



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

**FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE LÍQUIDOS IÔNICOS
DICATIONÍNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOLÍNEO EM
ÁGUA**

Dissertação de Mestrado

Izabelle de Mello Gindri

**Santa Maria, RS, Brasil,
2013**

**FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE
LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS DERIVADOS
DO IMIDAZOLÍNEO EM ÁGUA**

Izabelle de Mello Gindri

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Clarissa Piccinin Frizzo

**Santa Maria, RS, Brasil
2013**

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**Formação de Agregados de Líquidos Iônicos Dicatiônicos Derivados do
Imidazolíneo em Água**

elaborada por
Izabelle de Mello Gindri

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Clarissa Piccinin Frizzo – (Presidente/Orientador) – UFSM

Prof. Dr. Wilson João Cunico Filho – UFPEL

Prof. Dr. Irene Teresinha Santos Garcia– UFRGS

Santa Maria, 16 de maio de 2013.

"Antes que você possa alcançar o topo de uma árvore e entender os brotos e as flores, você terá de ir fundo nas raízes, porque o segredo está lá. E, quanto mais fundo vão as raízes, mais alto vai a árvore"

Nietzsche

Dedico esta dissertação aos meus pais e irmãos por todo incentivo e amor

A professora Clarissa pelo exemplo de força e generosidade. Agradeço pela orientação e incentivo para desenvolvimento desta dissertação. Sempre disponível para trabalhar em novas ideias e indicar caminhos a serem seguidos. Obrigada pela confiança e amizade

Ao professor Marcos pela persistência na missão de educador. Obrigada pelas valiosas conversas, ensinamentos e discussões pertinentes e esclarecedoras não só na área da química mas em todos os assuntos que envolvem a evolução do ser humano.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, pelo exemplo de força e coragem. Com vocês aprendi que não existem limites para o saber e que todos os sonhos podem ser conquistados quando dedicamos a eles todo o nosso amor.

Aos meus irmãos pelo apoio, carinho e amor.

Ao meu companheiro Ricardo pela inesgotável paciência, carinho, amor, compreensão e incentivo durante a elaboração deste trabalho. Obrigada por dividir a sua vida comigo.

A minha irmã de coração Aniele, por compartilhar todos os sentimentos vividos nesse longo tempo de caminhada, estando do meu lado sempre e pela amizade incondicional.

As alunas de iniciação científica Arieli e Danieli pela dedicação no desenvolvimento neste trabalho e pela confiança.

Ao professor Marcos Villetti pelas inúmeras discussões e pelos ensinamentos ao longo deste trabalho.

As minhas amigas Lígia e Gabriella pela amizade e incentivo.

A toda equipe do NAPO.

A todos os colegas de laboratório pela convivência e pelos ensinamentos adquiridos durante os seminários de grupo especialmente para a Lilian, Carol e Keli.

A coordenação do curso de Pós-Graduação em química representada pelos funcionários Ademir Sartori e Valéria Velásques pela boa vontade e competência na resolução dos assuntos burocráticos.

As entidades financiadoras FATEC, CNPq, CAPES e FAPERGS pelo financiamento a pesquisa.

RESUMO

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

Formação de Agregados de Líquidos Iônicos Dicatiônicos Derivados do Imidazolíneo em Água

AUTOR: Izabelle de Mello Gindri
ORIENTADOR: Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, 16 de maio de 2013.

Este trabalho apresenta o estudo da influência da estrutura molecular dos líquidos iônicos (LI) dicatiônicos derivados do imidazolíneo na formação de agregados em solução aquosa. O comportamento de agregação foi investigado pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial, condutividade, tensão superficial, fluorescência, espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de transmissão. Dentre os dados obtidos, destaca-se a determinação da concentração de agregação crítica, que trata-se de uma faixa de concentração onde pode ser observado a variação nas propriedades físicas e químicas da solução emergente da formação de agregados. Por calorimetria exploratória diferencial observou-se que a agregação pode ser detectada por meio de eventos térmicos característicos dos LI puros. Através da condutividade foi possível determinar parâmetros termodinâmicos como a energia livre de agregação (ΔG°_a), grau de ligação do contraíon ao agregado (α) e constante de equilíbrio do processo (K_a). As medidas de tensão superficial forneceram dados a respeito da atividade tensoativa dos LI em estudo enquanto que a fluorescência, espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de transmissão foram importantes para obter informações a sobre o tamanho dos agregados. O parâmetro de empacotamento crítico foi determinado, para isto utilizou-se dados provenientes da difratometria de raios-X e tensão superficial. Este parâmetro possibilitou a previsão da forma micelar para os LI em estudo.

Foi observado que os valores de cac determinados pelos métodos empregados são concordantes entre si e verificou-se que o aumento da cadeia carbônica utilizada como grupo espaçador tanto favoreceu a formação dos agregados como também provocou uma melhora nas propriedades tensoativas dos LI.

Palavras-chave: líquidos iônicos dicatiônicos, imidazolíneo, agregação, concentração de agregação crítica.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

Aggregate Formation of Ionic Liquid-type Gemini Imidazolium in Water

AUTHOR: Izabelle de Mello Gindri

ADVISOR: Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, May, 16, 2013.

This paper presents the study of influence of molecular structure of ionic liquid-type Gemini imidazolium in the formation of aggregates in aqueous solution. The aggregation behavior was investigated through differential scanning calorimetry, conductivity, surface tension, fluorescence, dynamic light scattering techniques and transmission electron microscopy. Among the obtained data, it is possible to highlight the critical aggregation concentration (c_{ac}) determination, that is, a concentration range where a variation in physical and chemical properties of the solution emerging from the formation of aggregates can be observed. Differential scanning calorimetry showed that the aggregation can be detected by means of thermal events, characteristics of pure LI. Through the conductivity, it was possible to determine thermodynamic parameters, as the aggregate free energy (ΔG°_a), the binding degree of the counterion to the aggregate (α), and the process equilibrium constant (K_a). Surface tension measurements provided data regarding the activity of the surfactant LI studied, while fluorescence, dynamic light scattering and transmission electron microscopy were important to obtain information on the aggregates' size. Critical packing parameter was determined throughout data obtained from X-ray diffraction and surface tension. This parameter allowed the prediction of LI micellar form currently in study.

It was observed that the values of c_{ac} determined by the methods employed are consistent with each other and it was found that the increase of the carbon chain used as a spacer group promoted the aggregates formation, as well as caused an improvement in the surfactant LI properties.

Keywords: Gemini ionic liquids, imidazolium, aggregation, critical aggregation concentration.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 1. | Principais cátions constituintes dos LI..... | 2 |
| Figura 2. | Estrutura dos LI dicatiônicos..... | 3 |
| Figura 3. | Estrutura dos LI estudados nesta dissertação..... | 4 |
| Figura 4. | Resumo esquemático dos objetivos desta Dissertação..... | 5 |
| Figura 5. | Variação do ponto de fusão em função do aumento da cadeia alquílica. (Adapado da Referência [20]) | 9 |
| Figura 6. | Estrutura molecular do LI [BMIM][PF ₆] | 10 |
| Figura 7. | Estrutura Molecular dos LI..... | 11 |
| Figura 8. | Estruturas dos cátions e ânions utilizados no estudo..... | 12 |
| Figura 9. | Formas de organização do surfactante para reduzir a energia livre do sistema [27]. | 16 |
| Figura 10. | Representação esquemática dos parâmetros cac , N_{agg} e R_{h} | 17 |
| Figura 11. | Estrutura química do LI dicatiônico..... | 19 |
| Figura 12. | Equilíbrio termodinâmico entre monômeros e agregados. | 21 |
| Figura 13. | Estrutura química dos LI monocatiônicos..... | 25 |
| Figura 14. | Estrutura química dos LI monocatiônicos..... | 25 |
| Figura 15. | Estrutura química dos LI monocatiônicos..... | 26 |
| Figura 16. | Estrutura química dos LI dicatiônicos..... | 26 |
| Figura 17. | Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior do líquido (Figura adaptada da Referencia [40]) | 27 |
| Figura 18. | Estrutura química dos LI monocatiônicos..... | 30 |
| Figura 19. | Estrutura química dos LI dicatiônicos..... | 31 |
| Figura 20. | Estrutura química dos LI monocatiônicos..... | 31 |
| Figura 21. | Estrutura química dos LI dicatiônicos..... | 32 |
| Figura 22. | Representação do estado fundamental e dos estados excitados..... | 33 |
| Figura 23. | Diagrama de Jablonski. O estados eletrônico fundamental e estado excitado são representados por S_0 e S_1 | 34 |
| Figura 24. | Espectro do pireno em água. | 35 |
| Figura 25. | Exemplo de uma sigmoide do tipo Boltzmann e parâmetros característicos. | 36 |
| Figura 26. | Estrutura química dos LI dicatiônicos..... | 39 |
| Figura 27. | Estrutura química dos LI monocatiônicos..... | 39 |
| Figura 28. | Estrutura química dos LI monocatiônicos..... | 40 |
| Figura 29. | Diagrama de um típico experimento de espalhamento de luz..... | 40 |
| Figura 30. | Escala de tamanho..... | 41 |
| Figura 31. | Estrutura química dos LI dicatiônicos..... | 43 |
| Figura 32. | Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão adaptado da ref [65]..... | 44 |
| Figura 33. | Ilustração esquemática de um surfactante. Adaptado da referência [66]. | 45 |
| Figura 34. | Ilustração esquemática da relação entre o parâmetro crítico de empacotamento e as estruturas dos agregados. Adaptado da referência [66] | 46 |
| Figura 35. | Estrutura química dos LI..... | 46 |
| Figura 36. | Numeração dos átomos dos LIs exemplificado pelo composto 1 | 48 |
| Figura 37. | Termograma do composto 1 que apresenta o comportamento do tipo I..... | 53 |
| Figura 38. | Termograma do composto 2 que apresenta o comportamento do tipo I... | 53 |
| Figura 39. | Termograma do composto 3 que apresenta o comportamento do tipo II.. | 54 |
| Figura 40. | Termograma do composto 4 que apresenta o comportamento do tipo III. | 54 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 41. | Termograma resultante da análise de TGA do LI 1 | 55 |
| Figura 42. | Resumo esquemático das técnicas e parâmetros avaliados..... | 57 |
| Figura 43. | Termograma obtido por DSC da água..... | 57 |
| Figura 44. | Termograma obtido por DSC da solução aquosa do LI 1 na concentração de 1000 mM. | 58 |
| Figura 45. | Termograma obtido por DSC da solução aquosa do LI 2 na concentração de 1000 mM. | 59 |
| Figura 46. | Termograma obtido por DSC da solução aquosa do LI 3 na concentração de 200 mM. | 59 |
| Figura 47. | Termograma obtido por DSC da solução aquosa do LI 4 na concentração de 100 mM.. | 60 |
| Figura 48. | Gráficos relacionando o ponto de fusão da água (a), entalpia de fusão da água (b) com o log da C (mM) de LI para os líquidos iônicos 1-4 | 61 |
| Figura 49. | Variação da condutividade em função da concentração dos LI 1 (a) , 2 (b) , 3 (c) e 4(d) em soluções aquosas..... | 63 |
| Figura 50. | Relações entre cac e ΔG_a° (a) , entre ΔG_a° e α (b) e entre cac e α (c)..... | 66 |
| Figura 51. | Variação da tensão superficial em função da concentração dos LI 1 (a) , 2 (b) , 3 (a) e 4 (a) em soluções aquosas. | 67 |
| Figura 52. | Modelos da possível organização das moléculas na interface solução aquosa/ar para os LI 1(a) , 2(b) , 3(c) e 4(d) | 69 |
| Figura 53. | Proporção das bandas I_1/I_3 do pireno em função da concentração dos LI 1-4 | 71 |
| Figura 54. | Variação da intensidade do espectro de emissão do pireno em função da concentração do supressor após a cac_1 para 2(a) , 3(c) e 4(e) , e após a cac_2 para 2(b) , 3(d) e 4(f) | 72 |
| Figura 55. | Equação da reta para obtenção do Nagg na concentração acima da cac_1 para 2(a) , 3(c) e 4(e) , e após a cac_2 para 2(b) , 3(d) e 4(f) | 72 |
| Figura 56. | Relação entre o N_{agg} e a concentração de agregação crítica dos compostos 2-4 nas técnicas de condutividade (a) e fluorescência (b)..... | 73 |
| Figura 57. | Variação da condutividade em função da concentração dos LI's em soluções aquosas. | 73 |
| Figura 58. | Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto 1 no primeiro (a), segundo (b) e terceiro modo de relaxação (c)..... | 77 |
| Figura 59. | Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto 1 em diferentes concentrações..... | 77 |
| Figura 60. | Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto 2 no primeiro (a), segundo (b) e terceiro modo de relaxação (c)..... | 78 |
| Figura 61. | Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto 2 em diferentes concentrações. | 79 |
| Figura 62. | Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto 3 no primeiro (a), segundo (b) e terceiro modo de relaxação (c). | 80 |
| Figura 63. | Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto 3 em diferentes concentrações..... | 80 |
| Figura 64. | Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto 4 no segundo (a) e terceiro modo de relaxação (b). | 81 |
| Figura 65. | Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto 4 em | 81 |

| | | |
|------------|---|----|
| | diferentes concentrações..... | |
| Figura 66. | Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do LI 1 (a) acima da cac_1 e dos LI 2(b), 3(c) e 4(d) entre a cac_1 e cac_2 | 82 |
| Figura 67. | Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos LI 2(a), 3(b) e 4(c) acima da cac_2 | 83 |
| Figura 68. | Representação da estrutura do LI 3 com a superfície de Hirshfeld da cadeia alquílica (a) e das cabeças catiônicas (b)..... | 85 |
| Figura 69. | Estrutura química e atividade farmacológica dos cátions e ânions que serão estudados..... | 94 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1. | Pontos de fusão de sais contendo o ânion cloreto. | 8 |
| Tabela 2. | Influência de diferentes anions no ponto de fusão dos LI..... | 9 |
| Tabela 3. | Densidade dos LIs na Temperatura de 23.3°C..... | 11 |
| Tabela 4. | Densidade dos LIs na Temperatura de 23.3°C..... | 11 |
| Tabela 5. | Dados de viscosidade dos LI..... | 12 |
| Tabela 6. | Densidade e viscosidade dos LI mono e dicatiônicos..... | 13 |
| Tabela 7. | Ponto de Fusão e Temperatura de decomposição dos LI mono e dicatiônicos..... | 14 |
| Tabela 8. | Numeração, Estrutura e Nomenclatura, conforme IUPAC, dos compostos 1-4 | 49 |
| Tabela 9. | Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica, íon molecular obtido por espectroscopia de massas dos LI 1-4 | 50 |
| Tabela 10. | Dados ^a de RMN de ¹ H dos compostos 1-4 | 51 |
| Tabela 11. | Dados ^a de RMN de ¹³ C dos compostos 1-4 | 51 |
| Tabela 12. | Dados de análises térmicas dos LI 1-4i | 55 |
| Tabela 13. | Dados de solubilidade dos LI em Fração Molar..... | 56 |
| Tabela 14. | Propriedades Termodinâmicas das soluções aquosas dos compostos 1-4 ... | 62 |
| Tabela 15. | Dados termodinâmicos dos agregados obtidos através das medidas de condutividade para os LIs 1-4 | 64 |
| Tabela 16. | Propriedades de superfície dos LI..... | 68 |
| Tabela 17. | Valores de cac e coeficiente de correlação para os compostos 2, 3 e 4 ... | 71 |
| Tabela 18. | Tamanho e intensidade de espalhamento dos agregados observados nas soluções de LIs por espalhamento de luz dinâmico..... | 75 |
| Tabela 19. | Valores do Parâmetro de Empacotamento Critico..... | 84 |
| Tabela 20. | Concentração de agregação crítica e número de agregação dos LIs obtidos por fluorescência..... | 85 |
| Tabela 21. | Valores comparativos de cac, ΔG_a° , α e Nagg para os LI mono e dicatiônicos..... | 86 |
| Tabela 22. | Valores comparativos dos parâmetros tensiométricos para os LI dicatiônicos 1-4 e monocatiônicos..... | 87 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------------|---|
| λ | Comprimento de onda |
| (I)t | Intensidade de espalhamento em função do tempo |
| X_{cac} | Fração molar na cac |
| ΔG_{ads}° | Energia livre de adsorção |
| ΔG_a° | Energia livre de agregação |
| [A] | Concentração de agregados |
| [cac] | Concentração de líquido iônico na cac |
| [LI] | Concentração de líquido iônico |
| [S] | Concentração de supressor |
| A | Área na superfície do líquido |
| a_0 | Área ocupada pela cabeça polar do cátion |
| A_{min} | Área mínima por molécula na interface água/ar |
| C | Constante da cela |
| cac | Concentração de agregação crítica |
| D | Coefficiente de difusão |
| DLS | “ <i>Dynamic Light Scattering</i> ” (Espalhamento de Luz Dinâmico) |
| DSC | “ <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ” (Calorimetria Exploratória Diferencial) |
| G | Condutância |
| $G^{(2)}(\tau)$ | Função de autocorrelação temporal da intensidade da luz |
| I | Intensidade de luminescência do pireno na presença de supressor |
| I_0 | Intensidade de luminescência do pireno na ausência de supressor |
| I_1 | Primeira banda de emissão do pireno |
| I_3 | Terceira banda de emissão do pireno |
| IUPAC | “ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ” (União Internacional de Química Pura e Aplicada) |
| K_a | Constante de equilíbrio de agregação |
| K_B | Constante de Boltzmann |
| K_f | Vetor de onda da radiação espalhada |
| K_i | Vetor de onda da radiação incidente |
| l | Distância entre os eletrodos |
| L | Tamanho da partícula |
| l_c | Tamanho da cadeia alquílica |
| LI | Líquido iônico |
| m | Concentração do contraíon livre |
| n | Concentração do monômero catiônico , |
| n | Índice de refração do meio |
| n_c | Número de carbonos na cadeia do LI |
| N_A | Número de Avogadro |
| N_{agg} | Número de agregação |
| Pc | Parâmetro de empacotamento crítico |
| pC ₂₀ | Eficiência de adsorção |
| PF | Ponto de fusão |
| q | Vetor de onda de espalhamento |
| R | Resistência |
| R | Constante dos gases |
| r | Coefficiente de correlação |

| | |
|------------------|--|
| R_h | Raio hidrodinâmico |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| S | Siemens |
| TEM | “Transmission electronic microscopy” (Microscopia eletrônica de transmissão) |
| T_g | Transição vítrea (do inglês – <i>Glass Transition</i>) |
| TGA | “ <i>Thermogravimetric Analysis</i> ” (Análise Termogravimétrica) |
| V | Volume da cadeia carbônica |
| w | Trabalho |
| α | Grau de dissociação dos contraíons |
| β | Grau de ligação do contraíon |
| $\Gamma(s^{-1})$ | Velocidade de queda da função exponencial |
| γ_{cac} | Tensão Superficial na cac |
| Γ_{max} | Concentração máxima em excesso na superfície |
| ΔH_{fus} | Entalpia de fusão |
| θ | Ângulo de espalhamento |
| κ | Condutividade |
| ρ | Constante de proporcionalidade |
| Π_{cac} | Pressão na superfície na cac |

Representação dos cátions imidazolíneos abordados neste trabalho

| | |
|-----------------------------------|---|
| [Bis-B-(DodecIM) ₂] | 1,1’-(butano-1,4-diil)-bis (3-dodecil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BisB(MIM) ₂] | 1,1’-(butano-1,4-diil)-bis (3-metil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BisDec(MIM) ₂] | 1,1’-(decano-1,4-diil)-bis (3-metil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BisDodec(MIM) ₂] | 1,1’-(dodecano-1,4-diil)-bis (3-metil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [Bis-Et-(DodecIM) ₂] | 1,1’-(etano-1,4-diil)-bis (3-dodecil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [Bis-Hex-(DodecIM) ₂] | 1,1’-(hexano-1,4-diil)-bis (3-dodecil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BisHex(MIM) ₂] | 1,1’-(hexano-1,4-diil)-bis (3-metil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BisNon(MIM) ₂] | 1,1’-(nonano-1,4-diil)-bis (3-metil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BisOct(MIM) ₂] | 1,1’-(octano-1,4-diil)-bis (3-metil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BisPen(MIM) ₂] | 1,1’-(pentano-1,4-diil)-bis (3-metil- 1 <i>H</i> -imidazol-3-íneo) |
| [BMIM] | 1-butil-3-metilimidazol-1-íneo |
| [DecMIM] | 1-decil-3-metilimidazol-1-íneo |
| [DMIM] | 1,3-dimetilimidazol-1-íneo |
| [DodecMIM] | 1-dodecil-3- metilimidazol-1-íneo |
| [Et-2-Me-MIM] | 1-etil-2-metil-3-metilimidazol-1-íneo |
| [EtMIM] | 1-etil-3-metilimidazol-1-íneo |
| [HexMIM] | 1-hexil-3-metilimidazol-1-íneo |
| [OctMIM] | 1-octil-3-metilimidazol-1-íneo |
| [PentMIM] | 1-pentil-3-metilimidazol-1-íneo |
| [Pr-2-Me-MIM] | 1-propil-2-metil-3-metilimidazol-1-íneo |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 2 |
| REVISÃO DA LITERATURA | 7 |
| 1. Síntese e caracterização de LI baseados no centro imidazolíneo | 7 |
| 1.1. Síntese..... | 7 |
| 1.2. Caracterização e propriedades físicas e químicas dos LI..... | 8 |
| 1.2.1. Ponto de Fusão (PF) | 8 |
| 1.2.2. Pressão de Vapor e Estabilidade Térmica..... | 10 |
| 1.2.3. Densidade e Viscosidade..... | 10 |
| 1.2.4. Solubilidade..... | 14 |
| 2. Caracterização de agregados de LI em água | 15 |
| 2.1. Métodos experimentais de caracterização de agregados de LI em água..... | 17 |
| 2.1.1. DSC..... | 18 |
| 2.1.2. Condutividade..... | 19 |
| 2.1.3. Tensão Superficial..... | 26 |
| 2.1.4. Fluorescência..... | 32 |
| 2.1.5. Espalhamento de luz dinâmico..... | 40 |
| 2.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão..... | 43 |
| 2.1.7. Parâmetro de empacotamento crítico..... | 44 |
| APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 48 |
| 1. Numeração e nomenclatura dos LI | 48 |
| 2. Síntese e Caracterização | 49 |
| 2.1. Espectroscopia de massas com ionização por <i>electrospray</i> | 50 |
| 2.2. Ressonância Magnética Nuclear..... | 50 |
| 2.3. Análises Térmicas..... | 52 |
| 2.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial..... | 52 |
| 2.3.2. Análise Termogravimétrica | 54 |
| 2.4. Solubilidade dos LI..... | 55 |
| 3. Caracterização dos agregados dos LI 1-4 em água | 56 |
| 3.1. Caracterização dos agregados dos LI em água através do DSC..... | 57 |
| 3.2. Caracterização dos agregados dos LI em água através da condutividade..... | 62 |
| 3.3. Caracterização dos agregados dos LI em água através da tensão superficial..... | 66 |
| 3.4. Caracterização dos agregados dos LI em água através da fluorescência..... | 70 |
| 3.5. Caracterização dos agregados dos LI em água através do Espalhamento de luz Dinâmico..... | 75 |
| 3.6. Caracterização dos agregados dos LI em água através da Microscopia Eletrônica de Transmissão..... | 84 |
| 3.7. Parâmetro de empacotamento crítico..... | 86 |
| CONCLUSÕES | 91 |
| SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO | 94 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 96 |
| REFERÊNCIAS | 101 |
| ANEXO I | 109 |
| ANEXO II | 114 |
| ANEXO III | 117 |
| ANEXO IV | 118 |
| ANEXO V | 130 |

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Dentro da ciência dos materiais o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas é um grande desafio. Entre as substâncias estudadas de maior sucesso nos últimos 20 anos, os líquidos iônicos (LI) surgem com grande potencial para aplicação na indústria em diferentes áreas tecnológicas devido à alta versatilidade química destes compostos. Atualmente há um desenvolvimento extraordinário em torno dos LI tanto na pesquisa acadêmica como também em aplicações industriais [1].

Os LI são formados por cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos. Os principais cátions descritos na literatura são: amônio (1), imidazolíneo (2) piridíneo (3) e pirrolidíneo (4) com diferentes substituintes (Figura 1). Quanto aos ânions são tipicamente inorgânicos, entre os mais comuns estão: Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ e alguns orgânicos como RCO_2^- .

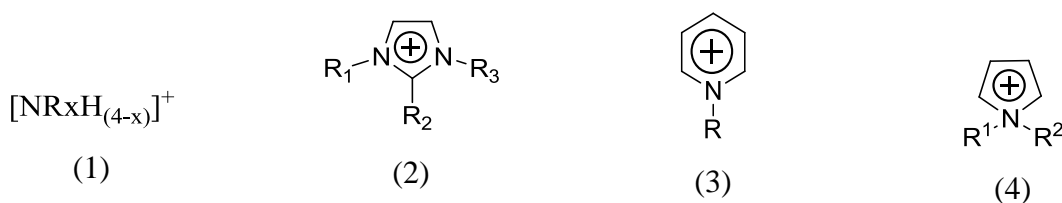


Figura 1. Principais cátions constituintes dos LI.

O grande interesse nestas substâncias deve-se às suas propriedades únicas e vantajosas como temperatura de fusão abaixo de 100°C , baixa volatilidade, baixa inflamabilidade, alta estabilidade térmica e condutividade elétrica [1,2,3]. Além disso, as propriedades físico-químicas destes compostos podem ser facilmente ajustadas através da escolha adequada do cátion e ânion que os constituem. Entre os cátions utilizados na síntese de LI, atualmente o centro imidazolíneo tem sido amplamente empregado e dentro deste grupo podemos destacar os LI dicatiônicos que são constituídos por dois cátions ligados por uma cadeia alquílica também denominada como espaçador (Figura 2) [4]. Conseqüentemente, estes LI possuem mais que uma região polar e não polar. Estes materiais têm sido amplamente empregados onde pode ser citado a utilização deles como solventes e lubrificantes a altas temperaturas e aplicações na química analítica, particularmente na espectrometria de massas com ionização por *electrospray* [5].

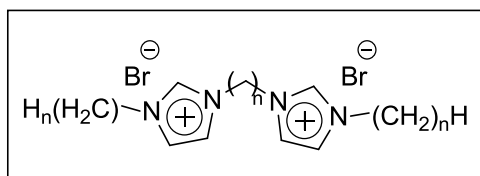


Figura 2. Estrutura dos LI dicatiônicos

No campo da ciência de coloides e interfaces, a habilidade dos LI se agregarem em solução devido ao caráter anfifílico destes materiais tem atraído um grande interesse devido à importância deste fenômeno na síntese de nanomateriais, na liberação de fármacos e formulações farmacêuticas [6]. Assim, as soluções aquosas de LI tornaram-se objeto de uma variedade de aplicações com grande potencial, o que motivou um número significativo de estudos de natureza teórica e experimental [6]. Agregados como micelas, vesículas e cristais líquidos formados por LI podem abrir novas linhas de pesquisa como, por exemplo, na catalise micelar em LI.

A formação de agregados com a adição de moléculas anfifílicas em soluções aquosas é esperada e observa-se que este fenômeno é altamente dependente das características estruturais dos LI como, por exemplo, o tamanho da cadeia alquílica, estrutura catiônica e tipo do ânion selecionado [2]. É importante salientar que para que a agregação ocorra é necessária uma determinada concentração e esta é denominada como concentração de agregação crítica (cac). A cac é definida como a concentração mínima de LI na qual agregados começam a ser formados [7]. Este valor é constante, mas pode ser afetado pelas condições nas quais ele é determinado como temperatura, pH, solvente e força iônica do meio. Por outro lado, quando avaliamos a influência da estrutura química, para os LI dicatiônicos a cac irá depender da “cabeça” catiônica, da hidrofobicidade da cadeia alquílica utilizada como grupo espaçador e também do ânion selecionado [2].

Desde que as propriedades físicas da solução mostram dependências distintas da concentração antes e depois da cac a formação de agregados de LI em solução pode ser observada através de vários métodos experimentais como tensão superficial, espalhamento de luz, fluorescência, capacidade calorífica, condutividade e monitoramento do deslocamento químico de núcleos de hidrogênio em medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) [8,9,10]. Assim a determinação da cac é o foco de vários estudos experimentais e a disponibilidade de diferentes técnicas para o mesmo sistema permite uma maior certeza na determinação deste valor.

No entanto, há uma lacuna nos estudos da formação e caracterização de agregados de LI dicatiônicos utilizado métodos espectrométricos e físico-químicos, o que demonstra a necessidade de estudos sistemáticos destes LI que apresentam um elevado potencial como novos materiais.

Assim, buscando a influência do tamanho da cadeia alquílica dos LI no comportamento de agregação em solução aquosa os objetivos desta dissertação são:

- (i) Sintetizar, caracterizar e determinar propriedades físicas e químicas de LI dicatiônicos baseados no centro imidazolíneo, formados por duas extremidades catiônicas e grupos espaçadores formados por cadeias alquílicas de 4, 6, 8 e 10 grupos metilenos tendo como contraíon o brometo. (Figura 3)

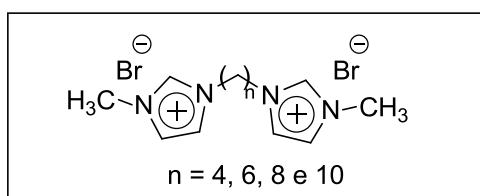


Figura 3. Estrutura dos LI estudados nesta dissertação

- (ii) Investigar a influência do aumento do tamanho do grupo espaçador LI na formação de agregados dos LI em água utilizando como ferramentas: espalhamento de luz, fluorescência, condutividade, tensão superficial e calorimetria exploratória diferencial.
- (iii) Analisar as alterações provocadas pelo fenômeno de agregação nas propriedades físico-químicas das soluções aquosas através de parâmetros espectroscópicos, termodinâmicos e tensiométricos.

Os objetivos desta dissertação estão resumidos na Figura 4.

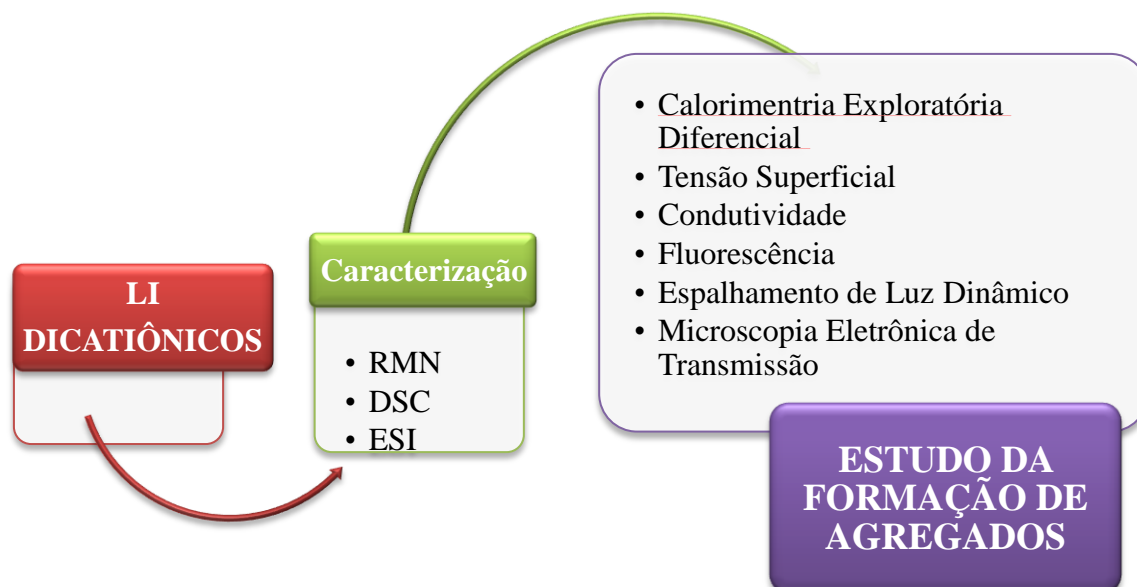


Figura 4. Resumo esquemático dos objetivos desta Dissertação.

REVISÃO DA LITERATURA

REVISÃO DA LITERATURA

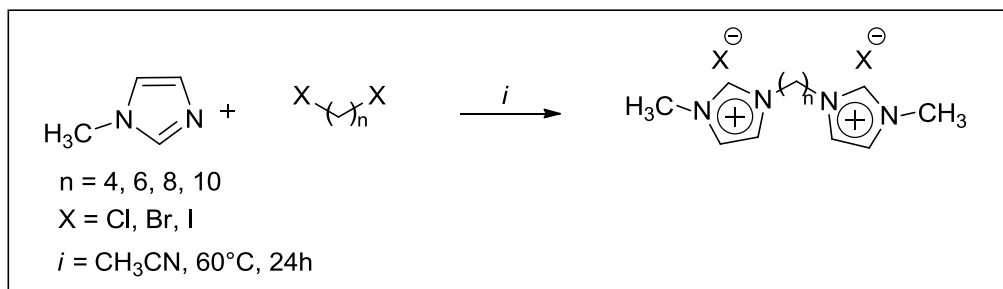
Esta revisão da literatura tem o objetivo de evidenciar os trabalhos que estão diretamente relacionados com os estudos realizados nesta dissertação. Assim, a revisão está dividida em duas partes onde serão apresentados: (i) síntese e caracterização dos LI baseados no centro imidazólico (ii) fundamentação teórica das principais ferramentas utilizadas no estudo da agregação dos LI em soluções aquosas.

1. Síntese e caracterização de LI baseados no centro imidazólico

1.1. Síntese

Líquidos iônicos (LI) dicatiônicos baseados no centro imidazólico são moléculas anfifílicas que contêm dois grupos catiônicos, chamados de ‘cabeça’, ligados por um grupo espaçador que geralmente é uma cadeia carbônica. A síntese destes LI é bem estabelecida na literatura e se trata de uma *N*-alquilação que neste caso é uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem. Para obtenção dos LI dicatiônicos utiliza-se uma proporção 2:1 do metilimidazol em relação ao dibrometo de alquila ([Esquema 1](#)) [4,11,12].

A maioria dos pesquisadores usa um sistema simples para a realização desta reação que consiste em um balão acoplado a um condensador de refluxo, sob atmosfera de nitrogênio ou argônio, com o objetivo de excluir a água durante a reação [12,13]. De maneira geral, esta reação é realizada em solventes polares apróticos, principalmente a acetonitrila [14]. A reação com aquecimento térmico convencional tem sido usada em quase todos os trabalhos descritos sobre a síntese de LI, sendo facilmente adaptável a processos de larga escala, fornecendo altos rendimentos dos produtos e com pureza aceitável.



[Esquema 1](#). Esquema geral para síntese de LI dicatiônicos

1.2. Caracterização e propriedades físicas e químicas dos LI

A busca de uma melhora no desempenho dos LI para a utilização em aplicações específicas depende de uma análise a respeito do impacto que as mudanças estruturais podem ocasionar sobre as propriedades físicas e químicas desses materiais. Estas propriedades podem ser especificamente variadas pela seleção adequada de cátions e ânions. A seguir serão abordadas algumas das principais propriedades que sofrem variações em decorrência de alterações estruturais nos LI.

1.2.1. Ponto de Fusão (PF)

Um dos principais critérios para avaliar se o composto analisado é um líquido iônico é, por definição, seu ponto de fusão. Comparações entre o ponto de fusão de diferentes sais contendo o mesmo contraíon podem ser utilizadas para avaliar a influência do cátion claramente. Altos pontos de fusão são característicos de sais contendo cátions inorgânicos (ex. Na, K) enquanto que sais com cátions orgânicos apresentam temperaturas abaixo de 150°C ([Tabela 1](#)).

[Tabela 1](#). Pontos de fusão de sais contendo o ânion cloreto.

| Sal | Ponto de Fusão (°C) | Referência |
|-------------|---------------------|------------|
| NaCl | 803 | [15] |
| KCl | 772 | [15] |
| [DMIM][Cl] | 125 | [16] |
| [EtMIM][Cl] | 87 | [16] |
| [BMIM][Cl] | 65 | [16] |

Em geral, o aumento no tamanho e da flexibilidade dos íons deverá reduzir a temperatura de fusão, enquanto que o aumento de interações dispersivas entre as cadeias alquílicas que constituem os cátions, irá aumentar a temperatura de fusão [17,18,19]. O efeito dos substituintes no centro catiônico também apresenta efeito no ponto de fusão dos LI. Para uma série de LI baseados no centro catiônico 1-alkil-3-metilimidazol tendo como contraíon o Cl⁻, ([Figura 5](#)) Zhang e col. [20] verificaram que o ponto de fusão diminui com o aumento da cadeia alquílica até esta atingir um número de 8 grupos metilenos. No entanto, com o acréscimo de grupos metilenos este valor volta a subir, como podemos ver na [Figura 5](#).

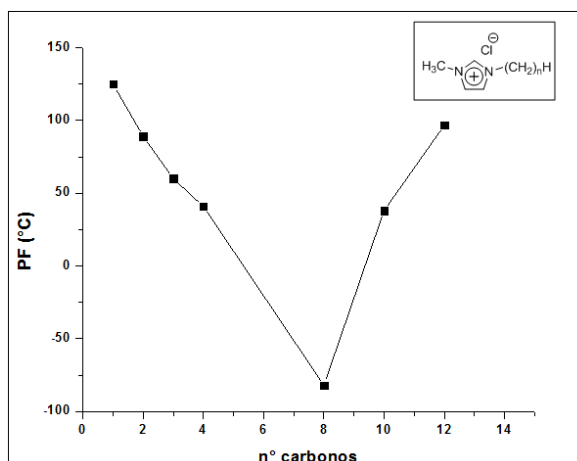


Figura 5. Variação do ponto de fusão em função do aumento da cadeia alquílica. (Adapado da Referência [20])

Além do cátion, o ânion utilizado também apresenta grande influência no ponto de fusão. Comparando os pontos de fusão de diferentes LI com o cátion [EtMIM], podemos observar que, na maioria dos casos, o aumento do tamanho do ânion e uma redução na sua simetria levam a uma redução no ponto de fusão (Tabela 2).

Tabela 2. Influência de diferentes ânions no ponto de fusão dos LI

| LI | Ponto de Fusão (°C) | Referência |
|---|---------------------|------------|
| [EtMIM][Cl] | 87 | [16] |
| [EtMIM][NO ₂] | 55 | [21] |
| [EtMIM][NO ₃] | 38 | [21] |
| [EtMIM][AlCl ₄] | 7 | [22] |
| [EtMIM][CF ₃ SO ₃] | -9 | [23] |
| [EtMIM][CF ₃ CO ₂] | -14 | [23] |

No entanto, também deve ser considerado que a determinação da temperatura de fusão pode não ser possível. Isto ocorre quando o LI passa para o estado sólido através de um supercongelamento e não por uma cristalização acarretando a formação de um sólido amorfo (vítreo). Um estudo abrangendo os estados líquido, amorfo (vítreo) e cristalino do LI [BMIM][PF₆] (Figura 6) mostrou que propriedades intrínsecas bem como fatores experimentais como a taxa de resfriamento, podem ser relevantes para a formação do estado amorfo (vítreo) [24].

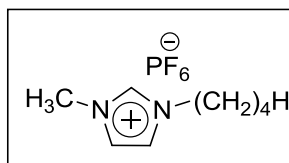


Figura 6. Estrutura molecular do LI [BMIM][PF₆]

1.2.2. Pressão de Vapor e Estabilidade Térmica

A baixa pressão de vapor também é fundamental para caracterizar um sal como LI. Esta propriedade oferece vantagens principalmente do ponto de vista sintético visto que o isolamento do produto obtido através de uma reação química por destilação de uma mistura reacional se torna mais efetiva [25].

A estabilidade térmica também está intimamente ligada à estrutura dos LI e é limitada pela força entre as ligações heteroátomo carbono que compõem a porção catiônica e também pelas interações intermoleculares que podem existir entre o cátion e o ânion. Em geral, cátions baseados no centro imidazolíneo tendem a ser mais estáveis do que os cátions baseados no tetra-alkil amônio [25]. A alta estabilidade térmica também está relacionada ao uso de determinados ânions, entre eles podemos citar o [(CF₃SO₂)₂N]⁻ e o [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻. Desta forma, diferentemente da água e de outros solventes orgânicos, vários tipos de LI podem se manter líquidos em uma faixa de temperatura maior que 400°C o que faz com que estes compostos tenham boas propriedades dinâmicas e excelente atividade catalítica [20].

Informações a respeito da estabilidade de LIs dicatiônicos ainda é escassa, no entanto, em geral, ela é superior aos análogos monocatiônicos devido a sua maior carga, maior massa molecular e um maior número de interações intermoleculares [4].

1.2.3. Densidade e Viscosidade

Em geral a densidade dos LI é maior do que a da água. Fredlake e col. [26] avaliaram a dependência da densidade do LI em relação aos íons que o constituem. Para isto foi utilizado o LI baseado no centro imidazolíneo com diferentes ânions (Figura 7). As alterações estruturais no anel imidazol foram feitas nos substituintes R² e R³, e na posição R¹ foi mantido fixo o substituinte metila (Figura 7).

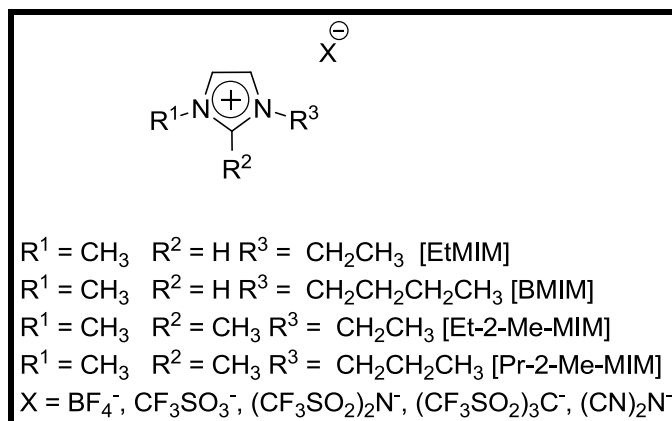


Figura 7. Estrutura Molecular dos LI

Foi observado que quando R^2 é hidrogênio e em R^3 ocorre a variação do tamanho da cadeia alquílica, a densidade do LI tende a diminuir com o aumento da cadeia, corroborando com resultados obtidos anteriormente por Wasserscheid e Keim [25]. Quando analisado o efeito da substituição na posição R^2 do anel foi verificado novamente que os valores de densidade foram reduzidos em comparação com os LI não substituídos nesta posição (Tabela 3).

Tabela 3. Densidade dos LIs na Temperatura de 23.3°C

| LI | Densidade (g.cm ⁻³) |
|--|---------------------------------|
| [EtMIM] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | 1,52 |
| [BMIM] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | 1,44 |
| [Et-2-MeMIM] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | 1,49 |
| [Pr-2-MeMIM] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | 1,46 |

As variações nos contraíons aniônicos também provocaram alterações na densidade. Em geral, é observado que anions maiores apresentam uma maior densidade (Tabela 4) [4].

Tabela 4. Densidade dos LIs na Temperatura de 23.3°C

| LI | Densidade (g.cm ⁻³) |
|--|---------------------------------|
| [BMIM] [(CF ₃ SO ₂) ₃ C] | 1,56 |
| [BMIM] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | 1,44 |
| [BMIM] [CF ₃ SO ₃] | 1,30 |
| [BMIM] [BF ₄] | 1,21 |
| [BMIM] [(CN) ₂ N] | 1,06 |

A viscosidade dos LI está essencialmente relacionada com a tendência de formar ligações de hidrogênio e com a força das interações dispersivas. Em geral com o aumento do tamanho da cadeia alquílica no centro imidazolíneo e a presença do H ácido no substituinte R² do anel imidazol ocorre o favorecimento das interações dispersivas e a formação de ligações de hidrogênio com o contraíon aniônico, respectivamente, resultando em um aumento da viscosidade. Da mesma forma, ânions que favorecem estas interações formam LI mais viscosos (Tabela 5) [25].

Tabela 5. Dados de viscosidade dos LI.

| LI | Viscosidade [cP] |
|---|------------------|
| [BMIM][C ₄ F ₉ SO ₃] | 373 |
| [BMIM][C ₃ F ₇ CO ₂] | 182 |
| [BMIM][CF ₃ SO ₃] | 90 |
| [BMIM][CF ₃ CO ₂] | 73 |
| [BMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | 52 |

Shirota e col.[4] analisaram o impacto causado por alterações estruturais dos LI nas suas propriedades físico-químicas. Neste estudo foram avaliados LI mono e dicatiónicos baseados no núcleo imidazolíneo contendo como contraíons os ânions BF₄⁻, NO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻ e N(C₂F₅SO₂)₂⁻ (Figura 8).

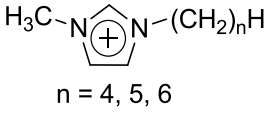
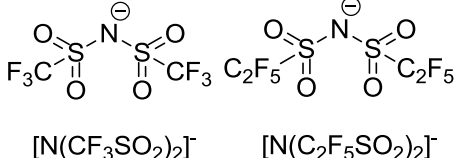
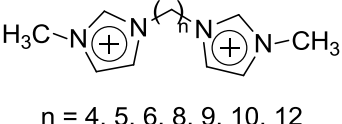
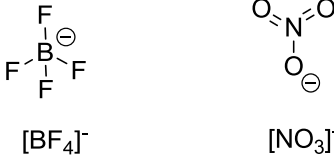
| Cátions | Ânions |
|--|--|
|  <p>n = 4, 5, 6</p> |  <p>[N(CF₃SO₂)₂]⁻ [N(C₂F₅SO₂)₂]⁻</p> |
|  <p>n = 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12</p> |  <p>[BF₄]⁻ [NO₃]⁻</p> |

Figura 8. Estruturas dos cátions e ânions utilizados no estudo

Os autores verificaram que comparando LI com os mesmos ânions e com cadeias alquílicas análogas, em geral os LI dicatiônicos apresentaram valores mais elevados de densidade e viscosidade, como pode ser visualizado na [Tabela 6](#). Os dados de temperatura de fusão e temperatura de decomposição estão demonstrados na [Tabela 7](#). Foi constatado que estas temperaturas são altamente dependentes dos ânions que constituem o LI onde foi possível estabelecer a seguinte ordem para temperatura de fusão: $[\text{NO}_3]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]^- > [\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$. Os autores também relatam que poucos LI contendo o ânion $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ sofreram cristalização, e justificam este comportamento com a maior flexibilidade apresentada pelo ânion. A estrutura do cátion também apresentou influência, verificou-se que as temperaturas de fusão dos LI iônicos dicatiônicos, em geral, são mais elevadas do que as dos LI moncatiônicos. Os dados de estabilidade térmica apresentaram a mesma tendência, em geral, LI dicatiônicos são mais estáveis que os moncatiônicos, e os autores atribuem isto a maior densidade observada para os LI dicatiônicos ([Tabela 7](#)) [4].

Tabela 6. Densidade e viscosidade dos LI mono e dicatiônicos

| IL | $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ | | | | η [cP] | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | [NTf ₂] ⁻ | [NPF ₂] ⁻ | [BF ₄] ⁻ | [NO ₃] ⁻ | [NTf ₂] ⁻ | [NPF ₂] ⁻ | [BF ₄] ⁻ | [NO ₃] ⁻ |
| [BMIM] | 1,438 | 1,514 | 1,201 | 1,153 | 49,4 | 115,0 | 101,0 | 166,4 |
| [PenMIM] | 1,403 | 1,480 | 1,173 | 1,127 | 59,1 | 130,4 | 158,1 | 257,6 |
| [HexMIM] | 1,373 | 1,450 | 1,155 | 1,103 | 69,3 | 144,7 | 257,2 | 363,8 |
| [BisB(MIM) ₂] | - | - | - | - | - | - | - | - |
| [BisPen(MIM) ₂] | 1,570 | 1,639 | - | - | 738,9 | 2601 | - | - |
| [BisHex(MIM) ₂] | 1,546 | 1,615 | - | - | 649,5 | 2012 | - | - |
| [BisOct(MIM) ₂] | 1,500 | - | - | - | 662,9 | - | - | - |
| [BisNon(MIM) ₂] | 1,479 | 1,553 | 1,255 | - | 678,8 | 1935 | 8222 | - |
| [BisDec(MIM) ₂] | 1,462 | 1,536 | 1,240 | - | 720,6 | 1951 | 12310 | - |
| [BisDodec(MIM) ₂] | 1,428 | 1,503 | 1,209 | - | 824,4 | 1958 | 15540 | - |

Tabela 7. Ponto de Fusão e Temperatura de decomposição dos LI mono e dicatiônicos

| IL | Ponto de Fusão (°C) | | | | Temperatura de decomposição(°C) | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | [NTf ₂] ⁻ | [NPF ₂] ⁻ | [BF ₄] ⁻ | [NO ₃] ⁻ | [NTf ₂] ⁻ | [NPF ₂] ⁻ | [BF ₄] ⁻ | [NO ₃] ⁻ |
| [BMIM] | -3,9 | - | - | 23,2 | 403,1 | 381,0 | 292,8 | 279,4 |
| [PenMIM] | -6,0 | - | - | - | 397,3 | 388,1 | 328,2 | 285,6 |
| [HexMIM] | -7,3 | - | - | - | 362,3 | 365,7 | 304,1 | 283,0 |
| [BisB(MIM) ₂] | 59,4 | 47,3 | 99,2 | 137,9 | 433,3 | 417,5 | 316,1 | 305,2 |
| [BisPen(MIM) ₂] | - | 14,5 | 117,8 | 148,2 | 419,1 | 420,0 | 338,8 | 299,9 |
| [BisHex(MIM) ₂] | - | 5,2 | 130,8 | 171,0 | 427,0 | 414,5 | 366,6 | 310,2 |
| [BisOct(MIM) ₂] | - | 34,5 | 67,2 | 102,8 | 421,2 | 414,3 | 380,9 | 302,7 |
| [BisNon(MIM) ₂] | - | - | - | 65,4 | 431,3 | 411,4 | 362,5 | 316,9 |
| [BisDec(MIM) ₂] | - | - | - | 53,5 | 416,3 | 411,5 | 338,2 | 310,1 |
| [BisDodec(MIM) ₂] | - | - | - | 73,2 | 408,2 | 413,7 | 342,9 | 310,8 |

1.2.4. Solubilidade

Como veremos a seguir, devido à natureza anfifílica dos LI, vários fenômenos podem ocorrer quando estes materiais estão dissolvidos em um solvente. No entanto, antes de abordar este aspecto é necessário compreender algumas questões a respeito da relação entre a solubilidade de um composto anfifílico no solvente em que este está inserido e a sua tendência de formar agregados [27]. Em um determinado conjunto de condições incluindo o solvente utilizado, a uma determinada pressão e temperatura, o soluto apresenta uma solubilidade específica que, quando ultrapassada, resulta na formação de cristais, ou em uma nova fase que pode hipoteticamente ser separada do solvente por meio de medidas físicas. Quando hidratos cristalinos podem ser separados das soluções aquosas, eles terão composições específicas que fazem deles únicos e sujeitos a caracterização por análises químicas, por exemplo. Por outro lado, compostos anfifílicos podem exibir uma série de fases intermediárias até atingir o estado sólido (cristalino ou amorfo). Enquanto que a grande maioria dos surfactantes possui alta solubilidade em água, esta característica pode ser alterada significativamente através de mudanças estruturais no LI. Estas alterações podem ser feitas tanto na porção catiônica como também no ânion selecionado[27]. Como o estudo realizado nesta dissertação visa investigar o comportamento de agregação em água, os aspectos referentes à solubilidade também serão abordados utilizando a água como solvente.

Em geral, a influência da estrutura do cátion sob a solubilidade está relacionada com o tamanho da cadeia alquílica utilizada como grupo espaçador. É possível observar que com o aumento deste grupo e conseqüentemente, aumento no caráter hidrofóbico do LI há uma redução na solubilidade em água. A utilização de diferentes ânions também irá influenciar na solubilidade do LI. Isto pode ser observado quando através dos resultados obtidos com a variação do ânion para um conjunto de LI contendo o cátion [BMIM]. Enquanto que os contraíons aniônicos $[\text{Br}]^-$, $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ e $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ conferem ao LI uma alta solubilidade em água, quando utilizados os ânions mais hidrofóbicos como $[\text{PF}_6]^-$ ou $[(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ com o mesmo cátion ocorre a separação de fases [28].

2. Caracterização de agregados de LI em água

Embora o número de LI dicatiônicos descritos na literatura esteja aumentando, a relação entre a sua estrutura, características físicas e químicas e o comportamento de agregação ainda é pouco relatado [4,29]. Algumas investigações recentes foram feitas em solução aquosa e o comportamento de agregação dos LI moncatiônicos é investigado [30]. Estes estudos mostram a ocorrência de heterogeneidades em escala nanométrica em soluções aquosas contendo LI devido à natureza anfifílica de seus cátions.

Quando uma molécula que contém tanto um grupo hidrofóbico como um grupo hidrofílico (por exemplo, LI) é introduzida na água ocorre uma distorção na organização da água para acomodar as moléculas do soluto. Esta reorientação faz com que as moléculas de água se orientem ao redor de toda a molécula do soluto, inclusive na porção hidrofóbica, ocorrendo a elevação da energia livre do sistema principalmente devido às interações repulsivas. O primeiro mecanismo para a redução da energia é a adsorção nas interfaces disponíveis como pode ser visualizado na Figura 9. Quando todas as interfaces estão saturadas, a redução da energia livre do sistema pode continuar através de outras maneiras como, por exemplo, a formação de agregados, que nada mais é que um mecanismo de adsorção em nível molecular [27].

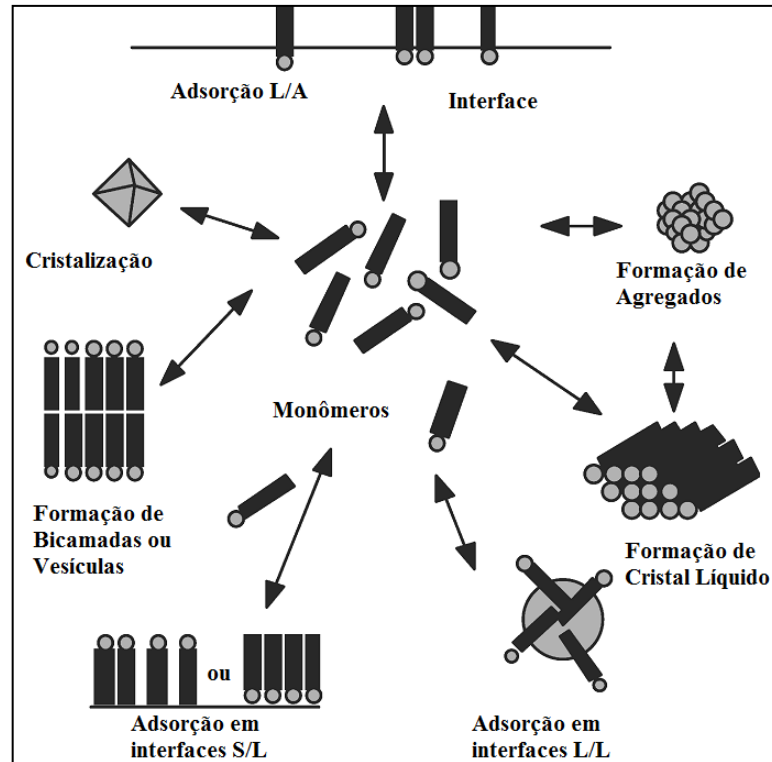


Figura 9. Formas de organização de compostos anfifílicos para reduzir a energia livre do sistema. Adaptado da ref. [27]

Além da parte hidrofóbica a porção hidrofílica da molécula do LI deve ser considerada, pois também interage com a água, só que neste caso levando a uma redução da energia livre do sistema. A porção hidrofílica pode ser tanto não iônica como iônica e neste segundo caso, durante o fenômeno de agregação podem ocorrer repulsões eletrostáticas, dificultando o processo. Deste modo, a agregação em um sistema contendo LI, será determinada pelo equilíbrio entre as forças que favorecem e evitam este processo molecular. Quando as condições de temperatura e pressão são mantidas constantes, o fenômeno de agregação irá depender principalmente da estrutura química do material a ser analisado, tornando-se possível fazer generalizações sobre as características de agregação de compostos anfifílicos de acordo com as estruturas químicas apresentadas [27]. A redução no conteúdo de solvente (neste caso, água) ou o aumento na concentração de líquido iônico irá atingir a concentração de agregação crítica (cac), e conseqüentemente ocorrerá a formação de agregados. Este processo pode exibir diversas fases intermediárias, iniciando por agregados de menor complexidade estrutural, podendo ser citadas, por exemplo, as micelas. Com o aumento da concentração da solução os agregados tendem a passar por mudanças organizacionais que poderão preceder (ou não) a formação de estruturas cristalinas.

Uma importante característica de LI em solução é a concentração na qual se dá o início da agregação molecular (cac). A partir deste ponto várias propriedades físicas e químicas da solução irão ser alteradas drasticamente. Desta forma, analisando a variação de propriedades tais como: tensão superficial, condutividade, comportamento térmico entre outras, em função da concentração do LI, torna-se possível determinar a cac [31,32]. A agregação pode ser descrita como uma separação de fases que ocorre a partir da cac e acima desta concentração, os agregados passam a existir como uma fase distinta (Figura 10) onde as características destes agregados serão fundamentais para avaliar as alterações nas propriedades da solução. O número médio de monômeros que formam o agregado é denominado como número de agregação (N_{agg}) e pode ser determinado através da técnica de fluorescência (Figura 10). O tamanho dos agregados formados pode ser verificado por espalhamento de luz dinâmico, a partir do qual o valor do raio hidrodinâmico (R_h) do agregado é obtido (Figura 10). Estes dados permitem verificar como mudanças estruturais nas moléculas de LI podem alterar (ou não) a formação e a morfologia dos agregados.

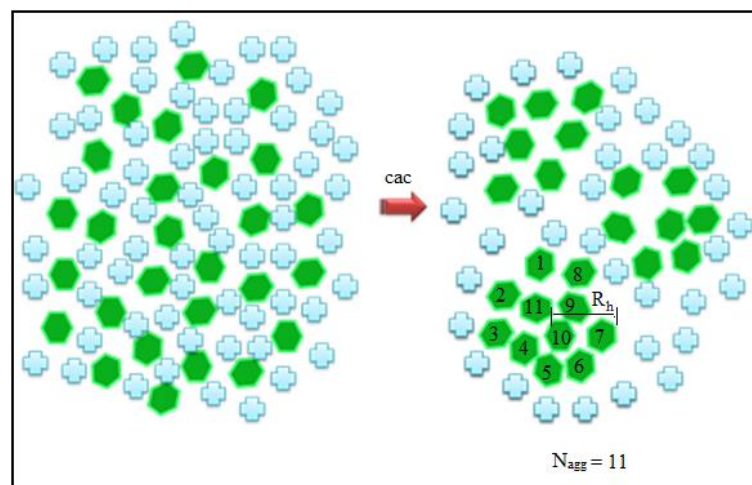


Figura 10. Representação esquemática dos parâmetros cac, N_{agg} e R_h .

2.1. Métodos experimentais de caracterização dos agregados de LI em água.

As propriedades físico-químicas da solução variam drasticamente em uma faixa estreita de concentração quando ocorre a agregação. Medidas de tensão superficial, condutividade elétrica, espalhamento de luz, calorimetria exploratória diferencial e fluorescência em função da concentração do LI permitem verificar a alteração destas propriedades. Estas modificações

indicam a formação de agregados e conseqüentemente estas técnicas podem ser utilizadas como ferramentas para o estudo de agregação em sistemas contendo LI [27].

A agregação em solução aquosa é discutida na literatura principalmente para os líquidos iônicos monocatiônicos [30,33]. Alguns estudos através de técnicas espectroscópicas envolvendo LI imidazolíneos demonstram que estes compostos mantêm a estrutura do estado sólido no estado líquido, sugere-se que os líquidos iônicos não podem ser considerados como solventes homogêneos, e sim como materiais "nanoestruturados", por meio de interações de intermoleculares [35]. A seguir serão discutidas as principais técnicas que são usualmente utilizadas na investigação da formação de agregados de LI em soluções aquosas

2.1.1. Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (do inglês *Differential scanning calorimetry* – DSC) é uma técnica de elevada sensibilidade que permite medir as transições de fase como por exemplo, transições sólido-sólido, sólido-líquido e líquido-sólido de uma substância pura ou dela em solução, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Ao longo do programa de aquecimento as temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Transições de fase de primeira ordem tais como fusão e cristalização são registradas sob a forma de picos endotérmicos e exotérmicos, respectivamente. As transições de fase de segunda ordem como transições vítreas (T_g , do inglês – *Glass Transition*) são evidenciadas pela mudança na capacidade calorífica da amostra e são registradas como um deslocamento da linha base. Todos estes dados são gerados na forma de um termograma [36].

O termograma do LI puro fornece um perfil térmico característico, que é único para cada composto. No entanto, quando o LI está em solução, além das características térmicas do LI puro também deverão ser considerados os eventos térmicos relativos ao solvente no qual a solução foi feita. No caso de soluções onde o solvente é a água, um pico endotérmico referente a fusão e um pico exotérmico referente a cristalização deverão ser visualizados na temperatura próxima a 0°C. Soluções contendo LI apresentam a variação da temperatura de fusão e de cristalização da água uma vez que a solubilização das moléculas de LI altera a temperatura de fusão da água. No entanto, o aparecimento de eventos térmicos relativos ao LI na forma pura indicam a detecção agregados moleculares em solução [32].

Desta forma, para uma avaliar a aplicabilidade do uso do DSC no estudo de agregação dos LI será abordada uma publicação que relata as alterações no perfil térmico das soluções aquosas de LI dicatiônicos derivados do cátion imidazolínio devido a formação de agregados.

Zhang e col [32] investigaram o comportamento de agregação do LI dicatiônico [Bis-B-(DodecIM)₂][2Br] (Figura 11) em soluções aquosas através de análises de DSC. O aparecimento de novos picos endotérmicos que não estavam relacionados nem com a fusão da água nem com transições do LI levaram à conclusão de que novas fases cristalinas foram formadas. As novas fases estão relacionadas a uma reorganização do LI em solução e indicam a possível formação de cristal líquido. As fases de cristal líquido foram posteriormente caracterizadas utilizando microscopia ótica com luz polarizada sendo definidas como lamelar e hexagonal.

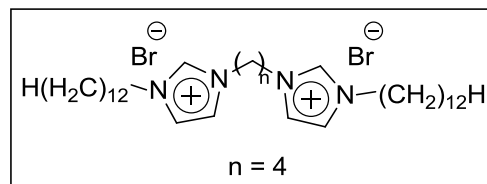


Figura 11. Estrutura química do LI dicatiônico

2.1.2. Condutividade

É possível deslocar íons em solução pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na amostra [37]. Assim, consegue-se uma compreensão mais profunda sobre o movimento das moléculas e a forma que elas interagem uma com as outras pelo estudo do movimento dos íons em solução. Podemos chegar ao valor da condutividade partindo da condutância elétrica. A condutância, G de uma solução é o inverso de sua resistência, R (Eq 1). Resistência é expressa em ohms, Ω ; logo, sua condutância (G) é expressa em Ω^{-1} , unidade também conhecida como siemens, S , sendo que $1 S = 1 \Omega^{-1}$. A resistência de uma amostra cresce com a distância entre os eletrodos (comprimento l) e decresce com sua área A . A Eq 2, entretanto, é:

$$G = \frac{1}{R} \quad R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Eq 1 e 2}$$

onde R é a resistência elétrica da amostra, ρ é a resistividade elétrica do condutor, l é a distância entre os eletrodos e A corresponde a área dos eletrodos. A constante de proporcionalidade ρ é chamada de resistividade da amostra (Eq. 2). A condutividade, κ , é o inverso da resistividade (Eq. 3), ou seja:

$$\kappa = \frac{1}{RA} \quad \text{Eq. 3}$$

Com a resistência em siemens (S) e as dimensões em centímetros (cm), as unidades da condutividade são $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Como o aparelho utiliza a mesma cela de condutividade para vários experimentos, é conveniente medir a constante da cela C (Eq. 4), determinada pela calibração do instrumento com uma solução 0,01M de KCl.

$$C = \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 4}$$

A condutividade de uma amostra, então, é obtida simplesmente através da divisão da constante de cela pela resistência da solução (Eq 5). Sendo assim tem-se que a condutividade é dada por:

$$\kappa = \frac{C}{R} \quad \text{Eq. 5}$$

Na medida de condutividade para eletrólitos fortes, a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração de eletrólito adicionado à solução, fazendo com que a condutividade aumente proporcionalmente com o aumento da concentração solução, enquanto que para eletrólitos fracos, a concentração de íons na solução depende de seu equilíbrio de dissociação, ou seja, a condutividade depende do número de íons presente na solução, e, portanto, do grau de ionização α do eletrólito [37].

Quando em solução, os LI abaixo da cac, se comportam como eletrólitos fortes e acima desta concentração se comportam como eletrólito fraco. Isto ocorre porque após a cac, cada monômero adicionado contribui para a formação de agregados e fortes interações ocorrem entre os agregados e os contraíons, principalmente devido à alta densidade de carga na superfície [27]. Os agregados não são completamente ionizados, apenas uma fração de íons, α fica livre na solução, deste modo a contribuição para o aumento da condutividade é menor

quando comparado aos íons dissociados, o que leva ao comportamento esperado para um eletrólito fraco.

A curva obtida em um gráfico de condutividade em função da concentração para um líquido iônico apresenta uma mudança na sua inclinação na região da cac, sendo assim, após esta concentração o incremento da condutividade da solução com a adição de LI é menor, tornando possível traçar duas retas, onde no ponto de encontro delas é determinada a cac [30]. De acordo com Anouti e col.[38] e Singh e col. [39] é possível detectar a formação de mais de um tipo de agregado em solução aquosa através de medidas de condutividade, este fenômeno é observado por duas transições, ou seja, duas mudanças nas inclinações das retas traçadas nos gráficos de condutividade. Esse comportamento é explicado pelo fato que abaixo da primeira cac_1 , a condutividade esta relacionada à soma das contribuições dos íons livres, acima da cac_1 um o aumento da condutividade é menos significativo devido a formação de sistemas organizados, e após a segunda cac_2 , este aumento diminui ainda mais devido ao aparecimento de agregados com uma maior organização que exibem uma menor mobilidade no meio aquoso [38]. A relação entre o aumento da concentração do LI e a condutividade também permite calcular o grau de dissociação dos contraíons (α).

A técnica de condutividade pode ser empregada para determinar parâmetros termodinâmicos de agregação de líquidos iônicos permitindo observar fatores que controlam as propriedades das soluções destes compostos. A termodinâmica para a formação de agregados em água tem sido explicada principalmente através do modelo de ação das massas aplicadas para a agregação, onde é considerado que as espécies monoméricas estão em equilíbrio com os agregados (Figura 12) [27].

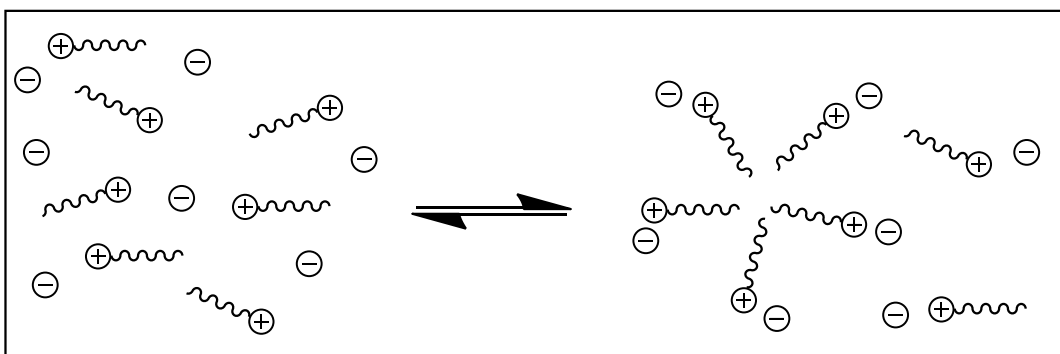


Figura 12. Equilíbrio termodinâmico entre monômeros e agregados.

Que pode ser representado pela Eq. 6:



Onde n é a concentração do monômero catiônico C , m é a concentração do contraíon livre A (aniônico) e $C_{(n)}m$ é a concentração de agregados ligados aos contraíons. O grau de dissociação das moléculas de líquido iônico no agregado α , é dada por [40]:

$$\alpha = \frac{m}{n} \quad \text{Eq. 7}$$

A constante de equilíbrio de agregação K_a pode ser obtida pela Eq. 8:

$$K_a = \frac{[C_n]}{[C]^n[A]^{n-m}} \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo assim, aplicando a equação de Arrhenius, temos que a energia livre de Gibbs no equilíbrio é dada pela Eq. 9:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{Eq. 9}$$

Onde K é substituído por K_a e podemos obter a variação de energia livre para a formação de agregados através da Eq. 10:

$$\Delta G^\circ_a = \frac{RT}{n} \{n \ln [C] + (n - m) \ln [A] - \ln [C_n]\} \quad \text{Eq. 10}$$

Na concentração de agregação crítica o termo $\ln [C_n]$ é desconsiderado, e $[C] = [A] = c_{ac}$ para o líquido iônico completamente ionizado, tornando possível aproximar a Eq. 10 para obter a Eq. 11:

$$\Delta G^\circ_a = RT [2 - \alpha] \ln c_{ac} \quad \text{Eq. 11}$$

Para determinação da variação de energia livre durante a agregação (ΔG°_a), a escolha da escala da concentração não foi coerente passando então para escala de fração molar (Eq. 12).

$$\Delta G^\circ_a = (2 - \alpha)RT \ln X_{cac} \quad \text{Eq. 12}$$

Sendo o grau de ligação do contraíon $\beta = 1 - \alpha$, a Eq. 12 pode ser expressa pela Eq. 13:

$$\Delta G_a^\circ = (1 + \beta)R T \ln X_{cac} \quad \text{Eq. 13}$$

onde X_{cac} é concentração de agregação crítica obtida através de medidas de condutividade, expressa em fração molar. Zana e col. [41] verificaram que para surfactantes dicatiônicos a Eq. 13 deve considerar as duas porções catiônicas sendo expressa pela Eq. 14:

$$\Delta G_a^\circ = (0,5 + \beta)R T \ln X_{cac} \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo assim, esta última relação é a mais adequada para o cálculo da variação de energia livre de agregação dos líquidos iônicos dicatiônicos, onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K). A partir do valor de ΔG_a° é possível estabelecer a constante de equilíbrio para o processo de agregação (K_a) através da Eq. 9.

De acordo com Bandres e col. [31] a razão entre os coeficientes angulares das retas após e antes a cac (α_2/α_1) fornece o grau de ionização dos agregados α . Um baixo valor de α sugere uma forma de agregação onde os ânions estão ligados mais fortemente à superfície do agregado [38]. Zana [42] sugeriu que a mudança no valor de α com o aumento do número de carbono da cadeia alquílica ocorre devido a uma alteração na densidade de carga na superfície do agregado. Os autores acreditam que quanto maior for o tamanho da cadeia, maior será o grau de organização do agregado o que implica em um aumento do número de ânions atraídos à superfície do agregado, resultando em um menor grau de ionização, α . Além disso, a redução dos valores de α_2 em relação ao α_1 também serve como indicativo de uma melhor organização dos agregados após a cac_2 e uma maior ligação entre o agregado catiônico e os anions.

Em geral para uma série homóloga de compostos anfifílicos, a cac segue a regra empírica de Stauff-Kleves, que é mostrado pela Eq. 15 [43]:

$$\log(cac) = A - Bn_c \quad \text{Eq. 15}$$

Onde A e B são constantes específicas para uma série homóloga nas mesmas condições de temperatura pressão e n_c é o numero de átomos de carbono na cadeia alquílica. Em uma

regressão linear a constante A (coeficiente linear) varia com a natureza e número de grupos hidrofílicos enquanto B (coeficiente angular) é a constante que mede o efeito de cada grupo metileno na cac [27,44]. Valores baixos de A e altos de B implicam o favorecimento da formação do agregado [45]. Para uma serie homologa de LI moncatiônicos baseados no imidazol com o número de carbonos variando de 6 a 12 os valores obtidos foram $A = 1,845$ e $B = -0,325$ [30].

Outra relação que pode ser avaliada no processo de agregação é o balanço das forças que favorecem a formação dos agregados e aquelas em oposição à agregação, o termo de energia livre de agregação pode ser dividido nos componentes demonstrados na Eq. 16:

$$\Delta G_a^\circ = \Delta G_{ah}^\circ + n_{CH_2} \Delta G_{aa}^\circ \quad \text{Eq. 16}$$

onde o subscrito a indica as forcas hidrofóbicas que dirigem o sistema para a agregação e o subscrito h está relacionado com a energia necessária para levar os grupos hidrofílicos (cabeça) mais perto da superfície do agregado (maior contato com a água) [27]. Relacionando a energia de agregação com o número de grupos metilenos, é obtida uma relação linear onde, é possível obter o valor de b (coeficiente linear), que corresponde a contribuição da cabeça catiônica (ΔG_{ah}°), e o valor da inclinação a (coeficiente angular), que está relacionada com a energia para levar os grupos CH_2 para o interior dos agregados (ΔG_{aa}°) [30].

Desta forma, para uma avaliar a aplicabilidade do uso das medidas de condutividade no estudo de agregação dos LI foram selecionadas publicações relacionadas especificamente à investigação da formação de agregados em solauções aquosas contendo LI baseados no centro imidazolíneo. Foram considerados os LI moncatiônicos análogos aos dicatiônicos estudados nesta dissertação e também LI dicatiônicos com diferentes aniões.

Sastry e col [46] estudaram o comportamento de agregação de LI baseados no anel imidazolíneo do tipo [BMIM][X], [HexMIM][X] e [OctMIM][X] onde X é igual Cl^- , Br^- e I^- em soluções aquosas utilizando diferentes temperaturas (Figura 13).

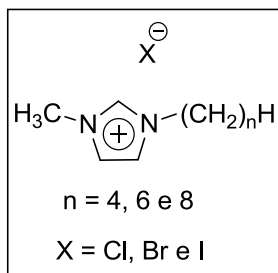


Figura 13. Estrutura química dos LI monocatiônicos

Através dos dados de condutividade foi possível determinar os valores de cac , ΔG_a° e β em diferentes temperaturas. Os valores de cac diminuíram com o aumento da cadeia alquílica ligada ao cátion e também com o redução do grau de hidratação dos ânions. Os valores de energia livre de agregação foram todos negativos, e estes valores negativos aumentam com o aumento do tamanho da cadeia hidrofóbica. Quanto maior o valor de β , maior o grau de ligação do contraíon com o agregado e conseqüentemente, mais estabilizada é a sua superfície o que provoca que os agregados sejam formados mais facilmente e conseqüentemente apresentem um menor valor de cac . Desta forma os valores de β calculados corroboram com a ordem de cac obtidas para os diferentes ânions utilizando um determinado cátion.

Wang e col. [30] avaliaram a formação de agregados em soluções aquosas de uma série LI monocatiônicos [HexMIM][Br], [OctMIM][Br], [DecMIM][Br] e [DodecMIM][Br] baseados no centro imidazolíneo (Figura 14).

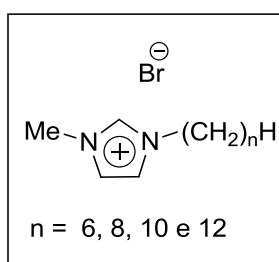


Figura 14. Estrutura química dos LI monocatiônicos

Eles demonstraram que a agregação ocorre quando a cadeia alquílica tem um número igual ou maior que seis carbonos. Este resultado indica que o tamanho da cadeia alquílica do cátion pode ser ajustada para obter um comportamento de agregação adequado. Os valores de ΔG_a° determinados confirmaram a tendência de que quanto maior a cadeia alquílica mais negativos são os valores, comprovando a maior facilidade de formar agregados. O grau de ligação de contraíon, também segue a mesma ordem, quanto maior a cadeia, maior este parâmetro.

Singh e Kumar [39] avaliaram a formação de agregados em solução aquosa contendo os LI monocatiônicos [BMIM][BF₄] e [OctMIM][Cl] (Figura 15) através da técnica de condutividade. As cac's foram determinadas sendo 820 e 150 mM respectivamente. Também foram obtidos valores de ΔG_a° , onde ambos apresentaram valores negativos comprovando que a agregação é um processo espontâneo. Os valores determinados para β foram de 0,69 e 0,96 para os LI [BMIM][BF₄] e [OctMIM][Cl] respectivamente, demonstrando que os contraíons estão mais fortemente ligados ao LI [OctMIM][Cl].

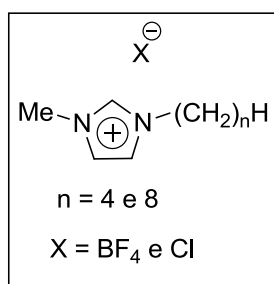


Figura 15. Estrutura química dos LI monocatiônicos

Ao e col [29] estudaram o comportamento de agregação em solução aquosa dos LI dicatiônicos [Bis-Et-DodecIM][2Br], [Bis-B-DodecIM][2Br] e [Bis-Hex-DodecIM][2Br] usando diferentes cadeias alquílicas como grupos espaçadores através de medidas de condutividade em diferentes temperaturas (Figura 16). Foram avaliados os valores de cac, a variação de energia livre no processo de agregação (ΔG_a°) e o grau de ligação dos contraíons as micelas (β). Os autores verificaram que os valores de cac aumentaram tanto com o aumento no tamanho do grupo espaçador como também em temperaturas mais elevadas. Por outro lado os valores de ΔG_a° e β diminuíram com o aumento da cadeia alquílica e da temperatura.

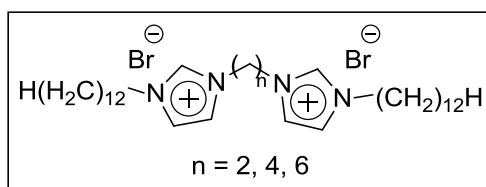


Figura 16. Estrutura química dos LI dicatiônicos

2.1.3. Tensão Superficial

A existência de interações intermoleculares entre as moléculas no estado líquido é um fato bastante conhecido e o fenômeno da tensão superficial é prontamente explicado em termos destas interações. Enquanto que as moléculas situadas no interior de um líquido estão sujeitas a forças atrativas iguais em todas as direções, as moléculas situadas na superfície do líquido são submetidas a forças atrativas de forma não equilibrada (Figura 17). Desta maneira, o maior número de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido e consequentemente a superfície tenderá a se contrair. Esta característica explica por que gotículas de um líquido tendem a adquirir a forma esférica [40].

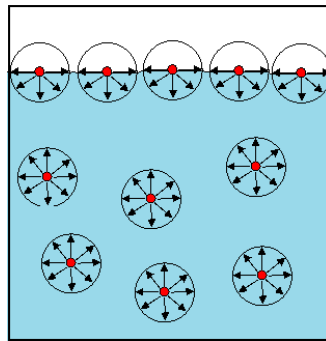


Figura 17. Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior do líquido (Figura adaptada da Referencia [40])

Esta contração ocorre espontaneamente e tem como resultado a redução da energia livre do sistema [47]. Sendo assim, a energia livre da superfície ou tensão superficial do líquido é definida como o trabalho, w , necessário para aumentar a área de superfície A por 1m^2 e é representada pela Eq. 17:

$$w = \gamma \Delta A \quad \text{Eq. 17}$$

onde ΔA é o aumento na área da superfície. γ é referido como a tensão superficial, e neste contexto, define-se como a força que atua perpendicularmente a uma linha de 1 m de comprimento ao longo da superfície.

A adição de moléculas anfifílicas, como os LI, em soluções aquosas provoca o surgimento de interações desfavoráveis entre sua parte apolar e o solvente polar fazendo com que as moléculas tendam a adsorver nas interfaces (líquido-vapor, líquido-sólido) de modo a reduzir

a energia livre total do sistema. Nessa adsorção, as cadeias carbônicas dos LI buscam a superfície para orientar-se de tal modo que haja o mínimo contanto entre o grupo hidrofóbico e meio aquoso. Consequentemente na superfície do líquido, moléculas de água são substituídas por moléculas de LI. Uma vez que as forças de atração intermoleculares entre as moléculas de água e grupos apolares são menores que aquelas existentes entre duas moléculas de água, a força de contração da superfície é reduzida e, conseqüentemente tem-se a redução da tensão superficial [40].

O número de monômeros de LI adsorvidos na superfície determina a extensão do abaixamento da tensão superficial e esta relação é expressa pela equação de adsorção de Gibbs (Eq. 18). Após a saturação da interface água/ar, o aumento da concentração de LI produz acréscimos de energia livre no sistema e para reduzi-la novamente, ocorre a formação de agregados [40]. A medida de tensão superficial em função da concentração do LI pode ser usada para calcular a concentração máxima de excesso do LI na superfície (Γ_{max}), a área mínima por molécula de LI na interface água/ar (A_{min}), e a cac do LI.

A cac pode ser obtida através do gráfico que relaciona a γ em função da concentração. O ponto onde se observa uma mudança brusca no coeficiente angular da curva obtida corresponde a cac. Os outros parâmetros, Γ_{max} e A_{min} , podem ser determinados através da Eq. 18 [40]:

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{nRT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde n tem uma valor numérico que varia de 1 (para tensoativos iônicos em soluções diluídas) a 2 (em soluções concentradas). Para obtenção do valor de Γ_{max} também é traçado uma reta relacionando os valores de γ versus $\ln C$ antes da cac que é representada pela Eq. 19.

$$y = ax \quad \text{Eq. 19}$$

onde $y = \gamma$ e $x = \ln C$. Desta forma obtemos a Eq. 20:

$$d\gamma = -nRT\Gamma_{max}d\ln C \quad \text{Eq. 20}$$

onde

$$a = -\Gamma_{max}nRT \quad \text{Eq. 21}$$

e a partir do coeficiente angular (a) obtido é possível obter o valor de Γ_{max} pela Eq 21.

Obtendo-se o valor de Γ_{\max} é possível calcular a área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (A_{\min}) em \AA^2 pela relação (Eq 22) [40]:

$$A_{\min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde N_A é o número de Avogadro. Outros parâmetros que podem ser obtidos através da análise da tensão superficial em função da concentração são a eficiência de adsorção (pC_{20}) e a pressão na superfície na cac (Π_{cac}) onde o pC_{20} é definido como [29]:

$$pC_{20} = -\log C_{20} \quad \text{Eq. 23.}$$

Onde C_{20} é a concentração molar do LI onde é observada a redução da γ da água em 20mN/m. Assim, C_{20} é a concentração mínima necessária para ocorrer a saturação da superfície de adsorção. O Π_{cac} , é determinado pela Eq. 24:

$$\Pi_{\text{cac}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{cac}} \quad \text{Eq. 24}$$

onde γ_0 é a tensão superficial a água pura e γ_{cac} é a tensão superficial na cac. Similarmente a energia livre de adsorção pode ser calculada a partir da seguinte relação (Eq. 25) [48]:

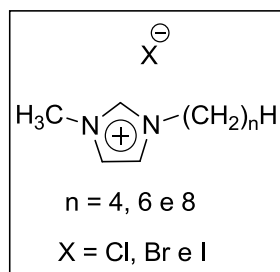
$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta G_{\text{a}}^{\circ} - \frac{\Pi_{\text{cac}}}{\Gamma_{\max}} \quad \text{Eq. 25}$$

Onde a variação de energia livre de adsorção ($\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$) representa a energia livre necessária para transferir um mol de surfactante da solução para a superfície e $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}$ é a energia livre de agregação obtida por condutividade (Eq. 14).

Desta forma, para uma avaliar a aplicabilidade do uso das medidas de tensão superficial no estudo de agregação dos LI foram selecionadas publicações relacionadas especificamente à investigação da formação de agregados em soluções aquosas contendo LI baseados no centro imidazólico. Foram considerados os LI moncatiônicos análogos aos dicatiônicos estudados nesta dissertação e também LI dicatiônicos com diferentes contraíons aniônicos.

Sastry e col (2011) [46] estudaram as propriedades de superfície e comportamento de agregação de LI moncatiônicos baseados no anel imidazólico do tipo [BMIM][X],

[HexMIM][X] e [OctMIM][X] onde X é igual Cl⁻, Br⁻ e I⁻ em soluções aquosas utilizando diferentes temperaturas. A estrutura dos LI está demonstrada na [Figura 18](#).



[Figura 18](#). Estrutura química dos LI moncatiônicos

Os valores de cac diminuíram com o aumento da cadeia alquílica ligada ao cátion. Para as variações com diferentes ânions (considerando o mesmo cátion como contraíon) os valores de cac seguiram a seguinte ordem $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. Os autores justificam esta ordem considerando a capacidade de hidratação e de ligação dos diferentes haletos aos cátions. Portanto íons que sofrem menor hidratação encontram-se mais ligados ao anel imidazólico, e consequentemente reduzem as interações repulsivas na superfície dos agregados fazendo com que estes sejam formados mais facilmente (menores valores de cac). Os parâmetros tensiométricos dos dados obtidos nas isotermas de tensão superficial mostraram que as propriedades de superfície são melhoradas com o aumento da cadeia alquílica e isto pode ser confirmado pelos valores de pC_{20} e Π_{cac} . O comportamento de adsorção dos LI na interface solução aquosa/ar também foi avaliado, sendo comparada com a dos surfactantes catiônicos convencionais. Independente do haleto utilizado os valores de área por molécula de LI diminuiu consideravelmente na ordem, $[\text{OctMIM}][\text{X}] < [\text{HexMIM}][\text{X}] < [\text{BMIM}][\text{X}]$. A partir disso, os autores concluíram que simples monocamadas com as cadeias alquílicas orientadas para fora da solução são formadas na interface para os LI com o substituinte butila ligado ao anel imidazólico, enquanto que para os substituintes hexila e octila as cadeias pode interagir mutualmente e formar camadas com alto grau de compactação.

Ao e col [\[29\]](#) avaliaram as propriedades de superfície e a agregação dos LI dicatiônicos [Bis-Et-DodecIM][2Br], [Bis-B-DodecIM][2Br] e [Bis-Hex-DodecIM][2Br] ([Figura 19](#)). Estes LI são compostos por duas cadeias hidrofóbicas e dois grupos polares ligados por uma cadeia alquílica denominada espaçador (também hidrofóbico) podendo conter 2, 4 e 6 grupos metilênicos.

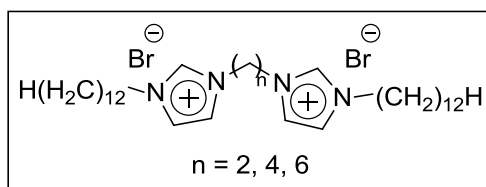


Figura 19. Estrutura química dos LI dicatiônicos

Os autores verificaram que quanto menor o grupo espaçador, menores são os valores de cmc e γ_{cac} . Os parâmetros tensiométricos mostraram que Γ_{max} diminuiu com o aumento do grupo espaçador e obviamente os valores de A_{min} aumentaram. Este aumento sugere que o [Bis-Et-DodecIM][2Br] tem uma densidade de empacotamento maior na interface ar/solução aquosa do que os LI[Bis-B-DodecIM][2Br] e [Bis-Hex-DodecIM][2Br]. Uma possível explicação para este resultado é que grupos espaçadores menores podem se empacotar mais eficientemente na interface e assim tornar os valores de A_{min} menores. Os valores de $pC20$ e Π_{cac} também foram obtidos, ambos aumentaram com a redução do grupo espaçador o que indica que o LI [Bis-Et-DodecIM][2Br] apresenta melhores propriedades de superfície que os outros dois LI.

Baltazar e col. [49] determinou a cac de uma classe de dezoito LI moncatiônicos e dicatiônicos baseados no centro imidazolineo utilizando medidas de tensão superficial. Para os LI moncatiônicos (Figura 20) ambos os substituintes do anel imidazolineo (R^1 e R^2) variaram. No primeiro conjunto de análises o R^1 foi fixado com o substituinte butila e as cadeias alquílicas do R^2 variaram de 6 a 16 carbonos. O mesmo foi realizado para o substituinte do R^1 sendo metila. O anião utilizado foi o Br^- . Para ambos os experimentos foi observado quanto maior o número de átomos de carbonos incorporados no substituinte R^2 , menores foram os valores de cac obtidos. Estes resultados comprovam que a cadeia alquílica ligada ao imidazolineo apresenta um papel dominante nos valores de cac . Também foi avaliado o efeito do substituinte no $R^1 =$ octila e dodecila. Para este conjunto de LI também foi observado que os substituintes com maior número de carbonos, octila e dodecila, apresentam uma redução mais significativa na cac .

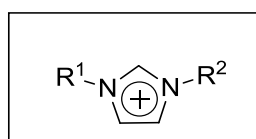


Figura 20. Estrutura química dos LI moncatiônicos

Os LI dicatiônicos estudados são constituídos por dois anéis imidazolíneos ligados no substituinte R^2 por um grupo espaçador (geralmente uma cadeia alquílica) que pode ter seu tamanho variado e por substituintes no R^1 que também é de tamanho variável (Figura 21). Os resultados de cac encontrados mostram que estes valores dependem tanto do tamanho do grupo espaçador como também dos substituintes ligados em R^1 . Quando se manteve constante o substituinte do cátion imidazolíneo em R^1 (butila e decila, respectivamente) e o tamanho do grupo espaçador é variado foi observado uma redução nos valores de cac com o aumento do grupo para ambos os casos. Da mesma forma, quando se manteve um grupo espaçador constante, e o substituintes em R^1 foram alterados foi observado que com o aumento no tamanho da cadeia alquílica houve uma redução da cac, confirmando o efeito hidrofóbico da cadeia alquílica sobre este parâmetro.

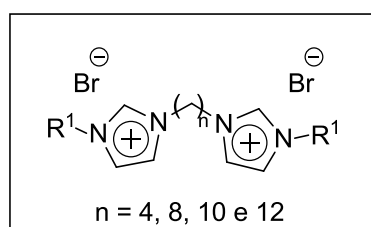


Figura 21. Estrutura química dos LI dicatiônicos

2.1.4. Fluorescência

A fluorescência é um método espectroscópico no qual átomos são excitados para níveis mais altos de energia e decaem posteriormente para níveis de menor energia podendo emitir fótons cujo espectro de emissão pode fornecer informações qualitativas ou quantitativas sobre as moléculas (ou átomos) e a sua vizinhança [50]. No estado eletrônico fundamental, sempre que dois elétrons ocuparem um mesmo orbital, necessariamente eles devem possuir spins opostos, sendo que nessa circunstancia diz-se que eles estão “emparelhados”. Todavia, quando um elétron é promovido para um orbital de mais alta energia, duas situações distintas podem ocorrer. Na primeira delas, a excitação do elétron ocorre sem que haja alteração do seu spin original, ou seja, o elétron promovido mantém o sentido de rotação, sendo chamado de estado singleto. No segundo caso, a excitação do elétron ocorre mediante alteração do seu spin original, ou seja, ocorre uma mudança no sentido de rotação do elétron promovido, que é chamado de estado tripleto. Na Figura 22 estão representados o estado fundamental e os estados excitados singleto e tripleto.

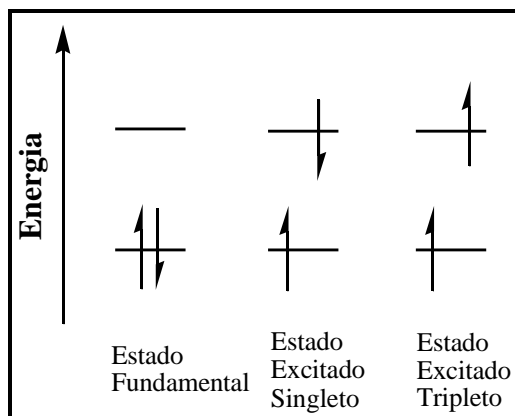


Figura 22. Representação do estado fundamental e dos estados excitados

O processo radioativo fotoluminescente que ocorre a partir do estado singlete é denominado fluorescência enquanto que o processo de emissão que ocorre a partir do estado tripleto é denominado fosforescência [50]. Como uma simples regra, a promoção energeticamente favorável de um elétron será a partir um orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO), geralmente no estado fundamental singlete (S_0), para um orbital molecular vazio de menor energia (LUMO), onde a espécie resultante será chamada de estado singlete excitado (S_1). Compostos que absorvem energia na região de luz visível geralmente tem uma menor diferença de energia entre o HOMO e O LUMO e normalmente compreendem vários grupos aromáticos combinados (moléculas planas ou cíclicas) com varias ligações π . Nestes sistemas a diferença de energia entre o LUMO e o HOMO corresponde a quantum de energia na região visível [51].

Sendo assim, o fluoróforo é um composto químico fluorescente que absorve energia em um comprimento de onda específico e posteriormente emite esta energia em um comprimento de onda igualmente específico, mas não necessariamente o mesmo. Frequentemente a emissão da radiação de fluorescência ocorre em comprimentos de onda maiores (menor energia) do que a radiação absorvida, o que é conhecido por deslocamento Stokes. O comprimento de onda e a quantidade da energia emitida depende tanto do fluoróforo como do ambiente químico em que ele está inserido [51]. O Diagrama de Jablonski demonstrado na Figura 23 mostra um diagrama parcial de níveis de energia de uma molécula fotoluminescente [51]. A linha horizontal grossa mais inferior representa a energia do estado fundamental da molécula, que é normalmente um estado singlete (S_0). Geralmente à temperatura ambiente, praticamente todas as moléculas em uma solução estão no mais baixo nível vibracional do estado fundamental. A

linha grossa superior representa o nível de energia para o estado fundamental vibracional do estado eletrônico excitado *singlete* (S_1).

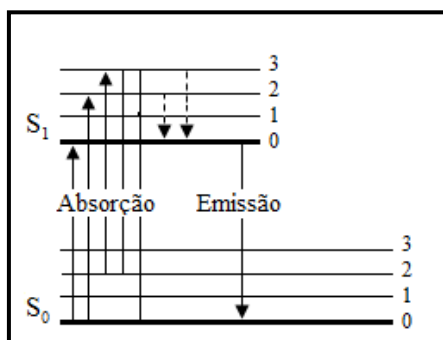


Figura 23. Diagrama de Jablonski. O estados eletrônico fundamental e estado excitado são representados por S_0 e S_1 .

Conforme podemos verificar, uma molécula pode ser levada a qualquer um dos vários níveis vibracionais durante o processo de excitação eletrônica. No entanto, em solução, a energia vibracional em excesso é perdida imediatamente através de colisões entre a molécula excitada e o solvente, num processo chamado relaxação vibracional. Por isso, a fluorescência de uma solução envolve a transição a partir do nível vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado para qualquer um dos níveis vibracionais do estado fundamental.

Durante o tempo de vida do estado excitado, porém, uma variedade de interações químicas e físicas pode ocorrer, alterando as características espectrais do composto fluorescente. Estas alterações têm distinguido a fluorescência dentre as técnicas ópticas na investigação de microambientes e no estudo das interações intermoleculares em fase líquida [52]. O termo sonda é empregado para moléculas fluorescentes que sofrem variações em suas propriedades espectrais dependendo do meio em que estão localizadas. A ideia geral associada ao uso de uma sonda fluorescente, é que parâmetros de emissão respondam de um modo significativo a diferentes microambientes. Assim, os parâmetros de fluorescência devem ser diferentes se a sonda apresenta uma afinidade forte e seletiva para um dado ambiente.

O pireno é a sonda mais comumente utilizada no estudo de sistemas onde ocorre o fenômeno de agregação. Isto ocorre devido ao seu alto rendimento quântico de emissão, longo tempo de vida no estado *singlete* excitado (aproximadamente 200 ns) e a sua baixa solubilidade em água, fazendo com que esta sonda tenda a localizar-se nos domínios hidrofóbicos [53]. Portanto, o processo de solubilização e transferência da sonda da água para o interior do agregado proporciona um método simples para a determinação da concentração de agregação crítica.

A relação da intensidade das bandas de vibração no espectro do pireno com o microambiente onde ele está localizada é propriedade utilizada na caracterização de sistemas microheterogêneos [54]. Dos cinco picos frequentemente observados (Figura 24) para o pireno em solução a razão entre a primeira e terceira banda, I_1 e I_3 respectivamente, é usada para avaliar efeitos ambientais sobre a emissão de fluorescência do monômero pireno. Isto ocorre porque a primeira banda (I_1 , 373 nm, $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$) é sensível à polaridade do ambiente em regiões mais polares ela apresenta uma intensidade maior do que quando comparada com a intensidade em regiões menos polares. A terceira banda (I_3 , 384nm, $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=1}$) não mostra sensibilidade à polaridade do ambiente [55]. Sendo assim, o pireno quando solubilizado em ambientes polares apresenta valores de I_1/I_3 altos, aproximadamente 1,8 para água, enquanto que valores menores são obtidos para microdomínios hidrofóbicos e solventes apolares, como por exemplo, n-hexano onde a relação I_1/I_3 é aproximadamente 0,65 [56].

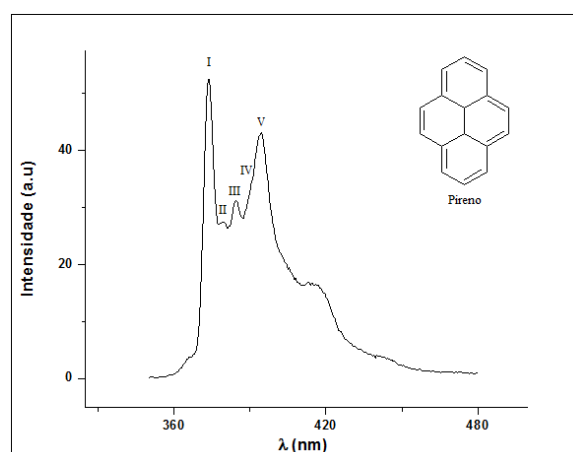


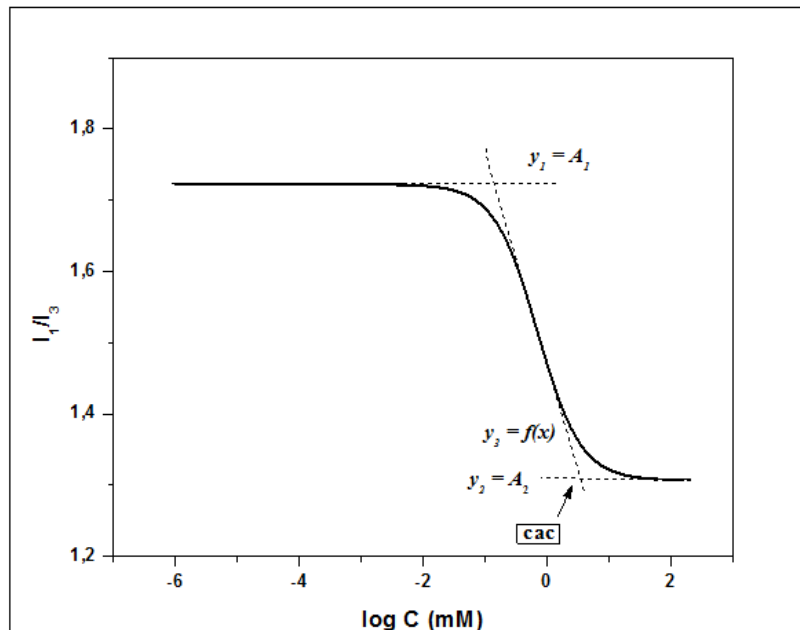
Figura 24. Espectro do pireno em água.

Segundo Aguiar e col [54], a determinação da cac é baseada na premissa de que a relação entre as bandas I_1 e I_3 do pireno está relacionada com o aumento da concentração do LI por uma sigmoide do tipo de Boltzmann que é dada pela Eq. 26:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/\Delta x}} + A_2 \quad \text{Eq. 26}$$

Onde a variável y corresponde a proporção das bandas I_1/I_3 , a variável independente x é a concentração total de líquido iônico, A_1 e A_2 são os limites superiores e inferiores

respectivamente da sigmoide, x_0 é o centro da sigmoide e Δx está diretamente relacionada com o intervalo da variável independente em que a alteração abrupta da variável dependente ocorre. Sendo assim, o valor da cac pode ser analiticamente determinado. A partir da [Figura 25](#), é observado que cac pode ser obtida pela interseção das linhas retas, $y_2 = A_2$ e a tangente que passa no do centro da sigmoide que é representada pela reta $y_3 = f(x)$ [54,57].



[Figura 26](#). Exemplo de uma sigmoide do tipo Boltzmann e parâmetros característicos.

Primeiramente é necessário obter a equação de y_3 . A inclinação da tangente no centro da sigmoide é obtida através do valor obtido para x_0 na sigmoide onde temos a [Eq.27](#):

$$y_0 = ax_0 + b \quad \text{Eq.27}$$

Utilizando os recursos matemáticos do programa Origin [58] é possível traçar a derivada da sigmoide que permite determinar os valores de a e b . Após determinar estes valores uma nova reta deve ser traçada, onde os valores de x ($\log C$) permanecem os mesmos e os valores de y (I_1/I_3) são recalculados levando em consideração os valores de a e b obtidos. Desta forma, é possível determinar a equação da reta para $y_3 = f(x)$ e também os valores de cac que são obtidos a partir da intersecção entre as retas y_3 e y_2 [30,57].

Outro parâmetro estrutural fundamental na caracterização físico-química da formação de agregados que pode ser obtido através da técnica de fluorescência é o número de agregação ou média do número de moléculas de LI em um agregado. Para realizar a medida do número de

monômeros em um agregado é utilizado o método baseado na captura de uma sonda luminescente por um capturador hidrofóbico [59].

Supondo que a solução contém um número bem definido, mas desconhecido da concentração de agregados e uma concentração de supressor. Se o supressor é seletivo e reside exclusivamente no interior agregado, as moléculas supressoras estarão distribuídas entre os agregados. Se neste sistema forem adicionadas outras moléculas que emitam luminescência, neste caso o pireno, estas também estarão completamente associados com os agregados devido a sua seletividade, sendo assim, o pireno irá se distribuir entre agregados contendo o supressor e entre os agregados vazios. A equação de Poisson descreve a distribuição das moléculas de pireno e supressor entre as micelas no sistema ternário pireno, supressor e agregado. Se o pireno é luminescente, quando este ocupa um agregado sem supressor, então a medida da razão das intensidades de luminescência na presença (I) e na ausência de supressor (I_0), fornece uma relação de Poisson que pode ser expressa pela Eq.28 [59].

$$(I/I_0) = \exp -[S]/[A] \quad \text{Eq.28}$$

Onde [S] é a concentração de supressor e [A] a concentração de agregados. Assim, aplicando ln temos a Eq.29:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[S]}{[A]} \quad \text{Eq.29}$$

A simplicidade desta expressão deriva da aceitação que apenas o pireno contido em agregados que não possuem moléculas de supressor emitirão luz. Por outro lado, a concentração de agregados também é relacionada com a concentração de LI macroscópica mensurável, e o número médio de agregação, N_{agg} , pela Eq. 30:

$$[A] = \frac{[LI]-[cac]}{N_{agg}} \quad \text{Eq. 30}$$

Onde [LI] é a concentração de LI na qual a medida está sendo realizada, [cac] é a concentração de agregação crítica do LI. Assim, assume-se que a concentração de monômero livre no equilíbrio com os agregados é igual a cac. Igualando o termo [A] das Eq. 29 e 30 obtemos a Eq. 31:

$$\ln(I_0/I) = \frac{[S] N_{agg}}{[LI] - [cac]} \quad \text{Eq. 31}$$

Através da análise de fluorescência, é possível obter o espectro da solução de LI (em uma concentração definida) apenas com o pireno e também do pireno com o acréscimo de diferentes concentrações do supressor. Assim obtém-se o valor de $\ln(I_0/I)$ e que é relacionado com o aumento da concentração do supressor. A partir disto é possível construir um gráfico onde é traçado uma reta que passa na origem sendo representada pela Eq. 32:

$$y = ax \quad \text{Eq. 32}$$

Substituindo os valores de y por $\ln(I_0/I)$ e x por [S] obtemos a Eq. 33:

$$\ln(I_0/I) = a[S] \quad \text{Eq. 33}$$

Onde a é o coeficiente angular da reta. Aplicando este valor na Eq. 34 é possível obter o número de agregação.

$$a = \frac{N_{agg}}{[LI] - [cac]} \quad \text{Eq. 34}$$

Desta forma, para uma avaliar a aplicabilidade do uso das medidas de fluorescência no estudo de agregação dos LI foram selecionadas publicações relacionadas especificamente à investigação da formação de agregados em soluções aquosas contendo LI baseados no centro imidazolíneo. Foram considerados os LI moncatiônicos análogos aos dicatiônicos estudados nesta dissertação e também LI dicatiônicos com diferentes contraíons aniônicos.

Ao e col. [29] usaram medidas de fluorescência para estudar o comportamento de agregação para os LI [Bis-Et-DodecIM][2Br], [Bis-Bu-DodecIM][2Br] e [Bis-Hex-DodecIM][2Br] (Figura 26) usando diferentes cadeias como grupos espaçadores. De acordo com os autores, medidas de fluorescência sugerem que a micropolaridade das micelas aumenta, mas o N_{agg} diminui com o aumento do grupo espaçador do LI. Os autores sugeriram que a razão pode ser devido aos grupos espaçadores maiores manterem a conformação estendida, o que ocasiona a formação de agregados menores.

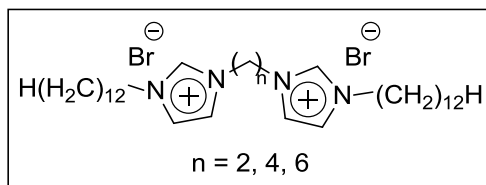


Figura 26. Estrutura química dos LI dicatiônicos

Singh e Kumar [57] também reportaram estudos utilizando espectroscopia de fluorescência em soluções aquosas contendo LI baseados no anel imidazólico ([BMIM] e [OctMIM]) com os anions $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{Cl}]^-$ (Figura 27). A razão dada pelos valores de I_1/I_3 foram 1,46 e 1,37 para os LI [BMIM][Cl] e [OctMIM][Cl], respectivamente, indicando que estes LI apresentam um comportamento similar aos surfactantes iônicos clássicos onde esta proporção diminui com o aumento da cadeia alquílica. As cac determinadas por espectroscopia de fluorescência foram 700, 800 e 101 mM para os LI [BMIM][BF_4], [BMIM][Cl] e [OctMIM][Cl], respectivamente.

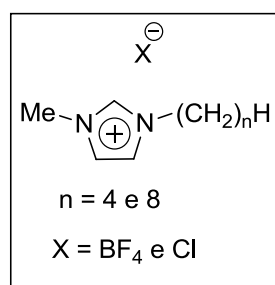


Figura 27. Estrutura química dos LI monocatiônicos

Wang e col [30] estudaram os índices de polaridade do pireno para soluções aquosas dos LI [HexMIM][Br], [OctMIM][Br], [DecMIM][Br] e [DodecMIM][Br] baseados no centro imidazólico (Figura 28). Os valores de cac determinados mostraram que com o aumento do número de carbonos ligado ao anel imidazol, há uma redução nos valores de cac. Além disso, os valores de N_{agg} para os LI [OctMIM][Br], [DecMIM][Br] e [DodecMIM][Br] foram determinados 53, 35, 44 respectivamente. O valor do N_{agg} determinado para o [OctMIM][Br] (53) encontra-se de acordo com o valor obtido por Bowers e col [60] por análise de fluorescência para o LI [OctMIM][I] que foi 45. O N_{agg} obtido para o [DecMIM][Br] (35) também está em excelente acordo com o valor de 38 previamente determinado para este mesmo LI por Goodchild e col.[61].

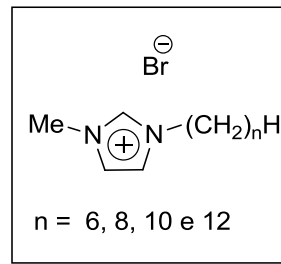


Figura 28. Estrutura química dos LI moncatiônicos

2.1.5. Espalhamento de luz dinâmico

A luz visível ($400 < \lambda < 700 \text{ nm}$) pode ser usada para obter informações a respeito do tamanho, forma, auto agregação e dinâmica das partículas (coeficiente de difusão rotacional e translacional) a partir das medidas da intensidade da luz espalhada [62]. Quando um feixe de laser passa através de uma solução, ou de uma dispersão coloidal, o campo elétrico da luz incidente induz a uma oscilação no momento dipolo nas partículas do meio que irão irradiar luz em todas as direções [63]. Na Figura 29, está representado um diagrama esquemático de um típico experimento de espalhamento de luz.

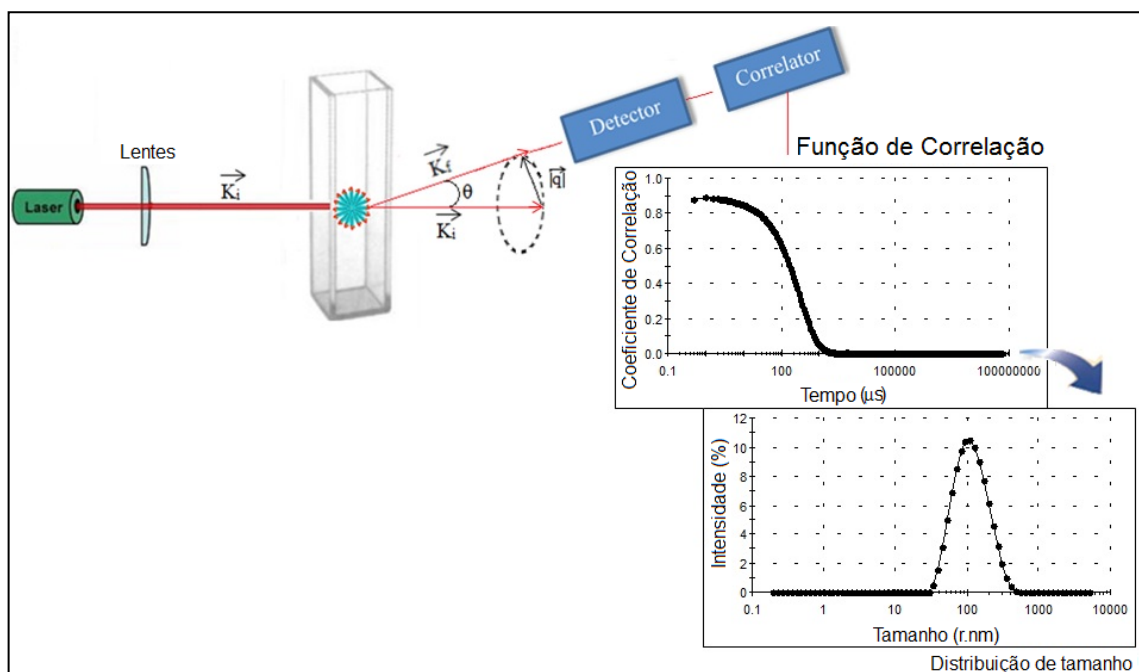


Figura 29. Diagrama de um típico experimento de espalhamento de luz

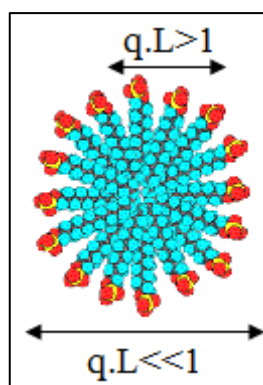
No espalhamento de luz elástico, também conhecido como espalhamento de Rayleigh, o vetor de onda da radiação incidente ($k_i = 2\pi n / \lambda_i$) é igual ao vetor de onda da luz espalhada

($k_f=2\pi n/\lambda_f$), ou seja, a energia do fóton incidente é igual a do fóton espalhado. Desta forma, se ocorre uma mudança entre a energia do fóton incidente e a energia dos fótons emitidos pelas partículas do sistema, o k_i difere do k_f , e o processo é chamado de espalhamento de luz inelástico, como observado no espalhamento de Raman e Brillouin.

Um dos principais parâmetros nas técnicas de espalhamento de luz é o vetor de espalhamento (q) que para o espalhamento elástico é definido como $K_f - K_i$, que pode ser observado na [Figura 29](#) e é dado pela [Eq. 35](#).

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Eq. 35}$$

onde θ é o ângulo de espalhamento, n é o índice de refração do meio e λ é o comprimento de onda da luz incidente. A relação entre o q e a dimensão da partícula (L) sob observação é inversamente proporcional. Como podemos verificar na [Figura 30](#), para a condição de $q.L \ll 1$, a radiação dispersa contém informações sobre a região do espaço maior do que várias partículas, no entanto, para a condição de $q.L > 1$ que contém apenas a informação sobre as relaxações internas das partículas. Portanto, a modificação nos valores de q , através de uma mudança nos valores de n , θ e λ , permite que a luz espalhada seja medida a partir de um conjunto de partículas ou agregados, ou que a radiação espalhada seja medida por segmentos internos das partículas.



[Figura 30](#). Escala de tamanho

Experimentalmente, é possível observar flutuações dependentes do tempo na intensidade espalhada $I(t)$ utilizando um detector adequado. A análise do sinal da luz espalhada pode ser feito através modo dinâmico ou estático.

O espalhamento de luz dinâmico (do inglês Dynamic Light Scattering – DLS), também conhecido como espectroscopia de correlação de fótons, analisa a flutuação na intensidade da luz espalhada com o tempo, devido a flutuações de concentração locais provocadas pelo movimento Browniano das partículas. As flutuações temporais no valor da intensidade (I) pode ser caracterizada pela sua função de autocorrelação. A função de autocorrelação de tempo da intensidade da luz espalhada $G^{(2)}(\tau)$, é definida pela Eq. 36:

$$G^2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t + \tau) dt \quad \text{Eq. 36}$$

Onde $I(t)$ e $I(t + \tau)$ são as intensidades da luz espalhada em um tempo arbitrário t e $t + \tau$, respectivamente; τ sendo o intervalo de tempo entre dois pontos e $2T$ o tempo total durante o qual é feita a média. Para intervalos curtos de tempo a correlação é alta, mas, ao longo do tempo, conforme as partículas estão se movendo, a correlação diminui até zero e o decaimento exponencial da função de correlação se torna característico da velocidade de queda, Γ (s^{-1}). Portanto, a velocidade de queda de uma única população, ou de diferentes populações de uma mesma amostra pode ser determinado e usado para produzir a distribuição dos tamanhos (Figura 29). O Γ (s^{-1}) está relacionado com o coeficiente de difusão translacional (D) das partículas pela Eq. 37:

$$\Gamma(s^{-1}) = Dq^2 \quad \text{Eq. 37}$$

Uma característica importante do movimento Browniano é que populações com partículas pequenas se movem rapidamente, enquanto que outras populações com partículas maiores se movem mais lentamente. Este movimento está relacionado ao tamanho das partículas. A relação entre o raio hidrodinâmico (R_h) da partícula e seu coeficiente de difusão é definido pela equação de Stokes-Einstein:

$$R_h = \frac{k_B T}{6 \pi \eta D} \quad \text{Eq. 38}$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e η a viscosidade do meio.

Deste modo, a partir da técnica de DLS, é possível obter informações a respeito da estrutura e da dinâmica molecular das partículas no meio de espalhamento. DLS se tornou uma ferramenta poderosa no estudo de formação de agregados e sua aplicação em uma ampla variedade de sistemas como agregados sintéticos e biológicos, onde a concentração de interesse é muito maior que a cac. Além disso, a informação obtida a partir destas aplicações proporciona novas perspectivas sobre a estrutura, a termodinâmica, e as interações dos sistemas agregados, também proporcionando informações valiosas quanto às ações fisiológicas de vários anfifílicos biológicos.

Ao et al. [29] usaram experimentos de espalhamento de luz dinâmico para estudar os agregados formados pelos LI [Bis-Et-DodecIM][2Br], [Bis-Bu-DodecIM][2Br] e [Bis-Hex-DodecIM][2Br] com diferentes cadeias como grupos espaçadores em água (Figura 31). Os autores encontraram que as micelas formadas por estes LI possuem um tamanho menor em maiores temperaturas. Como pode ser visto para o composto [Bis-Hex-DodecIM][2Br], o raio hidrodinâmico dos agregados diminuem de 4 nm em 25°C para 2.5 nm em 35°C.

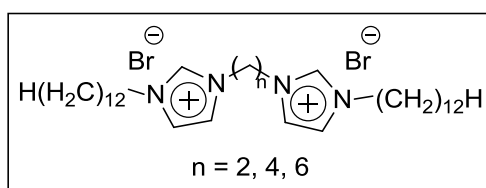


Figura 31. Estrutura química dos LI dicatiônicos

2.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta valiosa na caracterização de materiais nanoestruturados devido a possibilidade de obter informações sobre a morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas. A fundamentação da técnica baseia-se na interação de um feixe de elétrons com a amostra. Este feixe atravessa um conjunto de lentes condensadoras que transmitem o feixe até a amostra e em seguida uma lente objetiva recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem. Esta imagem será projetada por um conjunto de lentes em um detector (Figura 32). A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada [64,65]. Desta forma a microscopia eletrônica de transmissão pode ser utilizada na investigação da formação de agregados por LI.

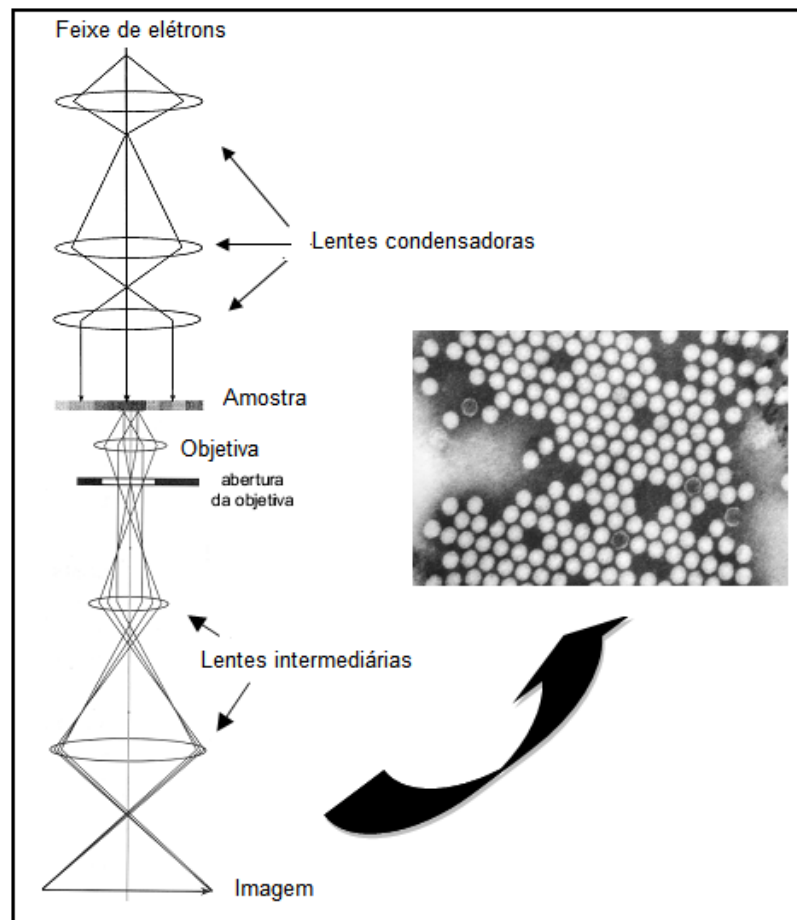


Figura 32. Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão adaptado da ref [65]

2.1.7. Parâmetro de empacotamento crítico

O conceito de parâmetro de empacotamento molecular é amplamente abordado na literatura para explicar, racionalizar e mesmo prever a agregação em solução contendo moléculas de tensoativos. A estrutura destes agregados influencia as propriedades das soluções com surfactantes, como a capacidade para solubilizar substâncias hidrofóbicas, as suas propriedades viscoelásticas e consequentemente a aplicação destes materiais em diferentes áreas. Para selecionar moléculas que podem render estruturas desejadas como esféricas, globulares ou vesiculares, é necessário saber como a estrutura molecular do surfactante controla a forma e o tamanho do agregado resultante.

Tanford e Israelachvili foram pioneiros de duas das mais importantes ideias para responder esta questão. Tanford propôs o conceito das forças opostas para formular a expressão quantitativa para a mudança de energia livre padrão na agregação [66].

A forma dos agregados pode ser racionalizada em termos de empacotamento, como introduzido por Israelachvili e é conhecido como parâmetro de empacotamento [67]. Este modelo descreve a forma efetiva das moléculas no interior dos agregados relacionando as partes polares e apolares dos surfactantes. Moléculas com características de cone formam micelas esféricas, enquanto que moléculas com forma cilíndrica tendem a formar estruturas em bicamadas. A forma é descrita pelo parâmetro de empacotamento crítico (P_c), que é calculado a partir área ocupada pela cabeça polar do cátion a_0 , o volume da cadeia carbônica v e do tamanho da cadeia l_c , onde é considerado o tamanho máximo que a cadeia possa assumir em uma estrutura agregada. A representação de uma molécula de surfactante está demonstrada na Figura 33 e o P_c é dado pela seguinte razão [66,67,68]:

$$P_c = \frac{v_c}{a_0 l_c} \quad \text{Eq. 39}$$

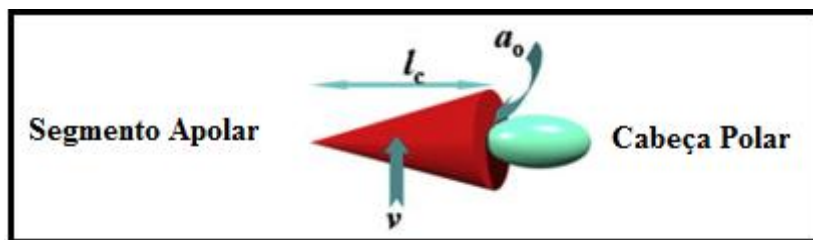


Figura 33. Ilustração esquemática de um surfactante. Adaptado da referência [68]

Os parâmetros v e l_c podem ser estimados por expressões padrões dadas por Tanford [66] (Eq. 39 e 40)

$$v = 27,4 + 26,9n A^3 \quad \text{Eq. 40}$$

$$l_c = 1,5 + 1,265n A^3 \quad \text{Eq. 41}$$

Onde na Eq. 39 os valores de 27,4 e 26,9 representam os volumes dos grupos metílicos e metilenos respectivamente. Como os LIs não apresentam metilas na sua estrutura o primeiro valor será desconsiderado. O parâmetro n representa o numero de carbonos na cadeia do LI. Assim, dependendo do valor de P_c os sistemas tenderão a formar diferentes tipos de agregados como pode ser verificado na Figura 34.

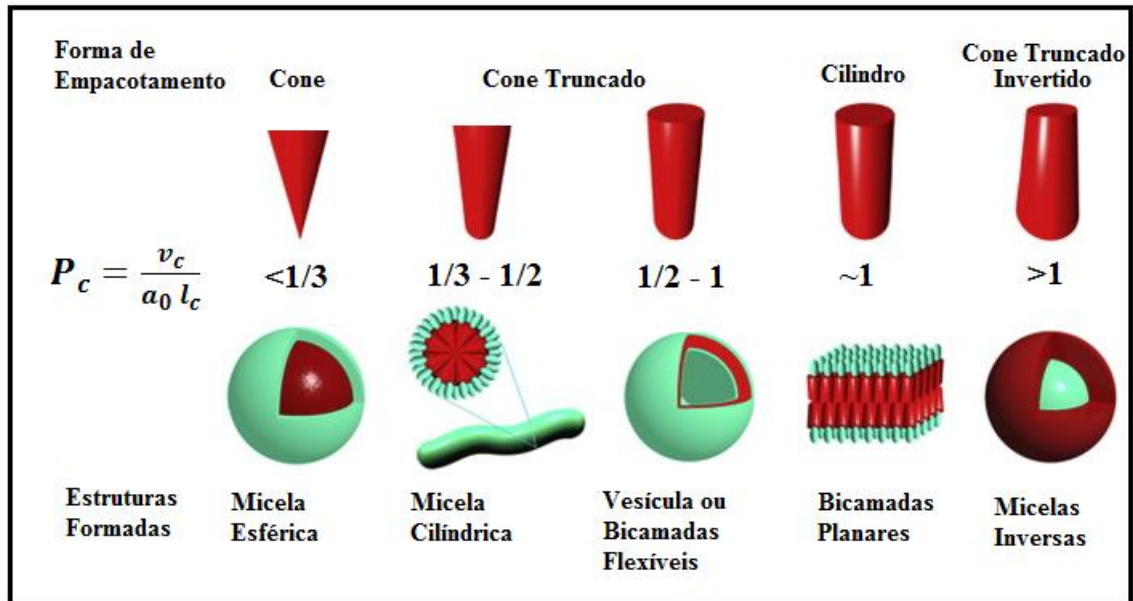


Figura 34. Ilustração esquemática da relação entre o parâmetro crítico de empacotamento e as estruturas dos agregados. Adaptado da referência [68]

Anouti e col [38] utilizaram o parâmetro de empacotamento crítico para prever a possível forma apresentada pelos agregados formados por LI derivados do amônio. A partir das características estruturais dos LI estudados por eles foi verificado que os valores de P_c permaneceram na faixa de 0,5 - 1, que prevê a formação de agregados com forma vesicular. Esta forma foi posteriormente confirmada por espalhamento de raios-X a baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão.

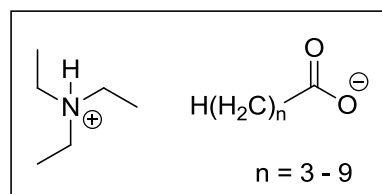


Figura 35. Estrutura química dos LI.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

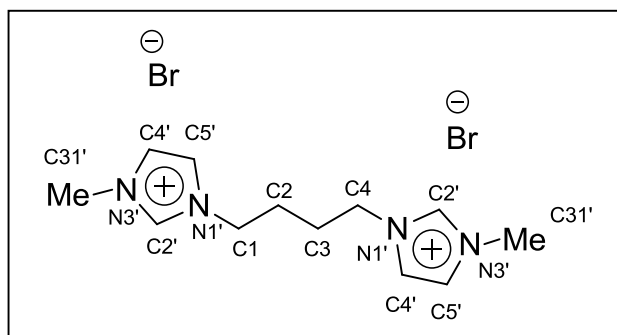
A apresentação e a discussão dos resultados desta dissertação estão organizadas na seguinte ordem:

(i) Numeração e nomenclatura dos LI. (ii) Síntese e caracterização físico-química dos LI (iii) Avaliação dos efeitos causados por alterações nos LI no comportamento de agregação em soluções aquosas.

Desta forma, essa parte da dissertação tem a finalidade de apresentar os resultados referentes às alterações nas propriedades físico-químicas das soluções aquosas causadas pelo fenômeno da agregação e também a respeito das características morfológicas dos agregados obtidas através das técnicas espectroscópicas.

1. Numeração e Nomenclatura dos LI

Os líquidos iônicos estudados nesta dissertação são constituídos por duas partes catiônicas derivadas do imidazolíneo conectadas por um grupo espaçador constituído por uma cadeia alquílica com o número de carbonos igual a 4, 6, 8 e 10. Já o ânion é o brometo. Para atribuição da nomenclatura, considerou-se como cadeia principal, a cadeia alquílica entre os dois anéis imidazolíneos. Assim, a nomenclatura dos LIs seguiu os critérios estabelecidos pela IUPAC para hidrocarbonetos. A numeração dos átomos está exemplificada para o LI **1** na [Figura 36](#). A estrutura, numeração e nomenclatura dos LIs **1-4** está mostrada na [Tabela 8](#).



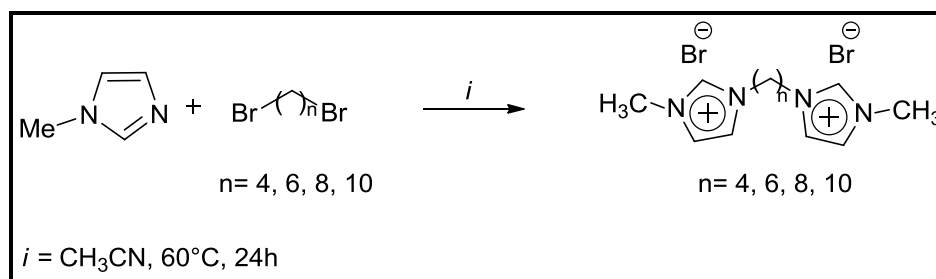
[Figura 36](#). Numeração dos átomos dos LIs exemplificado pelo composto **1**.

Tabela 8. Numeração, Estrutura e Nomenclatura, conforme IUPAC, dos compostos 1-4.

| LI | Estrutura | Nomenclatura |
|----|-----------|--|
| 1 | | Dibrometo de 1,1'-(butano-1,4-diil)-bis(3-metil-1H-imidazol-3-íneo) |
| 2 | | Dibrometo de 1,1'-(hexano-1,6-diil)-bis(3-metil-1H-imidazol-3-íneo) |
| 3 | | Dibrometo de 1,1'-(octano-1,8-diil)-bis(3-metil-1H-imidazol-3-íneo) |
| 4 | | Dibrometo de 1,1'-(decano-1,10-diil)-bis(3-metil-1H-imidazol-3-íneo) |

2. Síntese e Caracterização dos LI

Neste trabalho, os ILs foram sintetizados de acordo com a metodologia mais extensamente descrita na literatura [14]. Para a obtenção do dibrometo de 1,4-bis(3-metilimidazolíneo)-butano, foi realizada a reação de *N*-alquilação do 1-metilimidazol com 1,4-dibromobutano, em uma proporção 2:1 sob condições de refluxo em acetonitrila por 24h (Esquema 3). Após este tempo, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto foi seco sob vácuo (4 mbar/48h). Assim, o dibrometo de 1,4-bis(3-metilimidazolíneo)-butano foi obtido de forma pura, não sendo necessárias purificações posteriores. O mesmo procedimento foi realizado para a síntese dos LI 2-4 (Esquema 3).



Esquema 3. Esquema de síntese dos LI dicatiônicos.

Os **LI 1-4** foram caracterizados por espectroscopia de massa com ionização por *electrospray*, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , e por análises térmicas usando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

2.1. Espectroscopia de massa com ionização por *electrospray*:

A ionização por *electrospray* é uma técnica suave que possibilita que moléculas de alta polaridade, alto peso molecular, alta complexidade e também moléculas fracamente ligadas sejam levadas da solução para a fase gasosa. Assim, é uma ferramenta essencial na caracterização da estrutura de LIs [69]. A **Tabela 9** contém os dados de como a fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e dados de espectrometria de massas dos **LI 1-4**. Os valores de massa molecular e massa monoisotópica foram calculados considerando-se um dication e dois ânions. Na espectrometria de massas a análise foi feita no modo positivo, portanto, foi monitorada a massa correspondente a um dication e um ânion.

Tabela 9. Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massas dos **LI 1-4**.

| LI | Fórmula Molecular | Massa Molecular (g/Mol) | Massa Monoisotópica (g/Mol) | Íon Molecular ^a (m/z) |
|----------|---|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 | $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4$ | 380,12 | 378,01 | 299 |
| 2 | $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_4$ | 408,18 | 406,04 | 327 |
| 3 | $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_4$ | 436,23 | 434,07 | 355 |
| 4 | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_4$ | 464,28 | 462,10 | 383 |

^aOs dados de espectrometria de massas foram obtidos em um Espectrômetro de Massas do Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS).

2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os dados de ^1H e ^{13}C também foram descritos. Os deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H e ^{13}C caracterizam inequivocadamente os dications dos **LI 1-4**, e estão em acordo com dados presentes na literatura [4,11,12]. Os dados obtidos de ^1H e ^{13}C para os LIs dicatiônicos estão apresentados na **Tabela 10 e 11**. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C podem ser visualizados no anexo.

Tabela 10. Dados^a de RMN de ¹H dos compostos 1-4.

| LI 1 | | LI 2 | |
|---------|-------------------|----------|-------------------|
| Núcleo | Δ | Núcleo | δ |
| H1 e H4 | 4,41-4,42(m, 4H) | H1 e H6 | 4,26 (t, 4H) |
| H2 e H3 | 2,08 (m, 4H) | H2 e H5 | 1,42 (m, 4H) |
| H2' | 8,93 (s, 2H) | H3 – H4 | 1,95-1,97 (m, 4H) |
| H4' | 7,60 (s, 2H) | H2' | 8,78 (s, 2H) |
| H5' | 7,64 (s, 2H) | H4' | 7,51 (s, 2H) |
| H31 | 4,05 (s, 6H,) | H5' | 7,54 (s, 2H) |
| | | H31 | 3,97 (s, 6H) |
| LI 3 | | LI 4 | |
| Núcleo | Δ | Núcleo | δ |
| H1 e H8 | 4,28 (t, 4H) | H1 e H10 | 4,40 (t, 4H) |
| H2 e H7 | 1,94-1,98 (m, 4H) | H2 e H97 | 2,08 (m, 4H) |
| H3 - H6 | 411,5 (m, 8H) | H3 - 8 | 1,52 (m, 12H) |
| H2' | 8,77 (s, 2H) | H2' | 8,89 (s, 2H) |
| H4' | 7,53 (s, 2H) | H4' | 7,65 (s, 2H) |
| H5' | 7,56 (s, 2H) | H5' | 7,69 (s, 2H) |
| H31 | 3,99 (s, 6H) | H31 | 4,11 (s, 6H) |

^aOs espectros de RMN de ¹H foram registrados em um Espectrômetro BRUKER DPX-200 (200,13 MHz) ou no BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). O deslocamento químico é dado em ppm. Espectros registrados em D₂O como solvente.

Tabela 11. Dados^a de RMN de ¹³C dos compostos 1-4

| LI 1 | | LI 2 | |
|---------|-------|----------|-------|
| Núcleo | δ | Núcleo | δ |
| C1 e C4 | 47,9 | C1 e C6 | 48,5 |
| C2 e C3 | 25,9 | C2 e C5 | 29,0 |
| C2' | 136,5 | C3 e C4 | 24,7 |
| C4' | 123,5 | C2' | 136,4 |
| C5' | 122,2 | C4' | 123,4 |
| C31' | 35,8 | C5' | 122,1 |
| | | C31' | 35,7 |
| LI 3 | | LI 4 | |
| Núcleo | δ | Núcleo | δ |
| C1 e C8 | 48,6 | C1 e C10 | 48,7 |
| C2 e C7 | 29,2 | C2 e C9 | 29,2 |
| C3 e C6 | 25,2 | C3 e C8 | 25,3 |
| C4 e C5 | 28,0 | C4 e C7 | 28,1 |
| C2' | 136,4 | C5 e C6 | 28,5 |
| C4' | 122,1 | C2' | 136,3 |
| C5' | 123,4 | C4' | 122,1 |
| C31' | 35,7 | C5' | 123,4 |
| | | C31' | 35,6 |

^aOs espectros de RMN de ¹³C foram registrados em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz para ¹³C). O deslocamento químico é dado em ppm. Espectros registrados em DMSO como solvente.

2.3. Análises Térmicas

2.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

Geralmente espera-se que os LI sejam líquidos a temperaturas próximas de 20-30°C, no entanto, muitas vezes, os LI apresentam-se sólidos a esta temperatura. Os LI **1-4** apresentam-se na forma sólida em temperaturas de 20-30°, portanto foram submetidos à análise de DSC para determinação do seu comportamento térmico e temperaturas de transição de fase. A massa de LI pesada foi de 1-5 mg. Cada LI foi submetido a três ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura entre -80,0-200°C para o LI **1**, -80,0-110°C para o LI **3** e -80,0-180°C para o LI **2** e **4**. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e foi utilizado N₂ como gás de purga (50mL/min).

Os eventos térmicos que podem ser observados são (i) picos endotérmicos que correspondem ao processo de fusão, onde toda a energia que está sendo fornecida à amostra está sendo utilizada para romper interações intermoleculares, caracterizando a transição sólido-líquido (ii) picos exotérmicos que correspondem ao processo de cristalização, onde ocorre a liberação de energia devido à formação de interações intermoleculares, caracterizando a transição líquido-sólido, (iii) transição vítrea observada pela mudança da capacidade calorífica da amostra e caracterizam uma transição sólido-sólido ou líquido-líquido. Eventos exotérmicos e endotérmicos são transições específicas de compostos cristalinos enquanto que transições vítreas são características de substâncias amorfas. Além da temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea, através da análise de DSC é possível obter valores de entalpia de fusão. Os dados de DSC dos compostos **1-4** estão apresentados na [Tabela 12](#).

Os líquidos iônicos puros que foram analisados através do DSC apresentaram três comportamentos distintos.

Comportamento I: LI que apresentam ponto de fusão, cristalização, e também transições vítreas. Estes eventos térmicos caracterizam que a amostra tem uma porcentagem de material amorfo e também uma porcentagem de material cristalino. Os LI **1** e **2** apresentam este comportamento ([Figura 37](#) e [38](#)).

Comportamento II: LI caracterizados pela presença de transições vítreas, tanto no aquecimento como no resfriamento. Estes LI não apresentam pontos de fusão e isto está relacionado a um material totalmente amorfo. O LI **3** apresentou esse comportamento ([Figura 39](#)).

Comportamento III: Compostos que apresentam um ponto de fusão durante aquecimento e nos próximos ciclos de aquecimento-resfriamento passa a apresentar apenas transições vítreas. A ausência de eventos térmicos de primeira ordem (fusão) nos ciclos subsequentes está diretamente ligada a amorfização completa da amostra. Este comportamento foi observado para o líquido iônico **4** (Figura 40).

Os termogramas representativos dos LI **1**, **2**, **3** e **4** são mostrados nas Figuras 37, 38, 39 e 40 respectivamente.

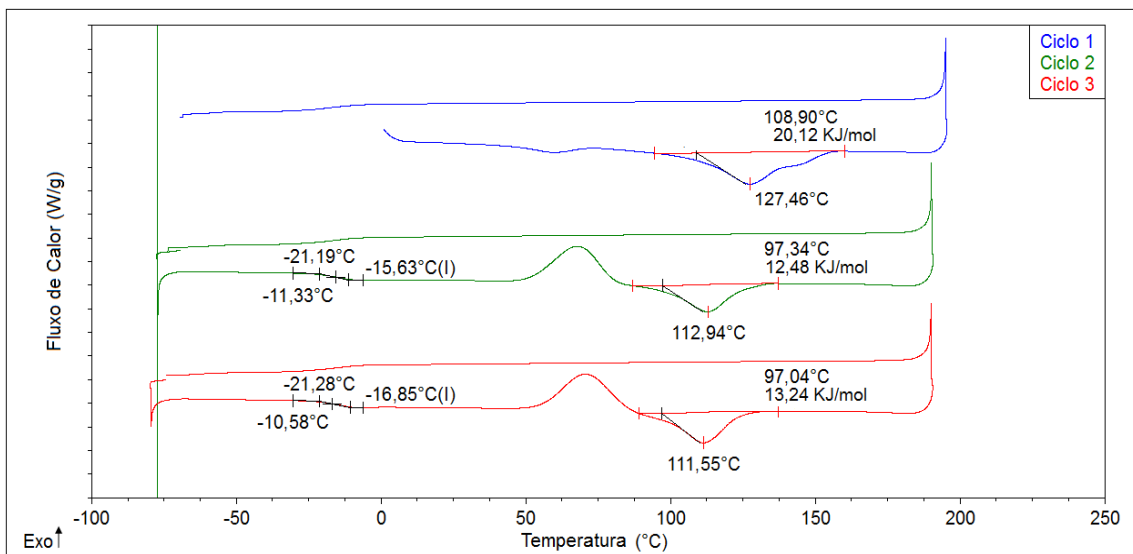


Figura 37. Termograma do composto **1** que apresenta o comportamento do tipo I.

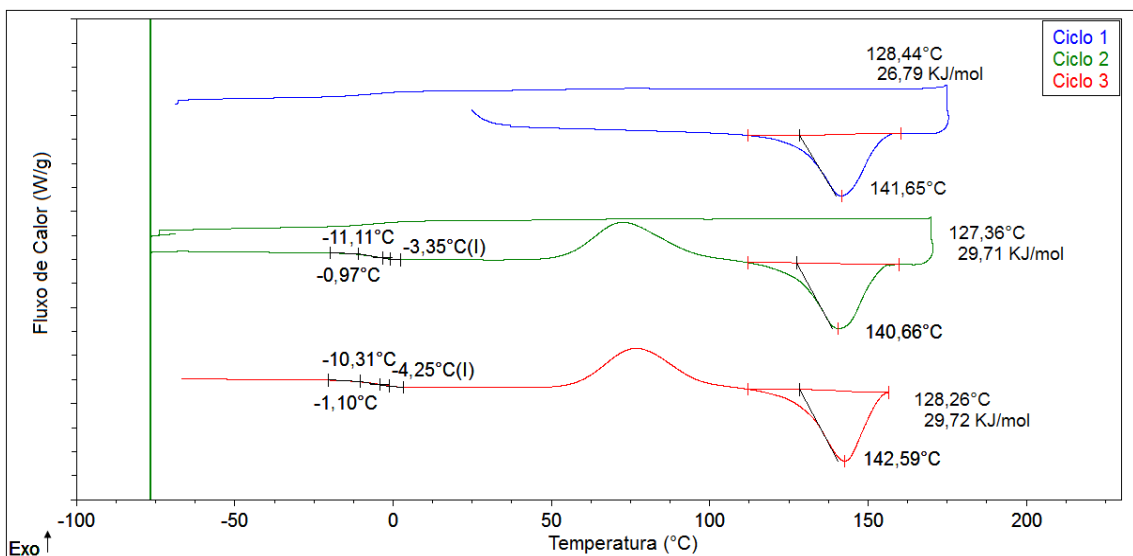


Figura 38. Termograma do composto **2** que apresenta o comportamento do tipo I.

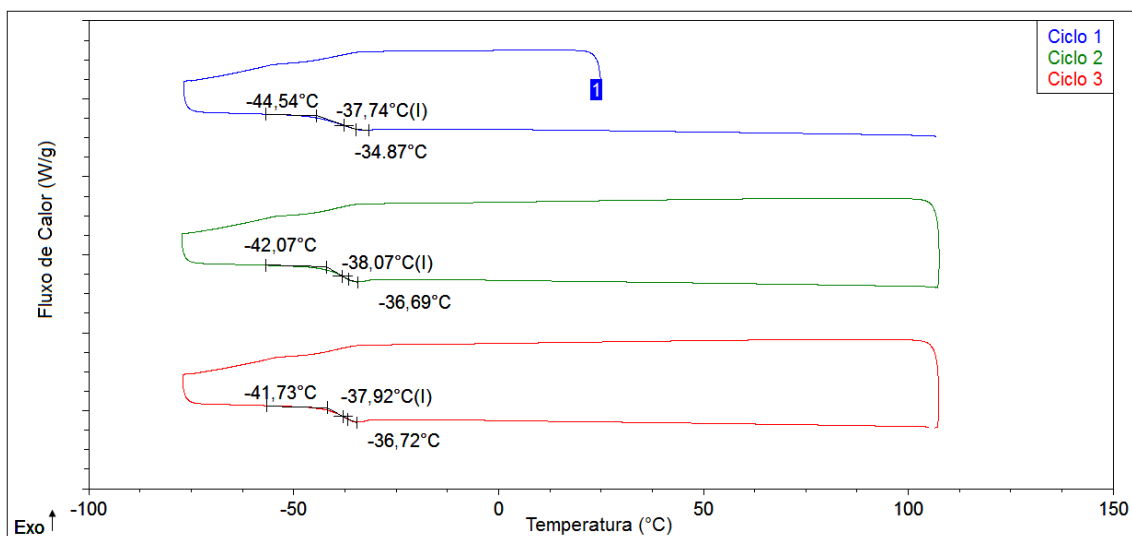


Figura 39. Termograma do composto **3** que apresenta o comportamento do tipo II.

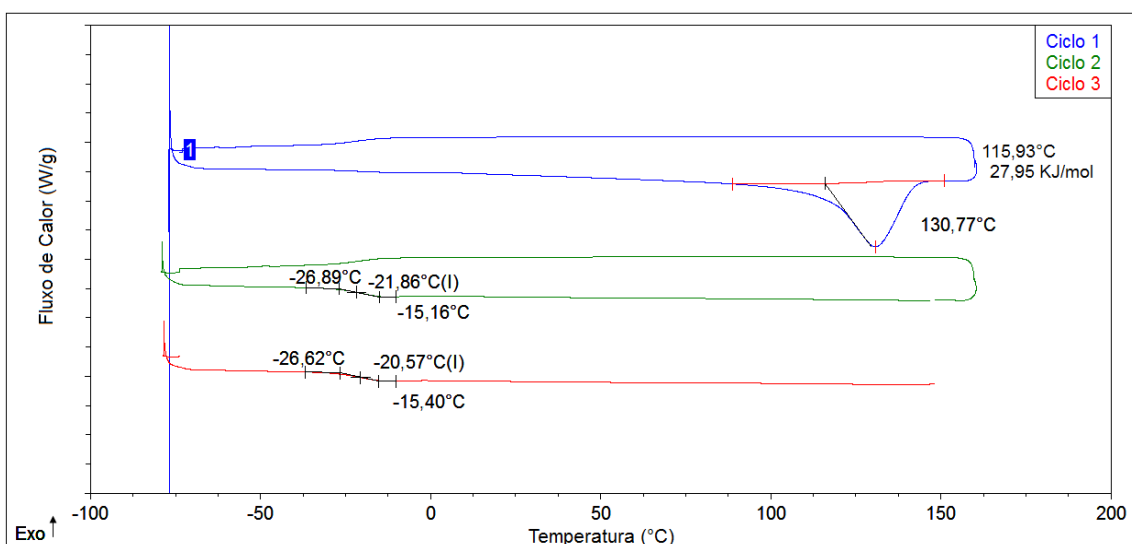


Figura 40. Termograma do composto **4** que apresenta o comportamento do tipo III.

2.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA):

Para determinação da estabilidade térmica dos LI **1-4** foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em uma faixa de temperatura de $0\text{-}700\text{ °C}$ e com atmosfera inerte de N_2 (50 ml.min^{-1}). A massa de LI pesada foi de aproximadamente 10 mg . Na Figura 41 está demonstrado o termograma referente ao composto **1**. Na Figura está representada a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) no eixo X, massa (%) no eixo Y e e a derivada da curva TG em função do tempo ($\% / ^{\circ}\text{C}$) no eixo Y_2 . A derivada permite perceber a temperatura relacionada à máxima perda de massa ao longo da análise termogravimétrica. A decomposição térmica ocorre em uma única etapa, com a perda de massa que inicia na temperatura de $234,24\text{ °C}$ e cessa na

temperatura de 363,56°C. A temperatura de decomposição foi determinada através da derivada de TGA sendo o ponto máximo do pico. A decomposição térmica dos LI **2**, **3** e **4** ocorreu da mesma maneira onde a temperatura inicial de perda de massa foi de 228,48°C, 214,42°C e 187,63°C para os LI **2**, **3** e **4** respectivamente e temperaturas finais de 386,49°C, 397,87°C e 442,06°C para os LI **2**, **3** e **4** respectivamente. Os dados de TGA estão demonstrados na [Tabela 12](#).

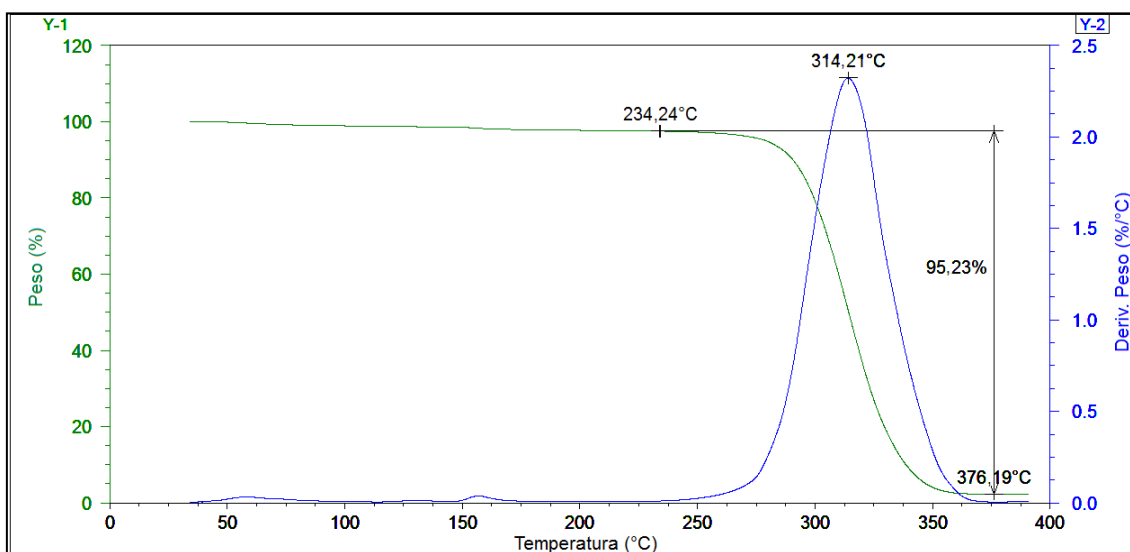


Figura 41. Termograma resultante da análise de TGA do LI **1**.

Tabela 12. Dados de análises térmicas dos LI **1-4**.

| LI | T_d^a (°C) | Pf^b (°C) | ΔH_f (KJ/mol) | T_g^c (°C) | | | Comportamento |
|----------|-----------------|----------------|--------------------------|--------------|----------|----------|---------------|
| | | | | 1° ciclo | 2° ciclo | 3° ciclo | |
| 1 | 314,39 | 127,46 | 20,12 | - | -15,63 | -16,85 | I |
| 2 | 316,86 | 141,65 | 26,79 | - | -3,35 | -4,25 | I |
| 3 | 316,19 | - | - | -37,74 | -38,07 | -37,92 | II |
| 4 | 313,51 | 130,77 | 27,85 | - | -21,86 | -20,57 | III |

^aTemperatura de decomposição. ^bValor observado no primeiro ciclo de aquecimento em que os LI foram submetidos

Pode ser observado através dos dados obtidos que os LI dicatiônicos apresentam estabilidades térmicas semelhantes sendo que a ordem de estabilidade foi **4<1<3<2**. Devido a ausência de dados de estabilidade térmica dos análogos monocatiônicos com o íon Br^- não é possível estabelecer uma relação entre a inserção de uma nova “cabeça” catiônica no LI.

2.4. Solubilidade dos LI

A solubilidade dos LI foi determinada pelo método isotérmico desenvolvido por Bouchard e col [70]. Nesta metodologia foram preparadas soluções para cada LI em duas concentrações: (i) abaixo da cac e (ii) na cac. Os dados obtidos foram obtidos em g/L e estão demonstrados na [Tabela 13](#).

Tabela 13. Dados de solubilidade dos LI em água.

| LI | Concentração (mM) | Solubilidade (g/L) |
|----------|-------------------|--------------------|
| 1 | 100 ^a | 42 |
| | 480 ^b | 150 |
| 2 | 100 ^a | 50 |
| | 230 ^b | 117 |
| 3 | 100 ^a | 45 |
| | 280 ^b | 107 |
| 4 | 100 ^a | 44 |
| | 165 ^b | 79 |

^a Concentração abaixo da cac. ^b cac.

Como podemos observar, os resultados obtidos na concentração de 100 mM seguem a ordem **1<4<3<2**, no entanto, nesta concentração os valores de solubilidade são próximos, mostrando que não há uma diferença significativa de solubilidade entre os diferentes LI. Por outro lado, considerando que a cac seria a concentração na qual estes compostos apresentam o máximo de solubilidade, pode ser verificado que com o aumento do tamanho da cadeia alquílica do LI há uma redução da solubilidade seguindo a ordem **4<3<2<1**, mostrando que quanto maior o caráter hidrofóbico do LI menor a sua solubilidade em água.

3. Caracterização dos agregados dos LI 1-4 em água

Nesta parte da dissertação serão discutidas as diferentes ferramentas para detecção da formação de agregados em solução aquosa e determinação das mudanças nas propriedades físico-químicas na solução ocasionada por este fenômeno. Na [Figura 42](#) estão representadas esquematicamente as técnicas que serão utilizadas nesse estudo e as informações que podem ser obtidas a partir de cada uma delas.

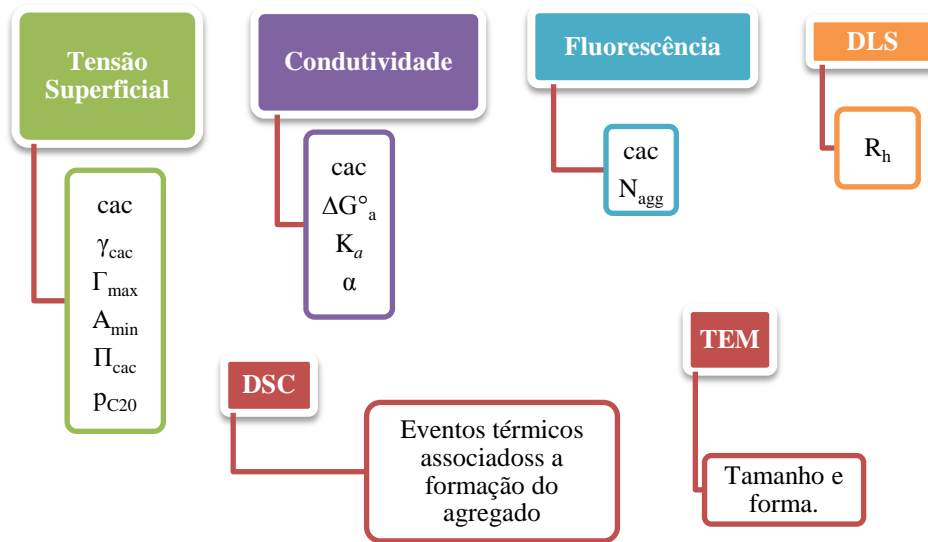
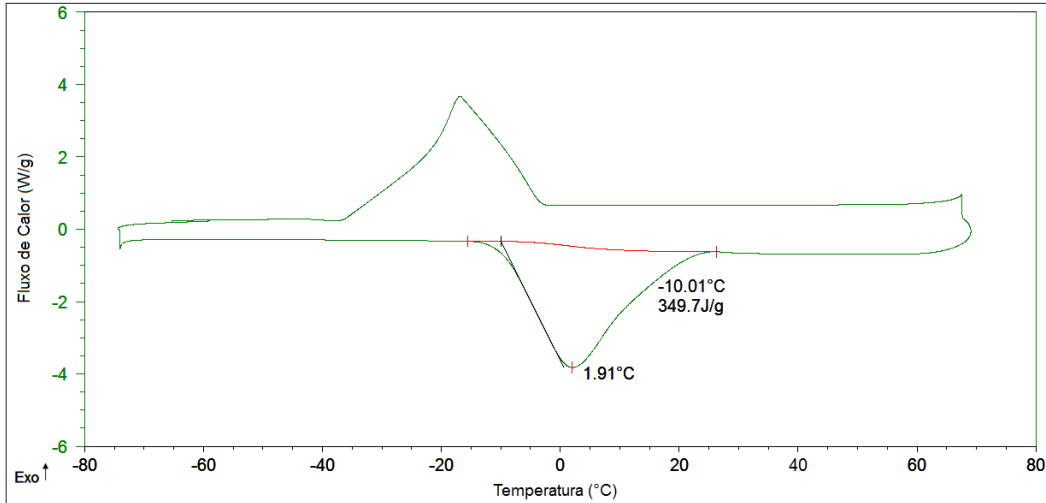


Figura 42. Resumo esquemático das técnicas e parâmetros avaliados.

3.1. Caracterização dos agregados dos LI em água usando DSC

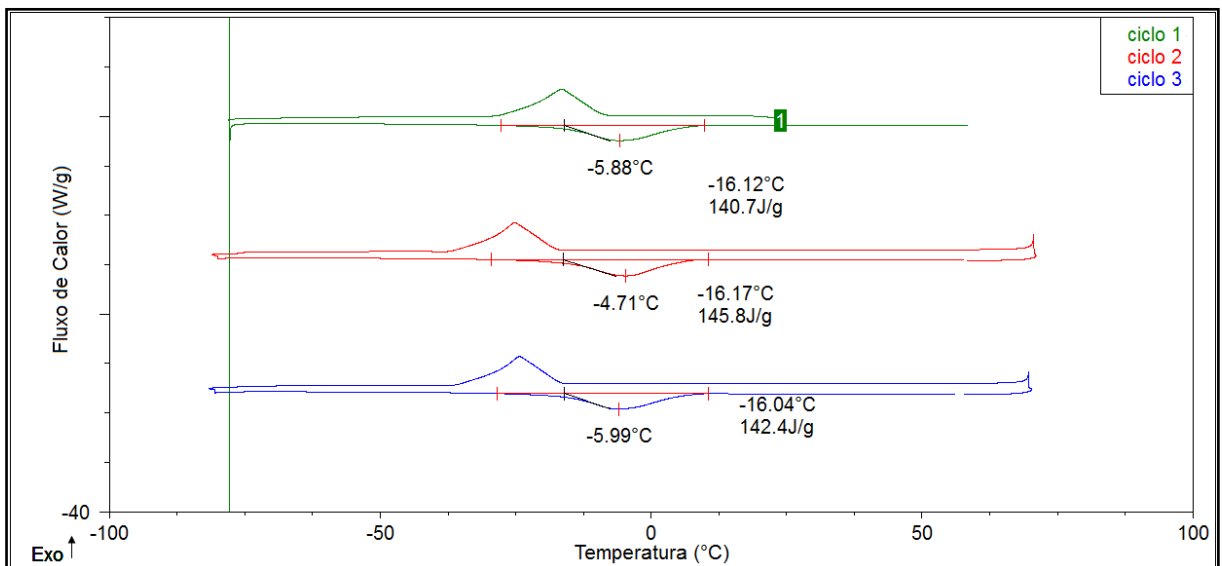
A investigação da formação de agregados de LI usando a técnica de DSC foi feita em soluções aquosas contendo concentrações crescentes dos LI **1-4** (0 a 1000 mM). Para isto cada solução de LI foi submetida a três ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura entre -80,0 e 70°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e foi utilizado N₂ como gás de purga (50mL/min).

Devido ao caráter qualitativo desta técnica, a água pura (miliq) foi submetida a uma análise de DSC nas mesmas condições das soluções para observação dos eventos térmicos característicos da água, como ponto de fusão que foi observado ocorrer na temperatura de 1,91°C (Figura 43). O valor determinado para a entalpia de fusão foi de 6,29 KJ/mol, estando próximo ao valor encontrado para água pura que é de 6,01KJ/mol.

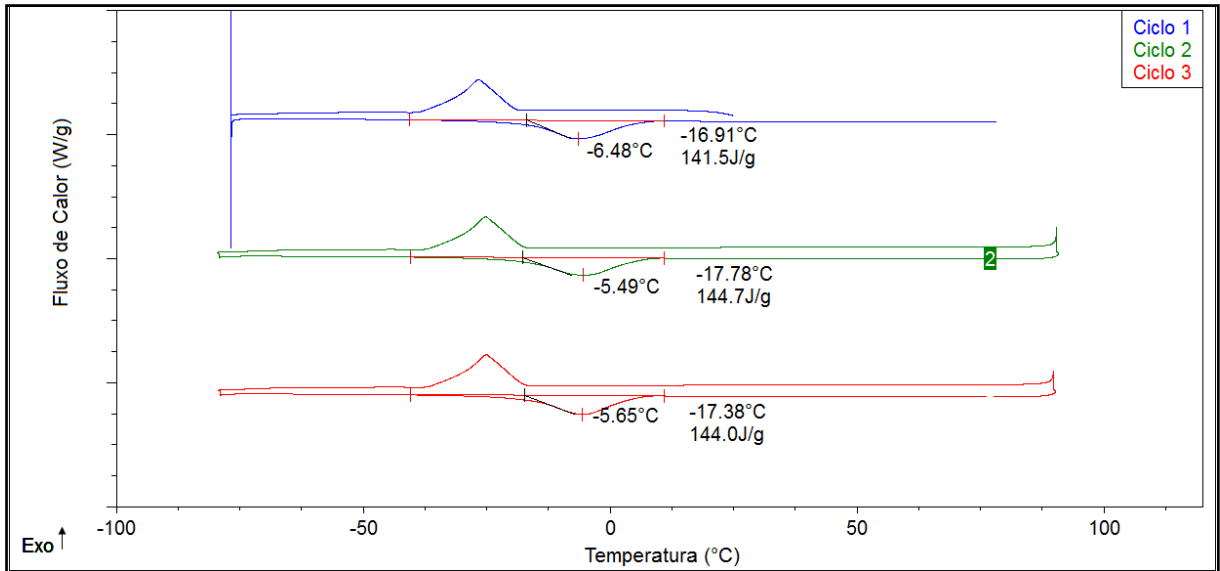


Figuras 43. Termograma obtido por DSC da água.

Para os LI **1** e **2** que possuem na sua estruturas grupos espaçadores com 4 e 6 carbonos respectivamente, foi possível observar apenas eventos térmicos de primeira ordem, como a fusão e cristalização, em todas as concentrações avaliadas. Verificou-se que estes eventos estão associados com a fusão e cristalização da água, não sendo detectado nenhum evento térmico característico dos LI puros. Nas Figuras 44 e 45 estão ilustrados os termogramas das soluções de 1000 mM dos LI **1** e **2**.

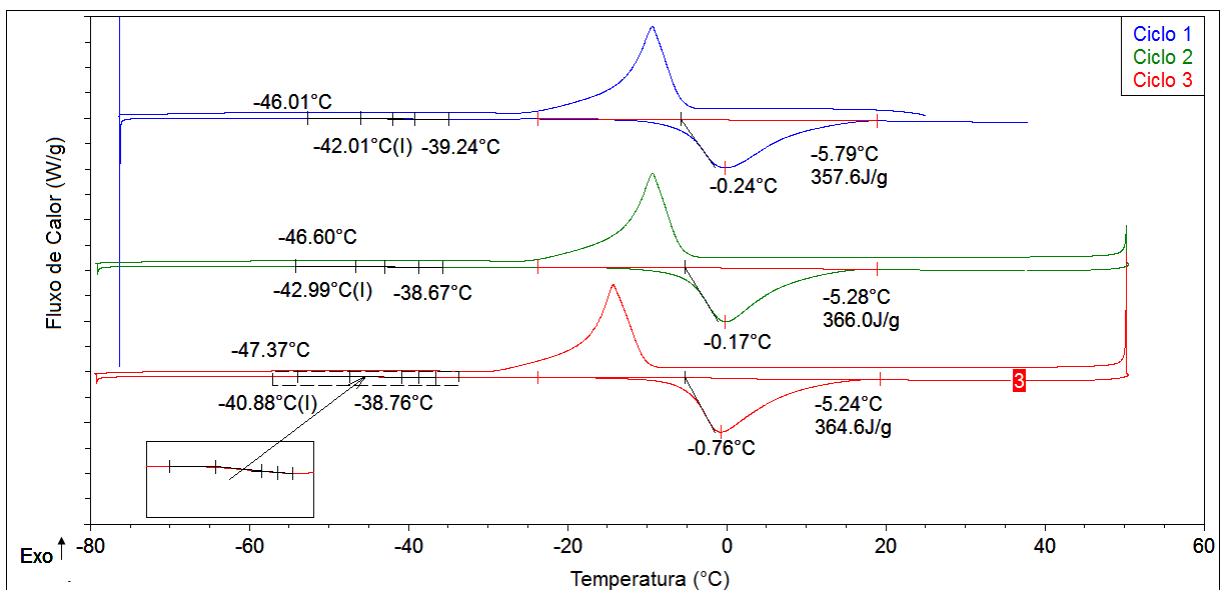


Figuras 44. Termograma de DSC da solução aquosa do LI **1** na concentração de 1000 mM.

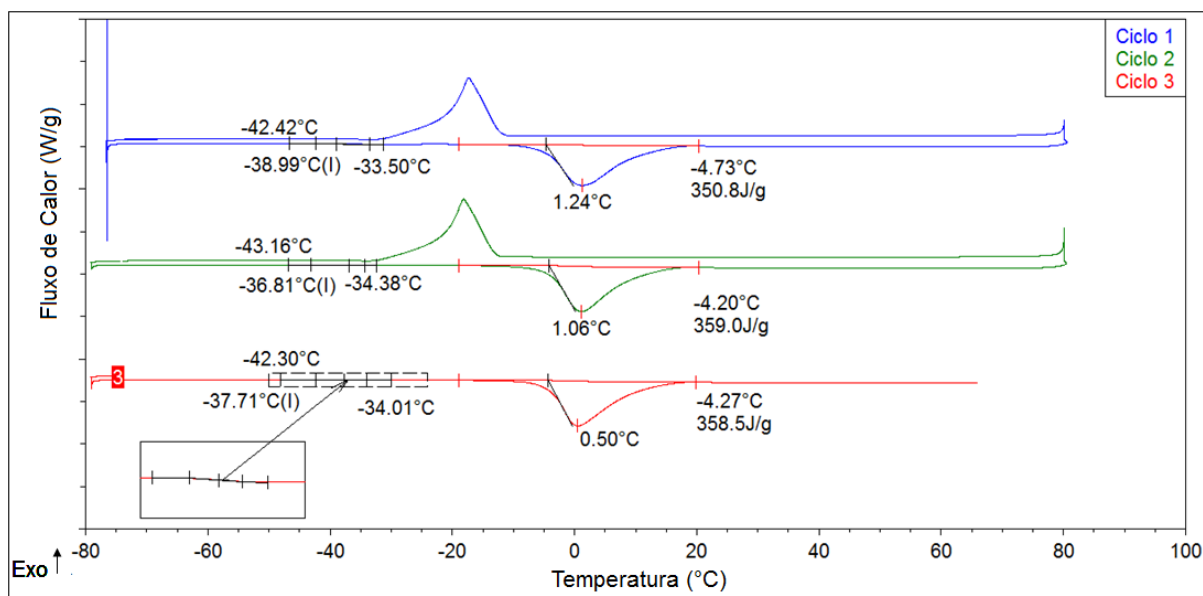


Figuras 45. Termograma obtido por DSC da solução aquosa do LI 2 na concentração de 1000 mM.

Para os LIs 3 e 4 que possuem na sua estrutura cadeia carbônica de 8 e 10 carbonos respectivamente, foi possível observar os eventos térmicos de primeira ordem característicos da água, e também transições vítreas (T_g) características dos LI puros. A detecção da T_g do LI 3 ocorreu a partir da concentração de 200 mM e do LI 4 a partir de 100 mM como podemos observar nas Figuras 46 e 47.



Figuras 46. Termograma obtido por DSC da solução aquosa do LI 3 na concentração de 200 mM.



Figuras 47. Termograma obtido por DSC da solução aquosa do LI 4 na concentração de 100 mM.

A observação da fusão da água indica que o LI está totalmente disperso na água, conseqüentemente, do ponto de vista de transições de fase, não está ocorrendo formação de agregados, ou a formação do agregado não causa mudanças de fase detectáveis pelo DSC para os LI 1 e 2 nesta faixa de concentração. No entanto, o deslocamento do ponto de fusão da água de 1,91°C para temperaturas inferiores indica que está ocorrendo interação da água com moléculas de LI. Por outro lado, a observação da transição de fase, como uma T_g para os LI 3 e 4 a partir da concentração de 200 mM para o LI 3 e de 100 mM para LI 4 indica que o LI não está mais totalmente disperso em água, ou seja, os LI começaram a formar agregados que apresentam um comportamento térmico distinto que foi detectado pelo DSC como uma transição vítrea (T_g). Para mostrar as transições de fase detectadas pelo DSC de cada um dos LI, foram construídos gráficos que relacionam a variação do ponto de fusão da água bem como da variação da entalpia de fusão da solução aquosa com o aumento da concentração do LI. Os gráficos para os líquidos iônicos 1-4 podem ser visualizados na Figura 48. Quanto à variação do ponto de fusão e entalpia de fusão da água com o aumento da concentração do LI, observa-se que até uma determinada concentração de LI, a temperatura de fusão permaneceu quase inalterada e após esta concentração, houve uma diminuição da temperatura e da entalpia de fusão da água para todos os LI (Figura 48 (a)). A diminuição da temperatura de fusão da água com o aumento da concentração do LI na solução provavelmente está relacionada com a diminuição da ocorrência de interações

intermoleculares entre as moléculas de água após a formação dos agregados de LI. A redução no valor de entalpia de fusão da água (Figura 48 (b)) está provavelmente ocorre pela diminuição da força das interações intermoleculares das moléculas de água entre si. Em outras palavras, o aumento da concentração de LI causa aumento do conteúdo amorfo na solução levando a diminuição do ponto de fusão da água [71,72].

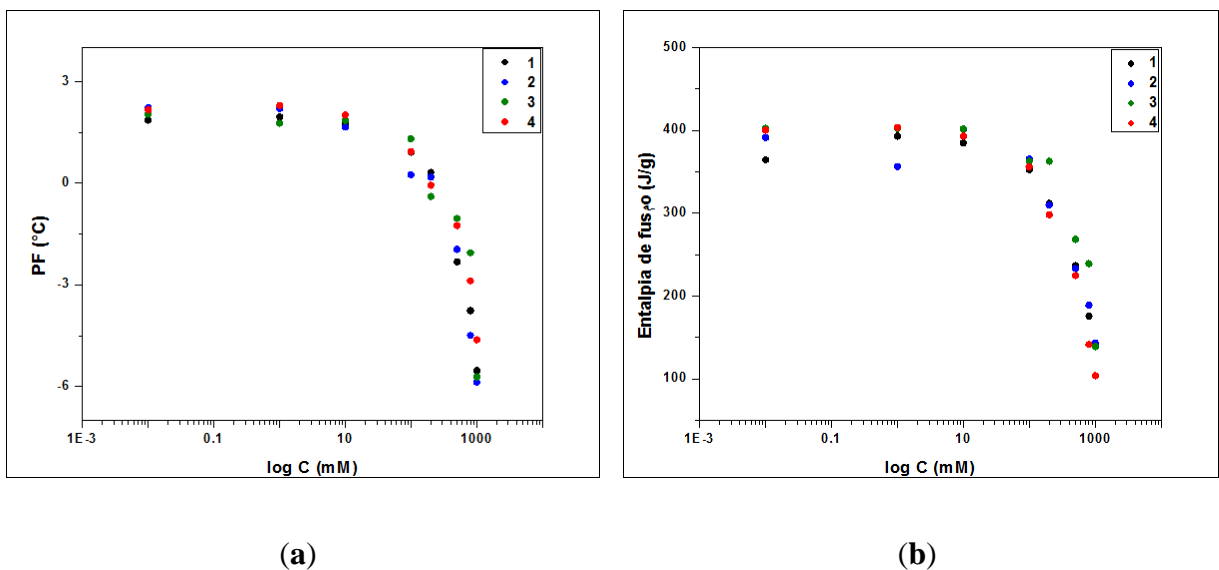


Figura 48. Gráficos relacionando o ponto de fusão da água (a), entalpia de fusão da água (b) com o log da C (mM) de LI para os líquidos iônicos 1-4.

Na Tabela 14, estão sumarizados os dados de temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura de transição vítrea (T_g) (do inglês – *Glass Transition*) das soluções aquosas dos LIs.

Tabela 14. Propriedades Termodinâmicas das soluções aquosas dos compostos 1-4.

| LI 1 | | | LI 3 | | | |
|-----------|----------------------------------|------------------------------------|-----------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Conc.(mM) | T _f ^a (°C) | ΔH _f ^b (J/g) | Conc.(mM) | T _f ^a (°C) | ΔH _f ^b (J/g) | Tg ^c (°C) |
| 1000 | -5,5 | 143 | 1000 | -5,72 | 139 | -43,5 |
| 800 | -3,8 | 176 | 800 | -2,1 | 239 | -43,4 |
| 500 | -2,3 | 237 | 500 | -1,0 | 267 | -43,5 |
| 200 | 0,3 | 312 | 200 | -0,4 | 363 | -42,0 |
| 100 | 0,9 | 353 | 100 | 1,3 | 363 | - |
| 10 | 1,7 | 385 | 10 | 1,9 | 402 | - |
| 1 | 2,0 | 393 | 1 | 1,7 | 403 | - |
| 0,01 | 1,9 | 365 | 0,01 | 2,0 | 403 | - |

| LI 2 | | | LI 4 | | | |
|-----------|----------------------------------|------------------------------------|-----------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Conc.(mM) | T _f ^a (°C) | ΔH _f ^b (J/g) | Conc.(mM) | T _f ^a (°C) | ΔH _f ^b (J/g) | Tg ^c (°C) |
| 1000 | -5,9 | 143 | 1000 | -4,6 | 104 | -35,7 |
| 800 | -4,5 | 189 | 800 | -2,9 | 142 | -35,9 |
| 500 | -2,0 | 233 | 500 | -1,3 | 225 | -36,2 |
| 200 | 0,2 | 310 | 200 | -0,1 | 298 | -38,4 |
| 100 | 0,3 | 366 | 100 | 0,9 | 356 | -37,8 |
| 10 | 1,7 | 402 | 10 | 2,0 | 393 | - |
| 1 | 2,2 | 356 | 1 | 2,3 | 403 | - |
| 0,01 | 2,2 | 391 | 0,01 | 2,2 | 401 | - |

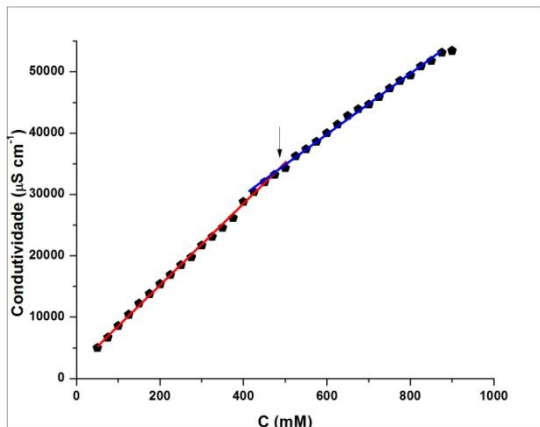
^aMédia da temperatura de fusão em três ciclos de aquecimento. ^bMédia da entalpia de fusão em três ciclos de aquecimento ^cMédia da temperatura de transição vítrea em três ciclos de aquecimento.

3.2. Caracterização dos agregados dos LI em água através da condutividade

Para avaliar a formação de agregados pelos líquidos iônicos dicatiônicos, foram preparadas soluções aquosas com concentrações variando de 0 a 1000 mM para cada LI. Através dos valores obtidos nas medidas de condutividade foram construídos gráficos relacionando a condutividade pela variação da concentração de LI como pode ser observado na [Figura 48](#).

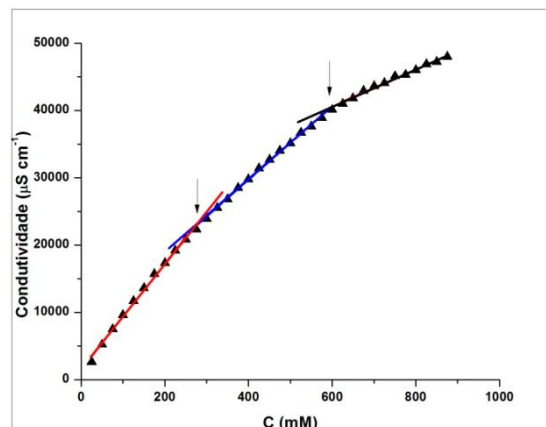
Para cada LI, foram observadas 2 ou 3 regiões da curva com comportamento linear, sendo possível traçar retas com inclinações diferentes. Cada uma destas regiões de inclinação linear corresponde a formação de um tipo de agregado e a concentração na qual ocorre a mudança da primeira para segunda inclinação é assinalado como concentração de agregação crítica (cac). Três dos quatro LI estudados formaram mais de um tipo de agregados, para os quais se detecta cac₁ e cac₂. O valor de cac é obtido igualando as equações das retas antes e após a cac₁ e antes e após a cac₂, respectivamente. A condutividade abaixo da cac₁ está relacionada com a contribuição dos íons livres (inteiramente dissociados em solução). Acima da cac₁, o aumento da condutividade é menos pronunciado e isto ocorre porque os agregados são

parcialmente associados com os contraíons. Quando associados aos agregados, os íons possuem uma mobilidade menor em relação aos íons livres. A terceira região linear está relacionada a uma nova forma de organização, acompanhada de um maior declínio da mobilidade dos íons em água. Os resultados mostram que tanto os valores de cac_1 como os de cac_2 (quando detectado) diminuem com o aumento da cadeia alquílica, o que segue a tendência apresentada pelos surfactantes convencionais [44]. No entanto esta redução é menos acentuada quando analisamos cac_1 e cac_2 dos LI 2 e 3. (Figura 49 (b) e (c)) 3 e 4 (Figura 49 (c) e (d)).



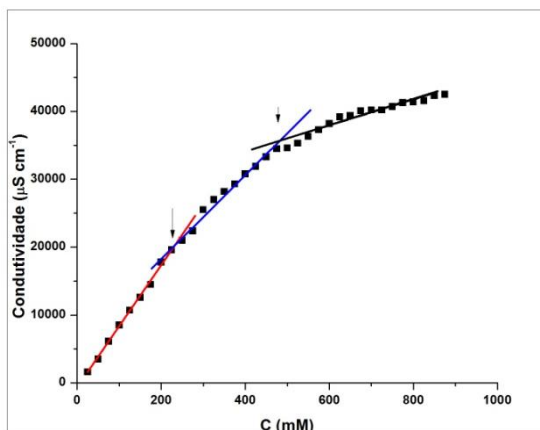
1° Reta: $y = 66,2x + 1929,9$ ($r = 0,999$)
 2° Reta: $y = 49,2x + 10253,7$ ($r = 0,999$)

(a)



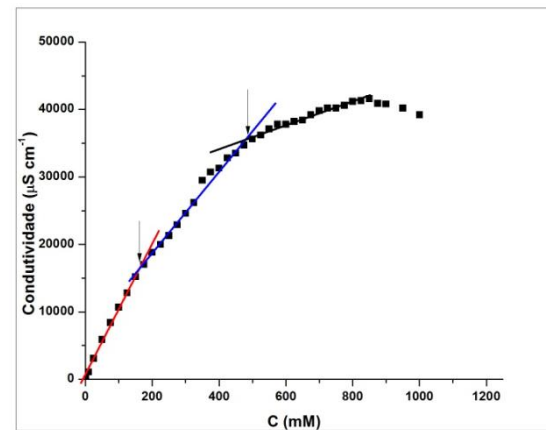
1° Reta: $y = 80,2x + 1286,7$ ($r = 0,999$)
 2° Reta: $y = 54,6x + 7750,4$ ($r = 0,999$)
 3° Reta: $y = 27,1x + 24372,7$ ($r = 0,995$)

(b)



1° Reta: $y = 90,5x - 771,4$ ($r = 0,998$)
 2° Reta: $y = 61,2x + 6104,9$ ($r = 0,993$)
 3° Reta: $y = 19,2x + 26365,9$ ($r = 0,959$)

(c)



1° Reta: $y = 97,6x + 542,3$ ($r = 0,997$)
 2° Reta: $y = 60,0x + 6820,2$ ($r = 0,992$)
 3° Reta: $y = 17,6x + 27111$ ($r = 0,985$)

(d)

Figura 49. Variação da condutividade em função da concentração dos LI 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4(d) em soluções aquosas.

A partir dos dados de condutividade foi possível obter os valores de cac , grau de ionização dos agregados (α), energia livre de agregação (ΔG_a°) e a constante de equilíbrio do processo (K_a) para os LI 1-4 e estão mostrados na [Tabela 15](#).

Tabela 15. Dados termodinâmicos dos agregados obtidos através das medidas de condutividade para os LIs 1-4.

| LI | N° carbonos | cac_1 (mM) | cac_2 (mM) | α_1 | α_2 | $\Delta G_a^\circ_1$ (kJ/mol) | $\Delta G_a^\circ_2$ (kJ/mol) | K_{a1} | K_{a2} |
|----------|-------------|--------------|--------------|------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|----------|
| 1 | 4 | 480 | - | 0,744 | - | -8,66 | - | 33,64 | - |
| 2 | 6 | 280 | 595 | 0,681 | 0,50 | -10,56 | -10,02 | 72,98 | 58,69 |
| 3 | 8 | 230 | 484 | 0,676 | 0,31 | -10,99 | -13,44 | 86,78 | 234,82 |
| 4 | 10 | 165 | 483 | 0,614 | 0,29 | -12,60 | -13,69 | 167,12 | 259,74 |

Quanto ao grau de ionização dos agregados (α), foi observado que com o tamanho da cadeia alquílica os valores de α diminuíram. Zana e col. verificaram que mudanças nos valores de α com o aumento do número de carbonos na cadeia alquílica ocorrem devido à alteração na densidade de carga na superfície do agregado. Quanto mais longa a cadeia alquílica maior a organização o que implica em um maior número de contraíons ligados a superfície do agregado [42]. Ao analisar os valores de α_1 em relação a α_2 para os LI que apresentaram duas cac também foi observado uma redução no segundo valor. Isto também é justificado por uma alteração nas características estruturais dos agregados que tendem a estar mais organizados e consequentemente com os contraíons ligados mais fortemente [38].

Como referido anteriormente, para uma série homóloga de compostos anfifílicos, a cac segue a regra empírica de Stauff-Kleves, que é mostrado pela seguinte [Eq. 15](#) [27]:

$$\log(cac) = A - Bn_c \quad \text{Eq. 15}$$

Valores baixos de A e altos de B indicam que a formação do agregado é favorecida [45]. Para os compostos estudados neste trabalho, os valores obtidos foram $A = 2,94$ e $B = -0,0738$. Ao comparar este resultado com o obtido por Wang e col. [30] para os LI da mesma série, no entanto moncatiônicos e com o número de carbonos variando de 6 a 12 os valores obtidos foram $A = 1,845$ e $B = -0,325$. Como podemos observar a inserção de outro centro catiônico no líquido iônico resultou em um menor favorecimento para a formação de agregados para os LI dicatiônicos.

Aplicando a Eq. 16 para a série em estudo é possível obter o valor da inclinação a (ΔG_{aa}°), que corresponde a energia para levar os grupos CH_2 para o interior dos agregados e o valor de b (ΔG_{ah}°), que está relacionada com a contribuição da cabeça catiônica, [27].

$$\Delta G_a^\circ = \Delta G_{ah}^\circ + n_{\text{CH}_2} \Delta G_{aa}^\circ \quad \text{Eq. 16}$$

Os valores obtidos foram $a = -0,61$ e $b = -6,41$, mostrando mais uma vez, que a principal contribuição para o processo de agregação é das partes catiônicas do LI. A termodinâmica para transferência dos grupos metílenos a partir da solução aquosa para o agregado é independente da porção catiônica, no entanto os valores obtidos para os líquidos iônicos em estudos foram bastante baixos em comparação com os outros dados presentes na literatura, o que pode estar relacionado ao fato da cadeia estar ligada nas duas extremidades as porções catiônicas.

Quanto à energia livre, foi possível observar que a agregação dos LI 1-4 em solução aquosa é um processo exoergódico tendo valores de ΔG_a° negativos, caracterizando a agregação como um processo espontâneo (Tabela 15). Pode ser notado que quanto maior a cadeia alquílica do LI, mais negativos são os valores de energia livre, indicando que a agregação se torna mais favorável. Este resultado segue a tendência esperada de agregação dos LI moncatiônicos [61]. É interessante notar também que há uma relação entre os valores de cac e ΔG_a° e entre cac e a para os LIs. Como mostrado na Figura 50 (a), o logaritmo natural do valor de cac aumenta linearmente com o valor de ΔG_a° , bem como o valor de ΔG_a° aumenta linearmente com o valor de a (Figura 50 (b)). Finalmente, combinando as equações obtidas pelas relações entre cac e ΔG_a° e entre cac e a é possível estabelecer a relação entre \ln_{cac} e a (Figura 50 (c)). A partir destas relações pode observa-se que para valores mais negativos de ΔG_a° , uma maior fração de ânions é transferida para a superfície dos agregados. Portanto, os agregados passam a ter uma menor ionização e conseqüentemente uma menor repulsão eletrostática, facilitando a formação e crescimento dos agregados [73].

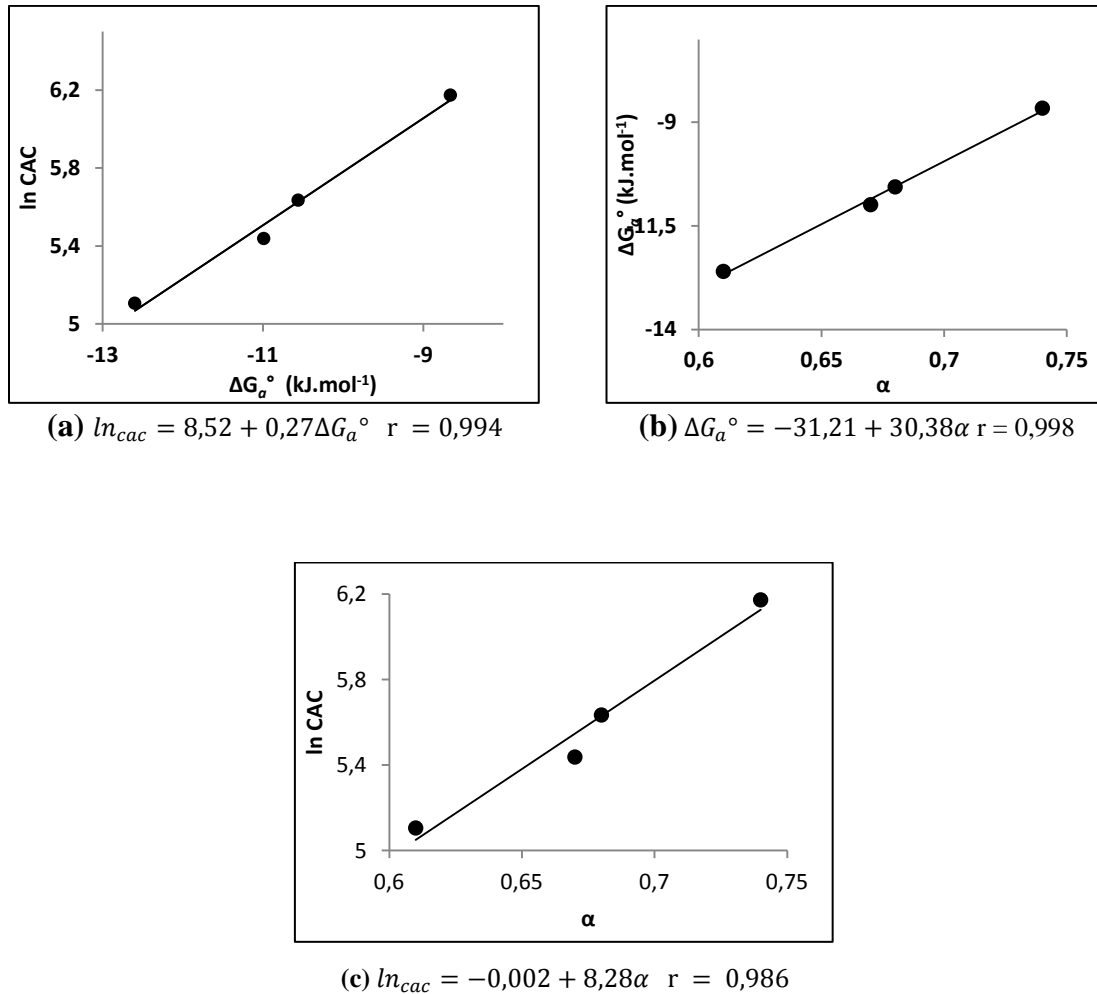


Figura 50. Relações entre \ln_{cac} e ΔG_a° (a), entre ΔG_a° e α (b) e entre \ln_{cac} e α (c).

3.3. Caracterização dos agregados dos LI em água através da tensão superficial

Para avaliar o comportamento de agregação e a atividade de superfície como surfactantes os LI 1-4 foram submetidos à medidas de tensão superficial. Para a análise foram preparadas soluções aquosas com concentrações variando de 0 a 1000 mM para cada LI. A variação da tensão superficial em função da concentração da cada um dos LI 1-4 está representada na Figura 51.

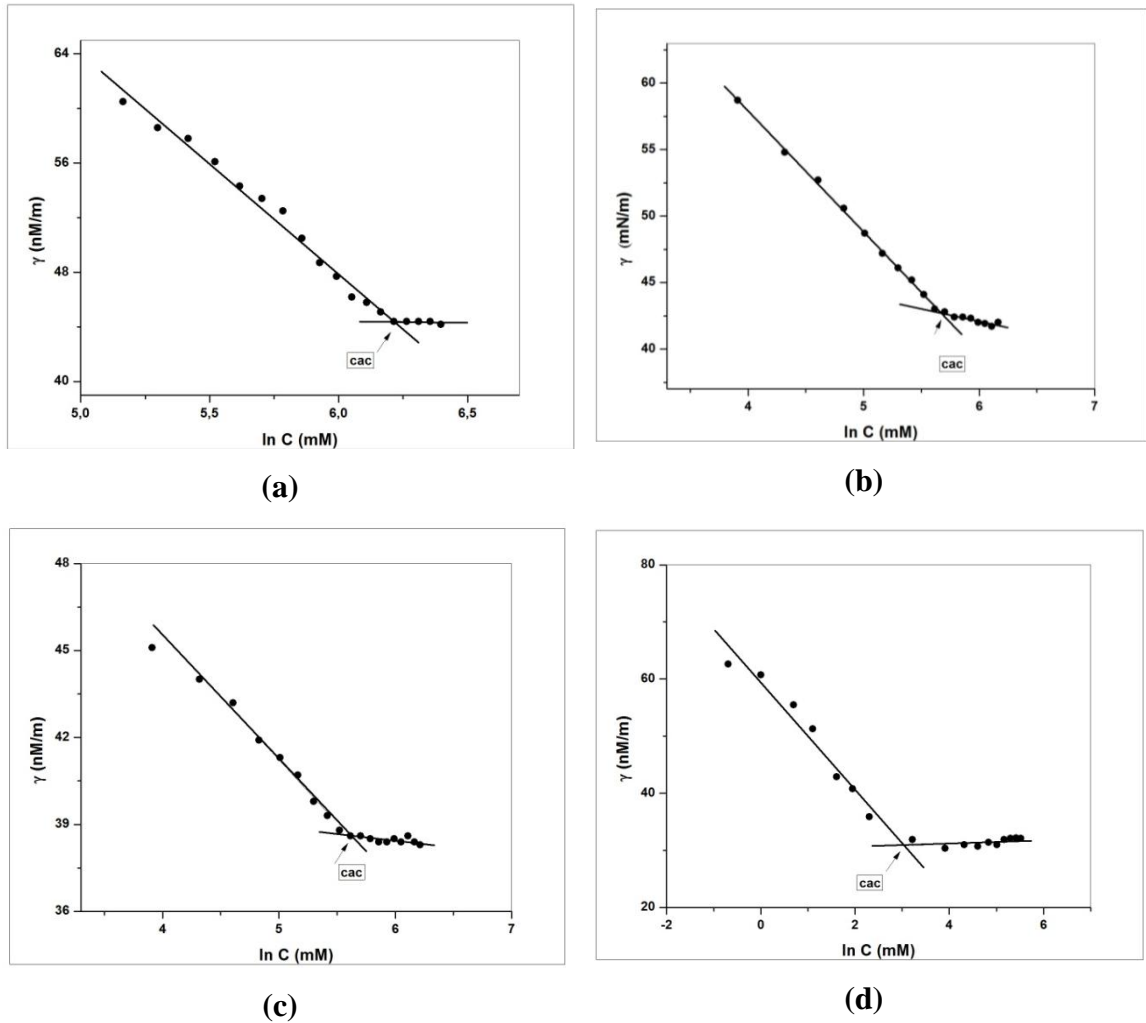


Figura 51. Variação da tensão superficial em função da concentração dos LI 1 (a), 2 (b), 3 (a) e 4 (a) em soluções aquosas.

Para todos os LI a tensão superficial diminui com o aumento da concentração dos LI até atingir a cac. A partir deste ponto a tensão superficial permanece constante indicando o fenômeno de agregação. Os valores de cac foram obtidos através da intersecção das retas de regressão dos pontos pré e pós-agregação. Pode ser observado que com o aumento do número de carbonos na cadeia alquílica dos LI, os valores de cac foram reduzindo de forma que, o LI 4 (n=10) tem a menor cac seguido do LI 3 (n=8), LI 2 (n=6) e LI 1 (n=4) que possui a maior cac. Os valores determinados para a tensão superficial na cac (γ_{cac}), concentração máxima de excesso do LI na superfície (Γ_{max}), área de superfície mínima ocupada por uma molécula de LI na interface água-ar (A_{min}), eficiência de adsorção (pC_{20}), pressão na superfície na cac (Π_{cac}) e energia livre de adsorção (ΔG°_{ads}) estão demonstrados na [Tabela 16](#).

Tabela 16. Propriedades de superfície dos LI.

| LI | cac (mM) | γ_{cac} (mN/m) | Γ_{max} ($\mu\text{mol m}^{-2}$) | A_{min} (\AA^2) | pC ₂₀ | Π_{cac} (mN/m) | ΔG°_{ads} (J/mol) |
|----------|-------------|--------------------------|--|---------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 1 | 492 | 44,5 | 3,2 | 51,1 | 0,5 | 27,5 | -14 |
| 2 | 278 | 42,8 | 1,8 | 90,4 | 1,0 | 29,2 | -27 |
| 3 | 245 | 38,7 | 0,9 | 188,8 | 2,0 | 33,3 | -48 |
| 4 | 23 | 30,9 | 2,0 | 84,9 | 2,5 | 41,2 | -33 |

Como pode ser verificado quanto maior a cadeia alquílica do grupo espaçador, menor é o valor de γ_{cac} , isto demonstra que a atividade tensoativa dos LI com cadeias alquílicas maiores é maior em relação aos LI com cadeias menores. A concentração máxima de excesso do LI na superfície (Γ_{max}) reflete a propriedade dos LI permanecerem na interface água/ar e seguiu a seguinte ordem **3<2<4<1**. Como podemos observar, o LI **1**, tem maior valor de Γ_{max} , o que pode estar relacionado com o menor cadeia alquílica que ele apresenta bem como com a sua maior capacidade de compactação, favorecendo a um maior número de moléculas na superfície. Para os LI **2**, **3** e **4** há uma redução nestes valores, demonstrando que uma menor quantidade destes monômeros está localizada na interface água/ar. 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 a série de LI em estudo os valores de A_{min} aumentaram até o LI **3** e posteriormente este valor reduziu para o LI **4** demonstrando que o LI **1** é o que apresenta a melhor densidade de empacotamento na superfície em relação aos outros LI. Estudos recentes tem mostrado que os valores de A_{min} para LI dicatiônicos baseados no centro imidazolíneo podem tanto aumentar quanto diminuir de acordo com o número de metilenos usados como unidades espaçadoras, entre os cátions imidazolíneos [48]. Quando considerado a redução da A_{min} , uma possível explicação é que os com grupos espaçadores menores podem se empacotar mais eficientemente na interface e assim tornar os valores de A_{min} menores [29]. Com o aumento dos grupos metilenos ocorre uma menor compactação na interface solução aquosa/ar e conseqüente os valores de A_{min} aumentam (LI **2** e **3**). Por outro lado, quando observamos a redução da A_{min} do LI **4** em relação ao **3** podemos considerar que moléculas com grupos espaçadores maiores podem sofrer uma mudança organizacional na interface afim de encontrar uma melhor compactação na interface água/ar [74]. Desta forma, o balanço entre as interações atrativas e repulsivas das moléculas e o fator entrópico relacionado com a conformação da cadeia alquílica utilizada como espaçador são os fatores dominantes na determinação da área específica na interface [75]. Uma representação ilustrativa foi feita para

demonstrar as possíveis formas de empacotamento do LI na interface água/ar e está representado na [Figura 52](#).

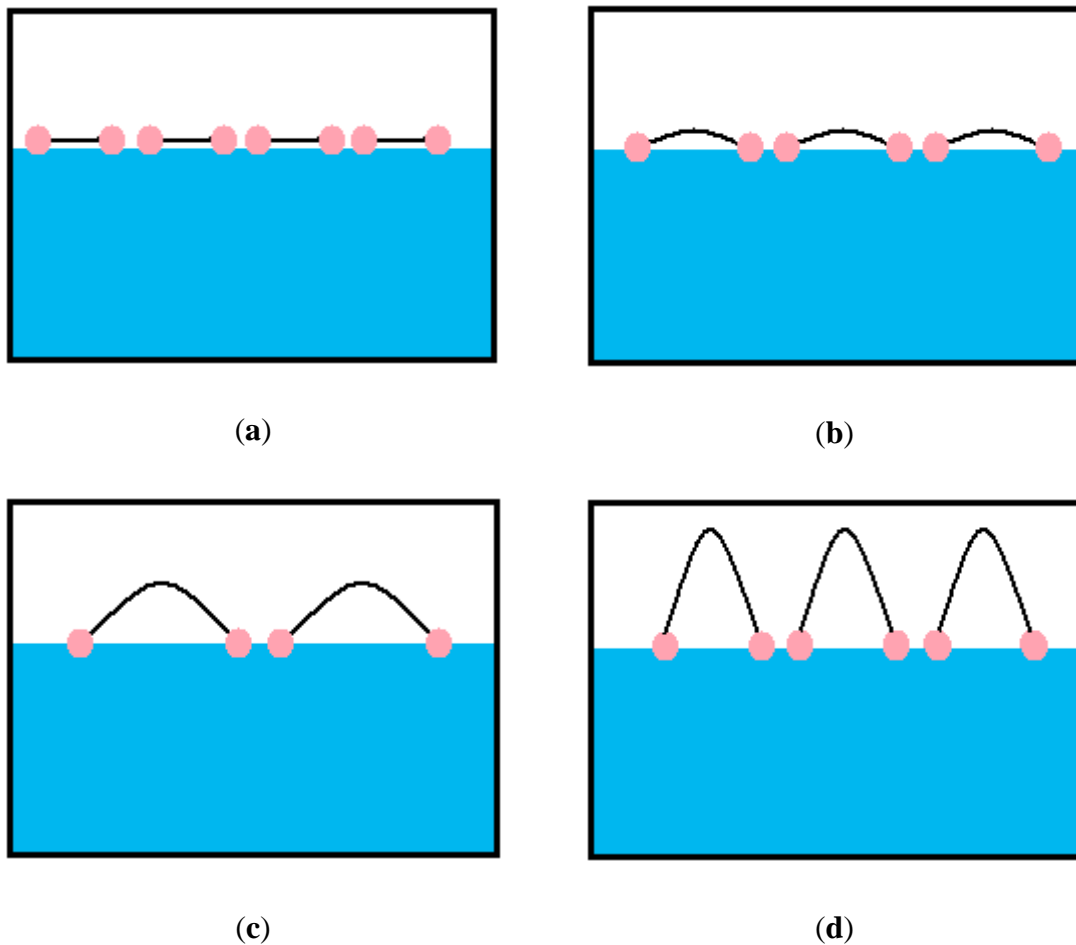


Figura 52. Modelos da possível organização das moléculas na interface água/ar para os LI **1(a)**, **2(b)**, **3(c)** e **4(d)**.

Os parâmetros pC_{20} e Π_{cac} foram determinados a partir dos gráficos obtidos para cada LI e conforme as [Eq. 7 e 8](#). O pC_{20} pode ser usado como uma medida da eficiência da adsorção do surfactante na interface água/ar. Valores de pC_{20} elevados são um indicativo de uma alta eficiência de adsorção do LI. O Π_{cac} , que é definido como a pressão na superfície na cac indica o máximo de redução na tensão superficial causada pela dissolução das moléculas do LI, portanto se torna uma medida da efetividade do LI reduzir a tensão superficial do solvente. Quanto maior for este valor maior será a efetividade do LI. Ambos os valores de pC_{20} e Π_{cac} aumentaram na ordem **1<2<3<4** o que indica que o LI **4** apresenta uma maior eficiência de adsorção e também de redução da tensão superficial da água.

Outro parâmetro termodinâmico que pode ser obtido é a energia livre de adsorção. Todos os valores encontrados são negativos, indicando a tendência do LI se adsorver na interface água/ar. Se o valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ é mais negativo e maior do que a diferença entre $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ e $\Delta G^{\circ}_{\text{a}}$, a adsorção de moléculas de surfactantes na interface se torna mais favorável. Isto indica a maior liberdade de movimentação da cadeia alquílica na interface água/ar do que no interior do agregado. Se a diferença de energia é pequena, menos trabalho precisa ser feito para transferir as moléculas do LI da superfície para o agregado e conseqüentemente o LI sofre agregação mais rapidamente [76]. Para os LI estudados neste trabalho foi verificado que o $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ é mais negativo que a diferença entre $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ e $\Delta G^{\circ}_{\text{a}}$, o que indica que estes compostos apresentam uma maior preferência para adsorção nas interfaces.

Analisando os resultados obtidos através das isotermas de tensão superficial pode ser verificado que apesar dos LI **3** e **4** ocuparem uma maior área na interface água/ar, eles apresentaram as melhores atividades como tensoativos reduzindo efetivamente a tensão superficial da água. Foi possível verificar que estratégias organizacionais podem ter sido adotadas a fim de uma melhor compactação nesta interface. Além disso, os valores de cac obtidos refletiram que o aumento da cadeia alquílica no grupo espaçador e conseqüentemente acréscimo na hidrofobicidade do LI causou uma redução nos valores de cac. Está é uma tendência esperada levando em consideração as propriedades de tensão superficial de LIs [46].

3.4. Caracterização dos agregados dos LI em água através da fluorescência

Para avaliar a formação de agregados pelos líquidos iônicos dicatiônicos, a sonda fluorescente pireno foi monitorada em soluções aquosas com concentrações variando de 0 a 800 mM para cada LI. A relação entre a proporção das bandas de absorção (I_1/I_3) do pireno e o aumento da concentração dos LI **1-4** pode ser observada na [Figura 53](#). A relação entre I_1/I_3 do pireno e concentração do LI **1** não apresentou decaimento sigmóide, indicando que a técnica de fluorescência não detectou a cac e conseqüentemente a formação de agregados para este LI ([Figura 53 \(a\)](#)). No caso dos LI **2, 3** e **4**, observou-se um decaimento da razão das intensidades com o aumento da concentração do LI. Este decaimento apresenta um comportamento sigmoidal e permite a determinação da cac como demonstrado por Aguiar e col.[54]. Os valores de cac e dos coeficientes de correlação obtidos pelas relações sigmóides estão sumarizados na [Tabela 17](#).

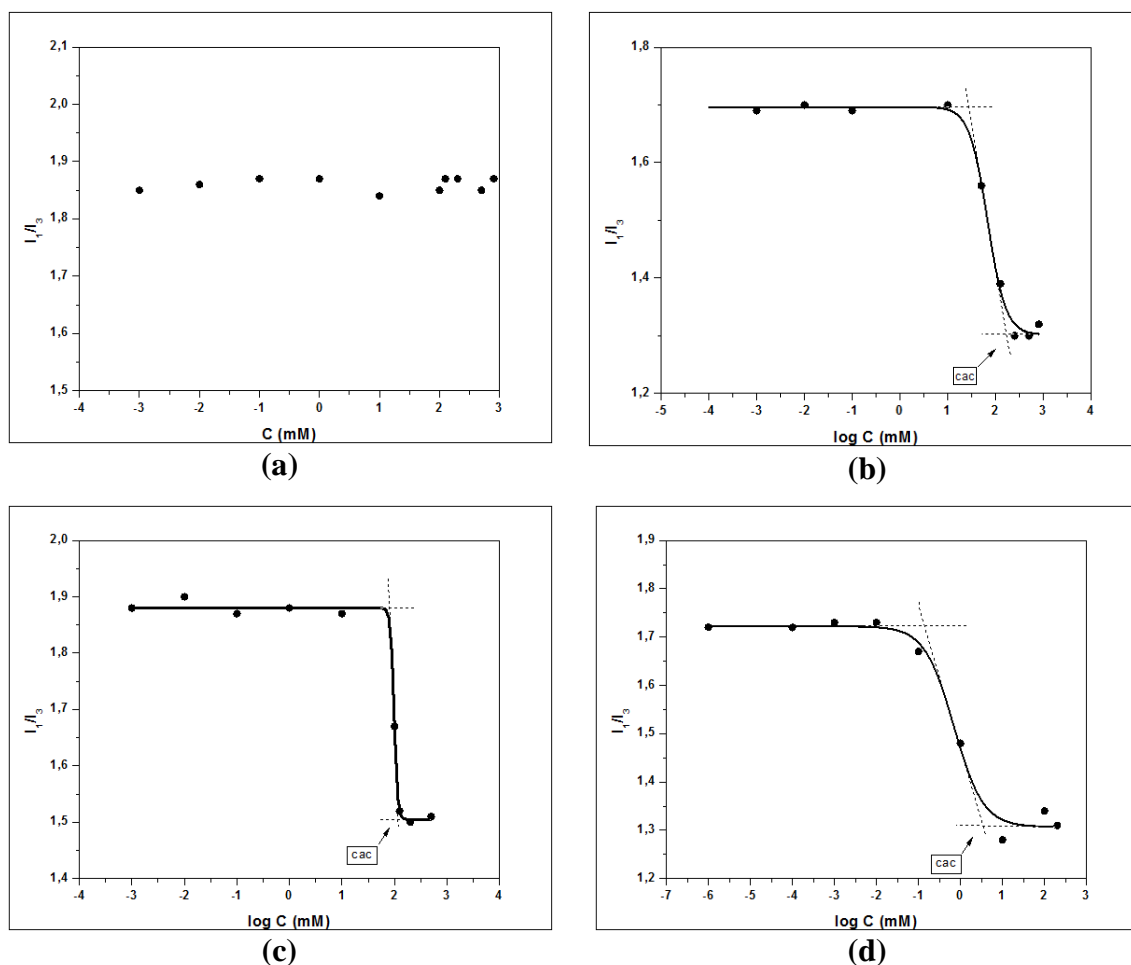


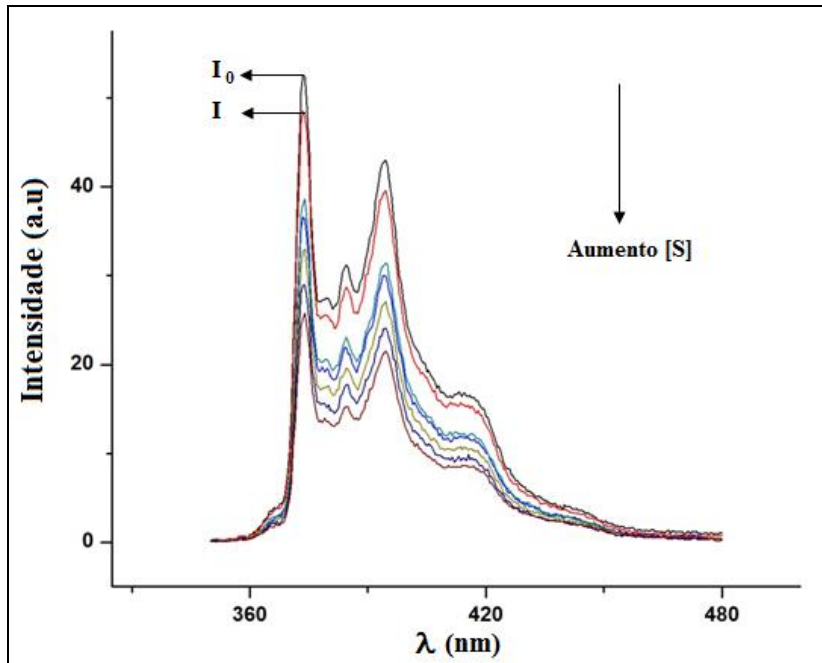
Figura 53. Proporção das bandas I_1/I_3 do pireno em função da concentração dos LI 1-4.

Tabela 17. Valores de cac, coeficiente de correlação e N_{agg1} e N_{agg2} para os compostos 2, 3 e 4.

| LI | cac (mM) | r | N_{agg1} | N_{agg2} |
|----|----------|-------|------------|------------|
| 2 | 165 | 0,997 | 16 | 234 |
| 3 | 135 | 0,998 | 39 | 235 |
| 4 | 4 | 0,990 | 70 | 219 |

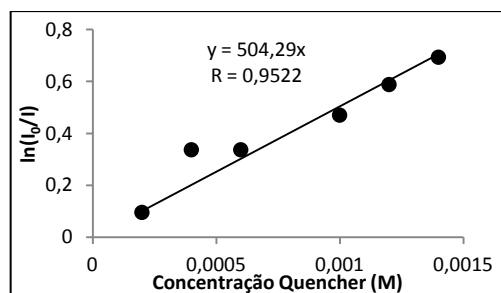
Pela técnica de fluorescência foi detectada apenas uma cac para os LIs em estudo e os valores de cac obtidos por fluorescência estão abaixo daqueles encontrados por condutividade. No entanto, esta diferença de valores encontrada para diferentes técnicas também é observada no estudo de formação de agregados de LIs moncatiônicos [30,55]. Através dos resultados obtidos é possível verificar que com o aumento da cadeia alquílica o valor da cac diminui seguindo a mesma tendência da condutividade. Após a determinação da concentração de agregação crítica foi realizado o experimento para determinar o número de agregação (N_{agg}). Como houve divergência nos valores de cac entre as técnicas fluorescência e condutividade

foi escolhida uma concentração acima da cac determinada pelas duas técnicas. Na [Figura 54](#) está representado a variação do espectro de emissão do pireno em relação ao aumento da concentração do supressor (benzofenona) para os LIs **4** acima da cac_2 .



[Figura 54](#). Variação da intensidade do espectro de emissão do pireno em função da concentração do supressor após a cac_1 para **2(a)**, **3(c)** e **4(e)**, e após a cac_2 para **2(b)**, **3(d)** e **4(f)**.

Através dos espectros obtidos foi possível relacionar a variação do valor de I_0/I com o aumento da concentração da benzofenona lembrando que I_0/I é a razão entre a intensidade do pireno na ausência do supressor e na presença deste, respectivamente. Esta relação está representada na [Figura 55](#) na concentração após a cac_2 para o LI **4**. O valor do coeficiente angular de cada reta foi aplicado na [Eq. 34](#) e o N_{agg1} e N_{agg2} foi obtido ([Tabela 14](#)).



[Figura 55](#). Equação da reta para obtenção do N_{agg2} após a cac_2 para o LI **4**.

Analisando os resultados de cac dos LIs 2-4 obtidos por condutividade, e por fluorescência é possível estabelecer algumas relações com o N_{agg1} . Na técnica de condutividade onde é monitorada a mobilidade dos íons em solução, é possível observar uma boa correlação entre o valor de cac e N_{agg1} (Figura 56 (a)). A relação entre a cac dos LIs obtidos por condutividade e o N_{agg1} apresentou um coeficiente de correlação de 0,999.

Particularmente, o LI 2 (menor cadeia alquílica) apresentou o menor valor de N_{agg1} e a maior condutividade entre os LI estudados (Figura 57). Enquanto que os LI 3 e 4 (cadeia alquílicas maiores) apresentaram maior N_{agg1} , indicando que os agregados após a cac apresentam um maior tamanho do que aqueles detectados para o LI 2. Assim, quanto maior for o agregado, menor a quantidade de íons livres que contribuem para a condutividade. No entanto, a relação entre cac de cada LI determinados por fluorescência com o N_{agg} (Figura 56 (b)) apresentou menor coeficiente de correlação (0,966).

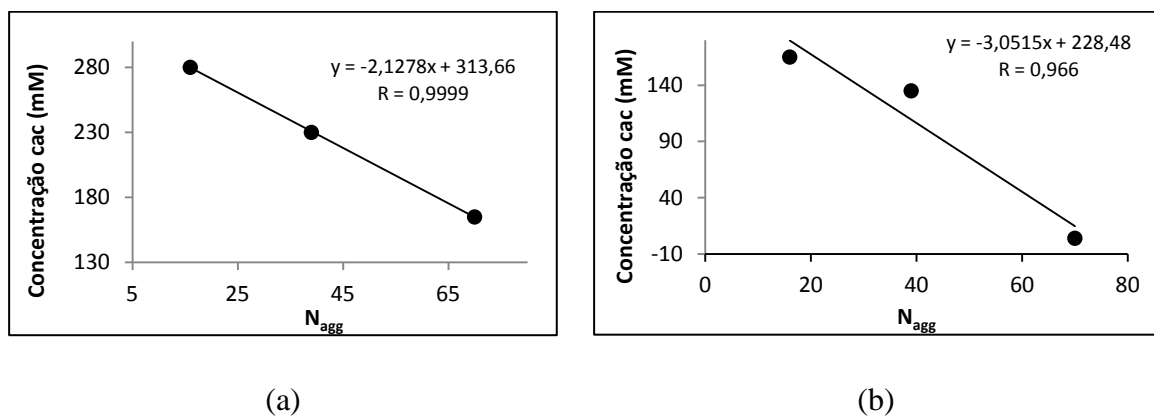


Figura 56. Relação entre o N_{agg1} e a concentração de agregação crítica dos compostos 2-4 nas técnicas de condutividade (a) e fluorescência (b).

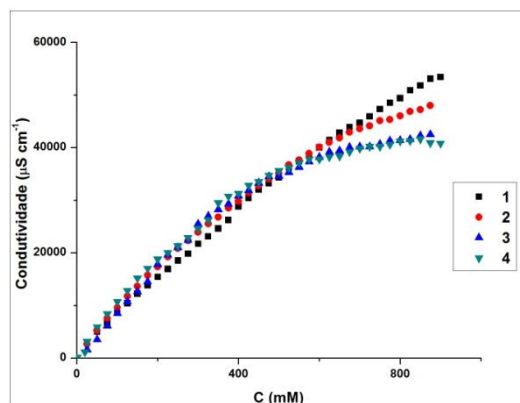


Figura 57. Variação da condutividade em função da concentração dos LI's em soluções aquosas.

3.5. Caracterização dos agregados dos LI em água através do Espalhamento de luz Dinâmico

Para uma melhor compreensão da influência da cadeia alquílica no tamanho dos agregados dos LIs em água foi utilizada a técnica de espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic Light Scattering - DLS*), uma vez que esta ferramenta permite detectar a presença de nanoestruturas mesoscópicas e obter informações a respeito do tamanho dos agregados através da intensidade da luz espalhada por estes em solução [77]. As medidas de DLS foram realizadas a 25°C no ângulo de 173°. Foram analisadas soluções com concentrações crescentes (0 - 800 mM) dos LIs **1-4** e os valores dos raios hidrodinâmicos (R_h), calculados a partir da relação de Stokes-Einstein, com suas respectivas intensidades estão sumarizados na [Tabela 18](#).

A partir dos dados obtidos é possível verificar que para cada composto foram detectados diferentes modos de relaxação que correspondem a diferentes tamanhos de agregados em solução. O modo rápido corresponde a nanoestruturas menores que possuem um maior coeficiente de difusão, ou seja, se movimentam mais rapidamente. O aumento no tempo de relaxação está relacionado com o aumento do tamanho do agregado. De acordo com equação de Stokes-Einstein ([Eq. 37](#)) o raio hidrodinâmico é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão, sendo assim, agregados maiores se movimentam mais lentamente. Os agregados foram agrupados conforme o modo de relaxação que corresponde a uma faixa de tamanho do raio hidrodinâmico (R_h) onde R_{h1} abrange os tamanhos de 0,33 – 100 nm e R_{h2} abrange os tamanhos de 101 – 1000 nm. Estes dados estão demonstrados na [Tabela 18](#), sendo que, a ausência de agregados pertencentes a um determinado modo de relaxação nas concentrações estudadas foi representada por um traço (-). Além disso, é fundamental o conhecimento de que a intensidade de espalhamento das espécies em solução é proporcional a sexta potência do seu diâmetro. Portanto agregados maiores tendem a espalhar muito mais radiação do que os menores.

Tabela 18. Tamanho e intensidade de espalhamento dos agregados observados nas soluções de LIs por espalhamento de luz dinâmico.

| LI 1 | | | | |
|-------------|----------------------|------|----------------------|------|
| Conc.(mM) | R _h 1(nm) | Int. | R _h 2(nm) | Int. |
| 0,01 | 0,43 | 21 | - | - |
| 1 | 0,36 | 3,2 | - | - |
| 10 | 0,40 | 3,6 | 312 | 7,2 |
| 100 | 0,33 | 4,9 | 403 | 26,8 |
| 200 | 0,61 | 14,2 | - | - |
| 500 | 0,44 | 16,6 | 497 | 3,4 |
| 800 | 0,48 | 15,8 | 919 | 1,4 |
| LI 2 | | | | |
| Conc.(mM) | R _h 1(nm) | Int. | R _h 2(nm) | Int. |
| 0,01 | 0,42 | 19 | 226 | 6,5 |
| 1 | 0,43 | 15,6 | 483 | 5,1 |
| 10 | 0,39 | 13,5 | 301 | 6 |
| 100 | 0,42 | 15,1 | 472 | 3,2 |
| 200 | 0,38 | 4,8 | 235 | 11,2 |
| 500 | - | - | 157 | 31,9 |
| 800 | - | - | 261 | 34,3 |
| LI 3 | | | | |
| Conc.(mM) | R _h 1(nm) | Int. | R _h 2(nm) | Int. |
| 0,01 | 1,55 | 5,8 | 113 | 23,3 |
| 1 | 0,38 | 2,5 | 195 | 8 |
| 10 | 0,34 | 12,3 | 354 | 8,1 |
| 100 | 0,36 | 10 | 202 | 5,7 |
| 200 | - | - | 170 | 12,4 |
| 500 | - | - | 327 | 19,2 |
| 800 | - | - | 805 | 15,9 |
| LI 4 | | | | |
| Conc.(mM) | R _h 1(nm) | Int. | R _h 2(nm) | Int. |
| 0,01 | - | - | 199 | 13,4 |
| 1 | - | - | 139 | 12,4 |
| 10 | - | - | 109 | 10 |
| 100 | - | - | 126 | 8,9 |
| 200 | - | - | 126 | 10,5 |
| 500 | - | - | 117 | 12 |
| 800 | 0,68 | 5,8 | 173 | 12,5 |

Nesta discussão, primeiramente serão avaliados os diferentes modos de relaxação (tamanhos de agregados) para cada LI e suas respectivas intensidades de espalhamento. Posteriormente será feita uma análise geral dos resultados obtidos através da análise de espalhamento de luz dinâmico para todos os LIs. Nos dados obtidos para o composto **1**, o R_{h1}, atribuído ao primeiro modo de relaxação, foi detectado em todas as concentrações e varia de 0,33 a 0,67 nm como pode ser observado na [Figura 58 \(a\)](#). Este modo de relaxação está relacionado a

espécies pequenas presentes em solução [78]. Nas soluções mais diluídas os valores de R_{h1} permanecem constantes, porém, a partir da concentração de 200 mM o valor começa a aumentar atingindo um máximo na solução de 800 mM. A intensidade de espalhamento está demonstrada na [Figura 58 \(a\)](#). Como pode ser verificado nas menores concentrações a intensidade permanece baixa, no entanto, com o aumento da concentração esta passa a aumentar e atinge um máximo em 500 mM. O segundo modo de relaxação (R_{h2}), corresponde a agregados supramoleculares e para o composto **1** foi observado nas concentrações de 10, 100, 500 e 800 mM. Novamente foram analisados o tamanho dos agregados e a intensidade de espalhamento que estão representados na [Figura 58 \(b\)](#). Com o aumento da concentração houve um aumento do tamanho dos agregados e de acordo com M. Anauti e col. [38] com uma maior organização, atingindo um máximo na concentração de 800 mM. A intensidade de espalhamento inicialmente aumenta nas duas primeiras concentrações e posteriormente diminui com o aumento da concentração. Analisando os dados obtidos para o composto **1** é possível verificar que houve uma predominância de espécies pequenas, que correspondem ao primeiro modo de relaxação e estão relacionadas aos monômeros presentes em solução, como encontrado para outros LIs presente na literatura [78]. Geralmente LIs com cadeias alquílicas pequenas e ânions hidrofílicos, como neste caso, possuem uma menor tendência de se agregar devido a sua alta solubilidade em água [30,61]. Isto pode ser relacionado com a alta concentração de espécies monoméricas nas soluções do composto **1**. Mesmo verificando a presença de agregados maiores, como aqueles relacionados ao segundo modo de relaxação, através da [Figura 58 \(b\)](#), podemos observar que a intensidade de luz emitida pelos componentes menores é bastante representativa. Além disso, levando em conta que a informação citada anteriormente de que a intensidade de espalhamento de uma partícula é proporcional ao seu tamanho, podemos concluir que a quantidade de espécies menores é muito maior do que comparada aos agregados maiores ([Figura 59](#)) [77]. Isto pode explicar porque mesmo com o aparecimento de estruturas organizadas em solução (como foi detectado) não houve mudanças significativas nas propriedades físico-químicas.

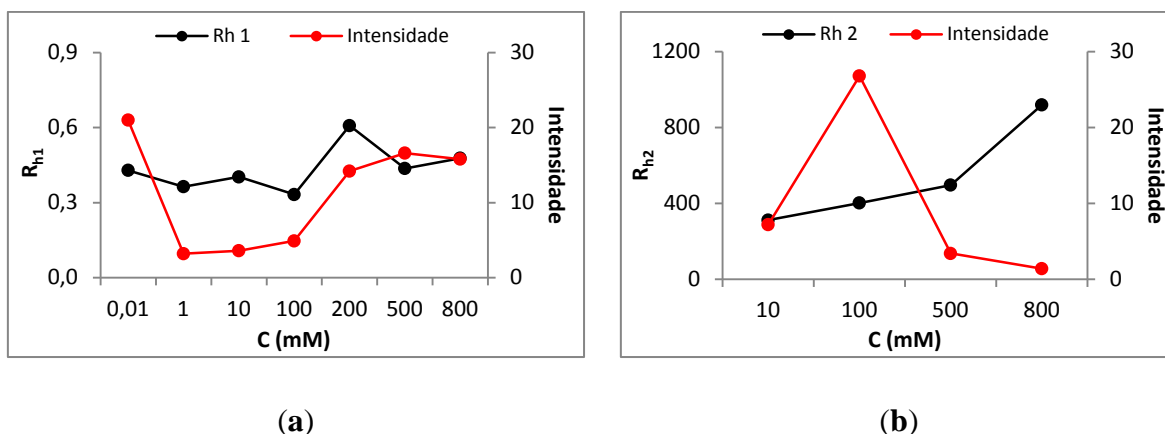


Figura 57. Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto **1** no primeiro (a) e segundo (b) modo de relaxação.

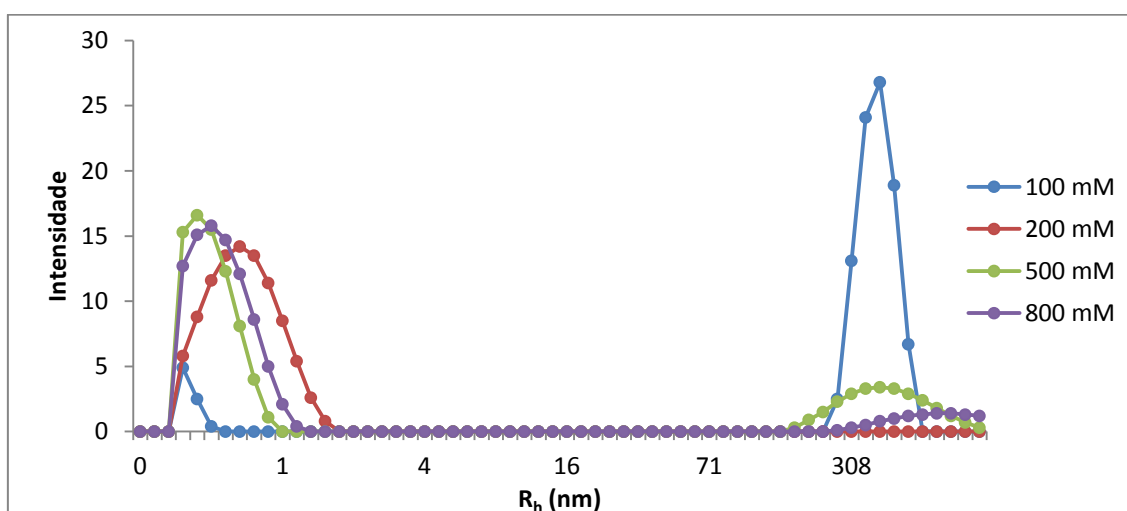
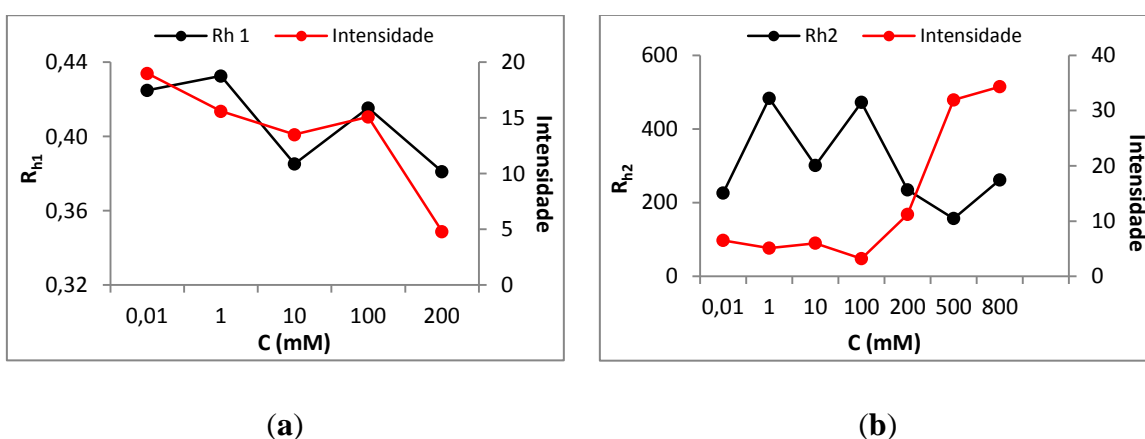


Figura 59. Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto **1** em diferentes concentrações.

O composto **2** apresentou espécies referentes ao primeiro modo de relaxação (R_{h1}) apenas em soluções de menores concentrações (0,01 a 200 mM), sendo que o tamanho teve uma pequena variação de 0,04 nm, permanecendo praticamente constante (Figura 60 (a)). Além disso, foi possível verificar que a intensidade de espalhamento permaneceu constante até 100 mM e com o aumento da concentração ela passou a diminuir (Figura 60 (a)). A presença de agregados relacionados ao segundo modo de relaxação (R_{h2}) ocorreu em todas as soluções avaliadas, no entanto, como pode ser observado na Figura 60 (b), não foi possível estabelecer uma relação entre o raio hidrodinâmico e o aumento da concentração. O tamanho dos agregados variou na faixa de 157 a 483 nm e a intensidade detectada permaneceu constante até

100 mM e posteriormente aumentou atingindo um máximo em 800 mM [Figura 60 \(b\)](#). Em geral, para o composto **2**, os monômeros foram detectados nas soluções menos concentradas e a redução na intensidade está relacionada a diminuição da presença destas espécies em solução. Além disso, foram observados agregados maiores, relacionados com o segundo modo de relaxação que apresentaram um aumento da intensidade em soluções mais concentradas. Estas duas situações estão intimamente ligadas, pois a redução na intensidade e posteriormente ausência de espécies monoméricas esta relacionada com a participação destas na formação de agregados supramoleculares pertencentes ao segundo (R_{h2}) modo de relaxação ([Figura 61](#)). Isto demonstra definitivamente a ocorrência de uma cooperação no processo de agregação entre os monômeros e os agregados controlado pela concentração de LI. Este comportamento tem sido relatado na literatura e é justificado pelo equilíbrio termodinâmico entre os agregados e espécies monoméricas [79].



[Figura 60](#). Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto **2** no primeiro (a) e segundo (b) modo de relaxação.

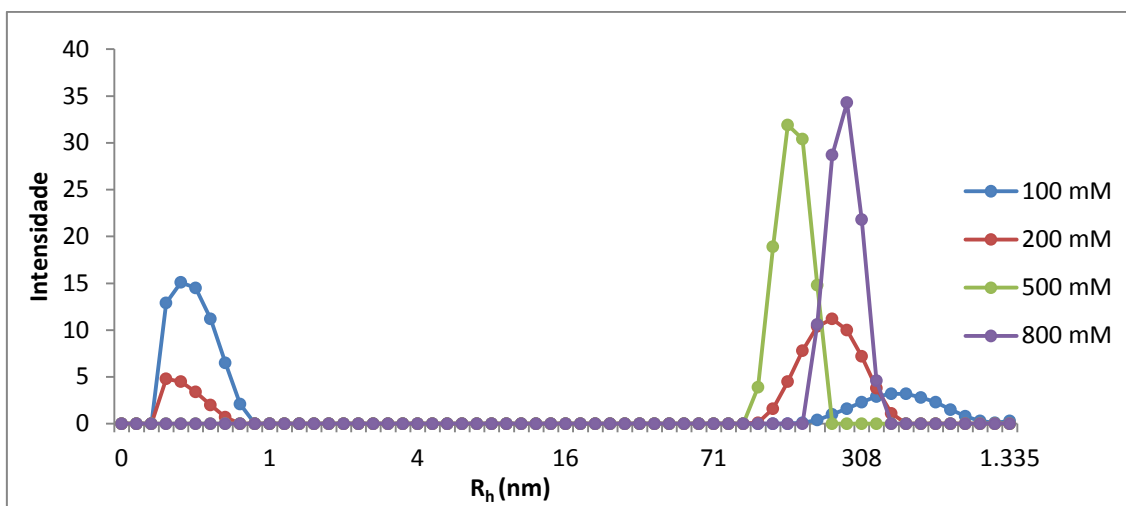


Figura 61. Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto **2** em diferentes concentrações.

O LI **3**, igualmente aos outros dois relatados, apresentou agregados nos três modos de relaxação. Primeiramente, espécies menores (R_{h1}) foram detectadas até 100 mM com raio hidrodinâmico na faixa de 0,34 a 1,55 sugerindo a presença de dímeros além de monômeros (**Figura 62 (a)**). Já a intensidade de espalhamento aumentou progressivamente com a concentração **Figura 62 (a)**. Os agregados de tamanho intermediário (R_{h2}) foram detectados em todas as soluções analisadas, onde o raio hidrodinâmico aumentou juntamente com a concentração **Figura 62 (b)**. A intensidade de espalhamento inicialmente diminuiu, atingindo um mínimo em 100 mM e posteriormente voltou a aumentar **Figura 62 (b)**.

Foi possível verificar que para este composto as espécies monoméricas foram detectadas em soluções ainda menos concentradas do que nas observadas para o LI **2**. Além disso, a intensidade apresentada por estas espécies também foi menor do que a anteriormente relatada. Os agregados maiores, relacionados ao segundo modo de relaxação apresentaram um aumento tanto no tamanho como na intensidade com o acréscimo da concentração (**Figura 63**), o que corrobora com resultados encontrados na literatura para LIs moncatiônicos baseados no cátion imidazolíneo [77].

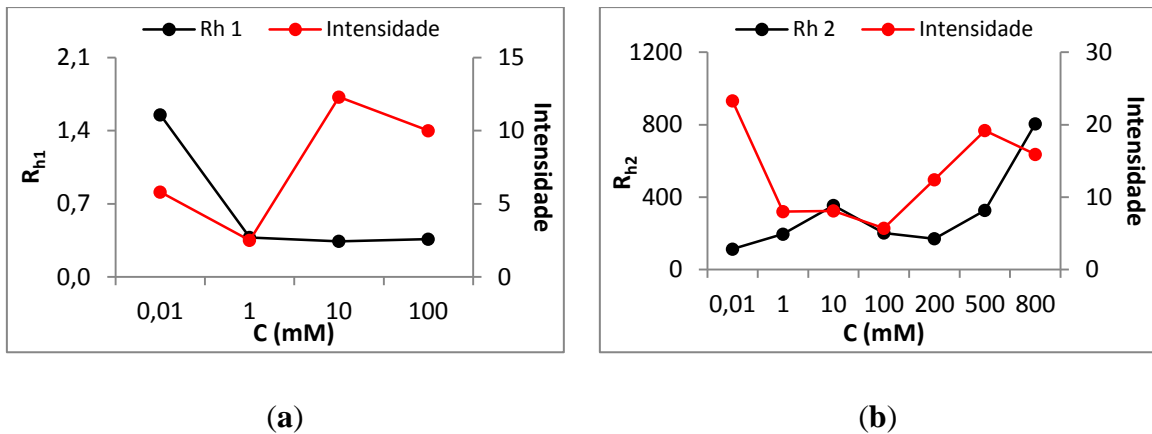


Figura 62. Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto **3** no primeiro (a) e segundo (b) modo de relaxação.

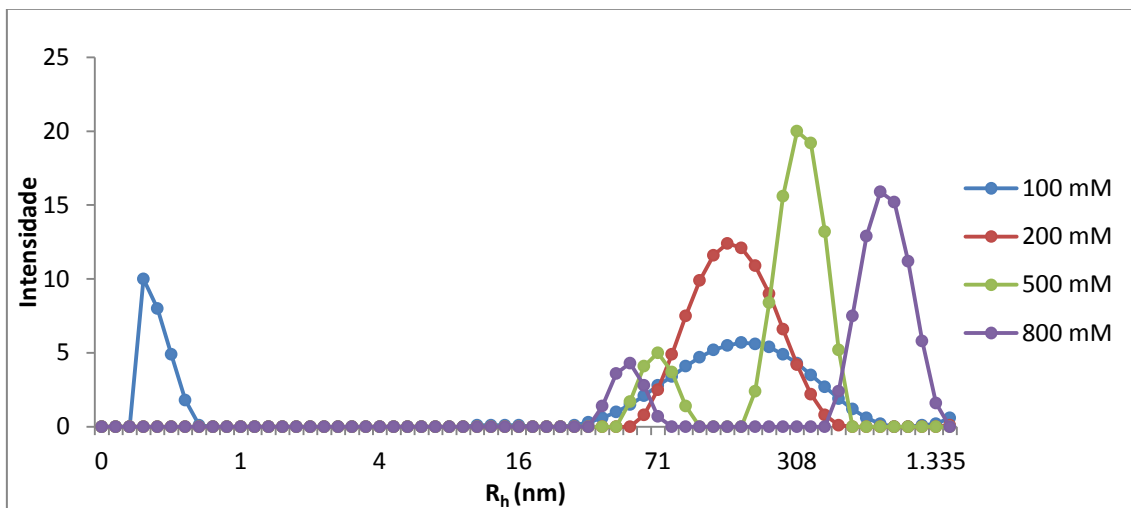
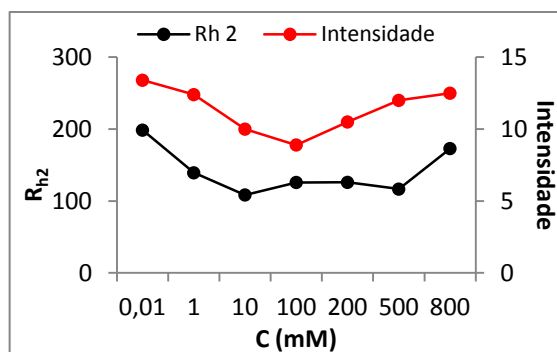


Figura 63. Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto **3** em diferentes concentrações.

Finalmente para o composto **4**, apenas o segundo modo de relaxação (R_{h2}) foi detectado até a concentração de 500 mM. Foram observados agregados em todas as concentrações sendo que o tamanho e a intensidade seguiram a mesma tendência. Inicialmente diminuíram até 10 e 100 mM para o tamanho e intensidade respectivamente, e posteriormente aumentaram juntamente com a concentração (Figura 64 (a)). Na solução mais concentrada, além dos agregados maiores também foram detectados espécies menores referentes ao primeiro modo de relaxação (R_{h1}). A partir dos resultados obtidos para o composto **4**, observa-se um predomínio de agregados maiores mesmo nas soluções menos concentradas (Figura 65). Isto ocorre

devido a maior facilidade deste LI formar nanoestruturas em solução, que está relacionado com o tamanho da sua cadeia alquílica (a maior entre os compostos em estudo). Resultados obtidos para o análogo monocatiônico, mostram a tendência deste LI formar agregados maiores com o aumento da concentração [77].



(a)

Figura 64. Relação entre o Raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento com o aumento da concentração para o composto 4 no segundo (b) modo de relaxação.

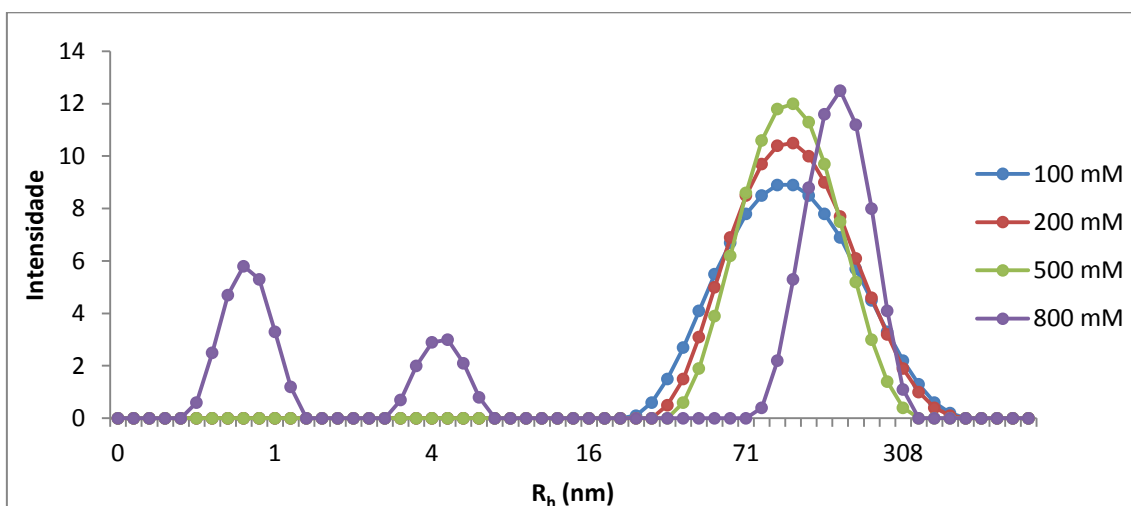


Figura 65. Sobreposição dos Espectros de Espalhamento de luz do composto 4 em diferentes concentrações.

3.6. Caracterização dos agregados dos LI por microscopia eletrônica de transmissão

Para uma melhor elucidação da morfologia e tamanho dos agregados formados pelos LI dicatiônicos em solução aquosa, foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão. As

medidas foram realizadas na concentração acima da cac_1 para o LI 1, (Figura 66) entre a cac_1 e cac_2 para os LI 2, 3 e 4 (Figura 66) e acima da cac_2 para os LI 2, 3 e 4 (Figura 67) visto que o LI 1 não apresentou cac_2 . Como demonstrado nas Figuras 66 e 67 todos os LI apresentaram sistemas polidispersos onde foram detectados agregados de diferentes tamanhos. Além disso, outra característica comum às imagens obtidas a partir das soluções de LI foi a forma dos agregados, que se manteve esférica em todas as análises. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos pelo espalhamento de luz dinâmico. Agregados menores foram observados nas imagens referentes ao LI 1 com o raio destes agregados na faixa de 10 – 30 nm. Para os LI 2, 3 e 4 verificou-se uma predominância de agregados com raio de 50 a 200 nm. Além disso, foi verificado que os agregados menores formados pelos LI 1, 3 e 4, tendem a se aglomerar formando agregados maiores o que também está de acordo com os resultados obtidos previamente por espalhamento de luz dinâmico.

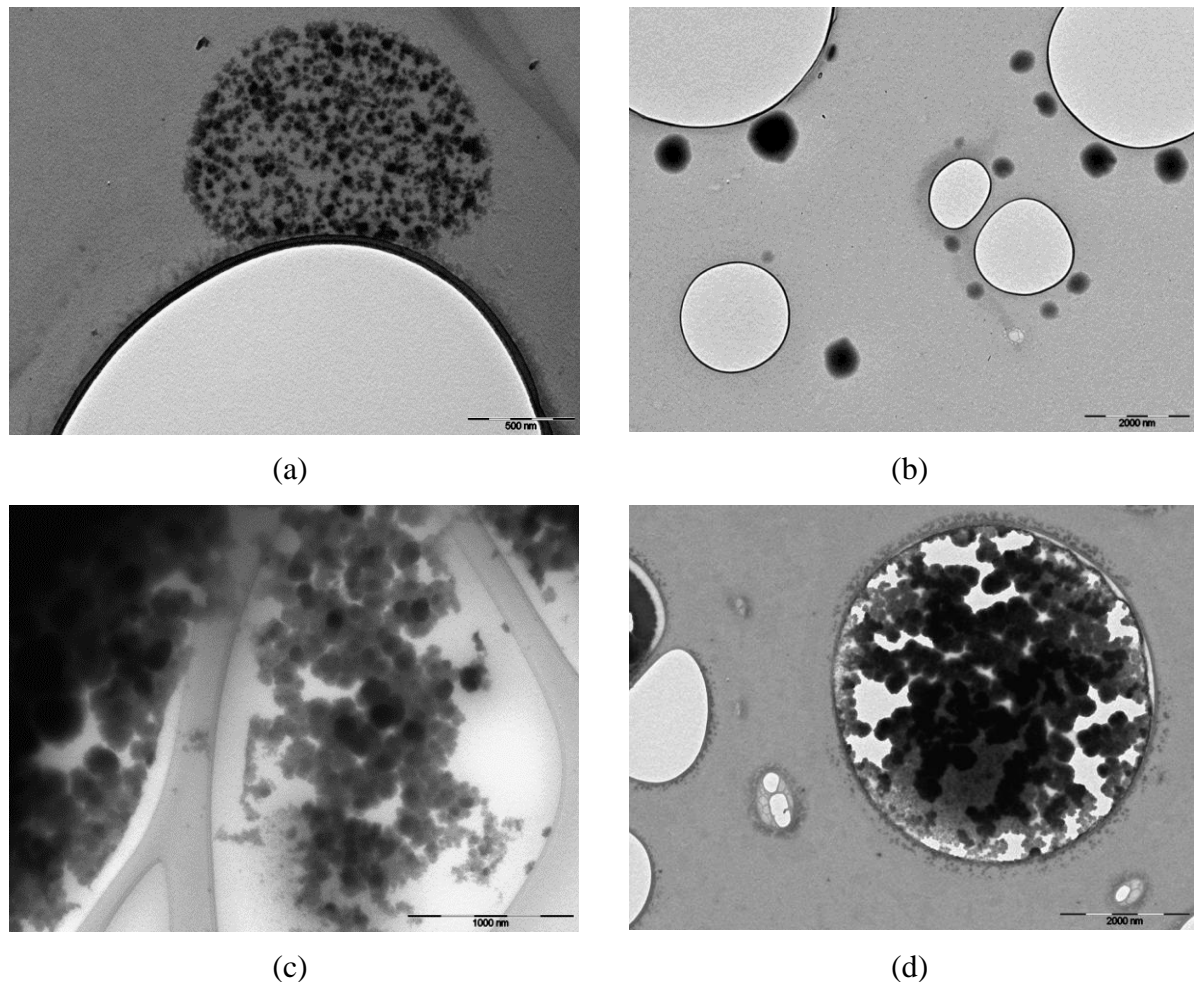
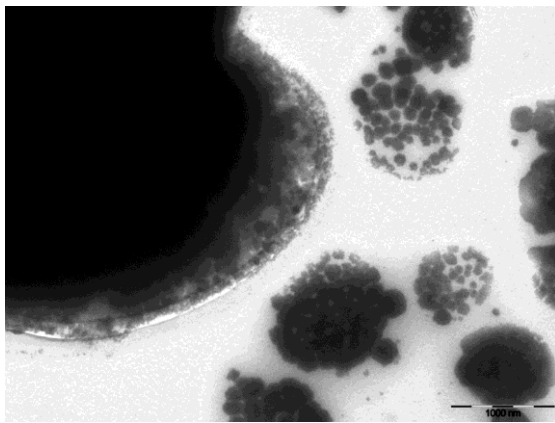
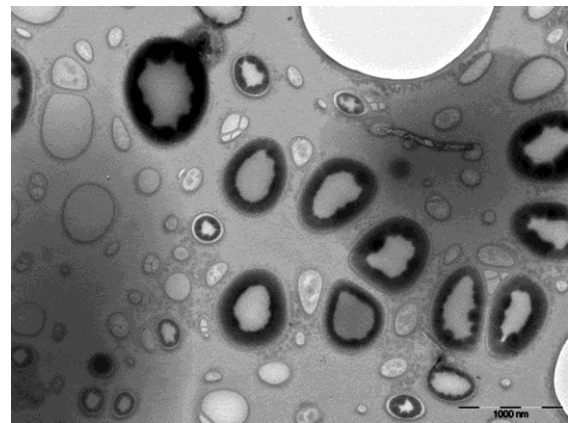


Figura 66. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do LI 1 (a) acima da cac_1 e dos LI 2(b), 3(c) e 4(d) entre a cac_1 e cac_2 .

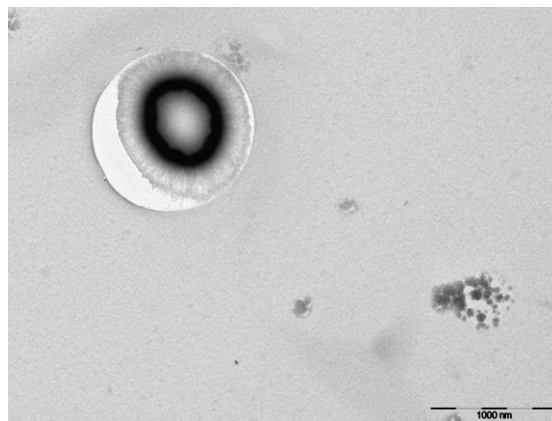
Agregados acima da cac_2 estão representados na [Figura 66](#) para os LI 2, 3 e 4. Através da imagem pode ser verificado que os agregados formados pelo LI 2 mantiveram em parte as características morfológicas com raio em torno de 100 nm. No entanto, os agregados menores que estavam mais dispersos em concentrações mais diluídas ([Figura 66 \(b\)](#)) passam a se agregar formando agregados maiores na concentração acima da cac_2 ([Figura 67\(a\)](#)). Diferentemente, os agregados formados pelos LI 3 e 4 apresentaram alteração tanto no tamanho como na morfologia. Embora ambos os sistemas continuem polidispersos foi possível verificar a predominância de agregados maiores com raio em torno de 500 nm além dos agregados menores. A alteração no tamanho e nas características morfológicas destes agregados demonstra que o aumento da concentração provocou uma reorganização destas espécies.



(a)



(b)



(c)

[Figuras 67](#). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos LI 2(a), 3(b) e 4(c) acima da cac_2 .

3.7. Parâmetro de empacotamento crítico

O cálculo para obtenção do parâmetro de empacotamento crítico (P_c) foi realizado para os compostos **1-4**, através da Eq. 39. Nesta dissertação, o P_c foi calculado usando como valor de superfície de cada cabeça catiônica (a_0) os valores: (i) área de superfície obtida por difração de raios-x do LI **3** [13] (P_{c1}) e (ii) A_{min} obtida por tensão superficial [80] (P_{c2}). Quando o dado de difratometria de raio-x foi utilizado, a ferramenta conhecida como superfície de Hirshfeld [81] foi empregada para calcular a área correspondente a cabeça catiônica. Para o valor de P_{c1} a Eq. 38 teve o valor de a_0 multiplicado por 2 para contabilizar as duas cabeças catiônicas enquanto que o dado de tensão superficial já abrange as duas cabeças. Os componentes v_c e l_c foram encontrados através das Eq. 40 e 41 para os compostos **1-4** na determinação dos valores de P_{c1} e P_{c2} . Por outro lado, a possibilidade de determinar os valores de v_c e l_c através dos dados de raios-X, permitiu a obtenção do P_c a partir de dados experimentais sendo denominado parâmetro de empacotamento crítico experimental (P_{ce}) que apresentou valor semelhante ao P_{c1} . Todos os valores de P_c correspondem a $P < 1/3$, o que indica que os LIs em estudo possuem a tendência de formar agregados micelares (Tabela 19) [66].

Na Figura 68 estão representadas as superfícies de Hirshfeld da cabeça e cadeia alquílica do LI **3**. Através desta ferramenta foram obtidos os dados de v (Figura 68 (a)), l_c (Figura 68 (a)) e a_0 (Figura 68 (b)).

Tabela 19. Valores do Parâmetro de Empacotamento Critico

| Composto | P_{c1}^a | P_{c2} | P_{ce} |
|----------|------------|----------|----------|
| 1 | 0,07 | 0,32 | 0,05 |
| 2 | 0,08 | 0,20 | 0,05 |
| 3 | 0,08 | 0,09 | 0,05 |
| 4 | 0,09 | 0,18 | 0,06 |

^aValores de a_0 obtidos por Raios-X ^bValores de a_0 obtidos por tensão superficial ^cValores de a_0 , v e l_c obtidos por Raios-X.

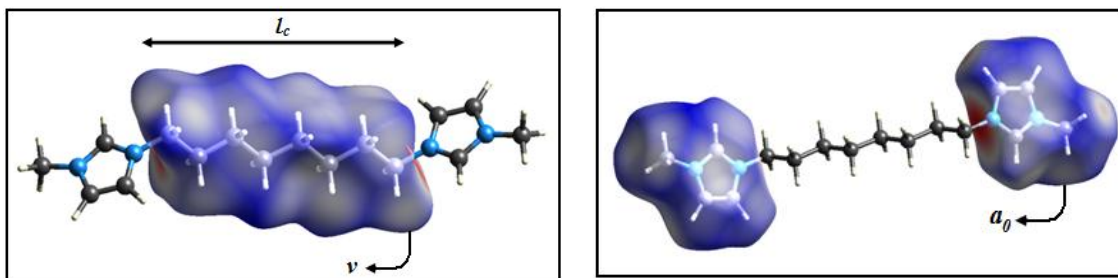


Figura 68. Representação da estrutura do LI 3 com a superfície de Hirshfeld da cadeia alquílica (a) e das cabeças catiônicas (b).

A partir da forma dos agregados formados pelos LI dicatiônicos (micelas), pode-se determinar o número de agregação teórico (N_{agg}^t) através da Eq. 42[67]:

$$V = N_{agg}v_0 = \frac{4\pi l_c^3}{3} \quad \text{Eq. 41}$$

Onde V é o volume do agregado, v_0 o volume ocupado pela cadeia alquílica obtido pela Eq. 40, l_c , o tamanho da cadeia alquílica obtida pela Eq. 41. Os valores de N_{agg}^t teórico obtido para os LI 1-4 estão demonstrados na Tabela 20. Observa-se que eles seguem a tendência do N_{agg1} obtido por fluorescência, onde foi verificado que quanto maior a cadeia alquílica, maior o N_{agg}^t .

Tabela 20. Concentração de agregação crítica e número de agregação dos LIs obtidos por fluorescência.

| LI | cac^a | N_{agg1}^b | N_{agg2}^c | N_{agg}^d |
|----|---------|--------------|--------------|-------------|
| 1 | - | - | - | - |
| 2 | 165 | 16 | 234 | 19,5 |
| 3 | 135 | 39 | 235 | 30,5 |
| 4 | 4 | 70 | 219 | 44,1 |

^aConcentração da cac em mM ^bMedida realizada entre a cac_1 e cac_2 ^cMedida realizada acima da cac_2 ^dNúmero de agregação teórico.

Várias ferramentas foram utilizadas para obtenção de informações a respeito da agregação dos LI dicatiônicos em solução aquosa. Medidas de condutividade, tensão superficial e calorimetria diferencial de varredura foram importantes para verificar como a formação de agregados influencia nas propriedades físico-químicas das soluções contendo LI. Além disso,

medidas de fluorescência, espalhamento de luz e microscopia eletrônica de transmissão foram de fundamental importância para investigar este fenômeno.

Cada técnica forneceu informações relevantes e complementares sobre os agregados. Além de informações específicas de cada técnica como a determinação da forma (parâmetro de empacotamento, espalhamento de luz), tamanho (espalhamento de luz), N_{agg} (fluorescência), estabilidade (condutividade) foi possível a determinação da cac pela maioria das técnicas. Para melhor avaliação da cac e para fins de comparação com LI moncatiônicos, os valores de cac, ΔG° , α , N_{agg1} e N_{agg2} obtidos pelas diferentes técnicas para cada LI estudado nesta dissertação e aquelas determinadas para LI moncatiônicos relatados na Literatura são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21. Valores comparativos de cac, ΔG_a° , α e N_{agg} para os LI mono e dicatiônicos

| | cac (mM) | | | ΔG° (kJ.mol ⁻¹) | α | N_{agg1} | N_{agg2} |
|---|------------|-----------|------------------|---|----------|------------|------------|
| | Conductiv. | Fluoresc. | Tens. Superf. | | | | |
| LI 1 [BMIM][Br] ^b | 480 | - | 492 | -8,7 | 0,74 | - | - |
| | 700 | - | 800 | - | - | - | - |
| LI 2 [HexIM][Br] ^a [HexIM][Br] ^b | 280 | 165 | 270 | -10,6 | 0,68 | 16 | 234 |
| | 400 | - | 600 | - | - | - | - |
| | 770 | 880 | - | -19,5 | 0,85 | - | - |
| LI 3 [OMIM][Br] ^a [OMIM][Br] ^b | 230 | 135 | 235 | -11,0 | 0,67 | 39 | 235 |
| | 150 | 150 | 150 | - | - | - | - |
| | 160 | - | - | -23,5 | 0,63 | 53 | - |
| LI 4 [DecMIM][Br] ^a [DecMIM][Br] ^b | 165 | 4 | 10 | -12,3 | 0,61 | 70 | 219 |
| | 30 | 40 | 40 | - | - | - | - |
| | 39 | - | - | -29,6 | 0,66 | 35 | - |

^aReferência [61] ^bReferência [30]

Verificou-se que os valores de cac obtidos por condutividade, tensão superficial e fluorescência apresentaram valores inferiores aqueles obtidos para os LI análogos moncatiônicos para os LI 1 e 2 enquanto que para os LI 3 e 4 os valores de cac foram maiores. Houve uma variação nos valores de cac determinados pelas diferentes técnicas, no entanto, estas diferenças estão de acordo com os dados encontrados na literatura. Além disso, deve ser levado em consideração que as metodologias empregadas para determinação da cac medem propriedades distintas da solução o que também justifica a discordância entre os

resultados. Os valores de energia livre de agregação obtida para os LI estudados apresentaram valores menos negativos do que aqueles determinados para os LI moncatiônicos, o que é um indicativo que este processo ocorre mais facilmente para os LI moncatiônicos. Além disso, foi avaliado o grau de ionização (α) dos agregados, onde pode ser verificado que para os LI **1**, **2** e **4** os contraíons Br⁻ encontram-se mais ligados aos agregados do que comparados aos LI moncatiônicos. Para o LI **3** apesar do análogo moncatiônico apresentar um valor menor de α , ambos permaneceram próximos. Desta forma, pode ser concluído que os LI dicatiônicos tendem a formar agregados com um melhor empacotamento do que os análogos moncatiônicos. Este maior grau de ligação aos contraíons pode estar diretamente relacionado à maior carga positiva oferecida pelas duas cabeças catiônicas.

As informações sobre os agregados de LI em água obtidos pela técnica de tensão superficial também possibilitaram uma comparação direta com as mesmas informações determinadas para os LI moncatiônicos análogos. Os dados para LI dicatiônicos **1-4** e moncatiônicos relatados na Literatura estão sumarizados na [Tabela 22](#).

Tabela 22. Valores comparativos dos parâmetros tensiométricos para os LI dicatiônicos **1-4** e moncatiônicos.

| LI | γ (mN/m) | Γ_{\max} ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) | A_{\min} (Å) | pC ₂₀ | Π_{cac} (mN/m) |
|---------------------------|-----------------|--|----------------|------------------|---------------------------|
| 1 | 44,5 | 3,2 | 51 | 0,5 | 27,5 |
| [BMIM][Br] ^{a,b} | 46,8 | 1,5 | 110 | 0,4 | 24,3 |
| [BMIM][Br] ^c | | | 107 | - | - |
| 2 | 42,8 | 1,8 | 90 | 1,0 | 29,2 |
| [HexIM][Br] ^a | 33,6 | 2,0 | 83 | 1,1 | 38,2 |
| [HexIM][Br] ^b | | | 85 | - | - |
| 3 | 38,7 | 0,8 | 209 | 2,0 | 33,3 |
| [OMIM][Br] ^a | 28,7 | 2,7 | 60 | 1,8 | 44,9 |
| [OMIM][Br] ^b | - | - | 60 | - | - |
| 4 | 30,8 | 1,6 | 103 | 2,5 | 41,2 |
| [DecMIM][Br] ^a | - | - | 48 | - | - |
| [DecMIM][Br] ^b | 39,7 | 2,2 | 77 | 2,7 | 34,9 |

^aReferência [46] ^bTemperatura de 30°C. ^cReferência [61] ^dReferência [9]

Os valores de Γ_{\max} e A_{\min} dos LIs **1-4** seguem tendências opostas aos análogos moncatiônicos, assim, observa-se que para LIs **1-3**, Γ_{\max} diminui e A_{\min} aumenta com o aumento do número de metilenos da cadeia alquílica do grupo espaçador. Esta tendência pode

estar relacionada à presença de uma cabeça catiônica a mais nos LI dicatiônicos, o que acarreta maior interação do LI com a água. Por outro lado, com o aumento de número de metilenos da cadeia alquílica no grupo espaçador, a cadeia alquílica consegue atingir maior flexibilidade conformacional, o que possibilita que as duas cabeças catiônicas fiquem mais próximas no contato com a solução aquosa diminuindo área ocupada por molécula de LI na interface ar/água. Assim, observa-se que os valores de Γ_{\max} aumenta do LI **3** para o **4**, e de A_{\min} diminui. Os resultados de pC20 permaneceram semelhantes entre os LI mono e dicatiônicos, enquanto o parâmetro Π_{cac} , apresentou um aumento significativo para o LI **1** e **4** e uma redução para os LI **2** e **3** em relação aos monocatiônicos.

Informações a respeito do tamanho dos agregados foram obtidas através do espalhamento de luz, fluorescência e microscopia eletrônica de transmissão. A partir da determinação dos N_{agg1} por fluorescência foi verificado que a quantidade de monômeros que compõem os agregados em solução aumenta em função da concentração. Os dados de N_{agg1} e N_{agg2} determinados por fluorescência estão de acordo com aqueles encontrados por espalhamento de luz dinâmico. Com o aumento da concentração, os agregados tendem a aumentar o seu tamanho, sendo que esta característica ficou evidente para os compostos **2**, **3** e **4** que passam por duas cacs, (determinadas por condutividade). A microscopia eletrônica de transmissão permitiu confirmar a morfologia esférica dos agregados, corroborando com os resultados obtidos previamente através de DLS e cálculo do parâmetro de empacotamento crítico. Através desta técnica foi possível verificar que os agregados tendem a se aglomerar com o aumento da concentração e se reorganizar em agregados maiores. Esta característica ficou muito evidente principalmente para os LI **3** e **4** onde foi observado que o aumento do tamanho do agregado está vinculado a uma mudança na morfologia do agregado [38].

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Análises de condutividade, tensão superficial, calorimetria exploratória diferencial, fluorescência e espalhamento de luz dinâmico mostraram que há formação de agregados dos LIs **1-4** em solução aquosa.

A solubilidade foi determinada em duas concentrações, 100 mM e na cac dos LI **1-4**. Na primeira concentração, os valores obtidos foram semelhantes para os LI em estudo. No entanto, na cac a solubilidade diminuiu com o aumento da cadeia alquílica mostrando que esta propriedade está intimamente vinculada a estrutura molecular destes compostos.

Os valores de cac, os parâmetros termodinâmicos ΔG°_{agg} , α , β e a constante de equilíbrio no processo de formação de agregados mostraram que o aumento da cadeia alquílica favorece a agregação de LI dicatiônicos em água.

Os LIs dicatiônicos **1-4** apresentaram atividade tensoativa em água. Além disso, dados tensiométricos mostraram que o aumento da cadeia alquílica permite uma melhor organização permitindo que o LI com cadeia alquílica com 10 grupos metílicos como grupo espaçador ocupasse uma menor área na superfície ar/água, em relação aos LI **2** e **3**.

Foram determinados os valores de N_{agg1} , N_{agg2} e N_{aggt} onde observou-se que com o aumento da concentração houve um aumento no tamanho dos agregados e conseqüentemente um maior valor do N_{agg2} em relação ao N_{agg1} .

Através do cálculo do parâmetro de empacotamento crítico, tanto por meio de dados de difração de raios-x, como também a partir de tensão superficial, foi possível prever que de acordo com as características estruturais dos LI em estudo, os agregados formados apresentaram a forma micelar.

A microscopia eletrônica de transmissão permitiu confirmar a forma esférica dos agregados prevista previamente através do parâmetro de empacotamento crítico. Também foi possível verificar que o LI **1** apresentou os agregados de menor tamanho com raio na faixa de 10-20 nm. Por outro lado para os LI **2**, **3** e **4** foram detectados agregados com raio na faixa de 100 a

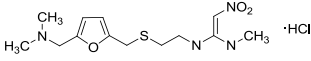
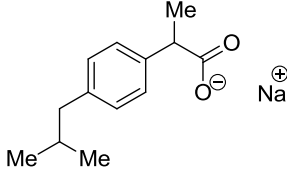
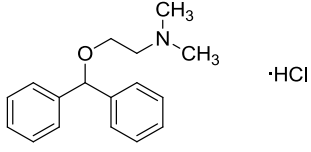
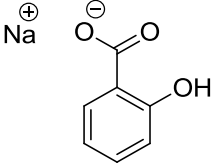
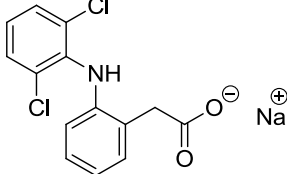
300 nm confirmando a característica polidispersa dos sistemas em estudo. Também observou-se uma variação mais acentuada nas características morfológicas além do aumento do tamanho dos agregados formados pelos LI **3** e **4** na concentração acima da cac_2 .

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

1. Sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades físico-químicas de LI formados por cátions e ânions farmacologicamente ativos a fim de desenvolver novos fármacos com: (i) melhores propriedades farmacocinéticas, (ii) com sinergismo de atividades farmacológicas (iii) com combate a efeitos colaterais usando a tecnologia de transformação de sólidos farmacêuticos em LI (Figura 69).

Figura 69. Estrutura química e atividade farmacológica dos cátions e ânions que serão estudados

| Cátion | Ativ. Farmacol. | Ânion | Ativ. Farmacol. |
|---|------------------|--|-------------------|
|  Hidrocloridrato de Ranitidina | Anti-histamínico |  Ibuprofenato de sódio | Anti-inflamatório |
|  Hidrocloridrato de difenidramina | Anti-histamínico |  Salicilato de sódio | Anti-inflamatório |
| | |  Diclofenaco de sódio | Anti-inflamatório |

2. Estudar as propriedades farmacológicas destes LI através de testes *in vitro* e *in vivo* para avaliar o efeito emergente da união destes íons.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimento geral para síntese dos LI 1-4

Em um balão, conectado a um condensador de refluxo, sob atmosfera inerte adicionou-se 100 mmol de 1-metilimidazol e acetonitrila (50 mL) e agitou-se por 2 minutos e, a seguir, foi adicionado lentamente 50 mM do dibrometo de alquila. A mistura reacional foi mantida em temperatura de 60°C por 24 h. Após o término do tempo reacional o solvente foi evaporado em evaporador rotatório sob pressão reduzida e o produto foi submetido a vácuo (4mmbar, 50°C, 48h) para obtenção do produto com alto grau de pureza.

Solubilidade

A solubilidade dos compostos foi determinada por gravimetria usando uma balança. Para isto preparou-se soluções dos LI 1-4 nas concentrações de 100 mM e na cac de cada LI em balões volumétricos de 10 mL. As soluções foram transferidas para frascos sendo que cada um deles continha um agitador magnético, que foram tampados e selados com parafilme e posteriormente colocados sob agitação durante sete dias em banho termostaticado. Após este período as soluções ficaram em repouso por 24 h. Em seguida pipetou-se 1,0 mL de cada solução para um vial (previamente pesado e identificado) e a massa referente a este volume foi registrada. Os vials foram colocados em uma estufa e permaneceram o tempo suficiente para que todo o solvente fosse evaporado. Foram feitas pesagens até que a massa referente ao soluto permaneceu constante.

Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos foi determinada por um equipamento TGA Q5000 (TA Instruments Inc., USA). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte de N₂ (50 ml.min⁻¹). O equipamento é calibrado com CaC₂O₄H₂O (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 Instruments Inc., USA).

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As transições de fase, incluindo a determinação do ponto de fusão foram estudadas por Calorimetria Diferencial de Varredura 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 N₂ (50 ml.min⁻¹). A taxa de aquecimento utilizada foi 10 °C.min⁻¹. O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com Índio (99,99%). As massas das panelas e tampas da referência e amostras pesaram cerca de 51 ± 0,02 mg. As amostras foram fechadas em panelas 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 Instruments Inc., USA).

Condutividade

Para este estudo foram feitas soluções de 1000 mM em água milique para cada líquido iônico. Para isto foi pesado a massa correspondente para os LI 1-4 em balões volumétricos de 10 ml e aferido com água milique. As soluções foram medidas em função da concentração que variou de 0-1000 mM. A temperatura na qual foram realizados os experimentos foi controlada de 25°C. Para as medidas foi utilizado um condutivímetro Digimed (CD-21) calibrado com solução de KCl 0,01 mol.L⁻¹.

Tensão Superficial

As medidas de tensão superficial foram realizadas através do método do anel Donoüy. Foram preparadas soluções com concentrações variando de 0-1000mM. As análises de tensão superficial das soluções aquosas de LI foram medidas na temperatura de 25°C. O equipamento utilizado foi um tensiômetro (Kruss – Easy Dyne) acoplado a um sistema de aquecimento/resfriamento (Julabo F12).

Fluorescência:

Os espectros de excitação foram obtidos entre 200 e 400 nm . Os espectros de emissão foram obtidos fixando-se os comprimentos de onda de excitação em 334nm utilizando um slit 5. Os espectros de emissão foram obtidos entre 350 e 480nm. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse (Varian), utilizando uma cubeta de quartzo de 10 mm de espessura do caminho óptico.

- ***Preparo das soluções para determinar a cac***

Para a determinação da cac na análise de fluorescência foram preparadas soluções na faixa de 0 a 1000 mM. Para isto, em um balão volumétrico foi pesada a massa referente a cada concentração e o volume foi aferido com água de milique. Cada solução foi reservada em um frasco âmbar.

- ***Preparo das soluções contendo pireno***

As soluções contendo a sonda foram preparadas primeiramente a partir de uma solução estoque de 10^{-2} em acetona a partir da qual foi confeccionada uma solução transferência de 10^{-4} M. A partir desta solução foram transferidos 20 μ L para frascos que ficaram reservados durante 4h para evaporação do solvente. Após este período foi adicionado a cada frasco o volume de 2 ml da solução de LI e um agitador magnético. Desta forma a concentração final do pireno ficou em 10^{-6} mM. Os frascos contendo as soluções em diferentes concentrações e o pireno foram devidamente tampados e posteriormente foram colocados sob agitação durante 4h. Após este período foram realizadas as medidas. É importante salientar que enquanto uma amostra estava sendo medida as outras foram mantidas sob agitação.

- ***Preparo das soluções para determinar o N_{agg} .***

Para a análise do Nagg foram preparadas soluções estoques de benzofenona nas concentrações de 0,0004 – 0,0014 (M) em acetona e uma solução de pireno na concentração de 10^{-4} M em acetona. Para os LI foi utilizada uma concentração definida entre a cac_1 e cac_2 , e outra concentração acima da cac_2 .

Desta forma, para cada análise foram preparados 6 frascos nos quais foram pipetados 20 μ L da solução de pireno em todos eles. Além disso, foram pipetados 20 μ L da solução de

benzofenona sendo que em cada frasco foi pipetado uma concentração diferente. Após o pireno e a benzofenona serem pipetados os frascos ficaram em repouso por 4h horas para que o solvente fosse evaporado. Logo após foi adicionado 2 mL da solução de LI em concentração definida e também um agitador magnético. Os frascos foram devidamente tampados e posteriormente foram colocados sob agitação durante 4h. Após este período foram realizadas as medidas. É importante salientar que enquanto uma amostra estava sendo medida as outras foram mantidas sob agitação.

Espalhamento de luz

Para as análises de espalhamento de luz foram utilizadas soluções dos LI 1-4 com concentrações variando de 0-800mM. As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram realizadas utilizando-se o equipamento Nano ZS, Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). A fonte de luz foi um laser He-Ne (5.0 mW), sendo que a intensidade de luz espalhada pôde ser detectada no ângulo de 173°. Todas as análises foram realizadas na temperatura de 25°C e as amostras foram filtradas com uma membrana de 0.45 µm. Para cada solução foram feitas três medidas e a reprodutibilidade do tamanho dos agregados foi de ±3%.

Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados no Espectrômetros: BRUKER DPX-200 (200,13 MHz para ^1H), BRUKER DPX-400 (100,62 MHz para ^{13}C).

Os dados de ^1H e ^{13}C , obtidos no aparelho BRUKER DPX-200, foram obtidos em tubos de 5 mm, temperatura de 300 K, concentração 0,5M em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) ou água deuterada (D₂O) como solventes. As condições usadas no espectrômetro BRUKER DPX-200 foram: SF 200,23 MHz; lock interno pelo 2D do solvente; largura de pulso 9,9 µs; tempo de aquisição 3,9 s; janela espectral 2400 Hz; número de varreduras de 8 2 para ^1H . A reprodutibilidade dos dados de deslocamento químico é estimada ser de ±0,01 ppm. Os dados de ^{13}C , obtidos no aparelho BRUKER DPX-400, foram obtidos em tubos de 5mm, temperatura de 300 K, concentração de 0,5M em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) ou clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solventes, utilizando trimetilsilano (TMS) como referência interna. As condições usadas no espectrômetro BRUKER DPX-400 foram: SF 100,61 MHz; lock interno pelo 2D do solvente; largura de pulso 13,7 µs; tempo de aquisição

7,6 s; janela espectral 1500 Hz; número de varreduras de 2000 a 20000. A reprodutibilidade dos dados de deslocamento uímico é estimada ser de $\pm 0,01$ ppm.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um equipamento Electron Microscope Morgagni 268D operando a 80 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota de uma dispersão das soluções aquosas de LI, sobre grade de cobre recoberta com filme de carbono.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem.Soc.Rev.* **2008**, *37*, 123–150
- [2] Feng, Q., Wang, H., Zhang, S., Wang, J. *Colloid Surface A* **2010**, *367*, 7
- [3] Martins, M. A. P., Frizzo, C. P., Moreira, D. N., Zanatta, N. Bonacorso, H. G. *Chem Rev.* **2008**,*108*, 2015.
- [4]Shirota, H. Mandai, T. Fukazawa, H. Kato, T. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2453
- [5] Bhargava, B. L. Klein, M. L. *J. Phys. Chem. B* **2011**,*115*,10439
- [6] Goto, M. Moniruzzaman, M. Kamiya, N. *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, *352*, 136
- [7] Wennerström, H. Lindman, B. *Phys Rep.* **1972**, *52*, 1
- [8] Luczak, J., Hupka, J., Thöming, J., Jungnickel, C. *Colloid Surface* **2008**, *329*,125
- [9] Inoue, T. Ebina, H. Dong, B. Zheng, L. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *314*, 236 .
- [10] Blesic, M. Lopes, A. Melo, E. Petrovski, Z. Plechkova, N.V. Lopes, J. N. C. Seddon, K. R. Rebelo, L. P.N. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8645
- [11] Anderson, J. L. Ding, R. Ellern, A. Armstrong, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 593
- [12] Claros, M. Graber, T. A. Brito, I. Albanez, J. Gavin, J. A. *J. Chil. Chem. Soc.* **2010**, *55*, Nº3,

- [13] Tadesse, H. Blake, A. J. Champness, N. R. Warren, J. E. Rizkallah, P. J. Licence, Peter. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4886
- [14] Wasserscheid, P.; Welton, T.; Eds. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Stuttgart, **2002**
- [15] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73th ed. (Ed.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, 1992
- [16] Wilkes, J. S, Levisky. J. A. Wilson, R. A. Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*,1263.
- [17] Holbrey, J. D. Seddon, K. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2133
- [18] Bowlas, C. J. Bruce, D. W. Seddon, K. R. *Chem. Commun.* **1996**, 1625;
- [19] Hardacre, C. Holbrey, J. D. McMath, S. E. J. Nieuwenhuyzen, M. *ACS Symp. Ser.* **2002**, *818*, 400
- [20] Zhang, S. Sun, N. He, X. Lu, X. Zhang, X. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2006**, *35*, 1475
- [21] Wilkes, J. S. Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 965.
- [22] Fannin, A. A. Jr. Floreani, D.A. King, L. A. Landers, J. S. Piersma, B. J. Steh, D. J. Vaughn, R. L. Wilkes, J. S. Williams, J. L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
- [23] Holbrey, J. D. Seddon, K. R. *J. Chem. Soc. Dalton* **1999**, 2133.
- [24] Triolo, A. Mandanici, A. Russina, O. Rodriguez-Mora, V. Cutroni, M. Hardacre, C. Nieuwenhuyzen, M. Bleif, H.-J. Keller, L. Ramos, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21357.

- [25] Wasserscheid, P. Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 377.
- [26] Fredlake, C. P. Crosthwaite, J. M. Hert, D. G. Aki, S. N. V. K. . Brennecke, J. F. *J. Chem. Eng. Data* **2004**,49,954
- [27] Meyer, Drew. **Surfactant Science and Technology**. 3a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006
- [28] Bonhote, P. Dias, A.-P. Papageorgiou, N. Kalyanasundaram, K. Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168.
- [29] Ao, M. Huang, P. Xu, G. Xiaodeng, Y. Wang, Y. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287,395.
- [30] Wang, J. Wang, H. Zhang, S. Zhang, H. Zhao, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 6181.
- [31] Bandrés, I. Meler, S. Giner, B. Cea, P. Lafuente, C. *J. Solution Chem.* **2009**, 38,1622.
- [32] Zhang, S. Yuan, J. Ma, H. Zheng, L. Inoue, T. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 213.
- [33] Li, X. W. Gao, Y. A. Jie, J., Zheng, L. Q. Chen, B. Wub, L. Z. Tung, C. H. *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, 343, 94.
- [34] Hardacre, C. Holbrey, J. D. McMath, S. E. J. Bowron, D. T. Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118,273.
- [35] Avent, A. G. Chaloner , P. A. Day, M. P. Seddon, K. R. Welton, T. *J. Chem. Soc. Dalton* **1994**, 3405.

- [36] Cavalheiro, E. T. G. Bernal, C. Couto, A. B. Breviglieri, S. T. *Quim. Nova* **2002**,25, 849.
- [37] Harrys, D. **Análise Química Quantitativa** 5a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- [38] Anouti, M. Sizaret, P-Y, Ghimbeu, C. Galiano, H. Lemordant, D. *Colloid Surface A* **2012**, 395,190.
- [39] Singh, T. Drechsler, M. Müeller, A. H. E. Mukhopadhyaya, I. Kumar, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 11728.
- [40] Attwood, A. T **Princípios físico-químicos em Farmácia**. 3aed. São Paulo: USP, 2006.
- [41] Zana, R. *Langmuir* **1996**, 12, 1208.
- [42] Zana, R. *J. Colloid Interf. Sci.* **1980**,78, 330.
- [43] Klevens, H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1953**, 30, 74.
- [44] Zhao, M. Zhen, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13,1332
- [45] Shi, L. Zheng, L. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 2162
- [46] Sastry, N. Vaghela, N. M. V. Aswal, V. K. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289,309.
- [47] Shaw, D. J., **Introduction to colloid and surface chemistry**. SP, 1992
- [48] Bhadani, A. Singh, S. *Langmuir* **2011**, 27, 14033

[49] Baltazar, Q. Q. Chandawalla, J. Sawyer, K. Jared Anderson, L. *Colloid Surface A* **2007**, 302,150.

[50] Lakowicz, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3a ed. New York: Springer, 2006.

[51] Sauer, M. Hofkens, J. Enderlein, J. **Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging**. Weinheim: WILEY-VCH, 2011.

[52] Brand, L. Gohlke, J. R. *Annu. Rev. Biochem.* **1972**,41,843.

[53] Kalyanasundaram, K. Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99,2039

[54] Aguiar, J. Carpena, P. Molina-Bolívar, J. A. Carnero, C. R. *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, 258,116.

[55] Liu, X.-f.; Dong, L.-l.; Fang, Y. *J. Surfactants Deterg.* **2011**,14, ж.

[56] Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. WILEY-VCH, 2001.

[57] Singh, T. Kumar, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2007**,111, 7843.

[58] Origin 8.0 .OriginLab, Northampton, MA

[59] Dunbar, R. C. Orth, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100,5952

[60] Bowers, J. Butts, C. P. Martin, P. J. Vergara-Gutierrez, M. C. Heenan, R. K *Langmiur* **2004**, 20, 2191

[61] Goodchild, I. Collier, L. Millar, S.L. Prokeš, I. Lord, J. C. D. Butts, C. P. Bowers, J. Webster, J. R. P. Heenan, R. K. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, 307,455.

[62] Schmitz, K.S. **An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules.** New York: Academic Press, 1990.

[63] Pecora, R. **Dynamic Light Scattering Applications of Photon Correlation Spectroscopy.** New York: Plenum Press, 1985

[64] D. B. Williams, C. B. Carter. **Transmission Electron Microscopy: a text book for material science,** Plenum Press, New York, 1994.

[65] Leite, M. S. 2003, 69p. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de Campinas, Campinas, 2003

[66] Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**,76, 3020

[67] Nagarajan R. *Langmuir* **2002**,18, 31

[68] Zhang, J. Li, X. Li, X. *Prog. Polym. Sci.* **2012**,37,1130.

[69] Fernandes, A. M. Coutinho, J. P. Marrucho, I, M *J. Mass. Spectrom.* **2009**, 44, 144

[70] Bouchard, A. Hofland, G. W. Witkamp, G-J. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, 52, 1838.

[71] Bruni, G. Milanese, C. Bellazzi, G. Berbenni, V. Cofrancesco, P. Marini, A. Villa, M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 89,761.

[72] Bruni, G. Berbenni, V. Sartor, F. Milanese, C. Girella, A. Franchi, D. Marini, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 108, 235.

[73] Wang, H. Wang, J. Zhang, S. Xuan, X *J. Phy Chem. B* **2008**, 112, 16682.

- [74] Deng, M. Li, J. Liu, J. Ma, X. Wang, Y. *Colloid Surface A* **2010**, 356, 97.
- [75] Zhang, P. Zhang, L. Zhang, L. Zhou, J. Wang, J. Yan, H. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 12760.
- [76] Yoshimura, T. Bong, M. Matsuoka, K. Honda, C. Endo, K. *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, 339, 230
- [77] Chen, Y. Ke, F. Wang, H. Zhang, Y. Liang, D. *ChemPhysChem*, **2012**, 13, 160.
- [78] Parmar, A.. Aswal, V.K Bahadur P. *Spectrochim. Acta A* **2012**, 97, 137
- [79] Fernández-Castro, B. Méndez-Morales, T. Carrete, J. Fazer, E. Cabeza, O. Rodríguez, J. R. Turmine, M. Varela, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 8145
- [80] Abdel-Salam, F. H. El-Said, A. G. *J. Surfactants Deterg.* **2011**, 14, 371.
- [81] **CrystalExplorer** (Version 3.0), Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; McKinnon, J. J.; Turner, M. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. University of Western Australia, **2012**.

ANEXO I
ESPECTROS DE ^1H E ^{13}C DOS LI 1-4

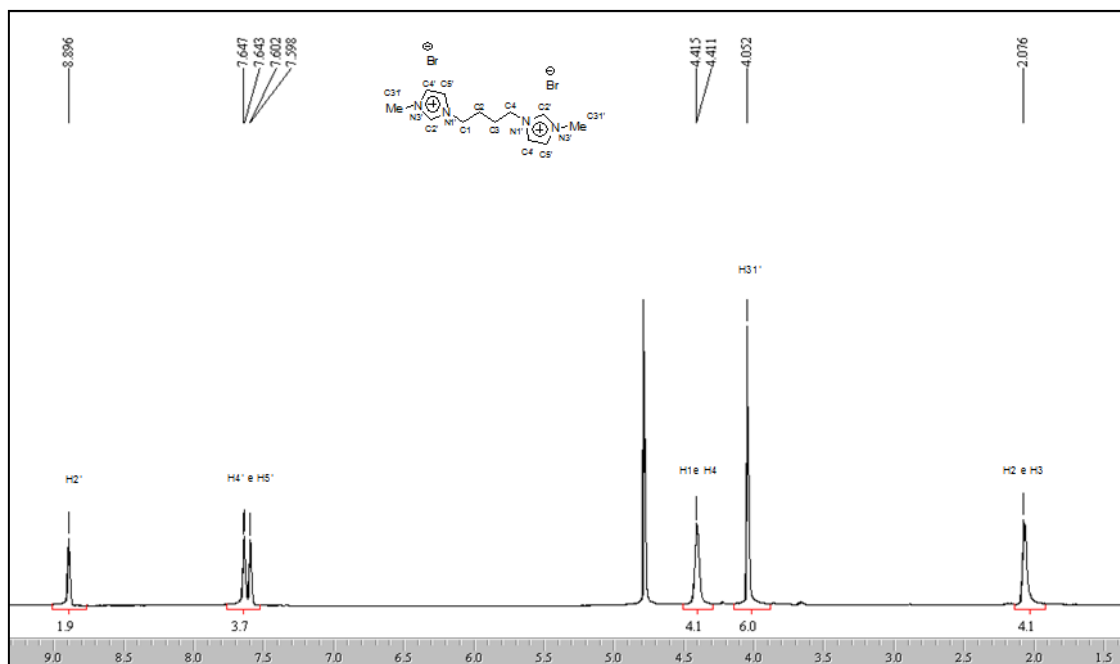


Figura A1. Espectro de RMN de ^1H do composto 1.

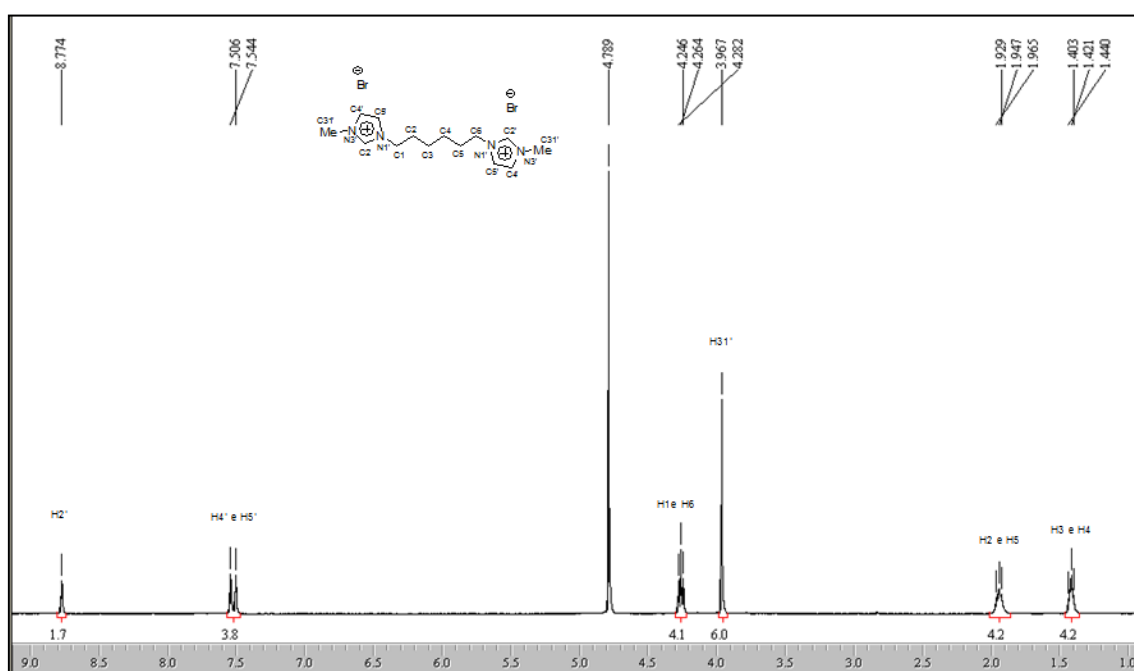


Figura A2. Espectro de RMN de ^1H do composto 2.

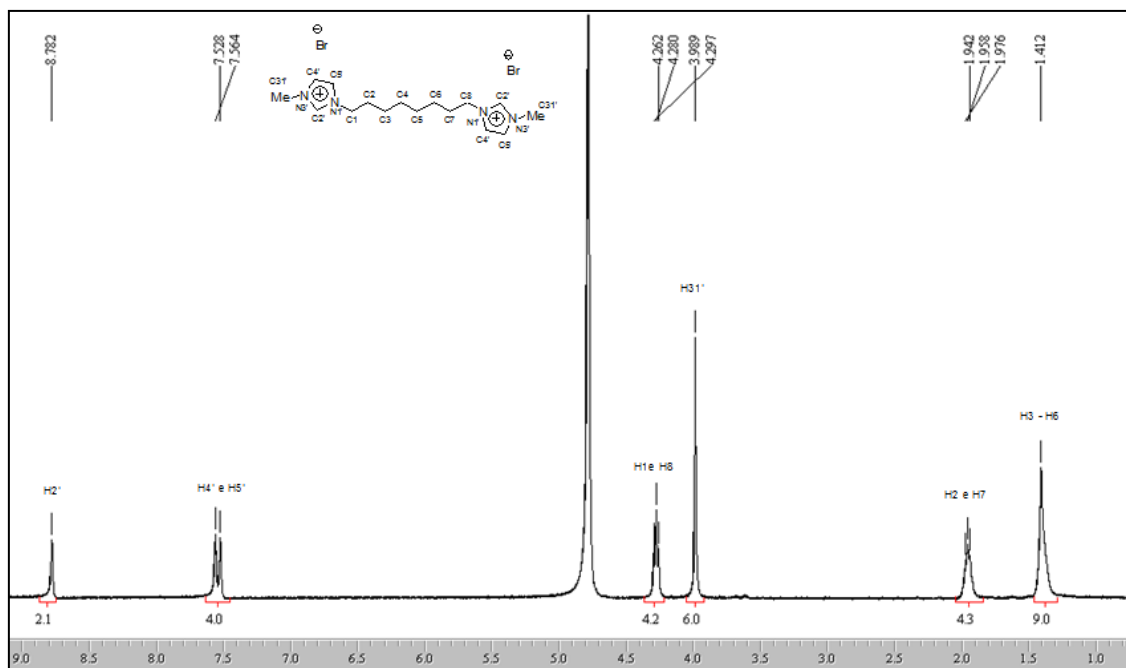


Figura A3. Espectro de RMN de ^1H do composto 3.

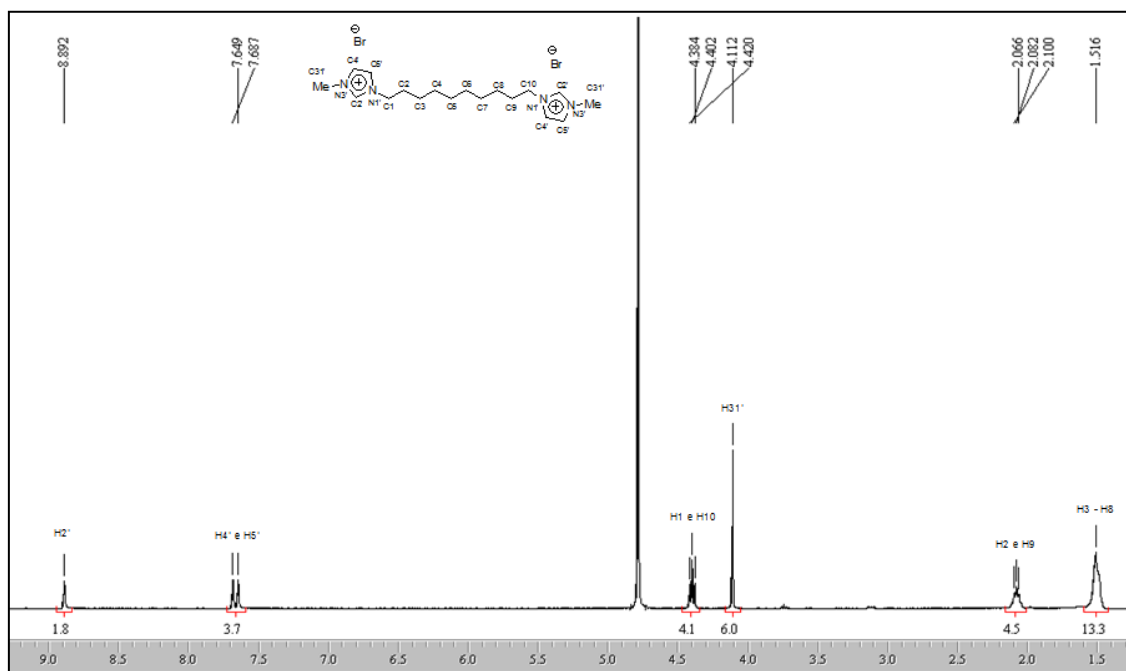


Figura A4. Espectro de RMN de ^1H do composto 4.

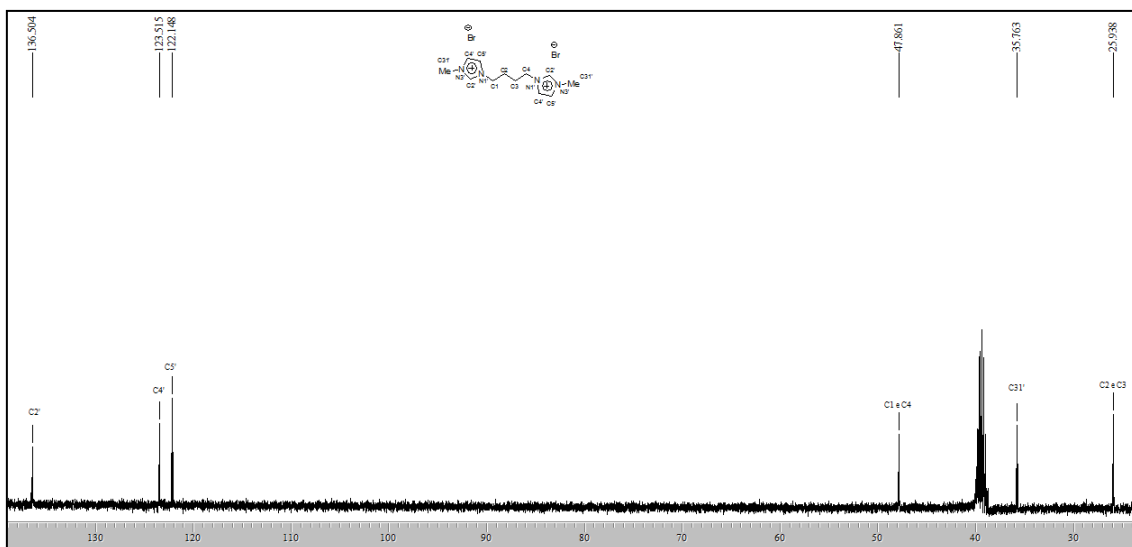


Figura A5. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 1.

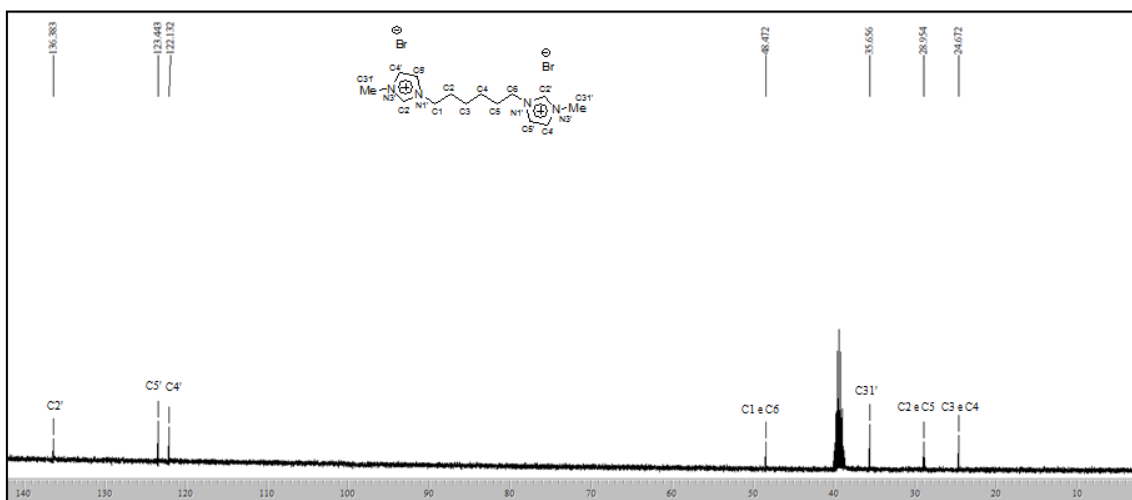


Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 2.

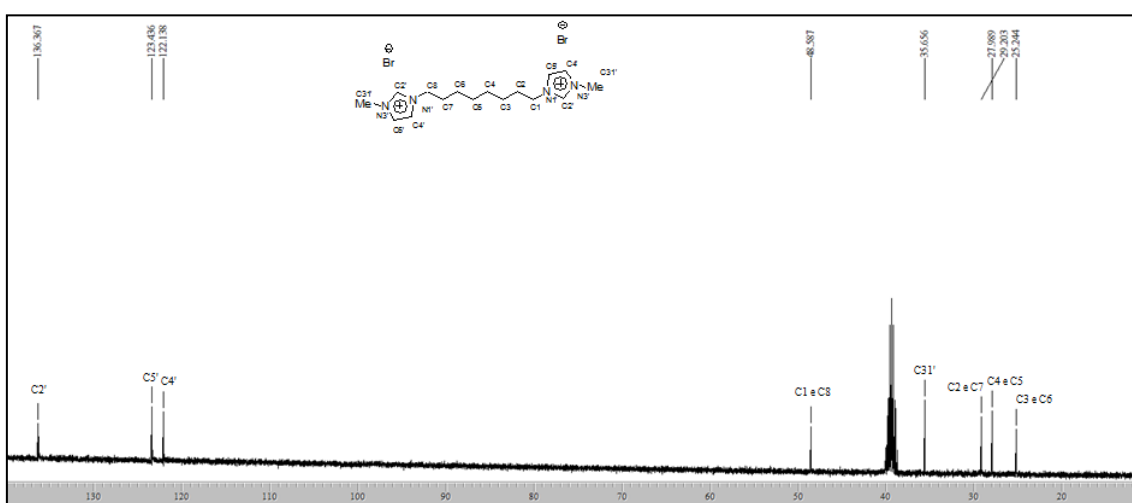


Figura A7. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 3.

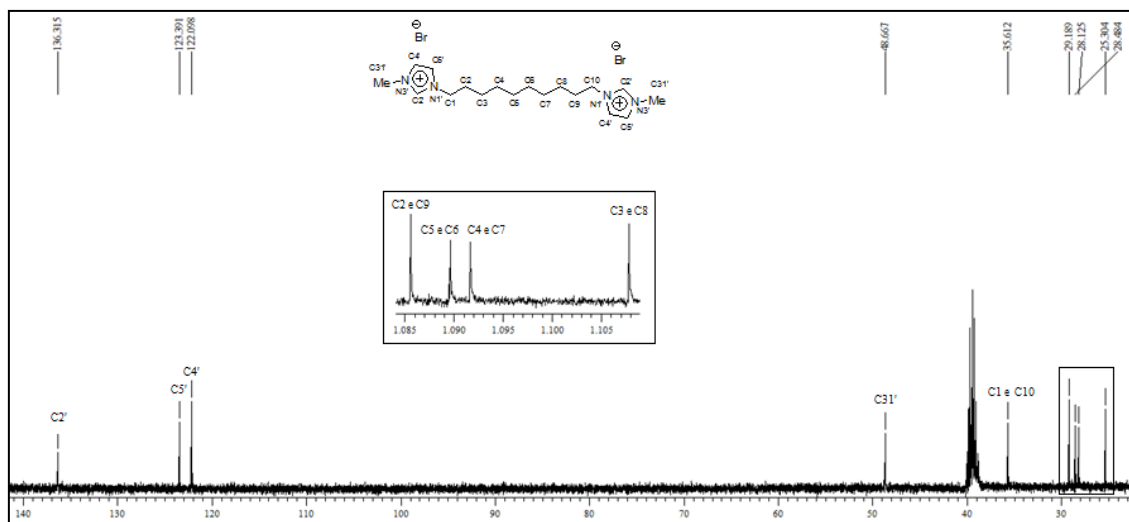


Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4.

ANEXO II
ESPECTRO DE MASSA DOS LI 1-4

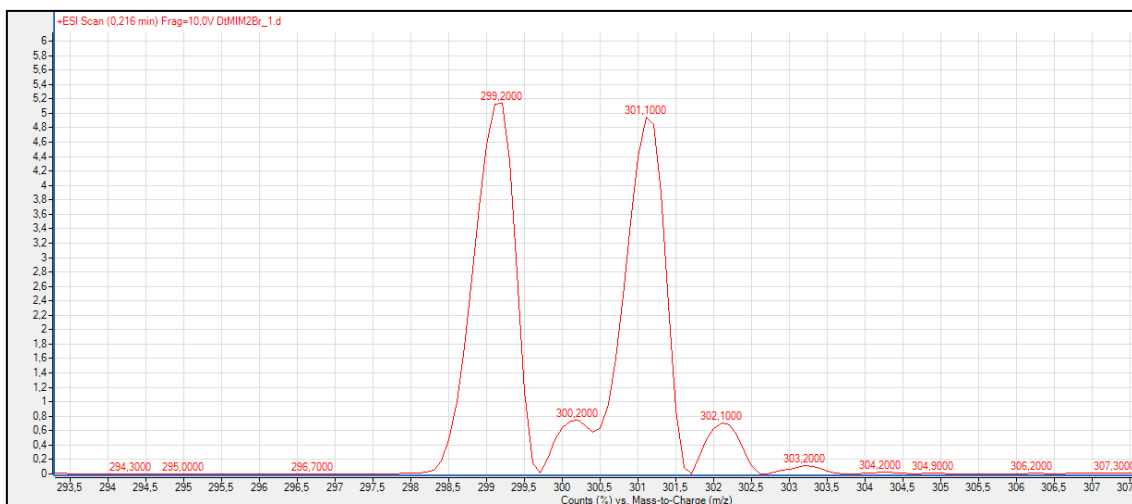


Figura A9. Espectro de massa do composto 1.

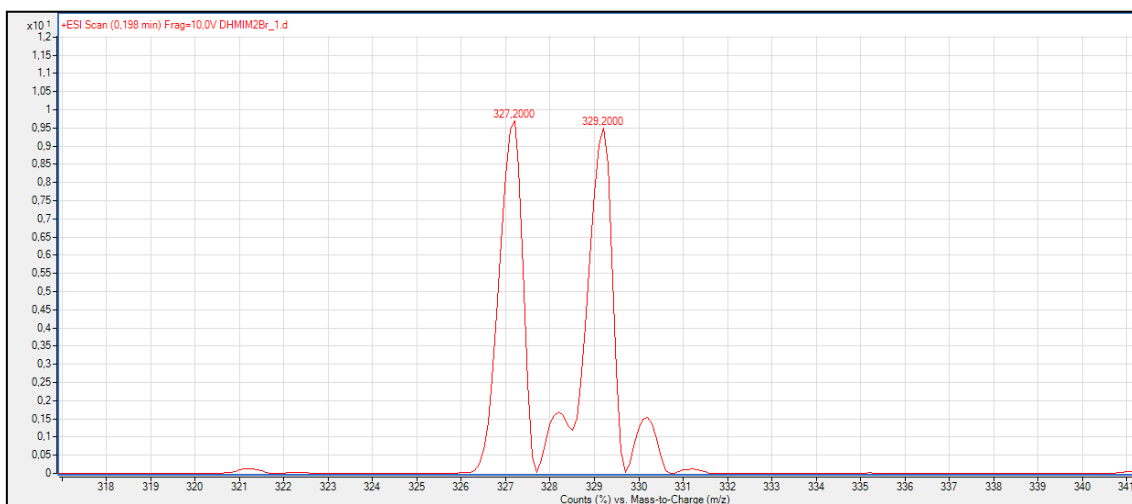


Figura A10. Espectro de massa do composto 2.

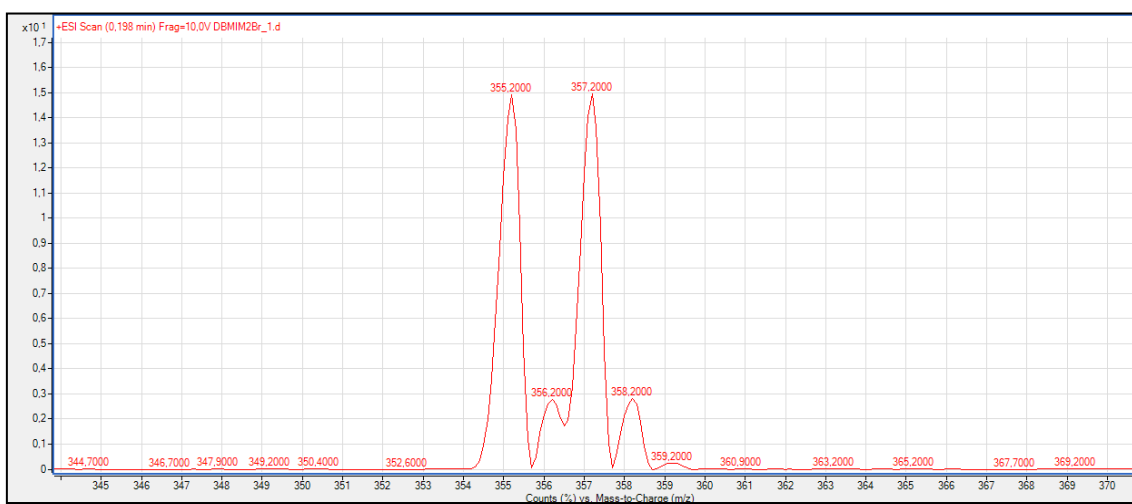


Figura A11. Espectro de massa do composto 3.

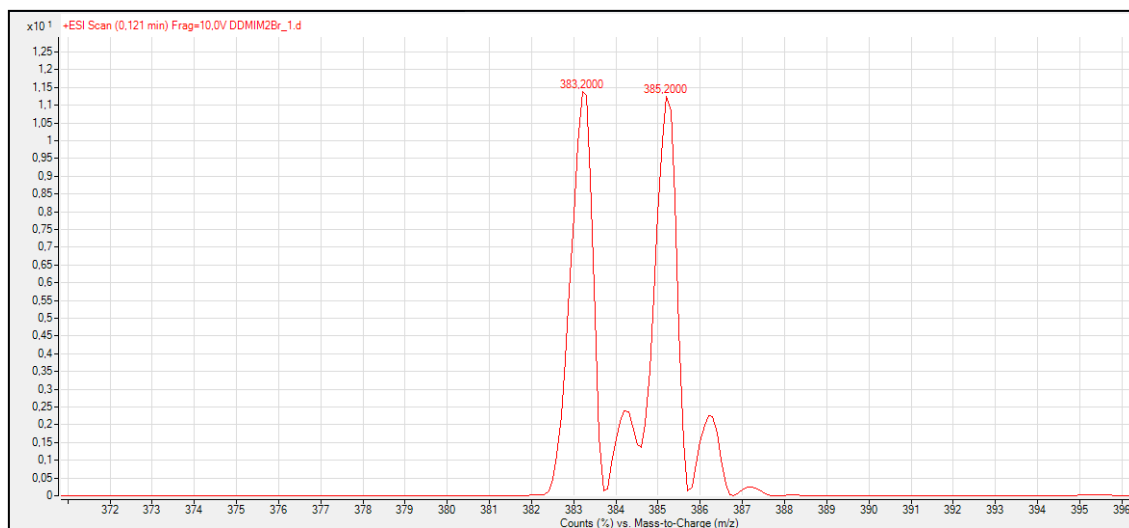


Figura A12. Espectro de massa do composto 4.

ANEXO III
TERMOGRAS DE TGA DOS LI 2-4

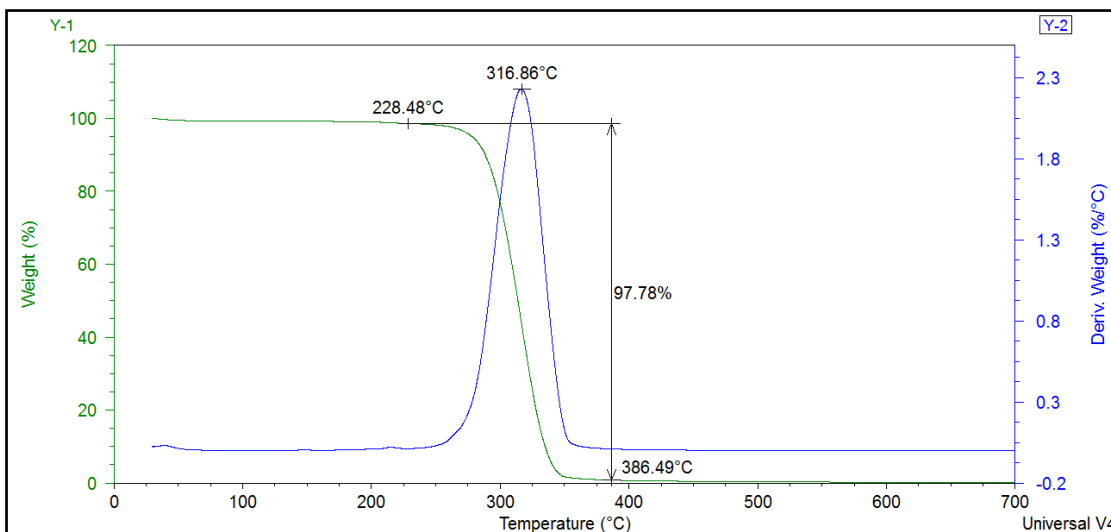


Figura A13. Termograma de TGA do composto 2.

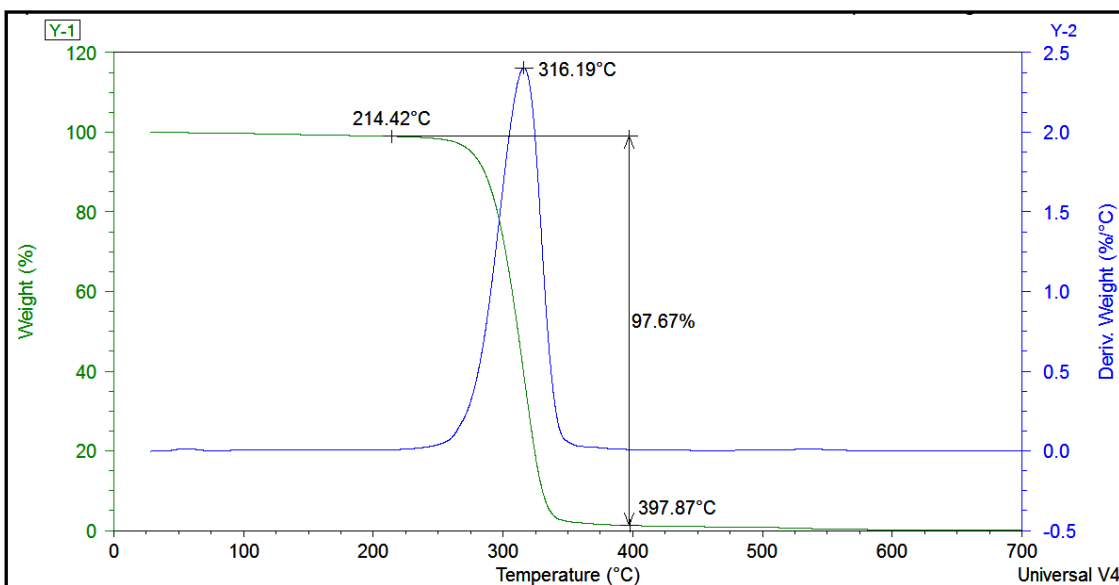


Figura A14. Termograma de TGA do composto 3.

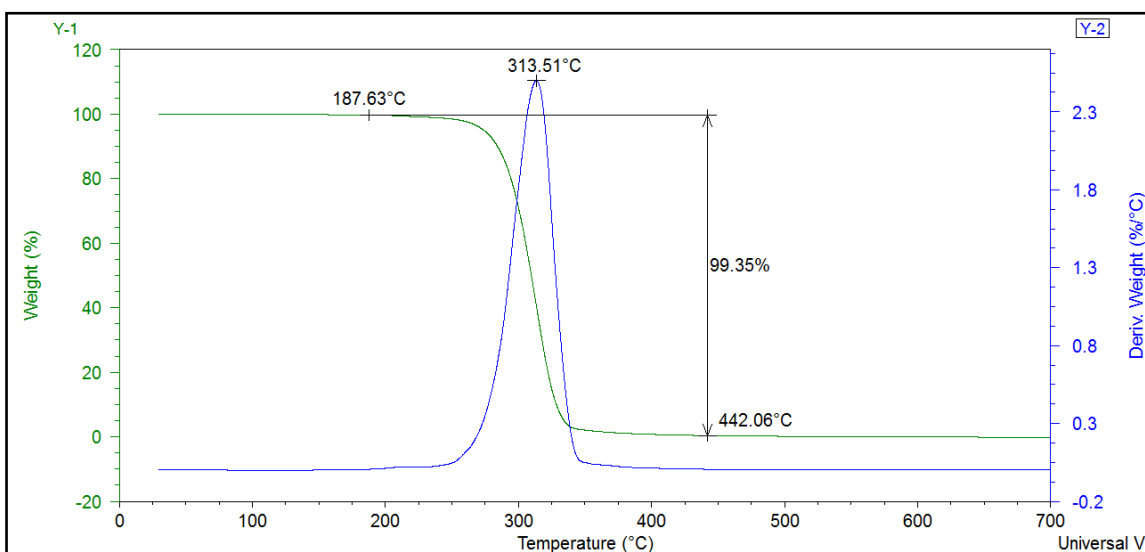


Figura A15. Termograma de TGA do composto 4.

ANEXO IV
TERMOGRAMA DE DSC DAS SOLUÇÕES DOS LI 1-4

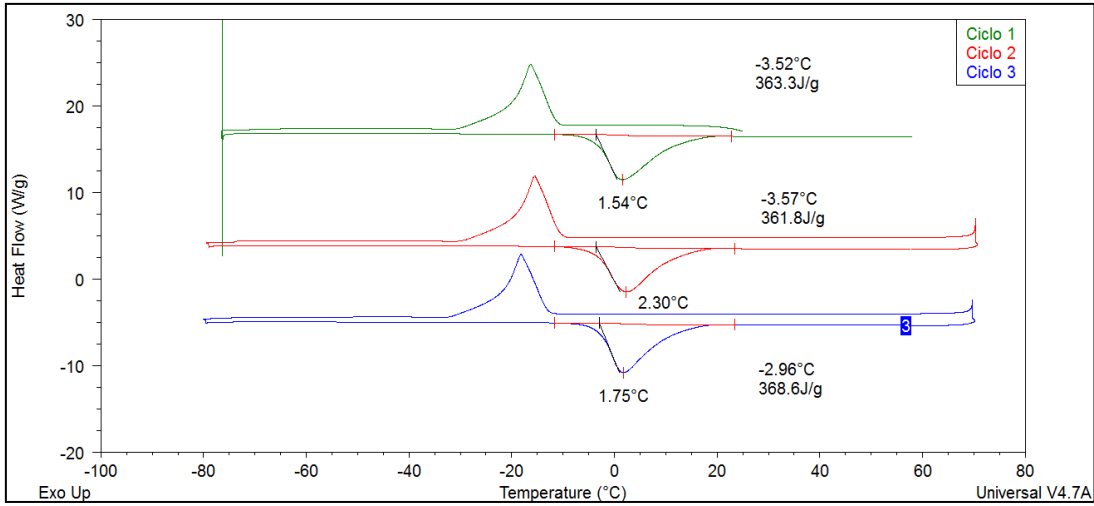


Figura A16. Termograma de DSC da solução aquosa de 0,01 mM do LI 1.

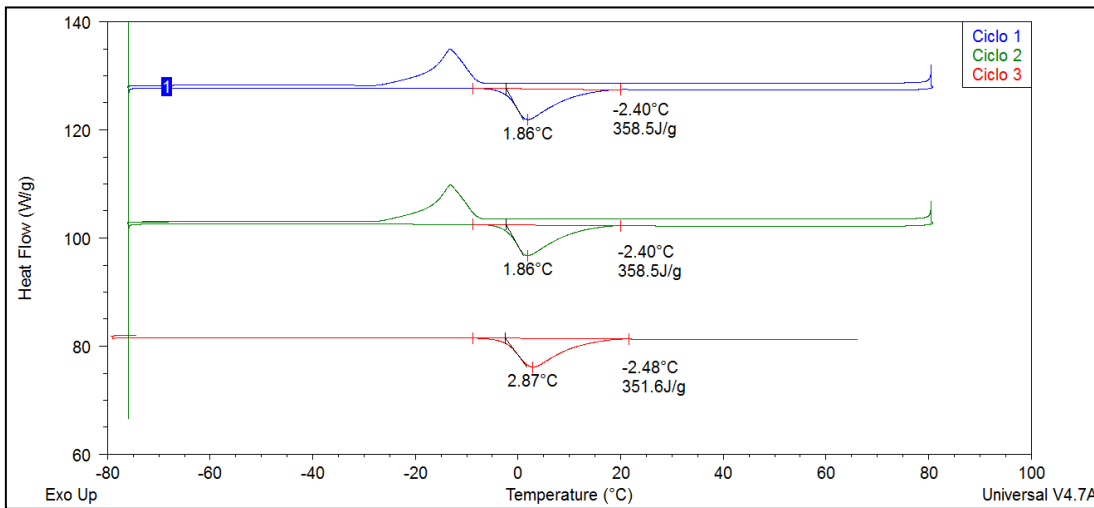


Figura A17. Termograma de DSC da solução aquosa de 1 mM do LI 1.

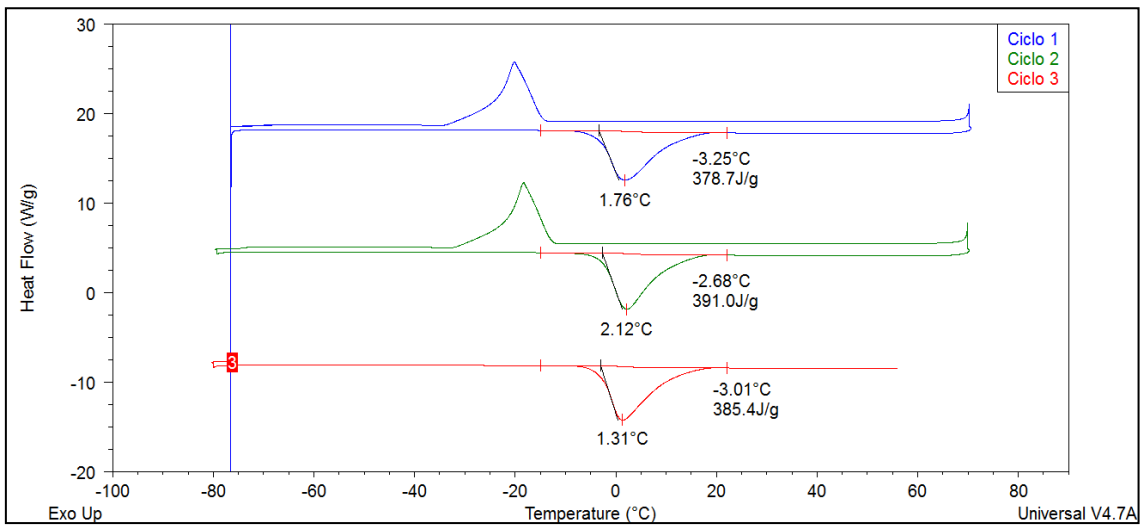


Figura A18. Termograma de DSC da solução aquosa de 10 mM do LI 1.

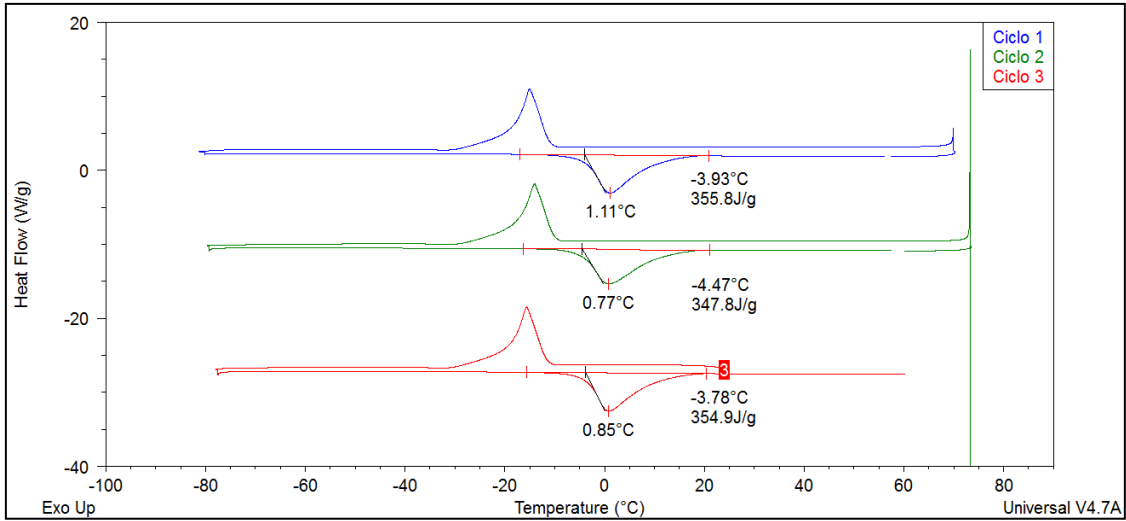


Figura A19. Termograma de DSC da solução aquosa de 100 mM do LI 1.

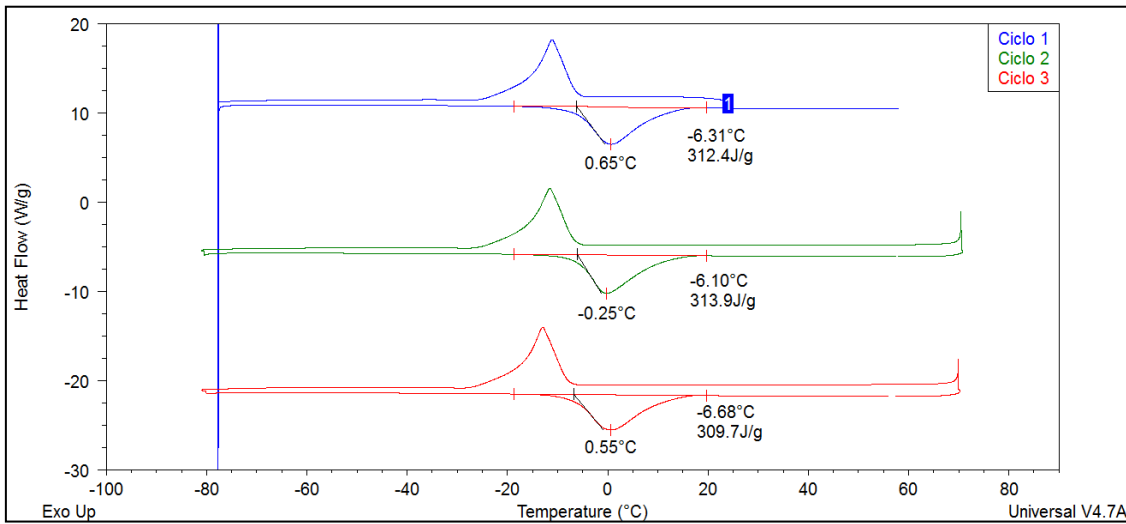


Figura A20. Termograma de DSC da solução aquosa de 200 mM do LI 1.

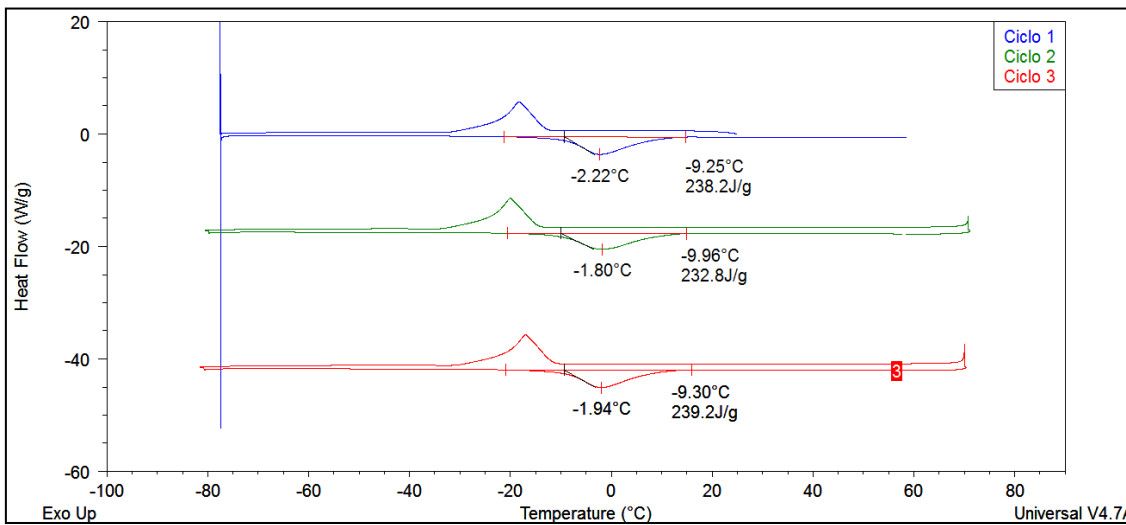


Figura A21. Termograma de DSC da solução aquosa de 500 mM do LI 1.

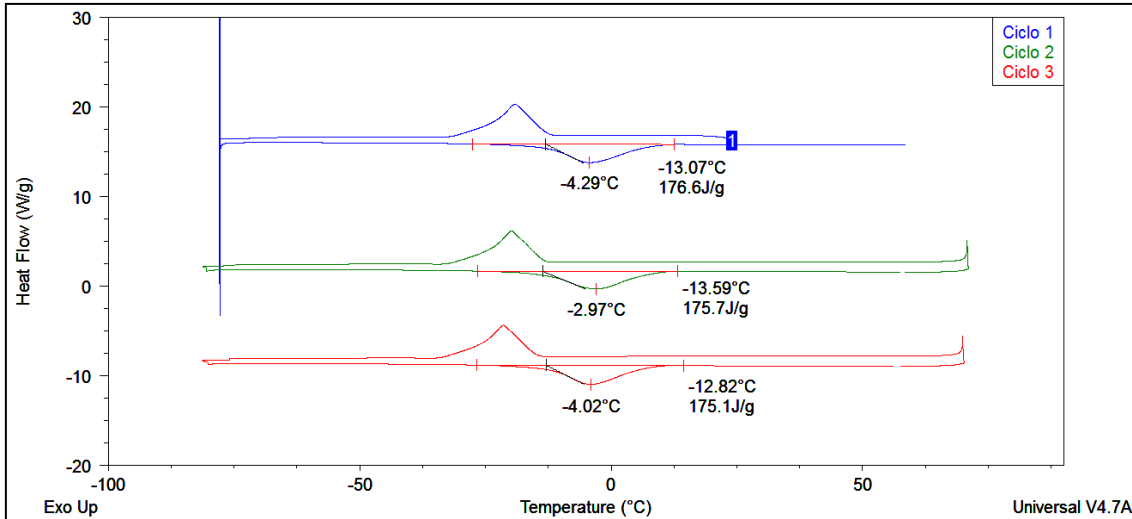


Figura A22. Termograma de DSC da solução aquosa de 800 mM do LI 1.

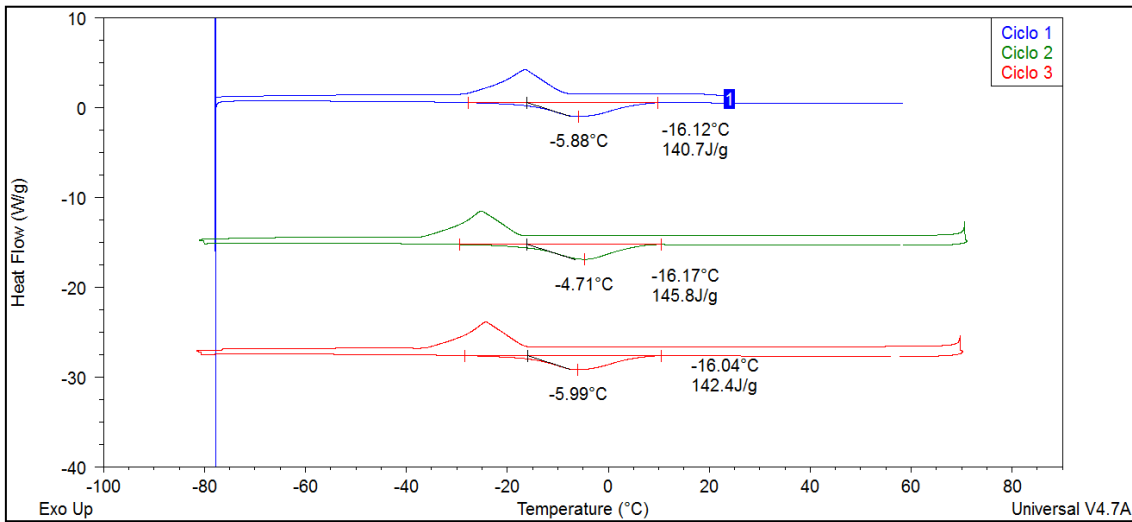


Figura A23. Termograma de DSC da solução aquosa de 1000 mM do LI 1.

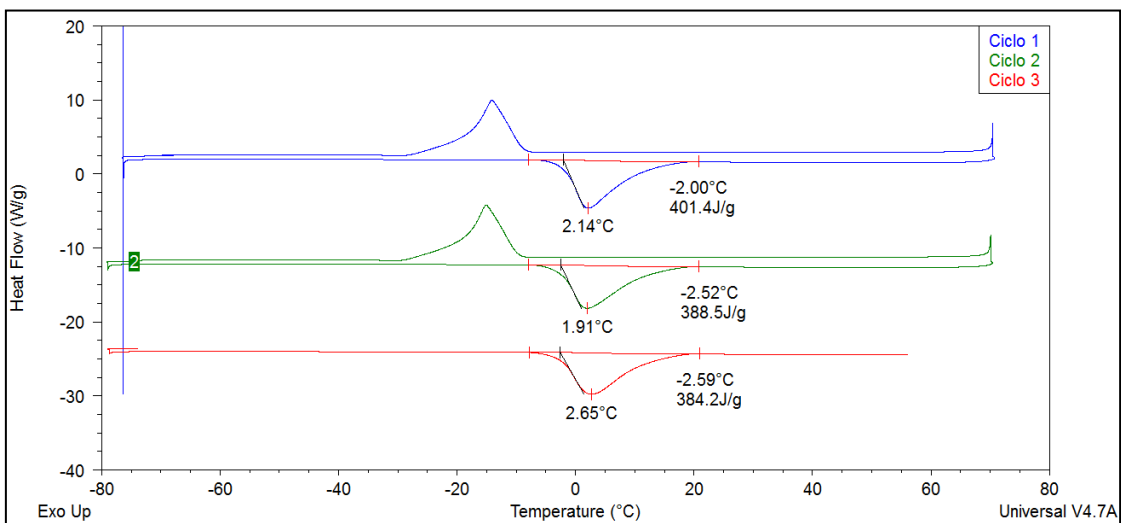


Figura A24. Termograma de DSC da solução aquosa de 0,01 mM do LI 2.

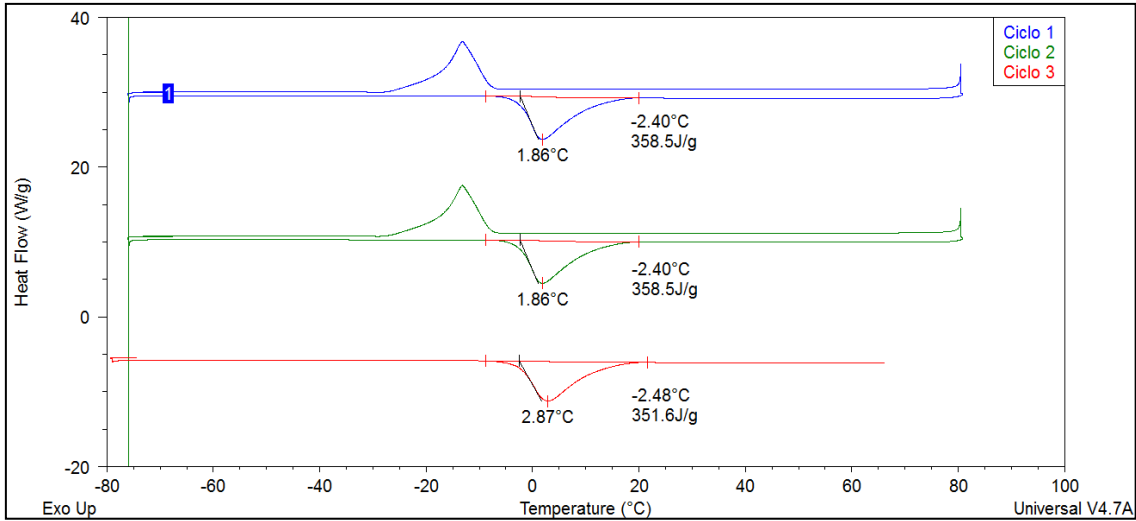


Figura A25. Termograma de DSC da solução aquosa de 1 mM do LI 2.

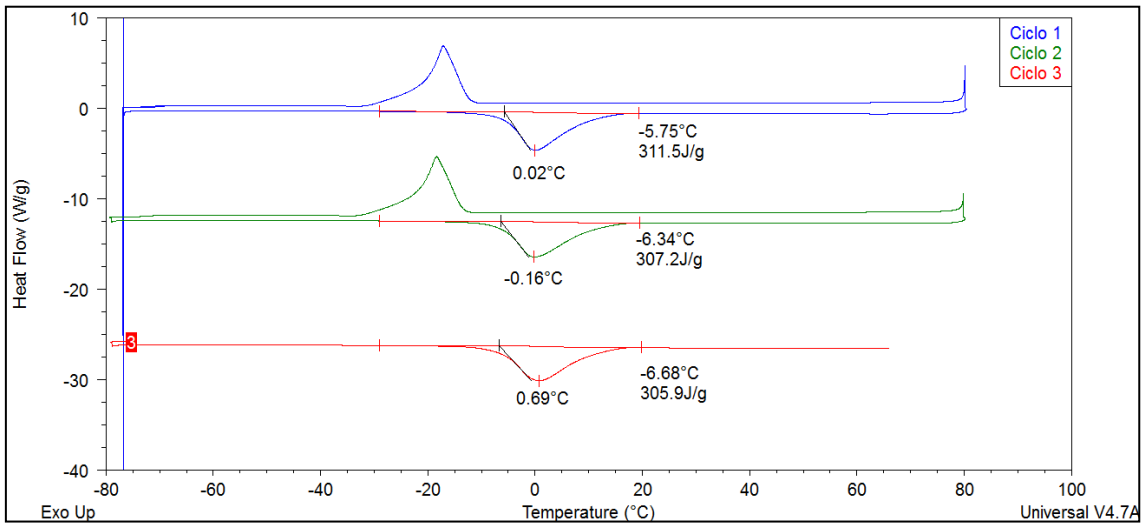


Figura A26. Termograma de DSC da solução aquosa de 10 mM do LI 2.

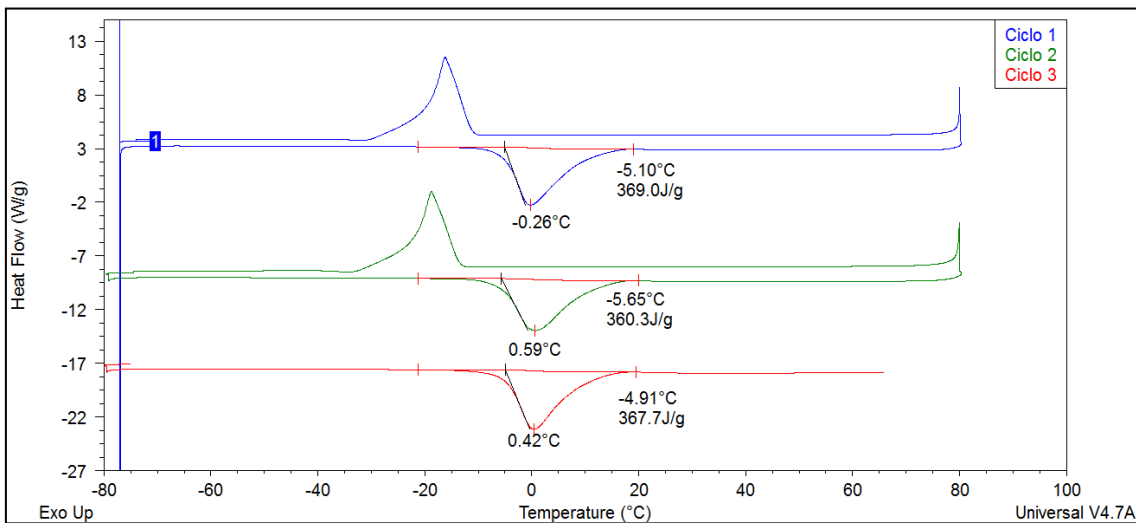


Figura A27. Termograma de DSC da solução aquosa de 100 mM do LI 2.

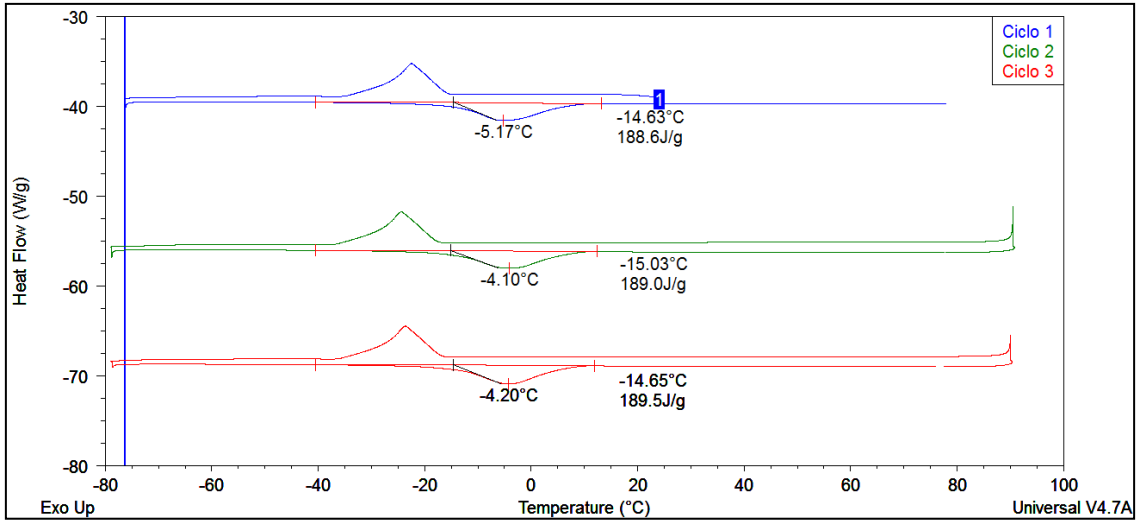


Figura A28. Termograma de DSC da solução aquosa de 200 mM do LI 2.

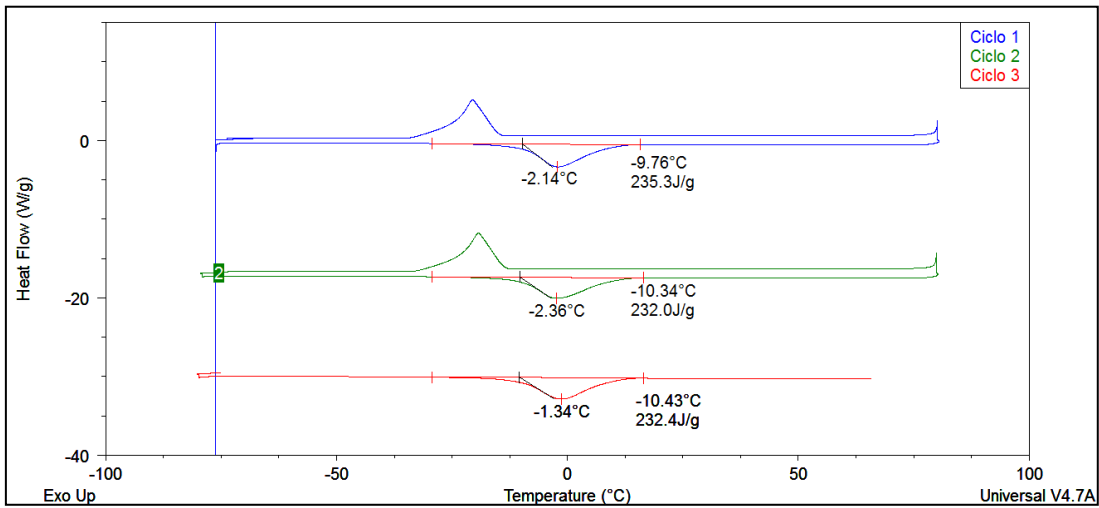


Figura A29. Termograma de DSC da solução aquosa de 500 mM do LI 2.

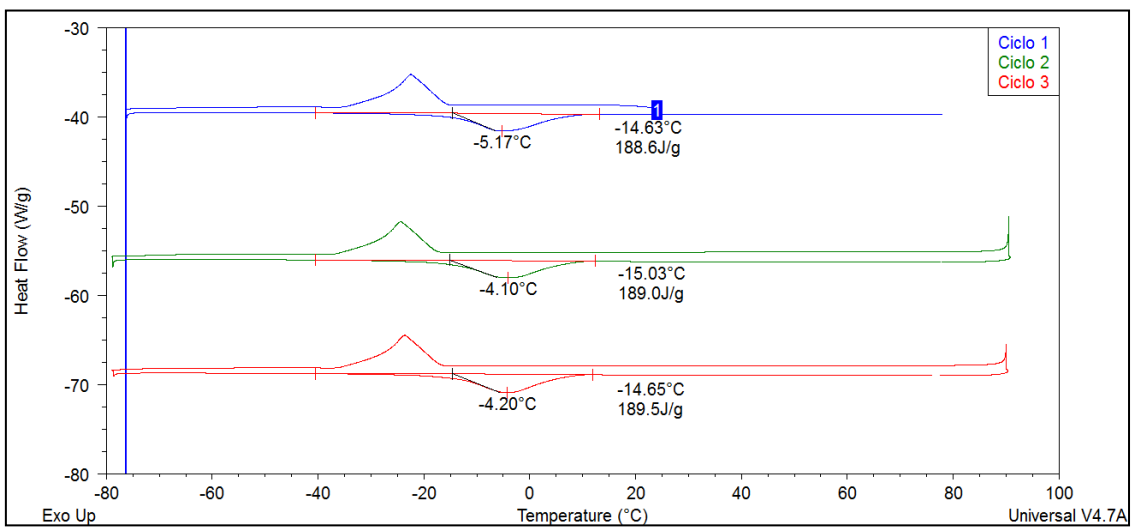


Figura A30. Termograma de DSC da solução aquosa de 800 mM do LI 2.

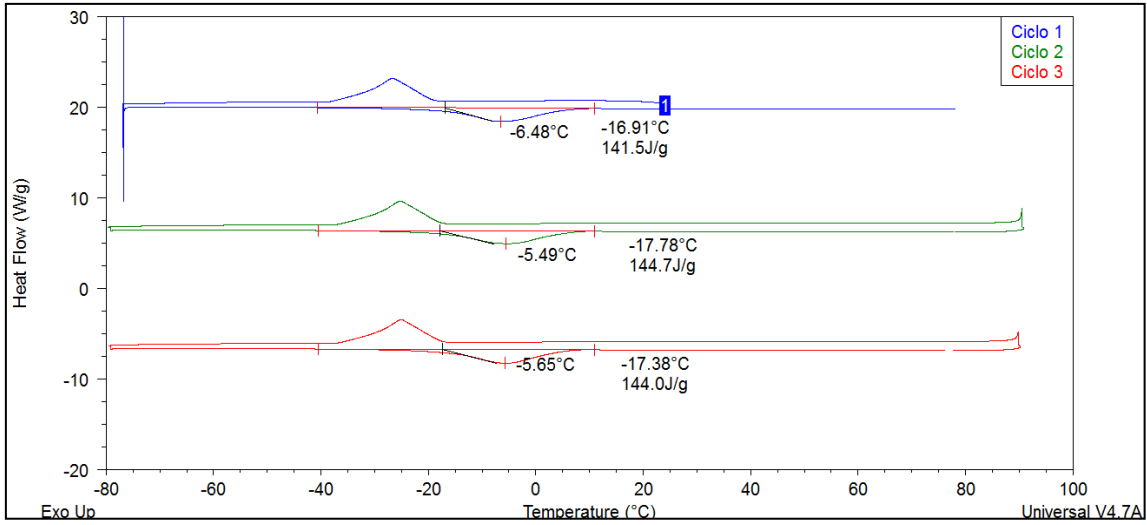


Figura A31. Termograma de DSC da solução aquosa de 1000 mM do LI 2.

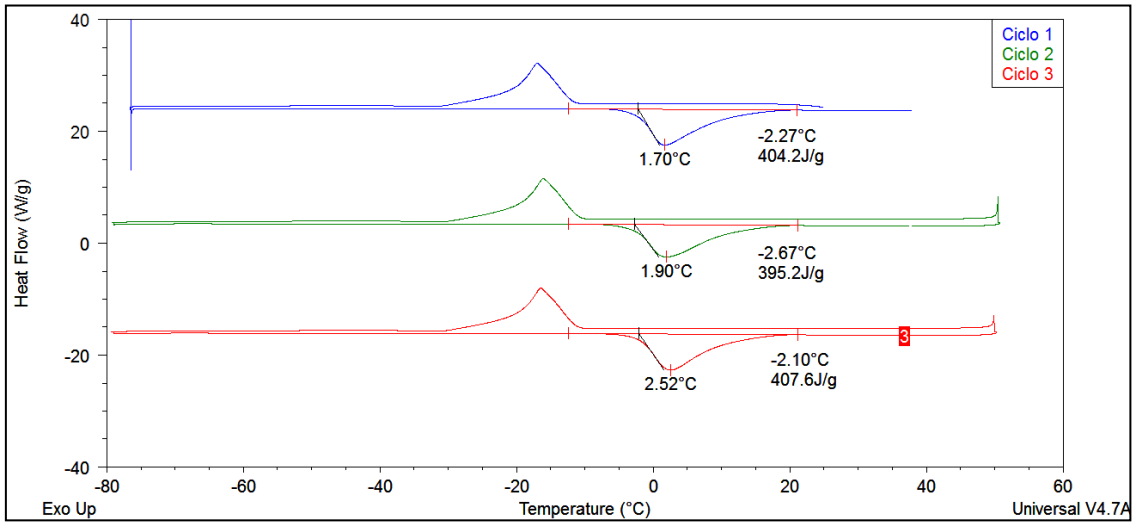


Figura A32. Termograma de DSC da solução aquosa de 0,01 mM do LI 3.

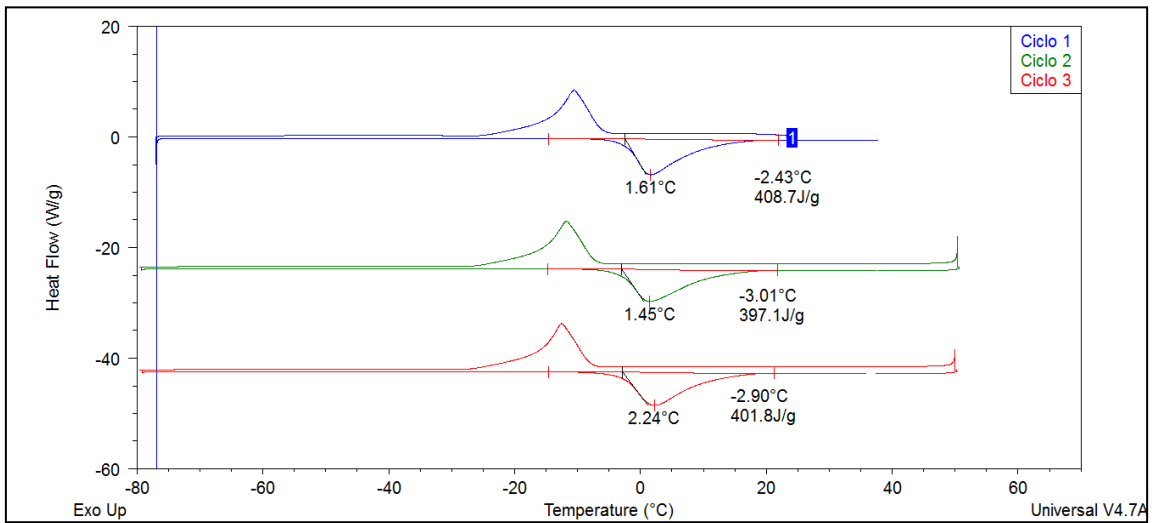


Figura A33. Termograma de DSC da solução aquosa de 1 mM do LI 3.

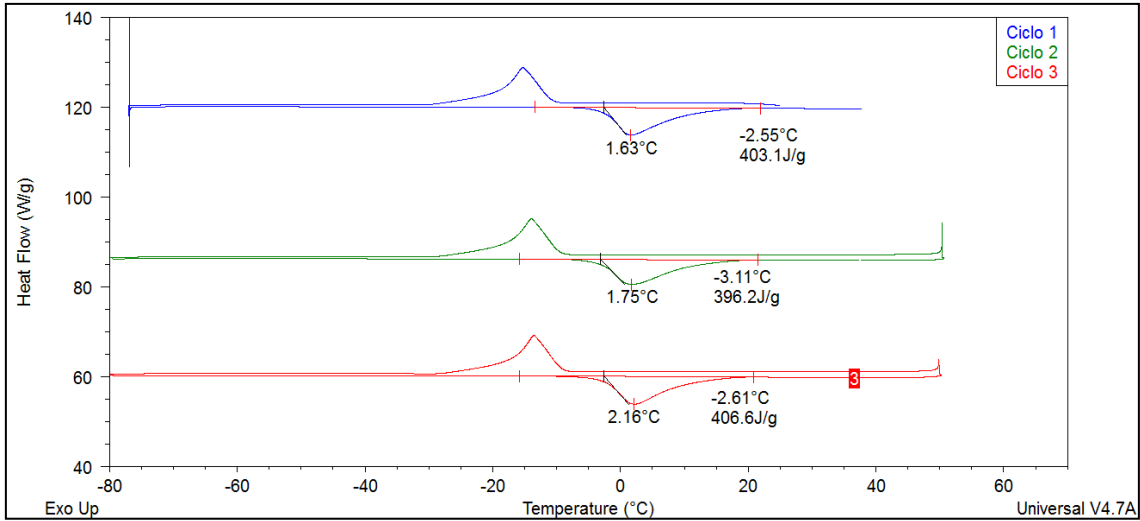


Figura A34. Termograma de DSC da solução aquosa de 10 mM do LI 3.

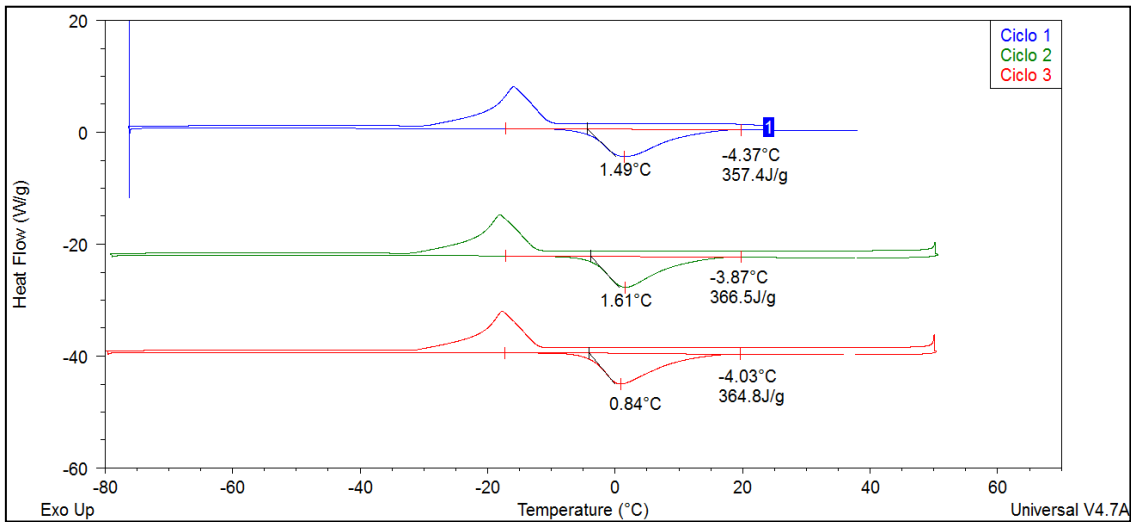


Figura A35. Termograma de DSC da solução aquosa de 100 mM do LI 3.

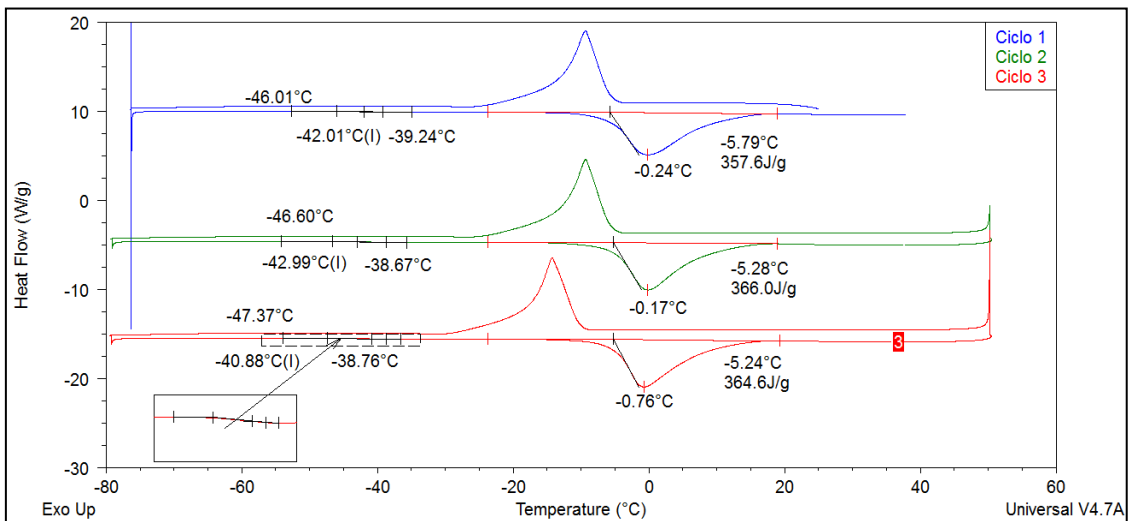


Figura A36. Termograma de DSC da solução aquosa de 200 mM do LI 3.

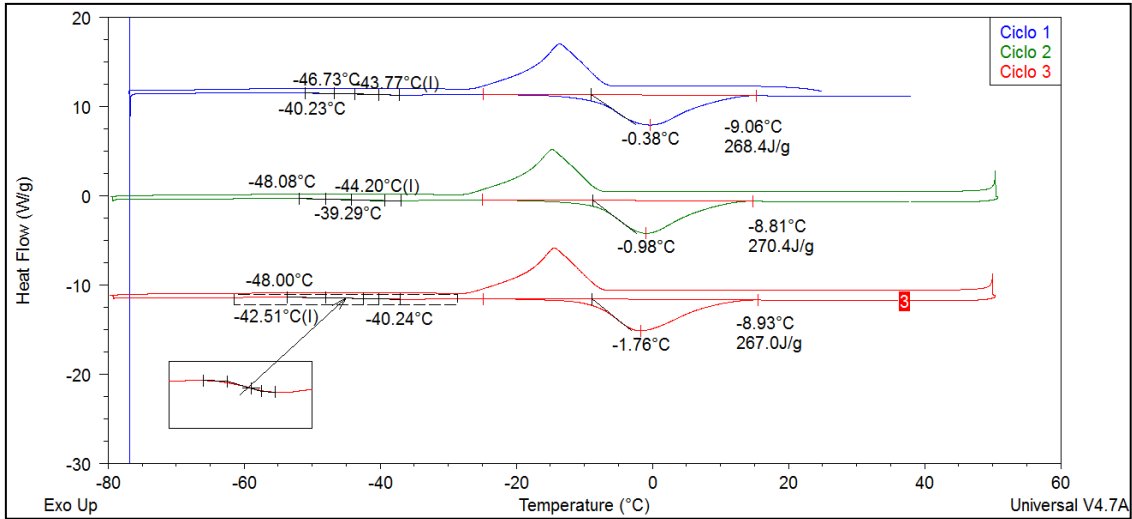


Figura A37. Termograma de DSC da solução aquosa de 500 mM do LI 3.

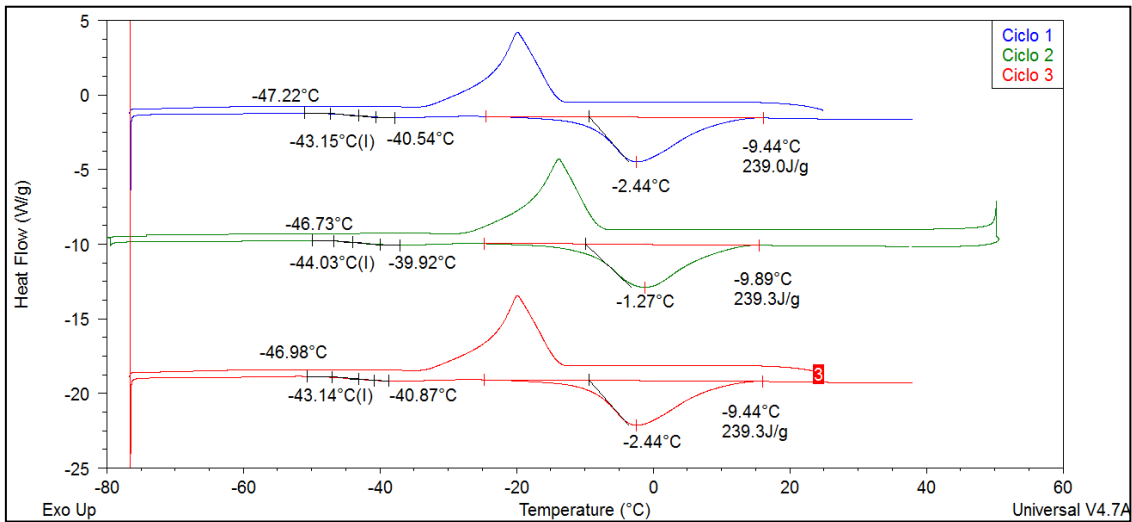


Figura A38. Termograma de DSC da solução aquosa de 800 mM do LI 3.

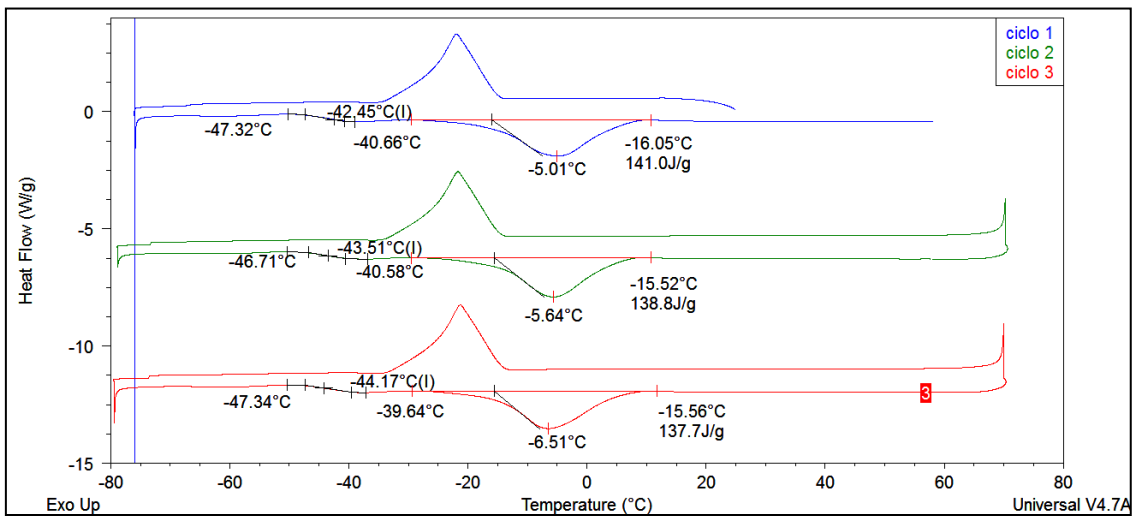


Figura A39. Termograma de DSC da solução aquosa de 1000 mM do LI 3.

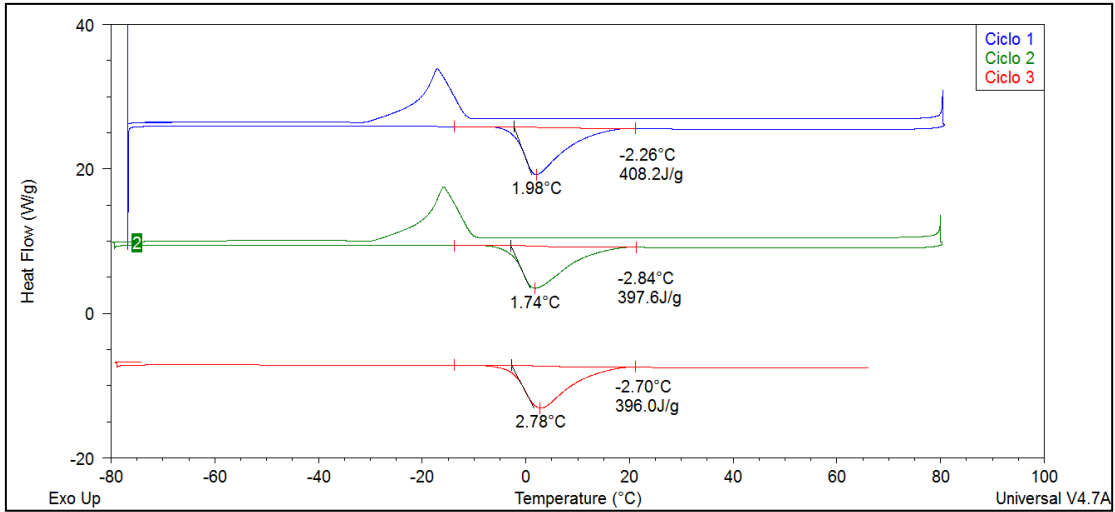


Figura A40. Termograma de DSC da solução aquosa de 0,01 mM do LI 4.

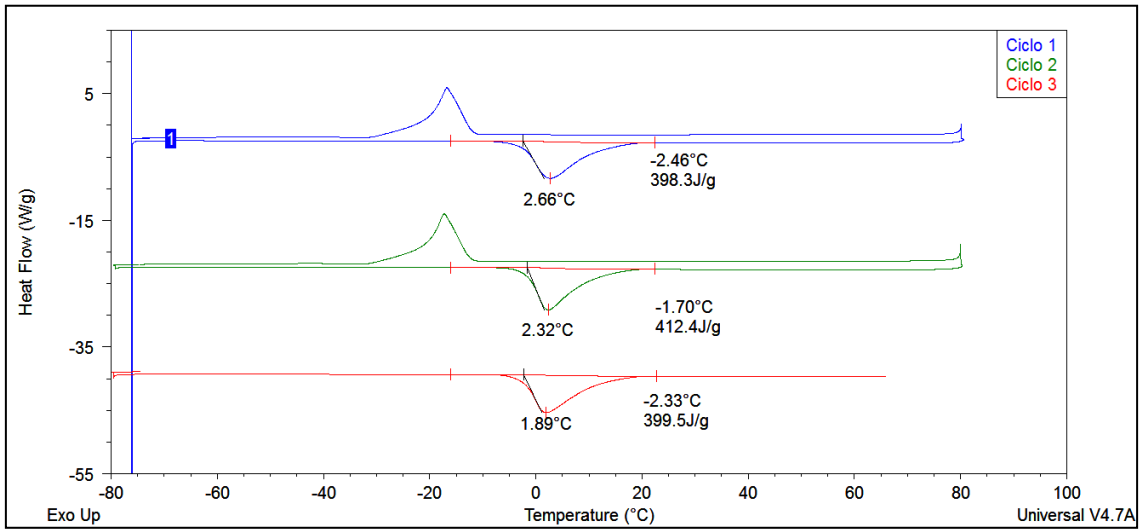


Figura A41. Termograma de DSC da solução aquosa de 1 mM do LI 4.

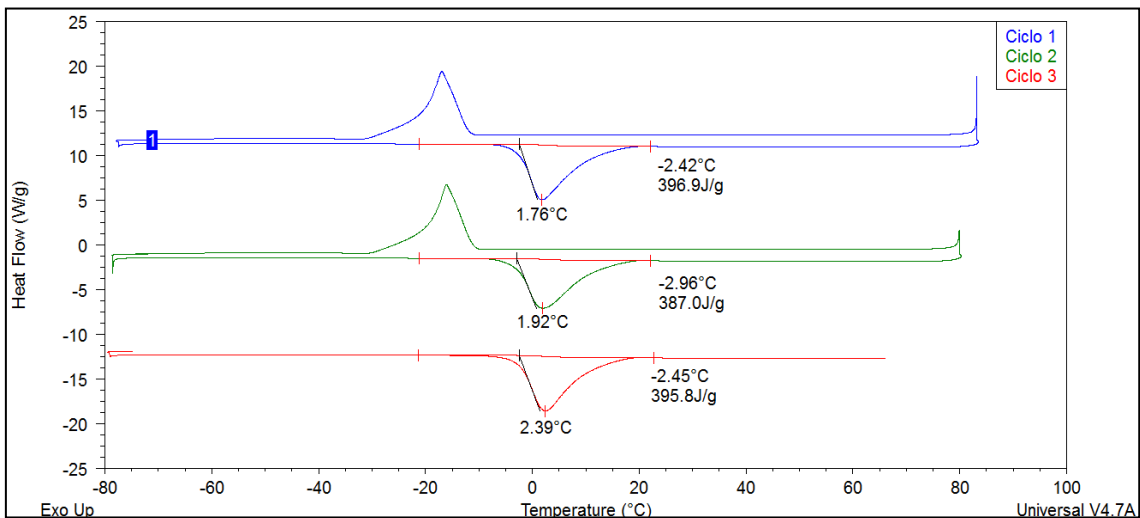


Figura A42. Termograma de DSC da solução aquosa de 10 mM do LI 4.

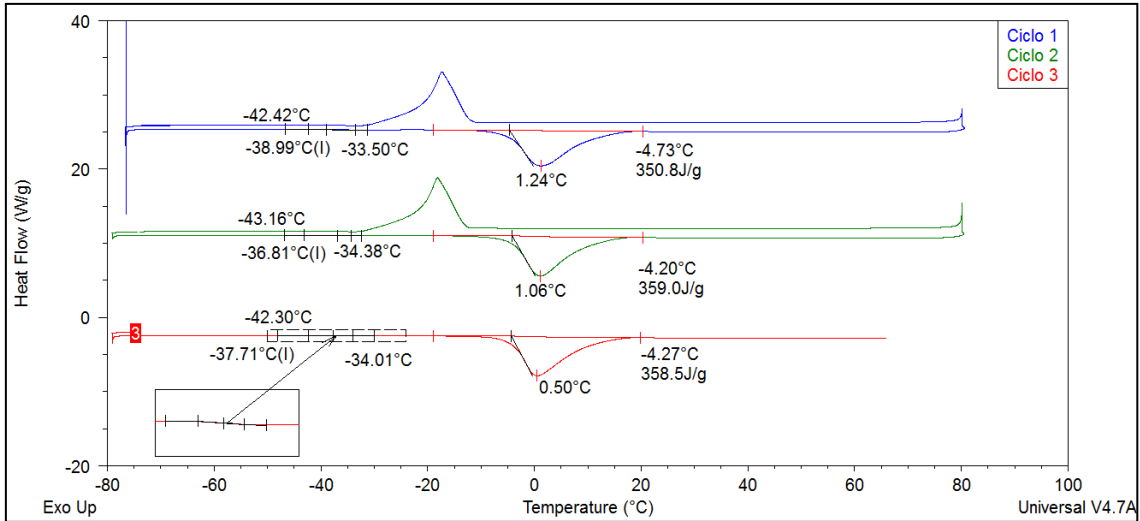


Figura A43. Termograma de DSC da solução aquosa de 100 mM do LI 4.

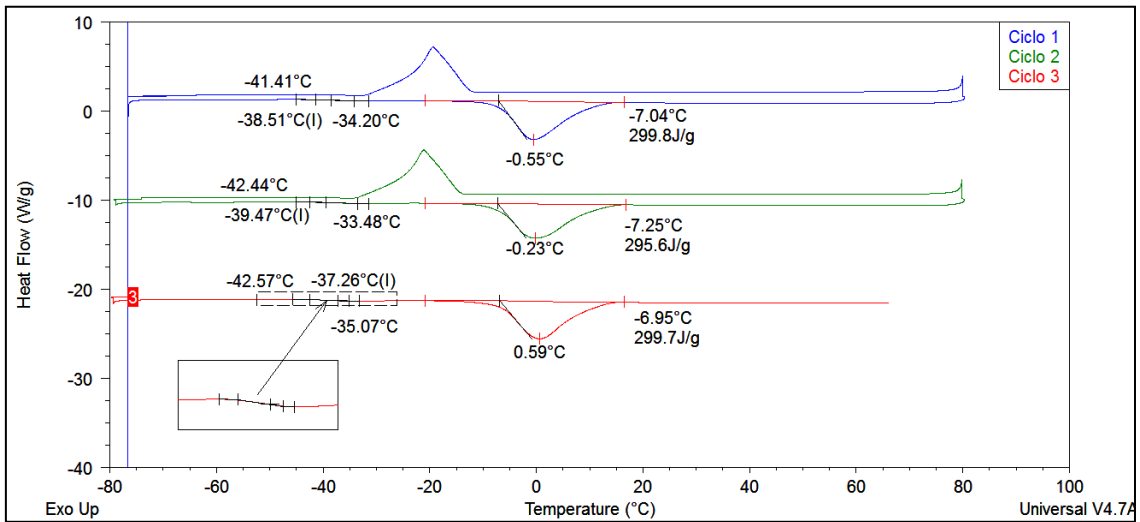


Figura A44. Termograma de DSC da solução aquosa de 200 mM do LI 4.

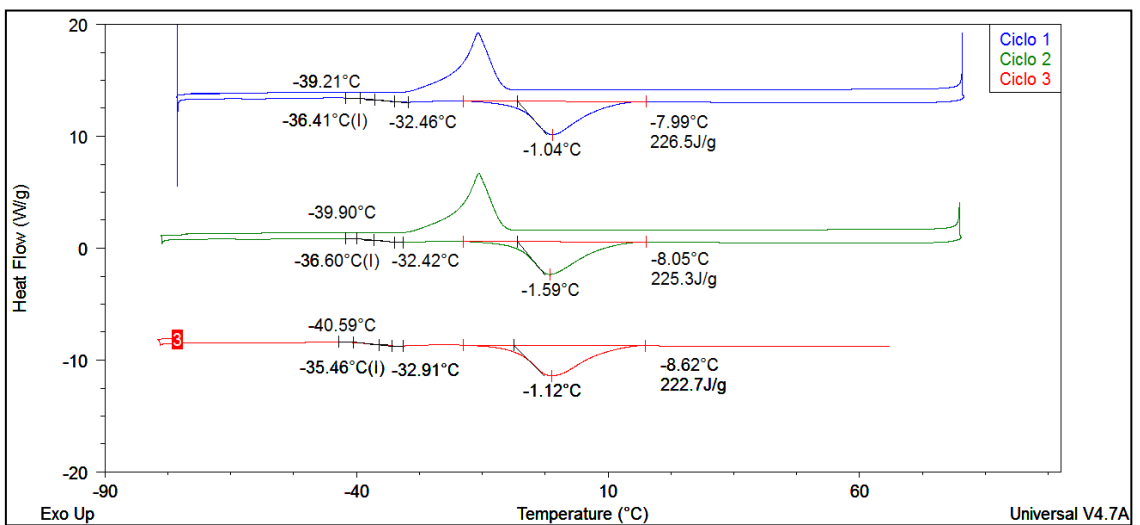


Figura A45. Termograma de DSC da solução aquosa de 500 mM do LI 4.

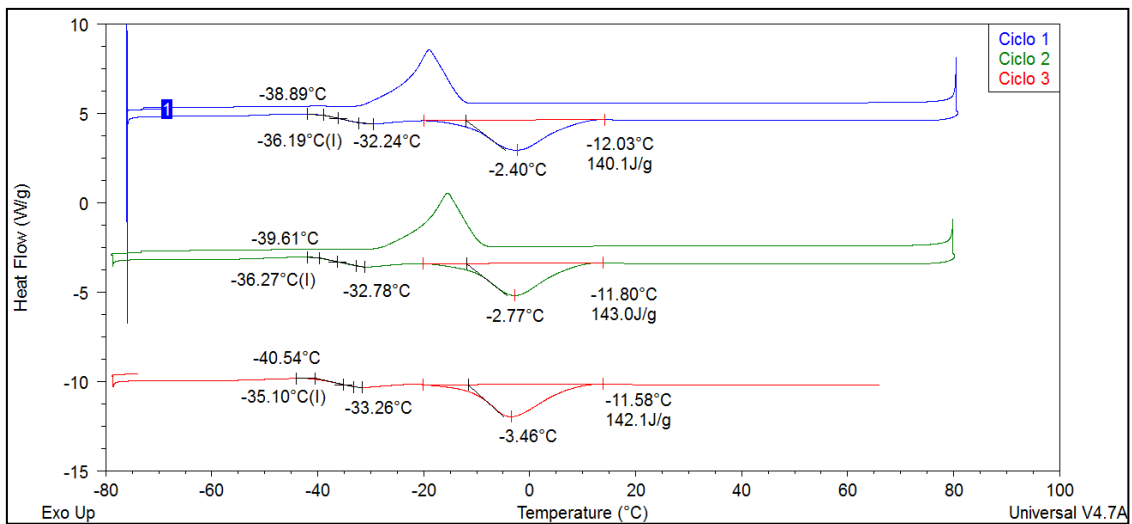


Figura A46. Termograma de DSC da solução aquosa de 800 mM do LI 4.

ANEXO V
ESPECTROS DE DLS DAS SOLUÇÕES DOS LI 1-4

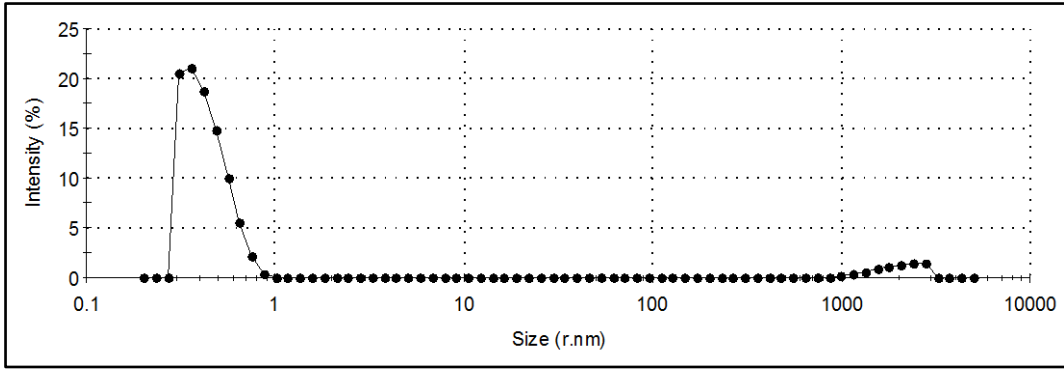


Figura A48. Espectro da solução aquosa de 0,01 mM do LI 1.

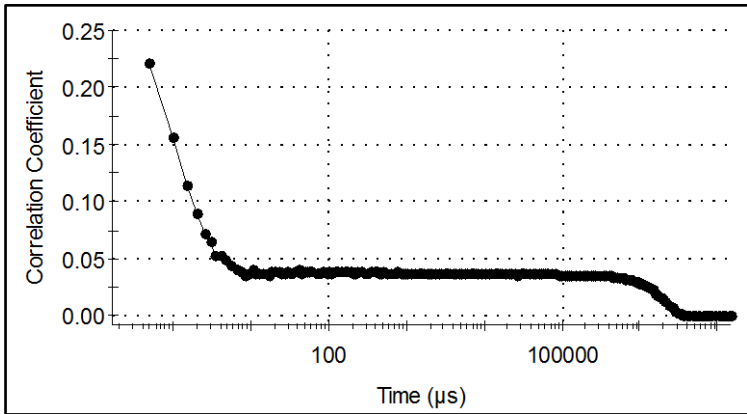


Figura A49. Função de correlação da solução de 0,01 mM do LI 1.

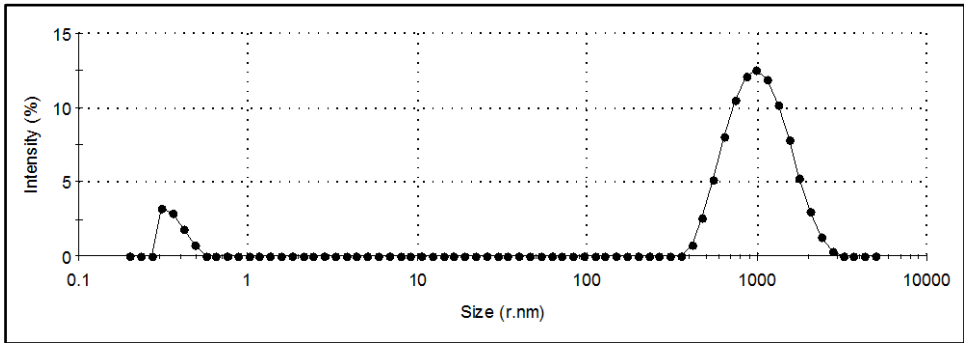


Figura A50. Espectro da solução aquosa de 1 mM do LI 1.

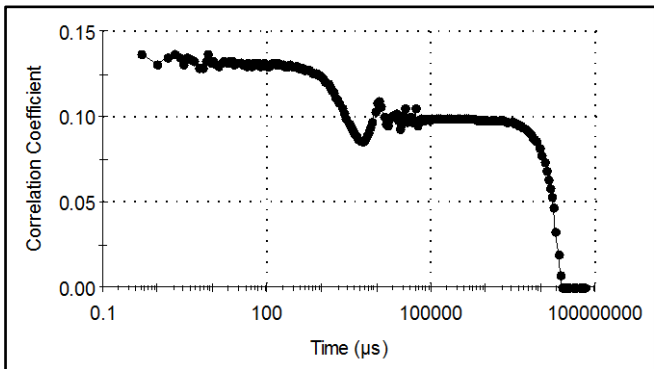


Figura A451. Função de correlação da solução de 1 mM do LI 1.

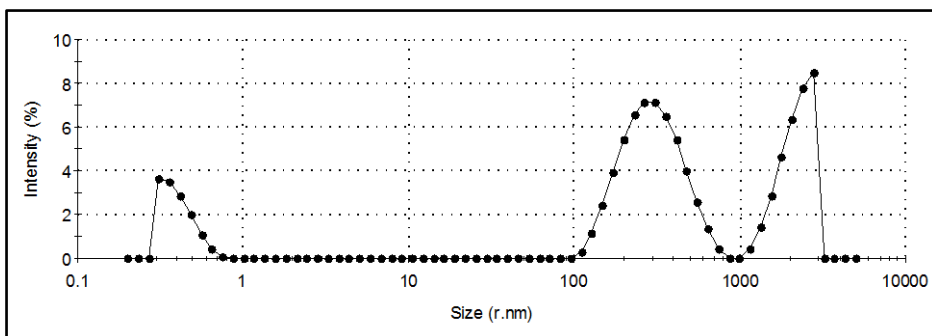


Figura A52. Espectro da solução aquosa de 10 mM do LI 1.

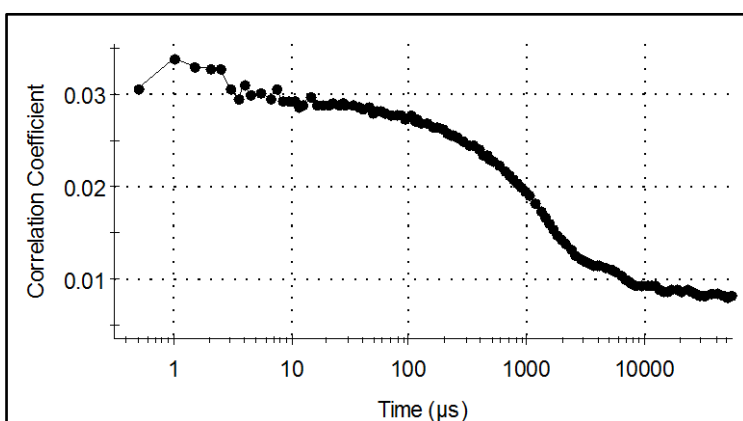


Figura A53. Função de correlação da solução de 10 mM do LI 1.

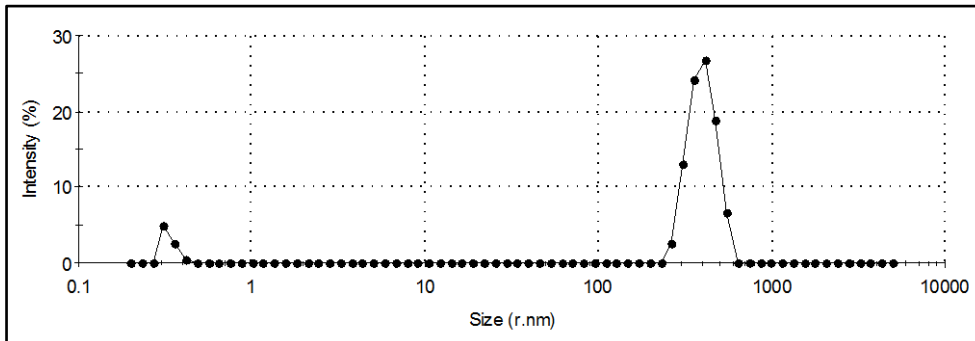


Figura A54. Espectro da solução aquosa de 100 mM do LI 1.

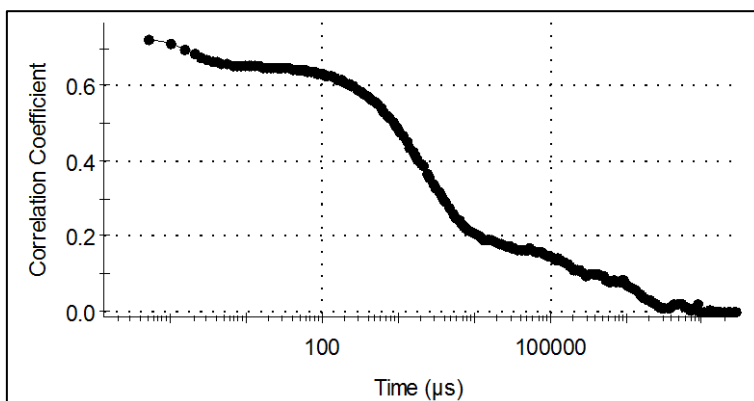


Figura A55. Função de correlação da solução de 100 mM do LI 1.

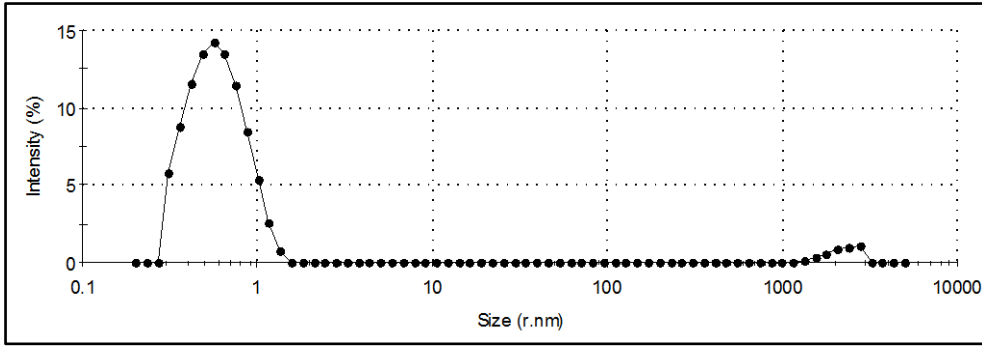


Figura A56. Espectro da solução aquosa de 200 mM do LI 1.

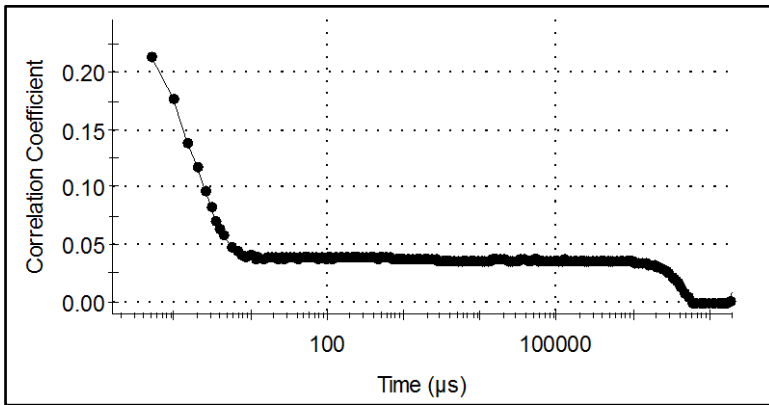


Figura A57. Função de correlação da solução de 200 mM do LI 1.

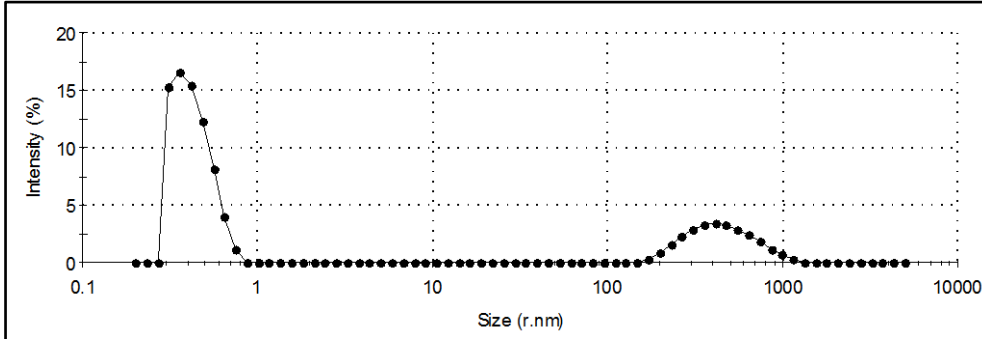


Figura A58. Espectro da solução aquosa de 500 mM do LI 1.

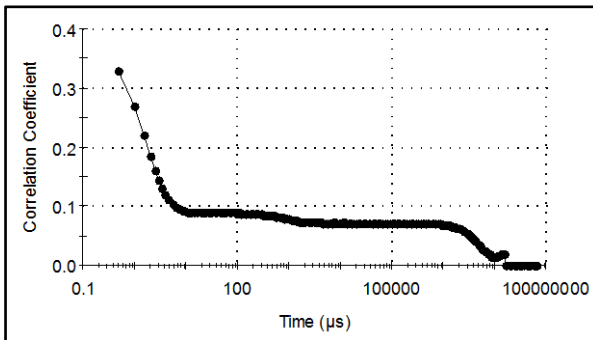


Figura A59. Função de correlação da solução de 500 mM do LI 1.

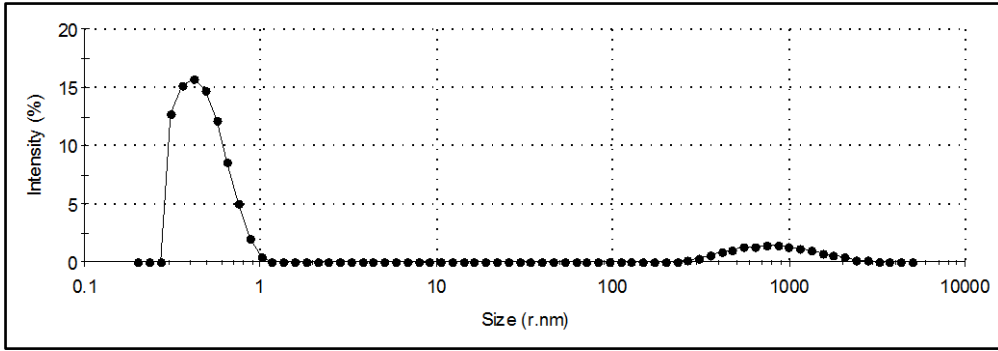


Figura A60. Espectro da solução aquosa de 800 mM do LI 1.

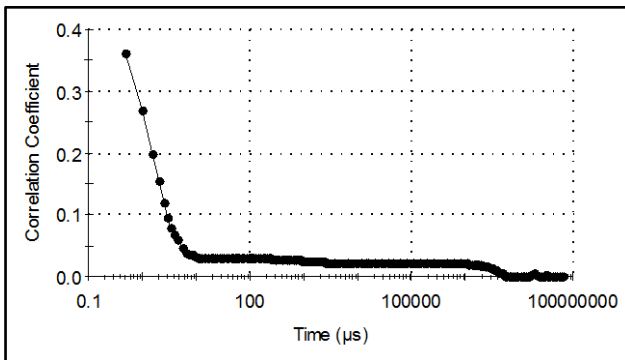


Figura A61. Função de correlação da solução de 800 mM do LI 1.

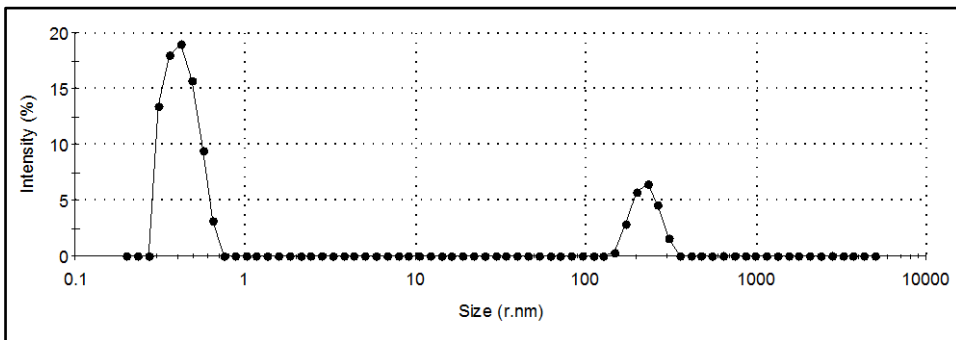
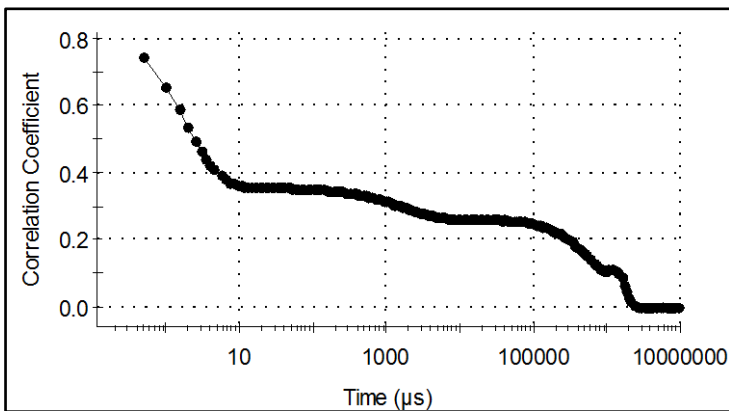


Figura A62. Espectro da solução aquosa de 0,01 mM do LI 2.



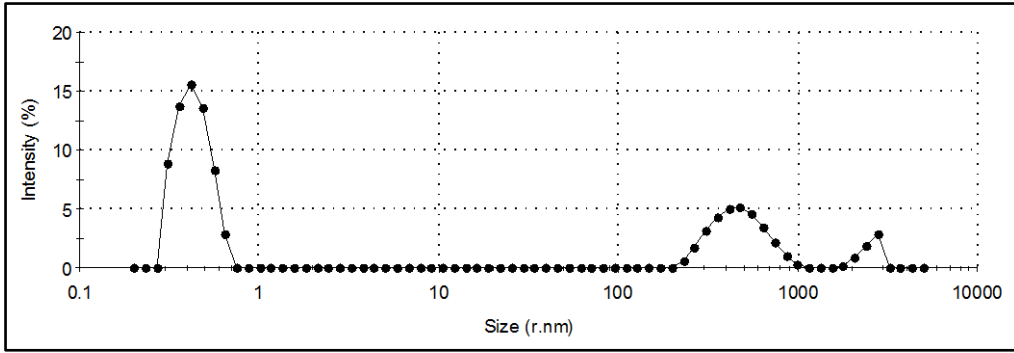


Figura A63. Espectro da solução aquosa de 1 mM do LI 2.

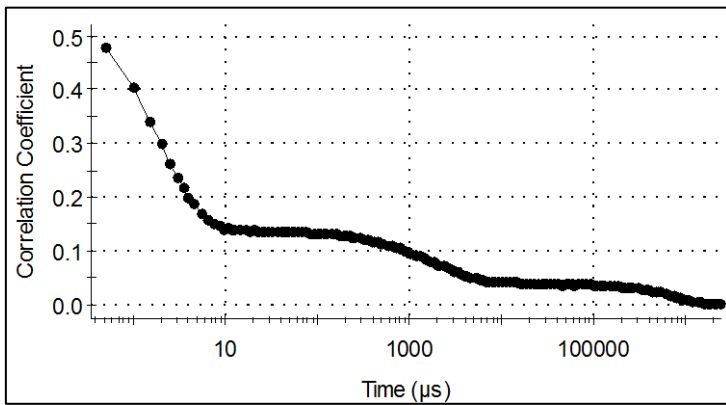


Figura A64. Função de correlação da solução de 1 mM do LI 2.

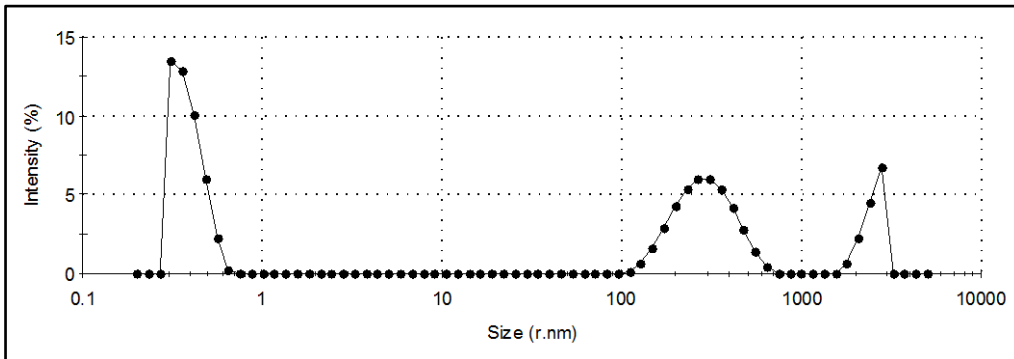


Figura A65. Espectro da solução aquosa de 10 mM do LI 2.

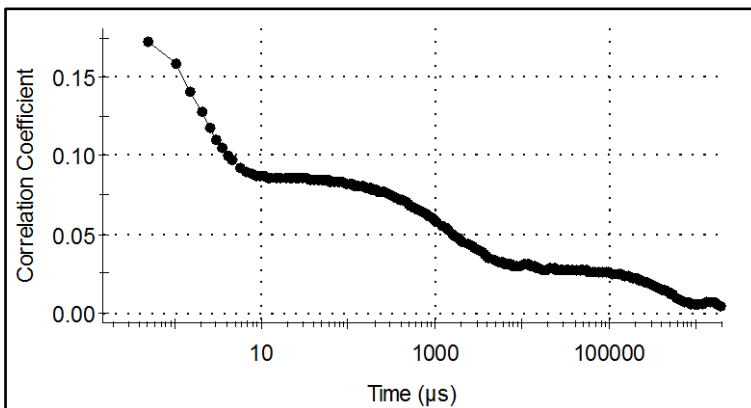


Figura A66. Função de correlação da solução de 10 mM do LI 2.

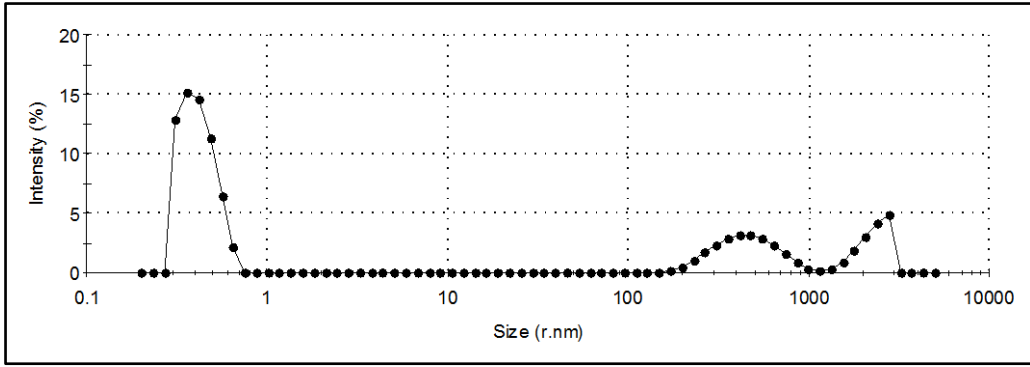


Figura A67. Espectro da solução aquosa de 100 mM do LI 2.

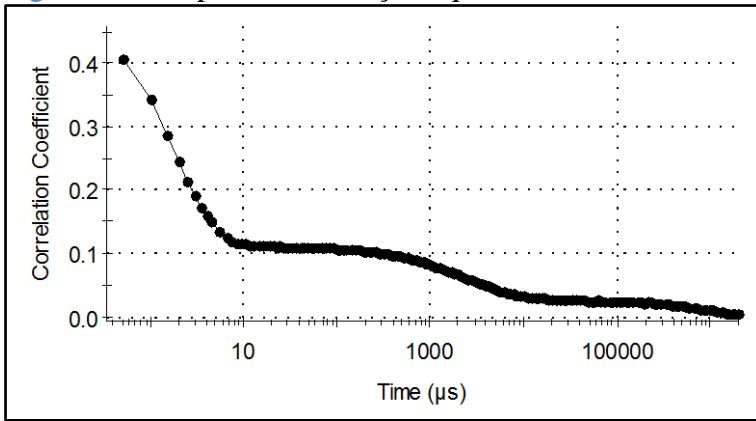


Figura A68. Função de correlação da solução de 100 mM do LI 2.

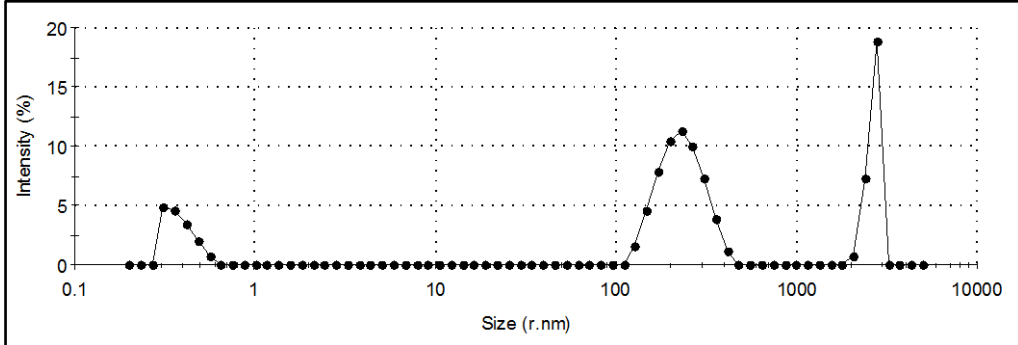


Figura A69. Espectro da solução aquosa de 200 mM do LI 2.

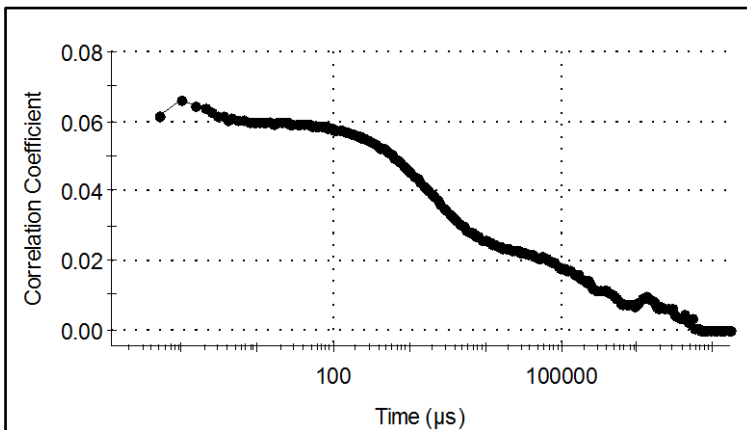


Figura A70. Função de correlação da solução de 200 mM do LI 2.

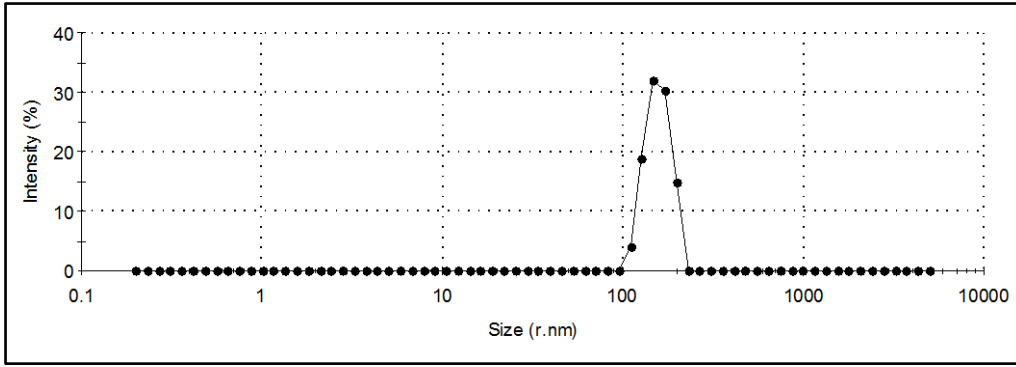


Figura A71. Espectro da solução aquosa de 500 mM do LI 2.

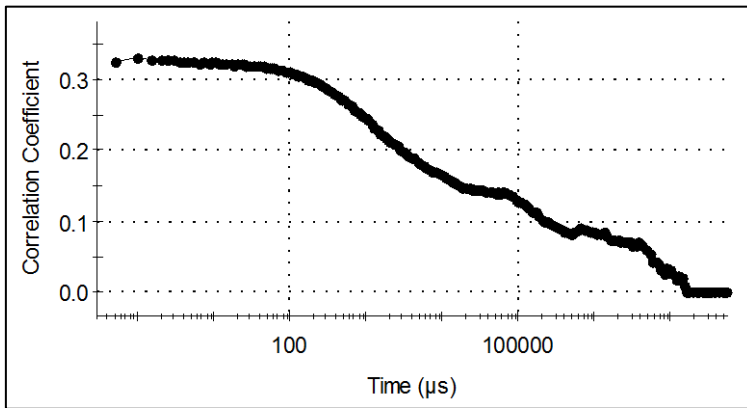


Figura A72. Função de correlação da solução de 500 mM do LI 2.

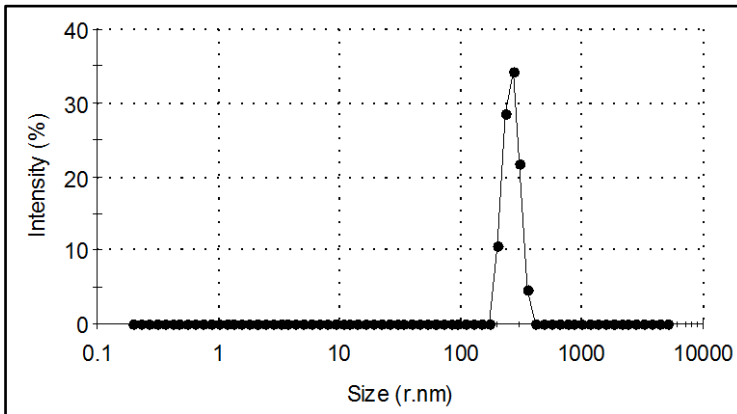


Figura A73. Espectro da solução aquosa de 800 mM do LI 2.

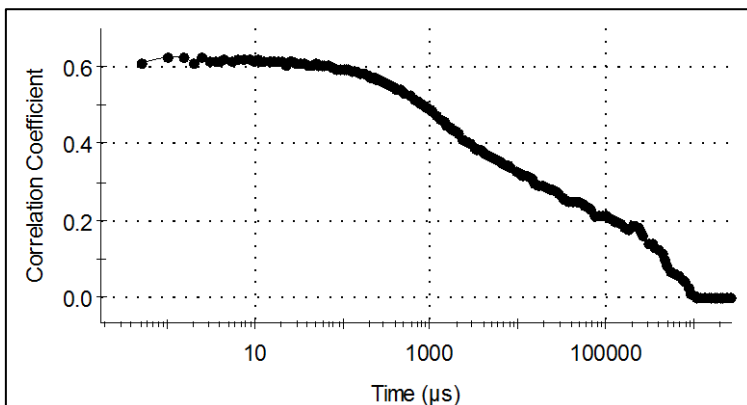


Figura A74. Função de correlação da solução de 800 mM do LI 2.

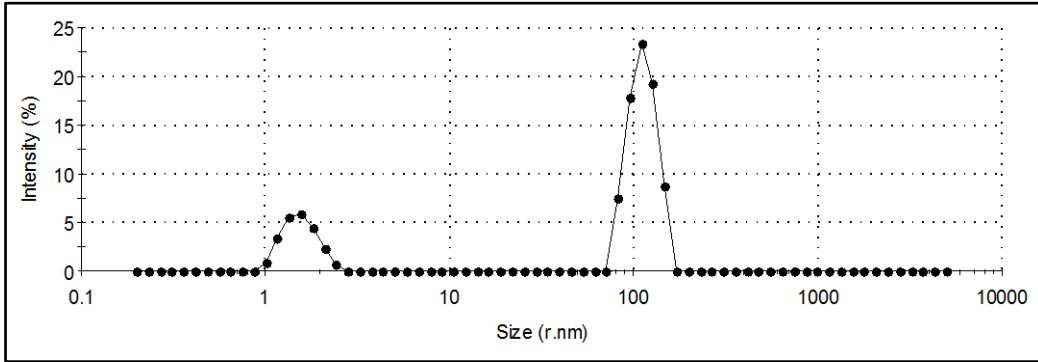


Figura A75. Espectro da solução aquosa de 0,01 mM do LI 3.

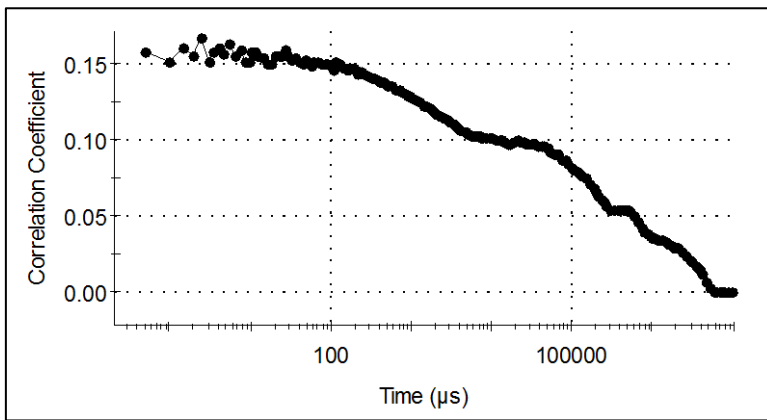


Figura A76. Função de correlação da solução de 0,01 mM do LI 3.

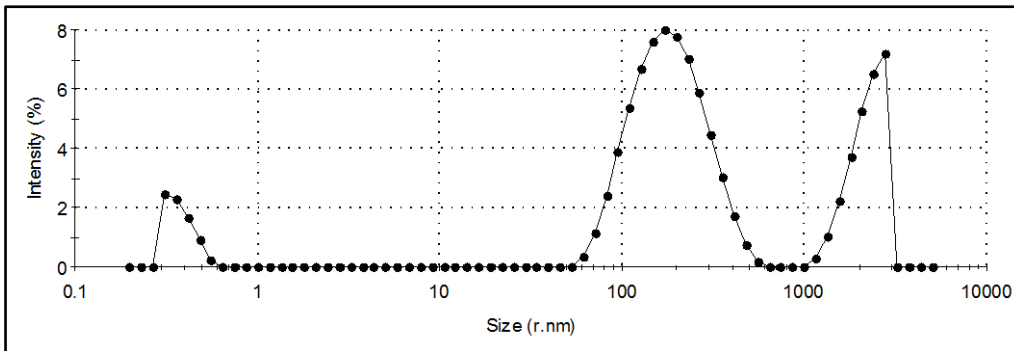


Figura A77. Espectro da solução aquosa de 1 mM do LI 3.

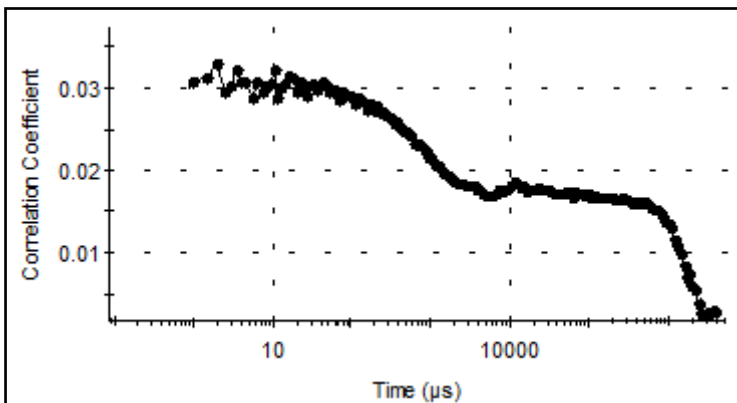


Figura A78. Função de correlação da solução de 1 mM do LI 3

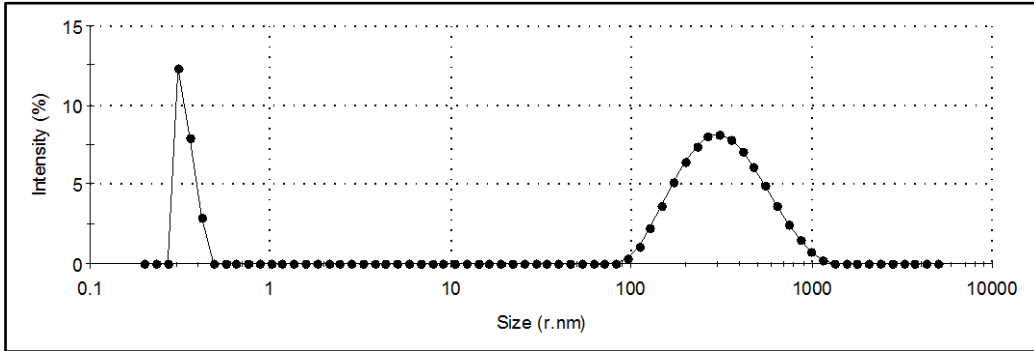


Figura A79. Espectro da solução aquosa de 10 mM do LI 3.

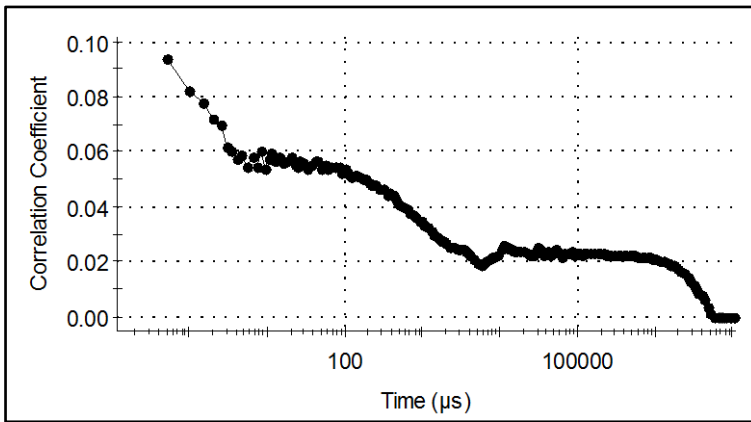


Figura A80. Função de correlação da solução de 10 mM do LI 3

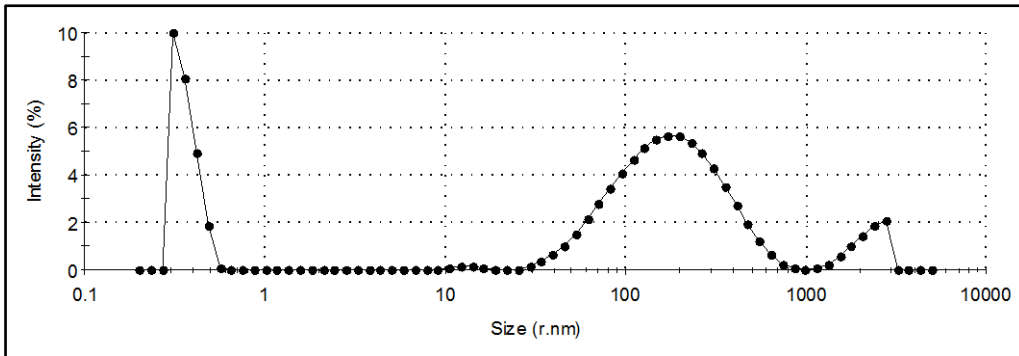


Figura A81. Espectro da solução aquosa de 100 mM do LI 3.

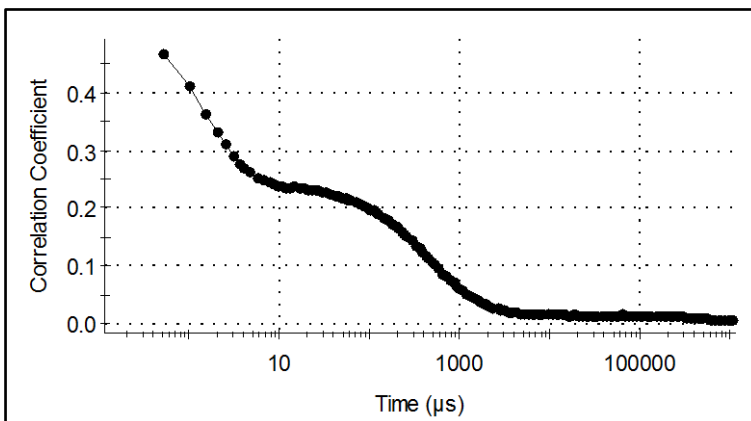


Figura A82. Função de correlação da solução de 100 mM do LI 3

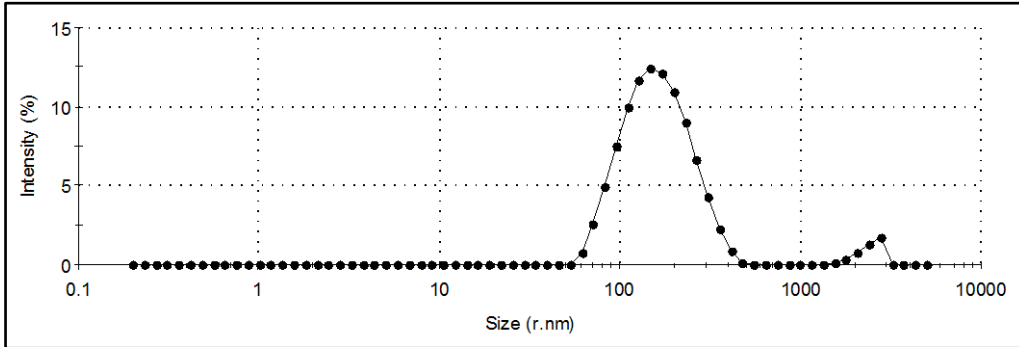


Figura A83. Espectro da solução aquosa de 200 mM do LI 3.

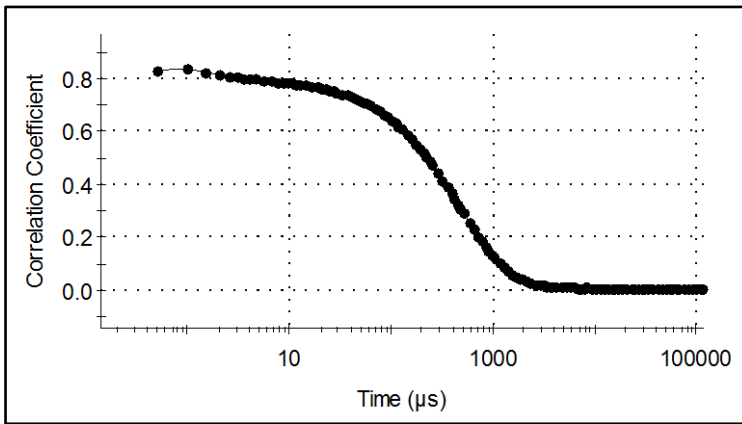


Figura A84. Função de correlação da solução de 200 mM do LI 3

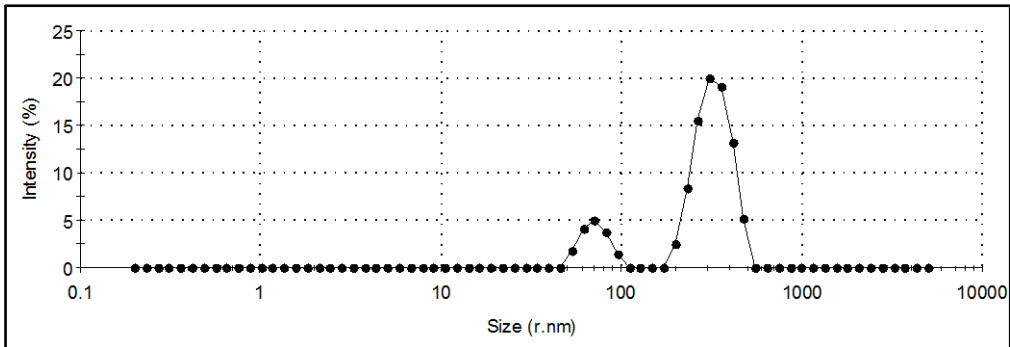


Figura A85. Espectro da solução aquosa de 500 mM do LI 3.

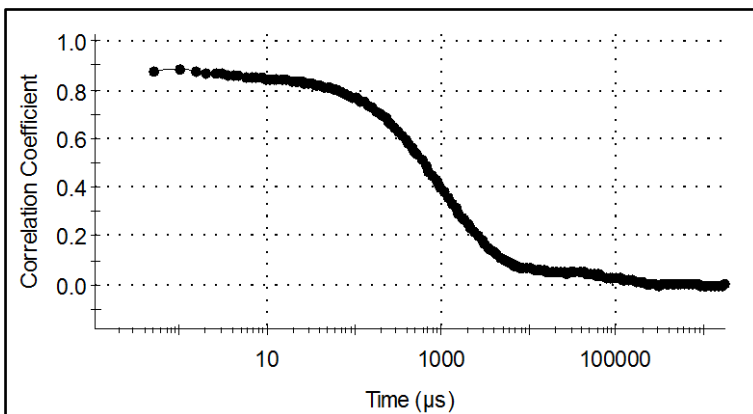


Figura A86. Função de correlação da solução de 500 mM do LI 3

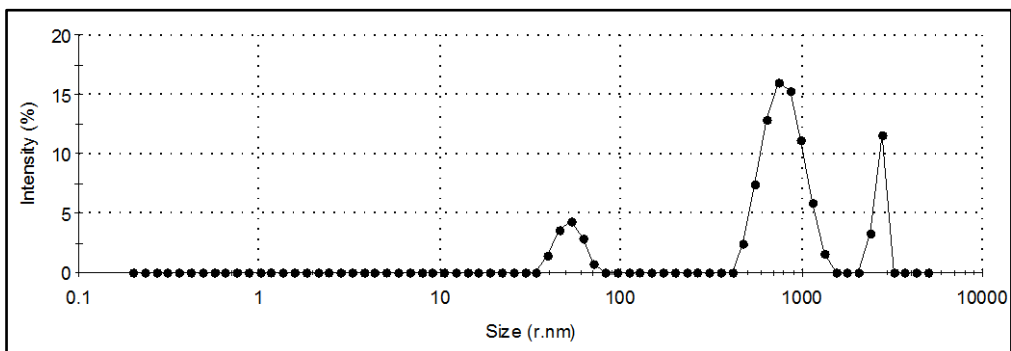


Figura A87. Espectro da solução aquosa de 800 mM do LI 3.

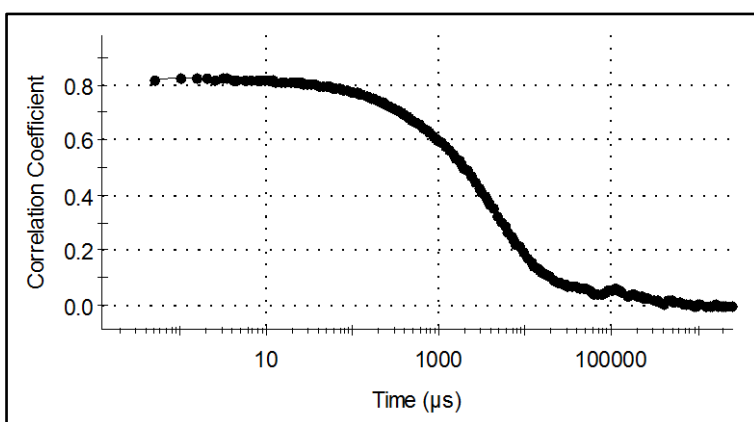


Figura A88. Função de correlação da solução de 800 mM do LI 3

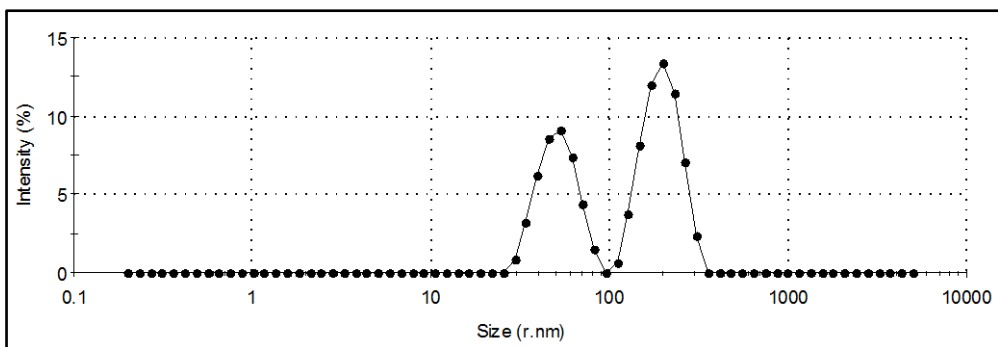


Figura A89. Espectro da solução aquosa de 0,01 mM do LI 4.

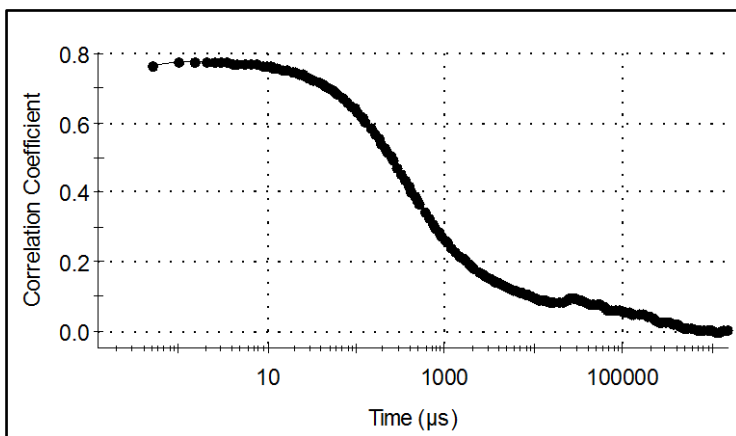


Figura A90. Função de correlação da solução de 0,01 mM do LI 4.

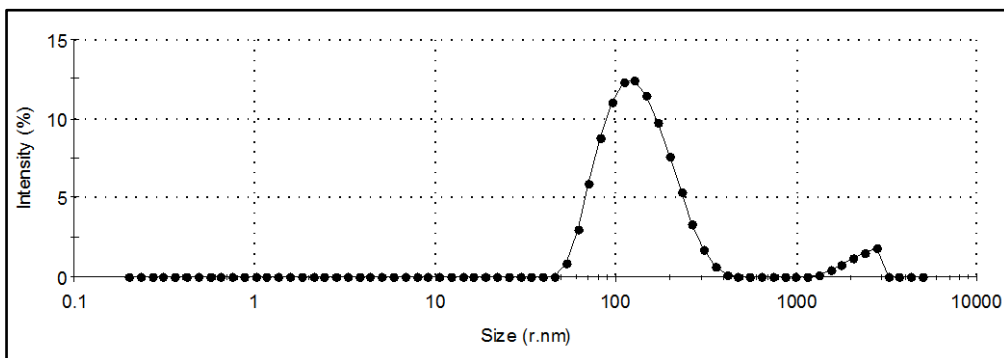


Figura A91. Espectro da solução aquosa de 1 mM do LI 4.

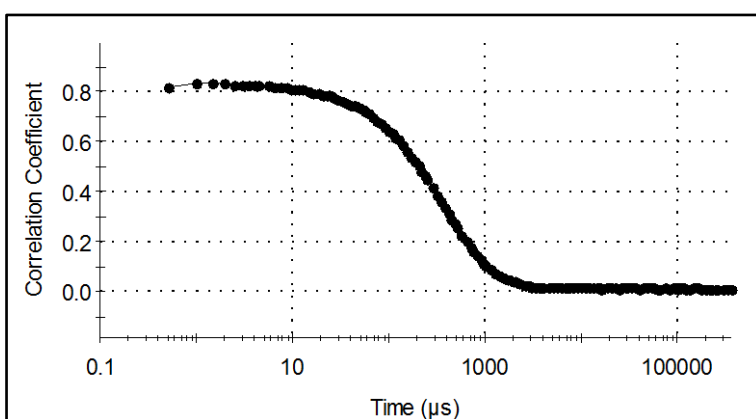


Figura A92. Função de correlação da solução do LI [DDMIM]2[Br] em água na concentração de 1 mM.

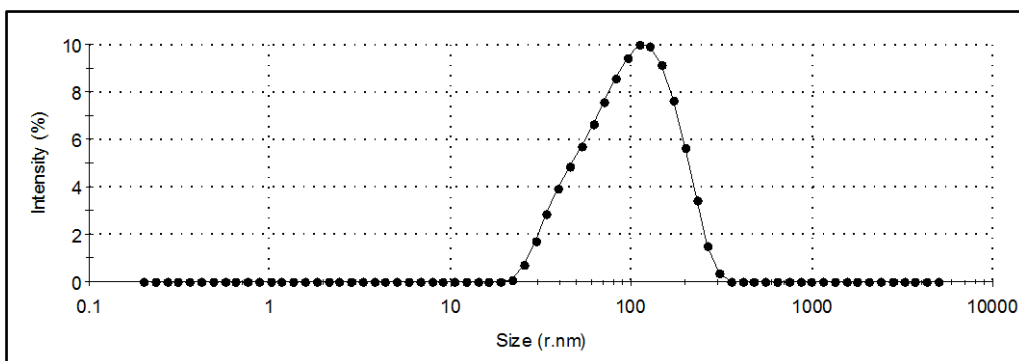


Figura A93. Espectro da solução aquosa de 10 mM do LI 4.

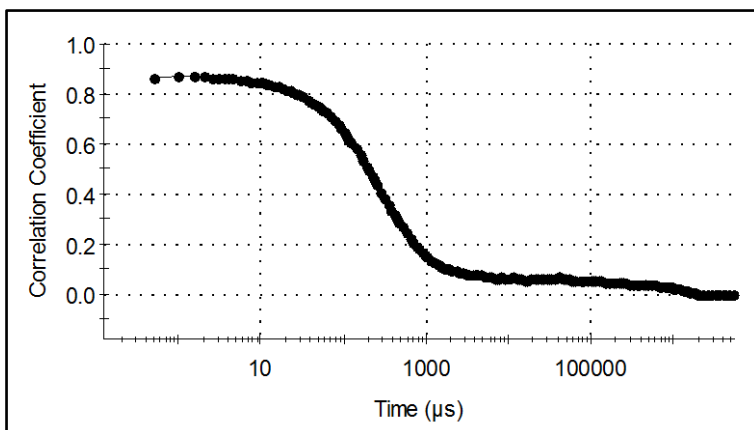


Figura A94. Função de correlação da solução de 10 mM do LI 4.

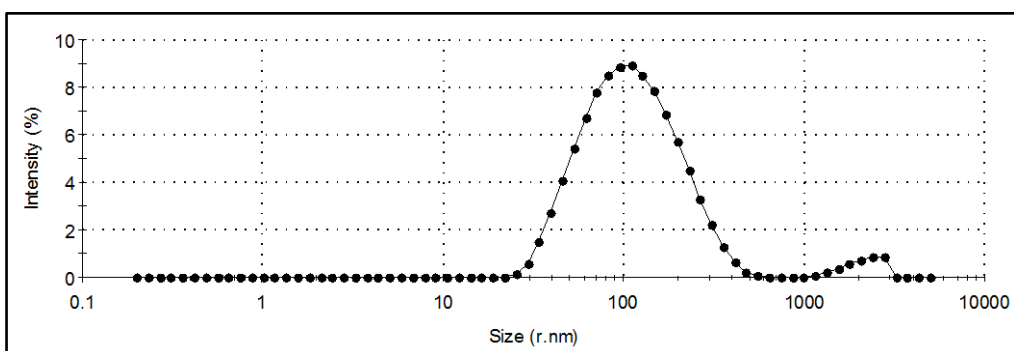


Figura A95. Espectro da solução aquosa de 100 mM do LI 4.

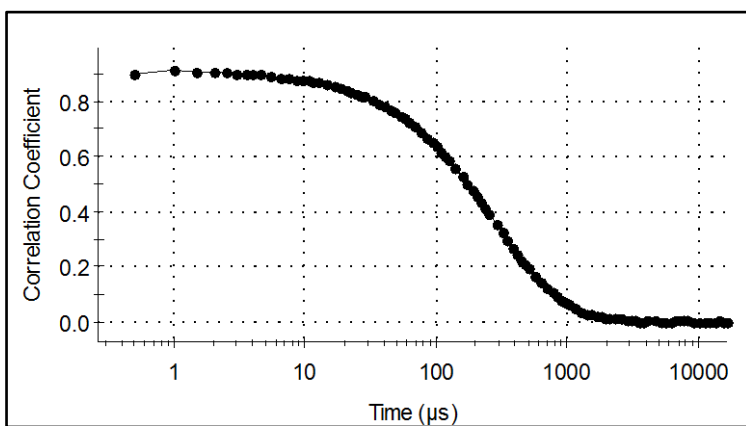


Figura A96. Função de correlação da solução de 100 mM do LI 4.

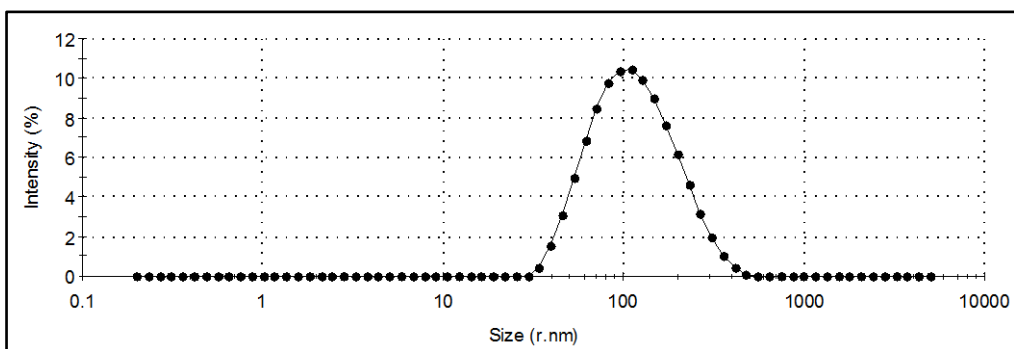


Figura A97. Espectro da solução aquosa de 200 mM do LI 4.

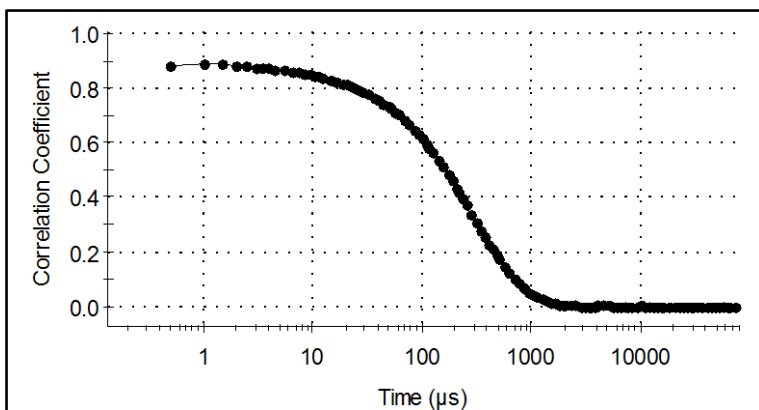


Figura A98. Função de correlação da solução de 200 mM do LI 4.

Figura A99. Espectro da solução aquosa de 200 mM do LI 4.

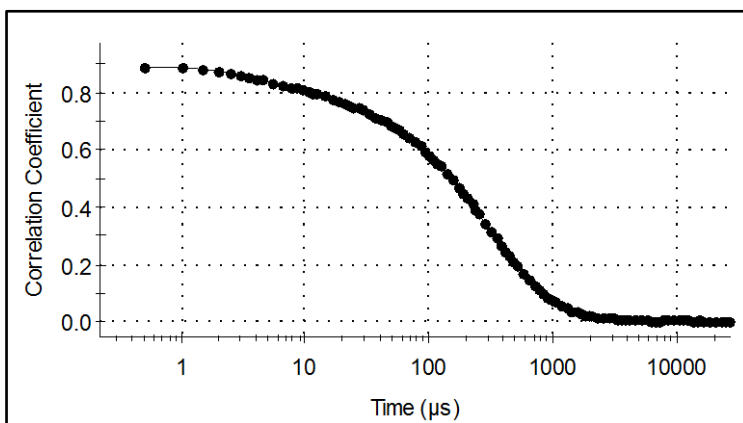


Figura A100. Função de correlação da solução de 500 mM do LI 4.

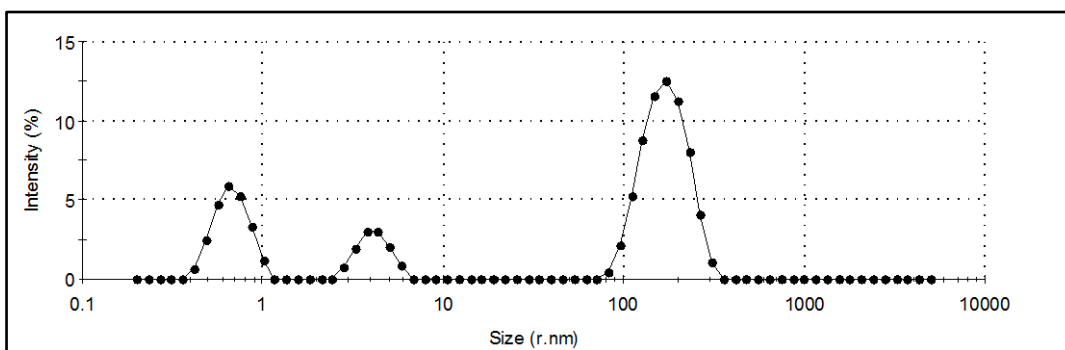


Figura A101. Espectro da solução aquosa de 800 mM do LI 4.

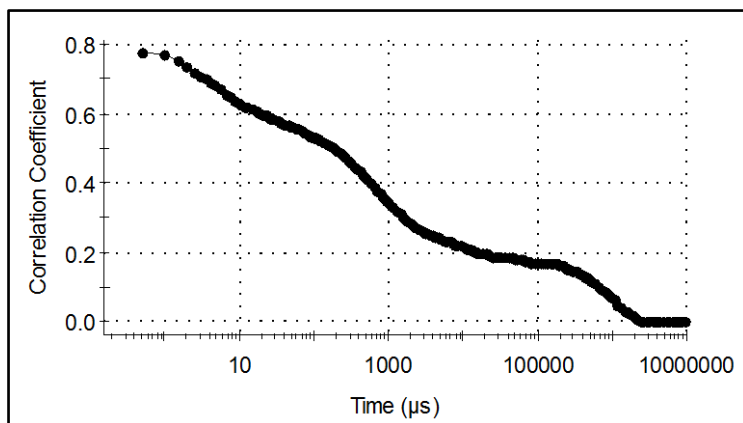


Figura A102. Função de correlação da solução de 800 mM do LI 4.