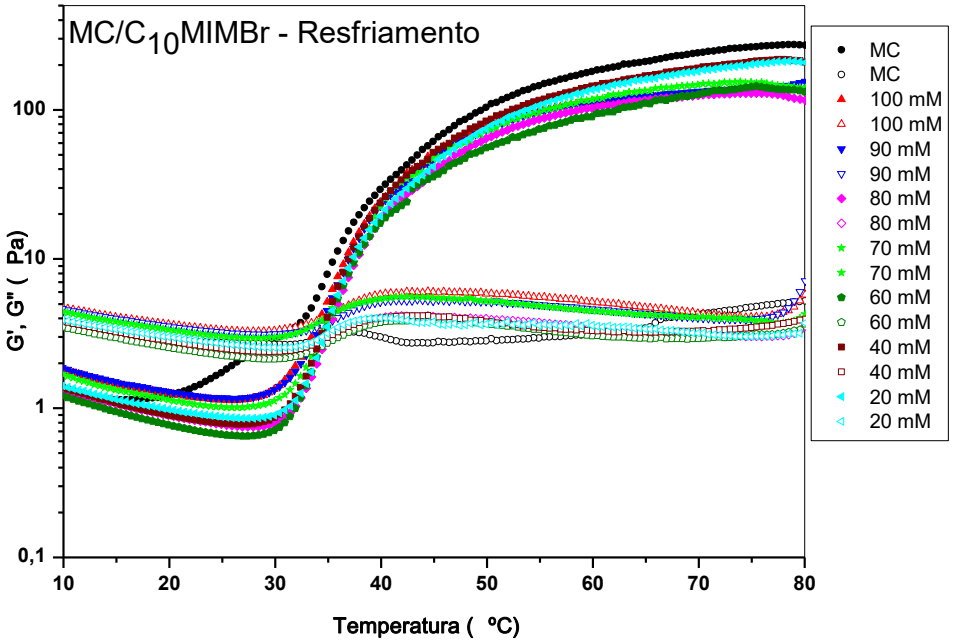
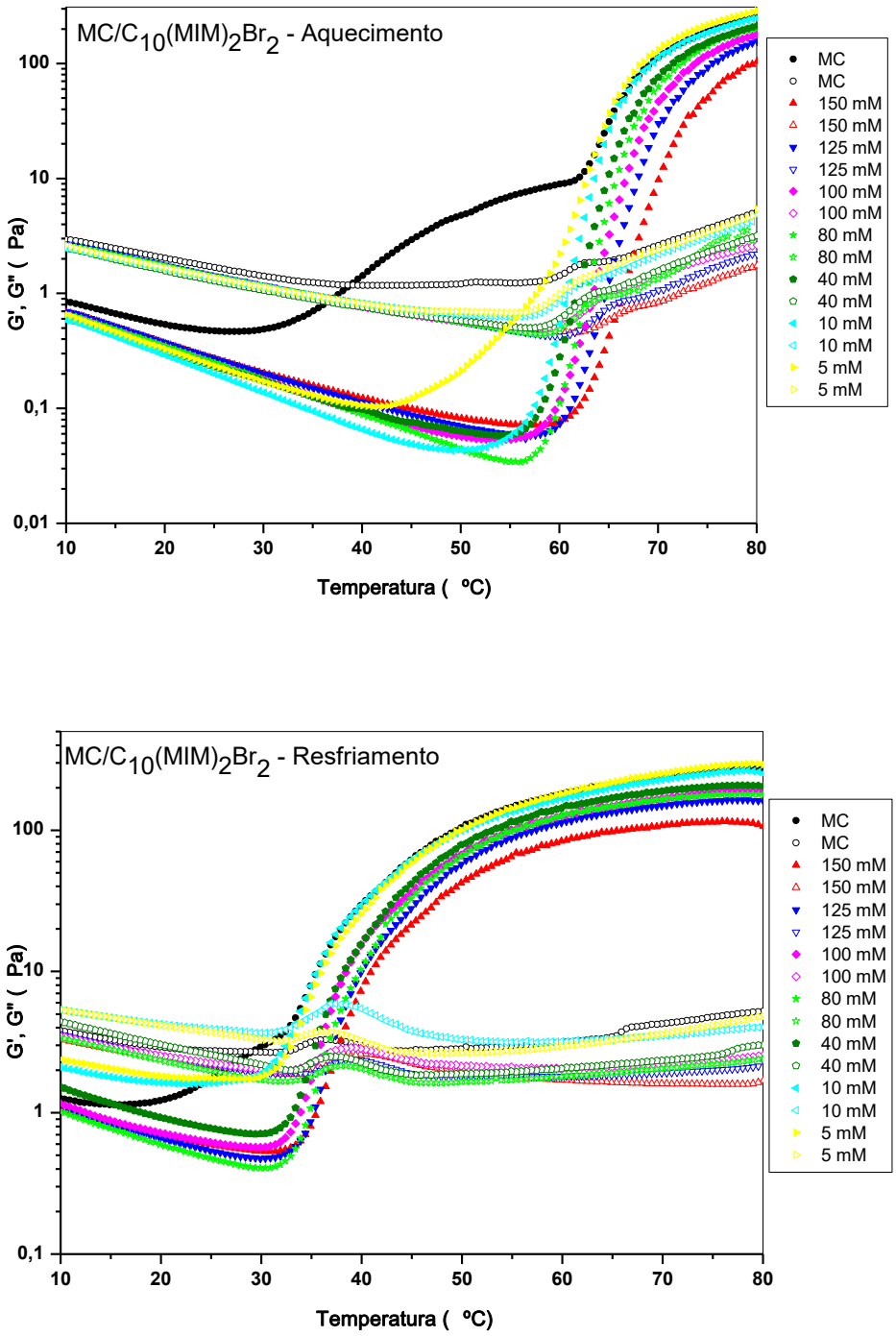
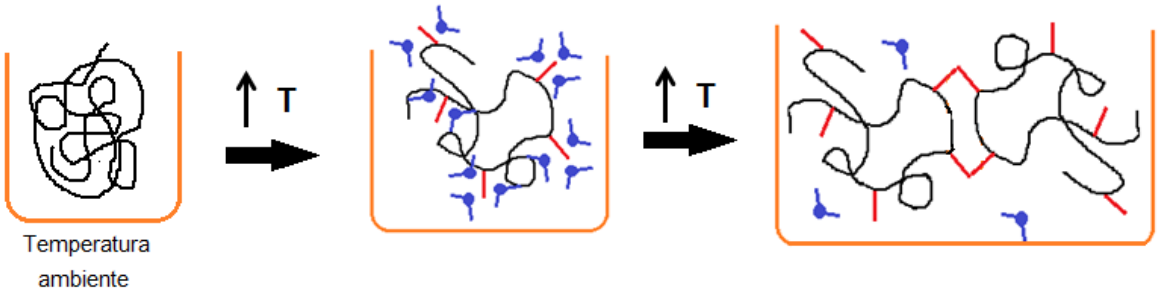


Figura 41 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de $C_{10}(MIM)_2Br_2$ como uma função da temperatura.



Para esta razão, o aumento abrupto no G' observado na segunda ondulação foi tomado como o valor de T_{gel} (LI et al., 2002). A 80 °C o valor de G' (264 Pa) é 50 vezes maior quando comparada com o G" (5 Pa) indicando o comportamento de gel. O ponto central para elucidar a existência de duas ondulações no aumento de G' com o aumento da temperatura está de acordo com o proposto por Haque (1993), o qual afirma que as cadeias de MC em solução, à temperatura ambiente, estão dispostas como pacotes (do inglês *bundles*), de maneira que as cadeias são mantidas juntas por empacotamento de regiões não substituídas da estrutura celulósica e por agregados hidrofóbicos dos grupos metóxi nas regiões de densa substituição (ver Esquema 5) (TORNELLO-GÓMEZ et al., 2015).

Esquema 5 – Esquema de formação do gel de MC com o aumento da temperatura.



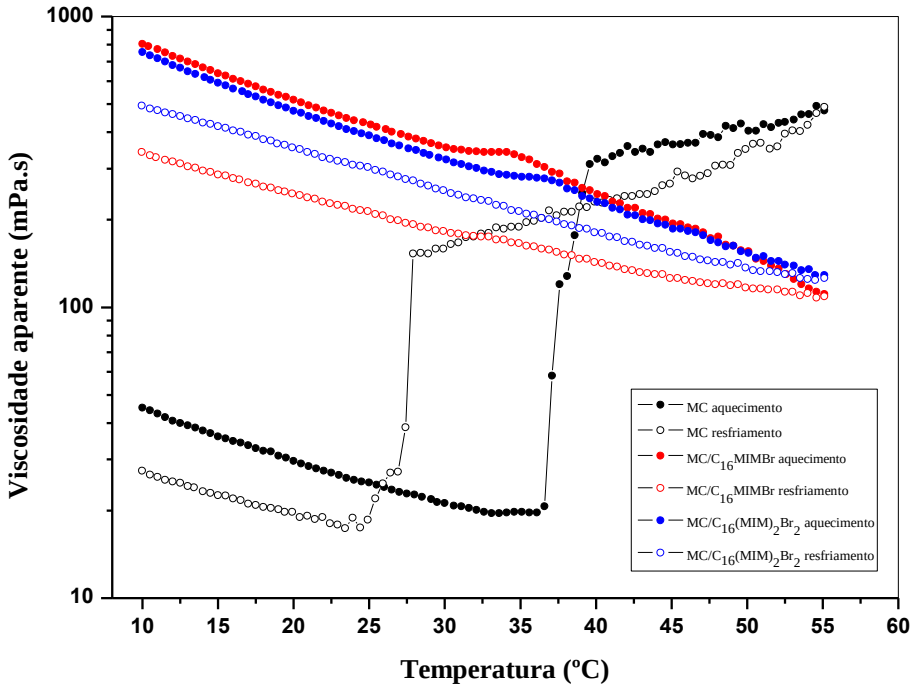
No aquecimento, as cadeias se separam das extremidades dos pacotes e os grupos metóxi são expostos à solução aquosa. A partir de então, ocorre uma grande expansão dos pacotes e é visto a primeira ondulação de aumento de G'. Esse processo pode ser evidenciado pelo aumento da viscosidade aparente da solução na temperatura de 35 ºC para a MC pura (Figura 42).

Com a continuação do aquecimento, a temperatura atinge um valor crítico, na qual, a energia térmica (k_BT) é suficiente para romper a água estruturada nos grupos metóxi que estão nas extremidades dos pacotes, começando a dar lugar as associações hidrofóbicas entre cadeias de diferentes pacotes, levando a formação de uma rede física e originando a segunda ondulação de aumento de G' (ver Esquema 5).

Por outro lado, uma clara histerese térmica é observada nos ciclos de aquecimento e resfriamento. No resfriamento, a inclinação de G' começa a diminuir lentamente com a diminuição da temperatura, o que indica que a degelificação segue um caminho diferente do observado para a transição sol-gel. As associações hidrofóbicas das redes físicas formadas a altas temperaturas estão agora, lentamente, se desassociando no resfriamento. Após uma

maior diminuição da temperatura, os pacotes são formados novamente, recuperando o estado inicial da solução, onde é observada uma segunda alteração na inclinação de G', a 33 °C.

Figura 42 – Viscosidade aparente da MC 15 g L^{-1} em função da temperatura, com e sem LIs C_{16}MIMBr e $C_{16}(MIM)_2Br_2$.



Como pode ser visto nas Figuras 40 e 41, a presença dos LIs C_nMIMBr e $C_n(MIM)_2Br_2$ altera o perfil das curvas reológicas quando comparado com a MC pura. Algumas diferenças importantes foram encontradas na gelificação da MC dependendo do tipo de LI empregado (mono ou dicatiônico), da hidrofobicidade do LI e da concentração do LI utilizado. A Figura 40 mostra que o padrão da termogelificação é modificado na presença do LI C_{10}MIMBr, uma vez que no aquecimento a primeira ondulação de aumento de G', com o aumento da temperatura, não é observado. Isso ocorre independentemente do comprimento da cadeia alquílica do LI. Esse fato pode ser comprovado, pois a viscosidade aparente do sistema MC/C_{16}MIMBr não aumenta na temperatura de 35 ºC, conforme mostrado na Figura 42.

O valor de G' diminui na faixa de 10 a 52 ºC para a solução de MC 15 g L^{-1} na presença de C_{10}MIMBr a 40 mmol L^{-1} (perto da cmc) e, posteriormente, aumenta rapidamente com a temperatura. Este resultado sugere que o C_{10}MIMBr impede a etapa de expansão dos pacotes, que ocorre antes da etapa de gelificação, devido a agregação dos LIs monocatiônicos

nos grupos metóxi, afetando a etapa de expansão dos pacotes. Nossos resultados concordam com o trabalho de Torcello-Gomez, que verificou que sais biliares adsorvem a baixa temperatura nos grupos metóxi da MC nas regiões de densa substituição, afetando a fase de expansão (TORNELLO-GÓMEZ, 2014).

No entanto, como pode ser visto na Figura 41, a primeira ondulação de aumento de G' aparece em baixas concentrações de LI, tanto para $C_{10}(MIM)_2Br_2$ (a 5 mmol L^{-1}) quanto para o $C_{12}(MIM)_2Br_2$ (a 20, 40 e 60 mmol L^{-1}), o que não é observado para o $C_{14}(MIM)_2Br_2$ e $C_{16}(MIM)_2Br_2$, independente da concentração destes LIs. Este resultado pode ser explicado considerando que os primeiros LIs possuem cadeias alquílicas curtas e agregam-se menos com os grupos metóxi da MC, porque são menos hidrofóbicos, quando comparado com os últimos e, portanto, não impedem a etapa de expansão dos pacotes a baixas concentrações de LI. A primeira ondulação para o sistema MC/$C_{12}(MIM)_2Br_2$ desaparece apenas quando a concentração do LI é mais alta que a sua cmc (72 mmol L^{-1}).

Embora a primeira ondulação não seja observada na presença da maioria dos LIs devido à agregação dos LIs nos grupos metóxi, a rede física é formada com posterior aumento da temperatura. Nas Figuras 40 e 41 um abrupto aumento no G' pode ser visto a altas temperaturas, o que indica que o aquecimento expõem os novos grupos metóxi, deixando-os disponíveis para que ocorram as associações hidrofóbicas entre as cadeias de MC dos diferentes pacotes, apesar dos LIs competirem pelos grupos metóxi disponíveis. O efeito dos LIs mono e dicatiônicos na gelificação da MC pode ser visto nos valores de G' e G" a 80 °C. Os menores valores de G 'e G" indicam que o gel formado é mais fraco na presença dos LIs em comparação com a MC pura, uma vez que eles diminuem as associações hidrofóbicas entre os diferentes pacotes.

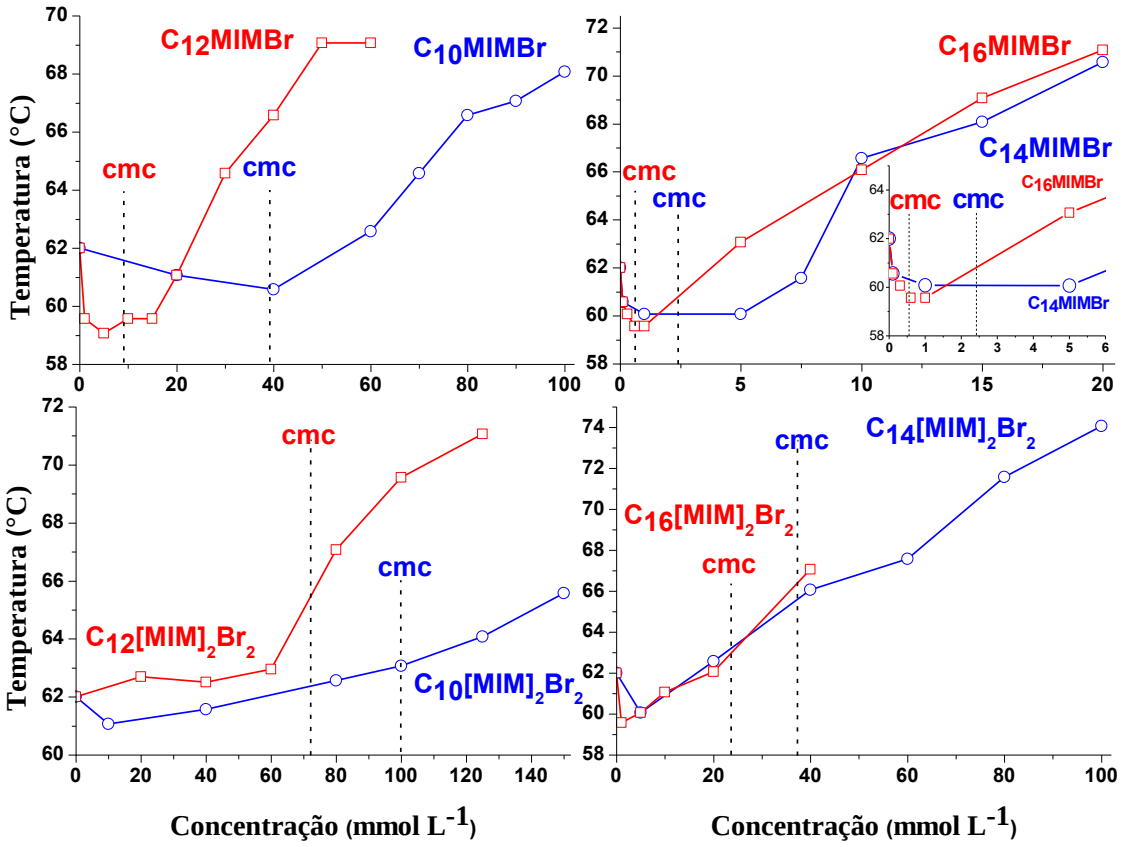
Além disso, a presença dos LIs altera a temperatura de transição sol-gel da MC 15 g L^{-1}. Para a MC na presença dos LIs, o cruzamento de G 'e G" foi tomado como a T_{gel}, exceto para o $C_{12}(MIM)_2Br_2$. Para este LI foi observado, tanto a primeira quanto a segunda ondulação de aumento de G' com a temperatura, para as concentrações de 20, 40 e 60 mmol L^{-1}. Nesse sistema o cruzamento de G' e G" ocorreu a uma temperatura baixa, como na MC pura. Assim, para essas concentrações, o ponto em que ocorre o aumento abrupto de G' com a temperatura, foi considerado como T_{gel}.

A Figura 43 mostra os resultados da T_{gel} em função da concentração dos LIs mono e dicatiônicos, e os valores de cmc dos LIs são destacados no gráfico. Como pode ser visto, para o C_nMIMBr (n = 10, 12, 14 e 16) e para o $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 14 e 16) a temperatura

de gelificação diminui com o aumento da concentração dos LIs até que seja alcançada a cmc, depois disso observa-se um aumento linear na T_{gel}. Desse modo, os LIs exibem um efeito *salt-out* em concentrações inferiores a cmc e um efeito *salt-in* à concentração acima da cmc.

O efeito *salt-out* pode ser explicado considerando que o contraíon brometo (Br^-) do LI interage com as moléculas de água, por isso as interações hidrofóbicas entre os grupos metóxi dos diferentes pacotes são favorecidas no aquecimento, porque menos moléculas de solvente estão disponíveis pra solvatar a MC, levando a gelificação em temperaturas mais baixas. O efeito *salt-in*, observado acima da cmc, pode ser atribuído à interação dos LIs com a MC, formando micelas de LI nos grupos metóxi, como uma espécie de gaiolas (do inglês *cages*). As interações hidrofóbicas entre os LIs e a MC retardam a gelificação porque uma alta energia térmica é necessária para quebrar as gaiolas e então expor os grupos metóxi, promovendo a gelificação física.

Figura 43 – Efeito da concentração dos LIs monocatiônico (C_nMIMBr) e dicatiônicos ($C_nMIM_2Br_2$) na temperatura de gelificação (T_{gel}) da MC 15 g L^{-1}. A T_{gel} foi medida no cruzamento de G 'com G" através de medidas reológicas. A linha pontilhada no gráfico destaca os valores de cmc do LIs. Inserção: Ampliação para baixas concentrações de LIs.



Para o $C_{12}(MIM)_2Br_2$, a T_{gel} permanece aproximadamente constante abaixo da cmc, e depois aumenta com o aumento da concentração do LI. Em geral, podemos ver que os LIs com longas cadeias alquílicas aumentam mais a T_{gel} que os LIs com cadeias alquílicas curtas, independentemente do tipo de líquido iônico, pois o primeiro tem menor cmc, quando comparado com o último e, consequentemente, forma agregados micelares na MC em concentrações mais baixas, impedindo a gelificação.

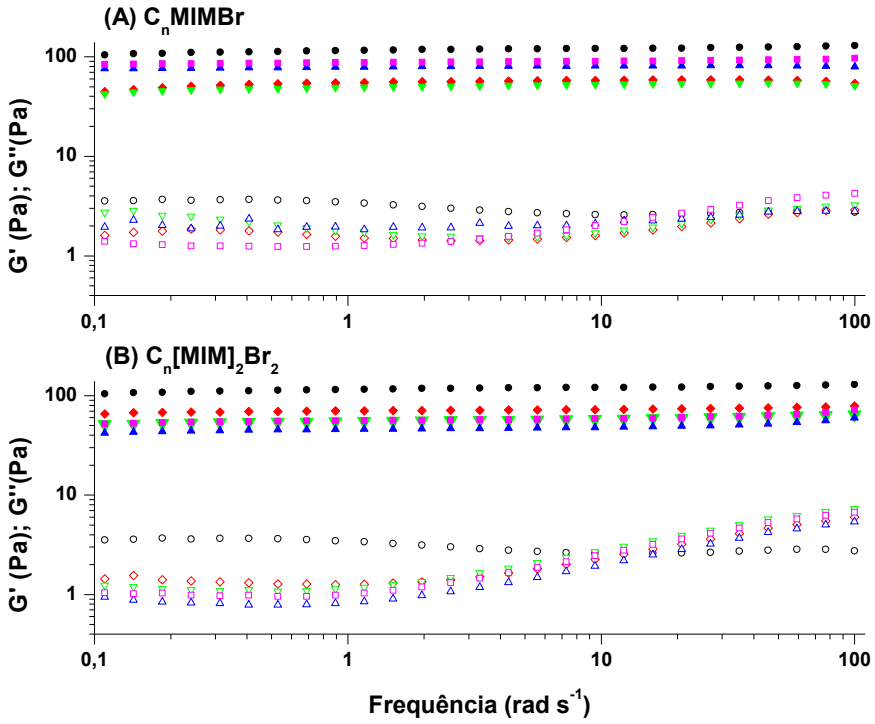
Por outro lado, durante o resfriamento, a presença dos LIs mono e dicatiônicos, a diferentes concentrações, alteram pouco a degelificação da MC, uma vez que a temperatura de transição gel-sol não difere muito quando comparada a MC pura. No entanto, a segunda alteração na inclinação de G' com a diminuição da temperatura, notada na gelificação da MC na ausência de líquido iônico, não é observada na presença dos LIs.

O efeito da adição dos LIs mono e dicatiônicos sobre a força do gel foi confirmado por medidas reológicas após a gelificação isotérmica da solução de MC, a uma temperatura mais elevada do que a T_{gel}. A Figura 44 mostra a dependência da frequência com os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') de soluções aquosas de MC 15 g L^{-1}, sem e com LIs, a concentrações iguais a 1,2 vezes os seus valores de cmc, após a gelificação a 70 °C, durante 1 hora. Para a MC pura foi observado um comportamento típico de gel, isto é, G' é independente da frequência e é aproximadamente 29 vezes maior do que G''. No entanto, a presença dos LIs mono e dicatiônicos afeta a força do gel. Para os monocatiônicos a força do gel diminui na seguinte ordem: $C_{16}MIMBr > C_{14}MIMBr > C_{12}MIMBr \approx C_{10}MIMBr$ e para os dicatiônicos a ordem é: $C_{10}(MIM)_2Br_2 > C_{12}(MIM)_2Br_2 \approx C_{16}(MIM)_2Br_2 > C_{14}(MIM)_2Br_2$.

Estes resultados podem ser explicados considerando o efeito da concentração dos LIs na temperatura de gelificação. Para o $C_{16}MIMBr$ (0,7 mmol L^{-1}) e $C_{14}MIMBr$ (2,9 mmol L^{-1}) as concentrações utilizadas nos experimentos são baixas quando comparadas àquelas usadas para o $C_{12}MIMBr$ (10,8 mmol L^{-1}) e o $C_{10}MIMBr$ (46,6 mmol L^{-1}) e, portanto, os primeiros têm pouco efeito sobre a T_{gel} e, reduzem levemente a força do gel. Por outro lado, para o $C_{16}(MIM)_2Br_2$ (27,8 mmol L^{-1}), o $C_{14}(MIM)_2Br_2$ (45,0 mmol L^{-1}) e o $C_{12}(MIM)_2Br_2$ (86,3 mmol L^{-1}) as concentrações utilizadas na gelificação isotérmica são relativamente altas e têm um efeito pronunciado na temperatura de gelificação, tal como pode ser visto na Figura 44.

Isso interfere na formação das redes físicas, que conduzem a um gel mais fraco. Este efeito é menos pronunciado para a $C_{10}(MIM)_2Br_2$ (120,0 mmol L^{-1}), embora a concentração utilizada é alta, fato que pode ser atribuído a sua menor hidrofobicidade, o qual reduz menos a força do gel.

Figura 44 - Dependência da frequência com G' e G" para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença dos LIs monocatiônicos (A) e dicatiônicos (B) após a gelificação isotérmica a 70 °C durante 1 h. G'(●) e G"(○) para a MC pura e na presença dos LIs: G'(♦) e G"(◊) para C_{10}MIMBr e $C_{10}(MIM)_2Br_2$; G'(▼) e G"(∇) para C_{12}MIMBr e $C_{12}(MIM)_2Br_2$; G'(▲) e G"(Δ) para C_{14}MIMBr e $C_{14}(MIM)_2Br_2$; G'(■) e G"(□) para C_{16}MIMBr e $C_{16}(MIM)_2Br_2$.



4.3.3 Micro – Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de micro-DSC para o aquecimento e o resfriamento das soluções aquosas de MC 15 g L^{-1} na presença e ausência dos LIs mono e dicatiônicos são mostradas na Figura 45 e 46, respectivamente, e as correspondentes temperaturas do máximo do pico endotérmico de gelificação, encontram-se resumidas na Tabela 17. Para a MC pura há um ombro localizado em 61 °C seguido por um pico principal endotérmico a 64 °C. A proximidade das temperaturas nos leva a crer que o ombro e o pico principal aparecem devido a gelificação das cadeias mais curtas e mais longos da MC, respectivamente. Este resultado está de acordo com Li et al.(2002) que observaram um pico endotérmico mais largo, para altas concentrações de MC e um pico estreito para baixas concentrações de MC. O valor observado por micro-DSC para a transição térmica (gelificação) da MC pura concorda com o valor obtido pela reologia (62 °C), indicando uma boa correlação entre as alterações nas propriedades viscoelásticas e o pico principal endotérmico (MCALLISTER et al., 2015).

Tabela 17- Temperatura no máximo do pico endotérmico principal (T_{max}) nas curvas de micro-DSC.

C_{10}MIMBr		**C_{12}MIMBr**		**C_{14}MIMBr**		**C_{16}MIMBr**	
Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)	Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)	Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)	Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)
60	64.0	15	61.5	5	62.5	5	65.5
70	65.6	30	70.5	10	67.9	10	70.2
90	69.2	40	74.8	15	72.7	15	75.2
100	-	60	78.0	20	77.9	20	74.5
$C_{10}(MIM)_2Br_2$		**$C_{12}(MIM)_2Br_2$**		**$C_{14}(MIM)_2Br_2$**		**$C_{16}(MIM)_2Br_2$**	
Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)	Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)	Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)	Concentração (mmol L^{-1})	T_{max} (°C)
				5	62.2	5	62.1
5	61.8	5	62.5	10	62.6	10	62.7
10	61.9	10	63.0	20	63.7	20	64.4
100	-	80	-	50	-	40	70.0
				80	-	50	-

Algumas diferenças significativas nas curvas de micro-DSC podem ser identificadas na presença do líquido iônico monocatiônico, quando comparadas com a da MC pura, após o aquecimento: (i) a diminuição da altura do pico endotérmico, com a adição dos LIs, o que significa que a formação das redes físicas ficam dificultadas, pois a presença dos LIs diminui as associações hidrofóbicas entre os diferentes pacotes, levando à formação de géis mais fracos, como observado por medidas de reologia; (ii) o principal pico endotérmico desloca-se para temperaturas mais elevadas com o aumento da concentração do LI (Ver Tabela 17).

Para o C_{10}MIMBr os picos endotérmicos diminuem em altura, mas os perfis das curvas não mudam com o aumento da concentração do LI. No aquecimento, o pico de gelificação desaparece na presença do C_{10}MIMBr a 100 mmol L^{-1} (ver Figura 45A), o que corresponde a 2,5 vezes o seu valor de cmc, mas no resfriamento o pico de degelificação é observado (ver Figura 45B). Isto significa que a altas concentrações de C_{10}MIMBr o calor absorvido durante a gelificação é muito baixo e não pode ser detectado devido à formação de um gel fraco, mas uma maior quantidade de calor é libertada durante a ruptura da rede física, no resfriamento. De modo semelhante, o pico de gelificação quase desapareceu na presença de C_{16}MIMBr a 20 mmol L^{-1}, mas no resfriamento, o pico de degelificação pode ser claramente observado.

Figura 45 - Capacidade térmica aparente ($C_{p,app}$) em função da temperatura para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença dos LIs monocatiônicos em diferentes concentrações para o aquecimento (A) e o resfriamento (B) a 1 °C min^{-1}.

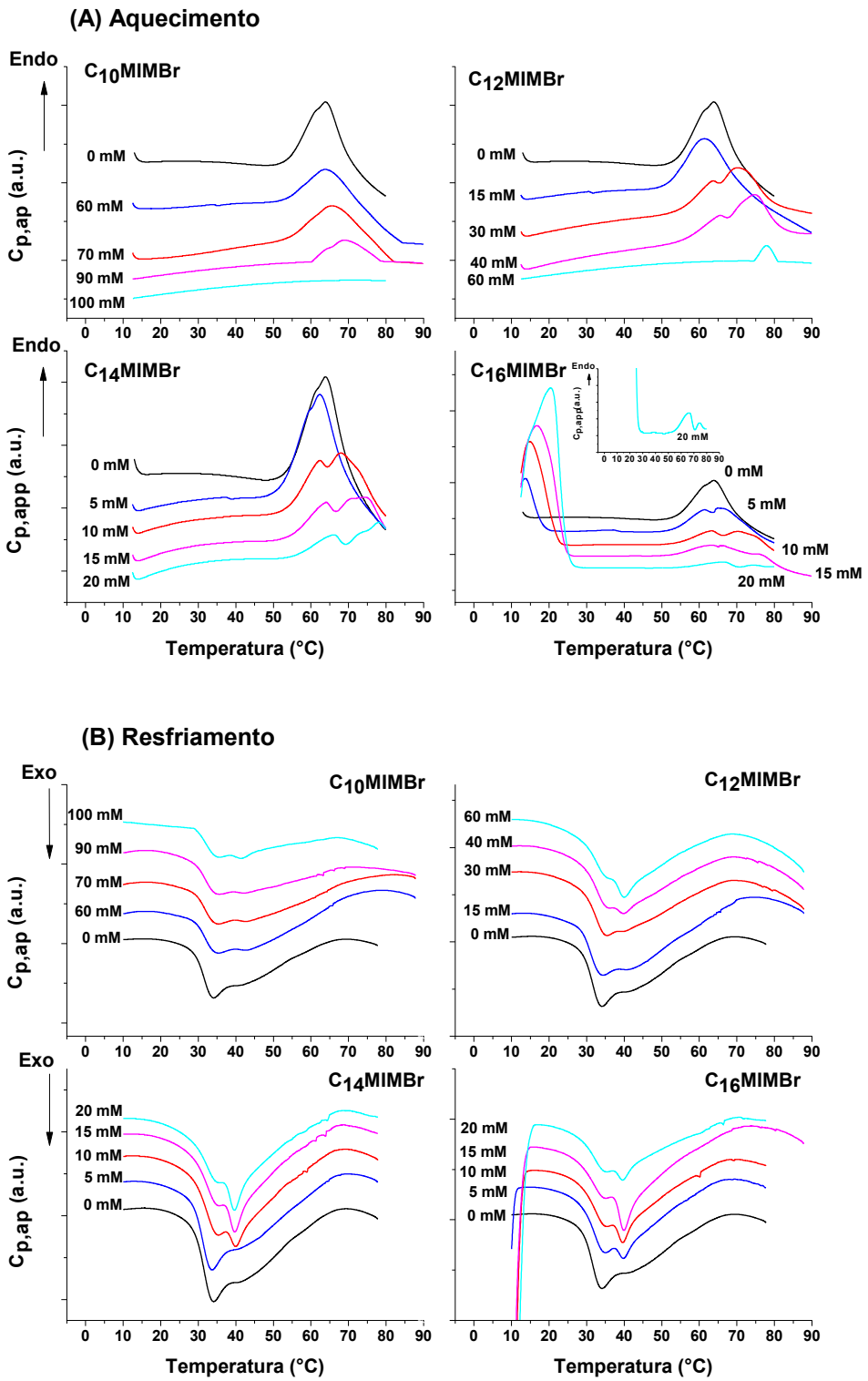
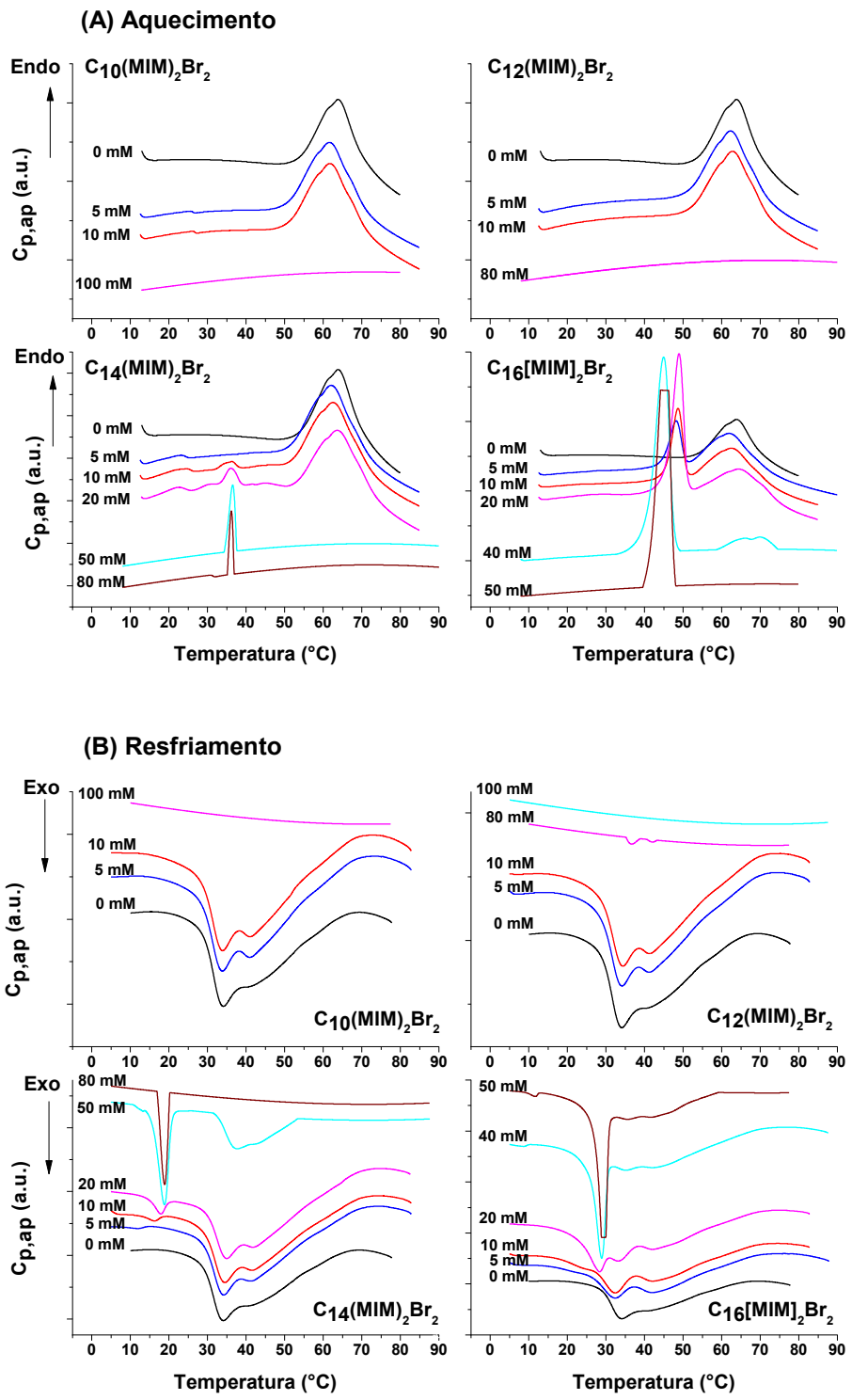


Figura 46 - Capacidade térmica aparente ($C_{p,app}$) em função da temperatura para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença dos LIs dicatiônicos em diferentes concentrações para o aquecimento (A) e o resfriamento (B) a 1 °C min^{-1}.



Para o C_{12}MIMBr, C_{14}MIMBr e C_{16}MIMBr no aquecimento, os perfis das curvas mudam quando as concentrações dos LIs são mais elevadas do que os seus valores de cmc. A partir da cmc pode ser visto um pico endotérmico bimodal sugerindo que a formação do gel na presença destes LIs ocorre por um processo de duas etapas. Para os LIs dicatiônicos, no aquecimento, o pico endotérmico diminui em altura com o aumento da concentração dos mesmos (ver Figura 46A), mas o perfil térmico da curva de micro-DSC não é alterado na presença do LIs $C_n(MIM)_2Br_2$ (n = 10, 12, 14 e 16). A gelificação ocorre em um processo de apenas uma etapa sugerindo que os LIs dicatiônicos interagem menos com a MC quando comparados com os análogos monocatiônicos.

Este resultado pode ser entendido considerando que os LIs $C_n(MIM)_2Br_2$ são surfactantes *bolaform*, contendo duas cabeças hidrofílicas ligadas por uma cadeia de hidrocarbonetos hidrofóbica e, portanto, são mais hidrofílicos quando comparados aos análogos LIs monocatiônicos. Por esta razão, as gaiolas dos LIs dicatiônicos na MC são mais facilmente rompidas, expondo os grupos metóxi à água, com o aumento da temperatura, mostrando um perfil semelhante a MC pura. Para o C_{16}MIMBr, $C_{14}(MIM)_2Br_2$ e $C_{16}(MIM)_2Br_2$ um pico endotérmico pode ser visto nas curvas de micro-DSC, antes do pico da gelificação, devido à solubilização completa desses LIs com o aumento da temperatura, sendo que o pico aumenta em altura com o aumento da concentração dos LIs.

Por outro lado, durante o resfriamento a MC pura apresenta um ombro a 41 °C, seguido por um pico exotérmico principal a 34 °C. A presença do C_{10}MIMBr quase não altera o perfil da degelificação da MC pura, mesmo em concentrações elevadas (100 mmol L^{-1}). Na presença do C_{12}MIMBr, C_{14}MIMBr e C_{16}MIMBr o ombro aumenta em altura com o aumento da concentração dos LIs e o pico exotérmico principal quase desaparece em altas concentrações dos LIs. A adição dos LIs dicatiônicos na solução de MC não altera o perfil das curvas de resfriamento mas a altura do ombro e do pico principal diminuem com o aumento das concentrações dos LIs. Para a $C_{10}(MIM)_2Br_2$, $C_{12}(MIM)_2Br_2$ e $C_{14}(MIM)_2Br_2$ os picos exotérmicos desaparecem completamente quando a concentração dos LIs são 100, 100 e 80 mmol L^{-1}, respectivamente (ver Figura 46B).

Para o C_{16}MIMBr pode ser visto, no resfriamento, o início de um pico exotérmico a aproximadamente 15 °C e para o $C_{14}(MIM)_2Br_2$ e o $C_{16}(MIM)_2Br_2$ um pico exotérmico bem definido em aproximadamente 19 e 29 °C, respectivamente, devido à diminuição da solubilidade destes LIs com a diminuição da temperatura. Além disso, a posição do ombro e do pico principal permanecem praticamente no mesmo lugar, independentemente do tipo

(C_nMIMBr ou $C_n(MIM)_2Br_2$) e da concentração do LI, indicando que os líquidos iônicos mono e dicatiônicos não alteram o mecanismo de transição gel-sol.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a interação no regime diluído entre a MC com os LIs mono e dicatiônicos foi confirmada. Efeitos relacionados ao tamanho da cadeia alquílica, ao tipo e a concentração do LI nas soluções demonstraram-se determinantes no comportamento de agregação destas estruturas. Os valores de cac indicaram que o início da agregação ocorre a uma concentração mais baixa do que a cmc característica dos LIs puros, mostrando que o processo de agregação é termodinamicamente favorecido, evidenciando as interações hidrofóbicas entre os LIs e a MC.

O comprimento da cadeia alquílica do LI favorecem as interações com o polímero neutro MC, tanto para o LI puro quanto para o sistema MC/LI. Além disso, a interação com a MC se torna mais efetiva na presença dos LIs monocatiônicos quando comparados com os LIs dicatiônicos. O aumento da concentração do polímero diminui a cac. Na presença da HPC, o LI C_{16}MIMBr interage mais, quando comparado com a MC, evidenciando que a interação também aumenta com a hidrofobicidade dos éteres de celulose.

As interações hidrofóbicas entre os LIs e a MC também foram confirmadas no regime semi-diluído. A presença dos LIs mono e dicatiônicos aumentam a viscosidade aparente da solução de MC devido à expansão da cadeia do polímero e a criação de uma rede transiente. Além disso, a adição dos LIs também altera a temperatura de transição sol-gel da MC, provocando um efeito *salt-out* abaixo da cmc e *salt-in* acima da cmc, diminuindo a força dos géis e alterando o mecanismo de gelificação. Por outro lado, o processo de degelificação não é alterado na presença do LIs mono e dicatiônicos quando comparada a MC pura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, J. L. DING, R. ELLERN, A. ARMSTRONG, D. W. J. Structure and properties of high stability geminaldicationic ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society,** v. 127, p. 593-604, 2005.

ANOUTI, M.; SIZARET, P. Y.; GHIMBEU, C.; GALIANO, H.; LEMORDANT, D. 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.; HUANG, P.; XU, G.; XIAODENG, Y.; WANG, Y.Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type geminiimidazolium surfactants with different spacer length. **ColloidandPolymer Science,** v. 287**,** p. 395–402, 2009.

AO, M.; XU, G.; ZHU, Y.; BAI, Y. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 326, p. 490–495, 2008.

BABAK, V.; LUKINA, I; VIKHOREVA, G.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Interfacial properties of dynamic association between chitin derivatives and surfactants.**Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** vol. 147, p.139-148, 1999.

BAI, G.; CATITA, J. A. M.; NICHIFOR, M.; BASTOS, M. Microcalorimetric Evidence of Hydrophobic Interactions between Hydrophobically Modified Cationic Polysaccharides and Surfactants of the Same Charge. **The Journal of Physical Chemistry B,** v.111, p. 11453–11462, 2007.

BAI, G.; LOPES, A.; BASTOS, M. Thermodynamics of Micellization of Alkylimidazolium Surfactants in Aqueous Solution. **The Journal of Chemical Thermodynamic,.** v. 40, p. 1509–1516, 2008.

BAI, G.; NICHIFOR, M.; LOPES, A.; BASTOS, M. Thermodynamic Characterization of the Interaction Behavior of a Hydrophobically Modified Polyelectrolyte and Oppositely Charged Surfactants in Aqueous Solution: Effect of Surfactant Alkyl Chain Length. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 109, p. 518–525, 2005.

BAKER, G. A.; PANDEY, S.; BAKER, S. N. A New Class of Cationic Surfactants Inspired by N -Alkyl- N -Methyl Pyrrolidinium Ionic Liquids. **Analyst,** v. 129, p. 890–892, 2004.

BALAN, J. C. **Estudo da interação de derivados aquo-solúveis de celulose com tensoativos catiônicos.** 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, 2006.

BALTAZAR, Q.Q.; CHANDAWALLA, J.; SAWYER,K.; ANDERSON, J.L. Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 302, p. 150–156, 2007.

BAO, H.; LI, L.; GAN, L. H.; ZHANG, H. Interactions between Ionic Surfactants and Polysaccharides in Aqueous Solutions.**Macromolecules**, v. 41, 9406-9412, 2008.

BARBOSA, A.M.; SANTOS, I.J.B.; FERREIRA, G.M.D.; SILVA, M.C.H.; TEIXEIRA, A.V.N.C.; SILVA, L.H.M. Microcalorimetric and SAXS Determination of PEO−SDS Interactions: The Effect of Cosolutes Formed by Ions. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 114, p. 11967–11974, 2010.

BENDER, C.R. **Efeito dos ânions de líquidos iônicos dicatiônicos na formação de agregados em solução.** 2014. 195 f. Dissertação (Mestrado Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2014.

BONNAUD, M.; WEISS, J.; McCLEMENTS, D. J. Interaction of a Food-Grade Cationic Surfactant (Lauric Arginate) with Food-Grade Biopolymers (Pectin, Carrageenan, Xanthan, Alginate, Dextran, and Chitosan). **Journal Agricultural and Food Chemistry,** v. 58, p. 9770-9777, 2010**.**

BRADLEY A. E.; HARDACRE, C.; HOLBREY, J. D.; JOHNSTON, S.; MCMATH, S. E. J.; NIEUWENHUYZEN, M. Small-Angle X-ray Scattering Studies of Liquid Crystalline 1-Alkyl-3-methylimidazolium Salts. **Chemistry of Materials,** v. 14, p. 629-635, 2002.

BRINATTI, C.; MELLO, L. B.;LOH, W. Thermodynamic Study of the Micellization of Zwitterionic Surfactants and Their Interaction with Polymers in Water by Isothermal Titration Calorimetry. **Langmuir,** v. 30, p. 6002–6010, 2014.

CARPENA, P.; AGUIAR, J.; BERNAOLA-GALVÁN, P.; RUIZ, C. C. Problems Assiciated with the Treatment of Condutivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. **Langmuir,** v, 18, p. 6054-6058, 2002.

CERQUEIRA, D. A. et al. Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. **Polymer Bulletin,** v. 60, p. 397-404, 2008.

CHEN, Y.; LIU, T.; XU, G.; ZHANG, J.; ZHAI, X.; YUAN, J.; TAN, Y. Agregation behavior of X-shaped branched block copolymers at the air/water interface: effect of block sequence and temperature. **Colloid and Polymer Science,** v. 293, p. 97-107, 2015.

CLAESSON, P.M.; MAKUSKA, R.; VARGA, I.; MESZAROS, R.; TITMUSS, S.; LINSE, P.; PEDERSEN, J.S.; STUBENRAUCH, C. Bottle-Brush Polymers: Adsorption at Surfaces and Interactions with Surfactants. **Advances in Colloid and Interface Science,** v. 155, p. 50-57, 2010.

DAI, S.; TAM, K.C. Laser light scattering and isothermal titration calorimetric studies of poly(ethylene oxide) aqueous solution in presence of sodium dodecyl sulfate. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 292, p. 79–85, 2005.

DAL-BÓ, A.G. **Associação de micelas mistas de surfactantes aniônicos com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil)celulose (EHEC).** 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

DALTIN, D. Tensoativos: Química, propriedades e aplicações. Ed. Edgart Blucher Ltda. São Paulo, SP. 2012.

DAR, A. A.; GARAI, A.; DAS, A. R.; GHOSH, S. Rheological and Fluorescence Investigation of Interaction between Hexadecyltrimethylammonium Bromide and Methylcellulose in the Presence of Hydrophobic Salts. **The Journal of Physical Chemistry A,** v. 114, p. 5083–5091, 2010.

de MARTINS, R. M.; DA SILVA, C. A.; BECKER, C. M.; SAMIOS, D.; CHRISTOFF, M.; BICA, C. I. D. Interaction of (hydroxypropyl) cellulose with anionic surfactants in dilute regime. **Colloid and Polymer Science,** v. 284, p. 1353–1361, 2006.

DESBRIÈRES, J.; HIRRIEN, M.; ROSS-MURPHY, S. B. Thermogelation of Methylcellulose : Rheological Considerations. **Polymer,** v. 41, p. 2451–2461, 2000.

DONG, B.; LI, N.; ZHENG, L.; YU, L.; INOUE, T.Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution.**Langmuir,**v. 23, p. 4178-4182, 2007.

DONG, B.; ZHAO, X.; ZHENG, L.; ZHANG, J.; LI, N.; INOUE, T. Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: Micellization and characterization of micelle microenvironment**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 317, p. 666-672, 2008.

DRUMMOND, C. J.; ALBERS, S.; FURLONG, D. N.Polymer-surfactant interactions: (hydroxypropyl)cellulose with ionic and non-ionic surfactants.Colloids and Surfaces,v. 62, p. 75-95, 1992.

EASTOE, J.; NAVE, S.; DOWNER, A.; PAUL, A.; RANKIN, A.; TRIBE, K. Adsorption of ionic surfactant at the air-solution interface. **Langmuir,** v. 16, p. 4511-4518, 2000

FEITOSA, E.; BRAZOLIN, M. R.S.; NAAL, R. M.Z.G.; DEL LAMA, M.P.F.M.; LOPES, J. R.; LOH, W.; VASILESCU, M. Structural Organization of Cetyltrimethylammonium Sulfate in Aqueous Solution: The Effect of Na_2SO_4. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 299, p. 883–889, 2006.

FENG, Q.; WANG, H.; ZHANG, S.; WANG, J. Aggregation Behavior of 1-Dodecyl-3-Methylimidazolium Bromide Ionic Liquid in Non-Aqueous Solvents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 367, p. 7–11, 2010.

FERNANDES, A. M. COUTINHO, J. P. MARRUCHO, I, M. Gas-Phase dissociation of ionic liquids aggregates studied by electrospray ionization mass spectrometry and energy-variable collision induced dissociation. **Journal of Mass Spectrometry,** v. 44, p.144-150, 2009.

FRANCISCO, V.; GARCIA-RIO, L. Interaction of Bolaform Surfactants with P‐Sulfonatocalix[4]Arene: The Role of Two Positive Charges in the Binding. **Langmuir,** v. 30, p. 6748−6755, 2014.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; GINDRI, I. M.; SALBEGO, P. R. S.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, M. A. P. Anion Effect on the Aggregation Behavior of the Long-Chain Spacers Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Colloid and Polymer Science,** v. 293, p. 2901–2910, 2015a.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; GINDRI, I. M.; VILLETTI, M. A.; MACHADO, G.; BIANCHIE, O.; MARTINS, M. A. P. Elucidating Anion Effect on Nanostructural Organization of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 120, p. 14402–14409, 2016a.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; SALBEGO, P. R. S.; BLACK, G.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, M. A. P. 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, 2016.

FRIZZO, C. P.; BENDER, C. R.; TIER, A. Z.; GINDRI, I. M.; SALBEGO, P. R. S.; MEYER, A. R.; MARTINS, M. A. P. Energetic and Topological Insights into the Supramolecular Structure of Dicationic Ionic Liquids. **Crystal Engineering Communication,** v. 17, p. 2996–3004, 2015b.

FRIZZO, C. P.; GINDRI, I. M.; BENDER, C. R.; TIER, A. Z.; VILLETTI, M. A.; RODRIGUES, D. C.; MACHADO, G.; MARTINS, M. A. P. Effect on Aggregation Behavior of Long-Chain Spacers of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids in Aqueous Solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect,** v. 468, p. 285–294, 2015c.

FUHRHOP J.H.; WANG, T. Bolaamphiphiles. **Chemical Reviews,** v. 104, p. 2901–2937, 2004.

FUJII, K.; UEKI, T.; NIITSUMA, K; MATSUNAGA, T.; WATANABE, M.; SHIBAYAMA, M. Structural aspects of the LCST phase behavior of poly(benzyl methacrylate) in room-temperature ionic liquid. **Polymer,** v. 52, p. 1589-1595, 2011.

GAO, Q. B.S. Tese: Aggregation Behavior of Ionic Liquids in Aqueous Solution Studied by Physical Methods. Graduate Faculty of Texas Tech University, 2012.
GODDARD, E. D. Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 256, p. 228–235, 2002.

GOODCHILD, I.; COLLIER, L.; MILLAR, S. L.; PROKES, I.; LORD, J. C. D.; BUTTS, C. P.; BOWERS, J.; WEBSTER, J. R. P.; HEENAN, R. K. Structural studies of the phase, aggregation and surface behavior of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide + water mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 307, p. 455–468, 2007.

HAQUE, A.; MORRIS, E. R. Thermogelation of Methylcellulose. Part I: Molecular Structures and Processes. **Carbohydrate Polymers,** v. 22, p. 161–173, 1993.

HATAKEYAMA, H.; ONISHI, T.; ENDO T.; HATEKEYAMA, T. Gelation of chemically cross-linked methylcellulose studies by DSC and AFM.**Corbohydrate Polymers,** v. 69, p. 792-798, 2007.

HIRRIEN, M.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M.; Physical properties of methylcellulose in relation with the conditions for cellulose modification.**Carbohydrate Polimers,** v. 31, p. 243-252, 1996.

HOLMBERG, C.; NILSSON, S.; SINGB, S. K.; SUNDELIIF, L. Hydrodynamic and Thermodynamic Aspects of the SDS-EHEC-Water System. **The Journal of Physical Chemistry ,** v. 96, p. 871–876, 1992.

HOLMBERG, K.; JONSON, B.; KRONBERG, B.; MAN, B. L. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: J. Wiley, 2002.

INOUE, T. DONG, B. ZHENG, L-Q.Phase behavior of binary mixture of 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide and water revealed by differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science,** v.307, p. 578-581,2007a.

INOUE, T.; EBINA, H.; DONG, B; ZHENG, L. Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution.**Journal of Colloid and Interface Science,** v. 314, p. 236-241, 2007b.

ISOGAI, N.; NARITA,T.; CHEN,L.; HIRATA M.; GONG, J. P.; OSADA, Y. Polymer–surfactant interactions: their cooperativity and stoichiometry. **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 147, p. 189-202, 1999.

JONES, M. N. The Interaction of Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide.**Journal of Colloid and Interface Science,** v.23, p. 36-42, 1967.

JOSHI, S. C.; CHEN, B. J. Influence of surfactant properties on thermal behavior and sol–gel transitions in surfactant-HPMC mixtures. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 113, p. 2887-2893, 2009.

JUNGNICKEL, C.; ŁUCZAK, J.; RANKE, J.; FERN, F.; TH, J. Micelle Formation of Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 316, p. 278–284, 2008.

KIRÁLY, Z.; DEKÁNY, I. A Thermometric Titration Study on the Micelle Formation of Sodium Decyl Sulfate in Water **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 242, p. 214-219, 2001.

KLEVENS, H. B. Structure and aggregation in dilate solution of surface active agents. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** v. 30, p. 74–80, 1953.

KRESHECK, G. C. A Calorimetric Determination of the Standard Enthalpy and Heat Capacity Changes That Accompany Micelle Formation for Four Long Chain Alkyldimethylphosphine Oxides in H_2O and D_2O Solution from 15 to 79 ºC. **Journal of the American Chemical Society,** v. 120, p.10964–10969, 1998.

LEE, J.; MOROI, Y.Solubilization study for aggregates of sodium decyl sulfate and cationic polymer of high charge density. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 273, p. 645-650, 2004.

LI, L. Thermal Gelation of Methylcellulose in Water: Scaling and Thermoreversibility. **Macromolecules,** v. 35, p. 5990-5998, 2002.

LI, L.; LIU, E.; LIM, C. H. Micro-DSC and rheological studies of interactions between methylcellulose and surfactants. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 111, p. 6410 - 6416, 2007.

LI, L.; SHAN, H.; YUE, C. Y.; LAM, Y. C.; TAM, K. C.; HU, X. Thermally Induced Association and Dissociation of Methylcellulose in Aqueous Solutions. **Langmuir**, v. 18, p. 7291–7298, 2002.

LI, L.; THANGAMATHESVARAN, P. M.; YUE, C. Y.; TAM, K. C.; HU, X.; LAM, Y. C. Gel network structure of methylcellulose in water. **Langmuir**, v. 17, p. 8062-8068, 2001.

LI, N.; ZHANG, S.; ZHENG, L.; DONG, B.; LI, X.; YU, L. Aggregation Behavior of Long-Chain Ionic Liquids in an Ionic Liquid. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v.10, p. 4375-4377, 2008.

LIU, J.; ZHANG, K.; HUO, Y.; ZHAO, M.; SUN, D.; WEI, X.; LIU, S.; ZHENG, L. Interactions of two homologues of cationic surface active ionic liquids with sodium carboxymethylcellulose in aqueous solution. **Colloid and Polymer Scienc,** v. 290, p. 1721-1730, 2012.

LIU, J.; ZHAO, M.; ZHANG, K.; SUN, D.; WEI, X.; ZHENG, L. Interaction between two homologues of cationic surface active ionic liquids and the PEO-PPO-PEO triblock copolymers in aqueous solutions. **Colloid and Polymer Science,** v. 289, p. 1711-1718, 2011.

LIU, X.; HU, J.; HUANG, Y.; FANG, Y.Aggregation behavior of surface active dialkylimidazolium ionic liquids [C12Cnim]Br (n=1–4) in aqueous solutions.**Journal of Surfactants and Detergents,** v. 16, p. 539 - 546, 2013.

LIU,J.; ZHENG,L.; SUN,D.; WEI, X. Salt effect on the complex formation between 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide and sodium carboxymethylcellulose in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 358, p. 93–100, 2010.

LOH, W.; BRINATTI, C. Calorimetry is not color-blind. Molecular insights on association processes in surfactant-polymer mixtures derived from calorimetric experiments. **Science China Chemistry,** v. 54, p. 2024–2027, 2011.

LOH, W.; BRINATTI, C.; TAM, K. C. Use of Isothermal Titration Calorimetry to Study Surfactant Aggregation in Colloidal Systems. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects,** v. 1860, p. 999–1016, 2015.

LOH, W.; TEIXEIRA, L. A. C.; LEE, L. Isothermal Calorimetric Investigation of the Interaction of Poly (N -Isopropylacrylamide) and Ionic Surfactants. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 108, p. 3196–3201, 2004.

LUCZAKA, J.; HUPKAA, J.; THOMINGB, J.; JUNGNICKEL , C. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 329, p. 125–133, 2008.

MAITI, K.; CHAKRABORTY, I.; BHATTACHARYA, S. C.; PANDA, A. K. Physicochemical studies of octadecyl-trimethyl-ammonium bromide: a critical assessment of its solution behavior with reference to formation of micelle, and microemulsion with n-butanol and n-heptane. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 14175 - 14185, 2007.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova,** v. 24, p. 87-93, 2001.

MARTINS, M. A. P. FRIZZO, C. P. MOREIRA, D. N. ZANATTA, N. BONACORSO, H. G. Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. **Chemical Reviews,** v. 108, 2015-2050, 2008.

MARTINS, R. M. **Estrutura e dinâmica da interação de éteres de celulose com surfactantes.** 2006. 131 f. Tese (Doutorado Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

MINATTI, E. Tese: Um Novo Modelo Para a Interação Entre Polímeros Neutros Hidrossolúveis e Surfatantes Evidenciado Por Condutividde Elétrica, Fluorescência e espalhamento de Luz. UFSC, 1999.

MINATTI, E.; NORWOOD, D.P.; MINATTI, E.; REED, W.F. Surfactant/Polymer Assemblies. 2. Polyelectrolyte Properties. **Macromolecules**, v. 31, p. 2966-2971, 1998a.

MINATTI, E.; NORWOOD, D.P.; REED, W.F. Surfactant/Polymer Assemblies.1. Surfactant Binding Properties. **Macromolecules**, v. 31, p. 2957-2965, 1998b.

MONIRUZZAMAN, M.; TAMURA, M.; TAHARA, Y.; KAMIYA, N. G. Ionic liquid-in-oil microemulsion as a potential carrier of sparingly soluble drug: characterization and cytotoxicity evaluation. **International Journal of Pharmaceutics,**v. 400, p. 243-250, 2010.

NILSSON, M.; VALENTE, A. J. M.; OLOFSSON, G.; SÖDERMAN, O.; BONINI, M. Thermodynamic and Kinetic Characterization of Host−Guest Association between Bolaform Surfactants and α- and β-Cyclodextrins. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 112, p. 11310–11316, 2008.

NILSSON, S. Interactions between water soluble cellulose derivatives and surfactants. 1. The HPMC/SDS/water system. **Macromolecules,** v. 28, p. 7837-7844, 1995.

NILSSON, S.; HOLMBERG, C.; SUNDELÖF, L. O. Aggregation numbers of SDS micelles formed on EHEC. A steady state fluorescence quenching study. **Colloid and Polymer Science,** v. 273, p. 83-95, 1995.

OLOFSSON, G.; LOH, W. Interactions between surfactants and uncharged polymers in aqueous solution studied by microcalorimetry. **Pure and Applied Chemistry,** v. 66, p. 527-532, 1994.

OLOFSSON, G.; LOH, W. On the Use of Titration Calorimetry to Study the Association of Surfactants in Aqueous Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 20, p. 577–593, 2009.

ONODA-YAMAMURO, N.; YAMAMURO, O.; INAMURA, Y.; NOMURA, H. QENS study on termal gelation in aqueous solution of methylcellulose. **Physica B: Condensed Matter,** v. 393, p. 158-160, 2007.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R.Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews,** v. 37, p. 123-150, 2008.

RAUPP, G.; FELIPPE, C.; FRIZON, T. E. A.; SILVA, L.; PAULA, M. M. S.; DAL-BÓ, A. G. Determination of the Stabilization Time of the Solution-Air Interface for Aggregates Formed by NaC in Mixtures with SDS and PEO, Investigated by Dynamic Surface Tension Measurements. **Scientific Research,** v. 3, p. 1-10, 2014.

RAY, D.; DAS, S.; DE, R.; DAS, B. Sodium Carboxymethylcellulose-Induced Aggregation of 1-Decyl-3-Methylimidazolium Chloride in Aqueous Solutions. **Carbohydrate Polymers,** v. 125, p. 255–264, 2015.

RAY, G. B.; CHAKRABORTY, L.; GHOSH, S.; MOULIK, S. P.; PALEPU, R. L. Self-aggregation of alkyltrimethylammonium bromides (C10-, C12-, C14-, and C_{16}TAB) and their binary mixtures in aqueous medium: a critical and comprehensive assessment of interfacial behavior and bulk properties with reference to two types of micelle formation. **American Chemical Society,**v. 21, p. 10958-10967, 2005.

REIN, D. M; KHALFIN, R.; SZEKELY, N.; COHEN, Y. True molecular solutions of natural cellulose in the binary ionic liquid-containing solvent mixtures. **Carbohydrate Polymers,** v. 112 p. 125–133, 2014.

SARDAR, N.; KAMIL, M.; KABIR-UD-DIN. Interaction between Nonionic Polymer Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC) and Cationic Gemini/conventional Surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 51, p. 1227–1235, 2012.

SHAH, R. A.; CHAT, O. A.; MASWAL, M.; RATHER, G. M.; DAR, A. A. Rheological Response of Methylcellulose toward Alkanediyl-A,ω-Bis (dimethylcetylammonium Bromide) Surfactants with Varying Spacer Length. **Carbohydrate Polymers,** v. 144, p. 159–167, 2016.

SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry; 4.ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992.

SHIMIZU,S.; PIRES, P. A. R.; LOH, W.; SEOUD, O.A.E. Thermodynamics of micellization of cationic surfactants in aqueous solutions: consequences of the presence of the 2-acylaminoethyl moiety in the surfactant head group. **Colloid and Polymer Science,** v. 282, p. 1026-1032, 2004.

SHIROTA, H. MANDAI, T. FUKAZAWA, H. KATO, T. Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity. **Journal of Chemical and Engineering Data,**v. 56, p. 2453-2459, 2011.

SMIRNOVA N. A.; SAFONOVA, E. A.Micellization in solutions of ionic liquids.**Colloid Journal**, v. 74, p. 256, 2012.

STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants. II. Specificity of head groups, micelle structure. **Journal of Physical Chemistry,** v. 78, p. 2480–2485, 1974.

SU, J. C.; LIU, S. Q.; JOSHI, S. C.; LAM, Y. C. Effect of SDS on the gelation of hidroxypropylmethylcellulose hydrogels. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** v. 93, p. 495-501, 2008.

TAKESHITA, H.; SAITO, K.; MIYA, M.; TAKENAKA, K.; SHIOMI, T. Laser speckle analysis on correlation between gelation and phase separation in aqueous methyl cellulose solutions. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,** v.48, p. 168-174. 2010.

TAM, K. C.; WYN-JONES, E. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. **Chemical Society Reviews,** v. 35, p. 693-709, 2006.

TAO, J.; YANG, H.; HAO, X.; XIE, Y.; LI, H.Effect of ortho-methoxycinnamic acid on the sol-gel transition of methylcellulose solutions in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. **Chinese Journal of Polymer Science,** v. 31, p. 263-274, 2013.

TORCELLO-GÓMEZ, A.; FOSTER, T. J. Interactions between Cellulose Ethers and a Bile Salt in the Control of Lipid Digestion of Lipid-Based Systems. **Carbohydrate Polymers,** v. 113, p. 53–61, 2014.

TORCELLO-GÓMEZ, A.; FRAGUAS, F.; RIDOUT, M. J.; WOODWARD, N. C.; WILDE, J.; FOSTER, T. J. Effect of Substituent Pattern and Molecular Weight of Cellulose Ethers on Interactions with Different Bile Salts. **Food & Function,** v. 6, p. 730–739, 2015.

VANYUR, R.; LASZLO BICZOK, L.;MISKOLCZY, Z. Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, p. 256–261, 2007.

VEKARIYA,R.L.; ASWAL,V.K.; HASSAN,P.A.; SONI,S.S. Influence of N‐Alkylpyridinium Halide Based Ionic Liquids on Micellization of P123 in Aqueous Solutions: A SANS, DLS, and NMR Study. **Langmuir,** v. 30, p. 14406−14415, 2014.

VILLETTI, M. A.; SOLDI, V.; ROCHAS, C.; BORSALI, R. Phase-Separation Kinetics and Mechanism in a Methylcellulose/Salt Aqueous Solution Studied by Time-Resolved Small-Angle Light Scattering (SALS). **Macromolecular Chemistry and Physics,** v. 212,p. 1063–1071, 2011a.

VILLETTI, M. A; BICA,C. I.; GARCIA,I, T.S.; PEREIRA, F. V.; ZIEMBOWICZ, F.I.; KLOSTER,C. L.; GIACOMELLI, C. Physicochemical Properties of Methylcellulose and Dodecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Medium. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 115, p. 5868-5876, 2011b.

VILLETTI, M.A. Tese: **Propriedades estáticas e dinâmicas dos polímeros naturais xantana, hialuronato de sódio e metilcelulose por espalhamento de luz e raio-x a baixos ângulos.** UFSC, 2001.

VILLETTI, M.A.; BORSALI, R.; CRESPO, J. S.; SOLDI, V.; FUKADA, K. Static and Dynamic Light Scattering of Polyelectrolyte/Surfactant Solutions: the Na Hyaluronate/(C_{10}TAB). **Macromolecular Chemistry and Physics,** v. 205, p. 907–917, 2004.

WANG, G.; OLOFSSON,G. Titration Calorimetric Study of the Interaction between Ionic Surfactants and Uncharged Polymers in Aqueous Solution. **The journal of physical chemistry. B,** v. 102, p. 9276-9283, 1998.

WANG, H.; GURAU, G.; ROGERS, R. D. Ionic liquid processing of cellulose.**Chemical Society Reviews,** v. 41, p. 1519-1537, 2012.

WANG, S. C.; WEI, T. C.; CHEN, W. BIN; TSAO, H. K. Effects of Surfactant Micelles on Viscosity and Conductivity of Poly(ethylene Glycol) Solutions. **The Journal of Chemical Physics,** v. 120, p. 4980–4988, 2004.

WONG, T. C.; IKEDA, K.; MEGURO, K.; SOEDERMAN, O.; OLSSON, U.; LINDMAN, B. Hydrocarbon chain conformation of bipolar surfactants in micelles. A magnetic field-dependent carbon-13 and nitrogen-14 NMR spin-lattice relaxation and nuclear Overhauser effect study of n,n'-1,20-eicosanediylbis(triethylammonium bromide). **The Journal of Physical Chemistry,** v. 93, p. 4861–4867, 1989.

XU, Y.; LI, L.; ZHENG, P.; LAM, Y. C.; HU, X. Controllable Gelation of Methylcellulose by a Salt Mixture.**Langmuir,** v. 20, p. 6134-6138, 2004.

XU, Y.; WANG, C.; TAM, K. C.; LI, L.Salt-assisted and salt-suppressed sol-gel transitions of methylcellulose in water.**Langmuir,** v.20, p. 646-652, 2004.

YANG, M. **Mesophase Formation of ImidazoliumBased Ionic Liquids.** 2013. 239 f. Dissertation (Chemie und Biochemie) - Ruhr Universitat Bochum, Germany, 2013.

YIV, S.; ZANA, R. Chemical Relaxation and Equilibrium Studies of Association in Aqueous Solutions of Bolaform Detergents 2. Hexadecane-1,16 bis(trimethylammonium bromide) and dodecane-1,12-bis(tributylammonium bromide). **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 77, p. 449–455, 1980.

ZANA, R. Critical Micellization Concentration of Surfactants in Aqueous Solution and Free Energy of Micellization. **Langmuir,** v. 12, p. 1208–1211, 1996.

ZANA, R. Ionization of cationic micelles: Effect of the detergent structure. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 78, p. 330–337, 1980.

ZANETTE, D., FELIPPE, A.C.; SCHWEITZER, B.; DAL BO, A.; LOPES, A. The Absence of Cooperative Binding in Mixtures of Sodium Cholate and Poly(Ethylene Oxide) as Indicated by Surface Tension, Steady-State Fluorescence and Electrical Conductivity Measurements. **Colloid Surface A,** v. 279, p. 87-95, 2006.

ZANETTE, D.; LIMA, C. F.; RUZZA, A. A.; BELARMINO, A. T. N.; SANTOS, S. F.; FRESCURA, V. L. A.; MARCONI, D. M. O.; FROEHNER, S. J. Interactions of anionic surfactants with poly(ethylene oxide) and bovine serum albumin polymers: effect of the counterion hydrophobicity**. Colloids andSurfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 147, p. 89-105, 1999.

ZECH, OLIVER et al. Microemulsions with an Ionic Liquid Surfactant and Room Temperature Ionic Liquids as Polar Pseudo-Phase.**The journal of physical chemistry. B,** v. 113, p. 465–467, 2009.

ZHANG, S. YUAN, J. MA, H. LI, N. ZHENG, L. INOUE, T. Aqueous phase behavior of ionic liquid-related gemini surfactant revealed by differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy. **Colloid and Polymer Science,** v. 289, p. 213-218, 2011.

ZHANG, W.; HE, L.; LIU, X.; JIANG, S. Ionic liquids as mobile phase additives for separation of nucleotides in high-performance liquid chromatography.**Chinese Journal of Chemistry,** v. 22, p. 549-552, 2004.

ZHAO, G.; KHIN, C. C.; CHEN, S. B.; CHEN, B. H. Nonionic Surfactant and Temperature Effects on the Viscosity of Hydrophobically Modified Hydroxyethyl Cellulose Solutions. **The journal of physical chemistry. B,** v. 109, p. 14198-14204, 2005.

ZHAO, M.; ZHENG, L. Micelle formation by N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bromide in aqueous solution.**Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 13, p. 1332 -1337, 2011.

ZHU, J.; BAI, L; CHEN, B.; FEI, W. Thermodynamical properties of phase change materials based on ionic liquids. **Chemical Engineering Journal.** v. 147, p. 58–62, 2009.

APÊNDICE

APÊNDICE A – DISPERSÃO DE LUZ ESTÁTICA (EXTRAPOLAÇÃO ZIMM PLOT).

Figura A1 – Zimm Plot para MC.

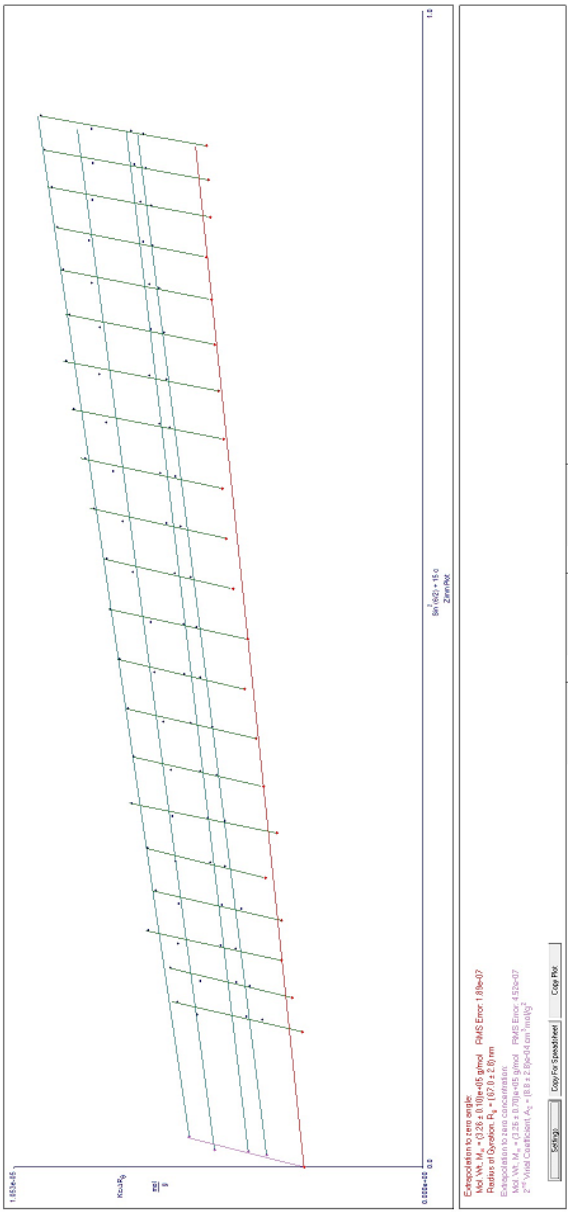
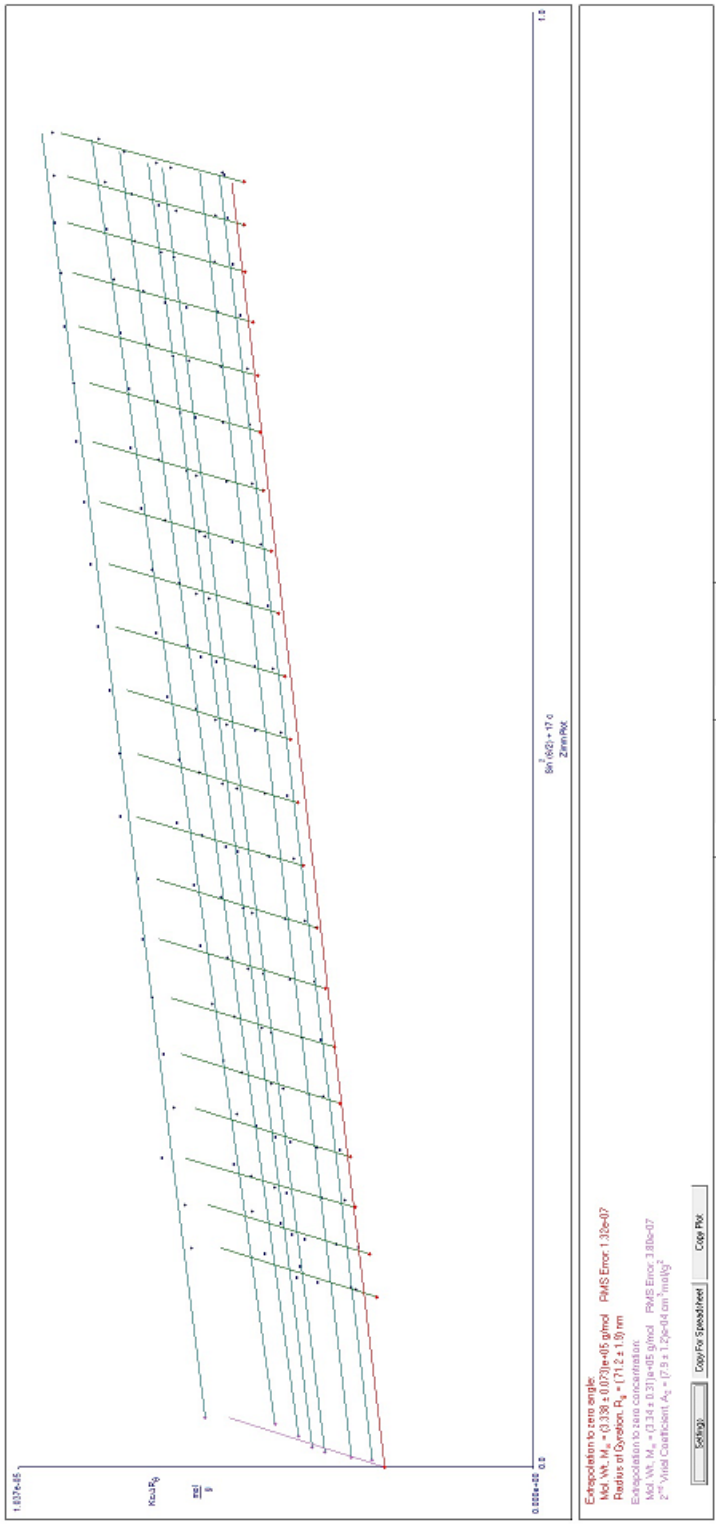


Figura A2 – Zimm Plot para HPC.



APÊNDICE B - CROMATOGRAMAS DE MASSA DOS LIs NO MODO POSITIVO.

Figura B1 – Espectro de massa do LI C_{10}MIMBr (modo positivo).

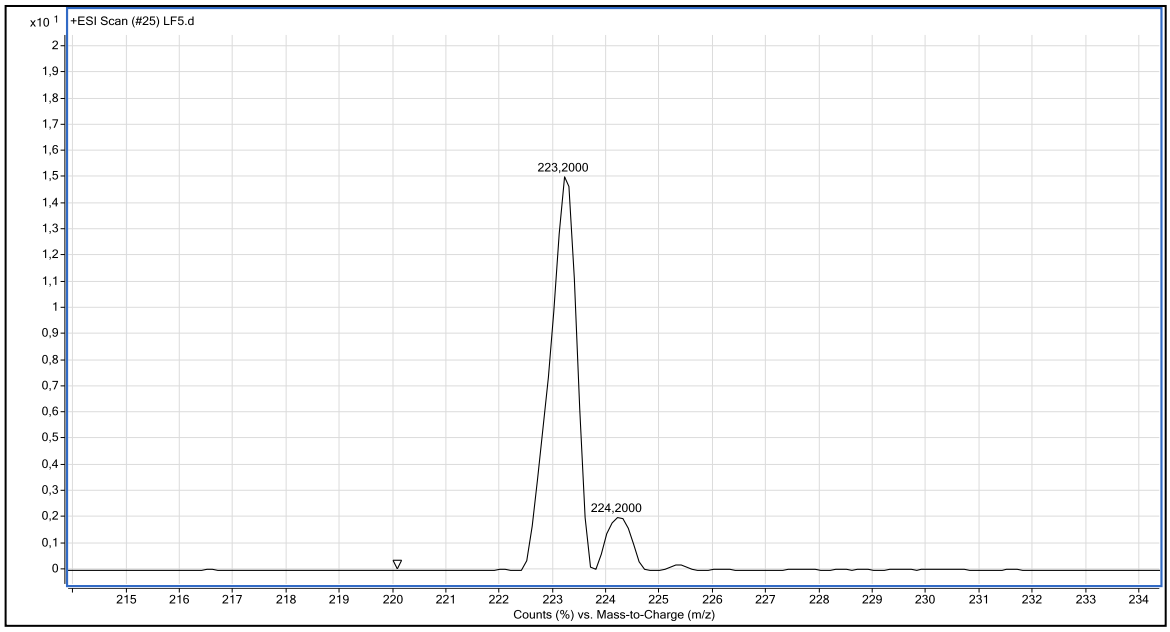


Figura B2 – Espectro de massa do LI C_{12}MIMBr (modo positivo).

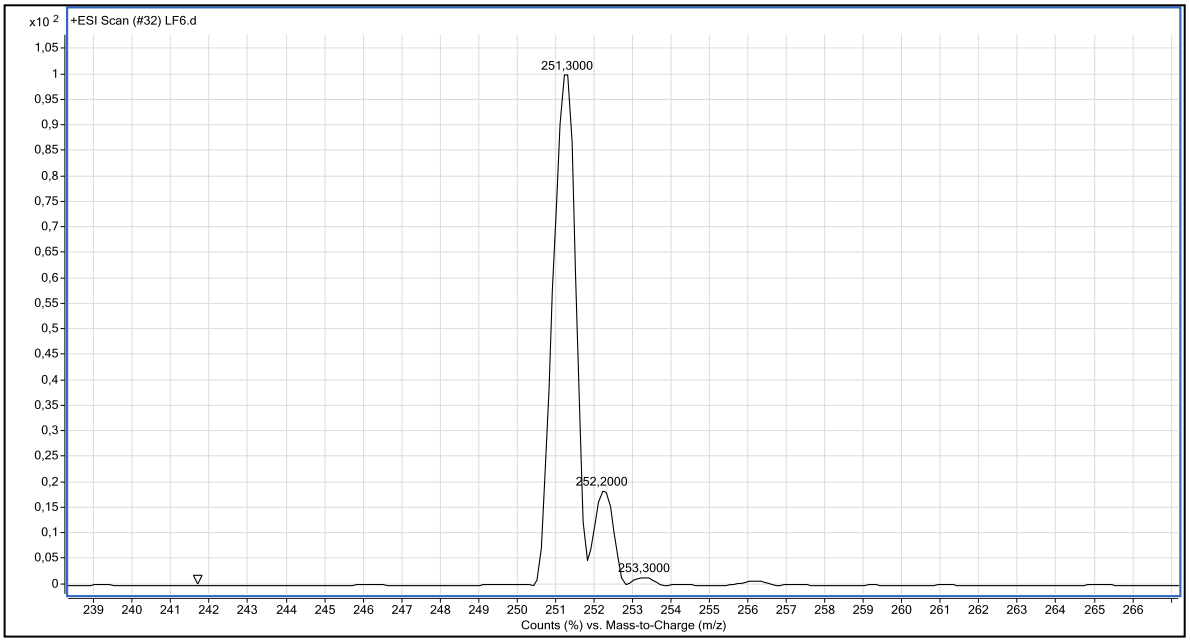


Figura B3 – Espectro de massa do LI C_{14}MIMBr (modo positivo).

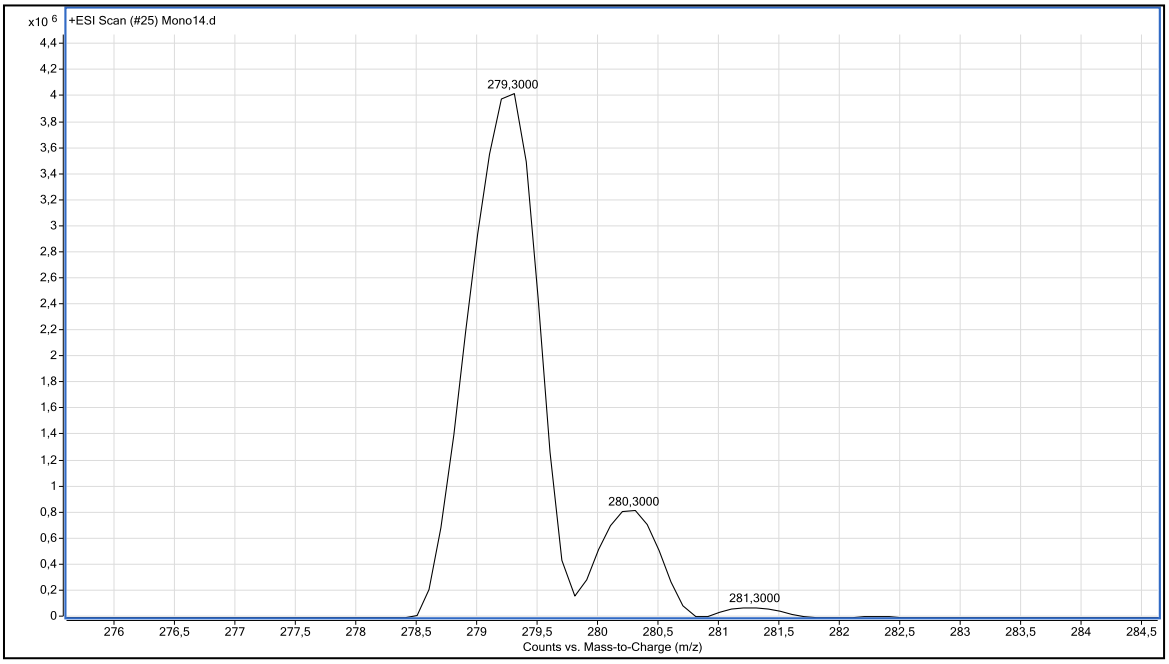


Figura B4 – Espectro de massa do LI C_{16}MIMBr (modo positivo).

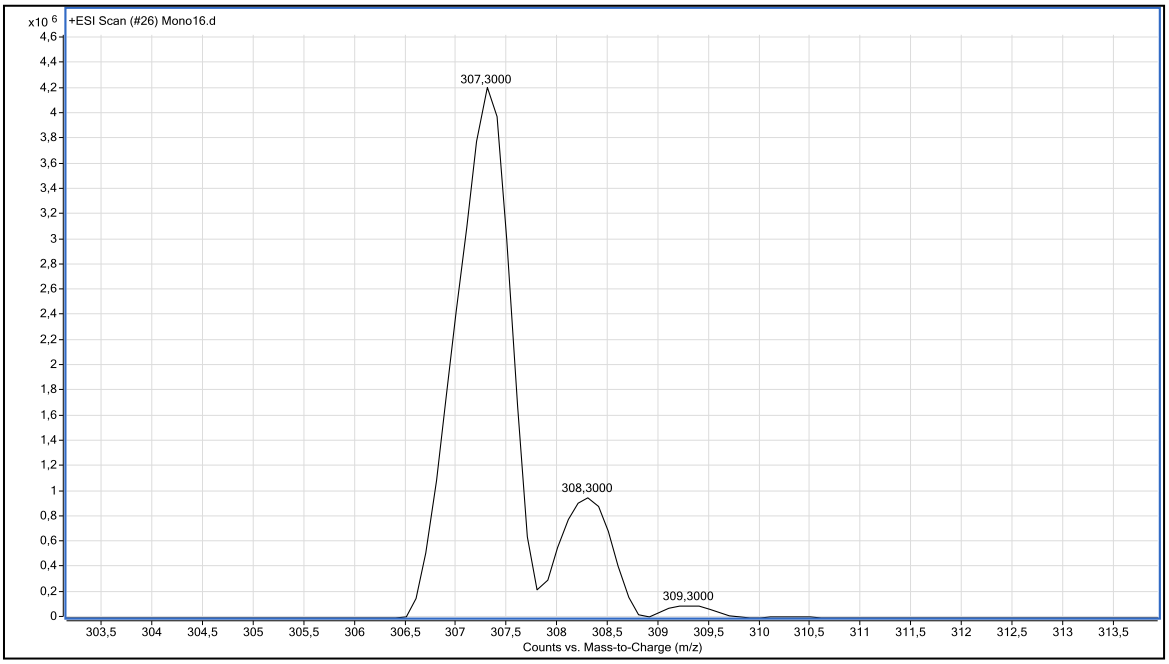


Figura B5 – Espectro de massa do LI $[C_{10}(MIM)_2]Br_2$ (modo positivo).

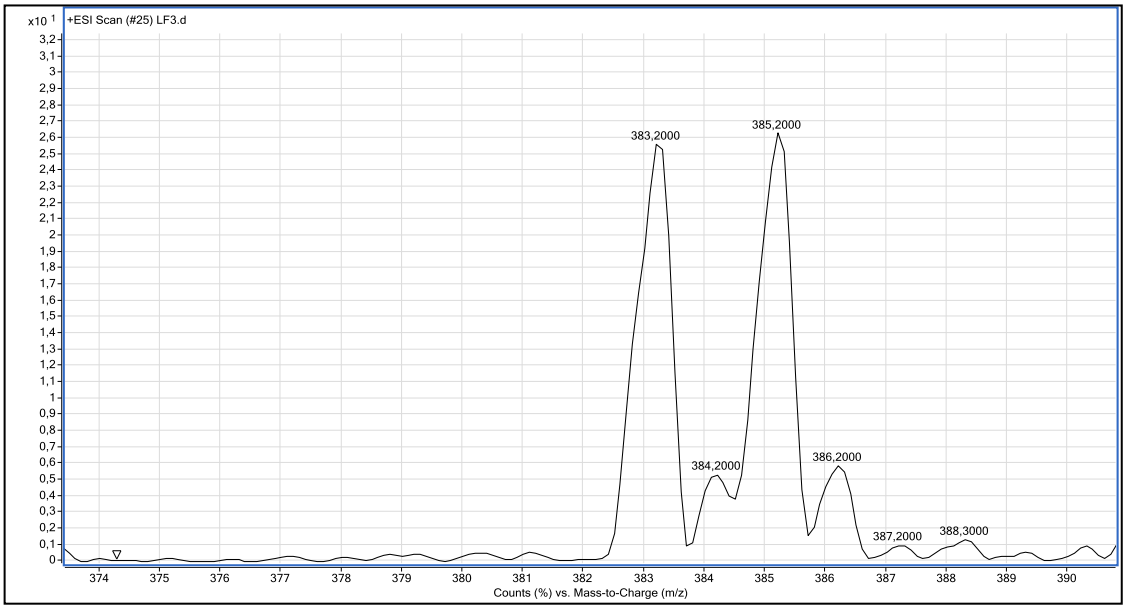


Figura B6 – Espectro de massa do LI $[C_{12}(MIM)_2]Br_2$ (modo positivo).

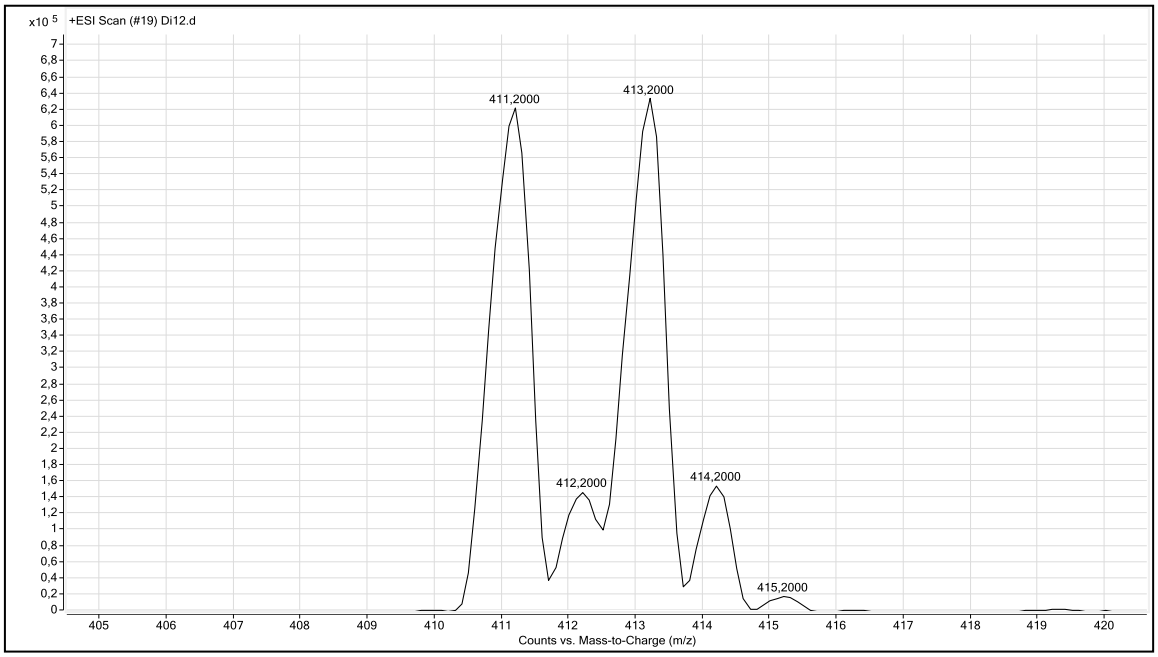


Figura B7 – Espectro de massa do LI $[C_{14}(MIM)_2]Br_2$ (modo positivo).

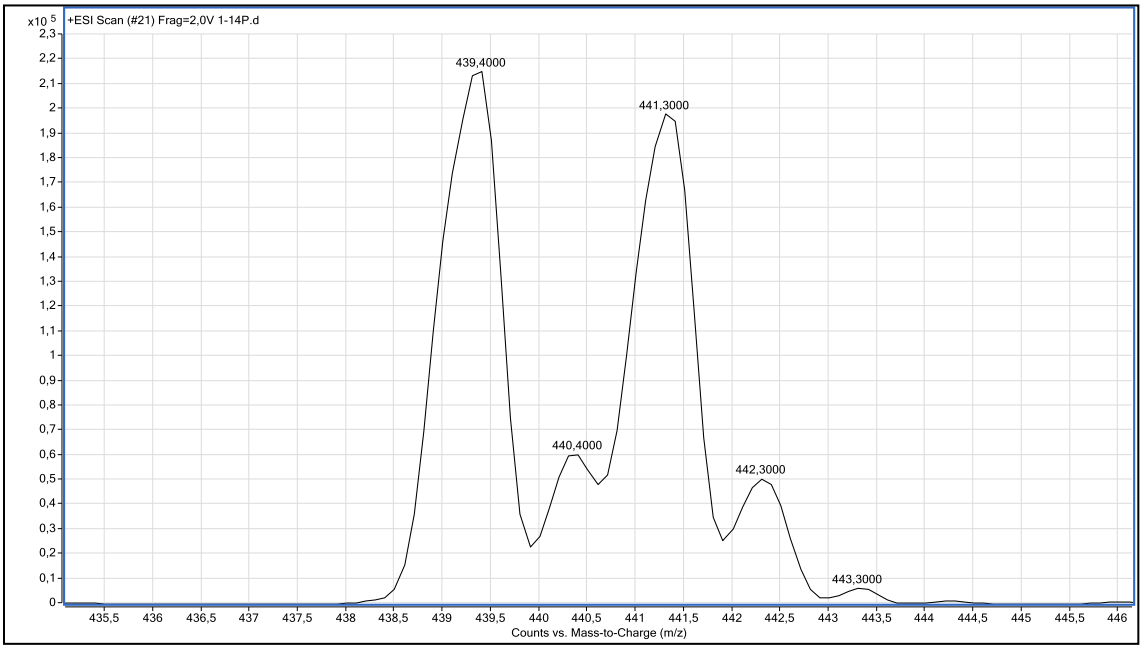
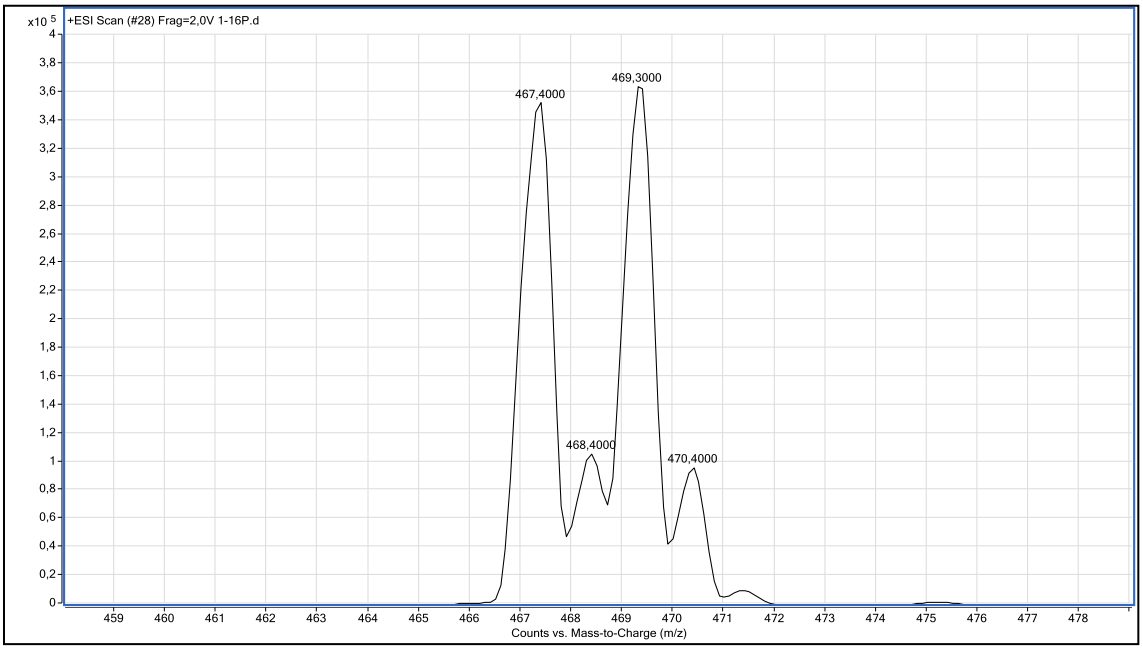


Figura B8 – Espectro de massa do LI $[C_{16}(MIM)_2]Br_2$ (modo positivo).



APÊNDICE C – ESPECTROS DE RMN DE ^{1}H E ^{13}C DOS LIs.

Figura C1 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto C_{10}MIMBr.

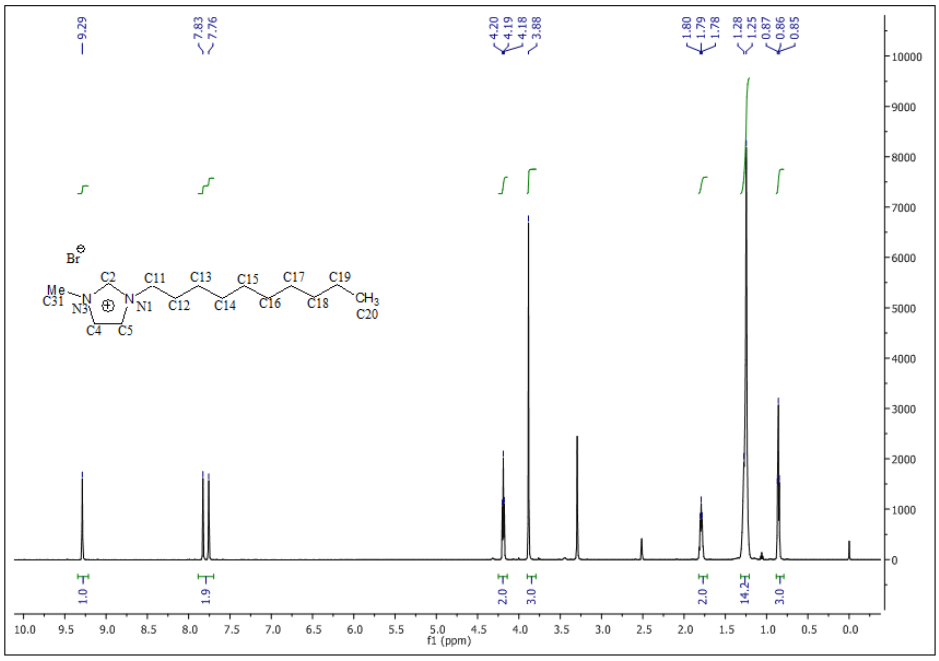


Figura C2 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto C_{10}MIMBr.

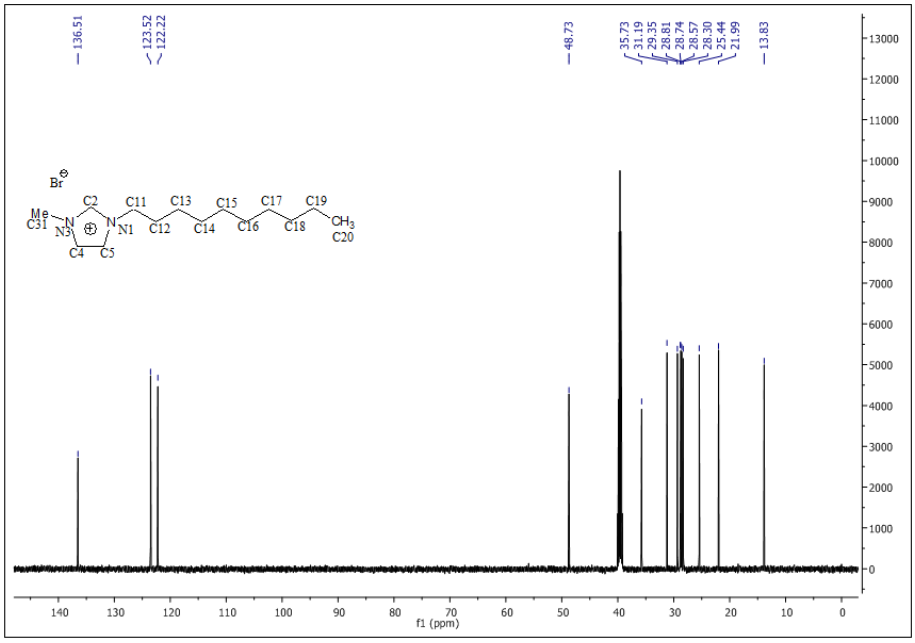


Figura C3 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto $C_{12}MIMBr$.

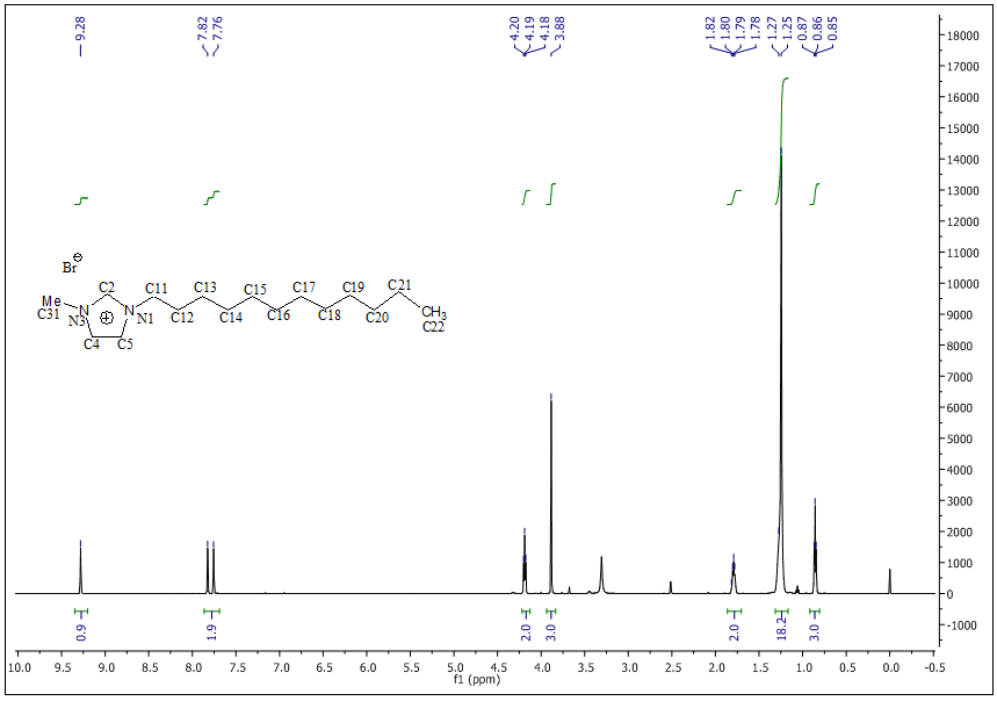


Figura C4 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $C_{12}MIMBr$.

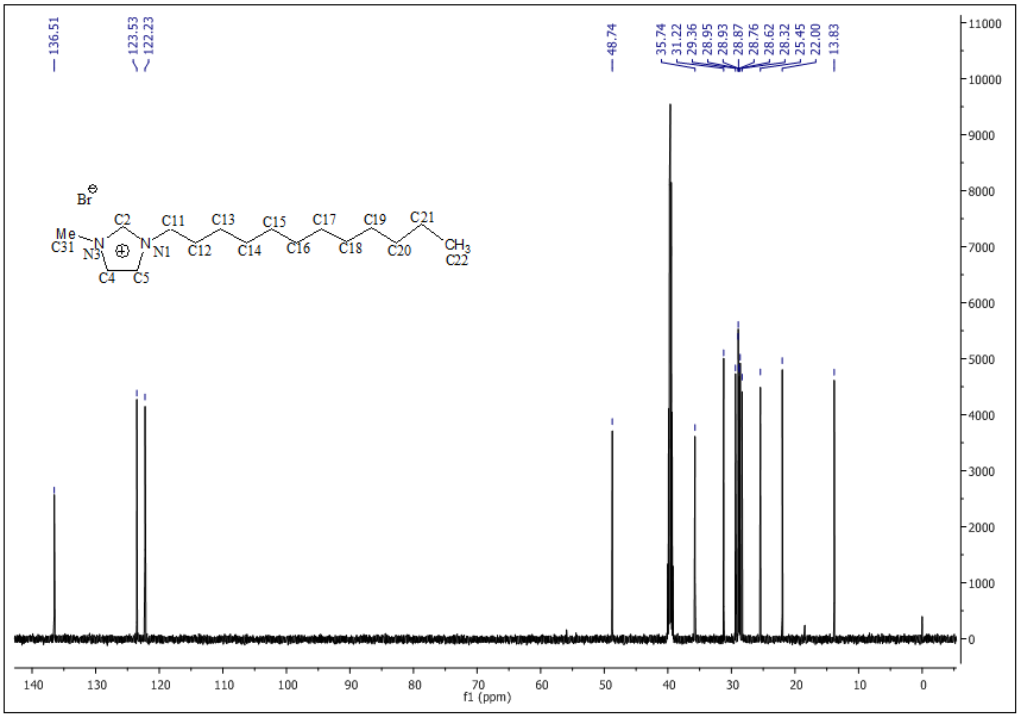


Figura C5 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto $C_{14}MIMBr$.

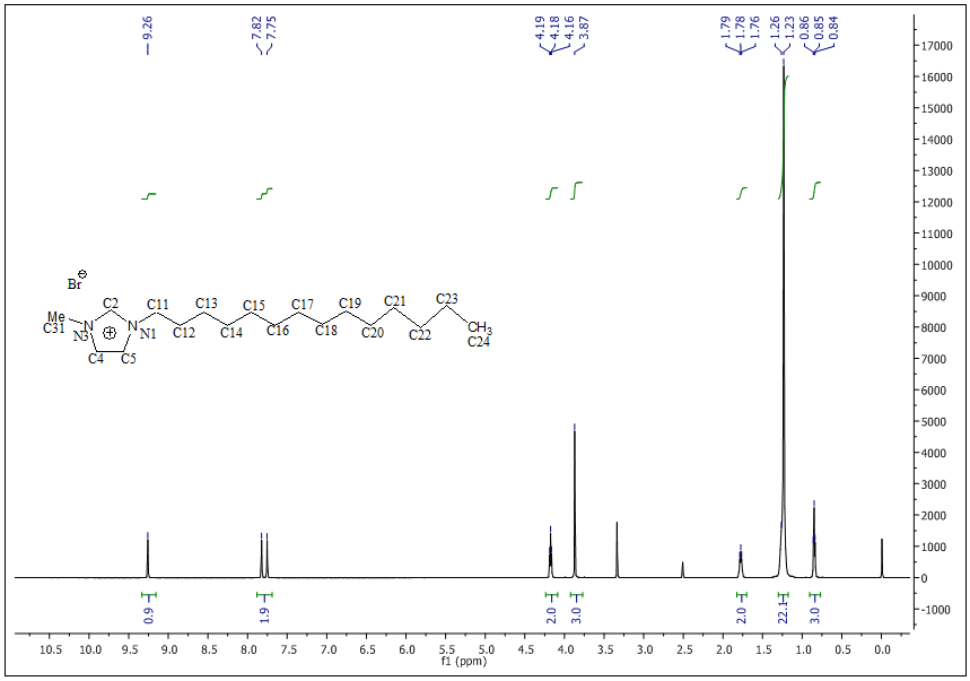


Figura C6 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $C_{14}MIMBr$.

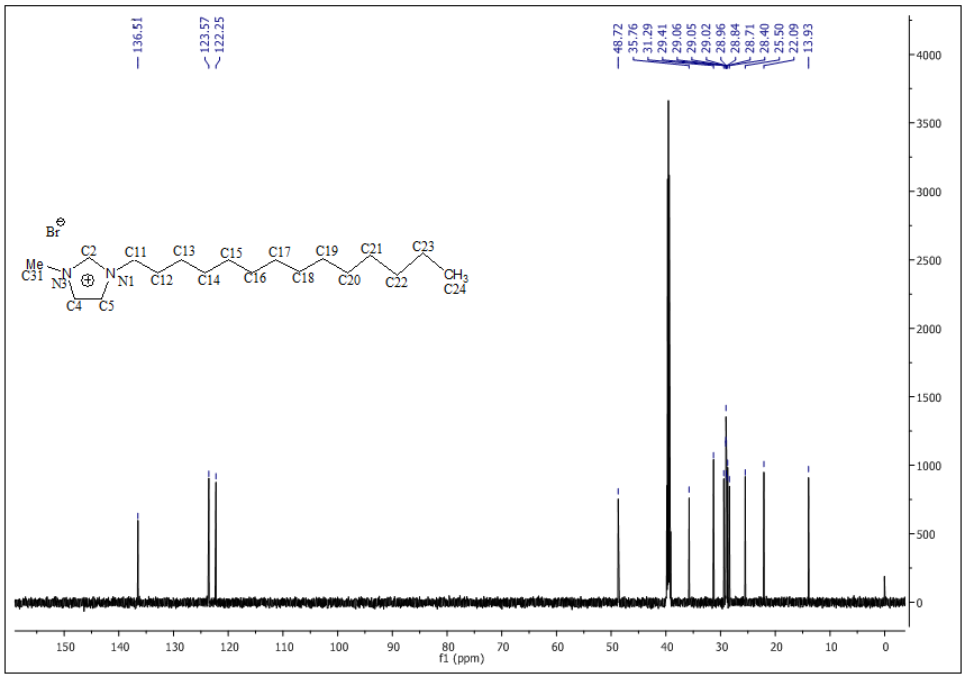


Figura C7 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto $C_{16}MIMBr$.

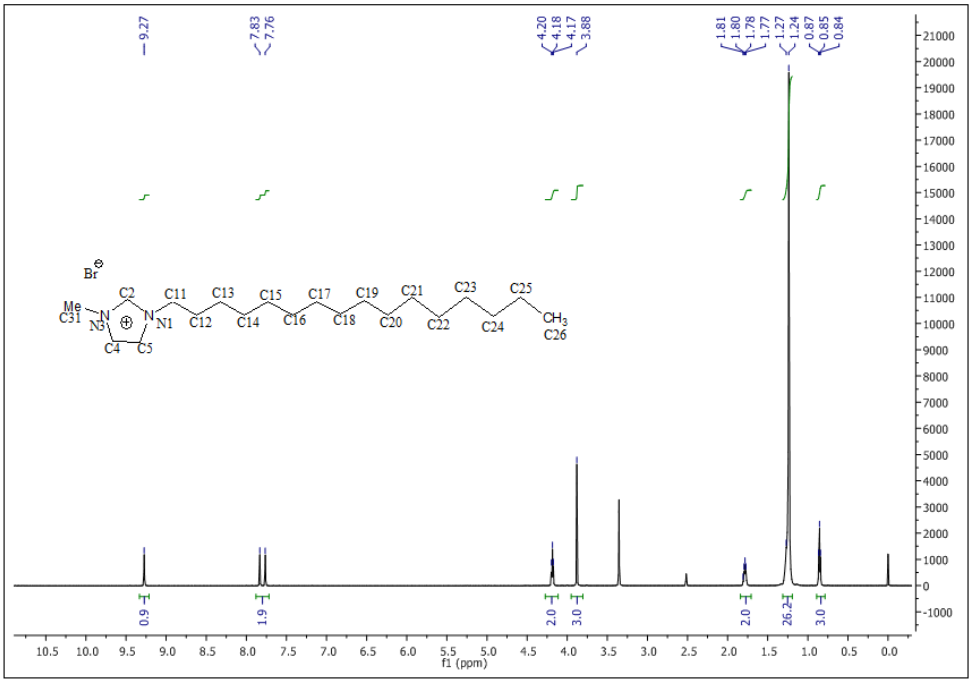


Figura C8 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $C_{16}MIMBr$.

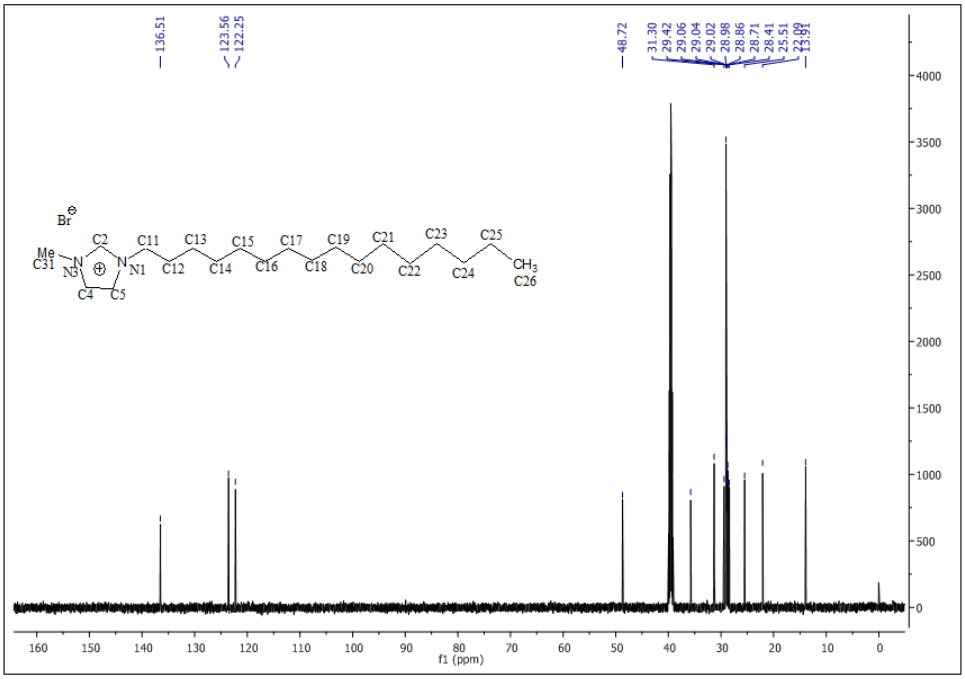


Figura C9 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto $[C_{10}(MIM)_2]Br_2$.

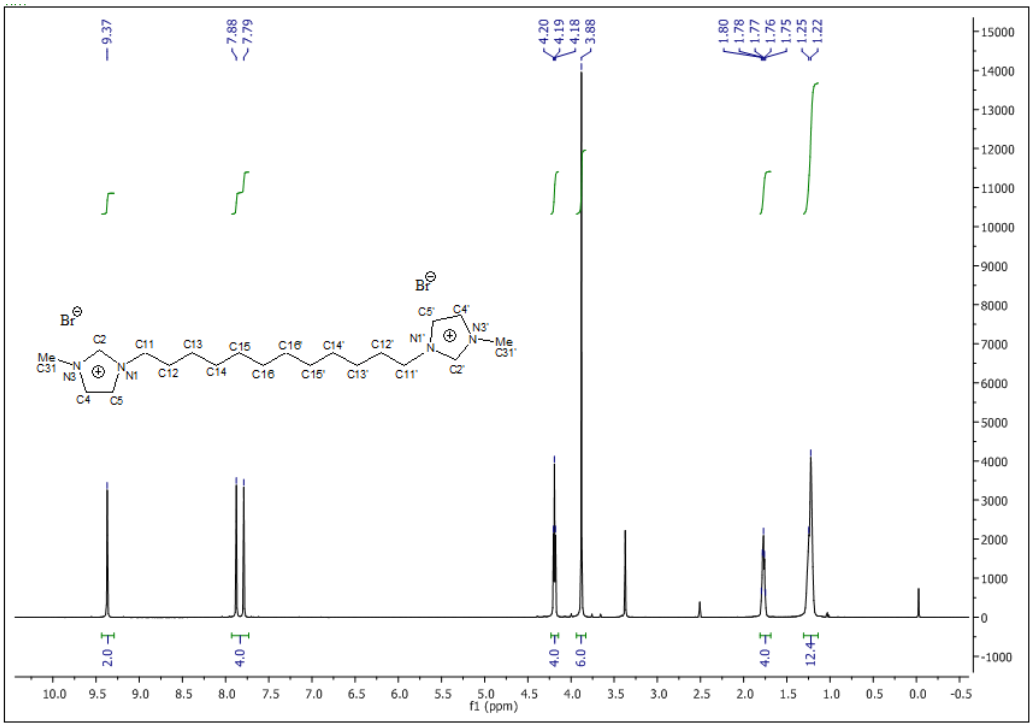


Figura C10 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $[C_{10}(MIM)_2]Br_2$.

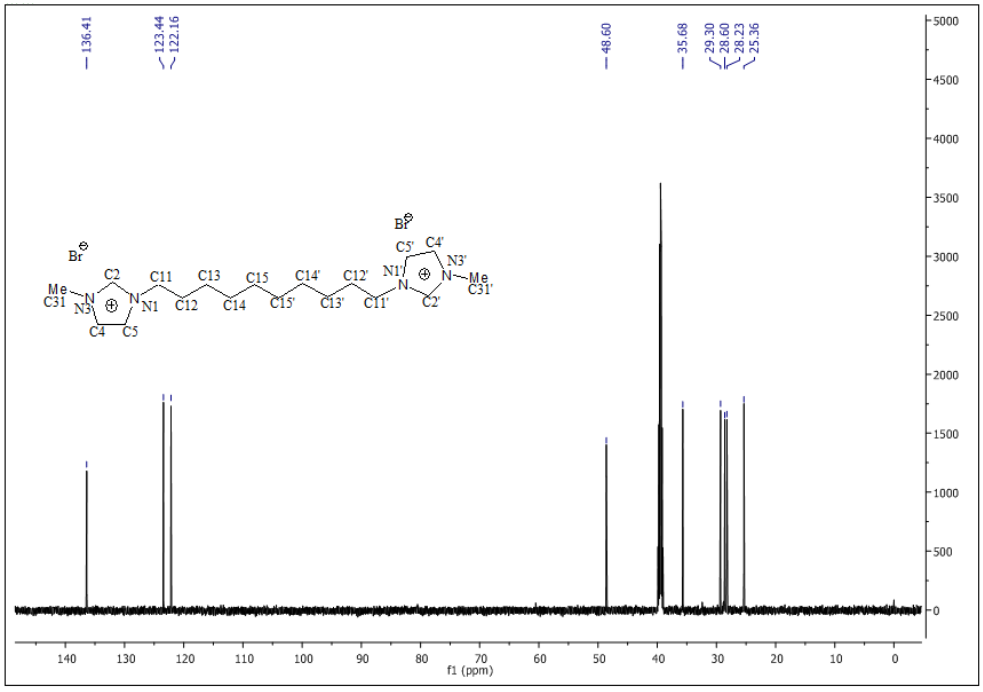


Figura C11 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto $[C_{12}(MIM)_2]Br_2$.

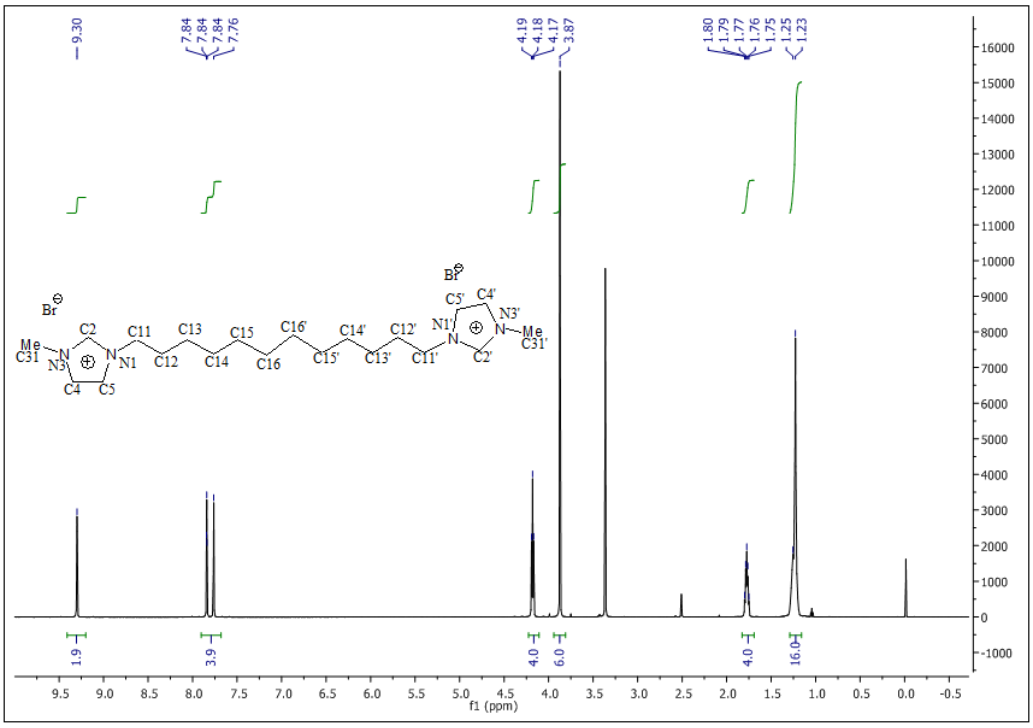


Figura C12 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $[C_{12}(MIM)_2]Br_2$.

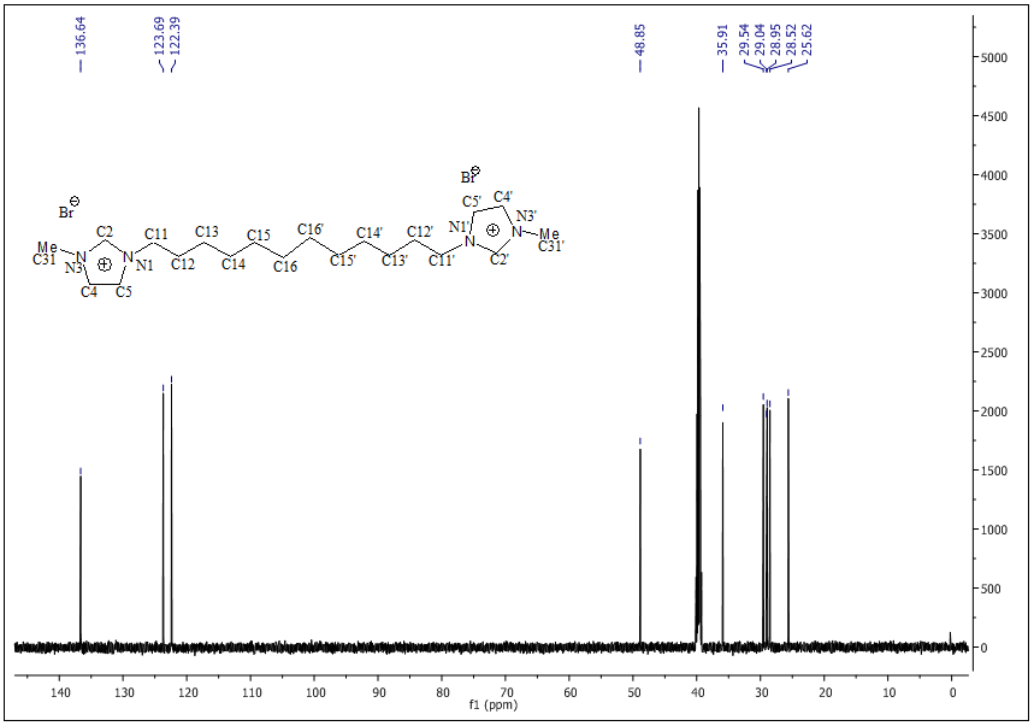


Figura C13 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto $[C_{14}(MIM)_2]Br_2$.

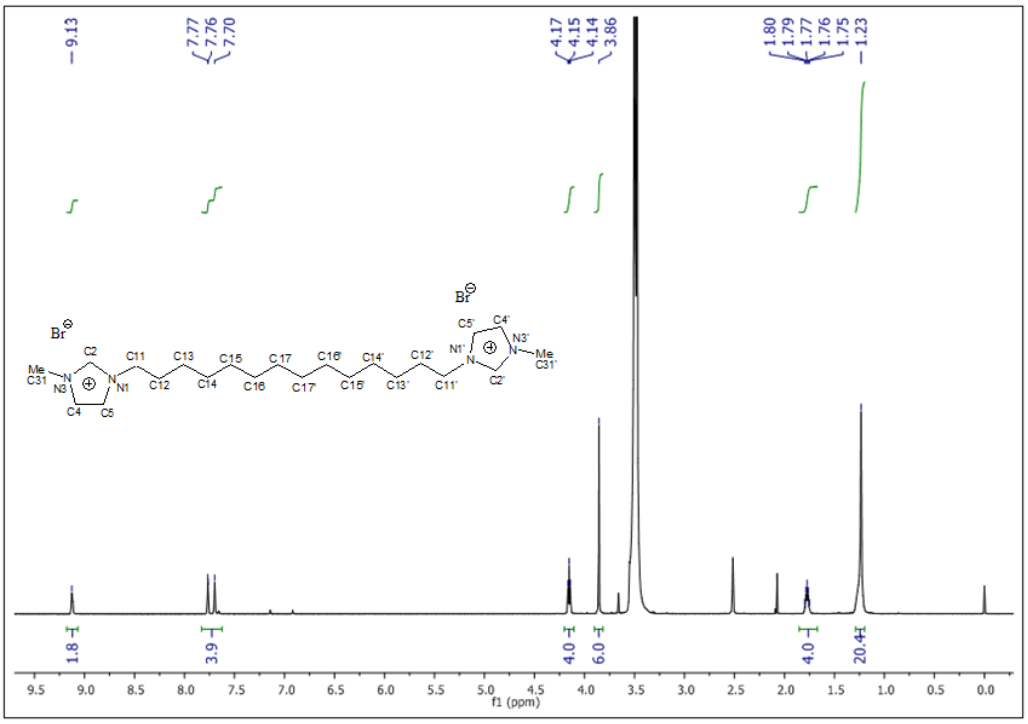


Figura C14 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $[C_{14}(MIM)_2]Br_2$.

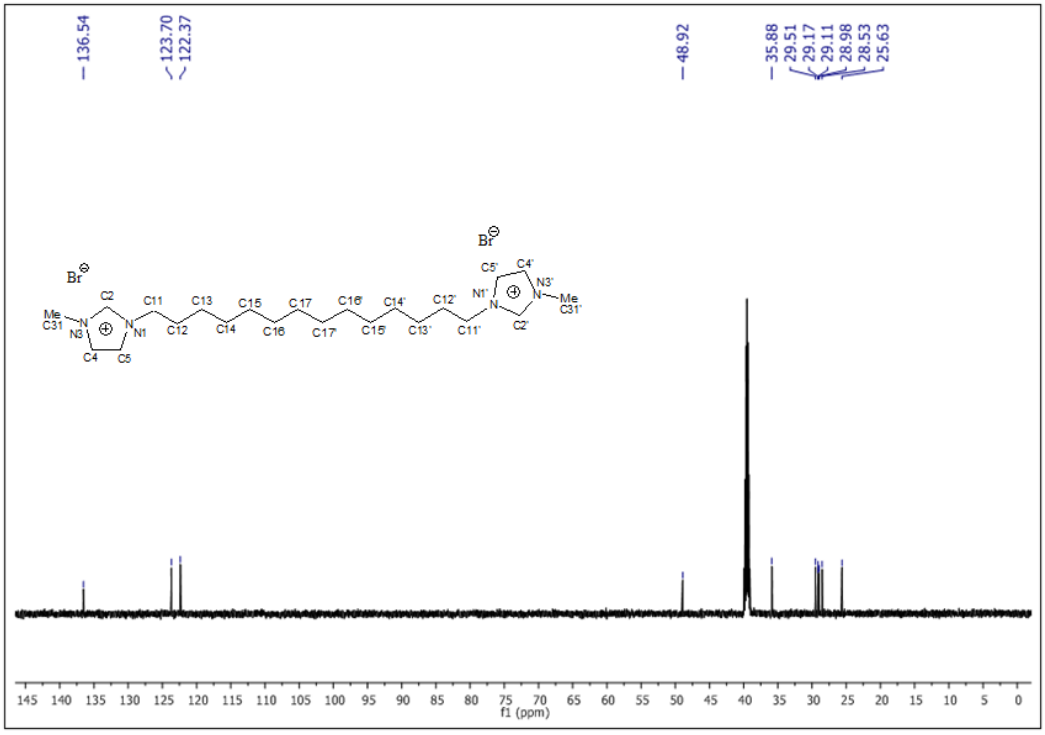


Figura C15 - Espectro de RMN de ^{1}H do composto $[C_{16}(MIM)_2]Br_2$.

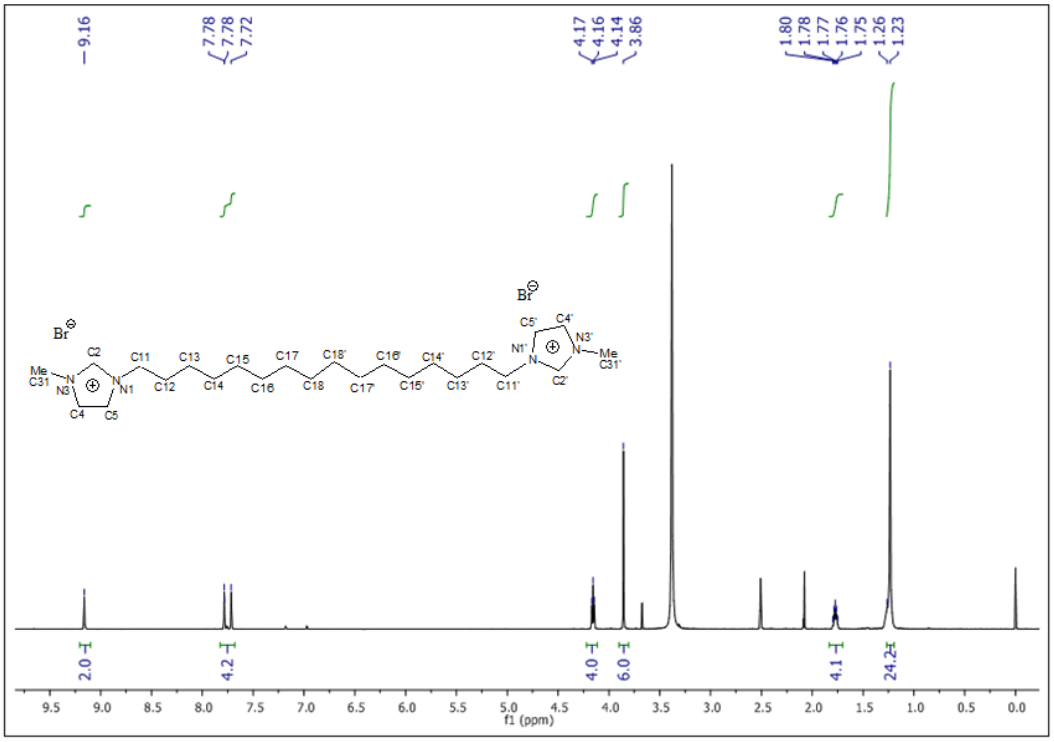
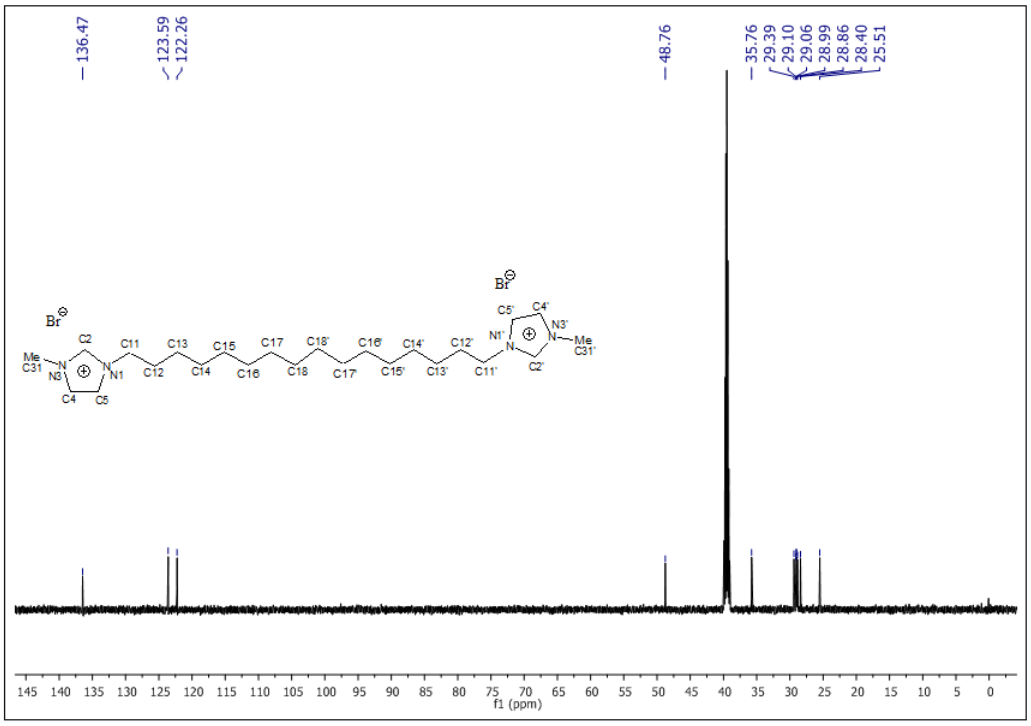


Figura C16 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $[C_{16}(MIM)_2]Br_2$.



APÊNDICE D - TERMOGRAMAS DE DSC DOS LIs.

Figura D1 – Termograma de DSC do LI C_{10}MIMBr para o primeiro e o segundo ciclo.

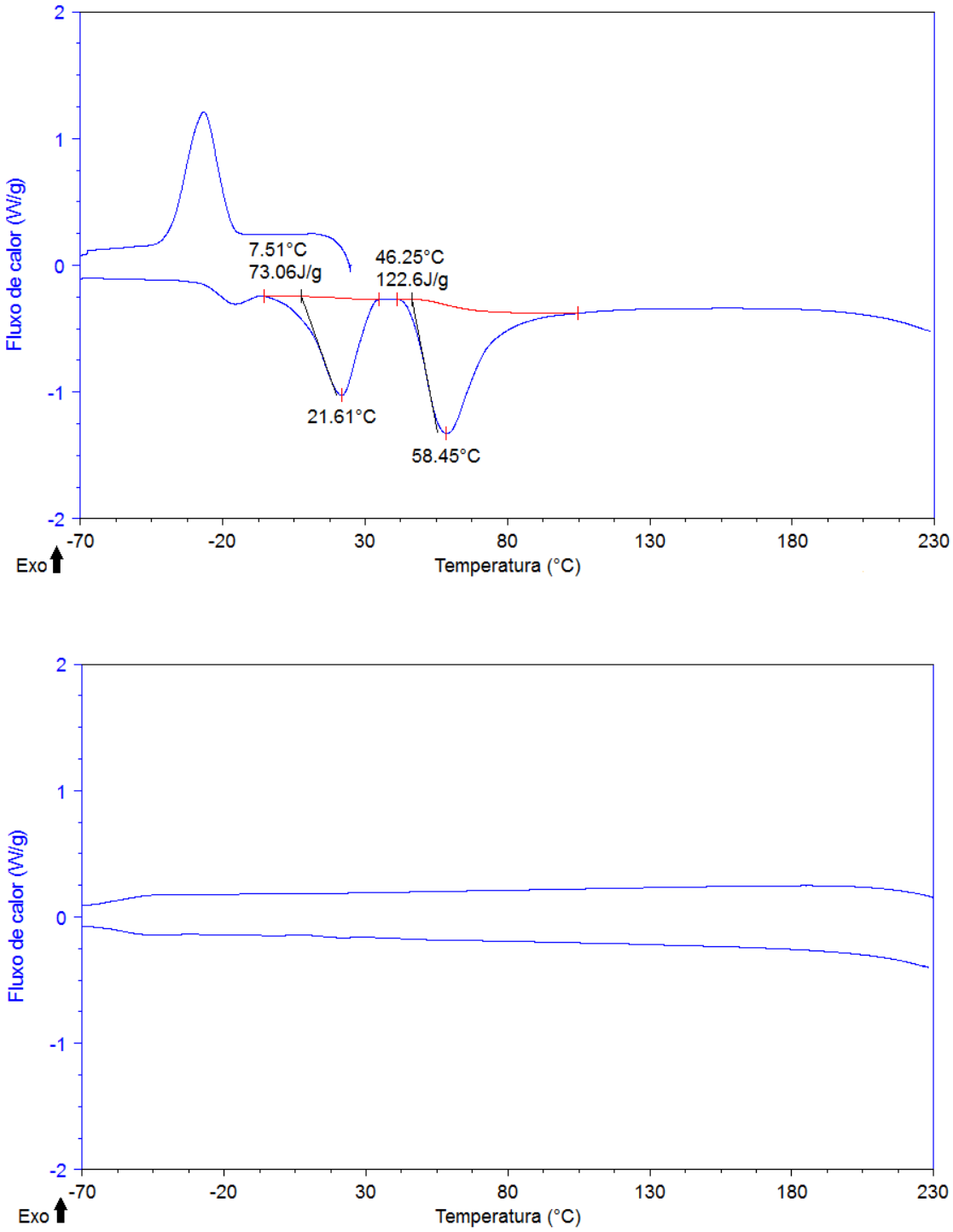


Figura D2 – Termograma de DSC do LI C_{12}MIMBr para o primeiro e o segundo ciclo.

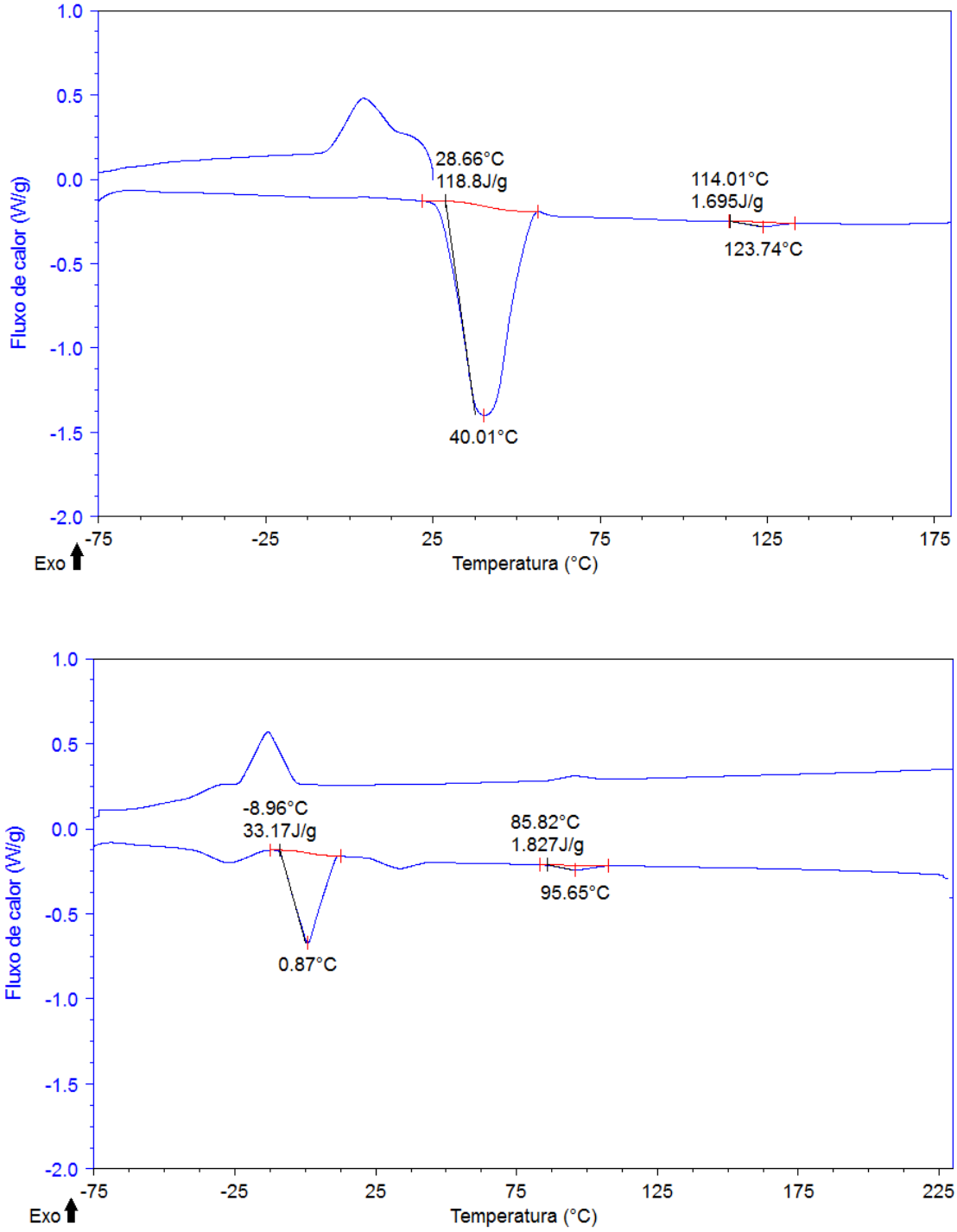


Figura D3 – Termograma de DSC do LI C_{14}MIMBr para o primeiro e o segundo ciclo.

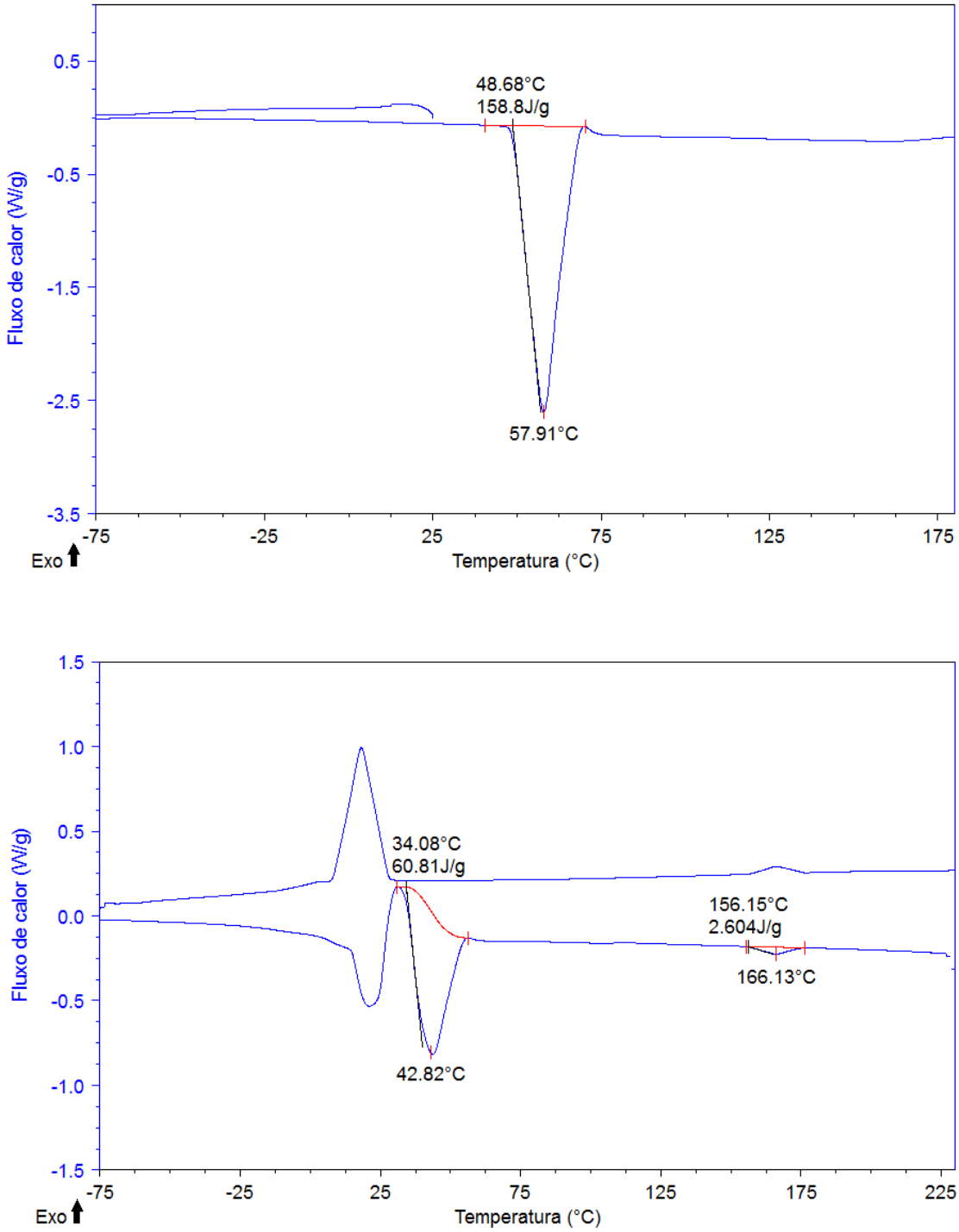


Figura D4 – Termograma de DSC do LI C_{16}MIMBr para o primeiro e o segundo ciclo.

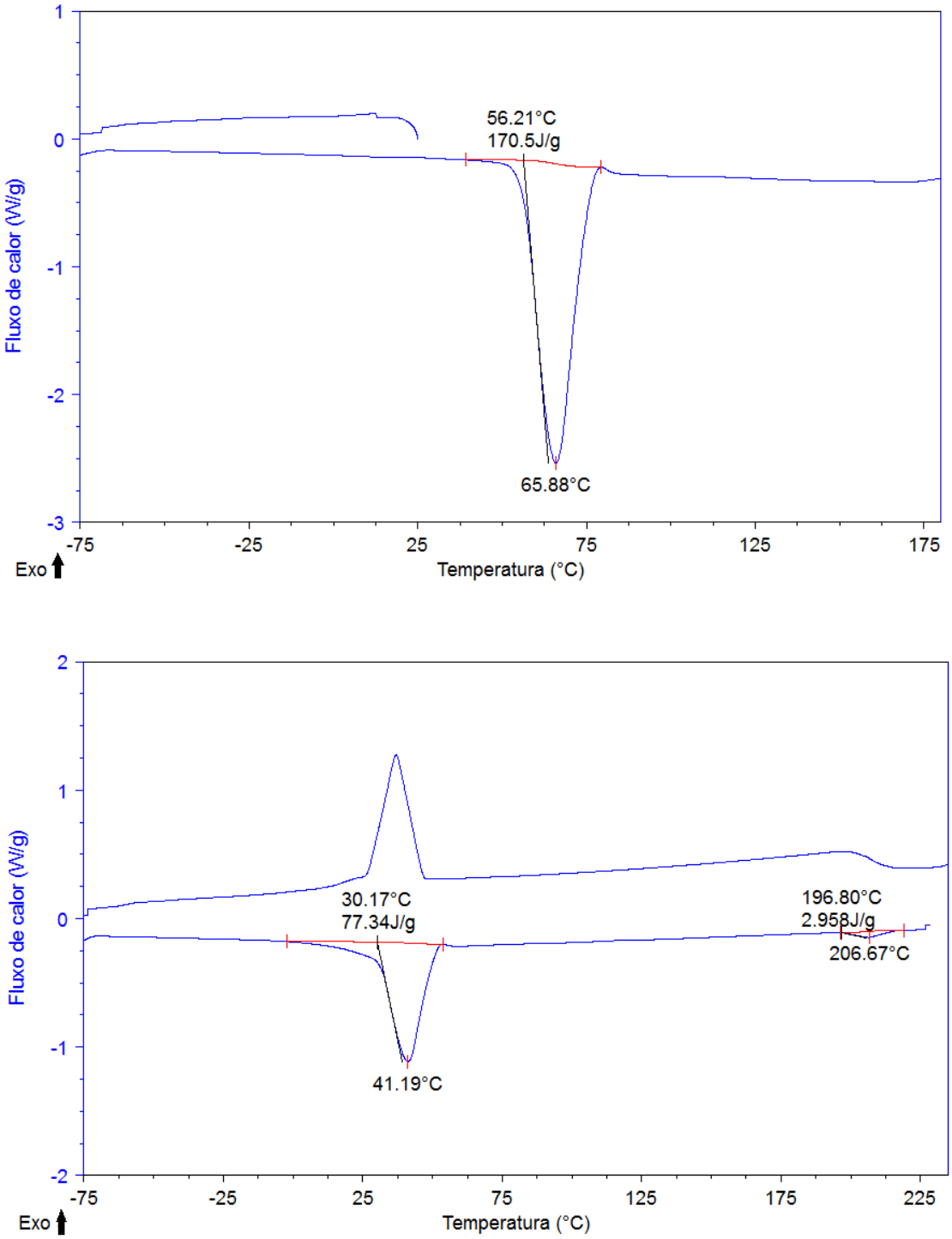


Figura D5 – Termograma de DSC do LI $[C_{10}(MIM)_2]Br_2$ para o primeiro ciclo.

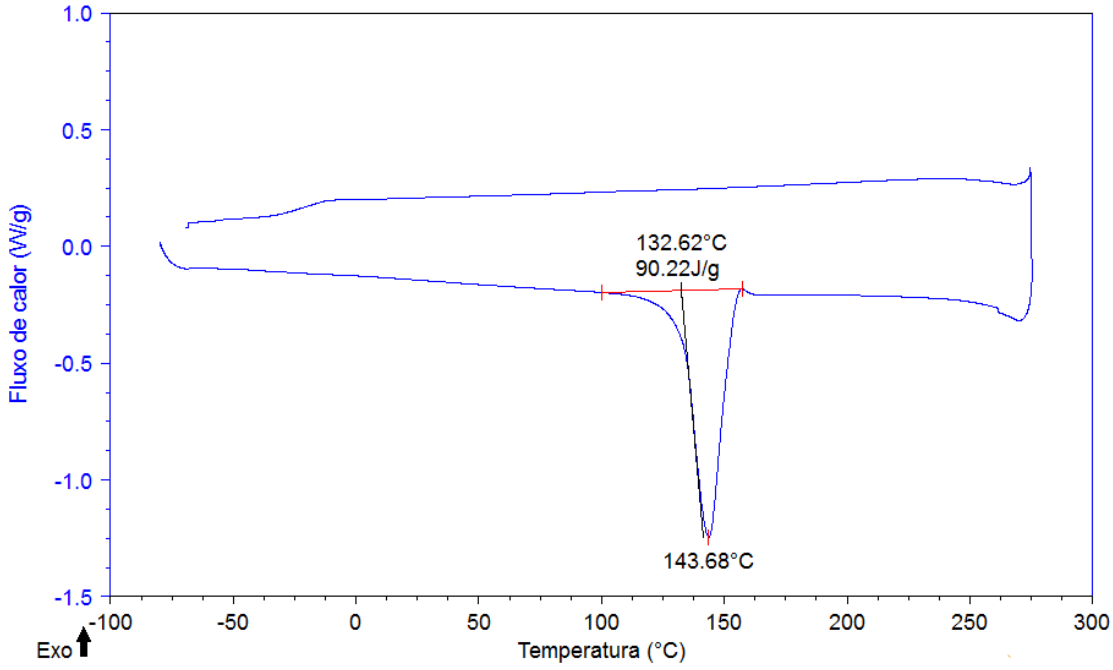


Figura D6 – Termograma de DSC do LI $[C_{12}(MIM)_2]Br_2$ para o primeiro ciclo.

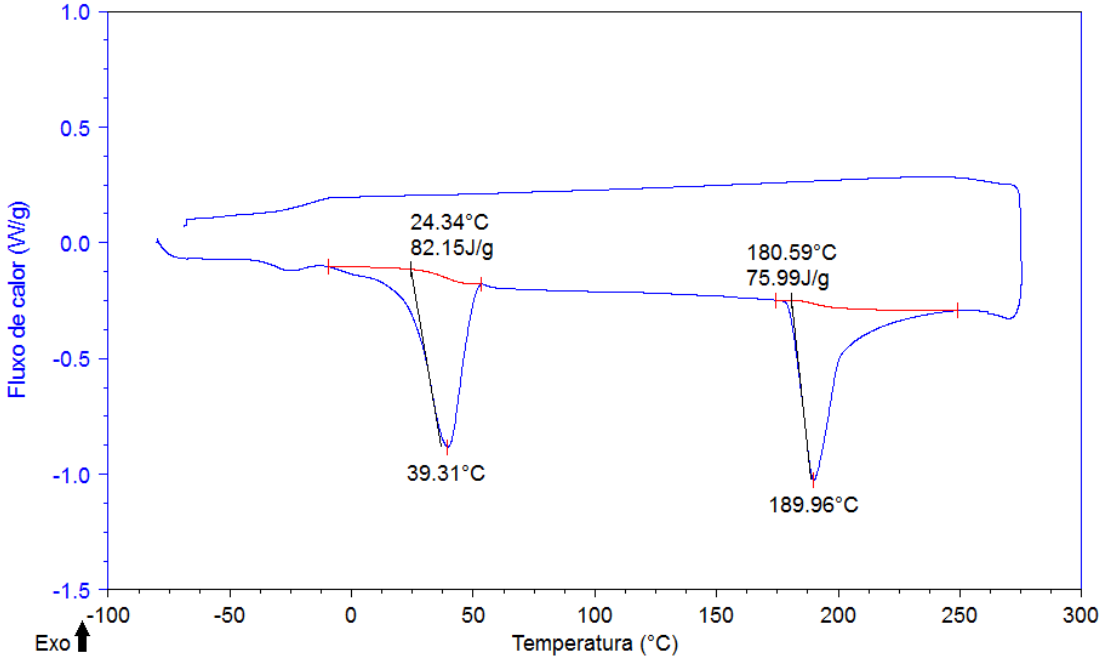


Figura D7 – Termograma de DSC do LI $[C_{14}(MIM)_2]Br_2$ para o primeiro ciclo.

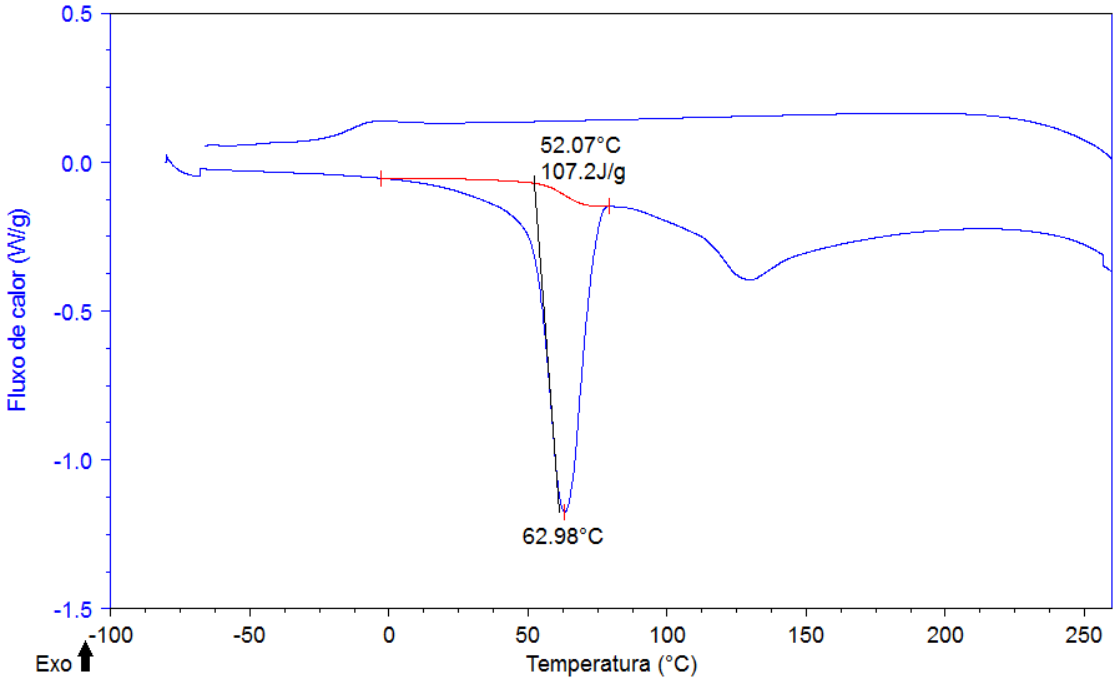
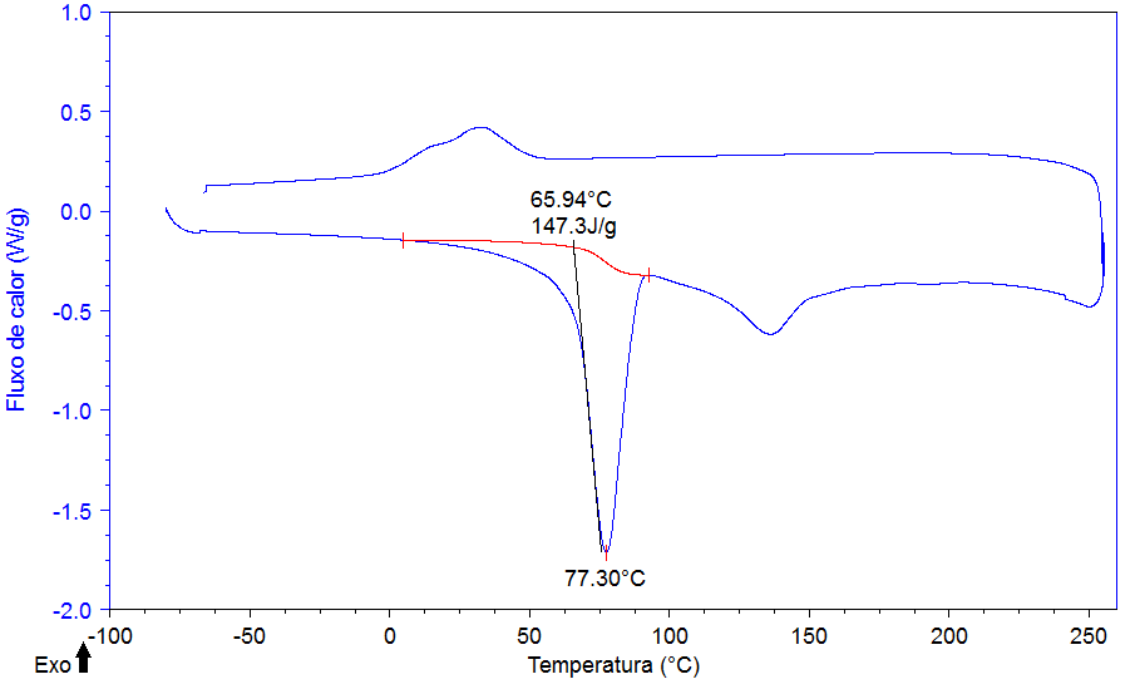


Figura D8 – Termograma de DSC do LI $[C_{16}(MIM)_2]Br_2$ para o primeiro ciclo.



APÊNDICE E – TERMOGRAMAS DE TGA DOS LIs.

Figura E1 - Termograma de TGA do LI C_{12}MIMBr.

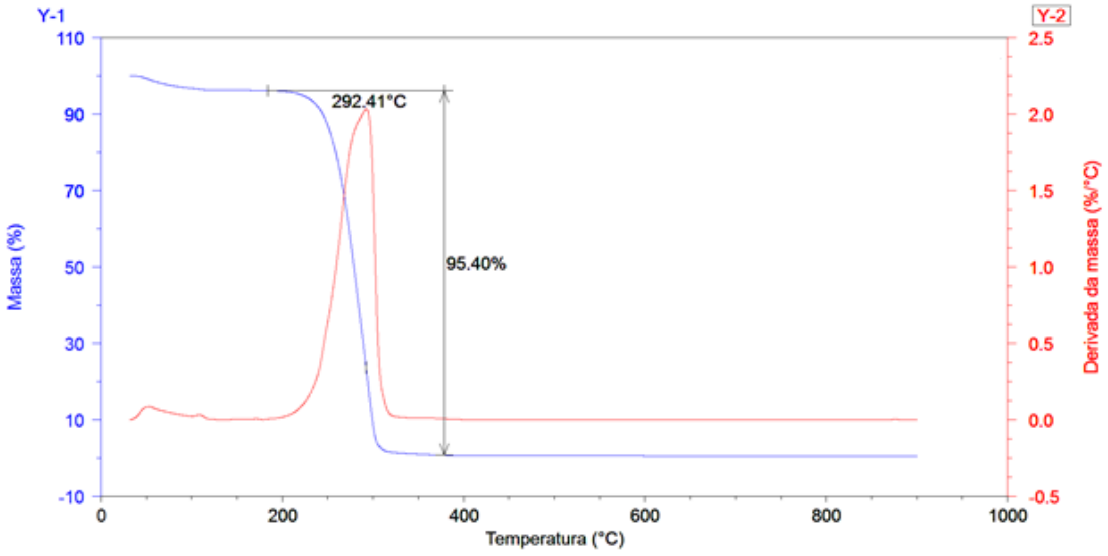


Figura E2 - Termograma de TGA do LI C_{14}MIMBr.

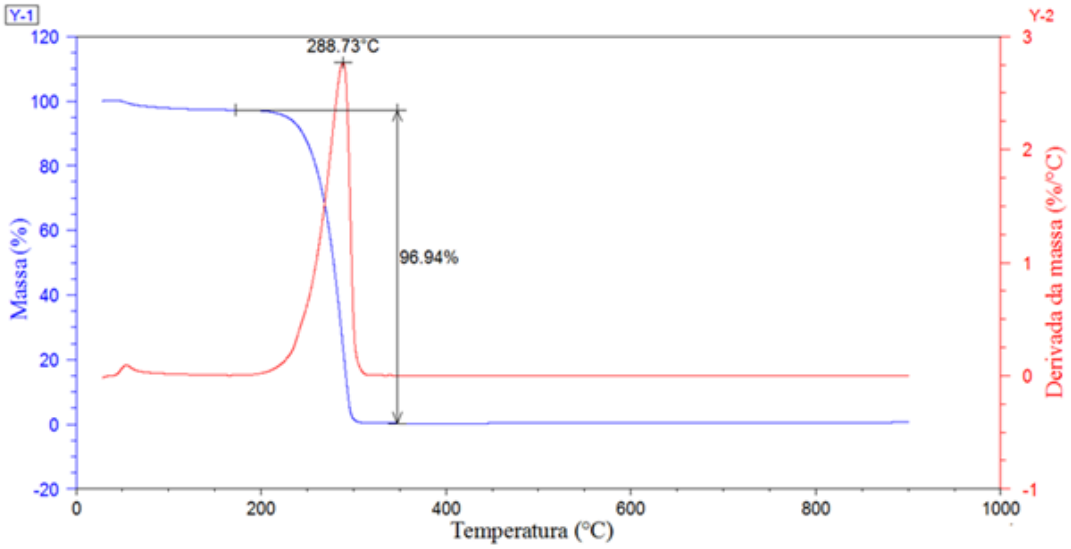


Figura E3 - Termograma de TGA do LI C_{16}MIMBr.

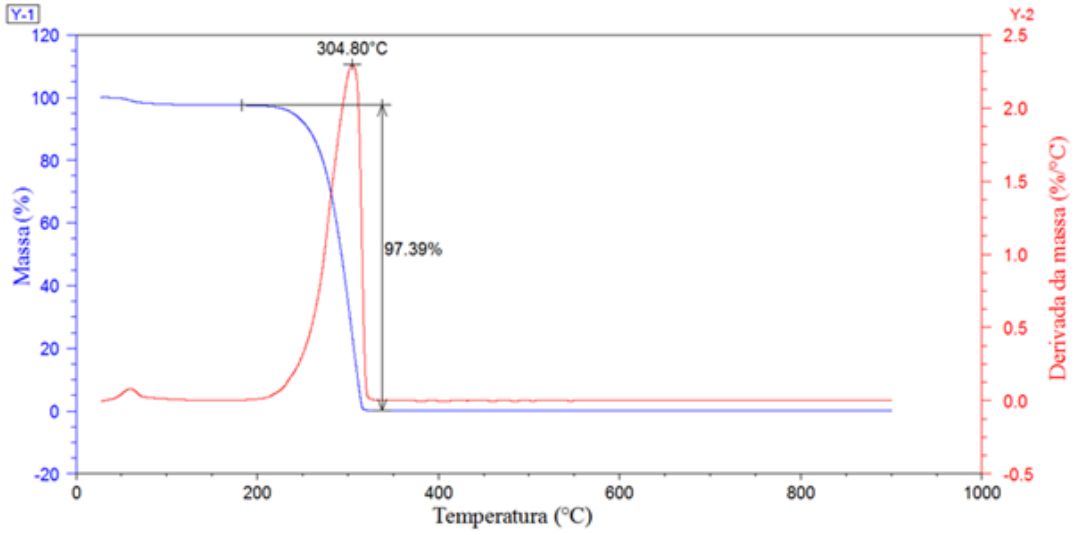


Figura E4 - Termograma de TGA do LI $[C_{10}(MIM)_2]Br_2$.

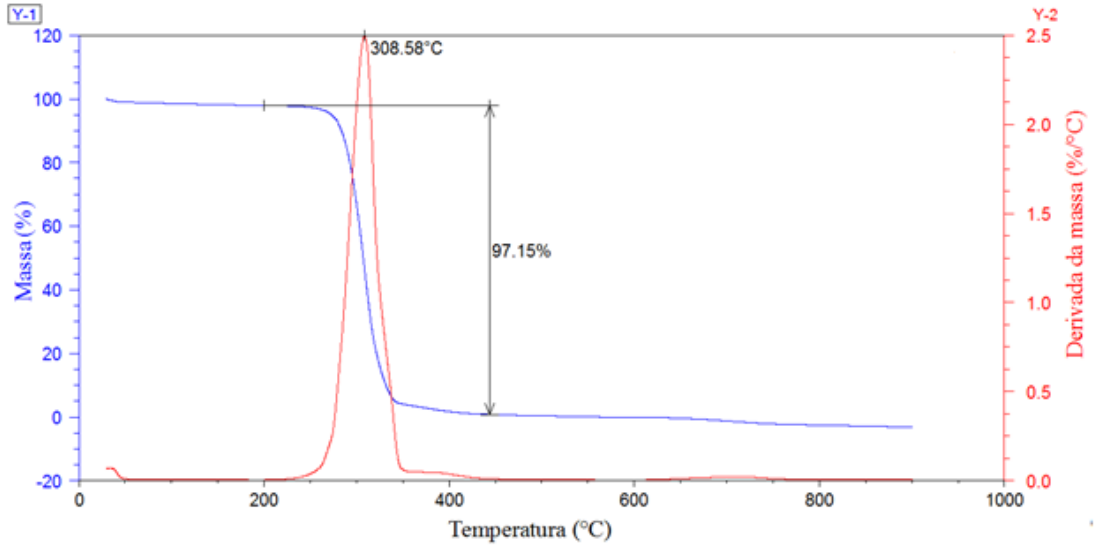


Figura E5 - Termograma de TGA do LI $[C_{12}(MIM)_2]Br_2$.

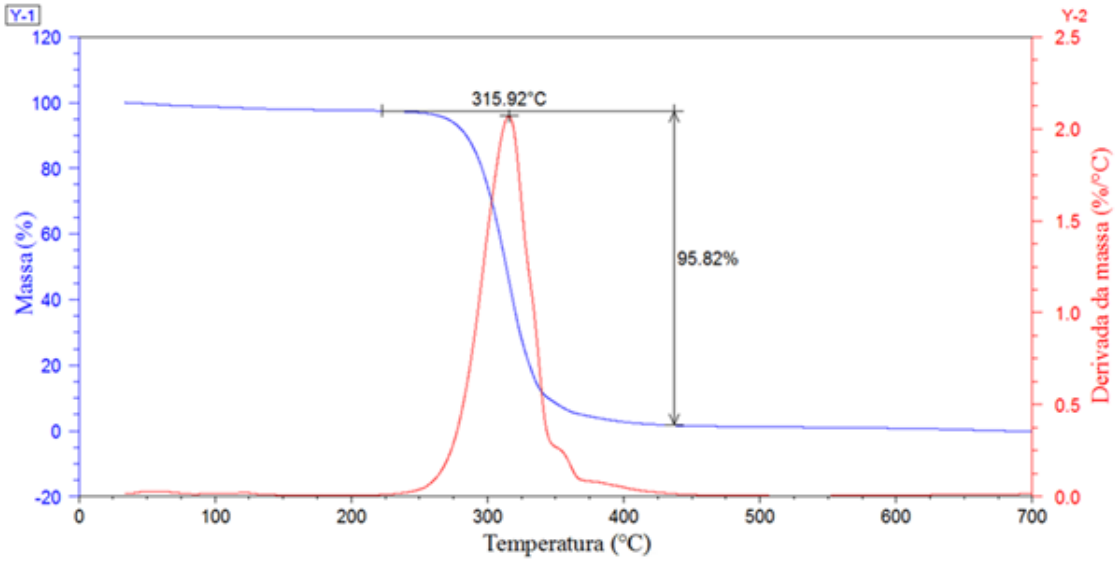


Figura E6 - Termograma de TGA do LI $[C_{14}(MIM)_2]Br_2$.

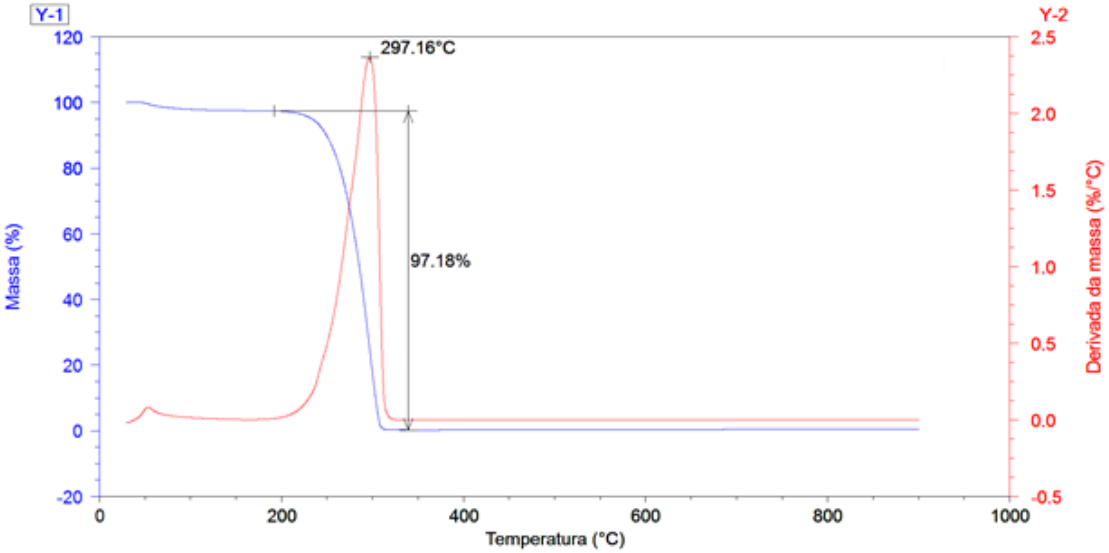
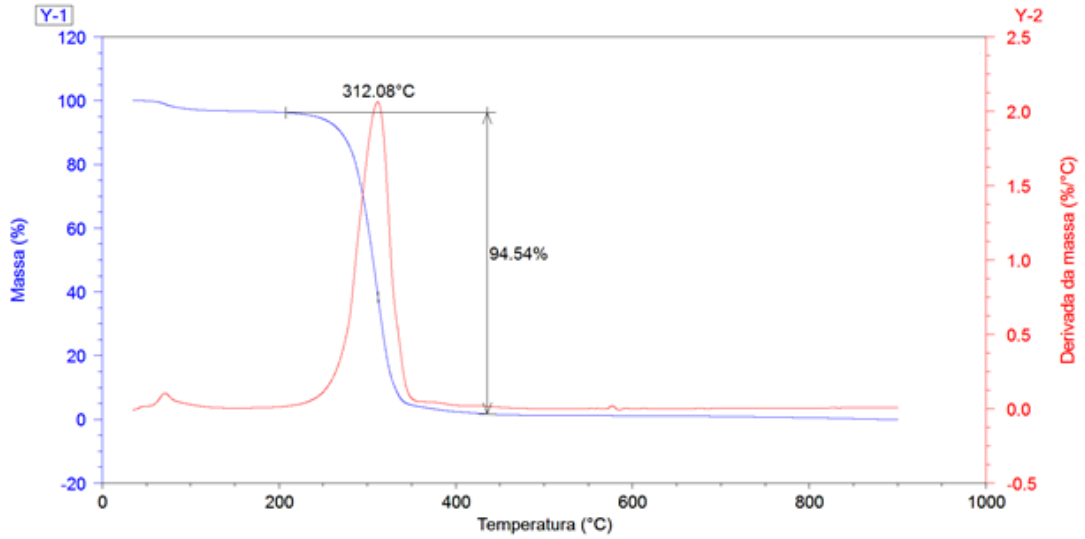


Figura E7 - Termograma de TGA do LI $[C_{16}(MIM)_2]Br_2$.



APÊNDICE F - MEDIDAS ESPECTROFOTOMETRIAS.

Figura F1 - Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o sistema MC/C_{12}MIMBr. [MC] = 15g L^{-1} e λ = 500 nm.

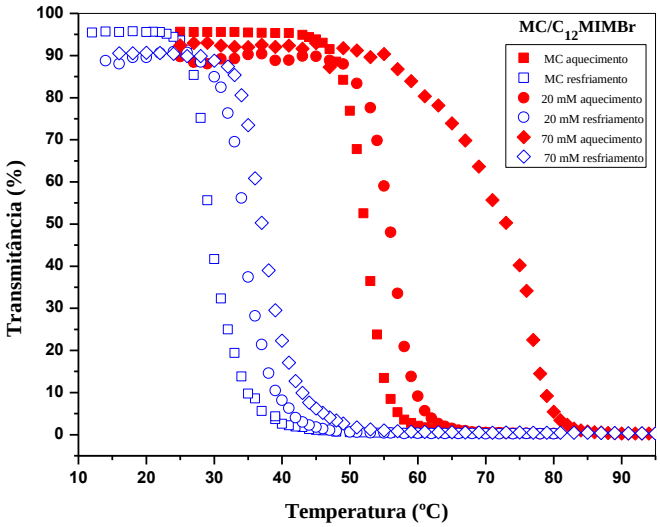


Figura F2 - Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o sistema MC/C_{16}MIMBr. [MC] = 15g L^{-1} e λ = 500 nm.

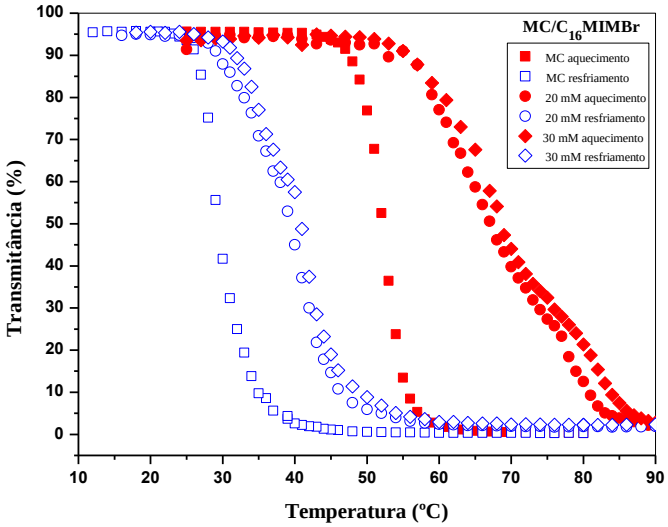
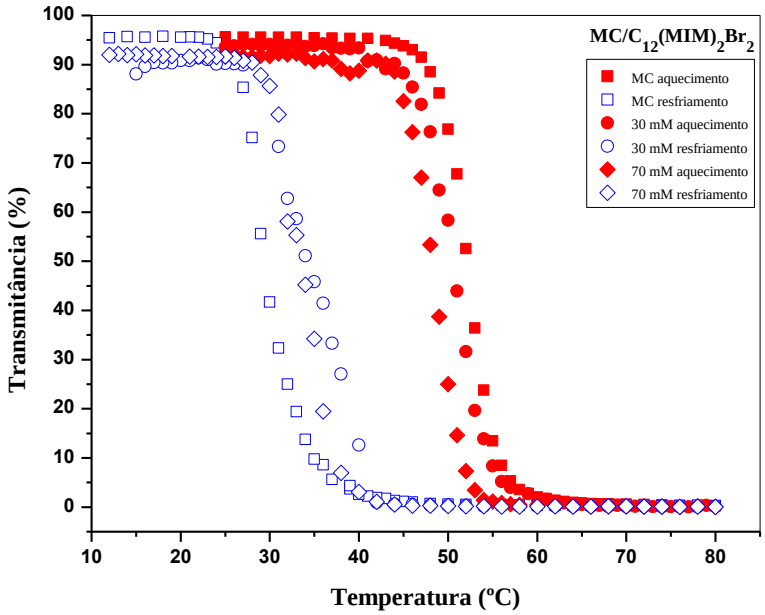
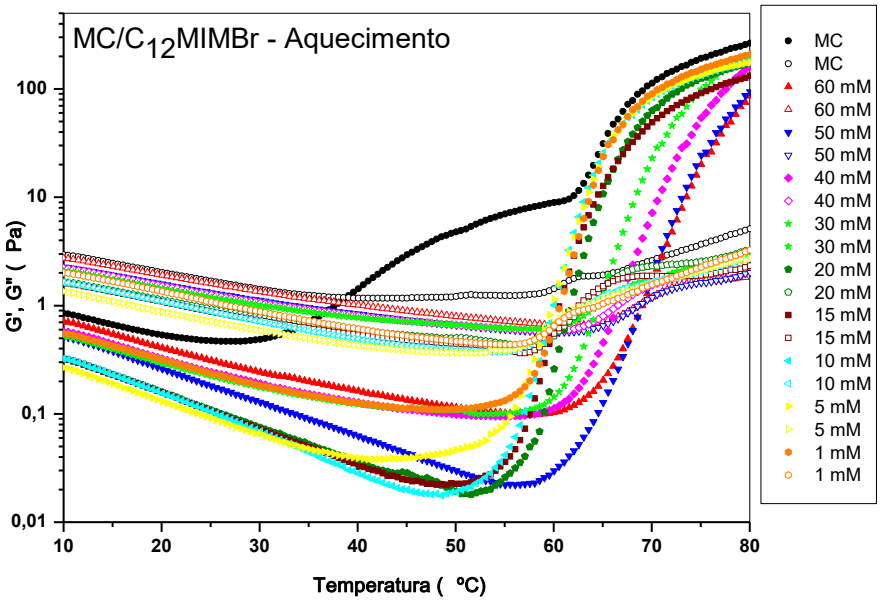


Figura F3 - Transmitância de luz (%) em função da temperatura para o sistema $MC/C_{12}(MIM)_2Br_2$. [MC] = 15g L^{-1} e λ = 500 nm.



APÊNDICE G – MEDIDAS REOLÓGICAS

Figura G1 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de C_{12}MIMBr como uma função da temperatura.



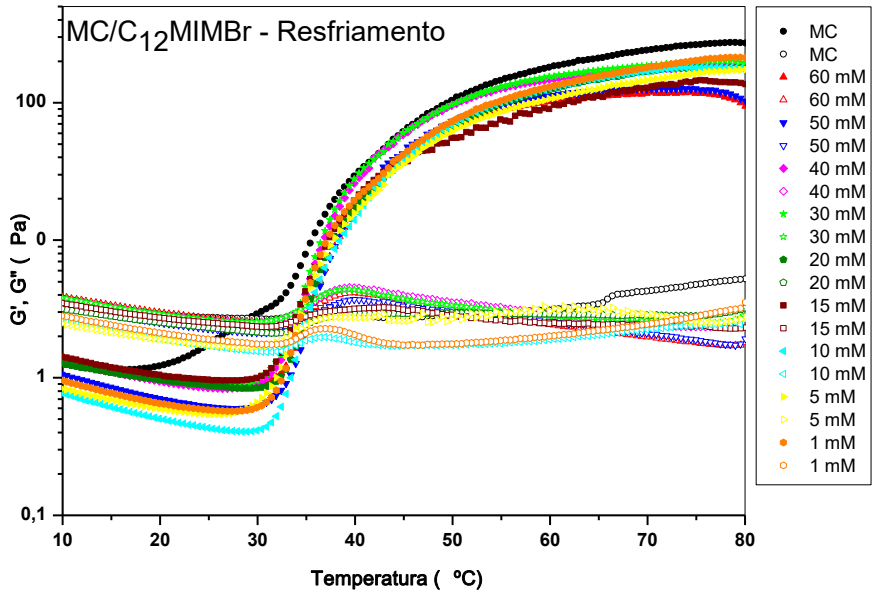
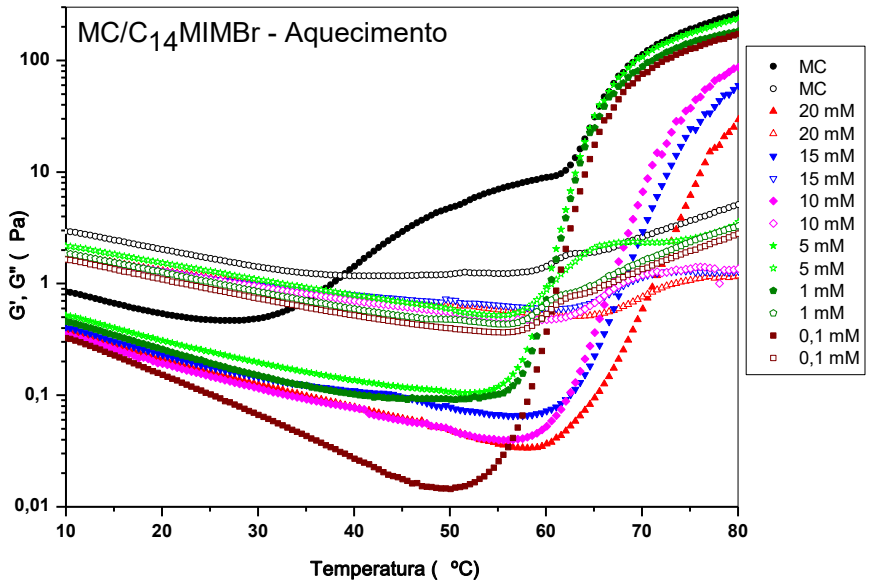


Figura G2 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de C_{14}MIMBr como uma função da temperatura.



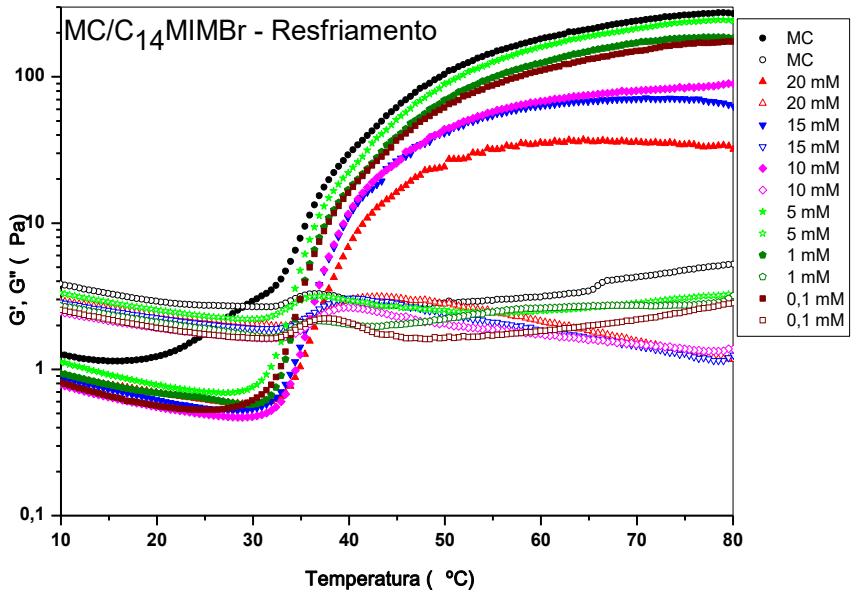


Figura G3 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de C_{16}MIMBr como uma função da temperatura.

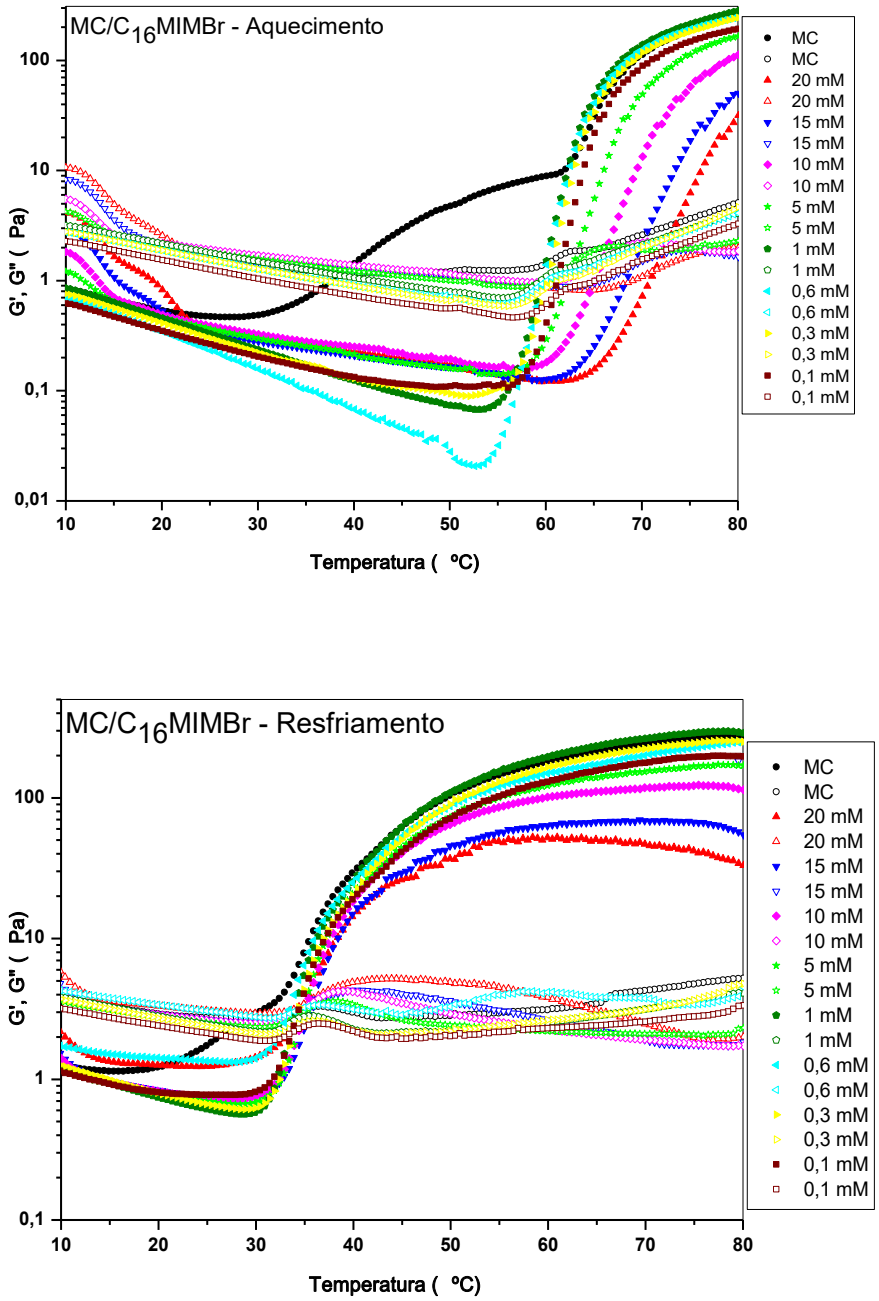
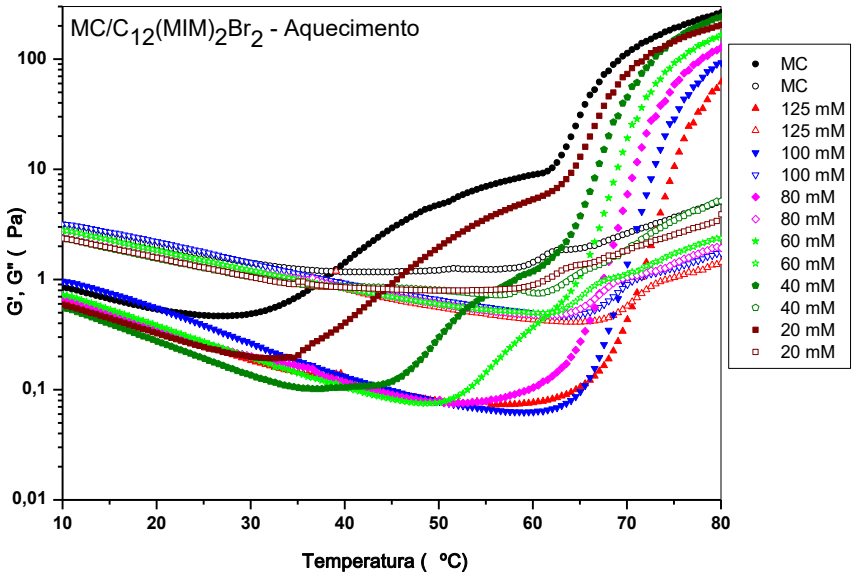


Figura G4 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de $C_{12}(MIM)_2Br_2$ como uma função da temperatura.



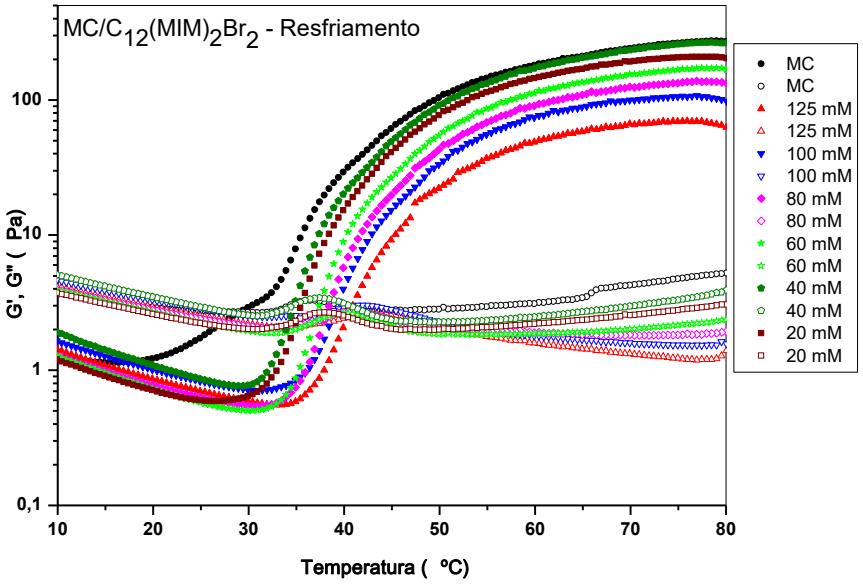
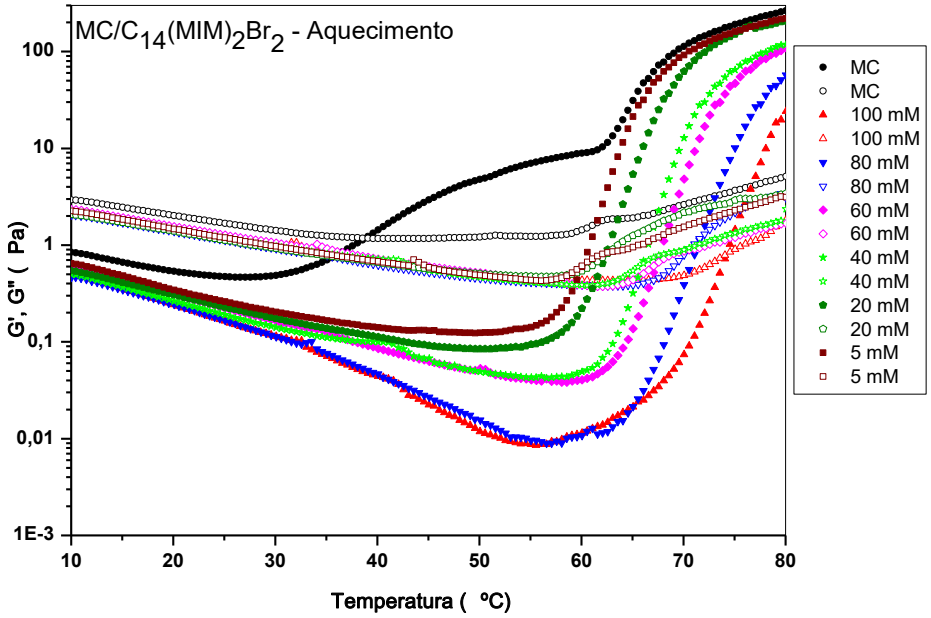


Figura G5 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de $C_{14}(MIM)_2Br_2$ como uma função da temperatura.



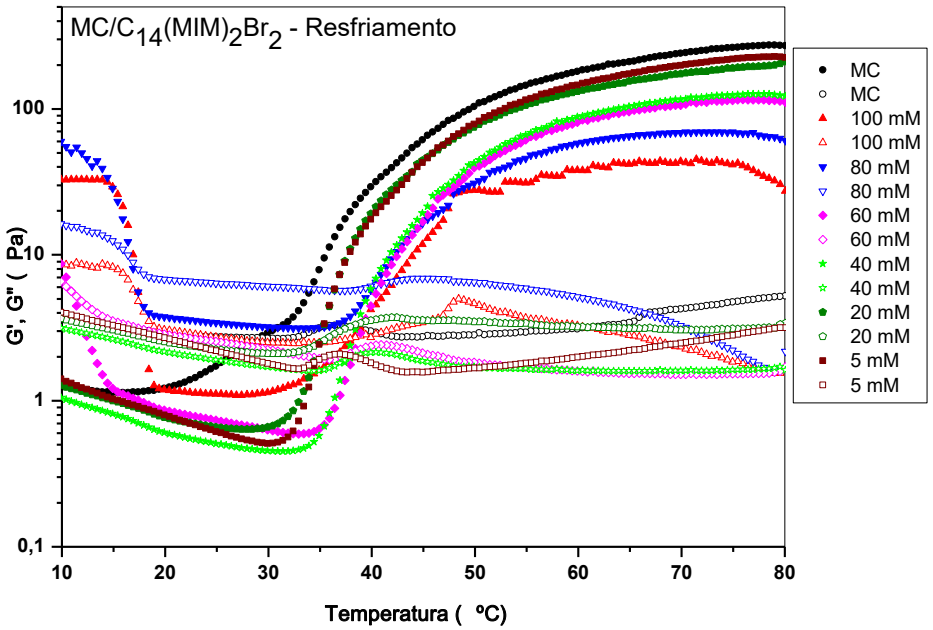
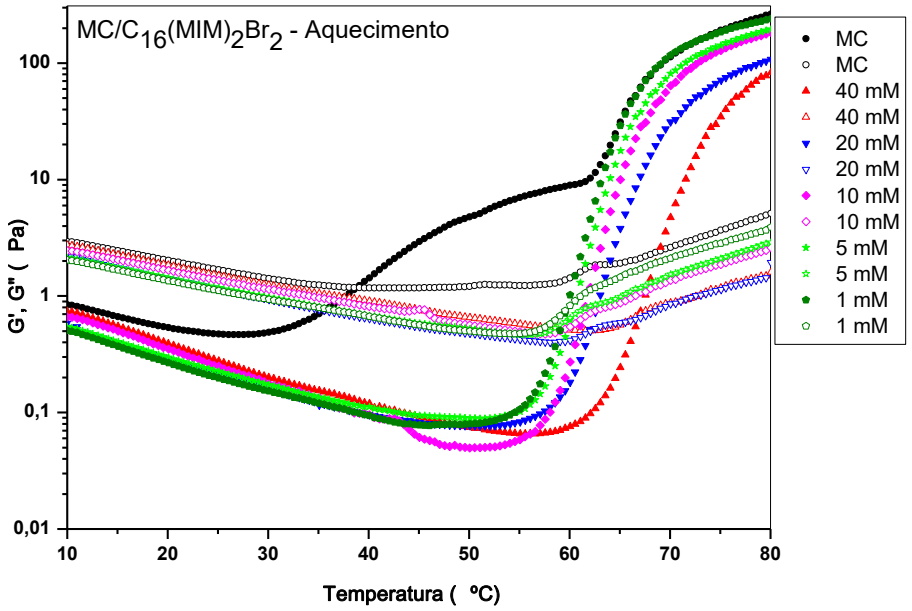
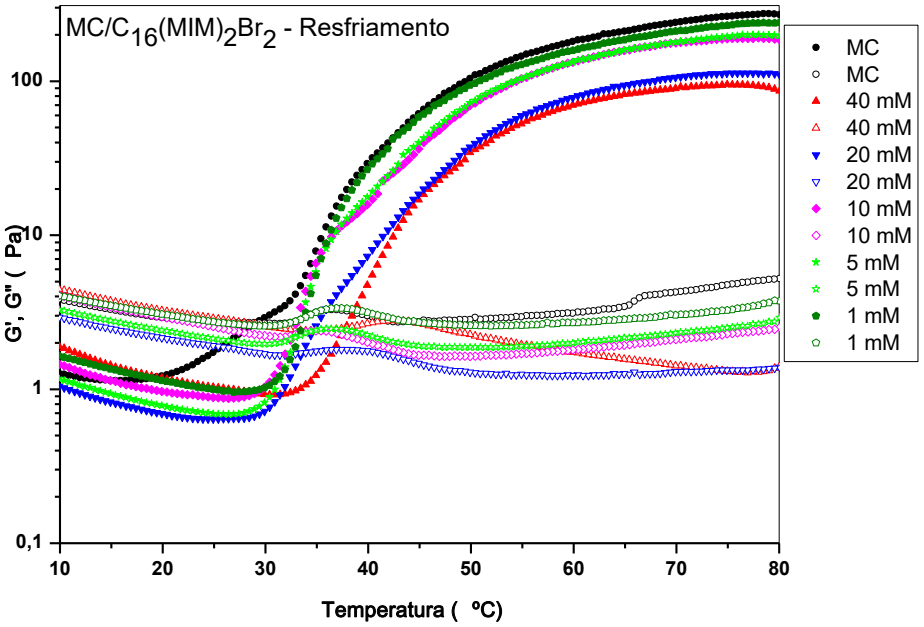



Figura G6 - Módulos de armazenamento G' (símbolo fechado) e de perda G" (símbolo aberto) para a MC 15 g L^{-1} na ausência e na presença de $C_{16}(MIM)_2Br_2$ como uma função da temperatura.