



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

**EFEITO DOS ÂNIONS DE LÍQUIDOS IÔNICOS
DICATIÔNICOS NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS EM
SOLUÇÃO**

Dissertação de Mestrado

CAROLINE RAQUEL BENDER

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**EFEITO DOS ÂNIONS DE LÍQUIDOS IÔNICOS
DICATIÔNICOS NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS EM
SOLUÇÃO**

por

CAROLINE RAQUEL BENDER

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

Santa Maria, RS, Brasil

2014

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

Bender, Caroline Raquel
EFEITO DOS ÂNIONS DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS NA
FORMAÇÃO DE AGREGADOS EM SOLUÇÃO / Caroline Raquel
Bender.-2014.
196 p.; 30cm

Orientador: Marcos Antonio Pinto Martins
Coorientadora: Clarissa Piccinin Frizzo
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2014

1. Líquidos Iônicos 2. Agregação I. Pinto Martins,
Marcos Antonio II. Piccinin Frizzo, Clarissa III. Título.

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

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

**Efeito dos Ânions de Líquidos Iônicos Dicatiônicos na Formação de
Agregados em Solução**

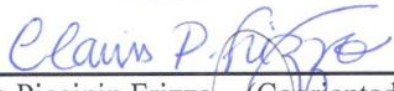
Elaborada por
Caroline Raquel Bender

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

Comissão Examinadora:



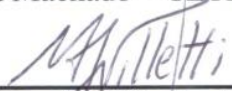
Prof. Marcos Antônio Pinto Martins – (Presidente/Orientador) – UFSM



Prof. Clarissa Piccinin Frizzo – (Coorientador) – UFSM



Prof. Giovanna Machado – CETENE



Prof. Marcos Antonio Villetti – UFSM

Santa Maria, 28 de fevereiro de 2014.

*Caminante, son tus huellas el camino, y nada más;
caminante, no hay camino, se hace camino al andar. Al andar
se hace camino, y al volver la vista atrás se ve la senda que
nunca se ha de volver a pisar. Caminante, no hay camino, sino
estelas en el mar.*

Antonio Machado.

Aos meus pais, Sady e Neusa, por serem exemplos de amor, dedicação e respeito. Obrigada por me ensinarem valores que me fizeram ser quem sou hoje. Orgulho-me de tê-los como meus pais! Dedico este trabalho a vocês!

Ao Paulo, por estar ao meu lado mesmo nos momentos mais difíceis, por segurar a minha mão e não ter me deixado desistir. Para sempre lembrarei do seu apoio nesta etapa importante da minha vida.

Ao Prof. Marcos e a Prof. Clarissa, pela orientação e ensinamentos ao longo deste trabalho. Sempre irei lembrar com carinho a confiança que demonstraram em mim e no meu trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que estiveram ao meu lado incondicionalmente mesmo quando suas opiniões eram adversas as minhas.

Ao meu irmão André, por estar sempre disposto a me ajudar e por ter consciência, assim como eu, que somos irmãos e sempre poderemos contar um com o outro.

Ao meu sobrinho e afilhado Pedro, que é a alegria das nossas vidas todos os dias. Nossos corações transbordam de amor desde que você chegou.

Ao Paulo, que me deu amor, carinho, atenção e teve paciência todas as vezes que se viu diante da minha explosividade. Tem minha admiração e amor por ser a pessoa que és. Obrigado por estar envolvido no meu trabalho como se fosse o seu, pelas correções de inglês, pela revisão e por ter sido meu IC em muitos momentos.

A família do Paulo, pelo incentivo e, especialmente a Mama (gané una abuela).

Ao prof. Marcos, por toda a ajuda e atenção durante o mestrado, por ter acreditado em mim e aceitado me orientar mesmo em um momento tão turbulento.

A prof. Clarissa, pela orientação, ensinamentos e novas ideias, por não medir esforços para possibilitar a realização deste trabalho e por ter acreditado em mim.

Ao prof. Villetti por sua incansável paciência na resolução dos problemas e todas as considerações e sugestões que enriqueceram e enobreceram meu trabalho. Agradeço sua disponibilidade e atenção sempre que precisei.

Ao prof. Nilo por suas contribuições no exame de qualificação.

Aos colegas e amigos do LabSelen-Nanobio pela amizade e convivência que me estimularam a entrar na pós-graduação.

Aos meus queridos Josimar e Letiére pelos bons exemplos a serem seguidos e por estarem ao meu lado em meus primeiros passos na química orgânica.

A Bruna (Gansa), por me ensinar que não devemos nos conformar com aquilo que não acreditamos. Tenho certeza do seu sucesso pela sua dedicação a tudo que faz.

A minhas queridas Mari e Raquel, pela amizade e apoio de sempre.

Ao Patrick, pelas aulas de química orgânica pré-prova de mestrado e por toda ajuda e apoio em momentos importantes.

Aos meus colegas de laboratório que me ensinaram os extremos da compaixão pelo próximo.

A Keli pela convivência diária.

A Isabelle, que sempre esteve pronta a me ajudar, acompanhando este trabalho desde o início, esclarecendo e proporcionando novos conhecimentos, especialmente na área de Líquidos Iônicos.

A Ani, a quem sempre pude recorrer em todas as situações. Agradeço a sua disposição para me auxiliar a sanar dúvidas, pelas discussões e conversas que me engrandeceram intelectualmente e como pessoa.

As alunas de iniciação científica, Gabrielle e Arieli que estiveram sempre dispostas a me auxiliar no trabalho.

Aos funcionários do NAPO.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSM.

Aos funcionários do PPGQ-UFSM.

Aos órgãos de fomento CAPES, FAPERGS, em especial CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

E a todos que contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

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

Efeito dos Ânions de Líquidos Iônicos Dicatiônicos na Formação de Agregados em Solução

AUTOR: Caroline Raquel Bender
ORIENTADOR: Marcos Antônio Pinto Martins
COORIENTADORA: Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, 28 de fevereiro de 2014.

Este trabalho relata o estudo da influência da estrutura molecular de líquidos iônicos (LI) dicatiônicos, derivados do cátion 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)-octano, na formação de agregados em uma solução etanol em água (4,75%) e em etanol (95%). Variaram-se os ânions (Br^- , NO_3^- , BF_4^- , SCN^- e NTf_2^-) dos LI e o comportamento de agregação foi investigado através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), condutividade, tensão superficial, fluorescência e espalhamento de luz dinâmico (DLS). Na solução etanol em água (4,75%), os valores de concentração de agregação crítica (cac) (114 a 205 mM), energia livre de agregação (ΔG_a°) (-15 a -18 kJ/mol) e grau de ionização do contra-íon (α) (0,37 a 0,44) para os LI contendo os ânions Br^- , NO_3^- , BF_4^- , SCN^- diminuíram significativamente com o aumento da hidrofobicidade do ânion. Em etanol, os dados de cac (165 a 500 mM), ΔG_a° (-9 a -11 kJ/mol) para os LI com os ânions Br^- , SCN^- e NTf_2^- também diminuíram com o aumento do volume e hidrofobicidade dos ânions. Dados de energia livre de adsorção ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ$) (-35 a -39 kJ/mol) demonstraram que os LI dicatiônicos, de forma geral, possuem boa atividade tensoativa e esta propriedade aumenta com a diminuição das características hidrofóbicas dos ânions. Em geral, nos solventes utilizados no estudo, o raio hidrodinâmico (R_h) dos agregados variou entre 200 e 500 nm para todos os LI. Valores de parâmetro de empacotamento crítico (P_c) determinados a partir de dados de raios-X e tensão superficial indicaram que os agregados formados são micelares.

Os dados de cac obtidos por condutividade, fluorescência e tensão superficial apresentaram-se de forma concordante. Observou-se que o aumento da hidrofobicidade da estrutura do ânion do LI dicatiônico favoreceu a formação dos agregados, enquanto que ânions menos hidrofóbicos melhoraram as propriedades tensoativas das estruturas dos LI.

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

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

Anion Effect of Dicationic Ionic Liquids in the Aggregates Formation in Solution

AUTHOR: Caroline Raquel Bender
ADVISOR: Marcos Antônio Pinto Martins
CO-ADVISOR: Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, February 28, 2014.

This work reports the study of the molecular structure influence of ionic liquid (IL) derived from 1,8-bis(3-methylimidazolium-1-yl)octane in the aggregates formation in a solution ethanol in water (4,75%) and in ethanol (95%). Was varied the anions (Br^- , NO_3^- , BF_4^- , SCN^- e NTf_2^-) of IL and the aggregation behavior was investigated by various methods, such as differential scanning calorimetry (DSC), conductivity, surface tension, fluorescence and dynamic light scattering (DLS).

In the ethanol in water solution (4,75%), the critical aggregation concentration values (cac) (114 to 205 mM), free energy of aggregation (ΔG_a°) (-15 to -18 kJ/mol) and ionization degree (α) (0,37 a 0,44) for the IL with Br^- , NO_3^- , BF_4^- , SCN^- significantly decreased with the increase of anion hydrophobicity. In ethanol, the cac values (165 to 500 mM) and ΔG_a° (-9 to -11 kJ/mol) also decreased with the increase of anion size and hydrophobicity. The free energy adsorption data ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ$) (-35 to -39 kJ/mol) demonstrated that the ILs, in general, have a good surfactant activity and this property improve with the decrease in the hydrophobic characteristics of anions. In general, in the solvents used in this study, the hydrodynamic radius (R_h) of aggregates ranged between 200 and 500 nm for all the ILs. The critical packing parameter was determined using data from the X-Ray (of IL **4**) and surface tension, and showed that aggregates are micelar.

The cac data was obtained by the techniques of conductivity, fluorescence and surface tension. Where, was observed that increasing the anion hydrophobicity of dicationic ILs structure favored the formation of aggregates, while less hydrophobic anions improved the surfactant properties of the IL structures.

Keywords: dicationic ionic liquids, aggregation, anions, critical aggregation concentration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cátions de LI mais comumente citados na literatura [9].	2
Figura 2 – Estrutura dos LI estudados nesta dissertação.	4
Figura 3 – Resumo dos objetivos desta dissertação.	5
Figura 4 – Estruturas dos cátions e ânions utilizados no estudo. Adaptada da referência [34].	13
Figura 5 – Representação esquemática dos diversos processos que levam a diminuição da energia livre de solução de compostos anfifílicos. Adaptada de referência [62].	17
Figura 6 – Representação dos parâmetros de número de agregação (N_{agg}), concentração de agregação crítica (cac) e raio hidrodinâmico (R_h). Adaptada da referência [66].	19
Figura 7 – Estrutura tipo m-2-n, onde: $m+n = 24$, $m = 12, 14, 16$.	21
Figura 8 – Termograma representativo que demonstra transições de fases de primeira e segunda ordem.	24
Figura 9 – Representação do equilíbrio existente entre agregados e monômeros após a cac . Adaptada da referência [81].	27
Figura 10 – Estrutura química do LI utilizado no estudo [65].	30
Figura 11 – Estruturas dos cátions e ânions dos LI [36].	30
Figura 12 – Estrutura dos LI dicatiônicos [Bis-n-(DodecIM) ₂]Br.	32
Figura 13 – Forças de atração de moléculas na superfície e no interior de um líquido. Adaptada da referência [91].	33
Figura 14 – Estrutura química dos LI monocatiônicos.	36
Figura 15 – Estrutura química do LI [BMIM][C ₈ OSO ₃].	36
Figura 16 – Estrutura dos LI monocatiônicos com variação de ânions e cadeia alquílica.	37
Figura 17 – Estrutura química dos LI dicatiônicos funcionalizados.	38
Figura 18 – Diagrama de Jablonski. Adaptada da referência [96].	39
Figura 19 – Estrutura química do pireno.	40
Figura 20 – Espectro de emissão do pireno antes e depois da cac . Adaptada da referência [100].	41
Figura 21 – Determinação da cac a partir da sigmoide de Boltzmann. Adaptada da referência [101].	42
Figura 22 – Estrutura dos cátions e ânions dos LI utilizados no estudo.	45
Figura 23 – Estrutura química do LI dicatiônico.	46
Figura 24 – Representação esquemática de um experimento de DLS. Adaptada da referência [100].	47
Figura 25 – (a) Intensidade de espalhamento de uma amostra em função do tempo. (b) Função de correlação da intensidade de espalhamento em função do tempo (decaimento exponencial). Adaptada da referência [106].	48
Figura 26 – Estruturas dos cátions e ânions dos LI utilizados no estudo.	50
Figura 27 – Esquema das componentes necessárias para o cálculo do P_c aplicados a uma estrutura de surfactante. Adaptada da referência [111].	52
Figura 28 – Esquema da relação entre o parâmetro de empacotamento crítico e as estruturas de agregados que serão formados. Adaptada da referência [111].	53
Figura 29 – Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo.	55
Figura 30 – Termograma de DSC do LI 3 exemplificando o comportamento I (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	62
Figura 31 – Termograma de DSC do LI 2 que representa o comportamento II (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	62

Figura 32 – Termograma de DSC do LI 4 representando o comportamento III (taxa de aquecimento: 10 °C/min).....	63
Figura 33 – Termograma do LI 1 proveniente da análise de TGA (taxa de aquecimento: 10 °C/min).....	64
Figura 34 – Termogramas de TGA dos LI 1 – 5 (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	66
Figura 35 – Resumo esquemático das técnicas e parâmetros avaliados.	68
Figura 36 – Termograma obtido para a solução de etanol em água (4,75%) (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	69
Figura 37 – Sobreposição dos termogramas de DSC do LI 1 em todas as concentrações avaliadas (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	71
Figura 38 – Gráficos da temperatura de fusão (a) e da entalpia de fusão (b) em função do log C (mM) para os LI 1-4.....	71
Figura 39 – Termograma de DSC do LI 1 na concentração de 400 mM (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	72
Figura 40 – Termograma de DSC do LI 3 na concentração de 600 mM (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	73
Figura 41 – Termograma de DSC do LI 4 na concentração de 600 mM (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	73
Figura 42 – Representação da cac_1 e cac_2 observadas para o composto 4.....	74
Figura 43 – Gráficos da condutividade em função da concentração dos LI (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 6 na solução etanol em água (4,75%). Ajuste da curva obtido pelo método de Carpena [119].....	76
Figura 44 – Gráficos que relacionam a (a) ΔG_a em função do ln cac e (b) α em função da ΔG_a para os LI 1 ($[Br^-]$), 2 ($[NO_3^-]$), 3 ($[SCN^-]$) e 4 ($[BF_4^-]$).	78
Figura 45 – Gráficos que relacionam a (a) cac em função do ΔG_{hid} e (b) ΔG_a em função do ΔG_{hid} para os LI dicatiônicos 1 ($[Br^-]$), 2 ($[NO_3^-]$), 3 ($[SCN^-]$) e 4 ($[BF_4^-]$).	79
Figura 46 – Gráficos da condutividade em função da concentração dos LI (a) 1, (b) 3 e (c) 5 em etanol. Ajuste da curva obtido pelo método de Carpena.	80
Figura 47 – Representação das (a) Interações entre as cadeias hidrocarbônicas do LI e a cadeia alquílica do etanol e (b) Interações entre a água e os cátions e ânions do LI.	82
Figura 48 – Gráficos de tensão superficial em função da concentração dos LI (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 6 na solução etanol em água (4,75%).	83
Figura 49 – Gráficos que relacionam a γ versus ln C para os LI (a) 1-4 e para os LI (b) 1 e 6.....	87
Figura 50 – Gráficos que correlacionam o parâmetro pC_{20} (a), Π_{cac} (b) e cac (c) versus o ΔG_{hid}° para os LI dicatiônicos 1-4.	89
Figura 51 – Gráficos da intensidade das bandas I_1/I_3 em função da concentração dos LI (a) 1-4 e (b) 6 na solução etanol em água (4,75%).	90
Figura 52 – Gráficos da variação da intensidade do pireno em função da concentração de benzofenona após a cac_1 para os LI (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 6 em uma solução etanol em água (4,75%).	92
Figura 53 – Gráficos que relacionam o ln (I_0/I) versus concentração de quencher para os LI (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 6.....	93
Figura 54 – Relação entre o N_{agg} e a cac dos LI 1-3 nas técnicas de (a) condutividade, (b) tensão superficial e (c) fluorescência.	94
Figura 55 – Gráfico que demonstra a sobreposição das intensidades das bandas I_1/I_3 em função da concentração dos LI 1, 3, 5 em etanol.....	95
Figura 56 – Gráficos da intensidade das bandas I_1/I_3 em função da concentração do LI 6 em etanol.....	96

Figura 57 – Relação entre o raio hidrodinâmico (R_{h2}) e intensidade de espalhamento em função da concentração para os LI (a) 1 , (b) 2 , (c) 3 , (d) 4 e (e) 6 na solução etanol em água (4,75%), na segunda frequência de relaxação observada.	100
Figura 58 – Sobreposição dos espectros de espalhamento de luz dinâmico dos compostos (a) 1 , (b) 2 , (c) 3 , (d) 4 e (e) 6 em diferentes concentrações na solução etanol em água (4,75%).....	102
Figura 59 – Relação entre o raio hidrodinâmico (R_h) e intensidade de espalhamento em função da concentração para os LI, sendo: (a) R_{h1} do 1 , (b) R_{h2} do 1 , (c) R_{h1} do 3 (d) R_{h2} do 3 , (e) R_{h1} do 5 (f) R_{h2} do 5 em etanol 95%.	104
Figura 60 – Sobreposição dos espectros de espalhamento de luz dinâmico de diferentes concentrações dos LI (a) 1 , (b) 3 e (c) 5 em etanol (95%).....	105
Figura 61 – Estrutura do LI 3 com a superfície de Hishfeld (a) da cadeia alquílica e (b) das cabeças catiônicas, obtidas com o auxílio do programa CrystalExplorer [139].....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperatura de fusão de sais contendo o ânion hexafluorofosfato.	9
Tabela 2 – Temperatura de fusão de sais contendo o cátion [EtMIM] ⁺	10
Tabela 3 – Temperatura de fusão (T _f) e temperatura de transição vítrea (T _g) para LI com o ânion [NTf ₂] ⁻	12
Tabela 4 – Propriedades térmicas de LI mono e dicatiônicos.	13
Tabela 5 – Valores de T _d para LI com diferentes cátions.	14
Tabela 6 – Valores de densidade (ρ) para LI com diferentes ânions a temperatura de 30 °C.	15
Tabela 7 – Dados de viscosidade dos LI com diferentes ânions a temperatura de 20 °C.	16
Tabela 8 – Parâmetros α*, β* e π* para LI imidazolíneos e solventes abordados neste estudo.	22
Tabela 9 – Estrutura e nomenclatura dos compostos 1-6	56
Tabela 10 – Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massas dos LI 1-6	58
Tabela 11 – Dados de RMN de ¹ H dos compostos 1-6	59
Tabela 12 – Dados de RMN de ¹³ C dos compostos 1-6	60
Tabela 13 – Dados das análises térmicas obtidas por DSC para os LI 1-6	63
Tabela 14 – Dados das análises termogravimétricas obtidas por TGA para os LI 1-6	65
Tabela 15 – Dados de solubilidade dos LI na solução de etanol em água (4,75%).	66
Tabela 16 – Dados de solubilidade dos LI em etanol.	67
Tabela 17 – Propriedades termodinâmicas das soluções dos LI 1-4	70
Tabela 18 – Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LI 1-4 e 6 na solução etanol em água (4,75%).	77
Tabela 19 – Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LI 1, 3 e 5 em etanol.	80
Tabela 20 – Comparação dos valores de cac, α e ΔG ^o _a para os LI 1 e 3 na solução etanol em água (4,75%) e em etanol.	81
Tabela 21 – Propriedades superficiais dos LI 1-4 e 6 , na solução etanol em água (4,75%), obtidas pela técnica de tensão superficial.	85
Tabela 22 – Valores de cac, coeficiente de correlação e N _{agg} para os LI 1-4 e 6 na solução etanol em água (4,75%).	91
Tabela 23 – Valores de cac e coeficiente de correlação para os LI 1 e 6 em etanol (95%).	95
Tabela 24 – Tamanho e intensidade de espalhamento dos agregados observados para os LI 1-4 e 6 na solução etanol em água (4,75%).	98
Tabela 25 – Tamanho e intensidade de espalhamento dos agregados observados para os LI 1, 3 e 5 em etanol (95%).	103
Tabela 26 – Valores de cac, ΔG ^o _a , α e N _{agg} para os LI 1-4 e 6 na solução etanol em água (4,75%).	108
Tabela 27 – Valores de cac, ΔG ^o _a , e α para os LI 1, 3 e 5 em etanol.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[A]	Concentração de agregado
A	Área
a_0	Área da superfície da cabeça catiônica
A_{\min}	Área ocupada por molécula de LI
C	Concentração
cac	Concentração de agregação crítica
cP	Centipoise (unidade de viscosidade)
d	Distância entre eletrodos
D_h	Diâmetro hidrodinâmico
DLS	“ <i>Dynamic Light Scattering</i> ” (Espalhamento de Luz Dinâmico)
DSC	“ <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ” (Calorimetria Exploratória Diferencial)
ESI	“ <i>Electrospray Ionization</i> ” (Ionização por Eletrospray)
ESI-MS	“ <i>Electrospray Ionization-Mass Spectrometry</i> ” (Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray)
G	Parâmetro de Gordon
g/L	Gramas por litro
H_1	Mesofase hexagonal
I	Intensidades de luminescência na presença de supressor
I_0	Intensidades de luminescência 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)
J/g	Joule por grama
κ	Condutividade
K_a	Constante de equilíbrio de agregação
k_B	Constante de Boltzmann
k_f	Vetor de onda espalhada
k_i	Vetor de onda incidente
[LI]	Concentração de líquido iônico
LI	Líquido iônico
L	Condutância
l_c	Tamanho da cadeia hidrocarbônica
LI	Líquido Iônico
L_α	Mesofase lamelar
[M]	Concentração de monômeros
MCE	“ <i>Micellar Capillary Electrophoresis</i> ”
MM	Massa Molecular
mM	Milimolar
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
mPa.s	Milipascalsegundo
[NTf ₂]	Trifluorometilsulfonil amida
[NPF ₂]	Pentafluoroetilsulfonil amida
n	Índice de refração do meio
n	Número de carbonos que compõe a cauda apolar
N_A	Número de Avogadro
N_{agg}	Número de agregação

nm	Nanômetro
NEA	Nitrato de etilamônio
P	Pireno
pC ₂₀	Eficiência da adsorção
P _c	Parâmetro de empacotamento critic
P _{ce}	Parâmetro de empacotamento crítico experimental
ppm	Partes por milhão
[Q]	Concentração de <i>quencher</i>
q	Magnitude do vetor de espalhamento
R	Constante dos gases
R	Resistência
R _h	Raio Hidrodinâmico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Siemens
S ₀	Estado eletrônico fundamental
S ₁	Estado excitado singleto de menor energia
S ₂	Estado excitado singleto de maior energia
SAXS	“ <i>Small angle X-ray scattering</i> ” (Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos)
SI	Sistema Internacional de Medidas
T	Temperatura
T ₁	Estado Triplete
T _d	Temperatura de decomposição
T _f	Temperatura de fusão
T _g	“ <i>Glass Transition</i> ” (Temperatura de transição vítrea)
TGA	“ <i>Thermogravimetric Analysis</i> ” (Análise Termogravimétrica)
v	Volume da cadeia hidrocarbônica
V _m	volume molar do solvent
W	Trabalho
α	Proporção de íons livres
α*	Propriedade de doador de ligação de hidrogênio
β	Proporção de íons ligados à superfície do agregado
β*	Propriedade de receptor de ligação de hidrogênio
γ	Tensão superficial
γ ₀	Tensão superficial do solvente puro
γ _{cac}	Tensão superficial na cac
γ _{LV}	Tensão superficial do solvente na interface líquido/ar
δ	Deslocamento químico
η	Viscosidade
θ	Ângulo
λ	Comprimento de onda
π*	Relação dipolaridade/polarizabilidade
Π _{cac}	Efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente
ρ	Resistência específica
ρ	Densidade
Ω	Ohm
Γ _{máx}	Concentração superficial em excesso
ΔG°	Energia livre de Gibbs
ΔG° _a	Energia livre de agregação
ΔG° _{ads}	Energia livre de adsorção

$\Delta G_{\text{hid}}^{\circ}$	Energia livre de hidratação
$\Delta H_{\text{a}}^{\circ}$	Entalpia de agregação
$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$	Entalpia de fusão
$\Delta S_{\text{a}}^{\circ}$	Entropia de agregação

Nomenclatura dos cátions abordados neste trabalho

$[3\text{-Et-2-MeMIM}]^+$	3-etil-2-metilimidazolíneo
$[\text{B}(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,4-bis(3-metilimidazol-1-íneo)butano
$[\text{Bis-B}(\text{DodecIM})_2]^{2+}; n = 4$	1,4-bis(3-dodecilimidazol-1-íneo)butano
$[\text{Bis-Et}(\text{DodecIM})_2]^{2+}; n = 2$	1,2-bis(3-dodecilimidazol-1-íneo)etano
$[\text{Bis-Hex}(\text{DodecIM})_2]^{2+}; n = 6$	1,6-bis(3-dodecilimidazol-1-íneo)hexano
$[\text{BMIM}]^+$	1-butil-3-metilimidazolíneo
$[\text{BMPyr}]^+$	1-butil-3-metilpiridíneo
$[\text{BP}(\text{Ph})_3]^+$	Butiltrifenilfosfônio
$[\text{C}_{n/2}\text{C}_{n/2}\text{im}]^+$	1-($\text{C}_{n/2}$)-3-($\text{C}_{n/2}$)metilimidazolíneo
$n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ e 24	
$[\text{C}_{n-1}\text{C}_1\text{im}]^+$	1-(C_{n-1})-3-metilimidazolíneo
$n = 3-6, 8, 10, 12, 15$ e 17	
$[\text{C}_n\text{MIM}]^+$	1- C_n -metilimidazolíneo
$[\text{Dec}(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,10-bis(3-metilimidazol-1-íneo)decano
$[\text{DodecC}_n\text{IM}]^+$	1-Dodecil-3- C_n imidazolíneo
$[\text{DodecMIM}]^+$	1-dodecil-3-metilimidazolíneo
$[\text{EtMIM}]^+$	1-etil-3-metilimidazolíneo
$[\text{Hex}(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,6-bis(3-metilimidazol-1-íneo)hexano
$[\text{HexMIM}]^+$	1-hexil-3-metilimidazolíneo
$[\text{i-PrMIM}]^+$	1-isopropil-3-metilimidazolíneo
$[\text{O}(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,8-bis(3-metilimidazol-1-íneo)octano
$[\text{OMIM}]^+$	1-octil-3-metilimidazolíneo
$[\text{OMPip}]^+$	1-octil-3-metilpiperidíneo
$[\text{OMPyrr}]^+$	1-octil-3-metilpirrolidíneo
$[\text{Pent}(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,5-bis(3-metilimidazol-1-íneo)pentano
$[\text{PentMIM}]^+$	1-pentil-3-metilimidazolíneo
$[\text{PrMIM}]^+$	1-propil-3-metilimidazolíneo
$4\text{m-}[\text{OPyr}]^+$	1-octil-4-metilpiridíneo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
2. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1. Síntese	7
2.1.1. Reação de obtenção dos LI	7
2.1.2. Reação de troca de ânion ou metátese	8
2.2. Caracterização e propriedades físicas e químicas dos LI	8
2.2.1. Temperatura de Fusão (T_f).....	9
2.2.2. Temperatura de Transição Vítreia (T_g)	11
2.2.3. Temperatura de decomposição (T_d)	12
2.2.4. Densidade e Viscosidade	14
2.2.5. Solubilidade	16
2.3. Comportamento de agregação dos LI em solução	17
2.3.1. Efeito da adição de solventes não aquosos no processo de agregação de LI.....	19
2.3.2. Efeito do ânion nas propriedades solvatocrômicas dos LI.....	21
2.3.3. Métodos experimentais de caracterização dos agregados de LI em solução.	23
2.3.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial	23
2.3.3.2. Condutividade	25
2.3.3.3. Tensão Superficial	32
2.3.3.4. Fluorescência	38
2.3.3.5. Espalhamento de Luz Dinâmico	46
2.3.3.6. Parâmetro de Empacotamento Crítico	51
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	55
3.1. Numeração e Nomenclatura dos LI	55
3.2. Síntese e Caracterização dos LI	56
3.2.1. Espectroscopia de massa com ionização por <i>electrospray</i>	57
3.2.2. Ressonância Magnética Nuclear	58
3.2.3. Análises Térmicas	60
3.2.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial	60
3.2.3.2. Análise Termogravimétrica	64
3.2.4. Solubilidade	66
3.3. Caracterização dos agregados dos LI 1-6 em solução.	68
3.3.1. Caracterização dos agregados de LI utilizando DSC.....	69
3.3.2. Caracterização dos agregados de LI utilizando a técnica de condutividade.....	74
3.3.3. Caracterização dos agregados de LI utilizando a técnica de tensão superficial.	82
3.3.4. Caracterização dos agregados de LI através da técnica de fluorescência.	89

3.3.5. Caracterização dos agregados de LI através da técnica de espalhamento de luz dinâmico.....	97
3.3.6. Determinação do parâmetro de empacotamento crítico dos LI.	106
4. CONCLUSÃO	111
5. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO	112
6. PARTE EXPERIMENTAL	114
7. REFERÊNCIAS	121
ANEXO I – Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos LI 1-6	130
ANEXO II – Espectro de massas dos LI 1-6 no modo positivo e negativo.....	136
ANEXO III – Termogramas de TGA dos LI 1-6	142
ANEXO IV – Termogramas de DSC dos LI 1, 5 e 6 puros.....	145
ANEXO V – Termogramas de DSC dos LI 1-4 na solução etanol em água (4,75%)....	146
ANEXO VI – Função de correlação e espectro de DLS dos LI 1-6	157

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Líquidos Iônicos (LI) são sais orgânicos que consistem exclusivamente de íons e exibem temperatura de fusão abaixo de 100 °C [1]. O desenvolvimento da pesquisa na área de LI está avançando rapidamente nos últimos anos, objetivando a aplicações destes em escala industrial. Isso se deve as características físicas ajustáveis destes líquidos, tais como baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica, não inflamabilidade, estabilidade química e alta condutividade elétrica [2]. Assim, os líquidos iônicos têm recebido considerável atenção devido ao seu emprego em síntese química, catálise, eletroquímica, separações e síntese de novos materiais [1,3-7].

Os líquidos iônicos descritos na literatura são constituídos de uma parte catiônica e uma parte aniônica e, o tipo destas espécies é o que lhes confere características peculiares quanto a suas aplicações. A maioria dos LI existentes apresentam cátions geralmente volumosos, baixa simetria e com diferentes tipos de substituintes [8]. Os principais cátions encontrados em LI estão relacionados abaixo (Figura 1).

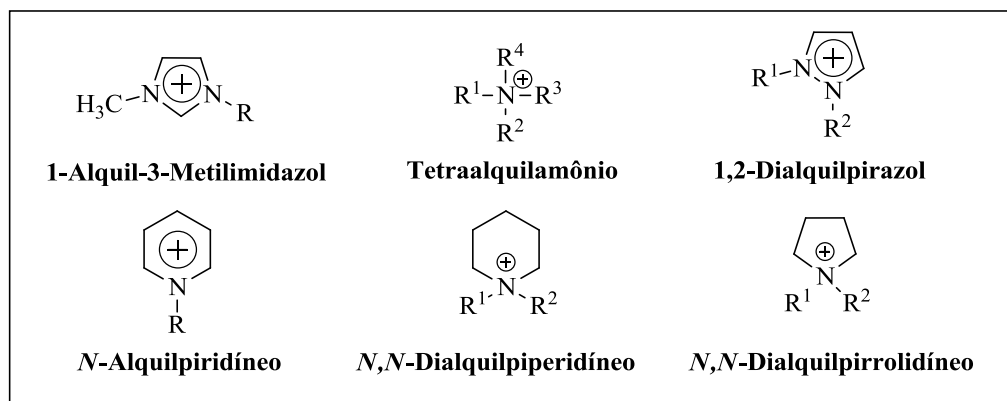


Figura 1 – Cátions de LI mais comumente citados na literatura [9].

Por outro lado, os ânions são tipicamente inorgânicos, entre os mais comuns, encontram-se os monoatômicos como haletos ([Br]⁻ e [Cl]⁻) e poliatômicos como nitrato ([NO₃]⁻), hexafluorofosfato ([PF₆]⁻), tetrafluorborato ([BF₄]⁻), alquilsulfonatos ([RSO₄]⁻) e alquilcarboxilatos ([RCO₂]⁻) [10].

Líquidos iônicos são uma classe de solventes conhecidos pela sua habilidade de auto-organização em solução decorrente de sua natureza anfifílica (duas regiões com polaridades diferentes em sua estrutura). Essa organização ocorre com o aumento da

concentração de LI na solução, e pode formar agregados de formas e tamanhos distintos (esféricos, globulares, vesiculares, bastonetes). Além disso, uma faixa de estruturas mesofásicas tem sido estabelecida como um fenômeno provável para os LI já que alguns deles têm demonstrado a formação de fases líquido-cristalinas [11,12].

Um dos parâmetros mais importantes em relação ao estudo de agregados em solução é a concentração de agregação crítica (cac) que pode ser definida como a concentração mínima a partir da qual micelas ou outros tipos de agregados começam a ser formados. Este valor pode ser considerado como uma medida da estabilidade da forma agregada em relação à forma monomérica, além de estar intimamente relacionado aos estudos termodinâmicos da agregação. Contudo, a cac pode ser modificada por diferentes fatores [13], entre eles podem ser citadas as condições nas quais ela é determinada (solvente, temperatura, pH, força iônica do meio) e, pela estrutura molecular do líquido iônico (cadeia alquílica, contra-íon, cabeça catiônica) [14,15].

Neste contexto, um conhecimento mais profundo sobre as características que irão definir as propriedades dos LI são importantes de serem entendidas para um “*design químico*” racional e subsequente aplicação. Artigos científicos recentemente publicados na literatura demonstram uma gama de aplicações para os LI, que são intimamente relacionadas com suas propriedades, muitas vezes encontradas em estudos de comportamento de agregação em solução [16,17]. Eles podem ser utilizados, para extração líquida de diferentes compostos orgânicos [8,18-20]. Auxiliam na separação de componentes carregados na *micellar capillary electrophoresis* (MCE), aumentando a eficiência e seletividade [21]. Possuem habilidade de auto-organização durante processos catalíticos [22]. Atuam na decomposição enzimática de biomassa [20], e como sensores sensíveis para identificação de vários compostos em fluídos biológicos [23]. Acredita-se, também, que LI em solução são sistemas em que a formação e a ruptura de agregados podem ser reguladas, o que é de particular interesse para a liberação controlada de substâncias (*drug delivery*) [22] e nanosíntese [24].

Nesse sentido, pode-se perceber que os líquidos iônicos são uma classe emergente de materiais com aplicações em uma variedade de campos [25]. Contudo, estudos pertinentes ao entendimento das suas propriedades relacionadas à sua estrutura química ainda devem ser explorados. Sendo assim, para uma visão global, diferentes métodos teóricos e experimentais podem ser utilizados para evidenciar a presença de formação de agregados de LI, de forma a especificar seu papel através da determinação de suas propriedades físico-químicas únicas em solução.

Líquidos iônicos dicatiônicos são estruturas compostas por duas cabeças polares covalentemente anexadas a um grupo espaçador apolar e, representam uma nova geração de moléculas anfifílicas [26]. Devido à natureza inerente destes LI e a existência de grupos de cabeça imidazolíneos, os novos LI dicatiônicos com diferentes grupos espaçadores revelam propriedades especiais e potenciais para aplicação em muitas áreas.

Na literatura, tem sido observado que o aumento da cadeia hidrocarbônica utilizada como grupamento espaçador favorece a formação de agregados em solução [26]. Entretanto, estudos que relacionam o comportamento de agregação de LI dicatiônicos em solução, em relação à variação de ânions, ainda não foram realizados. Por isso, torna-se relevante o estudo proposto, uma vez que utilizando várias técnicas físico-químicas (condutividade, fluorescência, calorimetria exploratória diferencial, tensão superficial e espalhamento de luz dinâmico) será possível determinar a auto-organização desses LI de acordo com o ânion empregado e, assim, pretende-se elucidar suas propriedades e comportamentos particulares.

Desta forma, o objetivo do trabalho é determinar o comportamento de agregação de líquidos iônicos dicatiônicos em solução de acordo com a estrutura e hidrofobicidade dos ânions.

Para melhor entendimento, os objetivos deste estudo podem ser resumidos como:

(i) Sintetizar e caracterizar os LI visando os efeitos estruturais através da variação do grupamento aniônico (**Figura 2**).

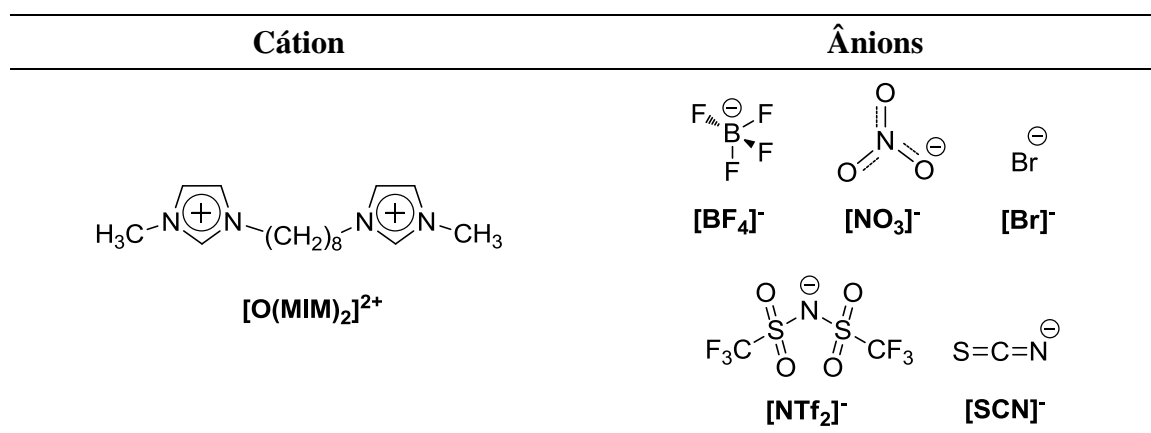


Figura 2 – Estrutura dos LI estudados nesta dissertação.

(ii) Determinar a estrutura molecular e as propriedades físicas e químicas dos LI sintetizados.

(iii) Analisar as alterações nas propriedades físico-químicas das soluções de LI provocadas pela formação de agregados. Verificar a influência do ânion na formação dos agregados e comparar com uma estrutura moncatiônica (contendo o brometo como contra-íon) análoga às estruturas dicatiônicas abordadas neste trabalho.

Os objetivos dessa dissertação estão resumidos esquematicamente na **Figura 3**.

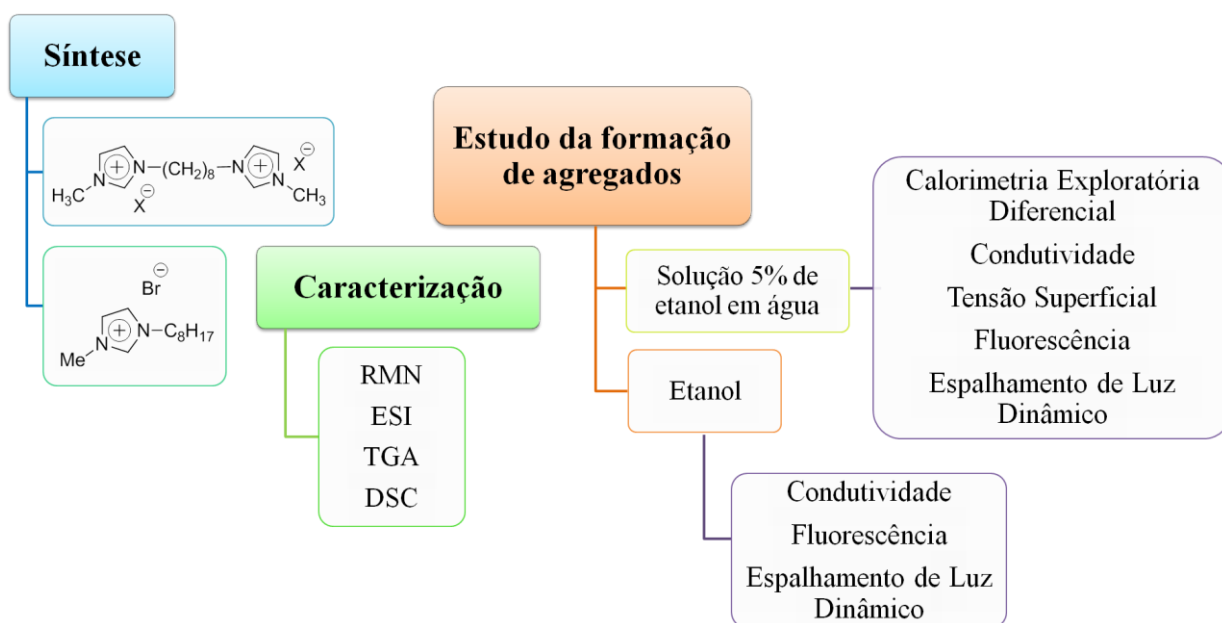


Figura 3 – Resumo dos objetivos desta dissertação.

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

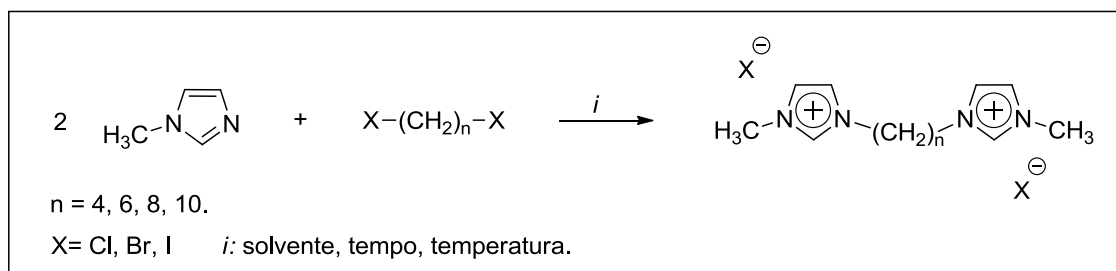
Nesta seção será apresentado um resumo das referências encontradas na literatura que estão diretamente relacionadas com os estudos realizados neste trabalho. Dessa forma, esta revisão contempla: síntese e caracterização dos LI, bem como, fundamentação teórica e aplicações das principais técnicas utilizadas no estudo da formação de agregados de LI em solução.

2.1. Síntese

2.1.1. Reação de obtenção dos LI

Os LI dicatiônicos são conhecidos por possuir duas “cabeças” catiônicas geralmente espaçadas por uma cadeia hidrocarbônica, além disso, possuem dois contra-íons para neutralizar as cargas positivas dos cátions [11,26,27]. Contudo, a síntese dos LI dicatiônicos também pode englobar a introdução de grupamentos funcionais tanto no espaçador quanto na cabeça catiônica [28,29].

A síntese dessa classe de LI já é bem conhecida na literatura. A reação de obtenção desses LI trata-se de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2), onde o nitrogênio secundário do anel imidazolíneo ataca o haleto de alquila, eliminando o halogênio da cadeia, proporcionando o produto da reação de N-alkilação (**Esquema 1**) [30].



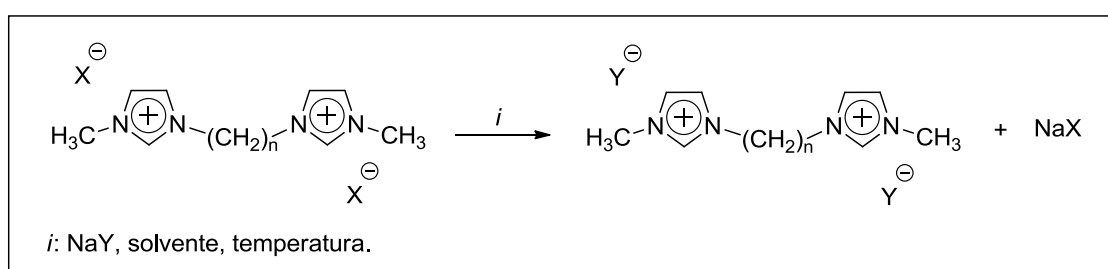
Esquema 1 – Esquema genérico de síntese de um LI dicatiônico.

A reação é geralmente realizada em acetonitrila, sob aquecimento (70°C) e atmosfera inerte [31,32]. De acordo com o tamanho ou o tipo de haleto de alquila empregado, às condições reacionais podem sofrer alterações referentes ao tipo de solvente, tempo e temperatura empregados [30,33,34]. De maneira geral, as reações de

formação de LI resultam em produtos de alta pureza, não necessitando de etapas posteriores de purificação. A síntese de LI moncatiônicos procede da mesma forma, no entanto, a proporção de metilimidazol em relação ao alquilante é de 1:1.

2.1.2. Reação de troca de ânion ou metátese

As reações de troca de ânion dos LI são, frequentemente, reações simples feitas à temperatura ambiente e em um solvente que favoreça a precipitação do sal que será formado como subproduto da troca iônica (**Esquema 2**) [34,35].



Esquema 2 – Esquema geral de uma reação de metátese de LI.

Os LI utilizados como substratos desta reação geralmente compõe o brometo como contra-íon, visando a obtenção de LI contendo ânions como $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$, entre outros. Após término da reação, o sal indesejado pode ser retirado por simples filtração e subsequente lavagem do LI em solventes que proporcionam a solubilização do sal [35]. Algumas vezes, o processo para retirar o sal pode ser acompanhado pelo teste da prata, feito com uma solução de AgNO_3 , que indica a presença do sal pela precipitação da prata com diferentes ânions como o brometo, por exemplo.

A reação de troca de ânions também pode ser feita utilizando resinas de troca iônica, que vão possibilitar a substituição do ânion, geralmente cloreto e brometo, do LI previamente preparado, por um ânion fácil de ser removido em reações posteriores [36].

2.2. Caracterização e propriedades físicas e químicas dos LI

A utilização de LI em diferentes aplicações depende, principalmente, das suas propriedades físicas e químicas. Dessa forma, um entendimento a respeito do efeito estrutural é extremamente necessário já que modificações realizadas na estrutura de um

determinado LI pode direcionar este composto a dispor determinadas características conforme a aplicação desejada.

Essas propriedades podem ser significativamente transformadas por pequenas alterações nas estruturas relacionadas ao aumento do grupamento espaçador do cátion, a alteração da cabeça catiônica ou a troca do ânion do LI. Nesta seção, serão demonstradas como as principais propriedades dos LI podem ser significativamente alteradas dependendo da estrutura empregada.

2.2.1. Temperatura de Fusão (T_f)

O comportamento térmico (como a temperatura de fusão e/ou outras transições de fases) é uma informação de extrema relevância para classificar um sal orgânico em LI. Enquanto altas temperaturas de fusão caracterizam sais inorgânicos (NaBr, KBr) [37], sais orgânicos (contendo cátions ou ânions orgânicos) apresentam T_f em torno de 150°C [38]. A **Tabela 1** mostra que o comportamento de fusão de sais pode ser significativamente alterado por modificações estruturais no cátion mantendo o mesmo contra-íon ($[PF_6]^-$). O aumento no tamanho e na flexibilidade dos cátions reduz significativamente a T_f dos sais. Por outro lado, um aumento nas interações de Van der Waals entre as cadeias alquílicas que constituem principalmente os cátions dos LI, irá aumentar a temperatura de fusão [39].

Tabela 1 – Temperatura de fusão de sais contendo o ânion hexafluorofosfato.

LI	T_f^a (°C)	Referência
KPF ₆	575	[40]
NaPF ₆	200	[41]
[EtMIM][PF ₆]	62	[42]
[PrMIM][PF ₆]	40	[42]
[i-PrMIM][PF ₆]	102	[42]
[3-Et 2-MeMIM][PF ₆]	196	[42]

^aTemperatura de fusão.

No estudo realizado para determinar as propriedades térmicas de líquidos iônicos contendo o núcleo imidazolíneo, Ngo e col. [42] observaram que o LI [PrMIM][PF₆] possui menor T_f que [i-PrMIM][PF₆] e isso está relacionado com o

aumento da assimetria do cátion [PrMIM]⁺ acompanhado de um maior número de graus de liberdade.

O ânion também apresenta um efeito relevante na temperatura de fusão de sais. A **Tabela 2** demonstra que um aumento no tamanho do ânion, para LI com o cátion [EtMIM]⁺, resulta em uma diminuição significativa na T_f.

Tabela 2 – Temperatura de fusão de sais contendo o cátion [EtMIM]⁺.

LI	T _f ^a (°C)	Referência
[EtMIM]Cl	89	[42]
[EtMIM]I	79	[42]
[EtMIM] NO ₃	38	[43]
[EtMIM]BF ₄	15	[43]
[EtMIM]MeCO ₂	-45	[43]

^a Temperatura de fusão.

Armstrong e col. [30] realizaram um estudo para determinar as propriedades estruturais e de estabilidade térmica de LI dicatiônicos. Uma série de 39 LI com diferentes cátions (imidazolíneos e pirrolidíneos) combinados com quatro diferentes ânions ([Br]⁻, [NTf₂]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻) foi investigada e fatores distintos foram encontrados por afetar a temperatura de fusão de LI dicatiônicos. Estes fatores são:

- (1) O tamanho do grupamento espaçador que separam as cabeças catiônicas.
- (2) A natureza do dicátion (imidazolíneo x pirrolidíneo).
- (3) Substituintes localizados na cabeça catiônica.
- (4) Natureza do ânion.

De maneira geral, foi encontrado que cadeias alquílicas longas utilizadas como grupamentos espaçadores resultam em uma diminuição da T_f do LI. Sobretudo, ânions também tem um papel crucial na determinação da T_f. No caso de cátions imidazolíneos, a T_f dos LI aumentam na ordem: [NTf₂]⁻ < [BF₄]⁻ < [PF₆]⁻ < [Br]⁻. Além disso, foi observado que a estabilidade térmica de LI dicatiônicos está na faixa de 330 a 400 °C.

2.2.2. Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

Temperatura de transição vítrea é a temperatura em que ocorre uma transição de fase sólida ou líquida, reversível, para uma fase vítrea (sólido amorfo), que caracteriza o estado em que o material não se encontra espacialmente ordenado como nos sólidos cristalinos.

O comportamento térmico de LI também é caracterizado pela temperatura de transição vítrea, que é observada através da mudança na capacidade calorífica ou no coeficiente de expansão térmico da amostra. A passagem do estado líquido para o sólido, nesse caso, é caracterizada por uma vitrificação não por uma cristalização levando, assim, a formação de um sólido amorfo. A temperatura em que ocorre essa transição pode ser determinada por DSC [44-46].

Diversos LI existentes na literatura demonstram tal característica. Alguns deles, inclusive, apresentam-se sob as duas formas, possuindo as duas transições de fases (T_f e T_g). Alguns LI que apresentam o ânion $[\text{NTf}_2]^-$, em sua estrutura, são exemplos deste comportamento já que não demonstram temperatura de fusão, somente temperatura de transição vítrea. Este comportamento é atribuído à flexibilidade deste ânion que pode dificultar o processo de cristalização [47].

Nesse sentido, Shirota e col. [34] investigaram as propriedades térmicas de LI monocatiônicos e dicatiônicos e verificaram que LI contendo este ânion tem uma tendência geral de não possuir cristalização, principalmente para LI com cátions igualmente flexíveis. LI contendo o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ somente apresentam pontos de fusão quando o cátion que compõe sua estrutura é muito pequeno diminuindo a flexibilidade da estrutura como um todo (**Tabela 3**).

Tabela 3 – Temperatura de fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea (T_g) para LI com o ânion $[NTf_2]^-$.

Cátion	T_f^a (°C)	T_g^b (°C)
$[B(MIM)_2]^+$	59,3	-
$[O(MIM)_2]^+$	-	-61,1
$[Dec(MIM)_2]^+$	-	-57,3
$[EtMIM]^+$	-3,2	-89,4
$[BMIM]^+$	-	-85,0
$[HexMIM]^+$	-	-82,7

^a Temperatura de fusão. ^b Temperatura de transição vítrea.

2.2.3. Temperatura de decomposição (T_d)

A temperatura tem uma grande capacidade de influenciar o estado líquido, a emissão de vapores tóxicos e a degradação de LI. Um dos parâmetros térmicos mais importantes de serem estudados é a temperatura de decomposição (T_d) [48]. A elucidação desta propriedade térmica é de extrema importância para caracterizar um composto químico.

A temperatura de decomposição revela dados importantes sobre a estabilidade térmica das estruturas e é uma propriedade essencial para selecionar os LI mais adequados a uma aplicação específica, principalmente se este for submetido a altas temperaturas durante longos tempos de exposição. Esta propriedade pode ser afetada por diversos parâmetros, por exemplo, o tipo de cátion ou ânion, modificações estruturais (comprimento da cadeia alquílica, diferentes funcionalidades na cadeia alquílica) e impurezas (água, cloretos, etc). Como é bem conhecido, o ânion é a porção mais relevante na estabilidade térmica de um LI contendo o mesmo cátion [49].

Shirota e col. [34] investigaram as propriedades térmicas de LI mono e dicatiônicos aplicando quatro tipos de ânions em estruturas catiônicas com diferentes grupamentos espaçadores (**Figura 4**).

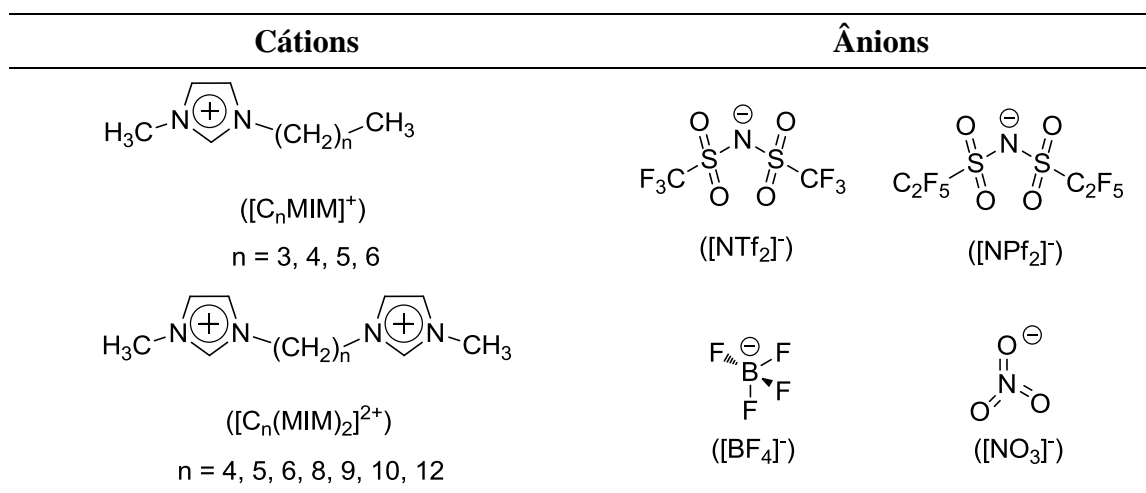


Figura 4 – Estruturas dos cátions e ânions utilizados no estudo. Adaptada da referência [34].

Os autores observaram que além da temperatura de fusão e de transição vítrea serem substancialmente maiores para os LI dicatiônicos do que para os correspondentes LI monocatiônicos, as temperaturas de decomposição de LI dicatiônicos são aproximadamente de 10 °C a 115 °C maiores que para monocatiônicos. Isso se deve a maior carga, maior massa molecular e maior número de interações intermoleculares [34]. A partir dos dados apresentados na **Tabela 4** é possível verificar uma ordem para a temperatura de decomposição dos LI de acordo com o ânion presente na estrutura: $[\text{NTf}_2]^- > [\text{NPF}_2]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{NO}_3]^-$.

Tabela 4 – Propriedades térmicas de LI mono e dicatiônicos.^a

Cátion	T_g^b (°C)				T_f^c (°C)				T_d^d (°C)			
	$[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{NPF}_2]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{NO}_3]^-$	$[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{NPF}_2]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{NO}_3]^-$	$[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{NPF}_2]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{NO}_3]^-$
$[\text{B}(\text{MIM})_2]^{2+}$	-	-	-	-	59,3	47,2	99,1	137,8	433,2	417,4	316,0	305,1
$[\text{Pent}(\text{MIM})_2]^{2+}$	-63,2	-	-	-	-	14,4	117,7	148,1	419,0	419,9	338,7	299,8
$[\text{Hex}(\text{MIM})_2]^{2+}$	-63,2	-52,6	-	-	-	5,1	130,7	170,9	426,9	414,4	366,4	310,1
$[\text{O}(\text{MIM})_2]^{2+}$	-61,1	-53,1	-	-	-	34,4	67,1	102,7	421,1	414,2	380,8	302,6
$[\text{BMIM}]^+$	-85,0	-85,0	-86,8	-85,5	-3,9	-	-	23,1	403,0	380,9	292,7	279,3
$[\text{PentMIM}]^+$	-83,5	-80,6	-87,2	-76,1	-6,0	-	-	-	397,2	388,0	328,1	285,5
$[\text{HexMIM}]^+$	-82,7	-79,7	-83,1	-74,5	-7,2	-	-	-	362,2	365,6	304,0	282,9

^a Adaptada de referência [34]. ^b Temperatura de transição vítrea. ^c Temperatura de fusão. ^d Temperatura de decomposição.

Outro fator que pode afetar a temperatura de decomposição dos LI é o tipo do cátion. Baseado em dados experimentais, foi encontrado que LI contendo o cátion imidazolíneo são mais estáveis que os respectivos piridíneo, fosfônio, amônio, pirrolidíneo e piperidínio. A diferença entre a temperatura de degradação dos LI imidazolíneos e os outros cátions é apreciável, contudo, diferenças entre os valores de T_d para os outros cátions entre si, não são significantes (**Tabela 5**) [48].

Tabela 5 – Valores de T_d para LI com diferentes cátions.

LI	T_d^b (°C)	Referência
[BMIM][PhCOO]	280	[50]
[BP(Ph) ₃][PhCOO]	236	[50]
[BMPyr][PhCOO]	234	[50]
[OMIM][NTf ₂]	425	[51]
[OMPyrr][NTf ₂]	325	[52]
[OMPip][NTf ₂]	315	[52]
[OMPyr][NTf ₂]	290	[53]

^a Adaptada de referência [48]. ^b Temperatura de decomposição.

2.2.4. Densidade e Viscosidade

Valores de densidade encontrados para LI geralmente são maiores que a densidade da água. A densidade de LI dicatiônicos é aproximadamente 4% maior que para os correspondentes LI monocatiônicos com ânions idênticos e cátions contendo o mesmo tamanho da cadeia alquílica [34].

Tokuda e col. [54] estabeleceram que a diferença entre os ânions com o mesmo cátion [BMIM]⁺ em LI leva a diferentes valores de densidade e a ordem desses valores segue a ordem decrescente da massa molecular dos ânions (**Tabela 6**).

Tabela 6 – Valores de densidade (ρ) para LI com diferentes ânions a temperatura de 30 °C.

LI	MM (g/mol)	ρ (g cm ⁻³)
[BMIM][NPf ₂]	519,4	10,3
[BMIM][NTf ₂]	419,4	9,40
[BMIM][CF ₃ SO ₃]	288,2	8,0
[BMIM][PF ₆]	284,2	8,69
[BMIM][CF ₃ CO ₂]	252,2	7,54
[BMIM][BF ₄]	226,0	7,26

^a Adaptada de referência [54].

Da mesma forma, o tamanho da cadeia alquílica do cátion também altera a densidade dos LI. Yasuda e col. [55] demonstraram que a densidade dos LI diminui com o aumento do tamanho da cadeia. Este resultado está de acordo com dados obtidos anteriormente por Greaves T. L [56].

Rocha e col. [57] demonstraram que acima de $n = 6$ para os LI [C_{n-1}C₁im][NTf₂] ($n = 3-6, 8, 10, 12, 15$ e 17) e [C_{n/2}C_{n/2}im][NTf₂] ($n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ e 24), e para o mesmo número total de carbonos nas cadeias alquílicas desses LI, a série simétrica apresenta uma densidade ligeiramente menor que para os correspondentes assimétricos.

A viscosidade dos LI está relacionada a interações iônicas fortes e interações intermoleculares que resultam em uma baixa mobilidade iônica, aumentando a viscosidade. Valores de viscosidade para LI dicatiônicos é cerca de 10 a 80 vezes maiores que para LI moncatiônicos [34]. Isso se deve ao fato de que LI dicatiônicos possuem uma capacidade maior de formar interações intermoleculares entre as cabeças catiônicas e interações iônicas entre cátions e ânions. Além disso, demonstram uma viscosidade elevada se comparados com a viscosidade da água (1 cP a 20 °C).

Yasuda e col. [55] demonstraram que a viscosidade é dependente da massa molecular, em outras palavras, do tamanho do cátion para LI com o ânion [CF₃SO₃]⁻. Por outro lado, o ânion também influencia na viscosidade dos LI, contudo, uma maior viscosidade é esperada para estruturas onde as interações intermoleculares (ligações de H e interações de Van der Waals) e iônicas são favorecidas (**Tabela 7**) [58].

Tabela 7 – Dados de viscosidade dos LI com diferentes ânions a temperatura de 20 °C.^a

LI	Viscosidade (cP ^b)
[BMIM][<i>n</i> -C ₄ F ₉ SO ₃]	373
[BMIM][<i>n</i> -C ₃ F ₇ CO ₂]	182
[BMIM][CF ₃ SO ₃]	90

^a Adaptada da referência [58]. ^b Unidade cP corresponde a mPa.s (SI).

2.2.5. Solubilidade

Devido a sua natureza anfifílica, os LI podem se organizar de diferentes maneiras quando estão dissolvidos em um solvente. No entanto, antes destas organizações serem detectadas, o LI estará dissolvido na solução. Mensurar a solubilidade de um LI torna-se uma caracterização de extrema importância, pois sua solubilidade estará relacionada com a tendência do LI em formar agregados em solução. Em determinadas condições como, temperatura e pressão conhecidas, o soluto apresenta uma solubilidade específica que, quando for ultrapassada, ocorre à formação de uma nova fase. Nesse sentido a solubilidade também é um parâmetro que possibilita prever o comportamento do LI em um determinado solvente.

Carlise e col. [59] estimaram que os parâmetros de solubilidade de LI estão baseados no conceito da contribuição dos grupos presentes na molécula, para as energias coesivas (atração molecular constante) totais presentes na molécula. Sendo a energia coesiva total, a soma das energias coesivas associadas com cada grupo constituinte da molécula, pode-se assumir que estas atrações dependem da natureza da molécula e do ambiente químico em que ela está inserida. Nesse sentido, Bonhôte e col. [47] verificaram a miscibilidade de LI com outros líquidos, onde foi encontrado que a miscibilidade depende tanto da cadeia alquílica do cátion, quanto do ânion presente na estrutura de LI. Neste estudo, todos LI com diferentes tipos de cátion contendo o ânion [NTf₂]⁻ foram imiscíveis na presença de água e este resultado reflete a ausência da habilidade de ligação de hidrogênio pelo ânion em questão. Dessa forma, os autores concluíram que uma maior miscibilidade é esperada com o aumento da possibilidade da formação de ligação de H para cátions e ânions. Em estruturas catiônicas [BMIM]⁺, contra-íons como [CF₃SO₃]⁻, [CF₃CO₂]⁻, [C₃F₇COO]⁻ conferiram ao LI uma alta solubilidade, enquanto ânions [(CF₂SO₂)₂N]⁻ e [C₄F₉SO₃]⁻ conhecidos por serem ânion hidrofóbicos, provocaram uma separação de fases [47].

2.3. Comportamento de agregação dos LI em solução

Recentemente, alguns estudos envolvendo a agregação de LI dicatiônicos têm sido relatados na literatura, no entanto, demonstram-se ser preliminares se comparados à extensa abrangência do assunto e, principalmente, se comparados à ampla gama de pesquisas que contemplam os LI monocatiônicos. Esses estudos contemplam a ocorrência de domínios heterogêneos de LI em diferentes solventes, que ocorrem devido à sua natureza anfifílica.

Uma molécula de LI, devido à sua afinidade dupla, não permanece “confortável” em qualquer meio, seja polar ou não polar. Essa interação com determinado solvente irá aumentar a energia do sistema, uma vez que existe sempre um dos grupos que não irá interagir bem com solvente [60]. Então, em um primeiro mecanismo para reduzir a energia do sistema, os monômeros de LI tendem a adsorver-se nas interfaces (líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido), de modo a diminuir a energia livre total do sistema e, por conseguinte, provocando uma diminuição na tensão superficial do meio em que estão dissolvidos (**Figura 5**) [61-64].

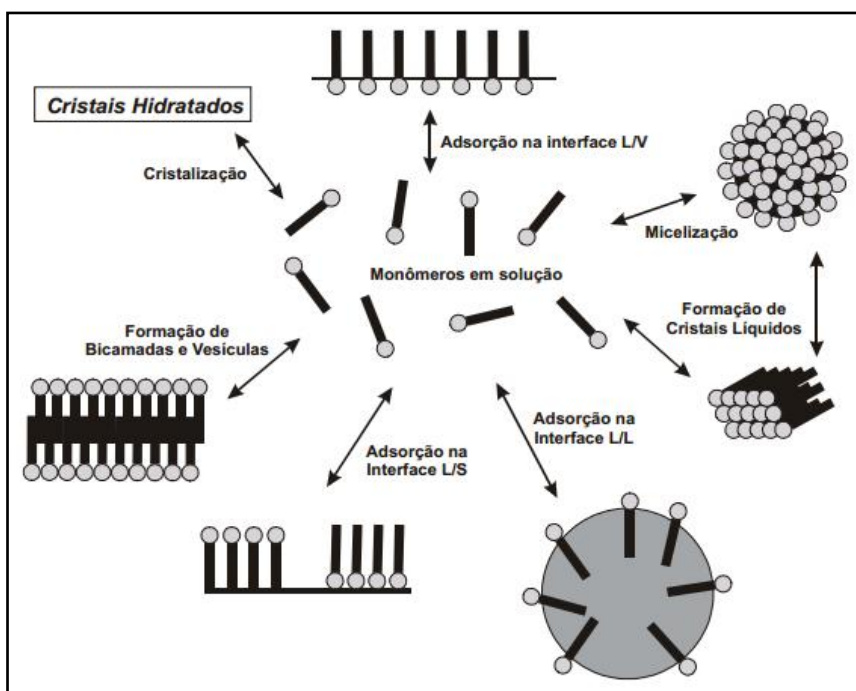


Figura 5 – Representação esquemática dos diversos processos que levam a diminuição da energia livre de compostos anfifílicos em solução. Adaptada de referência [62].

Quando as interfaces estiverem saturadas pelas moléculas de LI resultantes do processo de adsorção, outros processos podem auxiliar na redução da energia livre do sistema, como por exemplo, a cristalização, a precipitação (onde a separação de fases é efetiva) ou a formação de agregados termodinamicamente estáveis, que permanecem em solução, mas com propriedades distintas da solução monomérica original (**Figura 6**). No processo de formação de agregados em solução aquosa, por exemplo, a porção hidrofóbica do LI irá para o interior do agregado enquanto que a cabeça catiônica irá interagir concomitantemente com a água e com o contra-íon.

Moléculas anfifílicas apresentam uma tendência muito forte para assumir uma conformação de menor energia em solução, que é dirigido por um equilíbrio entre as forças de interação entre si e com as moléculas de solvente. É conhecido que a formação de agregados de LI em soluções aquosas, resultam de um balanço de duas interações opostas: (1) repulsão eletrostática entre os grupamentos catiônicos que desfavorecem o processo de agregação e (2) interações hidrofóbicas atrativas envolvendo as cadeias alquílicas do LI, que favorecem a agregação [36]. A repulsão eletrostática, pode ser reduzida por adsorção dos ânions do LI na superfície do agregado, facilitando a agregação pela estabilização dos grupamentos catiônicos. Por outro lado, as interações hidrofóbicas podem ser reduzidas pelo aumento das interações atrativas das cadeias alquílicas com o solvente [65].

O aumento na concentração de LI ou uma diminuição na quantidade de solvente irá alcançar a cac e, conseqüentemente, agregados serão formados. Este processo é, geralmente, iniciado pela formação de agregados menores e, com o aumento da concentração de LI na solução esses agregados tendem a se reorganizar resultando em estruturas maiores e mais complexas.

As características físicas e químicas da solução são drasticamente modificadas em relação as características da solução monomérica no momento em que inicia-se o processo de agregação. Em função disso, analisando propriedades como: condutividade, tensão superficial, intensidade de fluorescência, comportamento térmico, entre outras, em função da concentração da solução é possível monitorar a faixa de concentração em que a cac ocorre.

A ocorrência de agregados em solução é descrita como uma heterogeneidade formada em solução (fase distinta). As características desta fase distinta estarão intimamente relacionadas às alterações observadas nas propriedades da solução. O número de agregação (N_{agg}), que pode ser determinado pela técnica de fluorescência,

indica o número médio de monômeros que compõe o agregado. O tamanho médio dos agregados e as diferentes populações constituintes no sistema podem ser verificados pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) que fornece o raio hidrodinâmico médio dos agregados (R_h). Juntamente com a cac, esses dados são propriedades emergentes do processo de agregação e permitem visualizar como mudanças estruturais nas moléculas de LI modificam a morfologia e o tamanho dos agregados (**Figura 6**).

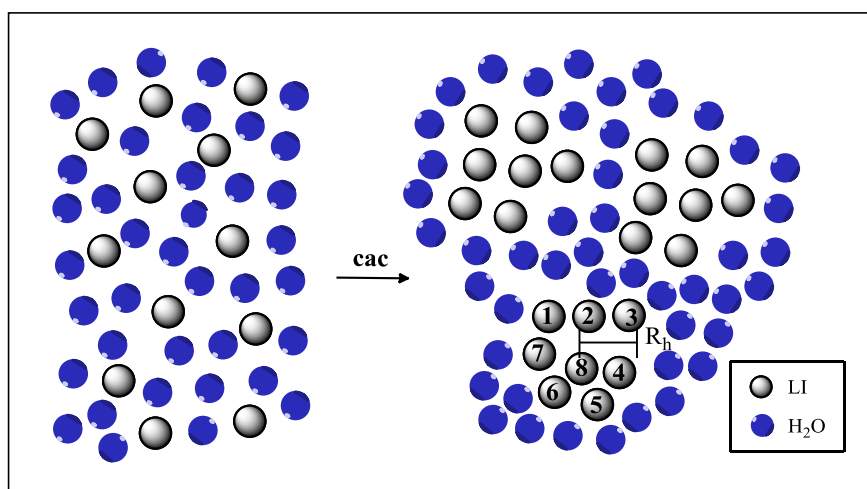


Figura 6 – Representação dos parâmetros de número de agregação (N_{agg}), concentração de agregação crítica (cac) e raio hidrodinâmico (R_h). Adaptada da referência [66].

2.3.1. Efeito da adição de solventes não aquosos no processo de agregação de LI.

Em aplicações práticas LI são usados como um dos componentes do sistema e, dessa forma, o entendimento da atuação do LI neste sistema é desejável. Recentemente, muitas publicações demonstraram que diferentes LI formam agregados em solução aquosa [26,36]. Contudo, estudos de agregação de LI em solventes não-aquosos ou em misturas de solventes torna-se interessante pois esses componentes podem provocar a emergência de características específicas diferenciadas a partir do sistema em estudo. A polaridade, constante dielétrica e outros parâmetros físico-químicos do solvente afetam a magnitude e a natureza da auto-organização de LI em solventes aquosos e não-aquosos. Assim, o processo de agregação pode ser regulado por propriedades físico-químicas dos solventes [65].

Quando a auto-organização de LI é explorada em meio aquoso, fala-se que um dos parâmetros que governam a agregação são as interações hidrofóbicas entre as

cadeias alquílicas do cátion. No entanto, quando o solvente do sistema não é uma solução aquosa ou 100% aquosa, o termo solvofobicidade surge com o intuito de explicar como ocorrem as interações da cadeia alquílica do cátion do LI com o solvente. De maneira geral, o parâmetro solvofóbico tem uma atuação decisiva no efeito de solventes orgânicos na agregação de LI e quanto maior for a solvofobicidade do solvente frente ao sistema, mais favorecido será o processo de agregação [65].

Este parâmetro é caracterizado quantitativamente pela energia de Gibbs de transferência de um hidrocarboneto gasoso para o interior de um dado solvente [67]. Nesse sentido, Feng e col. [68] realizaram um estudo de agregação do [DodecMIM]Br em dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), formamida (FA) e acetonitrila (ACN) demonstrando que o efeito solvofóbico e as ligações de hidrogênio entre os ânions do LI e o solvente são os principais fatores que afetam a agregação de LI em solventes não-aquosos. A ordem para os valores de χ para este LI aumenta na sequência: $H_2O < DMSO < ACN < DMF < FA$ sugerindo que a formação de agregados em solventes não-aquosos não é tão favorável quanto em água, já que ocorre uma maior interação dos solventes não-aquosos com o LI.

Wang e col. [65] investigaram o comportamento do [DodecMIM]Br em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de aditivos orgânicos. Para esta proposta, dez tipos de solventes orgânicos com uma ampla faixa de propriedades físico-químicas foram selecionados. Usando dados disponíveis na literatura para determinar os parâmetros solvofóbicos das misturas de solventes orgânicos em água [67], foi constatado que o aumento da concentração de solvente orgânico resulta em uma diminuição do parâmetro solvofóbico de misturas água-solvente orgânico. Uma diminuição neste parâmetro provoca um aumento na χ , indicando que a adição de solvente orgânico enfraquece a agregação do LI na mistura de solventes. Esse efeito acontece devido as interações atrativas dos solventes orgânicos com as cadeias alquílicas do LI, ou seja, a presença de solventes orgânicos aumenta as interações entre os solventes e a cadeia alquílica do LI, deixando estas menos disponíveis para interagir entre si.

Recentemente, Chen e col. [69] investigaram o comportamento de agregação de um LI dicatiônico baseado no cátion amônio (**Figura 7**) no LI nitrato de etilamônio (NEA) como solvente.

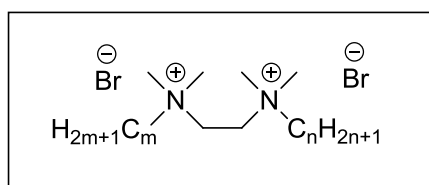


Figura 7 – Estrutura tipo m-2-n, onde: $m+n = 24$, $m = 12, 14, 16$.

Neste trabalho foi observado que os valores de γ_{LV} obtidos em água foram 10 vezes menores que os valores obtidos quando NEA foi utilizado como solvente. Os autores também atribuem este comportamento ao fraco efeito solvofóbico do LI em NEA, em relação à água.

Outra característica importante para um solvente ser um meio de automontagem anfifílica é ter uma alta densidade de energia coesiva. Este parâmetro pode ser descrito de diferentes maneiras. Uma medida útil para a discussão envolvendo água, solventes não aquosos moleculares e LI é o uso do parâmetro de Gordon, dado pela **Eq. 1**.

$$G = \gamma_{LV}/(V_m^{\frac{1}{3}}) \quad (1)$$

Na **Eq. 1**, γ_{LV} é a tensão superficial do solvente na interface líquido/ar e V_m é o volume molar do solvente ($V_m = M/\rho$; sendo M a massa molar e ρ a densidade do solvente) [70,71].

Tem sido argumentado que o parâmetro de Gordon é a melhor indicação do efeito solvofóbico de um solvente, tal como mensurado pela energia de Gibbs de agregação (ΔG_a°) do LI em um dado solvente, do que a polaridade e a constante dielétrica deste. Uma alta densidade de energia coesiva do solvente está frequentemente associada com solventes que são capazes de formar redes de ligações de hidrogênio [71]. Ou seja, forças de coesão solvente/solvente favorecem a formação do agregado de forma que o solvente estará interagindo fortemente entre si, deixando as moléculas de LI mais livres pra as interações solvofóbicas que dirigem a formação do agregado.

2.3.2. Efeito do ânion nas propriedades solvatocrômicas dos LI

A solvatação pode ser entendida em termos muito gerais como o envolvimento de uma molécula (ou íon), por uma camada de moléculas de solvente. Essa camada, também designada por esfera de solvatação, resulta das forças intermoleculares que se

estabelecem entre soluto e solventes [72]. Nesse sentido, Abboud, Kamlet e Taft, propuseram uma relação solvatocrômica interessante que mede separadamente as propriedades dos solventes de doador de ligação de hidrogênio (α^*), receptor de ligação de hidrogênio (β^*) e relação dipolaridade/polarizabilidade (π^*) contribuindo para a polaridade dos solventes em geral [73,74]. Essa relação foi construída baseada em mudanças nas energias de transições do espectro UV-vísível de uma série de sondas indicadoras correlacionadas, utilizadas como soluto [1]. Aplicando o método de criado por estes autores, Crowhurst e col. [75] determinaram os parâmetros α^* , β^* e π^* para LI imidazolíneos, como solventes, vinculados a diferentes ânions (**Tabela 8**).

Tabela 8 – Parâmetros α^* , β^* e π^* para LI imidazolíneos e solventes abordados neste estudo.

Solvente	α^{*a}	β^{*b}	π^{*c}
Água	1,17	0,47	1,09
Etanol	0,86	0,75	0,54
[BMIM] [BF ₄]	1,047	0,627	0,376
[BMIM] [PF ₆]	1,032	0,634	0,207
[BMIM] [NTf ₂]	0,984	0,617	0,243

^a Propriedade de doação de ligação de hidrogênio. ^b Propriedade de receptor de ligação de hidrogênio. ^c Relação dipolaridade/polarizabilidade.

Embora as diferenças entre os valores de α^* , β^* e π^* dos LI serem pequenos, tanto o cátion quanto o ânion são encontrados por afetar estes parâmetros. Além disso, é possível perceber que a natureza ânion domina o parâmetro β que representa a capacidade aceptora de ligação de hidrogênio do LI. Já a doação de ligação de hidrogênio (α^*) é geralmente determinada pelo cátion, no entanto, mesmo tendo um efeito menor, o ânion demonstra-se estar presente já que uma forte interação cátion/ânion reduz a capacidade de ligação de hidrogênio do cátion com o substrato [1], solvente no caso do processo de agregação.

A partir da determinação destes parâmetros, é possível observar que a tendência de doação de ligação de hidrogênio (α^*) apresentada pelos LI imidazolíneos segue a ordem: [NTf₂]⁻ < [PF₆]⁻ < [BF₄]⁻, indicando que o ânion [BF₄]⁻ apresenta a menor capacidade de interação com o cátion do LI, deixando o H ácido do cátion mais disponível para a formação de ligações de hidrogênio. Por outro lado, a tendência de atuar como receptor de ligação de hidrogênio (β^*), diretamente vinculado ao tipo de

ânion, segue a ordem: $[\text{NTf}_2]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{PF}_6]^-$, mostrando que o ânion $[\text{PF}_6]^-$ é o melhor aceptor de próton na formação de uma ligação de hidrogênio. A polarizabilidade (π^*) dos LI em relação ao ânion segue a ordem: $[\text{PF}_6]^- < [\text{NTf}_2]^- < [\text{BF}_4]^-$. A polarizabilidade apresentada pelo ânion $[\text{BF}_4]^-$ está relacionada à sua capacidade de interação com o cátion do LI, corroborando com o resultado de α^* encontrado para esta estrutura.

A partir desses dados, uma analogia pode ser feita, onde que a fraca tendência dos ânions $[\text{NTf}_2]^-$ e $[\text{BF}_4]^-$ de atuar como receptor de ligação de hidrogênio (β^*) pode ser relacionada com a fraca interação desses ânions com o solvente (água, por exemplo), preferindo, por exclusão das moléculas de solvente, interagir com o cátion mesmo tendo valores de α^* pronunciados.

Em relação à água, o etanol apresenta menor capacidade de doação de ligação de hidrogênio (α^*), maior capacidade de aceptor de LI de hidrogênio (β^*) e menor polarizabilidade (π^*) e estes resultados, podem ser relacionados à formação mais efetiva de redes de ligação de hidrogênio por parte da água, o que torna este solvente um meio mais favorável para a formação de agregados do que o etanol.

2.3.3. Métodos experimentais de caracterização dos agregados de LI em solução.

2.3.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

Através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) é possível detectar eventos relacionados a alterações físicas e químicas da amostra. Ao longo de um programa de aquecimento idêntico, amostra e referência são aquecidas e ou resfriadas a uma temperatura pré-determinada. A temperatura de ambas mantém-se constante até que alguma modificação física ou química ocorra na amostra. Transições de fase de primeira ordem como fusões e cristalizações são registradas no termograma na forma de picos. Já as transições de segunda ordem, como as transições vítreas (do inglês *Glass Transition* – T_g) são decorrentes de uma mudança na capacidade calorífica da amostra e são registradas como um deslocamento na linha base (**Figura 8**) [76]. Nesse caso, não há mudança de entalpia como ocorre em transições de primeira ordem.

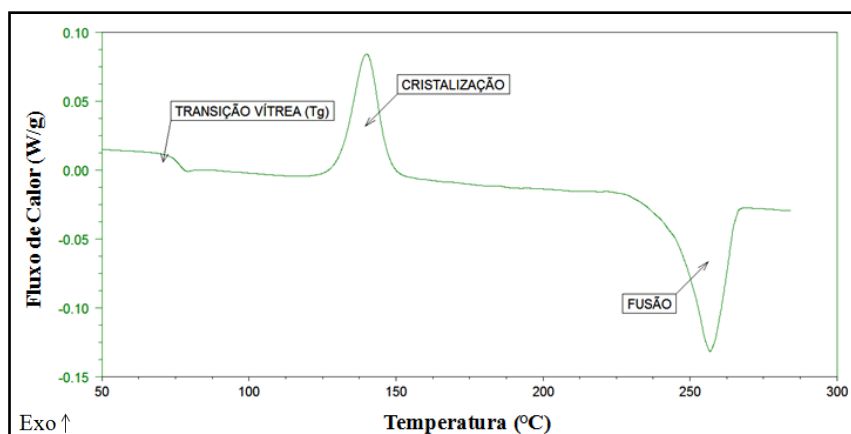


Figura 8 – Termograma representativo que demonstra transições de fases de primeira e segunda ordem.

O DSC permite que sejam realizadas determinações quantitativas da energia envolvida nas transições de fases de primeira ordem, estando a área dos picos diretamente relacionada com a obtenção da entalpia envolvida no processo. Dessa forma, quanto maior for a área do pico, maior será o valor da energia envolvida em uma transição, conseqüentemente, maior a mudança na ordem molecular da amostra durante a transição de fase.

O DSC tem sido utilizado em trabalhos relacionados a LI para detectar limites entre as diferentes formas de organização existentes em uma mistura LI + solvente. Um diagrama composição *versus* temperatura pode ser construído a partir dos dados obtidos [11]. Os picos endotérmicos observados nos termogramas de DSC que não correspondem ao pico de água ou da amostra, provavelmente estão relacionados a formação de mesofases líquido-cristalinas. Nesse sentido, Inoue e col. [12] examinaram o comportamento de agregação do [DodecMIM]Br em água e verificaram que picos endotérmicos são causados pelas transformações de fases que ocorreram na mistura e, então, a temperatura destes picos é considerada para definir o limite entre as diferentes fases, bem como, a coexistência delas. O diagrama de fases construído a partir desses dados revelou a existência de duas fases líquido-cristalinas dependendo da temperatura e da composição da mistura. Imagens de microscopia ótica com luz polarizada foram utilizadas para comprovar a existência das mesofases liotrópicas hexagonal (H_1) e lamelar (L_a) e indicam a ocorrência da formação de cristal líquido.

Zhang e col. [11] realizaram um estudo semelhante com o LI dicatiônico [Bis-B-DodecIM)₂][2Br] e verificaram a partir dos dados de DSC, colocados no diagrama composição *versus* temperatura, que o LI já se funde em uma mesofase líquido-

crystalina e, além disso, duas fases estão presentes no sistema em uma concentração acima de 80% de LI em água. As duas mesofases encontradas (hexagonal e lamelar) foram caracterizadas por microscopia óptica de luz polarizada, como cristais líquidos.

2.3.3.2. Condutividade

A condutividade é a medida da habilidade de uma substância transportar cargas. A técnica de condutimetria mede a condutância elétrica das soluções iônicas e isso se dá devido a migração de íons positivos e negativos na solução, com a aplicação de um campo eletrostático. A condutância de uma solução iônica depende do número de íons presentes, das cargas e da mobilidade iônica.

O princípio da técnica consiste no monitoramento da resistência (R) do meio, que é feito através da aplicação de uma diferença de potencial (E) entre duas placas de área (A), separadas por uma distância (d). Essa diferença de potencial aplicada é responsável por induzir a passagem de uma corrente elétrica devido à diferença de potencial gerada no meio. Esta corrente é constituída através da migração dos íons para as placas com cargas opostas à eles. A resistência do meio é dada pela **Eq. 2** (2ª Lei de Ohm):

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (2)$$

Na **Eq. 2**, ρ é a resistência específica ($\Omega.m$) do condutor.

A condutância é o inverso da resistência (**Eq. 3**), que pode ser expressa na unidade $\Omega^{-1}.m^{-1}$. No entanto, dados experimentais de LI utilizam, geralmente, a unidade siemens ($S = \Omega^{-1}$) por centímetro ($S.cm^{-1}$) ou milisiemens por centímetro ($mS.cm^{-1}$).

$$L = \frac{1}{R} \quad (3)$$

Combinando se as expressões de resistência (R) e condutância (L), têm-se a **Eq. 4**:

$$L = \kappa \frac{A}{d} \quad (4)$$

O inverso da resistência específica ($1/\rho$) é denominado condutância específica (κ). A condutância específica representa a condutância do cm^3 de solução localizada entre os dois eletrodos afastados entre si por 1 cm de distância e área de 1cm^2 . Nesse caso, $L = \kappa$, e a condutância específica é chamada de condutividade [77].

Quando somente eletrólitos fortes (completamente dissociados em solução aquosa) estiverem presentes em solução, toda a concentração destes, contribuirá para o aumento na condutividade e, dessa forma a condutividade da solução aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de eletrólito. Para eletrólitos fracos, a concentração dos íons que irão contribuir para o aumento na condutividade da solução dependerá do seu grau de dissociação, ou seja, do número de íons livres presentes na solução e, portanto, do grau de ionização do eletrólito (α) [77].

LI em soluções comportam-se inicialmente como eletrólitos fortes, no entanto, como o aumento da concentração, ocorre a formação de agregados (cac), e estes passam a se comportar como eletrólitos fracos [62]. Isso acontece porque após a cac os íons do LI ao serem adicionados a solução, estarão contribuindo fortemente para a estabilização do agregado através de interações atrativas na superfície do agregado, não estando completamente livres em solução para contribuir com o aumento da condutividade como em concentrações diluídas.

A curva resultante do gráfico condutividade *versus* concentração para LI, apresenta uma mudança na inclinação na região onde ocorre a cac, dessa forma é possível traçar duas retas que se interceptam, e este ponto é tomado como sendo a cac. Algumas vezes é possível detectar a formação de mais de uma cac, é isso está relacionado a duas mudanças na inclinação das retas traçadas nos gráficos de condutividade [78,79]. Indicando que, a medida que a concentração aumenta, o LI possui duas formas de agregação distintas.

Esta técnica tem sido amplamente aplicada para determinar parâmetros termodinâmicos de agregação de LI. Aproximações da termodinâmica clássica tem sido utilizadas para elucidar estes parâmetros do processo de micelização, que se baseiam, principalmente, no modelo de ação das massas que considera que monômeros estão em equilíbrio com agregados em solução (**Figura 9**) [80].

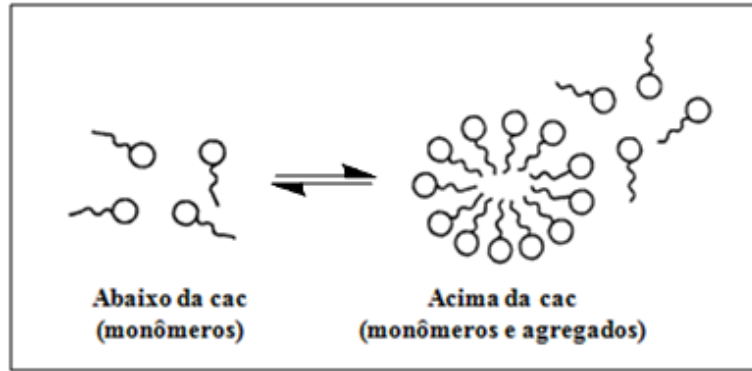


Figura 9 – Representação do equilíbrio existente entre agregados e monômeros após a cac. Adaptada da referência [81].

Esse modelo pode ser representado pela **Eq. 5**, no caso de LI, o grau de associação do ânion com o monômero e com as micelas devem ser levados em consideração.



Na **Eq. 5**, n é a concentração do monômero catiônico C , $(n-m)$ é a concentração do contra-íons (ânions) A firmemente ligados aos monômeros, sendo que, m é a concentração do ânions livres. $C_n m$ é a concentração de agregados ligados aos contra-íons. O grau de dissociação (α) dos monômeros de LI no agregado é dado por: $\alpha = m/n$. A partir dessa equação, a constante de equilíbrio (K_a) pode ser escrita (**Eq. 6**):

$$K_a = \frac{[C_n m]}{[C]^n + A^{n-m}} \quad (6)$$

A energia livre de Gibbs no equilíbrio, é dada pela equação de Arrhenius (**Eq. 7**):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (7)$$

A constante de equilíbrio (K) da **Eq. 7** pode ser substituída pelo K_a da **Eq. 6**. Assim, considerando que na cac $[C] = [A]$ para um LI completamente ionizado, onde o termo $\ln [C_n m]$ não é considerado, é possível chegar na expressão que determina a variação de energia livre para a formação de agregados (**Eq. 8**):

$$\Delta G_a^\circ = RT (2 - \alpha) \ln cac \quad (8)$$

A fração molar no lugar da concentração, é a melhor escolha para calcular a energia livre de agregação, dessa forma o $\ln cac$ é substituído pelo $\ln X_{cac}$. Além disso, sendo o grau de contra-íon ligado ao agregado (β): $\beta = 1 - \alpha$, a equação pode ser reescrita como (**Eq. 9**):

$$\Delta G_a^\circ = RT (1 + \beta) \ln X_{cac} \quad (9)$$

Para surfactantes que possuem duas porções catiônicas conectadas por uma cadeia hidrocarbônica, deve se considerar a **Eq. 10**:

$$\Delta G_a^\circ = RT (0,5 + \beta) \ln X_{cac} \quad (10)$$

Dessa forma, a última equação é a relação aplicável para LI dicatiônicos, bem como, para os LI estudados nesta dissertação. Sendo, R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹K⁻¹) e T a temperatura absoluta (K).

Tendo o valor de ΔG_a° , o valor para a constante de equilíbrio de agregação (K_a) pode ser adquirida a partir da equação de Arrhenius (**Eq. 7**).

O grau de ionização dos agregados (α) é obtido a partir da razão dos coeficientes angulares das retas traçadas antes e após a cac (α_2/ α_1) [82]. Um valor elevado de α (β pequeno) sugere que os ânions não estão fortemente ligados a superfície do agregado. O grau de ionização diminui a medida que a densidade de carga na superfície aumenta ou a medida que a área por cabeça catiônica diminui.

Algumas relações têm sido aplicadas com o intuito de explicar o valor da cac em função do número de carbonos da cadeia alquílica de uma molécula anfifílica. Nesse sentido, para uma série de LI com cadeias carbônicas simples, a cac segue a regra de Stauff - Klevens [83], que trata-se de uma relação logarítmica entre a cac e o número de carbonos que compõe a cadeia alquílica (**Eq. 11**).

$$\log (cac) = A - Bn_c \quad (11)$$

Na **Eq. 11**, A e B são constantes para uma série homóloga a temperatura ambiente e n_c é o número de átomos de carbono na cadeia alquílica. O parâmetro A

varia com a natureza e o número de grupos hidrofílicos enquanto B mensura o efeito de cada grupo metilênico adicional na cac. Em geral, valores altos de B e baixos de A, favorecem o processo de agregação [84,85]. Além disso, o comportamento de agregação também pode ser avaliado através de dados de energia livre (**Eq. 12**) [86,87]:

$$\Delta G^{\circ}_a = nCH_2 \Delta G^{\circ}_{aa} + \Delta G^{\circ}_{ah} \quad (12)$$

Onde o ΔG°_a pode ser dividido em contribuições energéticas referentes a grupos hidrofílicos (h) e grupos hidrofóbicos (a) presentes na molécula, no caso de um LI dicatiônico. Se o LI for moncatiônico, a contribuição do grupamento metilênico CH_3 da cadeia alquílica também é contabilizado. Nesse caso, é possível traçar um gráfico que relaciona o ΔG°_a *versus* nCH_2 . O gráfico resulta em uma reta cuja equação fornece dados de coeficiente angular, que está relacionado a energia necessária (ΔG°_{aa}) para levar os grupamentos CH_2 para o interior dos agregados, e o coeficiente linear, que corresponde a contribuição das partes hidrofílicas do LI. Em estudos envolvendo LI com mesmo tamanho da cadeia alquílica e diferentes ânions, contudo, não são encontradas relações matemáticas que demonstram diferentes contribuições relacionadas as características intrínsecas dos ânions.

A técnica de condutividade é amplamente aplicada em estudos de formação de agregados em solução. Para ratificar sua importância, algumas publicações relacionadas a comportamento de agregação de LI imidazolíneos serão demonstradas nesta revisão.

Wang e col. [65] investigaram o comportamento de agregação do LI [DodecMIM]Br (**Figura 10**) em diferentes soluções aquosas contendo aditivos orgânicos. Para esta proposta, dez tipos de solventes orgânicos foram selecionados: etilenoglicol (EG), dimetilsulfóxido (DMSO), dietilenoglicol (DEG), trietilenoglicol (TEG), formamida (FA), acetonitrila (ACN), metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1-propanol (PrOH), acetona (AC). A concentrações avaliadas estão entre 10 e 50 %. Condutividade, fluorescência e espalhamento de luz, foram as técnicas utilizadas para estudar o efeito desses solventes sob a formação de agregados.

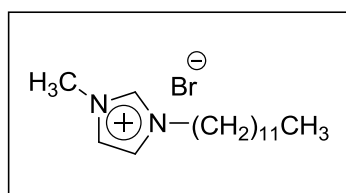


Figura 10 – Estrutura química do LI utilizado no estudo [65].

A partir deste estudo, foi encontrado que a formação de agregado é facilitada em ambiente aquoso em relação a qualquer outra mistura de solvente. Isso acontece porque a água é o solvente com maior parâmetro solvofóbico ($S_p = 1$) existente. Foi encontrado que com o aumento da concentração de solvente orgânico no meio, a cac aumenta devido as interações entre o solvente orgânico e o LI, desfavorecendo as interações entre as cadeias alquílicas do LI. O grau de ionização dos agregados também é afetado pela presença de solvente orgânico, a medida que a concentração aumenta o α aumenta, indicando uma fraca ligação do ânion na superfície do agregado e uma maior interação do ânion com o solvente, dessa forma, a formação do agregado (cac) será menos favorecida pela fraca associação dos ânions com os cátions anfifílicos. A adição de solvente orgânicos torna o valor de ΔG°_a menos negativo, sugerindo que a habilidade de agregação do [DodecMIM]Br é enfraquecida em relação ao ΔG°_a do LI em água pura.

Wang e col. [36] avaliaram o comportamento de agregação de LI em solução aquosa variando efeitos estruturais relacionados a cabeça catiônica e ao ânion utilizado. O LI utilizado para os estudos envolvendo estruturas aniônicas foi o [OMIM]X, para avaliar o efeito do cátion o íon brometo foi fixado como ânion (**Figura 11**).

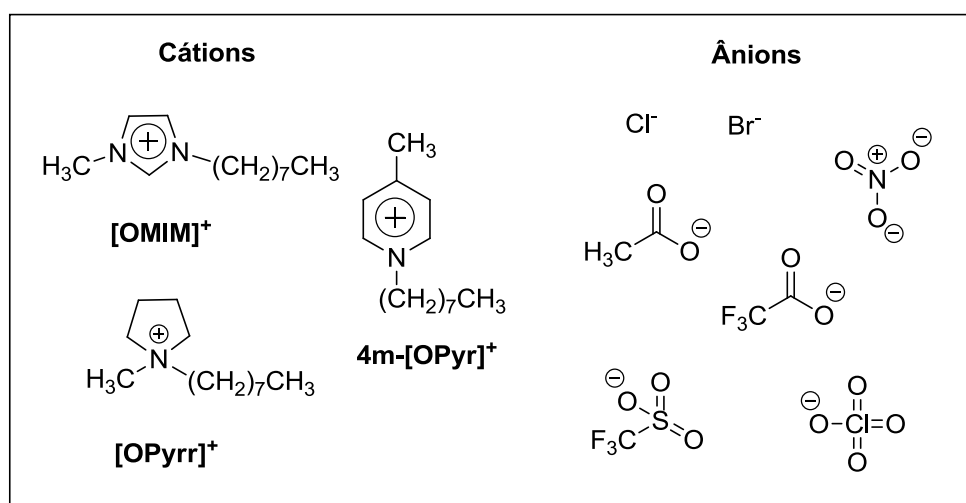


Figura 11 – Estruturas dos cátions e ânions dos LI [36].

Os ânions tiveram um efeito pronunciado nos valores de cac e α obtidos por condutividade. Os valores aumentaram na sequência: $[CF_3COO]^- < [NO_3]^- < [Br]^- < [Cl]^- < [CH_3COO]^-$ indicando que a habilidade de promover a agregação inicia-se com o $[CF_3COO]^-$ em direção ao $[CH_3COO]^-$. O efeito do ânion está correlacionado com a série de Hofmeister (série criada por Franz Hofmeister que representa a habilidade de cátions e ânions de solubilizar proteínas em água [88]) para surfactantes catiônicos [89]. A posição do ânion nesta série é considerada dependente do raio de hidratação/polarizabilidade, hidrofobicidade e volume do ânion. Neste estudo, foi verificado que a alta polarizabilidade do ânion pode aumentar a ligação do ânion a superfície do agregado, diminuindo as repulsões eletrostáticas entre as cabeças catiônicas, aumentando a tendência de agregação (diminuindo valores de cac e α). A formação de agregados não foi detectada para os LI $[CF_3SO_3]^-$ e $[ClO_4]^-$, porque nestes sistemas ocorre separação de fases antes de qualquer processo de agregação. A ΔG_a° segue a mesma ordem da cac , indicando que ânions maiores demonstram um forte efeito energético para a agregação, enquanto que ânions pequenos e hidrofílicos possuem valores de ΔG_a° menos negativos. O ânion $[CH_3COO]^-$ teve o menor ΔG_a° , contudo, seu resultado está de acordo com sua energia livre de hidratação (ΔG_{hid}°). Dessa forma, quanto mais negativo for o valor de ΔG_a° , maior será a fração de ânions transferida do solvente para a superfície do agregado.

Os valores de cac obtidos em relação ao efeito do tipo de ânion catiônico seguem a ordem: $4m\text{-}[OPyr]Br < [OMIM]Br < [OMPyrr]Br$ indicando que a habilidade de autoagregação destes LI é mais pronunciada quando o cátion é $4m\text{-}[OPyr]Br$. De forma geral, a influência do tipo de ânion é mais complexa porque as cabeças catiônicas possuem dois efeitos sob o processo de agregação: (i) interações repulsivas relacionadas com repulsões eletrostáticas, hidratação e efeito estérico e (ii) interações atrativas decorrentes da minimização entre os contatos hidrocarbonetos-água. Neste trabalho, foi encontrado que a agregação depende, principalmente, da hidrofobicidade do cátion.

Ao e col. [26] utilizaram dados de condutividade para estudar o comportamento de agregação dos LI dicatiônicos $[Bis\text{-}n\text{-}(DodecIM)_2]Br$ ($n = 2, 4$ e 6) em cinco diferentes temperaturas (**Figura 12**).

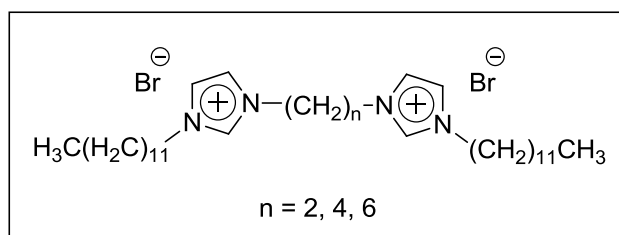


Figura 12 – Estrutura dos LI dicatiônicos [Bis-n-(DodecIM)₂]Br.

A partir deste estudo foi estabelecido que a cac aumenta com o aumento da temperatura, além disso, o grau de contra-íons ligados a superfície do agregado diminui. Essa informação evidencia que o aumento da temperatura desfavorece a formação do agregado devido a maior mobilidade iônica.

Os resultados de ΔG_a° para os LI com diferentes tamanhos do grupamento espaçador demonstram que o processo de agregação é espontâneo. Os mesmos resultados em diferentes temperaturas (15, 20, 25, 30 e 35°C) possibilitaram a obtenção de dados de entalpia (ΔH_a°) e entropia (ΔS_a°) do processo de agregação. A partir destes parâmetros termodinâmicos (ΔG_a° , ΔH_a° , ΔS_a°) inferiu-se que para os LI de $n = 2$ e 4 a formação de agregados é entropicamente dirigida, já que a contribuição da entropia para o valor de ΔG_a° é muito mais expressiva e a força que dirige este processo está na tendência do grupamento hidrofóbico do LI em se transferir do solvente para o interior da micela. Por outro lado, para o LI de $n = 6$ o processo de agregação é entalpicamente dirigido a baixas temperaturas e entropicamente dirigido a altas temperaturas, já que a entalpia tem um papel dominante abaixo de 25°C enquanto que a entropia torna-se dominante acima desta temperatura. A baixas temperaturas, o processo de agregação é entalpicamente dirigido provavelmente devido a longa cadeia espaçadora que pode aumentar a hidratação das cabeças hidrofílicas na micelização. Mas, a altas temperaturas, as ligações entre as estruturas da água e as cadeias alquílicas do LI são destruídas e a liberdade da cadeia hidrofóbica no interior do agregado não polar da micela aumenta, resultando em uma maior contribuição do termo entrópico.

2.3.3.3. Tensão Superficial

A existência de forças de atração de Van der Waals entre as moléculas são responsáveis pela existência do estado líquido. O fenômeno de tensão superficial também é explicado por essas forças. As moléculas localizadas no interior de um

líquido estão sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, em contrapartida, moléculas situadas na superfície líquido-ar estão submetidas a forças de atração não balanceadas. Em função disso, resulta uma força em direção ao interior do líquido. **(Figura 13)** O maior número de moléculas possíveis se deslocará para o interior do líquido e a superfície irá se contrair espontaneamente, dando origem a tensão superficial do líquido [90].

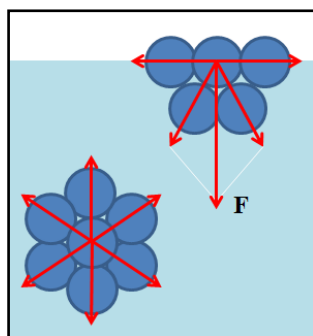


Figura 13 – Forças de atração de moléculas na superfície e no interior de um líquido. Adaptada da referência [91].

A contração da superfície, sendo espontânea, ocorre com diminuição da energia livre e qualquer tentativa de expandí-la envolve um aumento de energia. Dessa forma, a energia livre de superfície é definida como o trabalho necessário para aumentar a área superficial (A) de um líquido em uma determinada quantidade (dA), por um processo isotérmico, isobárico e reversível (**Eq. 13**).

$$dW = \gamma dA \quad (13)$$

Na **Eq. 13**, dA é o aumento da área superficial e γ é a tensão superficial (força que atua perpendicularmente a superfície) [90].

Ao serem adicionadas em um solvente polar, as moléculas de LI tendem a procurar a superfície, orientando-se de tal modo que o grupamento hidrofóbico seja removido o máximo possível do solvente polar (tendem a se adsorver nas interfaces), alcançando assim um estado de energia livre mínima. A adição das moléculas de LI na superfície do solvente polar, como a água, causa a substituição de algumas moléculas de água por moléculas de LI. As forças de atração intermoleculares entre as moléculas de água e os grupamentos apolares das moléculas de LI são menores do que as interações

entre duas moléculas de água, dessa forma a contração da superfície se reduz e a tensão superficial diminui [90].

A concentração de LI adsorvida na interface líquido-ar determina a dimensão da redução da tensão superficial do líquido. À medida que a concentração de LI aumenta na solução, a superfície líquido/ar satura enaltecendo as repulsões eletrostáticas entre as cabeças catiônicas dos LI. Em função disso, a energia livre volta a aumentar e, para reduzi-la o sistema se reorganiza de forma a diminuir as repulsões, ocorrendo à formação de agregados. Ao iniciar o processo de formação de agregados, a concentração de LI na interface permanece constante, resultando em uma tensão superficial constante. Isso causa uma mudança de inclinação do gráfico γ versus $\ln C$ que coincide com a cac [90].

A adição de LI em uma solução provoca o estabelecimento de um equilíbrio entre monômeros que ficam na interface líquido/ar e as moléculas remanescentes no seio da solução, este equilíbrio é dado pela equação de Gibbs (**Eq 14**).

$$\Gamma_{\text{máx}} = \frac{-1}{nRT} \frac{d\gamma}{d\ln C} \quad (14)$$

Na **Eq. 14**, $\Gamma_{\text{máx}}$ é a concentração superficial em excesso de LI adsorvidos na interface, n é um valor numérico que varia de 1 (para LI em meio diluído) e 2 (para LI em meio concentrado), e R é a constante universal dos gases. Para obter-se o valor de $\Gamma_{\text{máx}}$, utiliza-se a inclinação da reta que relaciona γ versus $\ln C$ antes da cac. A partir da equação $y = ax$, se $x = \ln C$ e $y = \gamma$, a **Eq. 15** é válida:

$$d\gamma = -nRT \Gamma_{\text{máx}} d\ln C \quad (15)$$

A **Eq. 15** deduz um valor para o coeficiente angular como sendo $-nRT\Gamma_{\text{máx}}$. Tendo o valor de $\Gamma_{\text{máx}}$, a área mínima ocupada por molécula de LI na interface líquido/ar (em Å^2) pode ser calculada pela **Eq. 16** [90].

$$A_{\text{min}} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\text{máx}}} \quad (16)$$

Sendo N_A o número de Avogrado. Além destes, a técnica de tensão superficial revela outros parâmetros importantes para caracterizar o LI (pC_{20} e Π_{cac}). A eficiência de adsorção (pC_{20}) é dada pela **Eq. 17**:

$$pC_{20} = -\log C_{20} \quad (17)$$

Na **Eq. 17**, C_{20} é a concentração necessária para diminuir a tensão superficial do solvente em 20 unidades e representa a concentração mínima necessária para produzir a saturação da adsorção de LI na interface. Já a pressão superficial na cac (Π_{cac}), que é a principal causadora da expansão na superfície, na cac, é dada pela **Eq. 18**:

$$\Pi_{cac} = \gamma_0 - \gamma_{cac} \quad (18)$$

Na **Eq. 18**, γ_0 é a tensão superficial do solvente puro e γ_{cac} é a tensão superficial na cac. Este parâmetro indica o máximo de redução da tensão superficial causada pela dissolução das moléculas de LI, dessa forma, a partir deste dado pode-se prever a efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente. Um grande valor de Π_{cac} representa uma alta efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente [26].

A variação da energia livre de adsorção do LI na interface pode ser calculada pela **Eq. 19** e representa a energia livre de transferência de um mol de LI da solução para a superfície [29,92].

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta G^\circ_a - \frac{\Pi_{cac}}{\Gamma_{máx}} \quad (19)$$

Nesse caso, ΔG°_a é a energia livre de agregação obtida pela técnica de condutividade (**Eq. 10**).

A tensão superficial é uma técnica altamente aplicável a estudos de agregação de LI. Com o intuito de demonstrar sua importância frente ao assunto, foram selecionadas algumas publicações relacionadas ao sistema em estudo, de um modo geral.

Liu e col. [93] avaliaram o comportamento de agregação de LI monocatiônicos baseados no anel imidazolíneo (**Figura 14**), em solução aquosa, utilizando as técnicas de tensão superficial e fluorescência.

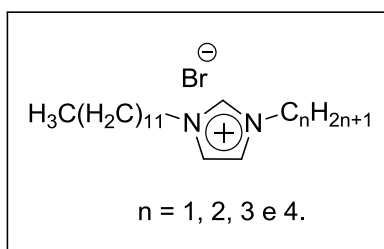


Figura 14 – Estrutura química dos LI monocatiônicos.

Neste estudo foi encontrado que uma elongação na cadeia alquílica lateral do LI confere um aumento na atividade superficial do LI [DodecC_nIM]Br. Moléculas com uma alta atividade superficial possuem uma tendência maior a se adsorver nas interfaces do que formar agregados. À medida que a cadeia alquílica lateral cresce, a capacidade do LI de reduzir a tensão superficial do solvente aumenta (Π_{cmc}). Segundo aos autores, este fenômeno pode ser atribuído ao ângulo de torção da ligação C-N-C(R) de 100.05° no anel imidazolíneo. Esse ângulo permite a interação das cadeias alquílicas laterais com a vizinhança, o que causa uma possível estabilidade do LI na interface água/ar à medida que a cadeia alquílica aumenta.

Singh e col. [94] determinaram o comportamento de agregação do LI [BMIM][C₈OSO₃] (**Figura 15**) em meio aquoso, na presença de diferentes concentrações de etilenoglicol (EG - 10, 30 e 50%), etileno glicol metil éter (EGMME - 10 e 30%) e etileno glicol dimetil éter (EGDME - 10 e 30%), utilizando as técnicas de condutividade, tensão superficial, fluorescência, RMN-¹H e DLS.

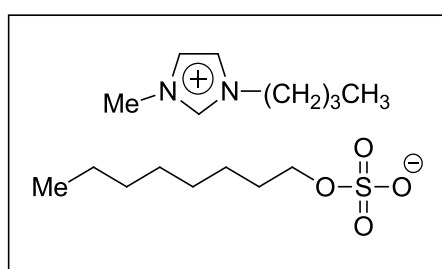


Figura 15 – Estrutura química do LI [BMIM][C₈OSO₃].

Os autores relataram que o parâmetro que mensura a efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente (Π_{cac}) foi muito maior em água pura se comparada às misturas de água/EG e derivados. Uma ordem foi estabelecida como sendo H₂O > EG > EGMME > EGDME para cada concentração de solvente orgânico. A mesma ordem foi encontrada para a concentração de LI máxima em excesso na

superfície ($\Gamma_{\text{máx}}$), indicando que o empacotamento das moléculas na interface diminuiu com o aumento da concentração de solvente orgânico. Isso ocorre devido a melhor solubilização das moléculas de LI nas soluções contendo solvente orgânico do que em água pura.

Vaghela e col. [95] investigaram a atividade superficial e o comportamento de agregação de LI baseados no anel imidazolíneo variando a cadeia alquílica e o ânion utilizado (**Figura 16**).

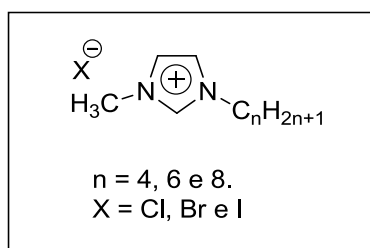


Figura 16 – Estrutura dos LI monocatiônicos com variação de ânions e cadeia alquílica.

A tendência de formação de agregados aumenta (cac diminui) à medida que a cadeia alquílica aumenta e isso se deve ao favorecimento das interações hidrofóbicas entre as moléculas de LI pelas cadeias alquílicas maiores. Já para os LI contendo o mesmo cátion e variando os ânions, foi encontrado que a cac aumenta de acordo com a ordem: $[\text{F}]^- > [\text{Cl}]^- > [\text{Br}]^- > [\text{I}]^-$, ou seja, ânions pequenos e facilmente hidratados não estarão tão fortemente ligados à superfície do agregado (dissociados), por outro lado, ânions polarizáveis e menos hidratados estarão de maneira mais efetiva ligados a superfície do agregado, diminuindo as repulsões eletrostáticas existentes entre as cabeças catiônicas, favorecendo a formação do agregado (diminuindo o valor da cac). Além disso, a leitura dos dados indicou que independente da estrutura do ânion, o aumento da cadeia alquílica resultou em um aumento na pressão na superfície (Π_{cac}) e um aumento na eficiência da adsorção (pC_{20}). A área ocupada por molécula de LI (A_{min}) diminuiu na ordem reversa: $[\text{OMIM}][\text{X}] < [\text{HexMIM}][\text{X}] < [\text{BMIM}][\text{X}]$. Essa tendência indica que monocamadas simples são formadas com cadeias alquílicas orientadas lado a lado e para fora da água, para LI com cadeia de $n = 4$ carbonos ligados ao anel imidazolíneo. Por outro lado, cadeias alquílicas de $n = 6$ e 8 interagem mutuamente umas com as outras e são capazes de formar camadas compactas.

Bhadani e col. [29] sintetizaram e avaliaram o comportamento de agregação, em água, de LI dicatiônicos funcionalizados com grupamentos espaçadores tioéter entre as

cabeças catiônicas (**Figura 17**). As técnicas para determinar as propriedades de agregação foram condutividade e tensão superficial.

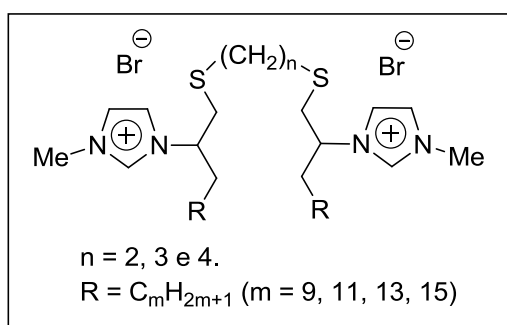


Figura 17 – Estrutura química dos LI dicatiônicos funcionalizados.

Este estudo demonstrou que a cac determinada através da técnica de tensão superficial, diminui com o aumento do grupamento espaçador, contudo, esses valores diferem dos valores de cac encontrados pela técnica de condutividade e isso depende das propriedades de autoagregação consideradas em cada experimento (por exemplo, o LI com $n = 3$ e $R = 9$ resultou em valores de cac de 0,35 mM e 0,26 mM para as técnicas de condutividade e tensão superficial, respectivamente). Valores significativamente baixos para a área mínima ocupada por molécula de LI (A_{\min} - 0,53 a 0,83 nm²) foram observados e, além disso, os estudos evidenciaram que esse tipo de LI possui uma maior tendência a se agregar do que se adsorver na interface líquido/ar.

2.3.3.4. Fluorescência

A fluorescência é um método espectroscópico que ocorre com a emissão de fótons provenientes do retorno dos elétrons excitados da molécula ao estado fundamental. O espectro de emissão desses fótons, dependendo do ambiente químico em que o processo dinâmico ocorre, fornece dados valiosos sobre moléculas e sua vizinhança [96].

Quando um elétron de uma molécula, átomo ou nanoestrutura passa do seu estado fundamental para o estado quântico excitado, a excitação deste elétron pode ocorrer de duas formas distintas, com ou sem a alteração do seu spin magnético. Quando a orientação do spin é mantida, o estado excitado é chamado de singleto, por outro lado, quando a excitação ocorre com a inversão do spin magnético é chamado de estado tripleto [96]. A relaxação do elétron do estado excitado singleto (S_1) para o

estado fundamental (S_0), acompanhado da emissão de fótons, é chamado de fluorescência enquanto a emissão de fótons que ocorre a partir do estado tripleto é chamada de fosforescência.

Em consequência da retenção da orientação do spin, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singleto para o estado fundamental, é permitido e ocorre muito rapidamente (10^{-15} s). Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência. Dessa forma, é possível observar facilmente fluorescência a temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental bastante simples e útil [97].

O diagrama Jablonski (**Figura 18**) demonstra os processos envolvidos no fenômeno de luminescência.

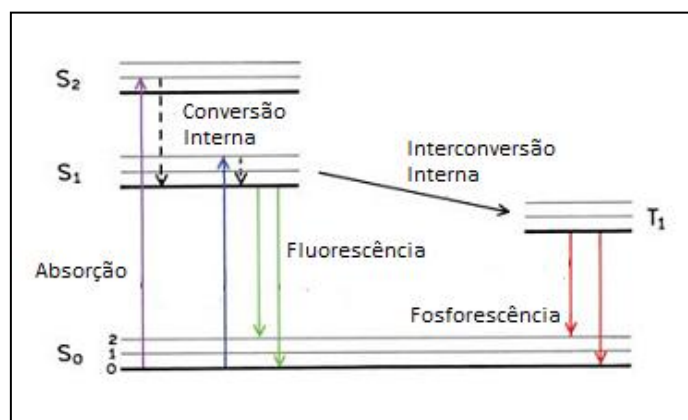


Figura 18 – Diagrama de Jablonski. Adaptada da referência [96].

Após a absorção de radiação de comprimento de onda característico, os elétrons são promovidos para um estado excitado singleto (S_1 e S_2). Segundo a regra de Kasha, a molécula em solução é desativada por relaxamento a partir dos níveis vibracionais de estados eletrônicos superiores (S_2) até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singleto de menor energia (S_1). Este processo de relaxamento recebe o nome de conversão interna e é um fenômeno imediato (10^{-13} a 10^{-11} s). Isso acontece porque o excesso de energia vibracional pode efetivamente ser transferido para o solvente durante colisões da molécula com as moléculas de solvente (processo de relaxação) [97].

A partir de S_1 , se a multiplicidade da população molecular não mudar e a diferença energética entre S_1 e S_0 (estado fundamental) for expressiva, a desativação para o estado fundamental se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência de forma espontânea. No entanto, a emissão de fótons a partir de S_1 para S_0 pode acarretar

na interconversão que leva ao estado triplete (T_1), onde o fenômeno de fosforescência pode ser observado.

Um composto químico fluoróforo absorve e emite energia em um comprimento de onda específico, sem ser necessariamente o mesmo. De acordo com a regra de Stokes, o comprimento de onda de fluorescência de emissão deve ser sempre maior do que a de absorção. Moléculas relativamente rígidas e ricas em elétrons (como no caso das moléculas aromáticas) são potencialmente fluorescentes, além disso, estruturas planares favorecem a fluorescência devido ao aumento das interações de conjugação entre o sistema de elétrons [97].

Como uma consequência da forte influência do meio sobre a emissão de fluorescência, as moléculas fluorescentes são amplamente utilizadas como sondas para a investigação de sistemas físico-químicos. A aplicabilidade das sondas é regida pela sua natureza química e as interações específicas resultantes que podem ser estabelecidas dentro da região do sistema a ser sondado [97].

O pireno é a sonda mais frequentemente utilizada em estudos envolvendo processos de agregação (a fluorescência advém de transições entre orbital LUMO, π^* , para orbital HOMO, π) (**Figura 19**). Isso se deve ao seu alto rendimento quântico de emissão, longo tempo de meia vida (400 ns) e sua sensibilidade à polaridade do meio em que está inserido, preferindo localizar-se em regiões hidrofóbicas. A transferência da sonda de uma solução polar para o interior do agregado apolar, quando este começa a ser formado, proporciona um método eficiente para a obtenção da cac [98].

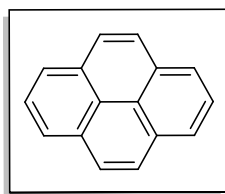


Figura 19 – Estrutura química do pireno.

Dos cinco picos observados no espectro de emissão do pireno em solução, a razão entre a primeira (I_1) e a terceira (I_3) é usada para avaliar como a polaridade do microambiente altera a emissão de fluorescência desse composto [99]. A primeira banda (I_1 , próxima a 373 nm) é sensível à polaridade do meio ficando mais intensa à medida que a polaridade aumenta, enquanto que a terceira banda (I_3 , próxima a 384 nm) não se altera [97]. Dessa forma, à medida que a polaridade do meio diminui a razão da

intensidade das bandas I_1/I_3 diminui. Em função disso, a razão I_1/I_3 do pireno tem valor de 1,8 para a água (polar) e 1,2 para o etanol (menos polar). A **Figura 20** demonstra o espectro de emissão característico do pireno para um determinado LI antes e depois da cac em meio aquoso. Nessa figura é possível perceber que abaixo da cac a razão I_1/I_3 do pireno é maior quando comparadas a razão I_1/I_3 desse composto após a formação do agregado. Isso indica que a polaridade do meio representada pela banda I_1 diminuiu com a formação do agregado levando o pireno a residir no interior do mesmo.

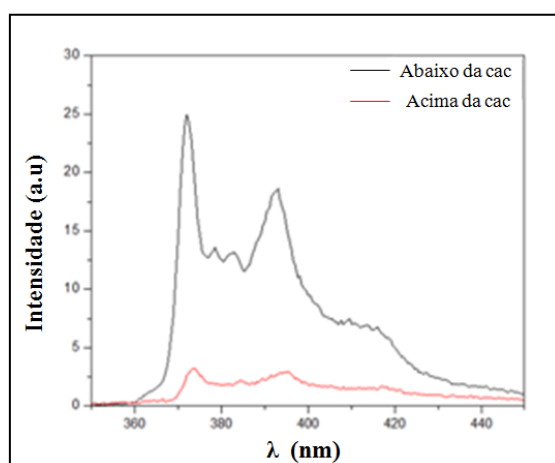


Figura 20 – Espectro de emissão do pireno antes e depois da cac. Adaptada da referência [100].

A razão I_1/I_3 do pireno em função da concentração do LI pode ser descritos adequadamente por um sigmoide do tipo de Boltzmann, que é dada pela **Eq. 20** [101]:

$$y = \frac{A_1 + A_2}{1 + e^{(x-x_0)/\Delta x}} \quad (20)$$

Na **Eq. 20**, y corresponde à relação das bandas I_1/I_3 , x é a concentração total de LI, A_1 e A_2 são os limites superiores e inferiores da sigmoide, x_0 é o centro da sigmoide e Δx é o intervalo da variável independente, x , em que em que a alteração abrupta da variável dependente, y , ocorre. Sendo assim, a cac pode ser determinada pela fluorescência pela interseção das linhas retas $y_2 = A_2$ e a linha tangencial que passa no centro da sigmoide, representada pela reta $y_3 = f(x)$. A **Figura 21** ilustra o significado desses parâmetros.

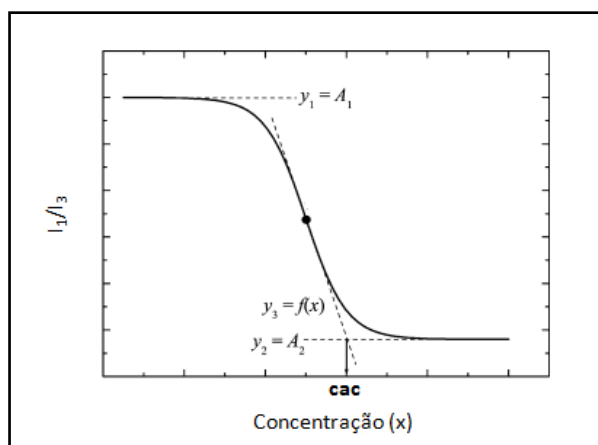


Figura 21 – Determinação da cac a partir da sigmoide de Boltzmann. Adaptada da referência [101].

A **Eq. 21** de $y_3 = f(x)$ pode ser escrita como:

$$y_3 = ax + b \quad (21)$$

Onde o valor de b é calculado a partir da derivada da sigmoide que resulta em um ponto de mínimo, a . Valores de x e y são as coordenadas desse ponto de mínimo. A derivada dessa sigmoide pode ser obtida com o auxílio do programa OriginPro [102]. Com os valores de a e b determinados, é possível traçar a reta tangencial a sigmoide mantendo os mesmo valores de x , porém, recalculando os valores de y . Esta reta dá origem à equação $y_3 = f(x)$.

A média do número de monômeros de LI que constituem um único agregado também pode ser determinada pela técnica de fluorescência usando o espectro de emissão do pireno. O número de agregação (N_{agg}) pode ser calculado pelo método baseado na extinção de uma sonda luminescente por um supressor hidrofóbico (quencher), proposto por Turro and Yekta [103].

Para a aplicação deste método é necessário assumir que a solução tem um número bem definido e desconhecido de agregados e uma concentração conhecida de supressor ou *quencher* (Q). Se Q é seletivo e reside exclusivamente no interior do agregado (A), as moléculas supressoras estarão distribuídas entre os agregados. Se nesse sistema o pireno (P) for adicionado, ele irá permanecer no interior agregado devido a sua seletividade frente a regiões hidrofóbicas. Dessa forma, o pireno irá se associar a ambos os agregados, os contendo supressor e os agregados vazios. O pireno somente irá

emitir fluorescência na ausência de supressor, sendo assim a medida da razão das intensidades de luminescência na presença (I) e na ausência de supressor (I_0) é expressa pela **Eq. 22**:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \exp -[Q]/[A] \quad (22)$$

Na **Eq. 22**, que descreve a distribuição das moléculas de supressor nos agregados contendo pireno, [Q] é a concentração de supressor e [A] é a concentração de agregado [103].

A concentração de agregados também é relacionada com a concentração macroscópica de LI possível de ser mensurada e o número médio de agregação (N_{agg}), pela **Eq. 23**:

$$[A] = \frac{[LI] - [M]}{N_{agg}} \quad (23)$$

Na **Eq. 23**, [LI] é a concentração de LI em solução, [M] é a concentração de monômeros livres de LI em solução. Assume-se que, no equilíbrio, a concentração de monômeros livres é igual à cac. Dessa forma [M] pode ser substituída por [cac]. A combinação das **Eq. 22** e **23** torna possível obter a **Eq. 24**:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[Q] N_{agg}}{[LI] - [cac]} \quad (24)$$

Com o auxílio da técnica de fluorescência, é possível obter o espectro de emissão do pireno em uma solução de LI de concentração conhecida e também do pireno + solução de LI com diferentes concentrações de *quencher*. Dessa forma, é possível retirar o valor de I_0 para a solução de concentração definida contendo somente pireno e de I para as soluções acrescidas com diferentes concentrações de Q. O valor de $\ln(I_0/I)$ aumenta com o aumento da concentração de supressor. Esse valor *versus* a concentração de supressor resulta em uma reta $y = ax$.

Onde $y = \ln(I_0/I)$ e $x = [Q]$, resultando na **Eq. 25**:

$$\ln \frac{I_o}{I} = a[Q] \quad (25)$$

Na **Eq. 25**, a é o coeficiente angular da reta obtida experimentalmente. O valor de a torna razoável à aquisição do N_{agg} pela **Eq. 26**:

$$a = \frac{N_{agg}}{[LI] - [cac]} \quad (26)$$

Como observado, a técnica de fluorescência revela dados importantes sobre o processo de agregação. Em vista disso, algumas publicações referentes a estudo de agregados de LI existentes na literatura que de alguma forma exemplificam estrutura/sistema do estudo realizado nesta dissertação, foram consideradas para uma observação mais detalhada.

Wang e col. [86] estimaram o comportamento de agregação dos LI moncatiônicos [BMIM][BF₄] e [C_nMIM]Br onde $n = 6, 8, 10, 12$ em solução aquosa. Para isto, as técnicas de condutividade, densidade e fluorescência foram utilizadas. Os resultados alcançados com o experimento de fluorescência demonstraram que à medida que a cadeia alquílica do LI aumenta, a tendência de formar agregado é facilitada. Além disso, para o LI [BMIM][BF₄] a cac encontrada por fluorescência foi menor que a cac encontrada para o LI [HexMIM]Br reafirmando o efeito do ânion hidrofóbico sobre o comportamento de agregação de LI. O N_{agg} também foi determinado por esta técnica, para os LI [C_nMIM]Br com $n = 8, 10$ e 12 , utilizando a benzofenona como supressor do pireno. O número médio de agregados encontrados para estas estruturas não tiveram uma relação direta com o tamanho da cadeia alquílica. A ordem estabelecida para o N_{agg} foi [DecMIM]Br < [DodecMIM]Br < [OMIM]Br. Ao ser comparado com o N_{agg} obtido por simples considerações geométricas (N_{agg} teórico), o N_{agg} dos LI de $n = 10$ e 12 arrecadados pela técnica de fluorescência foram concordantes.

No ano seguinte, Wang e col. [36] estudaram efeitos estruturais relacionados à natureza do ânion e o tipo da cabeça catiônica no comportamento de agregação de LI (**Figura 22**).

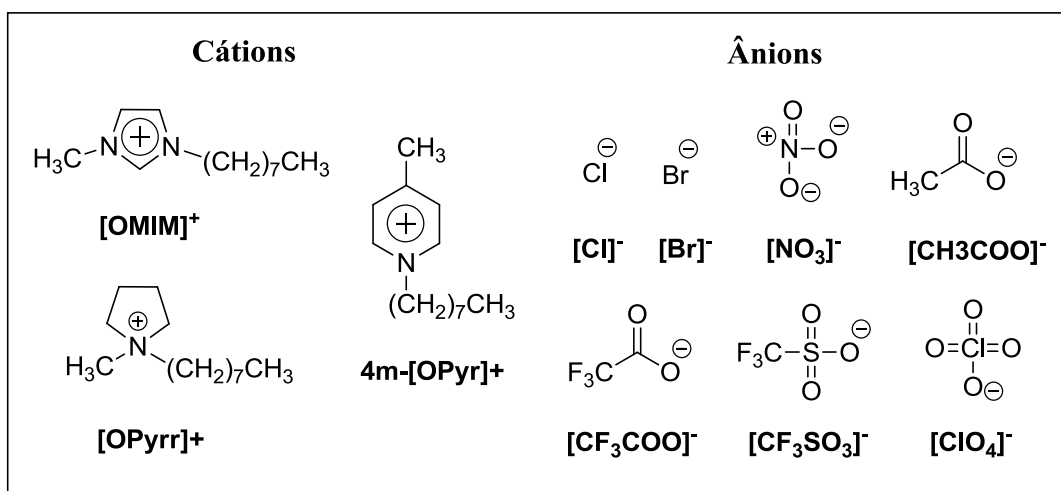


Figura 22 – Estrutura dos cátions e ânions dos LI utilizados no estudo.

Para isso, o tamanho da cadeia alquílica foi fixada em oito carbonos. Resultados referentes à técnica de fluorescência demonstraram que a cac depende de uma combinação de diferentes fatores, como: raio/polarizabilidade, hidrofobicidade e volume do ânion. Para o cátion [OMIM]X a habilidade de promover a agregação segue a ordem: $[CF_3COO]^- > [NO_3]^- > [Br]^- > [Cl]^- > [CH_3COO]^-$. A formação de agregados não foi detectada para os ânions $[CF_3SO_3]^-$ e $[ClO_4]^-$, pois ocorre separação de fases antes de qualquer processo de agregação ser detectado. O número médio de monômeros de LI por agregado apresentou um ordem inversa à ordem observada para a cac, de modo que à medida que a cac aumenta o N_{agg} diminui. Os autores atribuem esse comportamento a hidrofobicidade do ânion. Ou seja, LI altamente hidrofóbicos possuem uma forte tendência a promover a agregação, dessa forma, mais monômeros são incluídos nestes agregados.

Em relação ao cátion, foi possível estabelecer a seguinte ordem para o valor cac: $4m-[OPyr]Br < [OMIM]Br < [OPyrr]Br$ (**Figura 23**). O entendimento da influência do tipo de anel catiônico é mais complexo. No entanto, é provável que a agregação seja controlada pelo balanço entre os fatores hidrofóbicos do cátion, sua capacidade de ligação ao ânion e o efeito estérico apresentado. A agregação do LI $[OPyrr]Br$ não é favorável devido ao seu grande volume de Van der Waals, bem como, do grande efeito estérico e da fraca interação com o ânion Br^- . Por outro lado, a diferença no efeito estérico dos cátions $[OMIM]^+$ e $4m-[OPyr]^+$ é pequena e a forte tendência a agregação é dirigida pela hidrofobicidade do cátion $4m-[OPyr]^+$. Em relação à cabeça catiônica, o

N_{agg} obedece à ordem contrária a cac . De maneira que quanto menor a cac , maior é o número de monômeros de LI que compõe o agregado.

Ao e col. [26] demonstraram o comportamento de LI dicatiônicos com variação da cadeia alquílica do cátion (**Figura 23**), em meio aquoso.

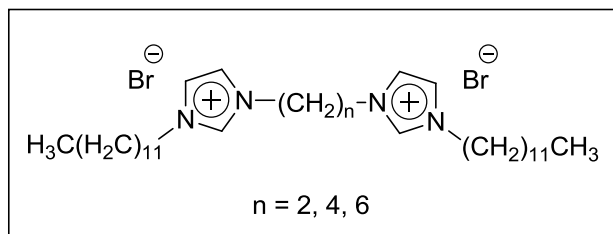


Figura 23 – Estrutura química do LI dicatiônico.

Na cac , a razão da intensidade das bandas I_1/I_3 é independente para cada LI, sendo 1,31, 1,33 e 1,34 para [Bis-Et-(DodecIM)₂][2Br], [Bis-B-(DodecIM)₂][2Br] e [Bis-Hex-(DodecIM)₂][2Br], respectivamente. O aumento nos valores da razão I_1/I_3 se deve ao tamanho da cadeia hidrocarbônica entre as cabeças catiônicas. À medida que a cadeia alquílica espaçadora aumenta, as cabeças catiônicas hidrofílicas tendem a ficar mais afastadas uma das outras e isso resulta em um agregado menos compacto em sua superfície, dessa forma, mais moléculas de água estarão coexistindo com a camada, consequentemente, levando as moléculas de pireno sentir um ambiente mais polar resultando em um aumento nos valores de I_1/I_3 . Os valores encontrados para o N_{agg} diminuíram com o aumento do grupamento espaçador e a razão disso pode estar relacionada à conformação do LI. Estruturas de LI com espaçadores maiores podem manter uma conformação estendida resultando a formação de agregados com menos monômeros incluídos em sua estrutura.

2.3.3.5. Espalhamento de Luz Dinâmico

A luz é uma sonda não perturbativa que pode ser usada para a obtenção de informações sobre estrutura e dinâmica das moléculas. O modo de interação da luz com o material depende da sua estrutura eletrônica. Dessa forma, a luz visível ($400 < \lambda < 700$) pode ser espalhada por uma molécula em solução se essa molécula tiver uma polarizabilidade diferente da sua vizinhança. A oscilação do momento de dipolo das partículas induzido pelo campo elétrico da luz incidente irá distorcer a distribuição de

cargas no sistema que, quando perturbado, emite radiação em todas as direções na forma de luz espalhada [104].

Em um experimento de DLS, a luz emitida pelo laser passa através de um polarizador que define a direção da luz incidente. A luz polarizada colide com flutuações na amostra (decorrentes do movimento Browniano), que irão promover a dispersão da luz em diferentes intensidades. A luz espalhada, então, entra no detector. A posição do detector define o ângulo de espalhamento [105]. (**Figura 24**).

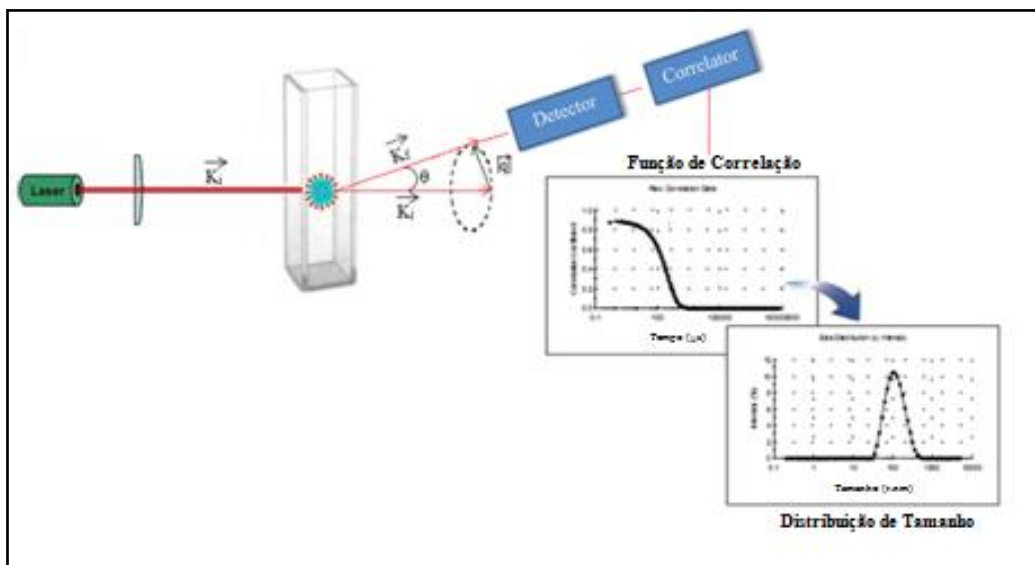


Figura 24 – Representação esquemática de um experimento de DLS. Adaptada da referência [100].

A intensidade da luz espalhada está relacionada com a direção de polarização da luz incidente, ângulo (θ) de espalhamento e parâmetros da solução [106]. Sendo k_i o vetor de onda incidente ($k_i = 2\pi n/\lambda_i$) e k_f o vetor de onda espalhada ($k_f = 2\pi n/\lambda_f$), a magnitude do vetor de espalhamento (q), para espalhamentos elásticos (espalhamento de Rayleigh), é dada por (**Eq. 27**):

$$q = \frac{4\pi \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right)}{\lambda/n} \quad (27)$$

Na **Eq. 27**, θ é o ângulo de espalhamento, λ é o comprimento de onda da luz incidente e n é o índice de refração do meio. Esta fórmula é obtida através de uma subtração de vetores ($q = k_i - k_f$) aplicando a lei dos cossenos para triângulos quaisquer

e obedece a condição de Bragg. Esta condição especifica que um componente do vetor de onda de uma constante dielétrica de flutuação dará origem a um espalhamento a um ângulo θ .

O valor de q está intimamente relacionado à dimensão da partícula (L), de forma inversamente proporcional. Através da variação do ângulo de observação da luz espalhada, pode-se ter acesso a diferentes porções do sistema em análise. Se que $q.L > 1$, é possível acessar propriedades locais das partículas, por outro lado, se $q.L \ll 1$ propriedades globais intermoleculares podem ser visualizadas. A partir disso, a condição $q.L \ll 1$ é essencial para a investigação de agregados (conjunto de moléculas). Dessa forma, é notável que quanto menor o q , maiores informações a nível supramolecular serão possíveis [100].

A análise das flutuações decorrentes em uma amostra pode ser tratada usando um analisador de espectro ou correlator. O uso da técnica de correlação é empregado para facilitar o tratamento dos dados teóricos de espalhamento de luz dinâmico onde os sinais de luz podem ser demonstrados a partir de uma transformada de Fourier do espectro de intensidade de espalhamento *versus* o tempo (**Figura 25**).

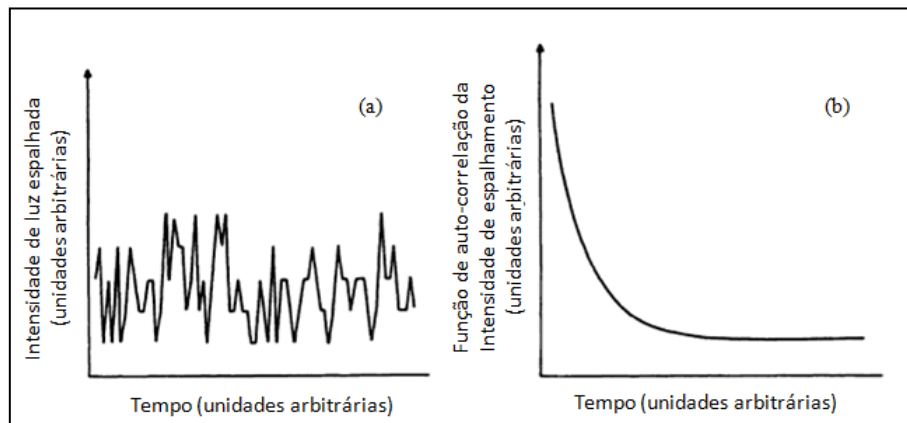


Figura 25 – (a) Intensidade de espalhamento de uma amostra em função do tempo. (b) Função de correlação da intensidade de espalhamento em função do tempo (decaimento exponencial). Adaptada da referência [106].

A função de auto-correlação $G(t)$ é definida como (**Eq. 28**):

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t + \tau) dt \quad (28)$$

Na **Eq. 28**, $I(t)$ e $I(t+\tau)$ são os sinais em um tempo arbitrário t e $t+\tau$, respectivamente. Sendo τ o intervalo de tempo entre dois pontos e $2T$ o tempo total, em que a média é fornecida. A função de correlação depende de τ e é caracterizada por um decaimento exponencial, de modo que para curtos períodos de tempo a correlação é alta, mas à medida que o tempo aumenta a correlação diminui até zero e, portanto, o decaimento exponencial dessa função caracteriza a velocidade de queda, Γ (s^{-1}) [105].

Por conseguinte, o tempo necessário para as flutuações atingir a intensidade de espalhamento zero na função de correlação, torna-se uma característica importante e irá possibilitar a obtenção de informações sobre as propriedades dinâmicas das moléculas de soluto em relação à distribuição de tamanho das partículas. O $\Gamma(s^{-1})$ está relacionado ao coeficiente de difusão translacional (D) das partículas (**Eq. 29**).

$$\Gamma(s^{-1}) = Dq^2 \quad (29)$$

A informação mais simples obtida a partir dessa relação é a constante de difusão translacional (D) em que, para uma molécula esférica é relacionada ao seu raio (R_h) de acordo com a relação de Stokes-Einstein (**Eq. 30**):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (30)$$

Na **Eq. 30**, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e η a viscosidade. A partir da equação é possível obter dados referentes ao raio hidrodinâmico (R_h) das partículas em solução. Dessa forma, uma molécula grande terá menor coeficiente de difusão do que uma molécula pequena e, então, as flutuações serão menores.

Nesse sentido Ao e col. [26] utilizaram a técnica de espalhamento de luz para confirmar que o R_h dos agregados torna-se menor com o aumento da temperatura. Foi observado uma diminuição significativa de 4.0 nm em 25°C para 2.5 nm em 35°C para o LI [Bis-Et-(DodecIM)₂][2Br]. Eles observaram que o grau de contra-íons ligados a superfície do agregado, β , é dependente do tamanho do mesmo de modo que um agregado grande tem maior tendência a atrair ânions que um agregado menor. Com isso, foi possível estabelecer a relação de que quanto maior o valor de β maior é o tamanho do agregado.

Wang e col. [65] verificaram a partir desta técnica que o aumento na porcentagem de solvente orgânico em um sistema contendo LI e água provoca a redução do R_h do agregado, e isso, está relacionado à diminuição do N_{agg} observado pela técnica de fluorescência. Os autores sugerem também que os valores de S_p do hidrocarboneto do LI em uma mistura água/solvente orgânico determina o tamanho dos agregados já que quanto maior é o valor de S_p mais favorecida será a formação de agregados maiores.

Rao e col. [107] investigaram a autoagregação de LI baseados no ânion lauril sulfato, contendo diferentes aminoácidos como cátions (**Figura 26**).

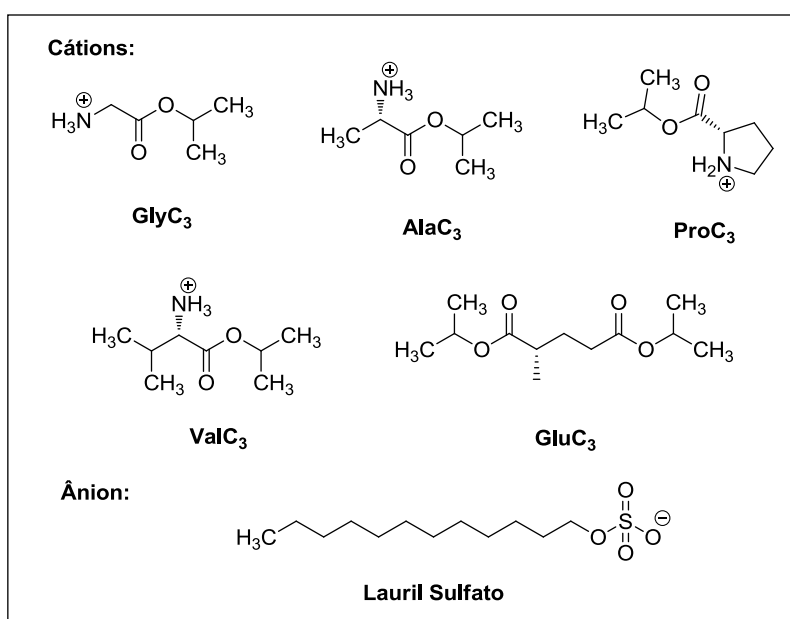


Figura 26 – Estruturas dos cátions e ânions dos LI utilizados no estudo.

Os autores observaram que uma única distribuição de tamanho é observada por DLS. O diâmetro hidrodinâmico (D_h) encontrado está na faixa de 1.5 a 2 nm. A partir dos dados de TEM foram encontrados agregados de 3 a 4 nm, e estes dados demonstraram-se consistentes com o tamanho de agregados obtidos por DLS.

2.3.3.6. Parâmetro de Empacotamento Crítico

A auto-organização de moléculas anfifílicas em solução tem sido amplamente investigada tanto de forma teórica quanto experimental, pois inúmeras aplicações práticas aproveitam os agregados multimoleculares resultantes. A estrutura destes agregados influencia a capacidade do composto em atuar como surfactante, a sua capacidade de solubilização, propriedades viscoelásticas e, conseqüentemente, o seu desempenho em diferentes aplicações. Para selecionar moléculas que produzam estruturas supramoleculares desejadas em solução, tais como estruturas esféricas, micelas globulares ou bastonetes, é necessário saber como a estrutura molecular do surfactante controla a forma e o tamanho do agregado resultante.

Dessa forma, surge o parâmetro de empacotamento crítico que se trata de um conceito amplamente empregado para prever a auto-organização molecular de surfactantes em solução [108]. Tanford [109] propôs o conceito de forças opostas para formular uma expressão quantitativa para a variação de energia livre padrão no processo de agregação.

Usando este conceito e relações geométricas para os agregados, ele explicou porque os surfactantes formam agregados em soluções aquosas, porque os agregados crescem e, no entanto, não continuam a crescer infinitamente assumindo uma determinada forma. Israelachvili, Mitchell, e Ninham [110] propuseram o conceito de parâmetro de empacotamento molecular e demonstraram que a geometria (tamanho e forma) do surfactante é um fator determinante na auto-organização do agregado em equilíbrio. Em vista disso, a organização estrutural do agregado em solução pode ser prevista a partir de uma combinação de considerações de empacotamento molecular e os princípios gerais da termodinâmica.

O conceito de parâmetro de empacotamento crítico (P_c) tem sido amplamente utilizado para prever a forma do agregado, pois permite uma visão simples para o fenômeno de auto-organização. Este parâmetro é calculado a partir da **Eq. 31**:

$$P_c = \frac{v}{a_o l_c} \quad (31)$$

Na **Eq. 31**, v é o volume da cadeia hidrocarbônica, l_c representa o tamanho da cadeia hidrocarbônica e a_o é a área ocupada pela cabeça catiônica do LI [108,110]. A

Figura 27 demonstra o que representa, em uma estrutura de surfactante, cada componente da fórmula.

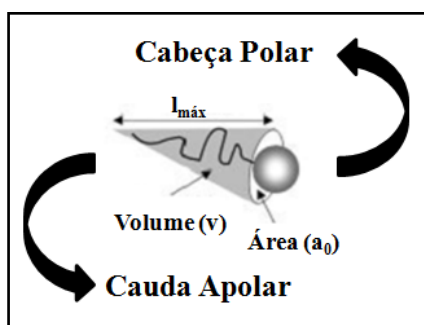


Figura 27 – Esquema das componentes necessárias para o cálculo do P_c aplicados a uma estrutura de surfactante. Adaptada da referência [111].

De acordo com Tanford [109], os valores de v e l_c podem ser obtidos pelas **Eq. 32** e **33**, respectivamente.

$$v = 27,4 + 26,9 n \quad (32)$$

$$l_c = 1,5 + 1,265 n \quad (33)$$

Nas **Eq. 32 e 33**, n é igual ao número de carbonos que compõem a cauda apolar. Os valores de 27,4 e 1,5 nas **Eq. 32 e 33**, respectivamente, representam a contribuição do grupamento metila terminal da cadeia lateral, enquanto os valores que precedem o n são contribuições dos grupamentos metilênicos da cadeia lateral. Para os LI dicatiônicos, o valor referente à metila terminal da cadeia lateral será desconsiderado, pois neste caso, há um espaçador conectando os dois anéis imidazolíneos e não há metilas terminais. O valor de a_0 é comumente calculado a partir de dados obtidos na técnica de tensão superficial (**Eq. 16**).

Dependendo do valor encontrado para o P_c pode se estimar uma forma para o agregado que será formado em solução (**Figura 28**).







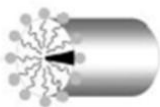

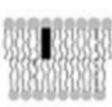

	Cone	Cones Truncados		Cilíndrico	Cone Truncado Invertido
Forma de Empacotamento					
P_c	$<1/3$	$1/3 - 1/2$	$1/2 - 1$	~ 1	>1
Estrutura Formada					
	Micela Esférica	Micela Cilíndrica	Vesícula	Bicamada Planar	Micela Inversa

Figura 28 – Esquema da relação entre o parâmetro de empacotamento crítico e as estruturas de agregados que serão formados. Adaptada da referência [111].

Muitos artigos publicados na literatura utilizam o cálculo do parâmetro de empacotamento crítico para confirmar o empacotamento micelar resultante da auto-organização das estruturas de interesse. Nesse sentido, Dutt e col. [112] verificaram a formação de micelas reversas a partir do copolímero $(EO)_{13}-(PO)_{30}-(EO)_{13}$, onde EO representa o óxido de etileno e PO o óxido de propileno, na presença de pequenas porções de *p*-xileno. O valor encontrado no cálculo de P_c variou entre 1,38 – 1,73, confirmando este resultado.

Asai e col. [113] verificaram a formação de agregados do receptor antagonista ativador de plaquetas E5880, disperso em uma solução tampão (4,8 mM de ácido cítrico, 10% de lactose, pH 2,8). Neste trabalho, as propriedades físico-químicas das micelas formadas foram caracterizadas e a formação de agregados esféricos foi confirmada pela estimativa do valor de P_c .

Apresentação e Discussão dos Resultados

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Numeração e Nomenclatura dos LI

Os líquidos iônicos utilizados neste estudo são constituídos por duas cabeças catiônicas derivadas do anel imidazólico conectadas por uma cadeia alquílica de oito carbonos (grupo espaçador) e dois ânions como contra-íon do cátion. Os diferentes ânions (brometo, nitrato, tiocianato, tetrafluorborato, N-triflato) aplicados a estas estruturas proporcionaram a síntese dos diferentes LI que fazem parte do escopo desta dissertação. A nomenclatura desses compostos segue os critérios da IUPAC para hidrocarbonetos, de forma que a cadeia principal é a cadeia localizada entre os dois anéis imidazólicos. A **Figura 29** exemplifica a numeração dada à estrutura dos LI **1-5**. As estruturas correspondentes de cada LI em particular, bem como, a nomenclatura de acordo com a IUPAC, estão dispostas na **Tabela 9**. O LI **6** trata-se de um LI monocatiônico e foi sintetizado com o intuito de comparar as suas características físico-químicas com os LI dicatiônicos abordados nesta dissertação.

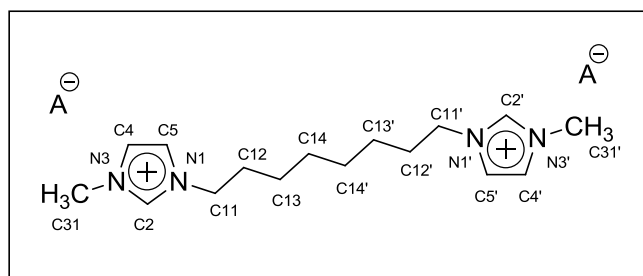
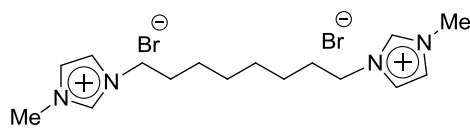
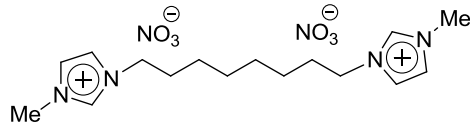
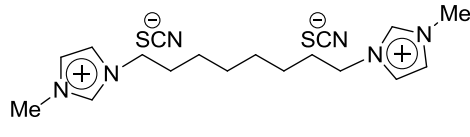
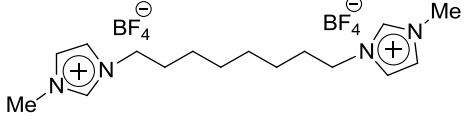
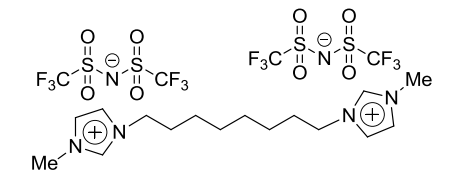
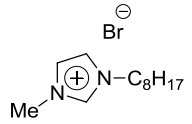


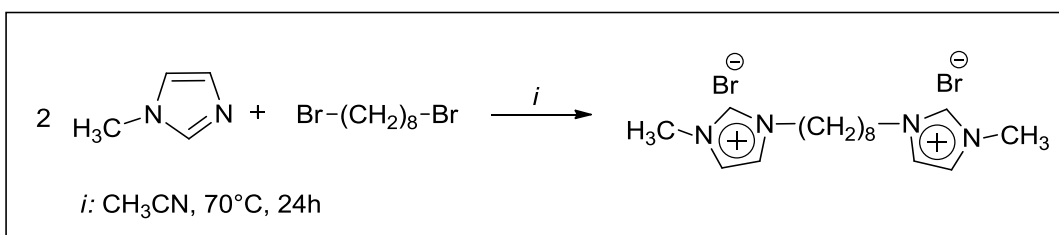
Figura 29 – Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo.

Tabela 9 – Estrutura e nomenclatura dos compostos **1-6**.

LI	Estrutura	Nomenclatura
1		Dibrometo de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)-octano
2		Dinitrato de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano
3		Ditiocianato de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano
4		Ditetrafluorborato de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano
5		Di- <i>n</i> -triflato de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano
6		Brometo de 3-metil-1-octilimidazolíneo

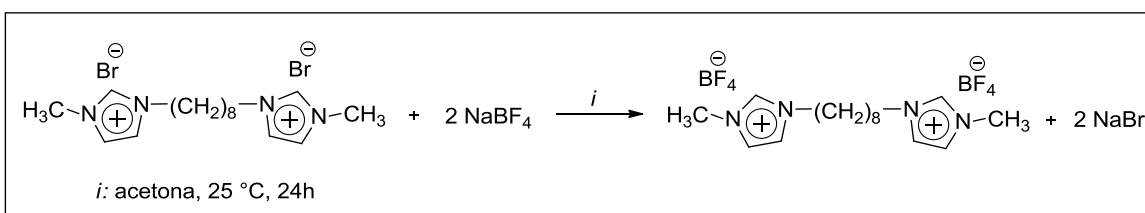
3.2. Síntese e Caracterização dos LI

Os LI abordados neste trabalho foram sintetizados a partir de metodologias previamente descritas na literatura [34, 114]. Os LI **1** e **6** foram obtidos em uma única etapa, através de uma reação de substituição nucleofílica entre o anel imidazolíneo e o haleto de alquila em uma proporção 2:1 para o LI dicatiônico e 1:1 para o monocatiônico. Estes LI foram obtidos em aquecimento de acetonitrila por 24 horas (**Esquema 3**).



Esquema 3 – Esquema de síntese dos LI exemplificado pelo LI 1.

Os LI **2-5** foram obtidos através de uma reação de metátese entre o LI **1** usado como precursor e o sal de interesse (AgNO₃, KSCN, NaBF₄ e LiNTf₂ para os LI **2, 3, 4** e **5**, respectivamente). O **Esquema 4** representa a obtenção do LI **4** através de uma reação do troca de ânion. Um procedimento análogo foi utilizado para obtenção dos LI **2, 3 e 5**. Dependendo do LI a ser sintetizado, diferentes solventes e temperatura foram utilizadas (ver procedimento experimental).



Esquema 4 – Esquema de síntese para a obtenção dos LI por metátese, exemplificado pelo LI **4**.

Todos os LI foram caracterizados por espectrometria de massa com ionização por *electrospray* (ESI-MS), ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, além de análises térmicas usando técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A caracterização dos LI por cada uma destas técnicas será discutida em detalhes, a seguir.

3.2.1. Espectroscopia de massa com ionização por *electrospray*.

Além de ser utilizada para o monitoramento da qualidade da produção do LI, a espectrometria de massas também desempenha um papel significativo na caracterização e determinação das estruturas dos LI [115]. Sendo um método de ionização suave, a ionização por *electrospray* é uma técnica aplicada à análise de moléculas não voláteis a partir da fase líquida e permite que moléculas ligadas através de interações não

covalentes sejam detectadas através desse método [116]. Assim, torna-se uma ferramenta essencial na caracterização das estruturas dos LI em estudo. A **Tabela 10** demonstra os dados de fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e dados de espectrometria de massa obtidos para os LI. Na técnica de espectrometria de massas, a análise foi feita nos modos positivo e negativo. No modo positivo, a massa monitorada foi correspondente a um dicátion e um ânion. No modo negativo, somente a massa de um único ânion foi monitorada.

Tabela 10 – Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massas^a dos LI **1-6**.

LI	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/Mol)	Massa Monoisotópica (g/Mol)	Íon Molecular (m/z) ^b	Íon Molecular (m/z) ^c
1	C ₁₆ H ₂₈ Br ₂ N ₄	436,23	434,07	355,2	78,9
2	C ₁₆ H ₂₈ N ₆ O ₆	400,43	400,21	338,3	62,0
3	C ₁₈ H ₂₈ N ₆ S ₂	392,59	392,18	334,3	58,1
4	C ₁₆ H ₂₈ B ₂ F ₈ N ₄	450,03	450,24	363,3	87,0
5	C ₂₀ H ₂₈ F ₁₂ N ₆ O ₈ S ₄	836,71	836,07	556,1	280,0
6	C ₁₂ H ₂₃ BrN ₂	275,23	274,10	195,3	78,9

^a Os dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^b Modo Positivo. ^c Modo Negativo.

3.2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os dados de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C também foram descritos para os LI **1-6**. Os deslocamentos químicos dos núcleos de ¹H e ¹³C caracterizam tanto o cátion, quanto os ânions que tiverem estes núcleos em suas estruturas. Os dados obtidos estão de acordo com dados previamente descritos na literatura, sofrendo pequenas variações em função da mudança do solvente e do contra-íon da estrutura. Os experimentos de RMN de ¹H dos LI apresentados na literatura, geralmente, são realizados em água deuterada, no entanto, nesta dissertação os dados de deslocamento químico apresentados foram determinados a partir de experimentos realizados em DMSO. Os dados de RMN de ¹H e ¹³C para os LI **1-6** são dados na **Tabela 11 e 12**.

No espectro de ¹³C do LI com o ânion [NTf₂]⁻ (LI **5**) observou-se um sinal desdobrado como quarteto referente ao acoplamento do carbono com os átomos de flúor

ligados a ele (grupo CF₃). No entanto, os deslocamentos químicos destes sinais foram suprimidos da **Tabela 12**.

Tabela 11 – Dados de RMN de ¹H dos compostos **1-6**.^a

Núcleo	LI 1	LI 2	LI 3	LI 4
	δ	δ	δ	δ
H11 e H11'	4,18 (t, 4H)	4,15 (t, 4H)	4,16 (t, 4H)	4,14 (t, 4H)
H12 e H12'	1,78 (qui, 4H)	1,78 (qui, 4H)	1,79 (qui, 4H)	1,77 (qui, 4H)
H13, H13', H14, H14'	1,26 (m, 8H)	1,27 (m, 8H)	1,28 (m, 8H)	1,27 (m, 8H)
H2 e H2'	9,28 (s, 2H)	9,15 (s, 2H)	9,10 (s, 2H)	9,08 (s, 2H)
H4 e H4'	7,82 (s, 2H)	7,77 (s, 2H)	7,76 (s, 2H)	7,74 (s, 2H)
H5 e H5'	7,74 (s, 2H)	7,61 (s, 2H)	7,70 (s, 2H)	7,69 (s, 2H)
H31e H31'	3,87 (s, 6H)	3,86 (s, 6H)	3,87 (s, 6H)	3,85 (s, 6H)

Núcleo	LI 5	Núcleo	LI 6
	δ		δ
H11 e H11'	4,16 (t, 4H)	H11	4,18 (t, 2H)
H12 e H12'	1,80 (qui, 4H)	H12	1,79 (qui, 2H)
H13, H13', H14, H14'	1,30 (m, 8H)	H13, H14, H15, H16 e H17	1,26 (m, 10H) ^d
H2 e H2'	9,08 (s, 2H)	H2	9,26 (s, 1H)
H4 e H4'	7,69 (s, 2H)	H4	7,80 (t, 1H)
H5 e H5'	7,74 (s, 2H)	H5	7,73 (t, 1H)
H31e H31'	3,87 (s, 6H)	H31	3,87 (s, 3H)
		H18	0,85 (t, 3H)

^a Os espectros de RMN de ¹H foram realizados em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectros registrados em DMSO como solvente, a temperatura de 25 °C.

Tabela 12 – Dados de RMN de ^{13}C dos compostos **1-6**.

Núcleo	LI 1	LI 2	LI 3	LI 4
	δ	δ	δ	δ
C11 e C11'	48,5	48,8	48,8	48,8
C12 e C12'	29,2	29,4	29,3	29,3
C13 e C13'	25,2	25,4	25,3	25,4
C14 e C14'	27,9	28,1	28,1	28,1
C2 e C2'	136,4	136,7	136,4	136,4
C4 e C4'	122,1	122,3	122,2	122,2
C5 e C5'	123,4	123,6	123,5	123,6
C31 e 31'	35,7	35,7	35,7	35,7

Núcleo	LI 5	Núcleo	LI 6
	δ		δ
C11 e C11'	48,7	C11	48,6
C12 e C12'	29,1	C12	29,3
C13 e C13'	25,3	C13 e C14	25,4 e 28,3
C14 e C14'	27,9	C15 e C16	28,2 e 31,0
C2 e C2'	136,3	C2	136,4
C4 e C4'	122,1	C4 e C5	122,2 e 123,4
C5 e C5'	123,4	C17 e C18	21,9 e 13,8
C31 e 31'	35,5	C31	35,7

^a Os espectros de RMN de ^{13}C foram realizados em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz). Espectros registrados em DMSO como solvente, a temperatura de 25 °C.

3.2.3. Análises Térmicas

3.2.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

Os LI **1-6** foram submetidos a análises de DSC para determinar o seu comportamento térmico que está diretamente relacionado a transições de fase na amostra e, conseqüentemente, a entalpia dessas transições. A massa de LI utilizada para cada análise foi de 1-5 mg. Cada LI foi submetido a três ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura entre -80 e 150 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e foi utilizado N₂ como gás inerte (50 mL/min). É importante salientar que LI com aspecto sólido foram submetidos a um aquecimento seguido de

resfriamento, por outro lado, LI no estado líquido foram primeiramente resfriados e depois aquecidos.

Esta técnica possibilita acompanhar e obter dados quantitativos quanto às alterações físicas ou químicas da amostra que envolvem trocas térmicas com o meio. Diferentes eventos térmicos podem ser observados a partir de uma análise de DSC. Picos endotérmicos podem caracterizar processos de fusão, onde a energia que está sendo fornecida, está sendo utilizada para romper interações intermoleculares entre as moléculas da amostra, fazendo com que ocorra a transição sólido/líquido. Por outro lado, picos exotérmicos podem corresponder a processos de cristalização, onde a ocorrência de formação de ligações intermoleculares provoca liberação de energia, devido à estabilização do sistema, descrevendo assim uma transição líquido/sólido. Transições de fase de segunda ordem, decorrentes de modificações na estrutura da amostra, também podem ser observadas. Essas transições são chamadas de transições vítreas e são detectadas pela mudança na capacidade calorífica da amostra. Eventos endotérmicos e exotérmicos são transições de fases apresentadas por compostos cristalinos, já transições vítreas caracterizam substâncias amorfas.

Os LI puros que foram analisados através do DSC apresentaram três comportamentos distintos. Os LI **3, 5 e 6** apresentaram somente transições vítreas na faixa de temperatura monitorada, indicando que possuem estrutura amorfa (Comportamento I). O LI **2** apresentou somente temperatura de fusão e cristalização em todos os ciclos, indicando que o LI é cristalino (Comportamento II). Por último, os LI **1 e 4** apresentaram tanto temperaturas de fusão e cristalização, como transição vítrea e esse comportamento é característico de um material semi-cristalino (Comportamento III). Os termogramas dos LI **2, 3 e 4** que exemplificam os três comportamentos distintos, estão demonstrados nas **Figuras 30, 31 e 32**. Os termogramas dos LI **1, 5 e 6** puros encontram-se em anexo.

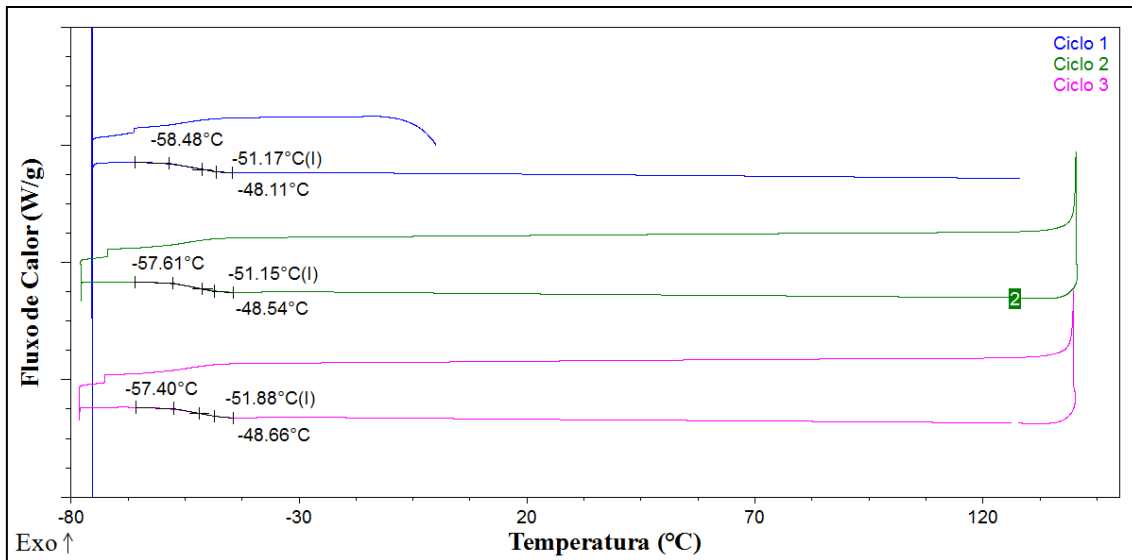


Figura 30 – Termograma de DSC do LI 3 exemplificando o comportamento I (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

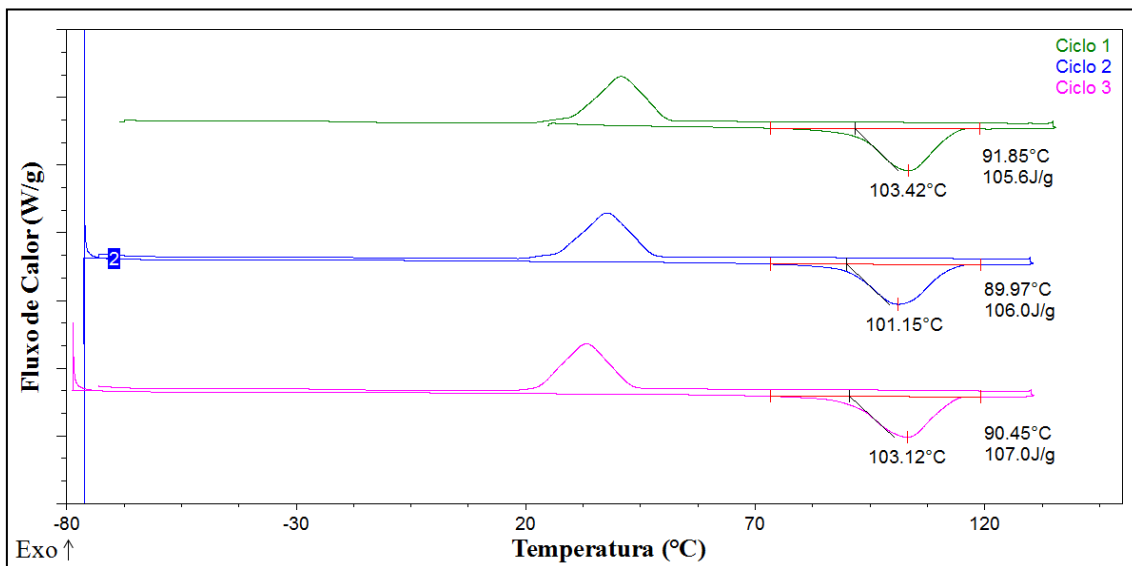


Figura 31 – Termograma de DSC do LI 2 que representa o comportamento II (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

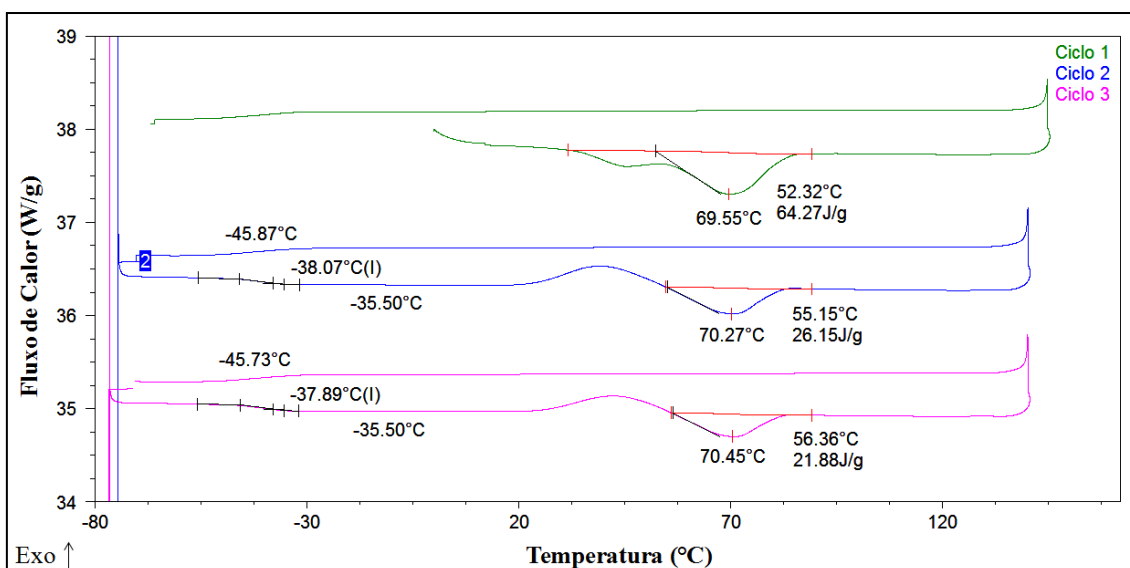


Figura 32 – Termograma de DSC do LI 4 representando o comportamento III (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

Os dados referentes a temperaturas de fusão (T_f), transições vítreas (T_g) e entalpia de fusão ($\Delta H^\circ_{\text{fus}}$) obtidos através do DSC para os LI 1-6 estão demonstrados na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Dados das análises térmicas obtidas por DSC para os LI 1-6.

LI	T_f^a (°C)	T_g^b (°C)	$\Delta H^\circ_{\text{fus}}^c$ (kJ/mol)
1 (Br ⁻)	69,58 ^f	-44,16 ^e	35,38 ^f
2 (NO ₃ ⁻)	102,57 ^d	-	42,52 ^d
3 (SCN)	-	-51,40 ^d	-
4 (BF ₄ ⁻)	70,09 ^d	-37,98 ^e	28,92 ^f
5 (NTf ₂ ⁻)	-	-61,48 ^d	-
6 (Br ⁻)	-	-60,43 ^d	-

^a Temperatura de fusão. ^b Transição Vítreas. ^c Entalpia de fusão. ^d Média dos valores obtidos em três ciclos. ^e Média dos valores obtidos em dois ciclos. ^f Valor obtido no primeiro ciclo.

A partir das temperaturas de fusão dos LI 2 e 4 que correspondem ao LI do ânion [NO₃]⁻ e [BF₄]⁻, respectivamente, pode-se observar que a medida que o tamanho e a flexibilidade do ânion aumenta, a temperatura de fusão diminui devido ao aumento no número de graus de liberdade da estrutura. O LI 1 apresentou uma T_f somente no primeiro ciclo de aquecimento, indicando que após a fusão o LI torna-se totalmente amorfo, apresentando somente temperatura de transição vítrea nos ciclos subsequentes.

3.2.3.2. Análise Termogravimétrica

Como mencionado na revisão da literatura, a temperatura de decomposição revela dados importantes sobre a estabilidade térmica das estruturas, sendo esta uma propriedade essencial para designar aplicações às estruturas de LI. A temperatura de decomposição é obtida pelo equipamento de TGA que monitora as perdas de massa que ocorrem na amostra em função da temperatura. A derivada do termograma resultante de uma análise de TGA revela o pico máximo de decomposição do composto. A **Figura 33** demonstra o termograma referente ao LI 1, onde os valores do eixo X indica a variação de temperatura (T) e o eixo Y dispõe a porcentagem massa (%). A decomposição térmica deste composto ocorre em uma única etapa que inicia na temperatura de 241,55°C e termina na temperatura de 355,46°C. O ponto máximo de decomposição ocorre na temperatura de 317,17°C.

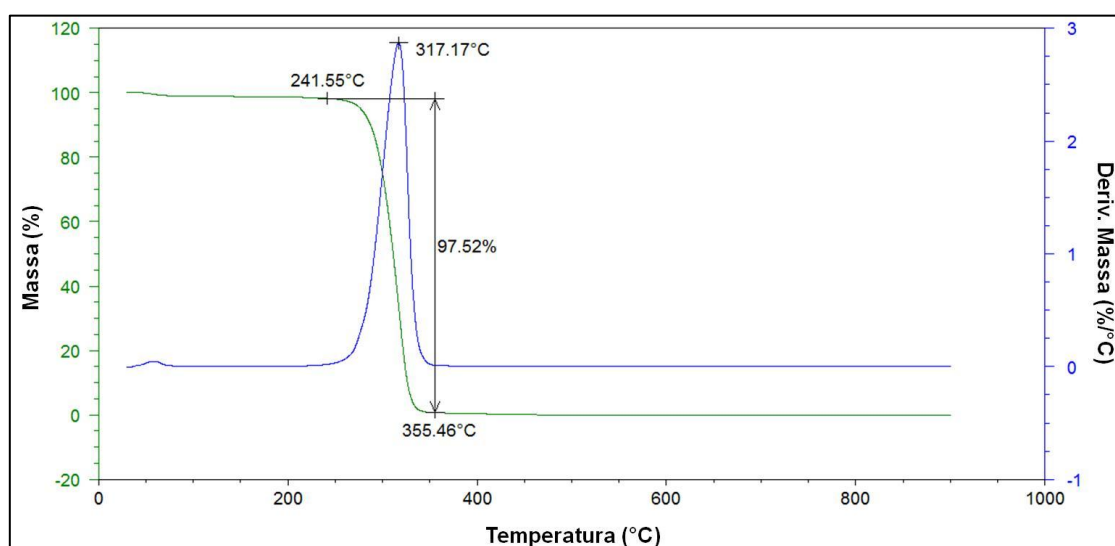


Figura 33 – Termograma do LI 1 proveniente da análise de TGA (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

A **Tabela 14** apresenta as temperaturas inicial (T_i) e final (T_f) de decomposição, temperatura da máxima decomposição (T_d) e perda de massa (%) para os LI 1, 5 e 6 que apresentaram uma etapa de decomposição e para os LI 2, 3 e 4 que exibiram duas etapas de decomposição.

Tabela 14 – Dados das análises termogravimétricas obtidas por TGA para os LI **1-6**.^a

LI	T _{il} ^b (°C)	T _{fl} ^c (°C)	T _{d1} ^d (°C)	% ₁	T ₁₂ (°C)	T _{f2} (°C)	T _{d2} (°C)	% ₂
1 (Br ⁻)	241,55	355,46	317,17	97,52	-	-	-	-
2 (NO ₃ ⁻)	224,45	346,39	334,05	73,21	346,39	544,90	455,10	18,23
3 (SCN ⁻)	209,32	349,23	335,96	60,51	349,23	543,96	405,94	32,27
4 (BF ₄ ⁻)	198,22	382,83	344,57	20,71	382,83	537,78	453,61	76,38
5 (NTf ₂ ⁻)	377,48	524,89	477,52	93,90	-	-	-	-
6 (Br ⁻)	151,35	372,31	299,61	97,01	-	-	-	-

^a A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de 900°C. ^b Temperatura inicial de decomposição. ^c Temperatura final de decomposição. ^d Temperatura de decomposição.

Os valores de temperatura de decomposição para as estruturas **1-5**, apresentados na tabela anterior, revelam uma ordem para a temperatura de decomposição dos LI dicatiônicos, onde: **1** < **2** < **3** < **4** < **5**. Esta ordem indica que para os LI contendo o mesmo cátion, modificações estruturais relacionadas ao tipo de ânion possuem um efeito bastante pronunciado no que se refere à estabilidade térmica destes compostos. Dessa forma, a ordem dos ânions que conferem estabilidade a estrutura do LI é [Br]⁻ < [NO₃]⁻ < [SCN]⁻ < [BF₄]⁻ < [NTf₂]⁻ e, a partir disso, pode-se inferir que a estabilidade térmica cresce gradativamente a medida que o tamanho do ânion aumenta. Comparando os LI **1** e **6**, pode-se verificar que LI dicatiônicos são mais estáveis termicamente que LI moncatiônicos podendo ser direcionados a aplicações que exigem uma maior resistência a temperatura, dessa forma: [OMIM]Br < [O(MIM)₂] Br₂.

A **Figura 34** apresenta os termogramas de TGA sobrepostos dos LI dicatiônicos **1-5** que demonstra a diferença entre os perfis da estabilidade térmica dos LI **1-5**.

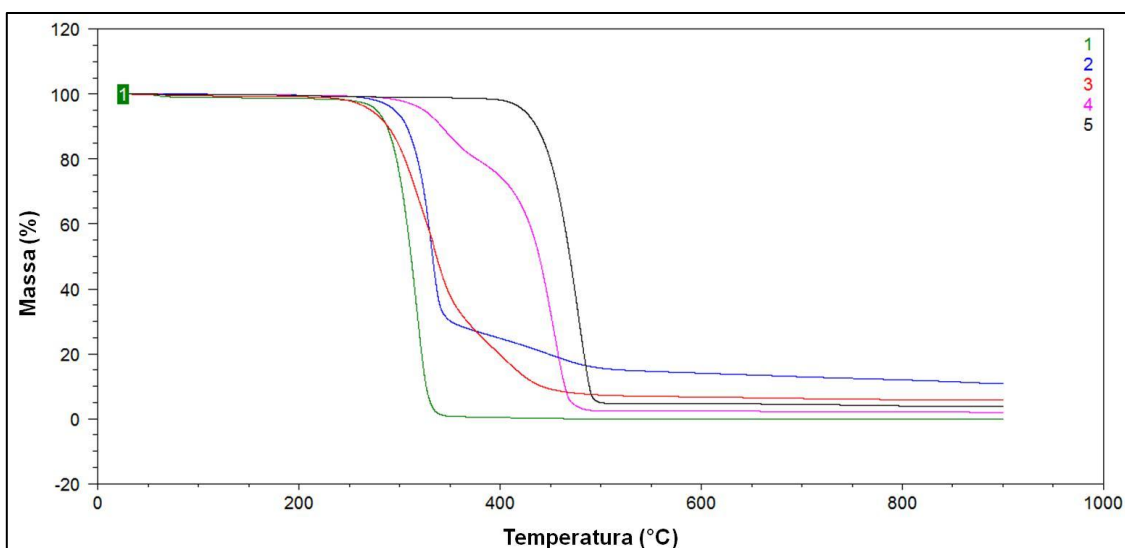


Figura 34 – Termogramas de TGA dos LI 1 – 5 (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

3.2.4. Solubilidade

A solubilidade dos LI foi determinada pelo método gravimétrico desenvolvido por Bouchard e col. [117] De acordo com esse método, soluções saturadas de LI em uma solução etanol em água (4,75%) foram preparadas a fim de verificar a solubilidade dos mesmos. Sendo a concentração de agregação crítica (cac) o ponto máximo de solubilidade e ao mesmo tempo o início da saturação, as concentrações adotadas para este experimento foram os valores obtidos para a cac dos LI por condutividade. Os dados de solubilidade obtidos em g/L, para os LI 1-4 e 6 estão demonstrados na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Dados de solubilidade dos LI na solução de etanol em água (4,75%).

LI	Concentração (mM)	Solubilidade ^a (g/L)
1 (Br ⁻)	130	70
2 (NO ₃ ⁻)	123	60
3 (SCN ⁻)	118	60
4 (BF ₄ ⁻)	114	50
6 (Br ⁻)	110	30

^a Valores obtidos experimentalmente pelo método de Bouchard e col. [117].

A partir destes resultados pode ser verificado que o aumento na solubilidade do segue a ordem **6 < 4 < 3 ~ 2 < 1**, mostrando uma tendência em relação ao caráter hidrofóbico do ânion, de forma que à medida que a hidrofobicidade do ânion aumenta a solubilidade diminui. Ânions com alta concentração de carga (mais facilmente hidratáveis), como o Br⁻, conferem ao LI um caráter mais solúvel, no entanto, a medida

que a densidade de carga diminui (polarizabilidade aumenta) a energia livre de hidratação dos ânions aumenta e a solubilidade do LI diminui. O LI **5** não é solúvel na solução etanol/água e, dessa forma, sua solubilidade não foi avaliada nesta mistura.

Os LI **2** e **4** não demonstraram boa solubilidade em etanol, dessa forma, somente a solubilidade dos LI **1**, **3** e **5** (na cac) foi testada neste solvente. Os resultados podem ser visualizados na **Tabela 16**.

Tabela 16 – Dados de solubilidade dos LI em etanol.

LI	Concentração (mM)	Solubilidade ^a (g/L)
1 (Br ⁻)	472	180
3 (SCN ⁻)	434	160
5 (NTf ₂ ⁻)	165	130

^aValores obtidos experimentalmente pelo método de Bouchard e col. [117].

Estes resultados corroboram com os resultados anteriores, de forma que à medida que o volume e a hidrofobicidade do ânion aumenta, a solubilidade diminui e uma ordem pode ser inferida como sendo **5** < **3** < **1**. Sendo o LI **5**, a estrutura mais hidrofóbica da serie, essa tendência pode ser confirmada. A partir desses dados, é possível verificar que a solubilidade dos LI **1** e **3** é maior em etanol do que na solução etanol em água (4,75%). Este comportamento pode ser atribuído a maior capacidade de formação de ligações de hidrogênio das moléculas de LI com o etanol em relação à mistura. Além disso, o LI **5** apresentou-se bastante insolúvel na mistura de solventes e, em vista disso, não foi utilizado para estudos envolvendo o sistema etanol/água.

3.3. Caracterização dos agregados dos LI 1-6 em solução.

Neste tópico, serão abordadas aplicações de diferentes ferramentas para a detecção da formação de agregados dos LI 1-6 em solução. A detecção da formação dos agregados ocorre através de mudanças nas propriedades físico-químicas da solução decorrentes desta nova organização. A formação de agregado dos LI 1-4 e 6 será investigada em uma solução etanol em água (4,75%) e dos LI 1, 3 e 5 em etanol (95%). Na **Figura 35** estão dispostas as técnicas e parâmetros utilizados, bem como, as informações que podem ser retiradas a partir destes, que irão auxiliar na caracterização da ocorrência deste fenômeno em solução.

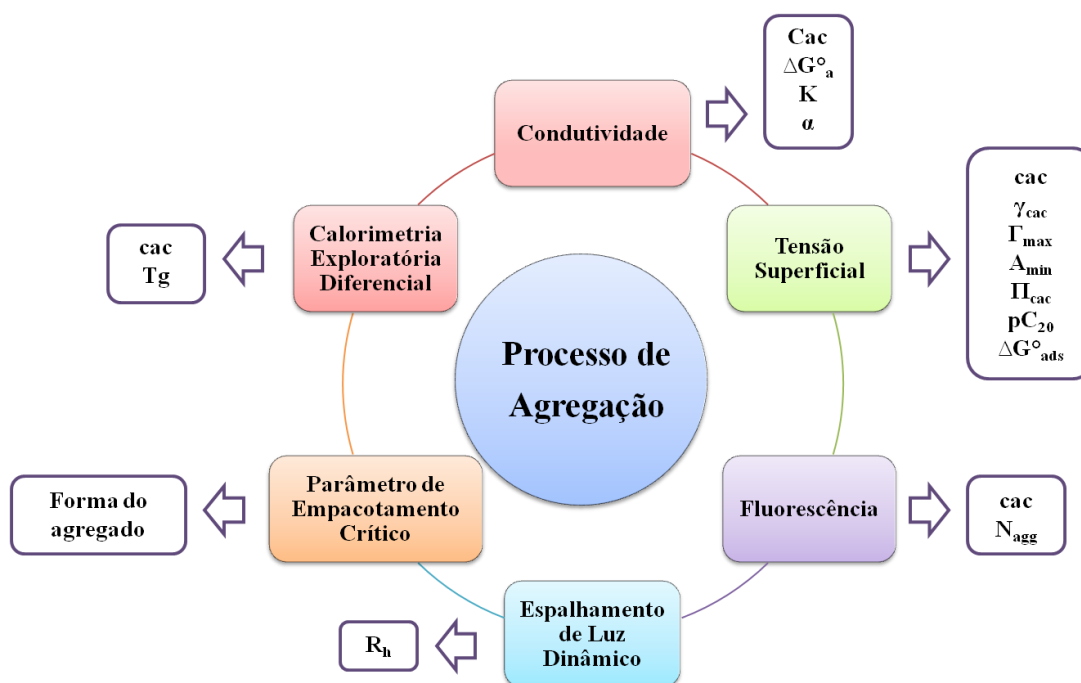


Figura 35 – Resumo esquemático das técnicas e parâmetros avaliados.

3.3.1. Caracterização dos agregados de LI utilizando DSC.

A ocorrência da formação de agregados de LI foi investigada pela técnica de DSC utilizando soluções de 1 a 1000 mM dos LI 1-4 na mistura etanol em água (4,75%). Inicialmente, a solução etanol em água (4,75%) foi submetida a uma análise de DSC nas mesmas condições das soluções de LI (taxa de aquecimento de 10°C/min em uma faixa de temperatura de -80 a 70 °C), de forma observar os eventos térmicos característicos desta solução (**Figura 36**).

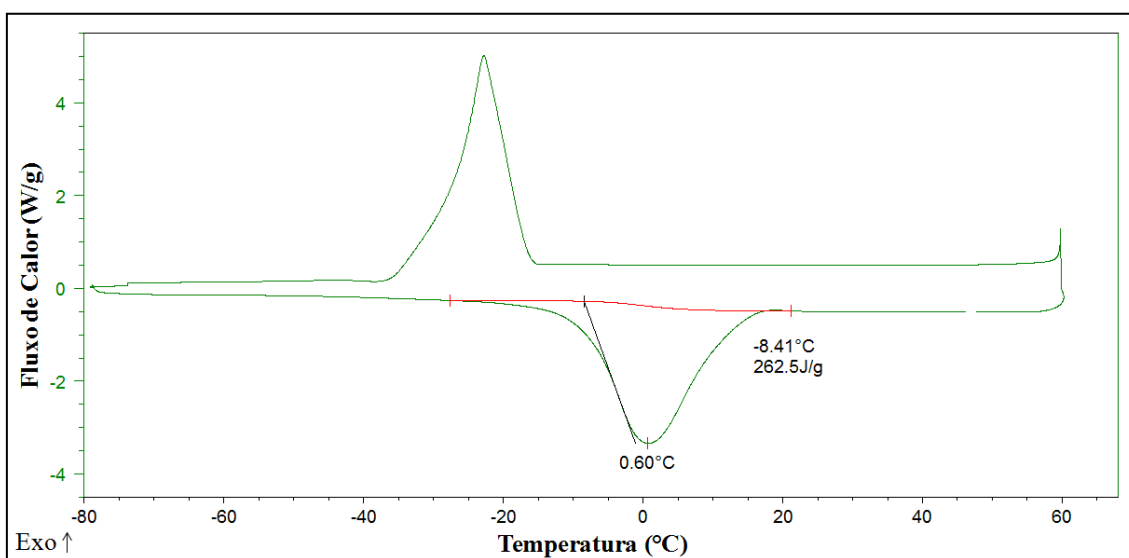


Figura 36 – Termograma obtido para a solução de etanol em água (4,75%) (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

O valor encontrado para a temperatura de fusão e para a ΔH_{fus}° da solução foi de 0,60°C e 262,5 J/g, respectivamente, sendo que a ΔH_{fus}° da água pura corresponde a aproximadamente 334 J/g.

Os dados de temperatura de fusão e ΔH_{fus}° retirados dos termogramas das soluções de diferentes concentrações dos LI 1-4 estão dispostos na **Tabela 17**.

Tabela 17 – Propriedades termodinâmicas das soluções dos LI 1-4.^a

LI 1 (Br ⁻)			LI 2 (NO ₃ ⁻)		
Concentração (mM)	T _f ^b (°C)	ΔH _f ^c (J/g)	Concentração (mM)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
1000	-8,16	108,4	1000	-3,8	114,7
800	-5,87	143,5	800	-6,14	143,9
600	-3,94	180,6	600	-4,67	184,9
400	-3,18	207,9	400	-3,05	215,5
200	-1,56	247,7	200	-2,09	254,6
100	-1,54	262,7	100	-0,99	261,7
10	-1,04	281,1	10	-2,11	287,7
1	-0,28	294,3	1	-0,89	287,8
LI 3 (SCN ⁻)			LI 4 (BF ₄ ⁻)		
Concentração (mM)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	Concentração (mM)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
1000	-3,5	99,53	1000	-3,42	151,6
800	-5,1	174,4	800	-2,17	179,7
600	-4,18	195,2	600	-3,08	200
400	-3,31	225,9	400	-2,55	234,6
200	-1,83	248	200	-2,32	262
100	-1,46	276,7	100	-1,84	285,1
10	-0,27	266,8	10	-2,22	292,8
1	-1,49	275,4	1	-1,01	289,7

^a Para todas as soluções foram realizados três ciclos de resfriamento/aquecimento na faixa de -80 a 70°C, utilizando uma taxa de 10°C/min. Os dados apresentados correspondem ao valores obtidos no ciclo 2. ^b Temperatura de fusão. ^c Entalpia de fusão.

As temperaturas de fusão destas soluções correspondem à fusão da água na solução etanol em água (4,75%), indicando que o LI está disperso nesta solução. Contudo, o deslocamento no pico de fusão da solução aquosa para temperaturas mais negativas à medida que a concentração de LI aumenta, indica que há uma interação das moléculas de água com as moléculas de LI (**Figura 37**). Portanto, gráficos que relacionam a temperatura de fusão da solução *versus* o log da concentração de LI (**Figura 38 (a)**), bem como, a entalpia de fusão da solução em função da concentração (**Figura 38 (b)**), foram construídos.

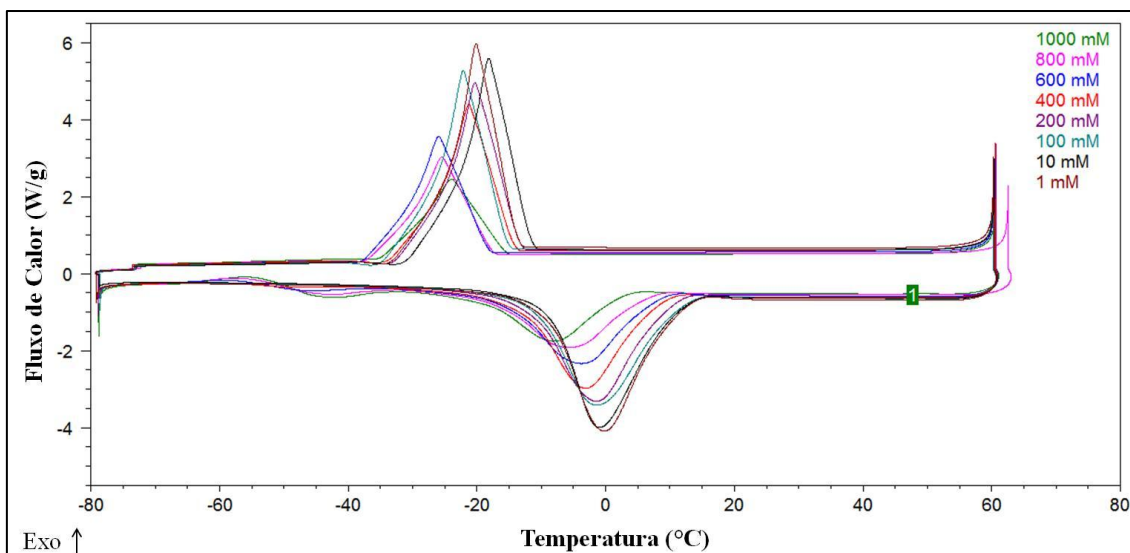


Figura 37 – Sobreposição dos termogramas de DSC do LI **1** em todas as concentrações avaliadas (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

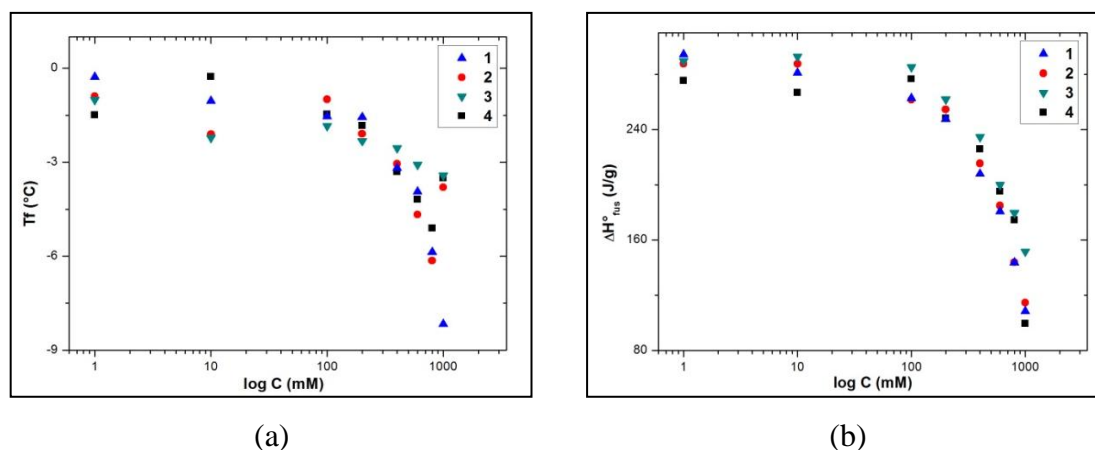


Figura 38 – Gráficos da temperatura de fusão (a) e da entalpia de fusão (b) em função do log C (mM) para os LI **1-4**.

A **Figura 38 (a)** revela a ocorrência de um abaixamento crioscópico no ponto de congelamento da solução, provocado pela adição dos LI **1-4**. Até uma determinada concentração, a temperatura e a entalpia de fusão tiveram pequenas alterações e, no entanto, após essa concentração (100 – 200 mM) houve uma diminuição significativa da temperatura e entalpia de fusão para todos os LI (**Figura 38 (a) e (b)**). Esse fenômeno pode estar diretamente relacionado à formação de agregados no sistema em estudo, já que uma diminuição na ocorrência de interações intermoleculares entre as moléculas de solvente é esperada quando ocorre a formação de agregados em solução, diminuindo o valor da entalpia dos eventos monitorados neste estudo (**Figura 38 (b)**) [66].

Além desses parâmetros, outros aspectos importantes observados pelo DSC proporcionaram a indicativa da ocorrência de uma nova fase relacionada à agregação dos LI. A temperatura de transição vítrea, característica do composto puro, aparece para os LI **1** e **3** (**Figura 39** e **40**) a partir das concentração de 400 mM e 600 mM, respectivamente, sugerindo que o composto não está mais totalmente disperso na solução, exibindo uma característica de formação do material amorfo que era observada no LI puro [118]. Esta consideração é um indicativo da ocorrência de interações entre as moléculas de LI (agregado). Entretanto, para o LI **4**, na concentração de 600 mM, uma nova transição de fase observada na temperatura de 20,34°C pode estar relacionada a uma organização estrutural de característica cristalina (mesofase) por parte das moléculas de LI (**Figura 41**) [11,12]. O mesmo comportamento foi observado para o LI **2**, a partir da concentração de 600 mM, na temperatura de -39,84 °C (Figura A47-A49 no Anexo V).

Mesmo nas concentrações mais altas de LI não foram observadas variação do fluxo de calor referente a uma transição de fase (T_g ou T_f) característica da formação de uma nova fase para o LI **2**, dessa forma, é possível inferir que a agregação deste LI não causa mudança de fases detectáveis pelo DSC nesta faixa de concentração.

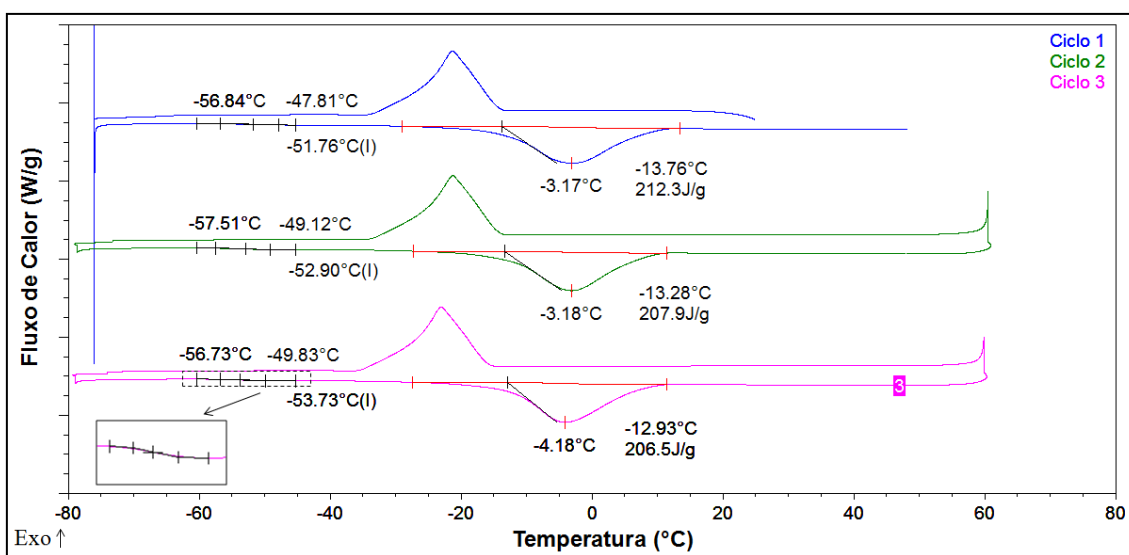


Figura 39 – Termograma de DSC do LI **1** na concentração de 400 mM (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

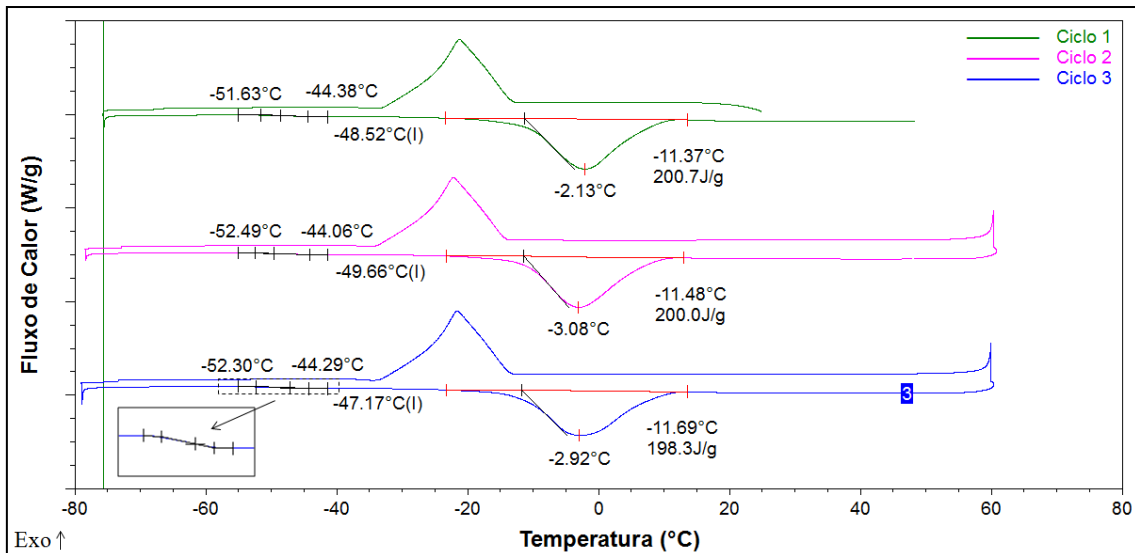


Figura 40 – Termograma de DSC do LI 3 na concentração de 600 mM (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

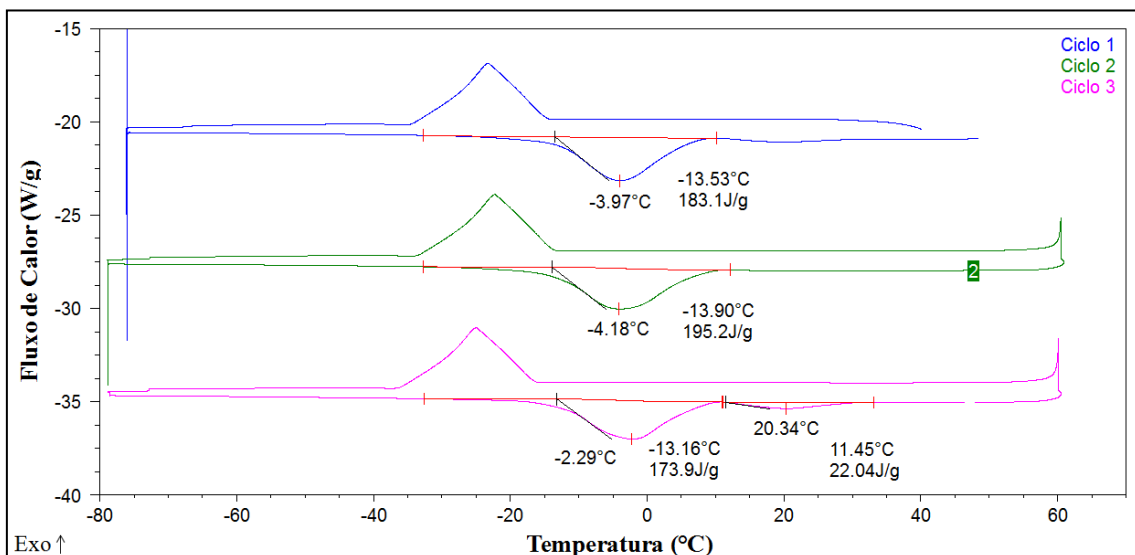


Figura 41 – Termograma de DSC do LI 4 na concentração de 600 mM (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

Cabe ressaltar que estes parâmetros também foram avaliados para o LI 1 na presença de etanol. No entanto, os termogramas obtidos não apresentaram nenhum pico característico a ser monitorado, como ocorria próximo a 0 °C com presença de água no sistema, dessa forma, este experimento não foi realizado em etanol para os LI 3 e 5.

3.3.2. Caracterização dos agregados de LI utilizando a técnica de condutividade.

A técnica de condutividade foi utilizada para monitorar a formação de agregados, pois a partir do valor de cac encontrado é possível estabelecer a energia livre de agregação (ΔG°_a), que irá revelar informações sobre a estabilidade dos agregados formados em relação à forma monomérica, o grau de ionização dos agregados (α), que fornece uma estimativa da proporção de íons livres na solução e a constante de equilíbrio deste (K_a) processo.

Para este estudo, soluções etanol em água (4,75%) foram preparadas variando a concentração dos LI **1-4** e **6** (de 0 a 800 mM). Através dos valores obtidos, gráficos da condutividade *versus* a concentração foram construídos a fim de elucidar a concentração de LI na cac . Em todos os gráficos foram observadas três regiões da curva com comportamento linear, sendo possível traçar retas com inclinações diferentes em cada região. Cada interseção dessas retas representa a formação de um tipo de agregado [78,79]. Dessa forma, verificou-se que todos os LI apresentaram dois valores de cac (cac_1 e cac_2) (**Figura 42**).

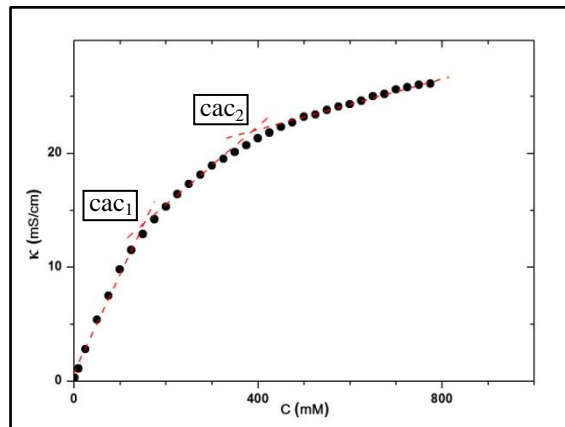
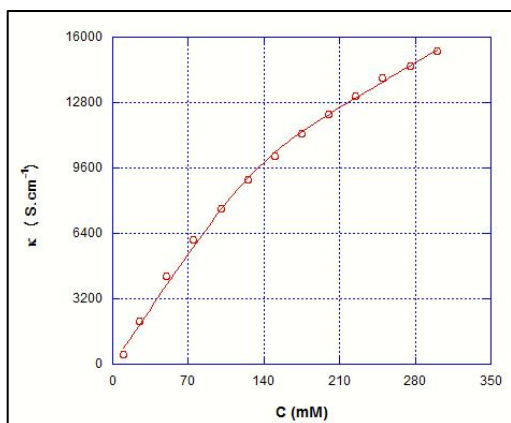


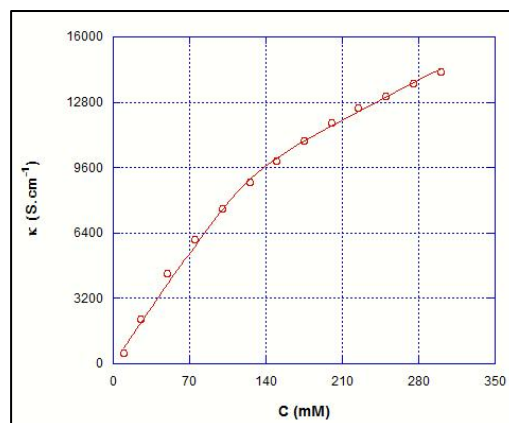
Figura 42 – Representação da cac_1 e cac_2 observadas para o composto **4**.

Em sistemas aquosos o valor da cac é usualmente determinado pela mudança abrupta da propriedade físico-química de condutividade (onde as duas retas se interceptam), contudo, a mudança na condutividade do sistema acontece de forma mais sutil em sistemas mistos de solventes, quando os agregados começam a ser formados [65]. Dessa forma, a determinação do valor da cac torna-se mais complexa e a composição da fase agregada não é medida diretamente, portanto, somente a cac_1 foi avaliada neste estudo utilizando o método proposto por Carpena [119]. Este método

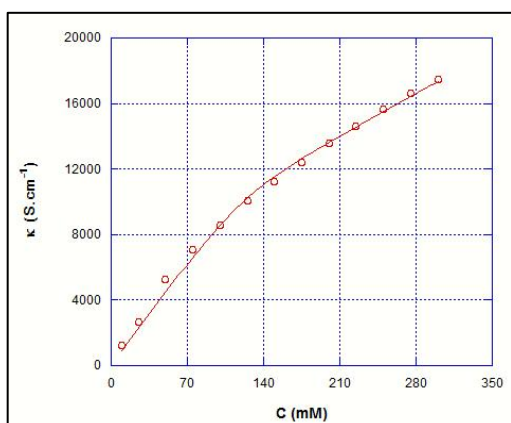
considera que a derivada das duas funções lineares localizadas acima e abaixo da cac resulta em uma sigmoide de Boltzmann e, portanto, a integral dessa sigmoide revela o comportamento dos dados experimentais obtidos, sendo possível obter um valor de cac a partir da aplicação de equação resultante deste tratamento matemático. Além disso, o programa KaleidaGraph [120] foi utilizado como ferramenta para a aplicação do método nas curvas de condutividade obtidas neste trabalho (**Figura 43**).



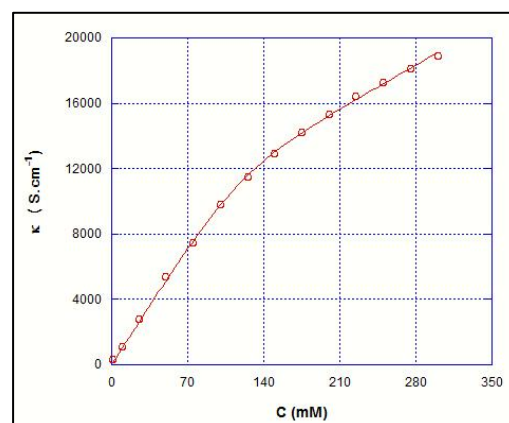
(a)



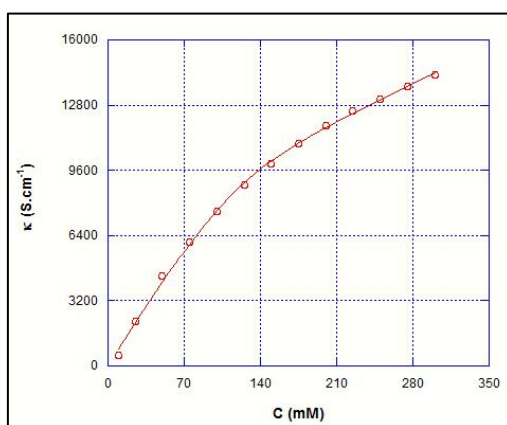
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 43 – Gráficos da condutividade em função da concentração dos LI (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4** e (e) **6** na solução etanol em água (4,75%). Ajuste da curva obtido pelo método de Carpena [119].

A partir dos gráficos foi possível obter os valores para a κ_{ac} , ΔG_a° , α e K_a para os LI **1-4** e **6** (de acordo com eq. 7 e 10). Os resultados encontrados estão demonstrados na **Tabela 18**.

Tabela 18 – Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LI 1-4 e 6 na solução etanol em água (4,75%).

LI	cac ^a	α^b	β^c	ΔG_a° ^d (kJ/mol)	K_a^e	r^f	$\Delta G_{hid}^{g,h}$ (kJ/mol) ^b
1 (Br ⁻)	130	0,44	0,56	-15,68	559,19	0,999	-315
2 (NO ₃ ⁻)	121	0,43	0,57	-15,94	622,42	0,998	-300
3 (SCN ⁻)	118	0,41	0,59	-16,52	786,58	0,997	-280
4 (BF ₄ ⁻)	114	0,37	0,63	-17,16	1017,52	0,999	-190
6 (Br ⁻)	110	0,31	0,69	-18,22	1558,22	0,999	-

^a Concentração de agregação crítica. ^b Proporção de íons livres. ^c Proporção de íons ligados na superfície do agregado. ^d Energia livre de Agregação. ^e Constante de equilíbrio. ^f Coeficiente de correlação das curvas obtidas pelo método de Carpena. ^g Energia livre de hidratação dos ânions. ^h Referência [121].

As curvas que definiram o valor de cac por condutividade tiveram excelentes coeficientes de correlação, demonstrando a exatidão do método aplicado. A partir dos resultados da **Tabela 18**, é possível relacionar os valores de ΔG_a° em função do ln cac (**Figura 44 (a)**). A **Figura 44 (a)** demonstrou que quanto menor é o valor da cac, mais favorecida é a agregação das estruturas de LI (ΔG_a° menor). Em geral, a formação de agregados é ditada por um balanço entre interações repulsivas entre as cabeças catiônicas e interações atrativas entre as cadeias hidrocarbônicas [65]. Os ânions atuam alterando ambas essas interações, já que a adsorção dos ânions na superfície dos agregados reduz as interações repulsivas das cabeças catiônicas, diminuindo o valor da cac. Em vista disso, a proporção de íons livres (α) é capaz de prever essa habilidade dos ânions em promover a agregação, de forma que, quanto menor é a proporção de íons livres (α) no sistema e, conseqüentemente, maior a proporção de íons ligados à superfície do agregado (β), maior a tendência à agregação (menor ΔG_a°) já que estes passam a ter uma menor ionização e menor repulsão eletrostática favorecendo a formação e crescimento dos agregados. A **Figura 44 (b)** confirma a dependência do ΔG_a em função da proporção de íons livres (α). A partir dessas relações pode-se concluir que ânions mais hidrofóbicos estão mais fortemente ligados a superfície do agregado, além disso, quanto maior a sua hidrofobicidade, maior é a tendência à agregação. Além disso, a agregação do LI moncatiônico (**6**) mostrou-se ser mais favorecida que para o LI dicatiônico (**1**) através dos resultados obtidos pela técnica de condutividade.

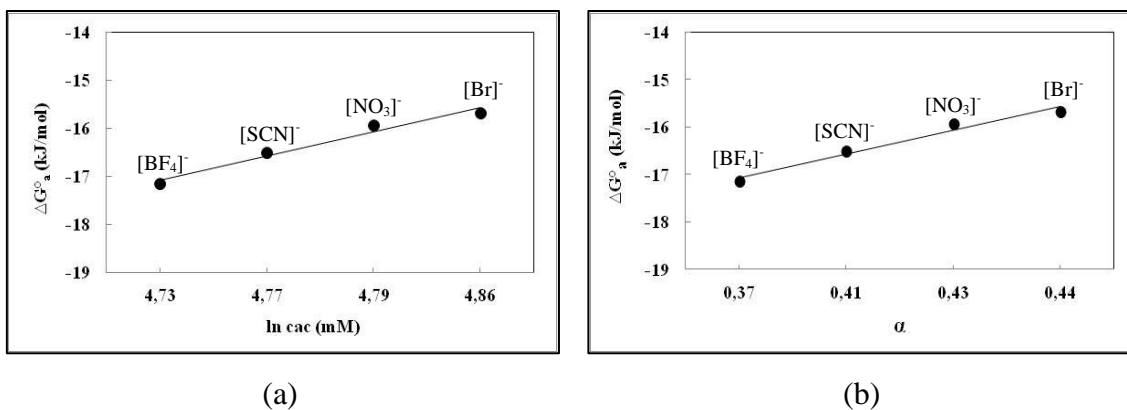


Figura 44 – Gráficos que relacionam a (a) ΔG_a em função do $\ln cac$ e (b) α em função da ΔG_a para os LI 1 ([Br]⁻), 2 ([NO₃]⁻), 3 ([SCN]⁻) e 4 ([BF₄]⁻).

A diminuição nos valores de cac do LI 1 para o 4, podem ser relacionados de acordo com a diminuição da energia livre de hidratação (ΔG_{hid}) dos ânions para os LI dicatiônicos. O avanço da ΔG_{hid} para valores menos negativos confere ao LI um caráter cada vez mais hidrofóbico, ou seja, quanto maior a hidrofobicidade do ânion, menor será o seu grau de hidratação. Portanto, a hidrofobicidade dos ânions tende a ser um dos fatores que influencia fortemente no processo de agregação de LI. A **Figura 45 (a)** demonstra que à medida que a cac aumenta, a ΔG_{hid} torna-se mais negativa, indicando que ânions mais facilmente hidratáveis não possuem uma tendência agregação tão favorecida se comparados a ânions hidrofóbicos, isso acontece porque um ânion com menor capacidade de hidratação vai ser melhor estabilizado na superfície do agregado. A **Figura 45 (b)** reforça este conceito, já que a agregação dos LI possui um ΔG_a° mais negativo à medida que ΔG_{hid} avança em direção a valores menos negativos.

Os valores negativos de ΔG_a° caracterizam o processo de autoagregação de LI como um processo espontâneo. No entanto, os valores de ΔG_a° encontrados neste trabalho, são inferiores que os valores encontrados na literatura para a agregação de LI dicatiônicos em água [26]. Isso pode estar relacionado ao menor tamanho da cauda hidrofóbica dos LI abordados neste trabalho e a porção de etanol presente no sistema que desfavorece o processo de agregação [65,68].

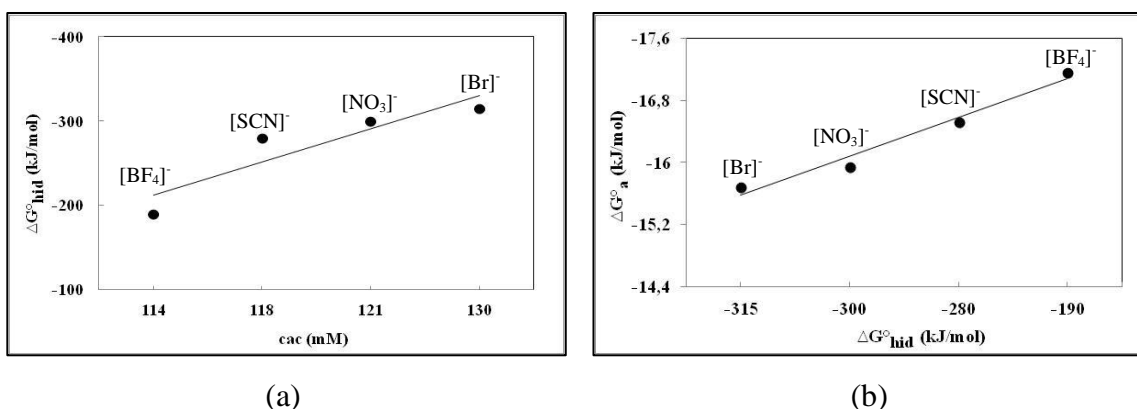


Figura 45 – Gráficos que relacionam a (a) cac em função do ΔG_{hid} e (b) ΔG_a em função do ΔG_{hid} para os LI dicatiônicos **1** ([Br]⁻), **2** ([NO₃]⁻), **3** ([SCN]⁻) e **4** ([BF₄]⁻).

Em outras palavras, a habilidade desses ânions de promover a agregação segue a ordem **4** > **3** > **2** > **1** e pode ser correlacionada com a série de Hofmeister [36,122]. A posição dos ânions nessa série depende dos fatores: raio de hidratação, polarizabilidade, hidrofobicidade e volume dos ânions. Um decréscimo no raio de hidratação é usualmente acompanhado pelo aumento na polarizabilidade do íon. Uma alta polarizabilidade pode aumentar a ligação dos ânions na superfície do agregado e, conseqüentemente, diminuir a repulsão eletrostática entre as cabeças catiônicas do LI, dessa forma um decréscimo de ambos os valores de cac e α é esperado [36,95].

Soluções de diferentes concentrações dos LI **1**, **3** e **5** (de 0 a 1000 mM) em etanol também foram preparadas a fim de avaliar o comportamento de agregação e a estabilidade dos agregados em um solvente orgânico e de forma a comparar à convergência em direção a agregação destes LI nos sistemas: solução etanol em água (4,75%) e etanol (95%). A cac também foi obtida pelo método de Carpena [119], já que o processo de agregação se dá de forma ainda mais tênue (**Figura 46**).

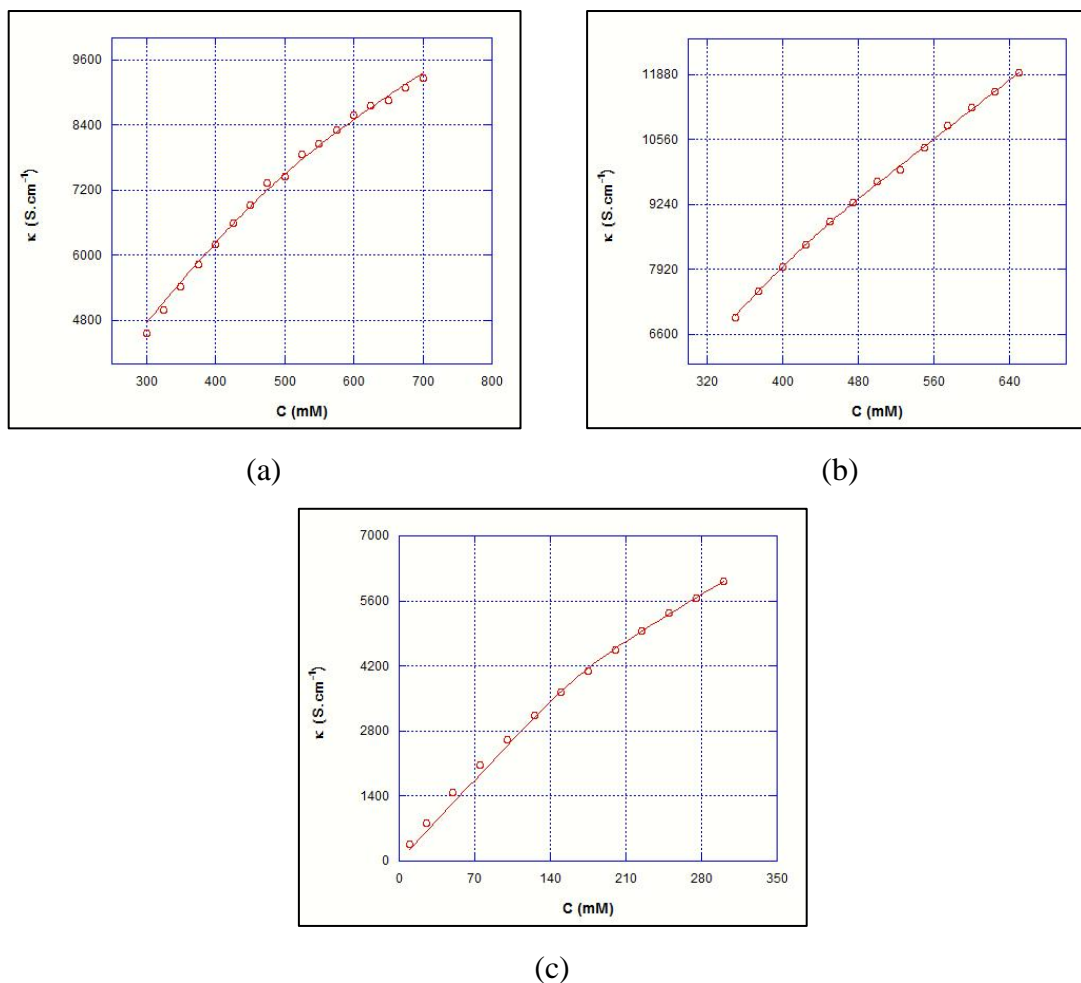


Figura 46 – Gráficos da condutividade em função da concentração dos LI (a) **1**, (b) **3** e (c) **5** em etanol. Ajuste da curva obtido pelo método de Carpena.

A partir dos gráficos obteve-se os valores para a c_{ac} , ΔG_a° , α e K_a . Os resultados desses parâmetros estão demonstrados na **Tabela 19**.

Tabela 19 – Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LI **1**, **3** e **5** em etanol.

LI	c_{ac}^a	α^b	β^c	$\Delta G_a^\circ^d$ (kJ/mol)	K_a^e	r^f
1 (Br ⁻)	472	0,64	0,36	-9,39	44,30	0,998
3 (SCN ⁻)	434	0,62	0,38	-9,71	50,37	0,999
5 (NTf ₂ ⁻)	165	0,71	0,29	-10,65	73,51	0,998

^a Concentração de agregação crítica. ^b Proporção de íons livres. ^c Proporção de íons ligados na superfície do agregado. ^d Energia livre de Agregação. ^e Constante de equilíbrio. ^f Coeficiente de correlação das curvas obtidas pelo método de Carpena.

A habilidade dos LI de formar agregados em etanol segue a ordem: **5** > **3** > **1**. À medida que a cac decresce, o processo se torna ainda mais favorável devido à diminuição dos valores de ΔG_a° . No entanto, a proporção de íons livres é maior para o LI **5** do que para os LI **1** e **3**, indicando que menos íons estão ligados a superfície do agregado. Em outras palavras, mesmo com uma menor proporção de íons ligados a superfície do agregado, o LI **5** é capaz de dirigir o processo de agregação e estabilização do agregado. O maior valor de α encontrado pode estar relacionado ao volume do ânion, que dificulta a sua adsorção na superfície do agregado (maior impedimento estérico).

Na **Tabela 20**, valores de cac muito superiores foram encontrados para os LI **1** e **3** em etanol se comparados aos valores destes LI na mistura de solventes. Isso acontece porque o aumento da concentração de etanol na solução faz com que as interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas do LI sejam enfraquecidas pela competição com as interações entre as cadeias alquílicas do LI e da cadeia alquílica (etila) do etanol utilizado como solvente (**Figura 47 (a)**), diminuindo a atração LI-LI e aumentando o valor da cac [65]. Por outro lado, a maior concentração de água na solução irá solvatar melhor cátions e ânions, deixando a cadeia alquílica livre para as interações hidrofóbicas que favorecem a agregação (**Figura 47 (b)**).

De acordo com os resultados da **Tabela 19**, pode-se perceber que outro fator determinante no processo de agregação trata-se do volume do ânion [15], de forma que o LI **5** possui uma cac cerca de três vezes menor que os valores obtidos para os LI **1** e **3**.

Tabela 20 – Comparação dos valores de cac, α e ΔG_a° para os LI **1** e **3** na solução etanol em água (4,75%) e em etanol (95%).

LI	Mistura de solventes				Etanol			
	cac ^a	α^b	ΔG_a° ^c	K_a^d	cac	α	ΔG_a° ^a	K_a
1 (Br ⁻)	130	0,44	-15,68	753,64	472	0,64	-9,39	44,30
3 (SCN ⁻)	118	0,41	-16,52	786,58	434	0,62	-9,71	50,37

^a Concentração de agregação crítica. ^b Proporção de íons livres. ^c Energia livre de Gibbs de Agregação em kJ/mol. ^d Constante de equilíbrio.

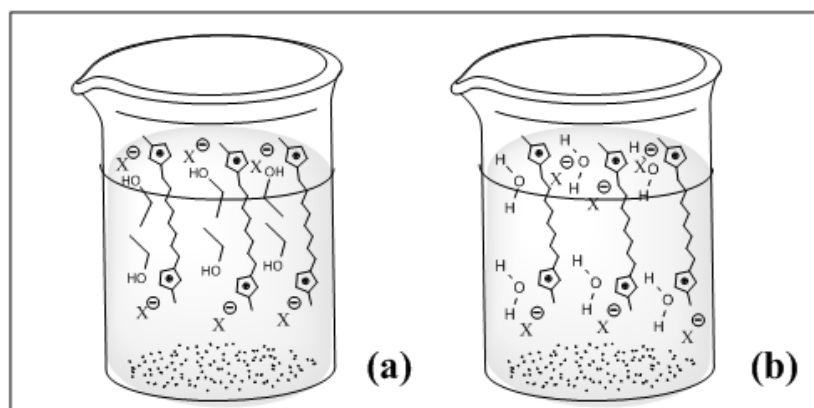


Figura 47 – Representação das (a) Interações entre as cadeias hidrocarbônicas do LI e a cadeia alquílica do etanol e (b) Interações entre a água e os cátions e ânions do LI.

3.3.3. Caracterização dos agregados de LI utilizando a técnica de tensão superficial.

Para verificar o comportamento de agregação e a atividade superficial dos LI **1-4** e **6** na interface líquido/ar, soluções com concentrações que variaram entre 0 e 500 mM foram submetidas a medidas de tensão superficial. Os gráficos obtidos deste experimento, que relacionam a tensão superficial *versus* a concentração do LI estão dispostos na **Figura 48**.

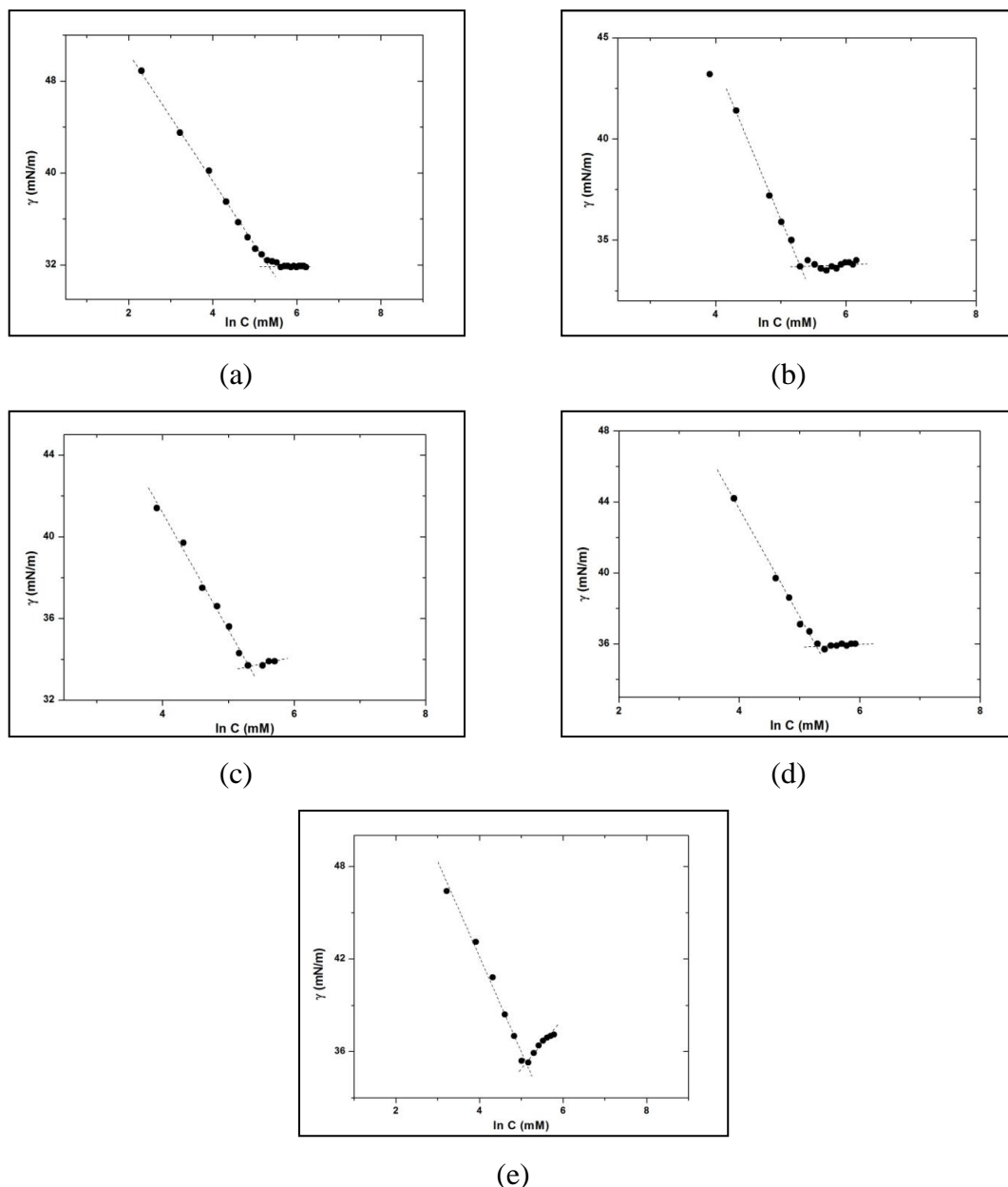


Figura 48 – Gráficos de tensão superficial em função da concentração dos LI (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4** e (e) **6** na solução etanol em água (4,75%).

Inicialmente, quando moléculas de LI são adicionadas a solução, elas tendem a se orientar na superfície do líquido (interface líquido/ar), de modo que o grupo hidrofóbico seja removido do meio aquoso. Ao serem adicionadas, as moléculas de LI passam a substituir as moléculas de solvente na superfície. Dessa forma, as forças de atração intermoleculares entre as moléculas de solvente e grupamentos apolares do LI, serão menores do que as forças intermoleculares solvente/solvente. Em vista disso, a força de contração da superfície é reduzida e a tensão superficial diminui. À medida que a concentração de LI aumenta, ocorre a saturação da interface devido à formação de

uma monocamada de LI. Com a posterior a adição de LI as moléculas se dirigem para o interior da solução para minimizar a repulsão estérica entre as moléculas de LI e o solvente, assim, essas estruturas adotam uma conformação de menor energia, ocorrendo à formação de agregados. A partir da **Figura 47** é possível perceber que a cac ocorre no momento em que a tensão superficial do solvente se torna constante à medida que concentração de LI aumenta na solução.

O método utilizado neste trabalho para adquirir os dados de tensão superficial foi o método do anel de Du Noüy, utilizando um tensiômetro. Neste método, utiliza-se um anel de platina cuidadosamente limpo e mede-se a força necessária para desprender esse anel da superfície do líquido.

A partir dos gráficos apresentados foi possível obter uma série de parâmetros importantes para elucidar o quão favorecido torna-se o comportamento de agregação em relação à atividade superficial, que é inicialmente exercida pelos LI:

(a) a cac, é obtida pela extrapolação das duas retas que revelam uma mudança da inclinação da tensão superficial *versus* $\ln C$ nos gráficos,

(b) o $\Gamma_{\text{máx}}$ representa a quantidade de LI adsorvido na interface e é calculado pela **Eq. 14**, onde o decaimento da tensão superficial em relação à concentração é dado pelo coeficiente angular da reta,

(c) a A_{min} indica a área mínima ocupada por molécula de LI,

(d) o Π representa a efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente e,

(e) o pC_{20} prevê a eficiência da adsorção, onde C_{20} é a concentração de LI necessária para baixar a tensão superficial do solvente em 20 unidades. Assim, quanto maior esse valor, mais eficiente será o LI como tensoativo [84,93]. Estes parâmetros estão demonstrados na **Tabela 21** para os LI **1-4** e **6**.

Tabela 21 – Propriedades superficiais dos LI **1-4** e **6**, na solução etanol em água (4,75%), obtidas pela técnica de tensão superficial.

LI	cac ^a (mM)	γ_{cac} ^b (mN/m)	$\Gamma_{m\acute{a}x}$ ^c ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	$A_{m\acute{i}n}$ ^d (\AA^2)	Π_{cac} ^e (mN/m)	pC_{20} ^f	ΔG°_{ads} ^g (kJ/mol)
1 (Br ⁻)	205	31,9	1,13	146,80	26,61	1,20	-39,23
2 (NO ₃ ⁻)	201	33,7	1,20	137,99	24,80	0,96	-36,55
3 (SCN ⁻)	198	33,7	1,21	136,98	24,84	1,04	-37,15
4 (BF ₄ ⁻)	196	35,8	1,21	137,62	22,65	0,89	-35,94
6 (Br ⁻)	170	35,2	1,24	134,19	23,30	1,01	-37,05

^a Concentração de agregação crítica. ^b Tensão superficial na cac. ^c Quantidade de LI adsorvido na interface. ^d Área mínima ocupada por molécula de LI na interface. ^e Efetividade do LI em diminuir tensão superficial do solvente. ^f Eficiência da adsorção. ^g Energia livre de adsorção.

A partir dos dados apresentados, pode ser observado que a cac diminui na ordem **1 > 2 > 3 > 4** para os LI dicatiônicos, e esta diminuição segue a ordem do aumento da hidrofobicidade do LI. A tensão superficial na cac (γ_{cac}) diminui com a redução da hidrofobicidade do ânion. Quanto menor a γ_{cac} , maior será a eficiência do LI em diminuir a tensão superficial do solvente, assim a atividade tensoativa do LI **1** é maior que do **4**, sendo possível estabelecer a seguinte ordem de atividade tensoativa: **1 > 2 ~ 3 > 4**. A concentração máxima de LI em excesso na interface líquido/ar ($\Gamma_{m\acute{a}x}$) seguiu a ordem **1 < 2 ~ 3 ~ 4**. Os valores de $\Gamma_{m\acute{a}x}$ não possuem uma variação significativa entre os LI **2-4**, no entanto, apresentam uma pequena diferença em relação ao LI **1**, indicando que a concentração do LI **1** adsorvido na interface é menor que para os LI **2-4**.

Rao e col. [107] relataram que a $A_{m\acute{i}n}$ na interface líquido/ar diminui com o aumento da hidrofobicidade do contra-íon de LI moncatiônicos. Essa tendência pode ser observada para os LI **1-4**, onde o LI **1**, representado pelo ânion [Br⁻], possui a maior área superficial entre os LI dicatiônicos deste estudo sendo o menos hidrofóbico. Por outro lado, apesar da sua elevada hidrofobicidade, o LI **4** (ânion [BF₄⁻]) não apresentou um valor de $A_{m\acute{i}n}$ significativamente diferente dos LI **2** e **3**. Isso pode estar relacionado às suas características estruturais semelhantes em relação ao LI **1**. Em estudos envolvendo diferentes tamanhos da cadeia alquílica conectada ao cátion, é possível observar mudanças mais drásticas nos parâmetros de atividade superficial, já que apresentam um efeito hidrofóbico significativamente mais pronunciado à medida que a cadeia alquílica aumenta [26,87,93,].

Uma analogia em relação ao estudo do tamanho da cadeia alquílica do cátion também pode ser feita para explicar a $A_{\text{mín}}$ dos LI com mesma cadeia alquílica e diferentes ânions, abordados neste estudo. Moléculas com cadeias alquílicas maiores podem sofrer uma mudança organizacional de forma a ficarem em uma forma mais compacta na interface solvente-ar. Este processo é governado pelo aumento da hidrofobicidade decorrente do aumento da cadeia. Em vista disso, pode-se dizer que um aumento nas características hidrofóbicas do ânion faz com que este fique mais ligado à cabeça catiônica, diminuindo a repulsão estérica entre elas e, dessa forma, favorecendo as interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas na interface. Por outro lado, um ânion menos hidrofóbico permanece mais solvatado e provoca um empacotamento menos denso das moléculas de LI [78, 123].

O parâmetro Π_{cac} , chamado de pressão superficial na cac (**Eq. 18**) e indica o máximo da redução da tensão superficial do sistema causada pela dissolução das moléculas de LI no solvente. A análise desses valores demonstrou que o LI **1** apresentou um valor mais elevado em relação aos LI **2-4**, confirmando a maior atividade superficial (tensoativa) na interface líquido/ar do LI **1** já estabelecida anteriormente através da tensão superficial na cac (γ_{cac}).

Os valores de pC_{20} (**Eq. 17**) demonstram a eficiência da adsorção do LI na interface líquido/ar, onde um valor elevado para este parâmetro é um indicativo de uma alta eficiência de adsorção. Os valores obtidos seguiram a ordem **4 < 2 < 3 < 1**. Enquanto o LI **1** apresenta uma maior eficiência a se adsorver na interface, o LI **4** possui a maior tendência a agregação. Essa observação é confirmada pelos valores de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ cuja ordem encontrada é a mesma, inferindo que quanto mais negativo o valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, mais favorecido será o fenômeno da adsorção na interface (pC_{20}) [124]. O volume do ânion pode estar interferindo neste processo, de forma que, quando maior o ânion, menor a adsorção na interface devido a maior repulsão estérica.

Para os LI deste estudo, todos os valores de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ encontrados foram negativos, sugerindo que o processo de adsorção é um processo espontâneo, além disso, os valores absolutos de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ são maiores que os valores encontrados para a $\Delta G^{\circ}_{\text{a}}$ (-15,68, -15,94, -16,52, -17,16 e -18,22 kJ/mol para os LI **1-4** e **6**, respectivamente) levando a conclusão de estes compostos são substancialmente estáveis na interface líquido/ar [124]. Além disso, verificou-se que quanto menor a diferença entre estes dois valores de energia livre ($\Delta G^{\circ}_{\text{a}}$ e $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) para um determinado LI, mais rapidamente estas estruturas formam agregados em solução [124]. Contudo, o fenômeno de adsorção precede ao de

agregação, já que a adsorção do LI na interface líquido-ar é energeticamente mais favorável (trabalho menor) do que a formação de agregados.

Na **Figura 49 (a)**, é possível verificar que os parâmetros obtidos através da tensão superficial não diferiram significativamente para os LI deste estudo, devido à semelhança em relação ao comportamento das isotermas, principalmente para os LI **2** e **3**. Em contrapartida, a **Figura 49 (b)**, demonstra que a diferença entre as isotermas de tensão superficial para os LI **1** e **6** foi mais acentuada, confirmando o contraste entre os processos de agregação apresentados para os LI moncatiônicos e dicatiônicos já previamente mencionados na literatura [69,125].

A partir da **Tabela 21** podem-se verificar os parâmetros obtidos para os LI **1** e **6**, onde é possível estabelecer que o LI **6** moncatiônico possui uma maior tendência a agregação, enquanto que o LI **1** que contém duas cabeças catiônicas conectadas por uma cadeia espaçadora de oito carbonos possui uma tendência maior a se adsorver nas interfaces. Isto pode estar relacionado ao maior número de interações provenientes das duas cabeças catiônicas das moléculas de LI **1** com o solvente, tendo uma maior eficiência em se adsorver na interface e diminuir a tensão superficial do solvente. Nesse sentido, Ao e col. [27] relataram que LI dicatiônicos apresentam uma maior atividade superficial que LI análogos moncatiônicos.

O ponto de mínimo, onde ocorre a mudança na inclinação das retas que possibilitam encontrar o valor de cac para o LI **6**, pode estar relacionado a alguma impureza com atividade superficial ativa, que está adsorvida na interface líquido/ar [14].

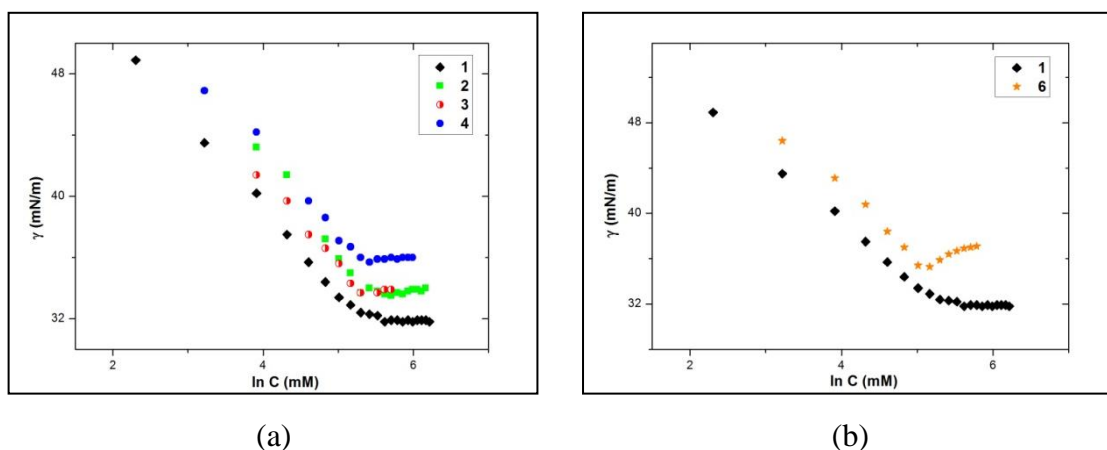


Figura 49 – Gráficos que relacionam a γ versus $\ln C$ para os LI (a) **1-4** e para os LI (b) **1 e 6**.

A partir dos resultados obtidos usando a técnica de tensão superficial, pode-se presumir que os parâmetros obtidos para os LI 1-4 não apresentaram diferenças tão pronunciadas em relação ao tipo de ânion empregado, principalmente quando se tratam dos ânions $[\text{NO}_3]^-$ e $[\text{SCN}]^-$. Contudo, pode-se verificar que a hidrofobicidade dos ânions desempenha um papel importante na atividade superficial dos LI. Os valores de cac , γ_{cac} , $\Gamma_{m\acute{a}x}$, A_{min} , Π_{cac} , pC_{20} e ΔG°_{ads} apresentaram diferenças entre si à medida que as características hidrofóbicas dos ânions se tornavam mais pronunciadas. Além disso, inferiram-se relações entre o processo de agregação e adsorção na interface líquido/ar para LI dicatiônicos, levando em consideração dados termodinâmicos. Ainda, comparou-se os resultados obtidos com uma estrutura monocatiônica representada pelo LI 6. A **Figura 50** demonstra algumas correlações referentes a alguns parâmetros obtidos em relação ao ΔG°_{hid} dos ânions dos LI dicatiônicos. Existe uma tendência linear do parâmetro pC_{20} que mede a eficiência da adsorção do ânion na interface em função do ΔG°_{hid} dos ânions (**Figura 50 (a)**). Nesse caso, um aumento na eficiência da adsorção dos LI é acompanhado pela diminuição no ΔG°_{hid} dos ânions, ou seja, ânions mais facilmente solvatados (menos hidrofóbicos) são mais susceptíveis a se adsorver na interface. Além disso, quanto menor a hidrofobicidade do ânion, representada pelo menor valor de ΔG°_{hid} , maior é a efetividade do LI em diminuir a tensão superficial do solvente (**Figura 50 (b)**). Por último, a **Figura 50 (c)** reforça o conceito de que os ânions maiores e mais polarizáveis (hidrofóbicos) resultam em valores menores de cac .

No experimento de tensiometria realizado para o LI 5 em etanol não foi possível observar uma queda na tensão superficial com a formação do agregado e isso se deve ao baixo valor de tensão superficial apresentado pelo etanol (22,27 mN/m). Dessa forma os experimentos não foram realizados para os LI 1 e 3 em etanol.

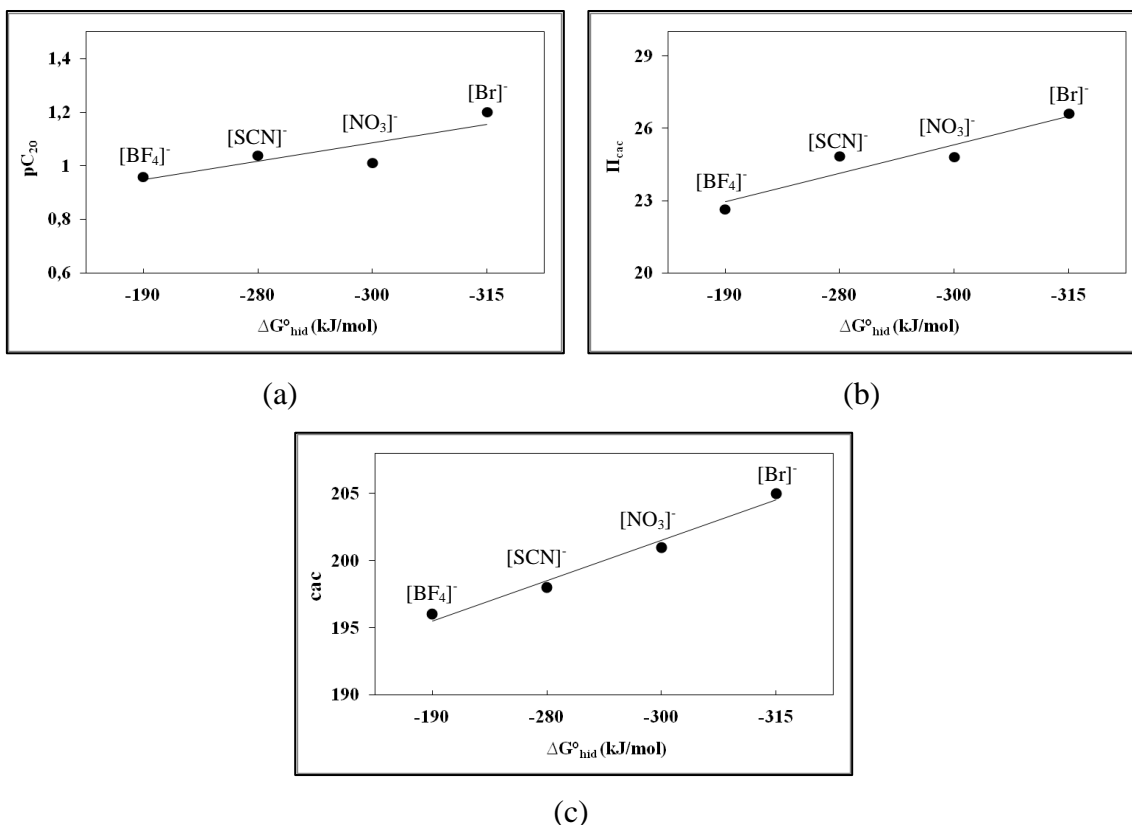


Figura 50 – Gráficos que correlacionam o parâmetro pC_{20} (a), Π_{cac} (b) e cac (c) versus ΔG°_{hid} para os LI dicatiônicos **1-4**.

3.3.4. Caracterização dos agregados de LI através da técnica de fluorescência.

Para estimar a formação de agregados dos LI dicatiônicos através da técnica de fluorescência, o composto pireno foi utilizado como sonda fluorescente. Neste experimento, diferentes soluções de LI com concentrações que variaram entre 0 e 800 mM foram monitoradas na presença do pireno. A **Figura 51** demonstra os gráficos resultantes da relação entre a proporção das bandas I_1/I_3 do pireno e a concentração de LI. Os LI **1-3** (**Figura 51 (a)**) e **6** (**Figura 51 (b)**) apresentaram um decaimento sigmoidal esperado com a formação de agregados [101]. No entanto, o LI **4** (**Figura 51 (a)**) apresentou um comportamento não esperado, de forma que com o aumento da concentração de LI a intensidade I_1/I_3 aumenta, indicando que o pireno passa a residir em um ambiente mais polar do que em baixas concentrações de LI.

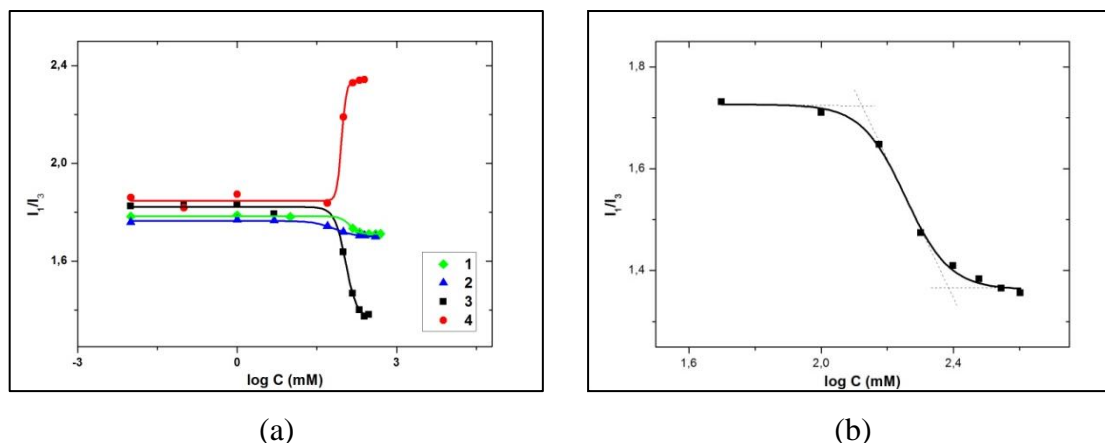


Figura 51 – Gráficos da intensidade das bandas I_1/I_3 em função da concentração dos LI (a) **1-4** e (b) **6** na solução etanol em água (4,75%).

Pandey e col. [126] verificaram que a adição de diferentes concentrações do LI [BMIM][BF₄] em uma solução aquosa micelar de dodecil sulfato de sódio (SDS) provoca um aumento na intensidade das bandas I_1/I_3 do pireno, devido ao LI ficar dissociado em solução preferindo localizar-se no interior da fase micelar, contribuindo para o aumento da polaridade do meio. Entretanto, de acordo com a revisão feita para a realização deste trabalho, não há relatos do aumento na intensidade da razão I_1/I_3 com o processo de agregação de LI. Supõe-se que esse comportamento está relacionado a uma morfologia de agregados distinta para o LI **4** em relação aos LI **1-3** e **6**, de forma que os monômeros passam a adotar uma orientação que aumentará a polaridade do meio, aumentando a intensidade de emissão do pireno e a razão das bandas I_1/I_3 .

O tratamento de dados para obtenção da cac foi realizada utilizando o método demonstrado por Aguiar e col. [101] para os agregados de LI na mistura etanol em água (4,75%). Entretanto, a derivada da sigmoide do LI **4**, que apresentou um comportamento inesperado, resultou em um ponto de máximo e este ponto foi utilizado para a obtenção da reta tangencial à sigmoide para posterior obtenção da cac. Para o comportamento convencional, a derivada da sigmoide resulta em um ponto de mínimo. Os valores de cac e coeficientes de correlação obtidos ao traçar a sigmoide, estão dispostos na **Tabela 22**.

Tabela 22 – Valores de cac, coeficiente de correlação e N_{agg} para os LI **1-4** e **6** na solução etanol em água (4,75%).

LI	cac ^a (mM)	r ^b	N_{agg} ^c
1 (Br ⁻)	200	0,998	29
2 (NO ₃ ⁻)	188	0,990	37
3 (SCN ⁻)	176	0,994	55
4 (BF ₄ ⁻)	120	0,995	-
6 (Br ⁻)	243	0,998	37 ^d

^a Concentração de agregação crítica. ^b Coeficiente de correlação da sigmoide. ^c Número de agregação. ^d O valor de cac utilizado para o cálculo de N_{agg} foi obtido por condutividade.

Os valores obtidos pela fluorescência estão localizados entre os valores encontrados pelas técnicas de condutividade e tensão superficial. Essa diferença entre os valores obtidos através de experimentos distintos é natural, já que cada técnica exibe uma sensibilidade e monitora um parâmetro físico-químico diferente. Essa divergência também é encontrada em estudos envolvendo agregação de LI encontrados na literatura [86,95,127].

A partir dos resultados apresentados na **Tabela 22**, pode-se presumir que, novamente, a maior capacidade de ligação do ânion na estrutura do agregado possibilitada pelo aumento do caráter hidrofóbico, polarizabilidade e raio iônico, confere ao LI uma maior capacidade de agregação acompanhada pela diminuição no valor da cac. A diferença entre os valores de cac para os LI **1-4**, determinados por esta técnica mostrou-se mais expressiva que os valores obtidos pelas técnicas anteriores e, uma ordem pode ser estabelecida, onde **4** < **3** < **2** < **1**. Analisando essa ordem, verificou-se que esta se encontra em boa concordância com os resultados obtidos pelas técnicas de condutividade e tensão superficial.

Experimentos para determinar o número de agregação dos LI (N_{agg}) acima da cac foram realizados através da fluorescência. A concentração em que foram realizadas as medidas foi de 300 mM para cada solução de LI na mistura etanol em água (4,75%), para garantir um valor acima da cac para todos os LI. A **Figura 52** mostra os espectros de emissão do pireno em função da concentração do *quencher* (supressor do pireno) para os LI **1-3** e **6**. Nesse caso, cabe ressaltar que somente os LI que apresentaram uma sigmoide convencional nos experimentos de fluorescência para obtenção da cac, resultaram em boas correlações. Assim, o N_{agg} para o LI **4** não foi determinado.

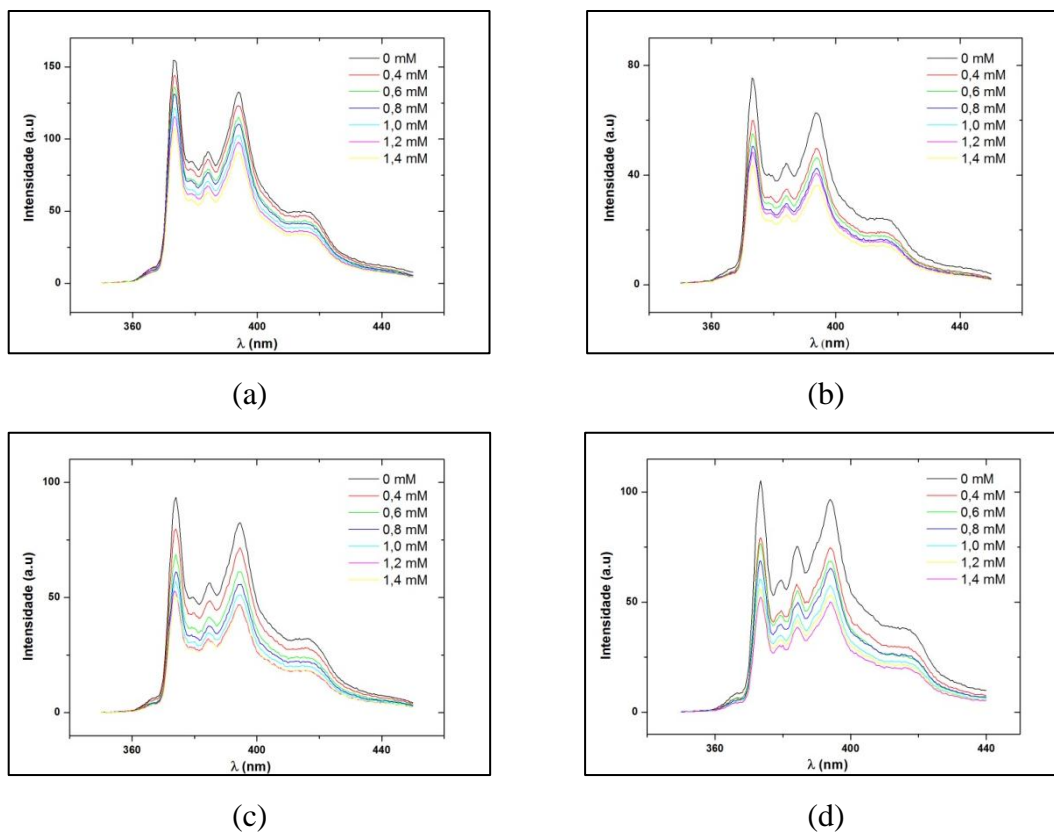


Figura 52 – Gráficos da variação da intensidade do pireno em função da concentração de benzofenona após a cac1 para os LI (a) **1**, (b) **2**, (c) **3** e (d) **6** em uma solução etanol em água (4,75%).

Através dos espectros de emissão obtidos, foi possível criar uma reta que relaciona a intensidade da razão I_0/I_1 em função da concentração de benzofenona (*quencher*) para cada LI (**Figura 53**). Sendo, I_0 a intensidade da solução de LI sem *quencher* e I a intensidade da solução na presença de diferentes concentrações de *quencher*.

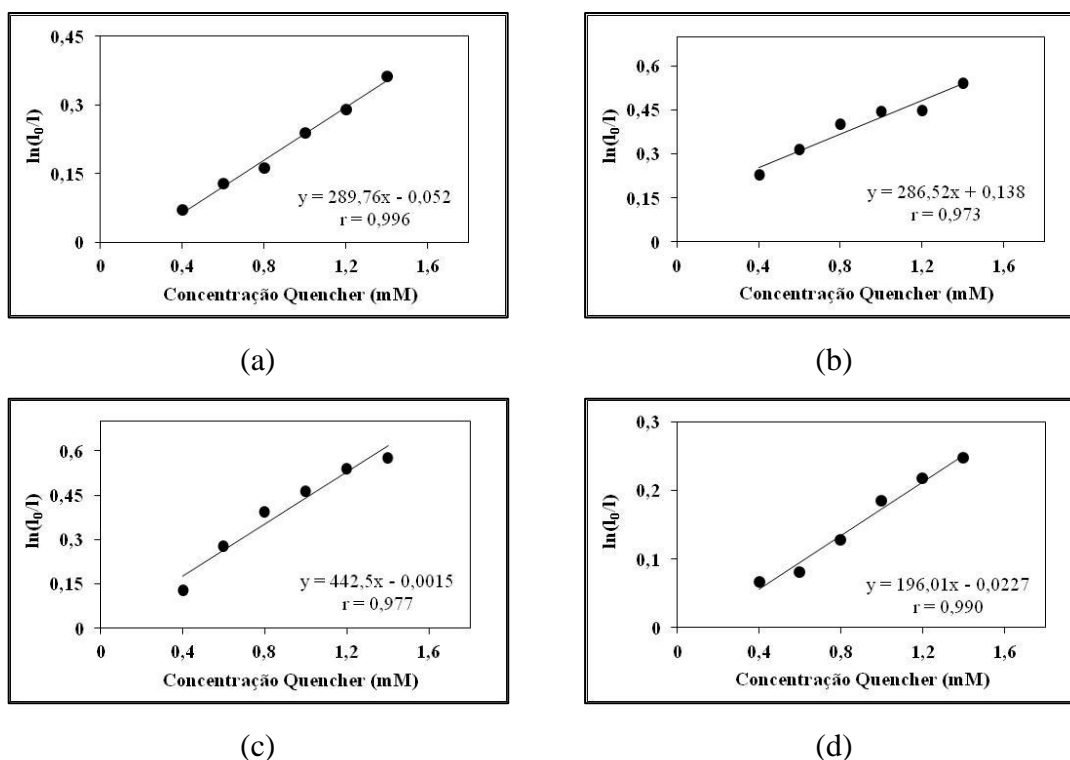


Figura 53 – Gráficos que relacionam o $\ln(I_0/I)$ versus concentração de quencher para os LI (a) **1**, (b) **2**, (c) **3** e (d) **6**.

A partir da equação da reta obtida pelos gráficos da **Figura 53**, é possível estabelecer um valor para o N_{agg} aplicando o coeficiente angular da reta na **Eq. 26**. Os dados de N_{agg} estão descritos na **Tabela 22**. Uma boa correlação é possível de ser observada entre o valor de cac obtidas pelas diferentes técnicas e o N_{agg} (**Figura 54**). A partir desta figura, pode-se perceber que à medida que a cac aumenta, o número de agregação diminui. A razão disso provém da grande habilidade que ânions mais hidrofóbicos têm de se agregar. Isso acontece porque esses ânions, fracamente solvatados são mais facilmente incluídos na superfície do agregado através das interações eletrostáticas entre os ânions e as cabeças catiônicas. Esta atração entre os íons diminui a repulsão entre as cabeças catiônicas e favorece o crescimento do agregado. Assim, maior número de monômeros são incluídos mais facilmente no agregado, diminuindo o valor de cac. Em vista disso, pode-se estabelecer que quanto maior a hidrofobicidade do ânion, maior o N_{agg} e, conseqüentemente, agregados de tamanhos maiores são formados [36].

A partir dos resultados de cac obtidos pela fluorescência, é possível verificar que o LI dicatiônico (**1**) apresentou um valor de cac menor que o correspondente monocatiônico (**6**). Este resultado está em oposição ao resultado encontrado para as

outras técnicas estudadas, que mostraram que o LI monocatiônico tem mais facilidade de agregar. Além disso, o valor de N_{agg} obtido para o LI **6** também é maior, indicando que mais monômeros de LI monocatiônico são necessários para promover a formação de agregados em relação ao LI dicatiônico. Estes resultados estão de acordo com resultados previamente relatados na literatura em relação à agregação LI mono e dicatiônicos [27,128].

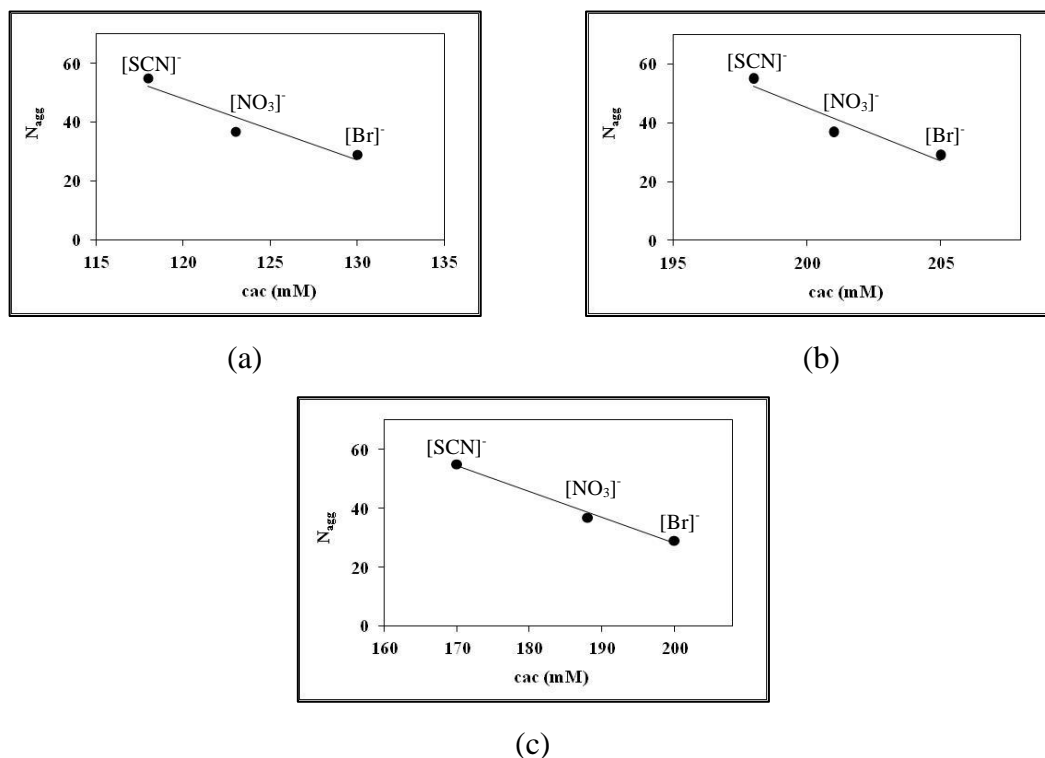


Figura 54 – Relação entre o N_{agg} e a cac dos LI **1-3** nas técnicas de (a) condutividade, (b) tensão superficial e (c) fluorescência.

As cac para os LI **1**, **3** e **5** em etanol, também foram determinadas através da fluorescência. No entanto, todos os LI deste estudo apresentaram o comportamento não esperado, visto anteriormente para o LI **4** (**Figura 55**). Nesse caso, com o aumento da concentração de LI a intensidade da razão I_1/I_3 aumenta, indicando que o pireno passa a residir em um ambiente mais polar do que em baixas concentrações de LI. A cac para estes LI foi determinada de forma análoga aos outros LI, no entanto, foi considerado o ponto máximo da derivada da sigmoide resultante do gráfico que relaciona a proporção das bandas I_1/I_3 do pireno em função do $\log C$ (**Figura 55**) de LI, e não o ponto de mínimo como demonstrado na **Figura 23**.

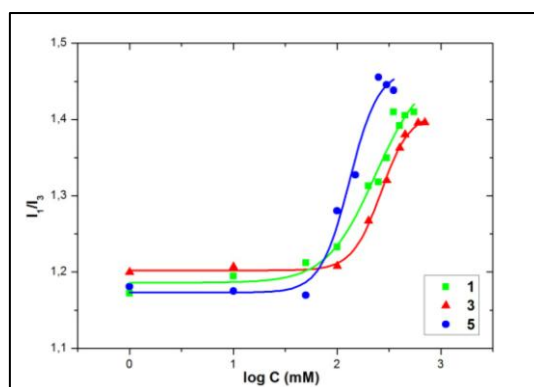


Figura 55 – Gráfico que demonstra a sobreposição das intensidades das bandas I_1/I_3 em função da concentração dos LI **1**, **3**, **5** em etanol.

Com base nos dados da **Tabela 23** é presumível que a cac aumenta na ordem $5 < 3 < 1$ para os LI dicatiônicos. Nesse caso, o tamanho do ânion, aliado a sua hidrofobicidade, surge como um dos fatores determinantes para a formação do agregado [107]. O LI **5**, que contém o ânion volumoso $[NTf_2]^-$ em sua estrutura, possui uma cac duas vezes menor que os LI **1** e **3** representados pelos ânions $[Br]^-$ e $[SCN]^-$ menos volumosos. Contudo, os fatores relacionados à hidrofobicidade do ânion, mencionados anteriormente, são igualmente importantes já que o ordem da habilidade de promover a formação de agregados segue a ordem da hidrofobicidade desses ânions, sendo $[Br]^- < [SCN]^- < [NTf_2]^-$.

Tabela 23 – Valores de cac e coeficiente de correlação para os LI **1** e **6** em etanol (95%).

LI	cac^a (mM)	r^b
1 (Br^-)	500	0,983
3 (SCN^-)	456	0,998
5 (NTf_2^-)	216	0,983
6 (Br^-)	365	0,992

^a Concentração de agregação crítica. ^b Coeficiente de correlação da sigmoide.

Para verificar se este comportamento é resultante de uma característica que envolve LI dicatiônicos especificamente ou se é efeito do solvente, o experimento para a obtenção da cac do LI **6** através da técnica de fluorescência também foi realizada em etanol. No entanto, o comportamento se manteve mesmo, indicando que o LI

monocatiônico em questão, também se orienta de forma a aumentar a polaridade do sistema à medida que ocorre a formação de agregados (**Figura 56**).

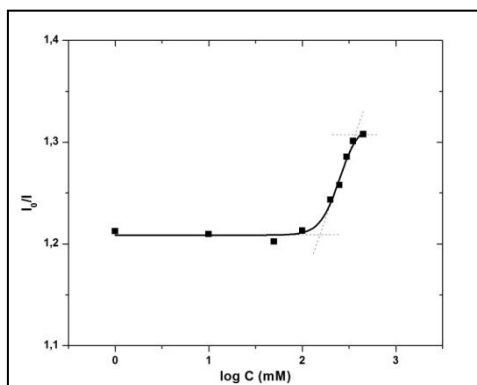


Figura 56 – Gráficos da intensidade das bandas I₁/I₃ em função da concentração do LI **6** em etanol.

Isto indica que este comportamento não está relacionado ao fato do LI ser dicatiônicos, mas sim com uma propriedade físico-química dos agregados formados em etanol. A partir desses dados, assim como nos dados de condutividade, pode-se verificar que o solvente é um fator importante na formação de agregados. Nesse caso o etanol desfavorece este processo. Isso pode ser observado no aumento no valor de cac para os LI **1**, **3** e **6** em etanol (95%) se comparados ao valor da cac desses LI na mistura etanol em água (4,75%). Wang e col. [65] já propuseram que solventes orgânicos aumentam as interações entre os solventes e a cadeia alquílica, reduzindo as interações hidrofóbicas atrativas entre as cadeias alquílicas, cujas quais, são responsáveis pelo processo de agregação de LI monocatiônicos. Além disso, Feng e col. [68] sugeriram que o efeito solvofóbico e as interações de ligações de hidrogênio dos ânions com o solvente são os principais fatores que controlam a formação de agregados de LI monocatiônicos em solventes não aquosos. Deste modo, é possível concluir que o etanol esta interagindo com as cadeias alquílicas dos LI propostos neste estudo, retardando o processo de agregação.

3.3.5. Caracterização dos agregados de LI através da técnica de espalhamento de luz dinâmico.

A técnica de espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic Light Scattering* – DLS), foi utilizada como ferramenta para obter informações a respeito do tamanho médio dos agregados, uma vez que esta técnica detecta a presença de heterogeneidades presentes na amostra através da leitura da luz espalhada por estas estruturas [129]. As medidas de DLS foram realizadas a 25°C no ângulo de 173°. Soluções de 50, 300 e 600 mM na mistura etanol em água (4,75%) foram analisadas para os LI **1-3** e **6** e soluções de 50, 300, 500 e 700 mM em etanol (95%) para os LI **1**, **3** e **5**. Os valores dos raios hidrodinâmicos (R_h), em nanômetros (nm), dos agregados na solução 4,75% de etanol em água (LI **1-4** e **6**), obtidos pela **Eq. 30**, bem como, sua intensidade de espalhamento (%) estão disponíveis na **Tabela 24**.

A partir dos dados de DLS, é possível verificar que para cada LI, duas populações de agregados foram encontradas. Onde o R_{h1} corresponde a uma faixa de raio hidrodinâmico médio (R_h) de 0,43 – 1,9 nm, enquanto que o R_{h2} corresponde à faixa de 204 a 534 nm. Agregados com diferentes tamanhos são detectados por DLS, pois possuem diferentes coeficientes de difusão, sendo este proporcional a frequências de relaxação do movimento das partículas que, por sua vez, está relacionada ao tamanho da partícula. Dessa forma, uma frequência de relaxação rápida está relacionada a nanoestruturas menores que se movimentam mais rapidamente, enquanto que uma frequência de relaxação lenta está associada ao espalhamento de partículas maiores, que se movimentam mais lentamente. É importante salientar que método também descreve uma dispersão média, a qual está relacionada ao índice de polidispersão do sistema.

Além disso, a intensidade de espalhamento é proporcional à sexta potência do seu diâmetro. Deste modo, a intensidade de espalhamento de uma partícula de 50 nm será 10^6 vezes maior que uma partícula de 5 nm e isto ocorre porque partículas grandes espalham muito mais luz que partículas pequenas [130].

Tabela 24 – Tamanho e intensidade de espalhamento dos agregados observados para os LI 1-4 e 6 na solução etanol em água (4,75%).

LI 1 (Br⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} ^a (nm)	Int. ^b	R _{h2} (nm)	Int.
50	-	-	366,2	100
300	0,4312	45,1	378,0	54,9
600	0,4948	41,4	390,4	58,6
LI 2 (NO₃⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} (nm)	Int.	R _{h2} (nm)	Int.
50	-	-	213,3	93,0
300	-	-	484,7	100
600	-	-	353,8	100
LI 3 (SCN⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} (nm)	Int.	R _{h2} (nm)	Int.
50	-	-	327,9	100
300	0,7491	5,9	303,3	94,1
600	1,164	9,0	533,8	91,0
LI 4 (BF₄⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} (nm)	Int.	R _{h2} (nm)	Int.
50	-	-	211,7	100
300	0,7246	54,0	204,6	46,0
600	1,899	68,2	305,8	27,5
LI 6 (Br⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} (nm)	Int.	R _{h2} (nm)	Int.
50	-	-	218,5	100
300	0,9628	24,4	318,5	75,6
600	1,133	71,1	365,2	28,9

^a Raio hidrodinâmico. ^b Intensidade de espalhamento.

A população com R_{h1}, de forma geral, deve estar relacionada ao espalhamento de luz de agregados pré-micelares formados a partir de um número muito pequeno de monômeros em solução [124,131]. A agregação pré-micelar acontece a concentrações a baixo da cac e, neste trabalho, está relacionada a espécies de tamanhos muito pequenos (~1 a 2 nm). Uma explicação plausível para o tamanho observado nestas populações

seria de que os monômeros de LI se encontram com a cadeia alquílica dobrada, uma vez que sua estrutura é flexível. A verificação das populações R_{h1} acontece somente em concentrações mais altas (300 e 600 Mm) para os LI **1**, **3**, **4** e **6**, quando o espalhamento torna-se significativo, no entanto, não é verificada para o LI **2**.

Tendo em vista estas peculiaridades, uma discussão mais detalhada será realizada enfatizando o R_{h2} observado para todos os LI, na solução etanol em água (4,75%), em todas as concentrações avaliadas, devido e esta população estar relacionada com as estruturas supramoleculares formadas em solução (provavelmente relacionado à cac).

A **Figura 57** demonstra a relação entre o raio hidrodinâmico dos agregados e a intensidade de espalhamento em função do aumento da concentração de LI na segunda frequência de relaxação observada, que corresponde ao R_{h2} .

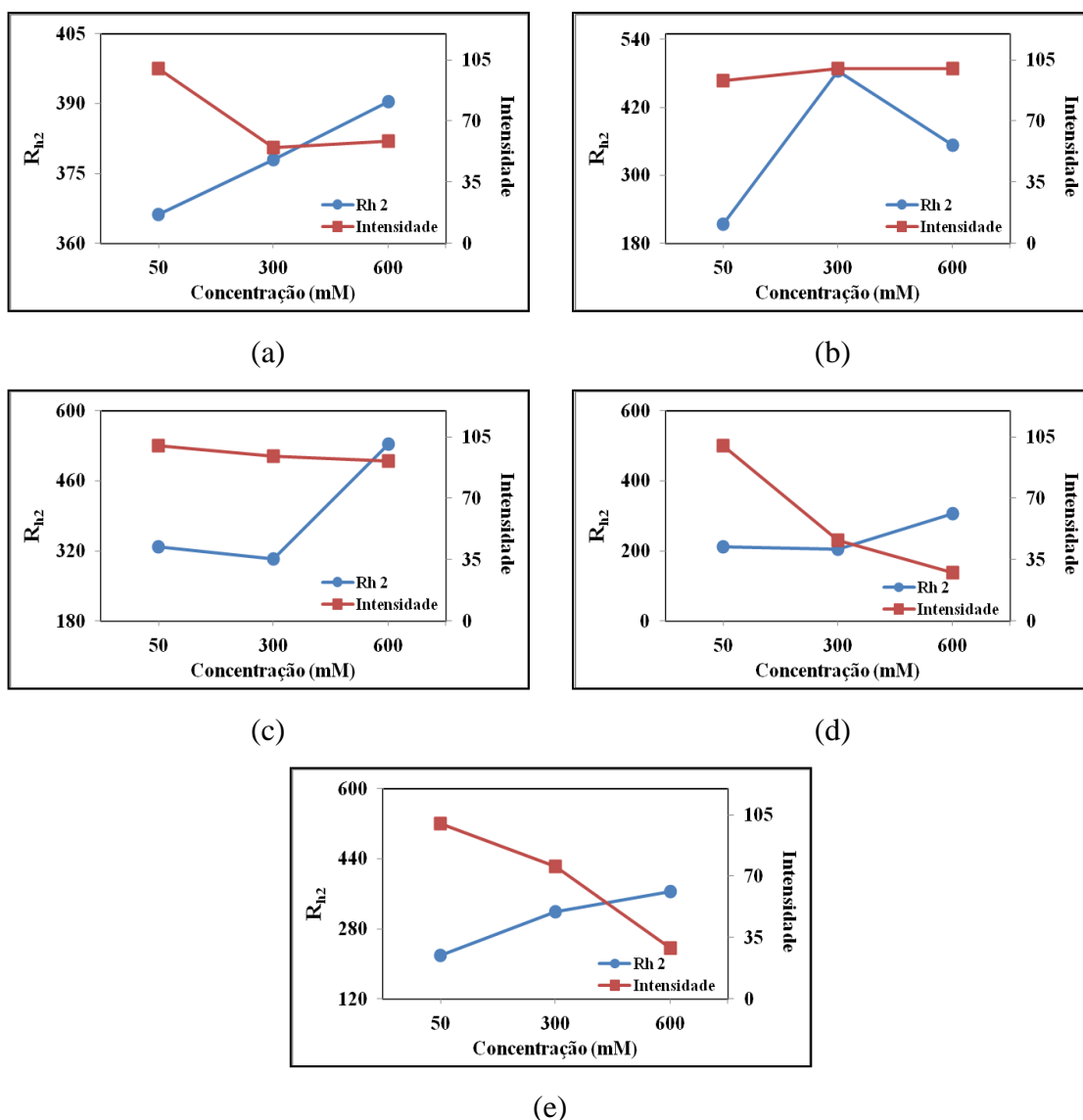


Figura 57 – Relação entre o raio hidrodinâmico (R_{h2}) e intensidade de espalhamento em função da concentração para os LI (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 6 na solução etanol em água (4,75%), na segunda frequência de relaxação observada.

Os tamanhos médios de agregados obtidos para os LI dicatiônicos deste estudo estão de acordo com dados previamente relatados na literatura para LI monocatiônicos [36,132]. A **Figura 57 (a)** demonstra que o R_{h2} dos agregados aumenta com o aumento da concentração de LI 1 na solução, inferindo que a formação de agregados maiores são favorecidos com o aumento da concentração de LI. Duas razões podem ser mencionadas: (i) inicialmente, os monômeros adicionados (à medida que a concentração aumenta) podem estar se associando aos agregados existentes tornando-os maiores; ou (ii) agregados menores formados em solução podem associar-se entre si levando a formação dos agregados maiores. Isso ocorre porque, ao serem formados, agregados em

solução ainda permanecem hidratados devido a ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre os ânions e as moléculas de água. No entanto, com o aumento da concentração de LI na solução, os agregados desidratam, conseqüentemente, as interações cátion-ânion aumentam significativamente, levando a reestruturação dos agregados de LI [133]. A intensidade de espalhamento para o R_{h2} diminui com o aumento da concentração e isso se deve ao aparecimento da população do R_{h1} a concentrações maiores que 50 mM. Algumas vezes frequências de relaxação menores referentes a tamanhos de partículas menores presentes em solução podem ficar mascarados pela presença de agregados maiores, isso acontece porque agregados grandes tem uma intensidade de espalhamento muito maior do que agregados menores.

O LI 2 não apresentou população R_{h1} . Contudo, a **Figura 57 (b)** demonstra que ocorre um aumento de R_{h2} da concentração de 50 para 300 mM e uma leve diminuição de 300 para 600 mM. A intensidade de espalhamento em função da concentração não se altera. Estes resultados indicam que há uma predominância de agregados maiores para esse LI em solução [78].

Os LI 3 e 4 apresentaram uma população menor para concentrações acima de 50 mM, além disso, exibiram uma população maior (R_{h2}) cujo tamanho aumenta com o aumento da concentração (**Figura 57 (c) e (d)**) [134]. Esse comportamento se assemelha ao comportamento observado pelo LI 1 que possui o brometo em sua estrutura.

De maneira geral, o tamanho dos agregados aumenta com o aumento da hidrofobicidade dos ânions. Essa suposição tem sido suportada pelo aumento no número de agregação (N_{agg}) obtido pela técnica de fluorescência. Uma possível explicação para isto se deve ao fato de que uma forte hidrofobicidade promove uma forte habilidade de promover agregados por parte dos ânions e, então, mais monômeros são incluídos nos agregados de LI [36,132]. Além disso, ânions maiores e mais hidrofóbicos blindam mais efetivamente a repulsão eletrostática intramicelar entre as cabeças de grupo polares [133]. Entretanto, o tamanho das nanoestruturas mesoscópicas dos LI dicatiônicos abordados neste trabalho (R_{h1} e R_{h2}), não apresentaram uma ordem de tamanho em relação à ordem de hidrofobicidade dos ânions. Nesse caso, os LI apresentaram, geralmente, uma população de R_{h2} médio semelhante. Nesse sentido, Li e col. [135] verificaram que o aumento da repulsão eletrostática entre os grupamentos hidrofílicos mantêm as moléculas de LI distantes e mais fracamente arranjadas, o que pode

aumentar o tamanho do agregado. A sobreposição dos espectros dos LI 1-4 e 5 em diferentes concentrações estão demonstradas na **Figura 58**.

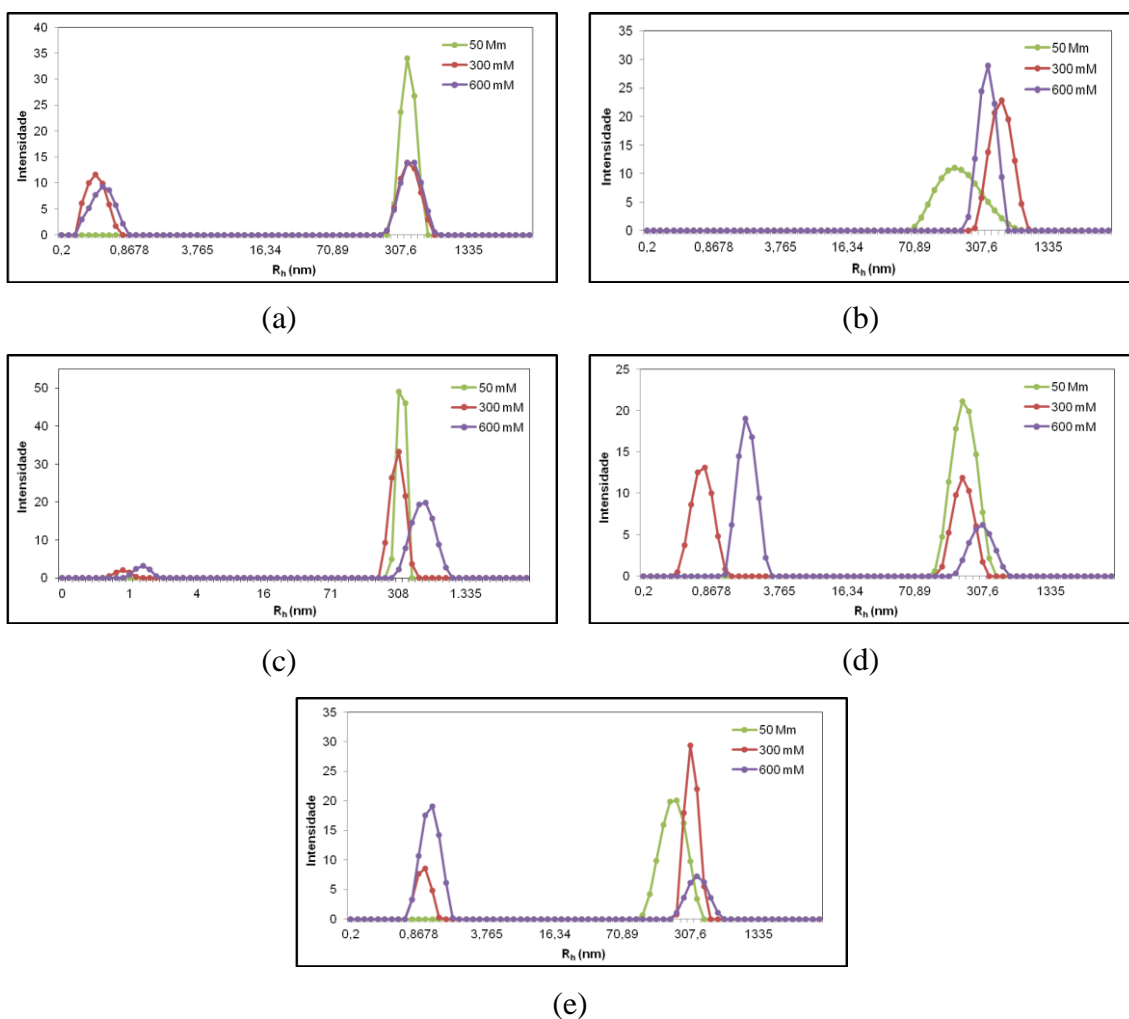


Figura 58 – Sobreposição dos espectros de espalhamento de luz dinâmico dos compostos (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 6 em diferentes concentrações na solução etanol em água (4,75%).

Experimentos de DLS também foram realizados para os LI 1, 3 e 5 em etanol. Os valores dos raios hidrodinâmicos (R_h), em nanômetros, dos agregados, bem como, sua intensidade de espalhamento (%) estão disponíveis na **Tabela 25**.

Tabela 25 – Tamanho e intensidade de espalhamento dos agregados observados para os LI **1**, **3** e **5** em etanol (95%).

LI 1 (Br⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} ^a (nm)	Int. ^b	R _{h2} (nm)	Int.
50	0,8897	61,7	324,6	28,3
300	1,128	46,9	319,3	16,7
500	1,614	79,1	530,7	20,9
700	1,621	70,4	607,6	25,6
LI 3 (SCN⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} (nm)	Int.	R _{h2} (nm)	Int.
50	-	-	466,5	89,5
300	1,185	30,6	357,4	68,4
500	1,292	20,6	1458	79,4
700	1,515	45,9	1488	54,1
LI 5 (NTf₂⁻)				
Conc. (mM)	R _{h1} (nm)	Int.	R _{h2} (nm)	Int.
50	0,9069	20,7	1109	79,3
300	2,978	65,5	1321	34,5
500	3,659	65,5	675,6	33,3
700	5,005	70,8	1850	29,2

^a Raio hidrodinâmico. ^b Intensidade de espalhamento.

A partir dos resultados apresentados na **Tabela 25** é possível verificar, novamente, a existência de duas frequências de relaxação relacionadas a dois tamanhos de partículas (R_{h1} e R_{h2}). Gráficos que relacionam o raio hidrodinâmico e intensidade de espalhamento em função da concentração para os LI (a) **1**, (b) **3** e (c) **5** em etanol, nos dois modos de relaxação observados, foram traçados afim de verificar a influência da concentração de LI na agregação desses compostos em etanol (**Figura 59**).

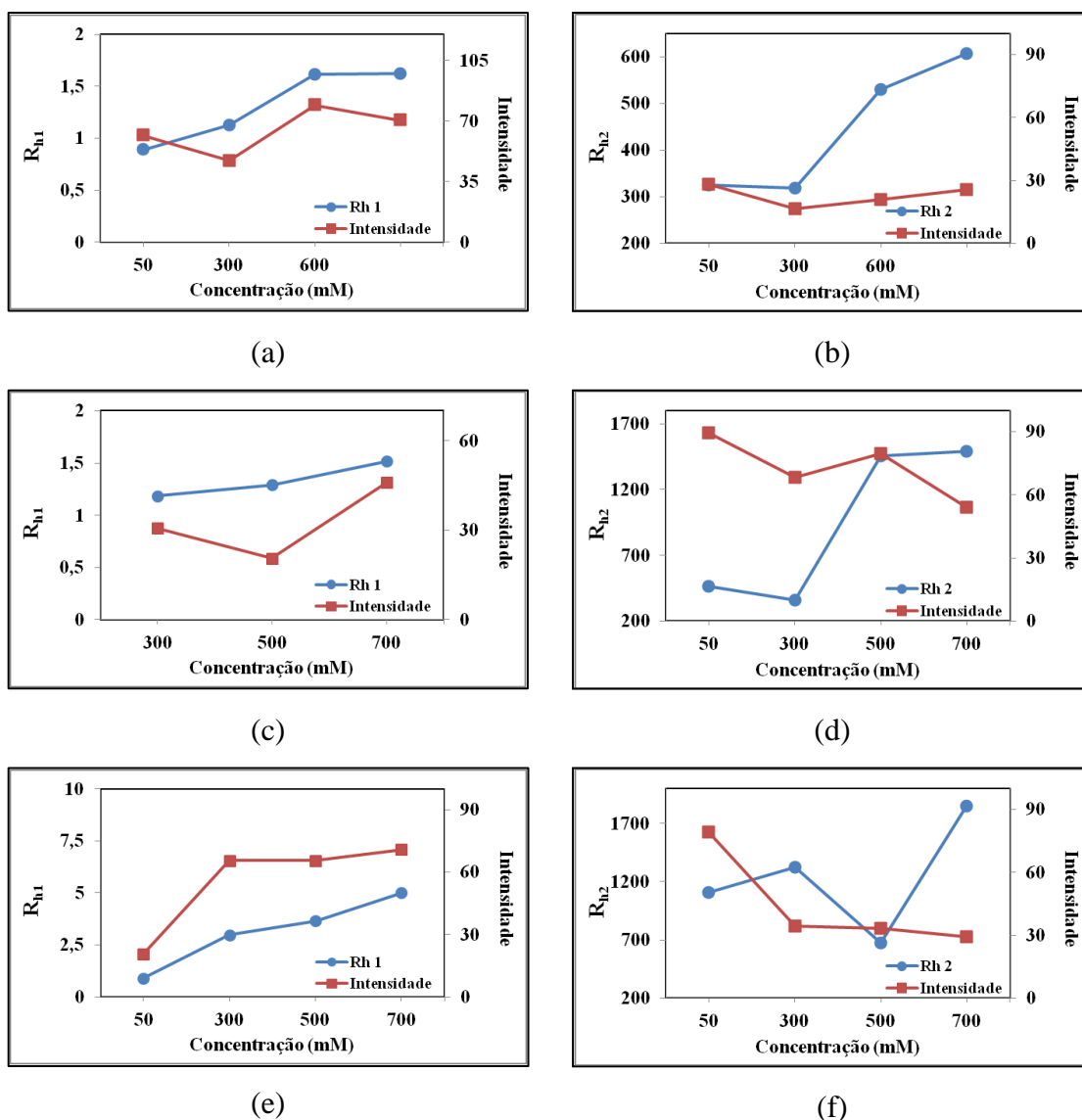


Figura 59 – Relação entre o raio hidrodinâmico (R_h) e intensidade de espalhamento em função da concentração para os LI, sendo: (a) R_{h1} do **1**, (b) R_{h2} do **1**, (c) R_{h1} do **3** (d) R_{h2} do **3**, (e) R_{h1} do **5** (f) R_{h2} do **5** em etanol 95%.

Nesse caso, o R_{h1} referente a partículas menores, pode estar relacionado a associações de poucos monômeros de LI em solução. Além disso, o R_{h2} apresentou valores de raio hidrodinâmico maiores que os mesmos LI na mistura binária etanol em água (4,75%). Contudo, na mistura de solventes ocorre à formação de um número maior de agregados do que em etanol, pois a mistura é mais hidrofóbica. Isto pode ser visto pela maior contribuição da intensidade de luz espalhada pelo modo lento do que pelo modo rápido na mistura de solventes (**Tabela 24**) em comparação com o etanol (**Tabela 25**). Por isso, o modo rápido não aparece na mistura de solventes, mas aparece em etanol.

Esta tendência é sustentada por alguns resultados encontrados na literatura e indica que o processo de agregação pode ser regulado pelas propriedades dos solventes. Saha col. [136] verificaram que há um aumento no tamanho do agregado com a diminuição da constante dielétrica do solvente. Uma possível explicação para essa tendência está no fato de que com a diminuição da constante dielétrica do solvente há um aumento na repulsão eletrostática entre as cabeças catiônicas das moléculas de surfactantes, como resultado, a estrutura micelar torna-se menos compacta. Além disso, Dorbritz e col. [137] estudaram a formação de agregados em água, metanol, 2-propanol e acetato de etila por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* e encontraram que uma diminuição da polaridade do solvente e o aumento da concentração provocam um aumento no tamanho dos agregados.

É importante salientar que os valores de R_h acima de 1000 nm não devem ser considerados como resultados confiáveis já que se encontram acima do limite de detecção da técnica. Os gráficos que demonstram a sobreposição dos R_h dos LI **1**, **3** e **5** em diferentes concentrações estão demonstrados na **Figura 60**.

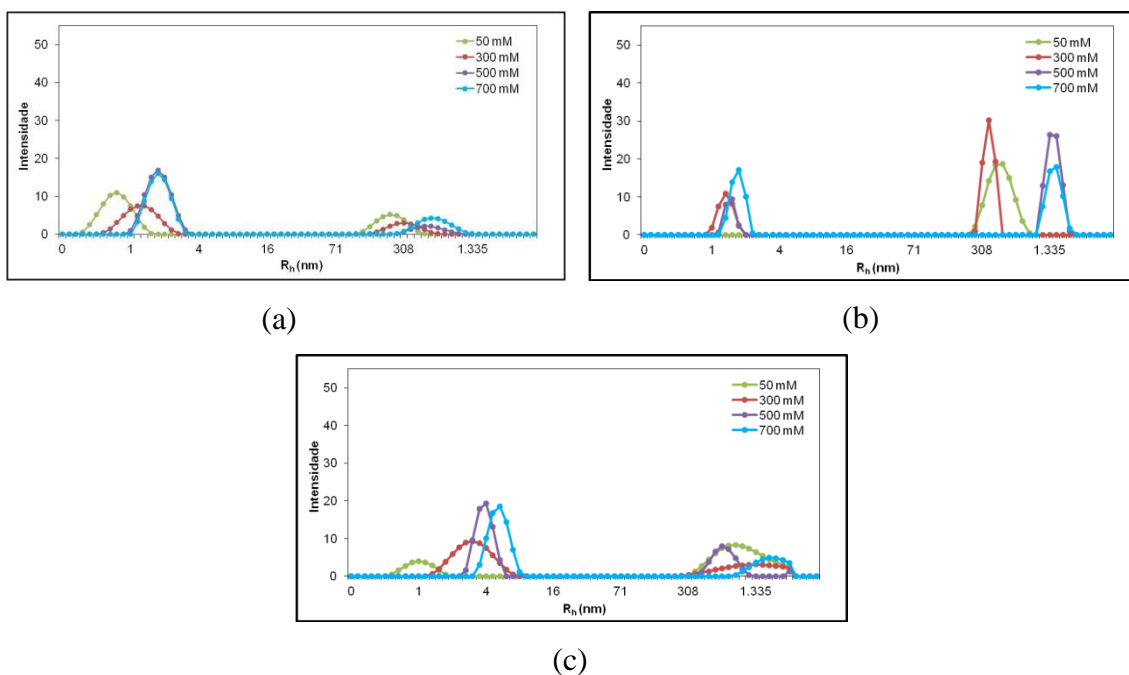


Figura 60 – Sobreposição dos espectros de espalhamento de luz dinâmico de diferentes concentrações dos LI (a) **1**, (b) **3** e (c) **5** em etanol (95%).

3.3.6. Determinação do parâmetro de empacotamento crítico dos LI.

O parâmetro de empacotamento crítico (P_c) foi calculado para os LI **1-6** através da **Eq. 31**. Nesta dissertação, este parâmetro foi calculado utilizando dois valores distintos para a área da superfície de cada cabeça catiônica (a_0): (i) o valor da área de superfície do LI (A_{\min}), obtido através da técnica de tensão superficial (P_{c1}) [14] e (ii) o valor da área de superfície da cabeça catiônica obtida por difração de raios-x (P_{c2}) [66]. O valor de A_{\min} já contabiliza a área das duas cabeças catiônicas no caso de LI dicatiônicos, não necessitando um ajuste da fórmula para estas estruturas. No entanto, o valor de a_0 encontrado a partir da superfície de Hirshfeld [138] do monocristal para uma cabeça catiônica, foi multiplicado por dois.

Os resultados de P_{c1} e P_{c2} representam a utilização de dados de v_0 e l_0 baseados em aproximações geométricas, calculados através das **Eq. 32** e **33**. Contudo, v_0 e l_0 também podem ser obtidos mensurando o comprimento e o volume da cadeia alquílica do cristal difratado (**Figura 61**) permitindo a obtenção do parâmetro de empacotamento crítico experimental (P_{ce}), utilizando a_0 a partir superfície de Hishfeld. Os valores de P_{c1} , P_{c2} e P_{ce} encontrados para os LI **1-5** foram de 0,15, 0,083 e 0,08, respectivamente. Os valores são os mesmos para todos os LI já que o cálculo do P_c não depende do ânion. Para o LI **6**, somente o valor de P_{c1} foi obtido, o qual corresponde a 0,15. A partir destes dados, foi possível verificar que todos os valores de P_c encontrados correspondem a um valor menor do que 1/3 (0,333), indicando que provavelmente as estruturas dos LI em estudo levam a formação de agregados micelares. A **Figura 61** demonstra as superfícies de Hishfeld da cadeia alquílica (a) e da cabeça catiônica (b) do LI **4**, utilizado para o cálculo de a_0 .

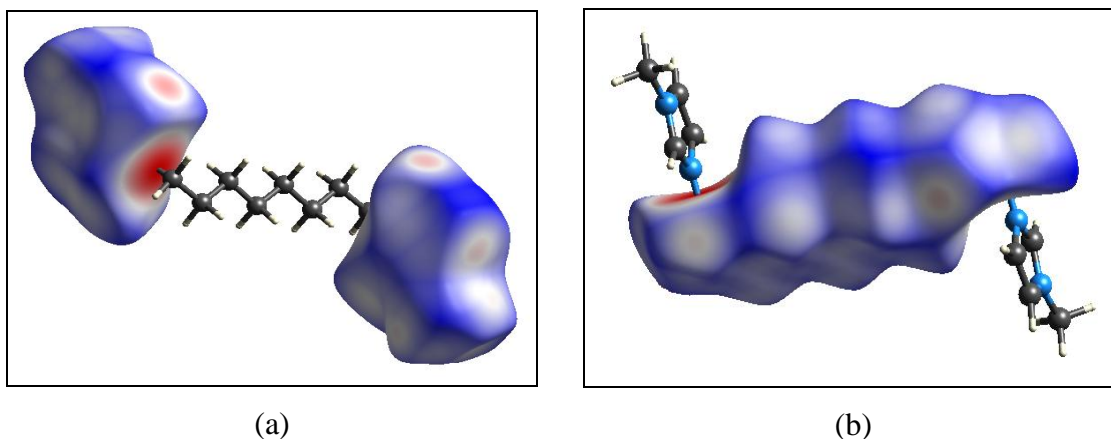


Figura 61 – Estrutura do LI **3** com a superfície de Hishfeld (a) da cadeia alquílica e (b) das cabeças catiônicas, obtidas com o auxílio do programa CrystalExplorer [139].

A partir do fator de forma esférico designado para os LI deste estudo, com base nos cálculos do parâmetro de empacotamento crítico, o número de agregação teórico (N_{agg2}) dos LI pode ser calculado (**Eq. 34**).

$$N_{agg} = \frac{4\pi l_c^3}{3v_0} \quad (34)$$

Segundo Skerjanc e col. [140] o N_{agg} pode ser obtido devido a uma simples consideração geométrica, onde é assumido que os agregados que contêm um núcleo hidrocarbônico consistem inteiramente de cadeias hidrocarbônicas. Assim, o volume do núcleo do agregado (V) de forma esférica é igual ao produto nv_0 . Sendo n o número de monômeros de surfactantes que podem empacotar em uma micela esférica e v_0 é o volume ocupado pela cadeia alquílica no interior do núcleo a **Eq. 34** acima pode ser determinada. Além disso, o raio do núcleo é igual ao tamanho da cadeia alquílica (l) no interior do núcleo.

Enquanto os valores de N_{agg1} dos LI **1**, **2**, **3** e **6**, obtidos por fluorescência, foram 29, 37, 55 e 25, respectivamente, o valor para o N_{agg2} para os LI **1-6** foi de 27 monômeros. Como demonstrado, o número de agregação teórico (N_{agg2}) é o mesmo para todos os LI. Isso acontece porque o comprimento e o volume da cadeia alquílica permanece o mesmo em todos os LI. Contudo, a partir do N_{agg1} obtido experimentalmente é possível verificar que o ânion tem forte influência no processo de agregação, uma vez que diferem significativamente dos valores de N_{agg2} , encontrados através da **Eq. 34**.

Diferentes ferramentas foram utilizadas neste trabalho com o intuito de esclarecer aspectos importantes sobre o processo de agregação de LI. As medidas de condutividade, tensão superficial, fluorescência e calorimetria exploratória diferencial detectaram as mudanças nas propriedades físico-químicas das soluções em função da concentração de LI. Além disso, a técnica de espalhamento de luz se mostrou relevante para investigar o tamanho dos agregados formados em solução.

Cada técnica forneceu dados importantes sobre os agregados, onde foi possível comparar e correlacionar os resultados obtidos. Dessa forma, para uma melhor compreensão do que representam os resultados desta dissertação, as informações obtidas através das técnicas citadas acima foram dispostas na **Tabela 26** e algumas comparações foram estabelecidas.

Tabela 26 – Valores de cac , ΔG_a° , α e N_{agg} para os LI **1-4** e **6** na solução etanol em água (4,75%).

LI	cac^a (mM)			$\Delta G_a^\circ^b$	α^c	N_{agg}^d
	Conduct.	Tens. Superf.	Fluoresc.			
1 (Br ⁻)	130	205	200	-15,68	0,44	29
2 (NO ₃ ⁻)	123	201	188	-15,94	0,43	37
3 (SCN ⁻)	118	198	176	-16,52	0,41	55
4 (BF ₄ ⁻)	114	196	120	-17,16	0,37	-
6 (Br ⁻)	110	170	243	-18,22	0,31	37

^a Concentração de agregação crítica obtidas pelas técnicas de condutividade, fluorescência e tensão superficial. ^b Energia livre de Gibbs obtida a partir da técnica de condutividade. ^c Proporção de íons livres retirada dos dados de condutividade. ^d Número de agregação obtidos pela fluorescência.

Os valores de cac encontrados por condutividade, tensão superficial e fluorescência seguiram a mesma tendência: aumentam com o aumento da hidrofobicidade do ânion, como esperado, com base em resultados para LI moncatiônicos [36,95]. Além disso, as variações nos valores obtidos pelas diferentes técnicas assemelham-se a resultados encontrados na literatura para LI dicatiônicos. Nesse sentido, é necessário ressaltar que as metodologias envolvem a medição de propriedades distintas em solução, dessa forma, discordâncias entre os valores encontrados são esperadas.

Os valores de ΔG_a° são menos negativos que valores encontrados na literatura para a agregação de LI dicatiônicos, com diferentes grupamentos espaçadores, em água

(ordem de -30 kJ/mol) [26]. Contudo, fatores estruturais e efeito do solvente em relação ao processo de agregação destes compostos, devem ser considerados. Além disso, o tamanho do grupamento lateral localizado na posição 3 do anel imidazolíneo também influencia neste processo. O grau de ânions livres em solução (α) apresenta valores maiores, indicando que estas estruturas formam agregados com menos íons ligados à superfície do agregado, formando estruturas menos compactas. Isso pode estar relacionado, novamente, ao solvente utilizado no estudo, de forma que o etanol pode estabilizar melhor o ânion hidrofóbico do que a água pura.

Os resultados referentes ao comportamento de agregação dos LI dicatiônicos **1**, **3** e **5** em etanol foram importantes para verificar o efeito do etanol no sentido de desfavorecer este processo. Os valores comparativos da cac obtidos por condutividade e fluorescência, bem como, os valores de ΔG_a° , e α para os LI **1**, **3** e **5** em etanol estão resumidos na **Tabela 27**.

Tabela 27 – Valores de cac, ΔG_a° , e α para os LI **1**, **3** e **5** em etanol.

LI	cac ^a (mM)		ΔG_a° ^b (kJ/mol)	α ^c
	Condut.	Fluoresc.		
1 (Br ⁻)	472	500	-9,39	0,64
3 (SCN ⁻)	434	456	-9,71	0,62
5 (NTf ₂ ⁻)	165	216	-10,72	0,71

^a Concentração de agregação crítica obtidas pelas técnicas de condutividade e fluorescência. ^b Energia livre de Gibbs obtida a partir da técnica de condutividade. ^c Proporção de íons livres retirada dos dados de condutividade.

Os valores encontrados para a cac pelas técnicas de condutividade e fluorescência estão em concordância entre si e com dados previamente reportados na literatura, em relação às pequenas variações observadas. As cac encontradas são muito maiores do que os valores encontrados na literatura para agregação de LI dicatiônicos em água. E isso está relacionado ao maior número de interações entre o LI e o etanol utilizado como solvente. Além disso, é possível perceber que o ΔG_a° é maior que os valores encontrados para os mesmos LI na mistura de etanol em água (4,75%) e, este valor justifica a desestabilização do processo de agregação causada pelo solvente. A proporção de ânions livres presentes na solução também é maior se comparada ao processo de agregação de LI dicatiônicos em água, levando a acreditar que os agregados formados em etanol são menos compactos do que os formados em água.

Conclusões e Perspectivas

4. CONCLUSÃO

Os experimentos de condutividade, tensão superficial, fluorescência, calorimetria exploratória diferencial e espalhamento de luz dinâmico confirmaram a formação de agregados dos LI **1-6** dicatiônicos em etanol (95%) e na mistura binária etanol em água (4,75%).

Os processos de agregação dos LI **1, 3 e 5** em etanol demonstraram-se menos favorecidos em relação à solução de etanol em água e isso está relacionado à maior solubilidade desses LI em etanol. O R_h do agregado em etanol revelou-se significativamente maior do que na mistura de solventes em concentrações acima da cac. Contudo, o número de agregados em etanol é menor do que na mistura, pois esta é mais solvofóbica que o etanol, favorecendo a agregação.

Os LI **1-4** apresentaram boa atividade tensoativa. Além disso, foi possível verificar que a hidrofobicidade do ânion proporciona uma área superficial maior, devido ao empacotamento menos denso das moléculas de LI na superfície. Ao comparar o LI **1** com o **6**, verificou-se que LI dicatiônicos tem maior tendência ficar na interface líquido/ar em relação aos monocatiônicos.

O número de agregação (N_{agg}) dos LI **1-3 e 5** na mistura etanol em água (4,75%) apresentou boas correlações com os valores de cac encontradas pelas técnicas, além disso, observou-se que com o aumento da hidrofobicidade do ânion, houve um aumento no número de monômeros incluídos no agregado e isto está relacionado à estabilidade do agregado.

O cálculo do parâmetro de empacotamento crítico revelou que agregados esféricos são esperados. Já a técnica de espalhamento de luz dinâmico revelou a presença de duas populações predominantes e isto se mantém em diferentes concentrações de LI em solução.

As propriedades térmicas dos LI **1-5** revelaram características importantes, diretamente relacionadas ao emprego dessas estruturas a aplicações que envolvem altas temperaturas, como lubrificantes e solventes de reações orgânicas.

A capacidade de agregação em solução, associada à natureza anfifílica do LI sugere que os LI **1-5** podem ter aplicações como surfactantes, solventes com alta habilidade de dissolução, catálise micelar (nanocatálise), extrações líquido/líquido e lubrificantes de próteses ortopédicas.

5. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

Diferentes estudos envolvendo as estruturas de LI utilizadas neste trabalho podem ser realizados com o intuito de explorar fases extremas de agregação destes compostos, (i) em concentrações altamente diluídas e (ii) soluções expressivamente concentradas. Dessa forma, os objetivos para a continuação do trabalho são:

1. Detectar e analisar a formação de agregados de LI em soluções altamente diluídas através da espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS), onde a formação de agregados supramoleculares de LI, contendo diferentes números de espécies catiônicas em relação às espécies aniônicas, podem ser detectados e quantificados em concentrações extremamente baixas.

2. Verificar a formação de mesofases liotrópicas dos LI utilizados neste estudo, em soluções altamente concentradas. Para este estudo, técnicas como: calorimetria exploratória diferencial (DSC), espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) podem ser utilizadas como ferramenta para a investigação dessas estruturas altamente organizadas em solução, chamadas de mesofases líquido-cristalinas.

3. Detectar a formação de agregados, bem como interações supramoleculares através na ressonância magnética nuclear, onde a determinação de parâmetros como tempo de relaxação T_1 e T_2 e coeficientes de difusão (D) serão importantes para a elucidação de parâmetros entrópicos e entálpicos relacionados às interações decorrentes da forma agregado. Além disso, estimar parâmetros de Taft para os LI através do RMN.

4. Determinar o comportamento da viscosidade de soluções de concentração fixa dos LI em diferentes temperaturas, para a determinação da energia livre de ativação (E_a) do processo de agregação dos LI.

5. Verificar a morfologia dos agregados apresentados nesta dissertação, através da microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Parte Experimental

6. PARTE EXPERIMENTAL

Metodologia de síntese para obtenção dos LI 1-6

Síntese do LI 1

1,8-Dibrooctano (50 mmol, 9,31 mL) foi gradualmente adicionado a uma solução de acetonitrila HPLC (50 mL) e 1-metilimidazol (100 mmol, 8,20 mL) em um balão de duas bocas (100 mL) acoplado a um condensador de refluxo, munido de agitação magnética, sob atmosfera de nitrogênio (N₂). A mistura reacional foi agitada a temperatura de 60 - 65°C por 24 horas. Após, a solução foi condensada por evaporação e o produto foi lavado com dietil éter (3 x de 20 mL) para remover possíveis resquícios do haleto de alquila (1,8-dibrooctano) utilizado com precursor. O produto foi secado sob alto vácuo por 48 horas a 50 °C e obtido na forma de um sólido branco em alto grau de pureza.

Síntese do LI 2

Em um balão (250 mL) munido de agitação magnética, [O(MIM)₂]₂Br₂ (50 mmol, 21,74 g) foi dissolvido em acetonitrila HPLC (100 mL). Após, nitrato de prata (AgNO₃) (100 mmol, 16,98 g) foi adicionado a solução. A mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Após a solução foi filtrada sob vácuo em funil de Büchner para a remoção do sal brometo de prata (AgBr) formado como subproduto da reação. O produto foi lavado com uma mistura de etanol/dietil éter 3:7 (3 x de 30 mL) para a remoção de resíduos de AgBr. O produto final, secado sob alto vácuo por 48 horas a 50°C, foi obtido como um sólido branco.

Síntese do LI 3

Em um balão (250 mL) munido de agitação magnética, [O(MIM)₂]₂Br₂ (50 mmol, 21,74 g) foi dissolvido em acetona HPLC (100 mL). Após, tiocianato de potássio (KSCN) (100 mmol, 9,71 g) foi adicionado à solução. A mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Após a solução foi filtrada sob vácuo em funil de Büchner para a remoção do sal brometo de potássio (KBr) formado como subproduto da

reação. O produto foi dissolvido em clorofórmio, filtrado e evaporado. O produto final foi lavado com dietil éter, secado sob alto vácuo por 48 horas a 50°C e foi obtido como um líquido viscoso de cor alaranjada.

Síntese do LI 4

Em um balão (250 mL) munido de agitação magnética, $[\text{O}(\text{MIM})_2]\text{Br}_2$ (50 mmol, 21,74 g) foi dissolvido em acetona HPLC(100 mL). Após, tetrafluorborato de sódio (NaBF_4) (100 mmol, 10,98 g) foi adicionado a solução. A mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Após, a solução foi filtrada e o produto final (sólido branco remanescente no papel filtro) foi lavado com etanol/dietil éter 3:7 (3x 30 mL) e secado sob alto vácuo por 48 horas a 50°C.

Síntese do LI 5

Em um balão (100 mL) munido de agitação magnética, $[\text{O}(\text{MIM})_2]\text{Br}_2$ (30 mmol, 13,04 g) foi dissolvido em água (20 mL). Após, uma solução de bis(trifluorometilsulfonil)-amida de lítio (LiNTf_2) (60 mmol, 26,14 g) em 30 mL de água foi adicionado lentamente a solução. A mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Após, a solução aquosa foi decantada. O LI foi dissolvido em acetato de etila (30 mL) e lavado com água (4 x 30 mL). A fase orgânica foi secada com NaSO_4 e filtrada. O filtrado foi evaporado e o produto, secado sob alto vácuo a 50°C por 48 horas, foi obtido na forma de um líquido incolor.

Síntese do LI 6

1-Bromooctano (50 mmol, 9,31 mL) foi gradualmente adicionado a uma solução de acetonitrila HPLC (50 mL) e 1-metilimidazol (50 mmol, 4,10 mL) em um balão de duas bocas (100 mL) acoplado a um condensador de refluxo, munido de agitação magnética sob atmosfera de nitrogênio (N_2). A mistura reacional foi agitada a temperatura de 60 - 65°C por 24 horas. Após, a solução foi condensada por evaporação e o produto foi lavado com dietil éter (3 x de 20 mL) para remover possíveis resquícios do haleto de alquila (1-bromooctano) utilizado com precursor. O produto foi secado sob alto vácuo

por 48 horas a 50 °C e obtido na forma de um líquido viscoso levemente amarelado em alto grau de pureza.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX, que opera na frequência de 400 MHz para Hidrogênio e 100 MHz para Carbono (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) demonstrados na discussão dos resultados, estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de ^1H e ^{13}C em DMSO. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) é expressa em Hertz (Hz).

Cromatografia Líquida com Ionização por *Eletrosspray* (ESI)

Espectros de massa por ionização por *electrospray* (ESI-MS) foram adquiridos a partir de um aparelho Agilent Technologies 6460 Triplo quadrupolo 6460 (LC/MS-MS) (Agilent Technologies, USA). A temperatura do gás foi de 300 °C e o fluxo de gás seco foi de 5L min^{-1} . O nebulizador permaneceu em 45 psi. A voltagem do capilar foi de 3500 V e do fragmentador 0 V. Soluções de LI em água foram introduzidas a um taxa de fluxo de 5 $\mu\text{l min}^{-1}$. Nitrogênio foi usado como gás nebulização e argônio como gás de colisão. Íons moleculares foram detectados usando o modo positivo e negativo, onde a razão m/z é dada para um dicátion e um ânion e, somente para um ânion.

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 N_2 (50 ml min^{-1}). O equipamento é calibrado com $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ (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 da temperatura de fusão foram obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial de Temperatura Modulada (MTDSC, do Inglês, Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry) em um equipamento DSC Q2000 (TA Instruments, USA) com opção MTDSC, equipado com acessório de refrigeração RCS e como gás de purga 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 das 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 dos LI **1-4** e **6** em uma mistura de solventes de 5% de etanol P.A (95%) (VETEC) em água de Milli-Q, resultando em uma solução 4,75% de etanol em água. Para os LI **1, 3** e **5** foram feitas soluções de 1000 mM em etanol P.A (95%). Para isto foi pesado à massa correspondente de cada LI em balões volumétricos de 10 ml e aferidos com o respectivo solvente. As soluções foram medidas em função da concentração que variou de 0-1000 mM. A temperatura na qual foram realizados os experimentos foi controlada a 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 0-500 mM de LI em uma solução 4,75% de etanol em água (feita a partir da adição de 5% de etanol (95%) em água de Milli-Q). 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, Alemanha).

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 334 nm utilizando um slít 2,5. Os espectros de emissão foram obtidos entre 350 e 440nm. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse (Varian), utilizando uma cubeta de quartzo de 10 mm de espessura.

Preparo das soluções para determinar a cac

Para a determinação da cac na análise de fluorescência foram preparadas soluções na faixa de 0 a 700 mM. Para isto, em um balão volumétrico foi pesado à massa referente a cada concentração e o volume foi aferido com a mistura de solventes (4,75%) (feita a partir da adição de 5% de etanol P.A 95% em água de Milli-Q) para os LI 1-4 e 6 e etanol P.A 95% para os LI 1, 3 e 5. Cada solução foi reservada em um frasco âmbar.

Preparo das soluções contendo pireno

As soluções contendo a sonda foram preparadas adicionando 0,0202 g de pireno em um balão de 10 mL resultando em uma solução de concentração de 10^{-4} M. A partir desta solução foram transferidos 20 μ L para frascos e estes, 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 magnética.

Preparo das soluções para determinar o N_{agg}

Para a análise do N_{agg} 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

acima da cac_1 . 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 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 Dinâmico

Para as análises de espalhamento de luz foram utilizadas soluções dos LI **1-6** com concentrações variando de 50 – 700 mM. 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 foi 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 (240 s) e a reprodutibilidade do tamanho dos agregados foi de $\pm 3\%$.

Difração de Raios-X de Monocristal

A análise de difração de Raios-X do LI **4** foi realizada em monocristal em um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área Bruker Kappa APEX-II CCD 3 kW Sealed Tube System, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) instalado no Departamento de Química da UFSM. A solução e o refinamento das estruturas foram realizados utilizando o pacote de programas SHELX97 [141].

Referências

7. REFERÊNCIAS

- [1] Martins, M. A. P. Frizzo, C. P. Moreira, D. N. Zanatta, N. Bonacorso, H. G. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2015.
- [2] Tan, Z-C. **Ionic Liquids: Theory, Properties and New Approaches**. 1. ed. Croatia: InTech, 2011.
- [3] Welton. T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [4] Hapiot, P. Lagrost. C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238.
- [5] MacFarlane, D. R. Forsyth, M. Howlett, P. C. Pringle, J. M. Sun, J. Annat, G. Neil, W. Izgorodina. E. I. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165.
- [6] Han, X. Armstrong, D.W. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1079.
- [7] Zhou, Y. Antonietti. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1452.
- [8] Oliver-Borbigo, H. Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182*, 419.
- [9] Freemantle, M. **An Introduction to Ionic Liquids**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **2010**.
- [10] Welton, T. Niedermeyer, H. Hallett, J. P. Villar-Garcia, I. J. Hunt, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780.
- [11] Zhang, S. Yuan, J. Ma, H. Li, N. Zheng, L. Inoue, T. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 213.
- [12] Inoue, T. Dong, B. Zheng, L-Q. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2007**, *307*, 578.
- [13] Wennerström, H. Lindman, B. *Phys. Rep.* **1972**, *52*, 1.
- [14] Garcia, M. T. Ribosa, I. Perez, L. Manresa, A. Comelles, F. *Langmuir.* **2013**, *29*, 2536.
- [15] Bandrés, I. Meler, S. Giner, B. Cea, P. Lafuente. *J. Solution Chem.* **2009**, *38*, 1622.
- [16] Adams, C. J. Bradley, A. E. Seddon, K. R. *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 679.
- [17] Stepnowski, P. Mrozik, W. Nichthausser, J. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 511.
- [18] Sun, P. and Armstrong, D.W. *Anal. Chim. Acta.* **2010**, *661*, 1.
- [19] Li, Z. Pei, Yu. Wang, H. Fan, J. Wang, J. *Trends Anal. Chem.* **2010**, *29*, 1336.
- [20] Zhang, K. P. Lai, J. Q. Huang, Z. L. Yang, Z. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 2767.

- [21] Vioux, A. Viau, L. Volland, S. Le Bideau. *J. C. R. Acad. Sci. Chim.* **2010**, *13*, 242.
- [22] Moniruzzaman, M. Tamura, M. Tahara, Y. Kamiya, N. Goto, M. *Int. J. Pharmaceut.* **2010**, *400*, 243.
- [23] Shvedene, N. V. Chernyshev, D. V. Pletnev, I. V. *Ross. Khim. Zh.* **2008**, *52*, 80.
- [24] Smirnova N. A. Safonova, E. A. *Colloid J.* **2012**, *74*, 256.
- [25] Wang, Y. Jiang, W. Yan, T. Voth G. A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1193.
- [26] Ao M. Huang, P. Xu, G. Yang, X. Wang, Y. *Colloid Polym Sci.* **2009**, *287*, 395.
- [27] Ao, M. Xu, G. Zhu, Y. Bai, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *326*, 490.
- [28] Angayarkanny, S. Vijay, R. Baskar, G. Mandal, A. B. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *367*, 319.
- [29] Bhadani, A. Singh, S. *Langmuir.* **2011**, *27*, 14033.
- [30] Anderson, J. L. Ding, R. Ellern, A. Armstrong, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 593.
- [31] License, P. Tadesse, H. Blake, A. J. Champness, N. R, Warren, J. E. Rizkallahc, P. *J. CrystEngComm.* **2012**, *14*, 4886.
- [32] Wasserscheid, P. Welton, T. **Eds. Ionic Liquids in Synthesis**, Stuttgart: Wiley-VCH Verlag, **2002**.
- [33] Apperley, D. C. Hardacre, C. Licence, P. Murphy, R. W. Plechkova, N. V. Seddon, K. R. Srinivasan, G. Swadzba-Kwasny, M. Villar-Garcia, I. J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8679.
- [34] Shirota, H. Mandai, T. Fukazawa, H. Kato, T. *J. Chem. Eng. Data.* **2011**, *56*, 2453.
- [35] Khonen, G. Tosoni, M. Tussetschläger, S. Baro, A. Laschat, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *32*, 5601.
- [36] Wang, J. Wang, H. Zhang, S. Xuan, X. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 16682.
- [37] CRC Handbook of Chemistry and Physics (Ed. David R. Lide). Boca Raton: CRC Press. Internet Version, **2005**.
- [38] Wilkes, J. S. Levisky, J. A. Wilson, R. A. Hussey, C. L. *Inorganic Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- [39] Holbrey, J. D. Seddon K. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2133.

- [40] Chemical Book. Disponível em:
<http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB6667795.aspx>.
Acesso em: 17 de outubro, **2013**.
- [41] American Elements. Disponível em:
<<http://www.americanelements.com/napf.html>>. Acesso em: 05 de novembro, **2013**.
- [42] Ngo, H. L. LeCompte, K. Hargens, L. McEwen A. B. *Thermochim. Acta.* **2000**, 97.
- [43] Wilkes, J. S. Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 965.
- [44] Triolo, A. Mandanici, A. Russina, O. Rodriguez-Mora, V. Cutroni, M. Hardacre, C. Nieuwenhuyzen, M. Bleif, H. Keller, L. Ramos, M. A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 21357.
- [45] Schrekker, H.S.; Silva, D.O.; Gelesky, M.A.; Stracke, M.P.; Schrekker, C.M.L.; Gonçalves, R.S; Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 426.
- [46] Del Sesto, R.E.; McCleskey T.M.; Macomber, C.; Ott K.C.; Koppisch A.T.; Baker G.A.; Burrell A.K. *Thermochim. Acta.* **2009**, *491*, 118.
- [47] Bonhôte, P. Dias, A. P. Papageorgiou, N. Kalyanasundaram, K. Gratzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [48] Siedlecka, E. M. Czerwicka, M. Stolte, S. Stepnowski, P. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1974.
- [49] Fox, D.M. Awad, W.H. Gilman, J.W. Maupin, P.H. De Long, H.C. Trulove, P.C. *Green Chem.* **2003** *5*, 724.
- [50] Murugesan, S. Wiencek, J. M. Ren, R. X. Lindhardt, R. J. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *63*, 268.
- [51] Crosthwaite, J. M. Muldoon, M. J. Dixon, J. K. Anderson, J. L. Brennecke, J. F. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 559.
- [52] Salminen, J. Papaiconomu, N. Kumar, R. A. Jong-Min, L. Newman, J. Prausnitz, M. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *261*, 421.
- [53] Papaiconomou, N. Salminen, J. Jong-Min, L. Prausnitz, M. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 883.
- [54] Tokuda, H. Hayamizu, K. Ishii, K. Susan, M. A. B. H. Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 16593.
- [55] Yasuda, T. Kinoshita, H. Miran M. S. Tsuzuki, S. Watanabe, M. *J. Chem. Eng. Data.* **2013**, *58*, 2724.
- [56] Greaves T. L. Drummond, C. *J. Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206.

- [57] Rocha, M. A. A. Neves, C. M. S. S. Freire, M. G. Russina, O. Triolo, A. Coutinho, J. A. P. Santos L. M. N. B. F. *J. Phys. Chem. B.* **2013**, *117*, 10889.
- [58] Wasserscheid, P. Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- [59] Carlisle, T. K. Bara, J. E. Noble, R. D. Gabriel, C. J. Gin, D. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7005.
- [60] Salager, J. L. **Surfactants Types and Uses**. Mérida: [s.n]. Pág. 02, **2002**.
- [61] Moroi, Y. **Micelles: Theoretical and Applied Aspects**. 1. ed. New York: Plenum Press, 1992.
- [62] Myers, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications**. 2. ed. New York: Wiley, 1999.
- [63] Rosen, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 2. ed. New York: Wiley, 1989.
- [64] Tanford, C. **The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes**. 2. ed. Florida: Krieger, 1991.
- [65] Wang, J. Zhang, L. Wang, H. Wu, C. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, *115*, 4955.
- [66] Gindri, I. M. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2013**.
- [67] Abraham, M. H. Grellier, P. L. McGill, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* **1988**, 339.
- [68] Feng, Q. Wang, H. Zhang, S. Wang, *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2007**, *367*, 7.
- [69] Chen, X. Wang, X. Li, Q. Li, Z. *Langmuir*, **2012**, *28*, 16547.
- [70] Evans, D. F. *Langmuir*, **1988**, *4*, 3.
- [71] Greaves, T. L. Drummond, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1096.
- [72] Reichardt, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, **2003**.
- [73] Taft, R. W. Abboud, J. L. M. Kamlet, M. *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 153.
- [74] IUPAC Golden Book. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/K03367.html>>. Acesso em: 06 novembro, **2013**.
- [75] Crowhurst, L. Mawdsley, P. R. Perez-Arlandis, J. M. Salter, P. A. Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *42*, 413.

- [76] Cavalheiro, E. T. G. Bernal, C. Boldarini, A. Breviglieri, S. T. *Quím. Nova*, **2002**, 5, 849.
- [77] Harrys, D. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- [78] Anouti, M. Sizaret, P-Y, Ghimbeu, C. Galiano, H. Lemordant, D. *Colloids and surface A: Phys Chem. Eng. Aspects*. **2012**, 395, 190.
- [79] Singh, T. Drechsler, M. Müeller, A. H. E. Mukhopadhyaya, I. Kumar, A. *Phys Chem Chem Phys*. **2010**, 12, 11728.
- [80] Meyer, D. **Surfactant Science and Technology**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, **2006**.
- [81] Maniasso, N. *Quim. Nova*. **2001**, 24, 87.
- [82] Zana, R. *J. Colloid Interface Sci*. **1980**, 78, 330.
- [83] Klevens, H. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1953**, 30, 74.
- [84] Anouti, M. Jones, J. Boisset, A. Jacquemin, J. Caravanier, M. C. Lemordant, D. *J. Colloid Interface Sci*. **2009**, 340, 104.
- [85] Shi, L. Zheng, L. *J. Phys. Chem. B*. **2012**, 116, 2162.
- [86] Wang, J. J. Wang, H. Y. Zhang, S. L. Zhang, H. C. Zhao, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 6181.
- [87] Zhao, M. Zheng, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 1332.
- [88] Zhang, Y. Cremer, P. S. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, 10, 658.
- [89] Sepúlveda, L. Cortés, J. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5322.
- [90] Attwood, A. T. **Princípios físico-químicos em farmácia**. 3. ed. São Paulo: USP, **2006**.
- [91] Professor Anderson. Disponível em:
< http://profanderson.net/files/fisicanoyoutube/fluidos/tensao_superficial.php>. Acesso em: 07 novembro, **2013**.
- [92] Yoshimura, T. Ohno, A. Esumi, K. *Langmuir*, **2006**, 22, 4643.
- [93] Liu, X. Hu, J. Huang, Y. Fang, Y. *J. Surfact. Deterg.* **2013**, 16, 539.
- [94] Singh, T. Rao, K. S. Kumar, A. *J. Phys. Chem. B*. **2012**, 116, 1612.
- [95] Vaghela, N. M. Sastry, N. V. Aswal, V. K. *Colloid Polym Sci.* **2011**, 289, 309.

- [96] Lakowicz, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 2006.
- [97] Valeur, B. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. Germany: Wiley-VCH, 2002.
- [98] Kalyanasundaram, K. Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.
- [99] Zana, R. In, M. Lévy, H. *Langmuir*, **1997**, *13*, 5552.
- [100] Frizzo, C. P. Tier, A. Z. Gindri, I. M. Buriol. L. Villetti, M. A. Zanatta, N. Martins, M. A. P. Nanostructure Evaluation of Ionic Liquid Aggregates by Spectroscopy. Em: Musa, M. S. **Nanoscale Spectroscopy with Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRPress Taylor Francis, **2013**.
- [101] Aguiar, J. Carpena, P. Molina-Bolívar, J. A. Ruiz, C. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *258*, 116.
- [102] OriginPro 8.0. OriginLab. Northampton, MA, USA.
- [103] Turro, N. J. Yekta, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5951.
- [104] Schmitz, K.S. **An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules**. New York: Academic Press, 1990.
- [105] Berne, B. J. Percora, R. **Dinamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology and Physics**. New York: Wiley, 1976.
- [106] Pecora, R. **Dynamic Light Scattering Applications of Photon Correlation Spectroscopy**. New York: Plenum Press, 1985.
- [107] Rao, K. S. Singh, T. Trivedi, T. J. Kumar, A. *J. Phys, Chem. B.* **2011**, *115*, 13847.
- [108] Nagarajan, R. *Langmuir*, **2002**, *18*, 31.
- [109] Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020.
- [110] Israelachvili, J.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, *72*, 1525.
- [111] Li, M. Yang, W. Chen, Z. Qian, J. Wang, C. Fu, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5887.
- [112] Dutt, G. B. Prabhu, S. R. *J. Phys. Chem. B.* **2013**, *117*, 5868.
- [113] Asai, Y. Watanabe, S. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, *49*, 219.
- [114] Kohnen, G. Tosoni, M. Tussetschläger, S. Baro, A. Laschat S. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5601.

- [115] Koel, M. **Ionic Liquids in Chemical Analysis**. Boca Raton: CRC Press, **2009**.
- [116] Nohara, D. Ohkoshi, T. Sakai, T. *Rapid Commun. Spectrom.* **1998**, *12*, 1933.
- [117] Bouchard, A. Hofland, G. W. Witkamp, G-J. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 1838.
- [118] Bruni, G. Milanese, C. Bellazzi, G. Berbenni, V. Cofrancesco, P. Marini, A. Villa, M. *J. Therm. Anal. Cal.* **2007**, *89*, 761.
- [119] Carpena, P. Aguiar, J. Bernaola-Galván, P. Ruiz, C. C. *Langmuir.* **2002**, *18*, 6054.
- [120] KaleidaGraph® 3.51. Synergy Software. Reading, PA, USA.
- [121] Marcus, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2995.
- [122] Yang, Z. *J. Biotechnolog.* **2009**, *144*, 12.
- [123] Dong, B. *Colloids Surf. A.* **2008**, *317*, 666.
- [124] Yoshimura, T. Bong, M. Matsuoka, K. Honda, C. Endo K. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *339*, 230.
- [125] Zana, R. Xia, J. **Gemini Surfactants**. New York: Marcel Dekker, **2004**.
- [126] Pandey, S. Behera, K. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 13307.
- [127] Liu, X. Dong, L. Fang, Y. *J. Surfact. Deterg.* **2011**, *14*, 497.
- [128] Baltazar, Q. Q. Chandawalla, J. Sawyer, K. Anderson, J. L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2007**, *302*, 150.
- [129] Chen, Y. Ke, F. Wang, H. Zhang, Y. Liang, D. *ChemPhysChem.* **2012**, *13*, 160.
- [130] Malvern Instruments. **Zetasizer Nano User Manual**. Worcestershire, **2007**.
- [131] Pinazo, A. Wen, X. Pérez, L. Infante, M-R. Franses, E. I. *Langmuir.* **1999**, *15*, 3134.
- [132] Wang, H. Feng, Q. Wang, J. Zhang, H. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 1380.
- [133] Kumar, A. Singh, T. Drechsler, M. Müeller, A. H. E. Mukhopadhyay, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11728.
- [134] Misono, T. Sakai, H. Sakai, K. Abe, M. Inoue, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *358*, 527.
- [135] Li, N. Zhang, S. Zheng, L. Dong, B. Li, X. Yu, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4375.
- [136] Saha, S. K. Amit, K. Tiwari, S. *J. Chem. Thermodynamics.* **2013**, *60*, 29.

- [137] Dorbritz, S. Ruth, W. Kragl, U. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1273.
- [138] Spackman, M. A. Jayatilaka, D. *CrystEngComm.* **2009**, *11*, 19.
- [139] **CrystalExplorer** 3.0. Wolff, S. K. Grimwood, D. J. McKinnon, J. J. Turner, M. J. Jayatilaka, D. Spackman, M. A. University of Western, Australia, **2012**.
- [140] Skerjanc, J. Kogej, K. Cerar, J. *Langmuir*, **1999**, *15*, 5023.
- [141] **SHELX-97**. Sheldrick, G. M. Programs for solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, **1997**.

Anexos

ANEXO I – Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos LI 1-6.

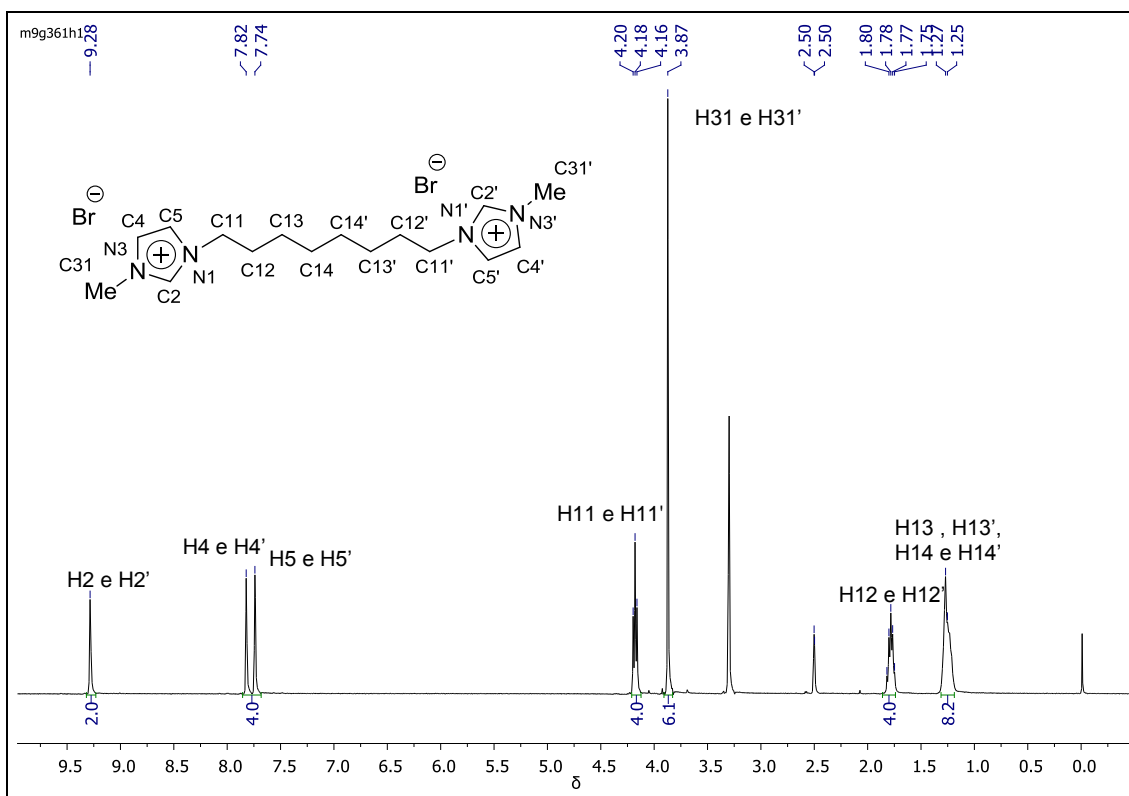


Figura A1 – Espectro de RMN de ^1H do composto **1** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

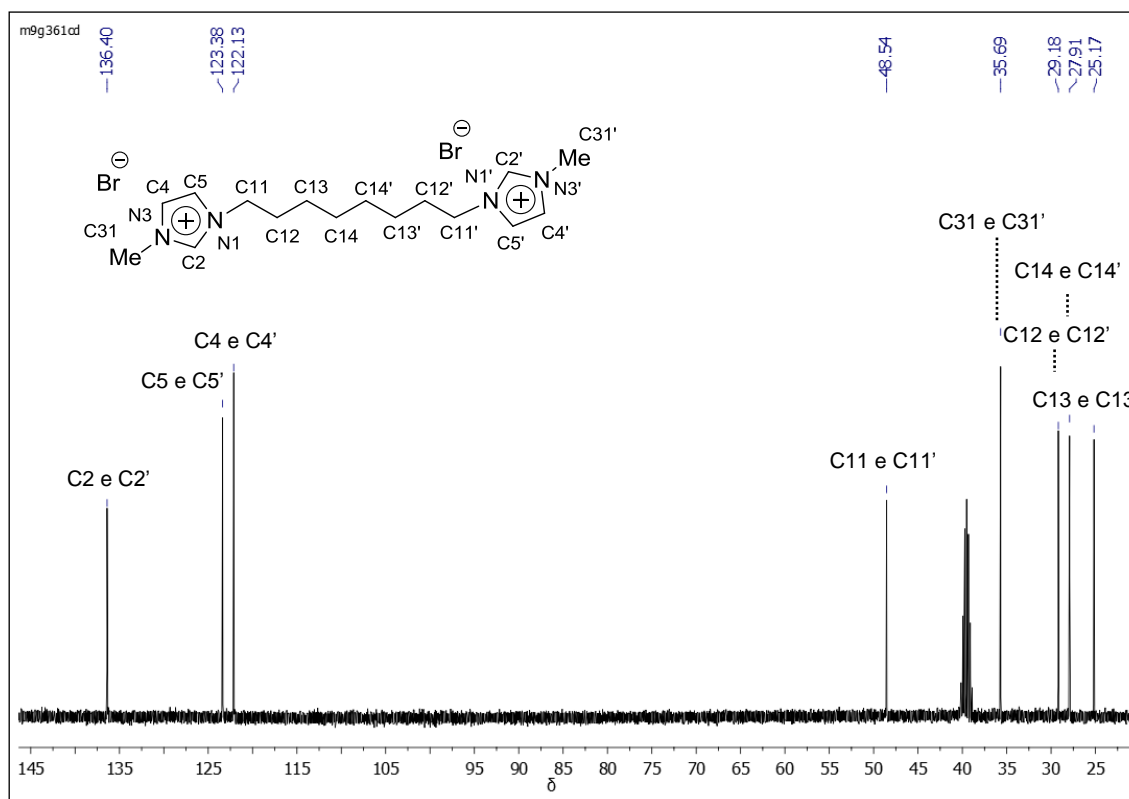


Figura A2 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

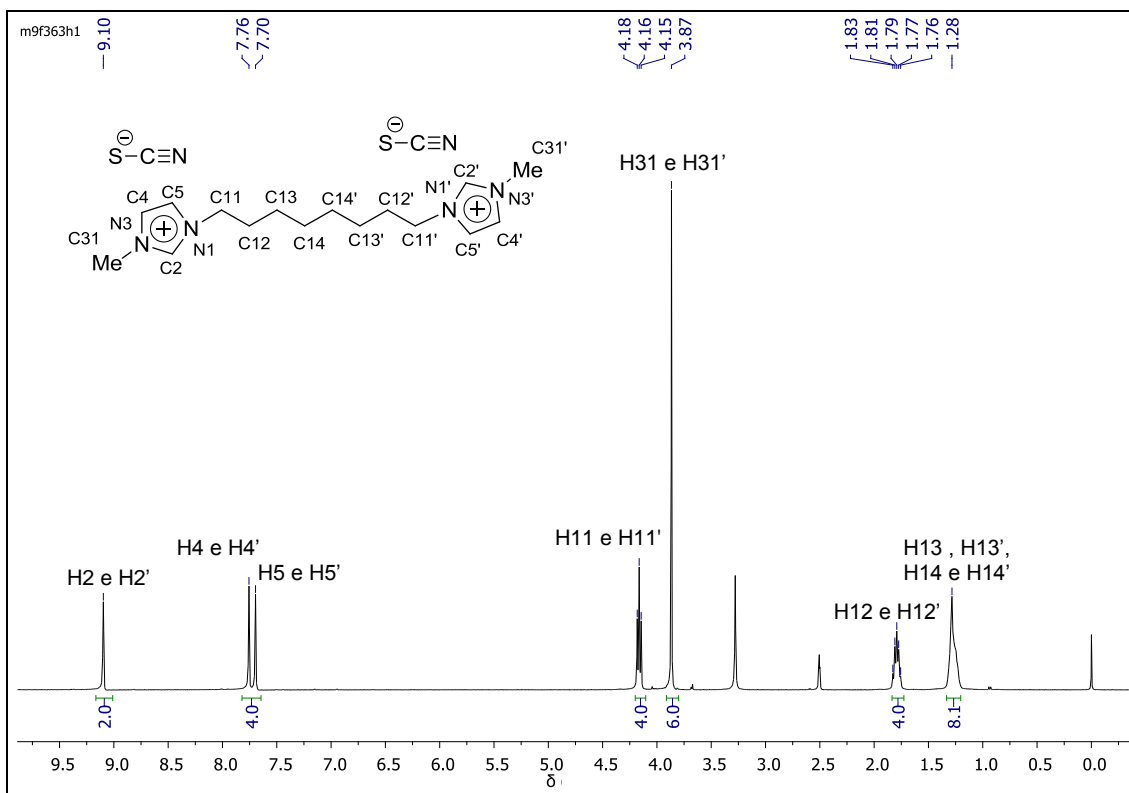


Figura A5 – Espectro de RMN de ^1H do composto **3** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

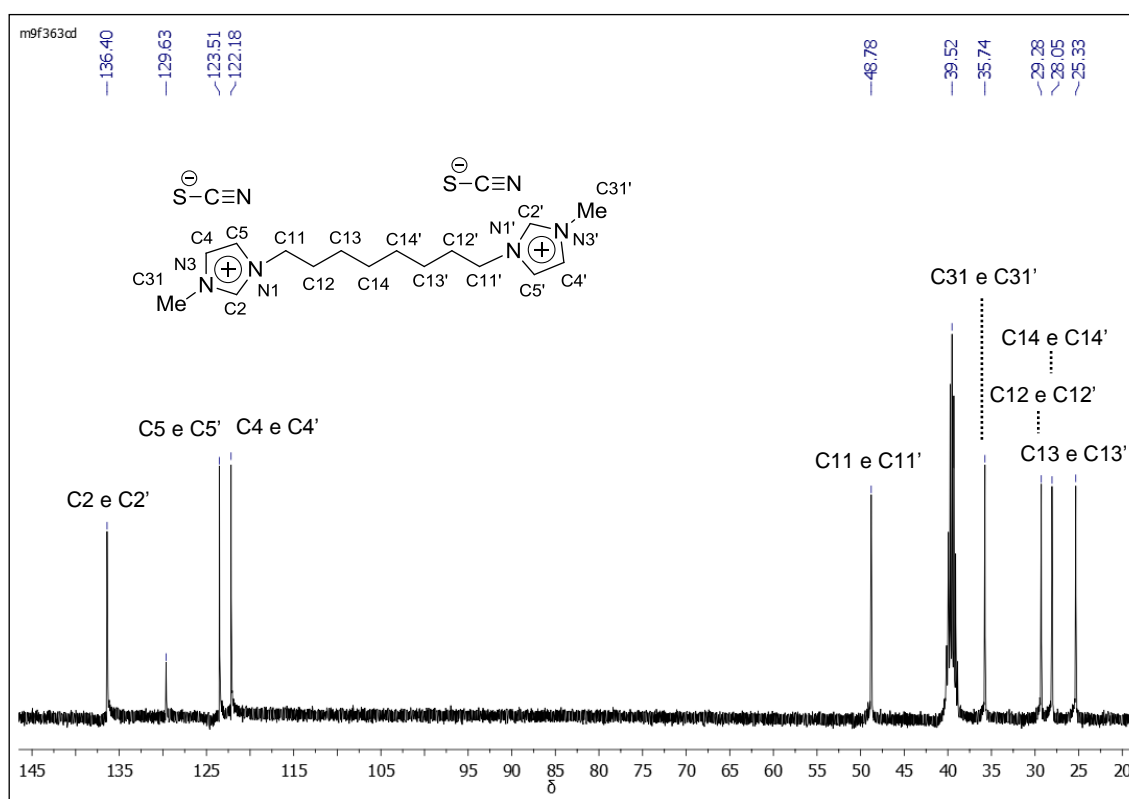


Figura A6 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

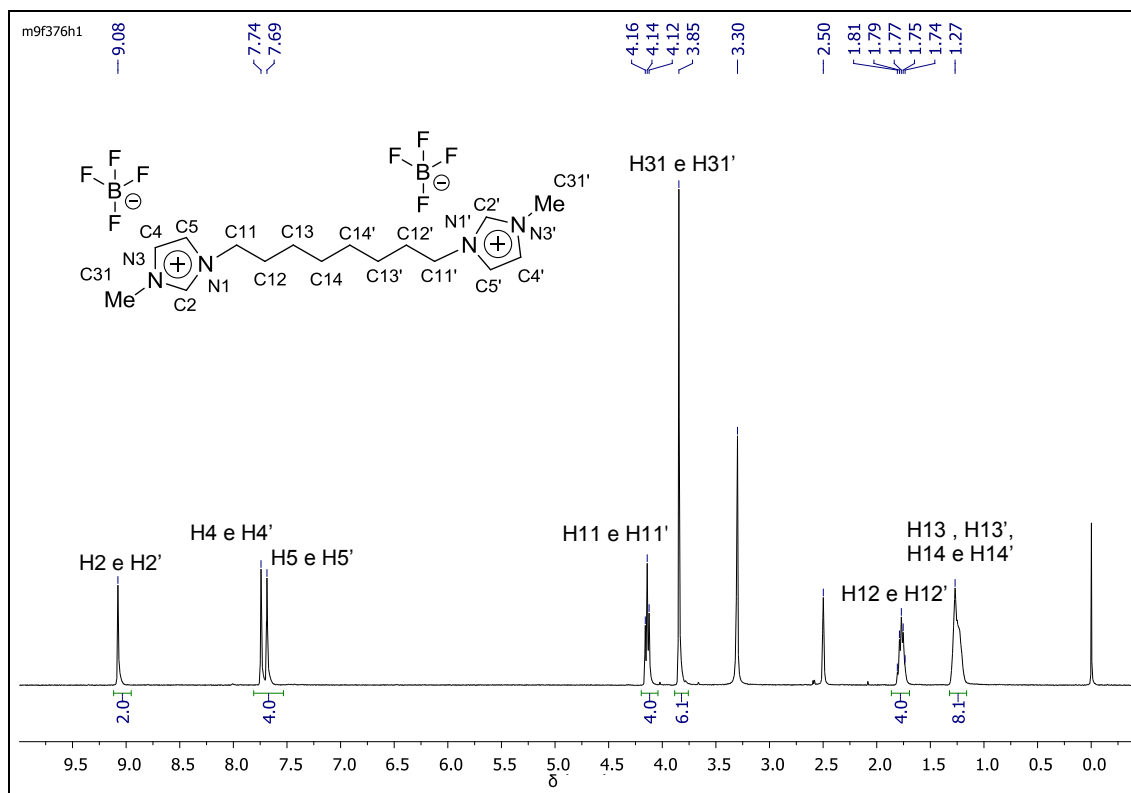


Figura A7 – Espectro de RMN de ^1H do composto **4** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

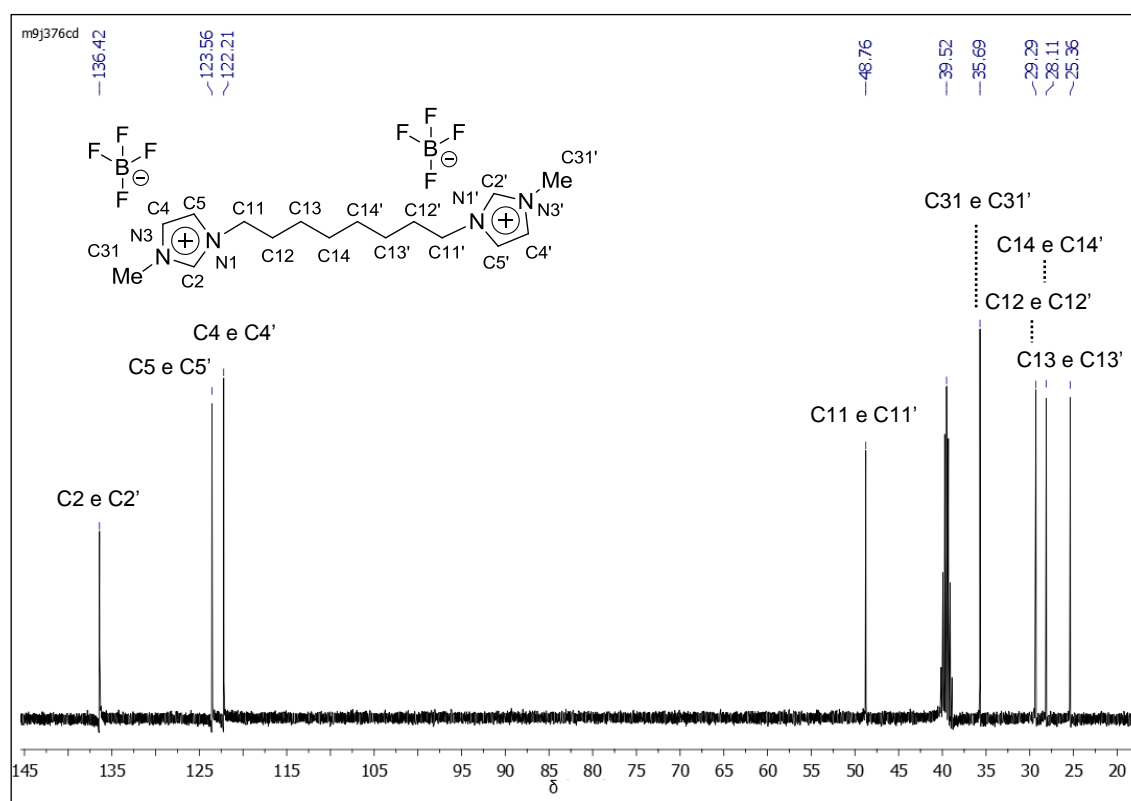


Figura A8 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto **4** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

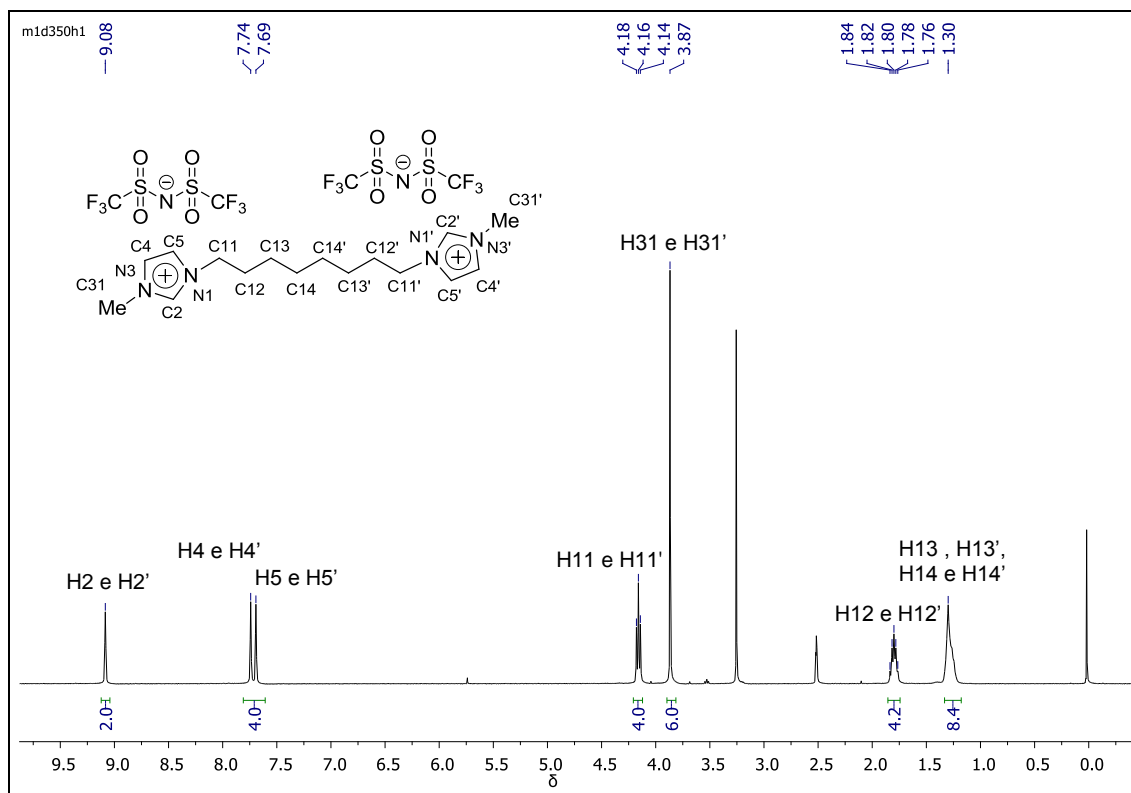


Figura A9 – Espectro de RMN de ^1H do composto **5** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

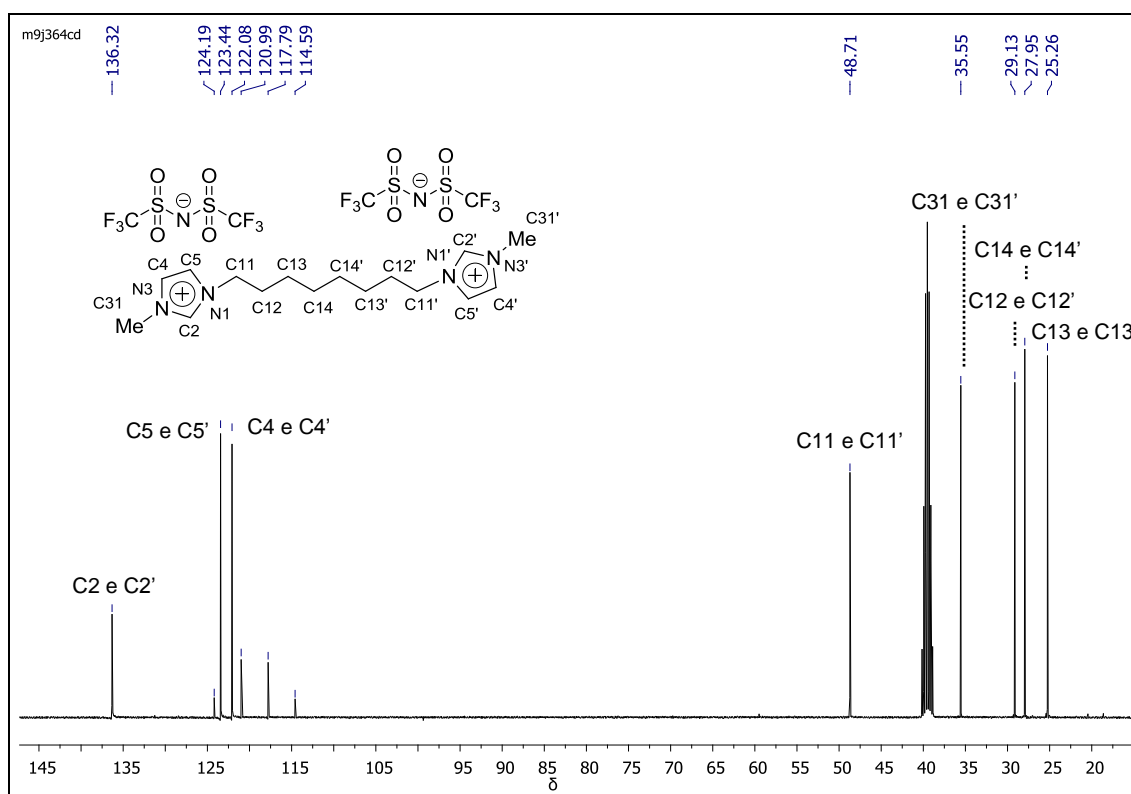


Figura A10 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto **5** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

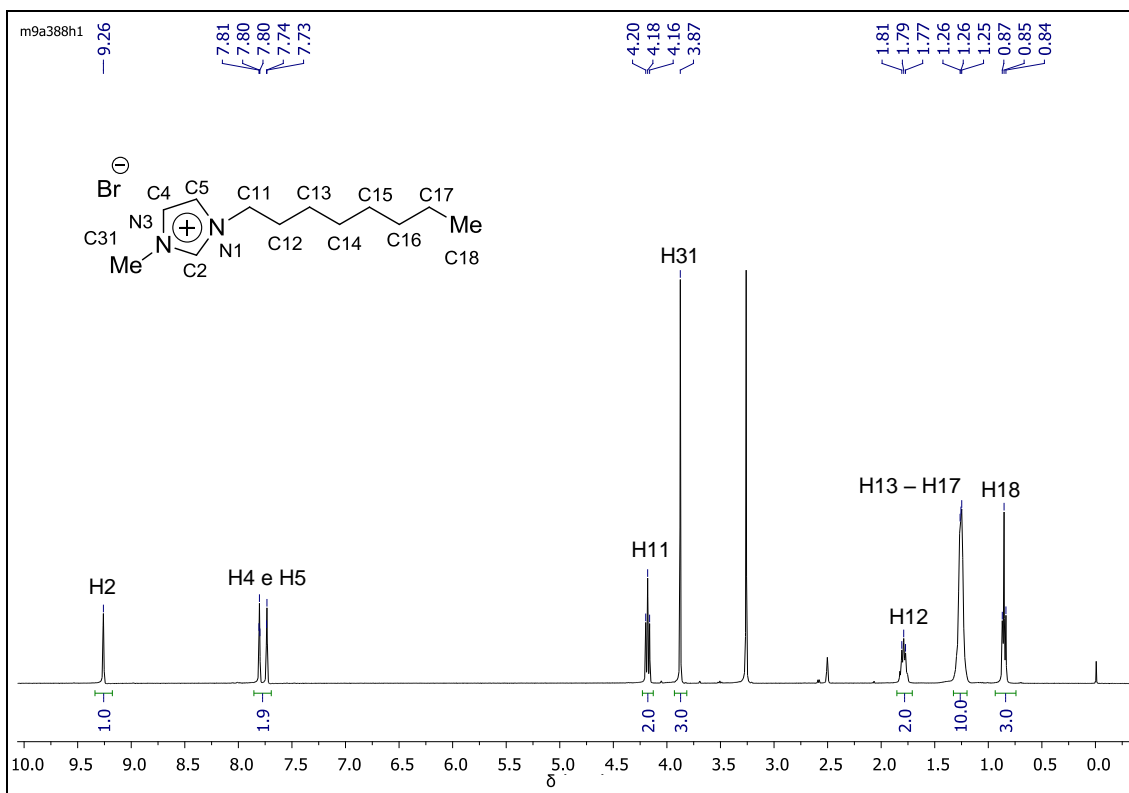


Figura A11 – Espectro de RMN de ^1H do composto **6** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (400,13 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

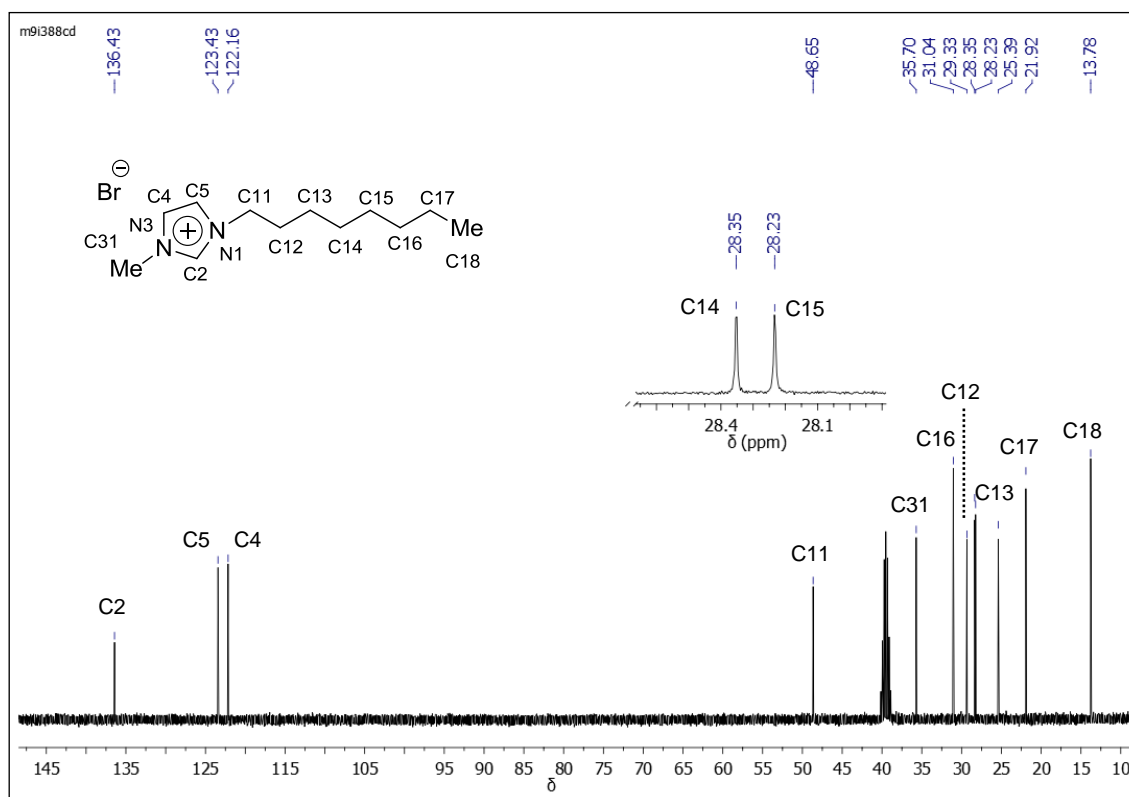


Figura A12 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto **6** realizado em um Espectrômetro BRUKER DPX-400 (100,62 MHz). Espectro registrado em DMSO e a 25 °C.

ANEXO II – Espectro de massas dos LI 1-6 no modo positivo e negativo.

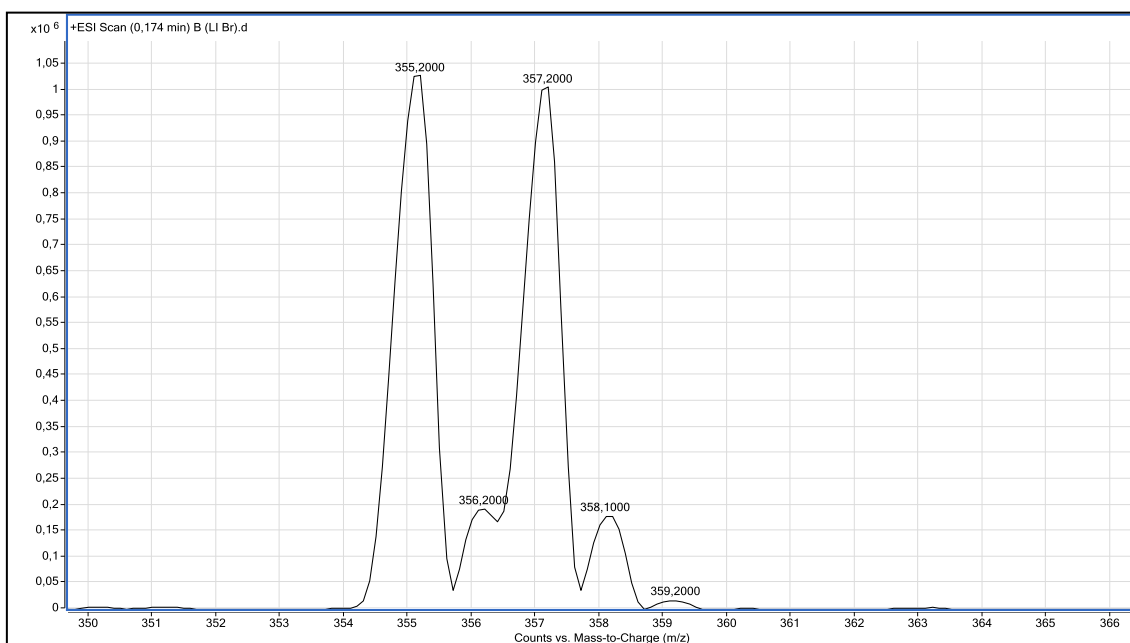


Figura A13 – Espectro de massa do LI 1 (modo positivo).

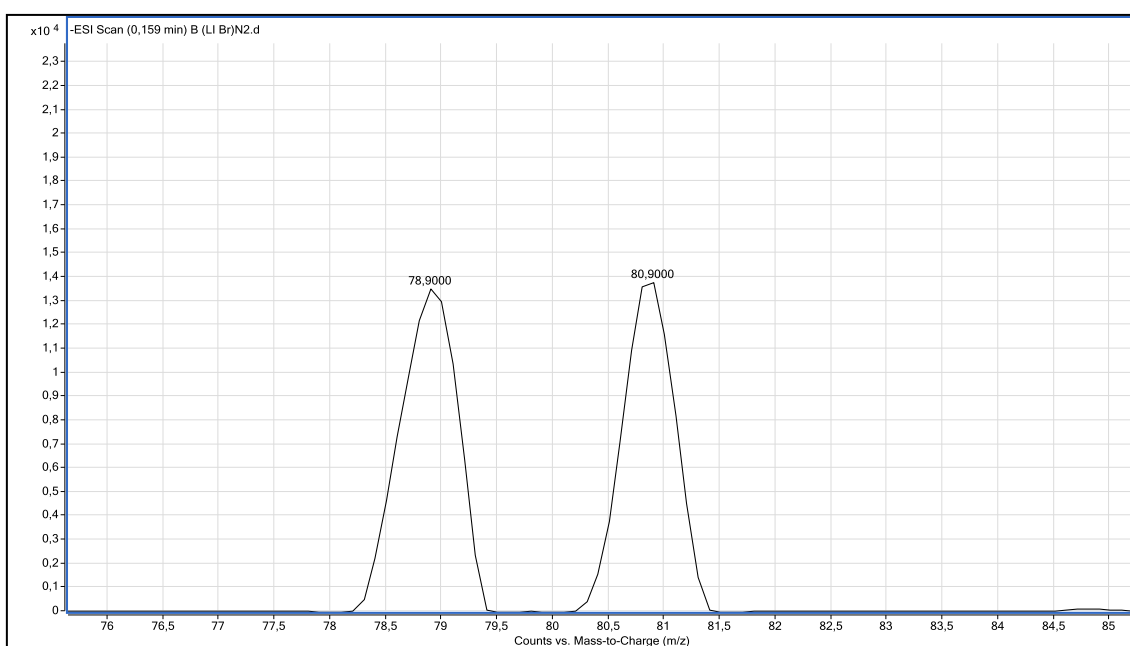


Figura A14 – Espectro de massa do LI 1 (modo negativo).

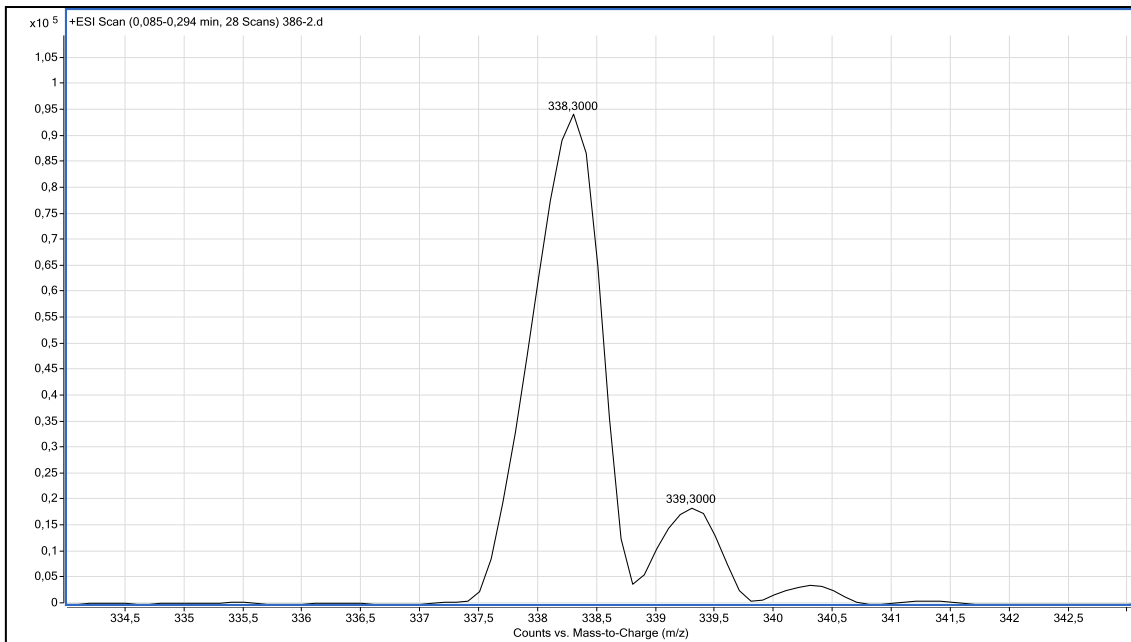


Figura A15 – Espectro de massa do LI 2 (modo positivo).

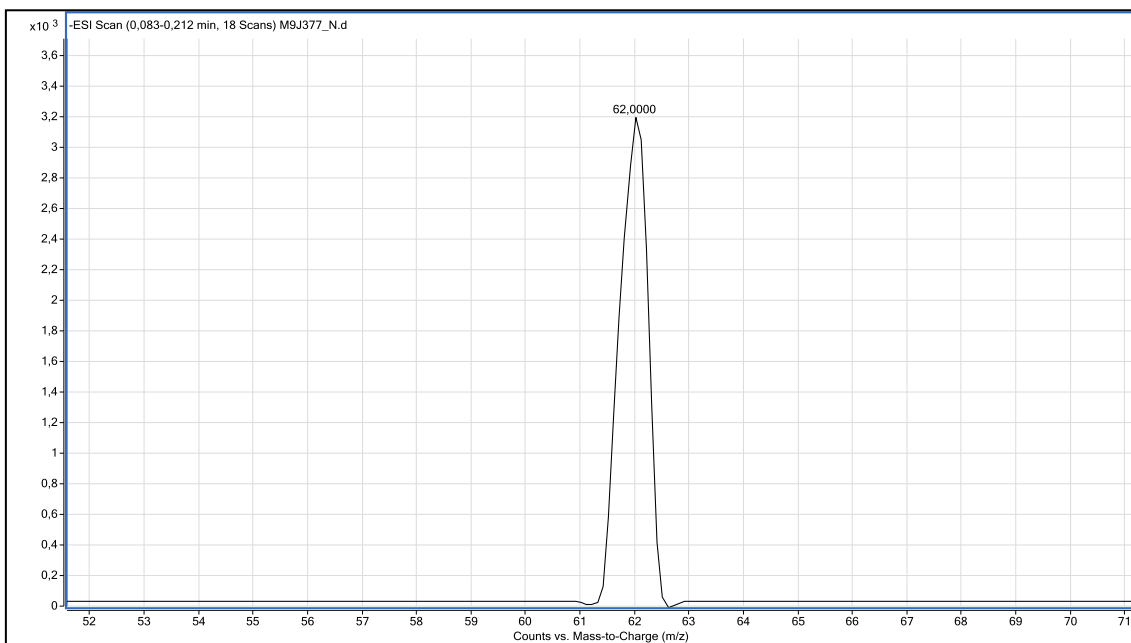


Figura A16 – Espectro de massa do LI 2 (modo negativo).

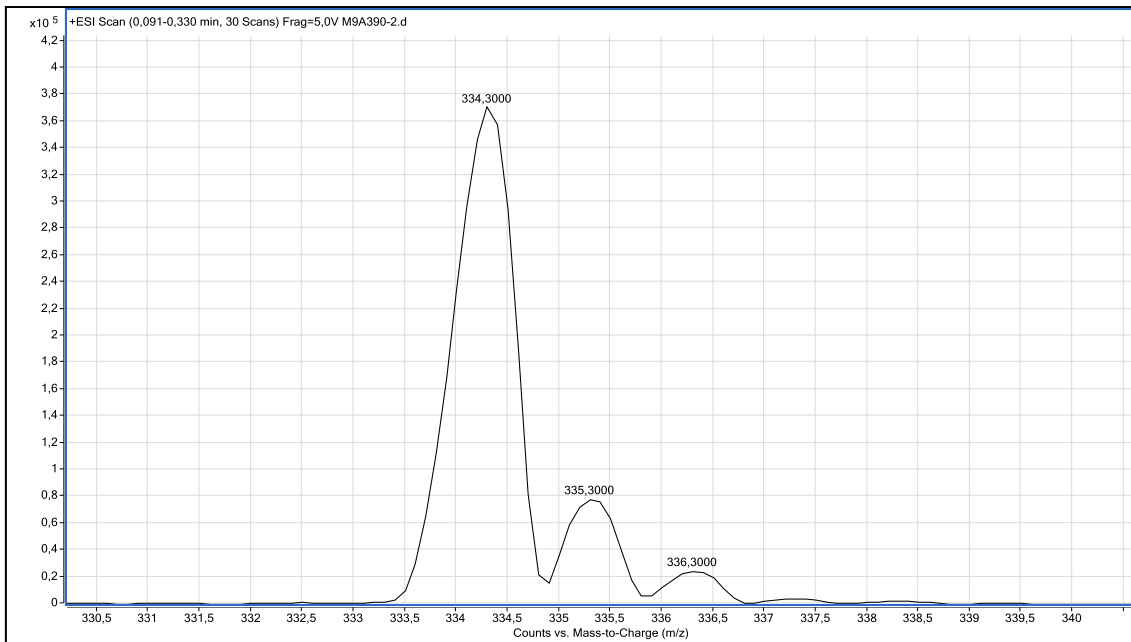


Figura A17 – Espectro de massa do LI 3 (modo positivo).

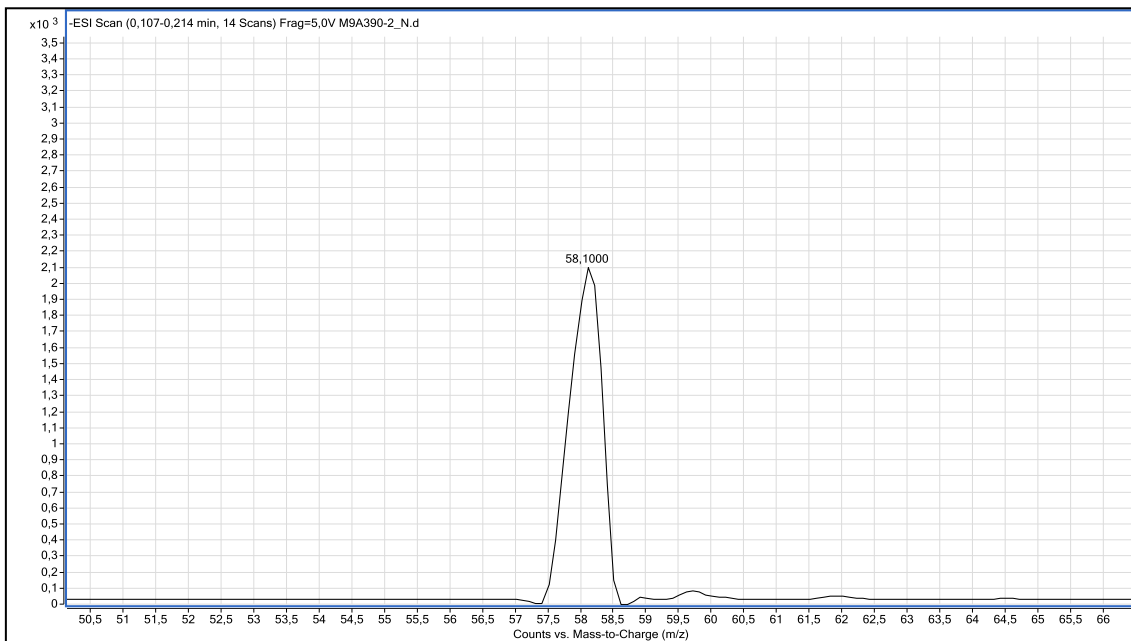


Figura A18 – Espectro de massa do LI 3 (modo negativo).

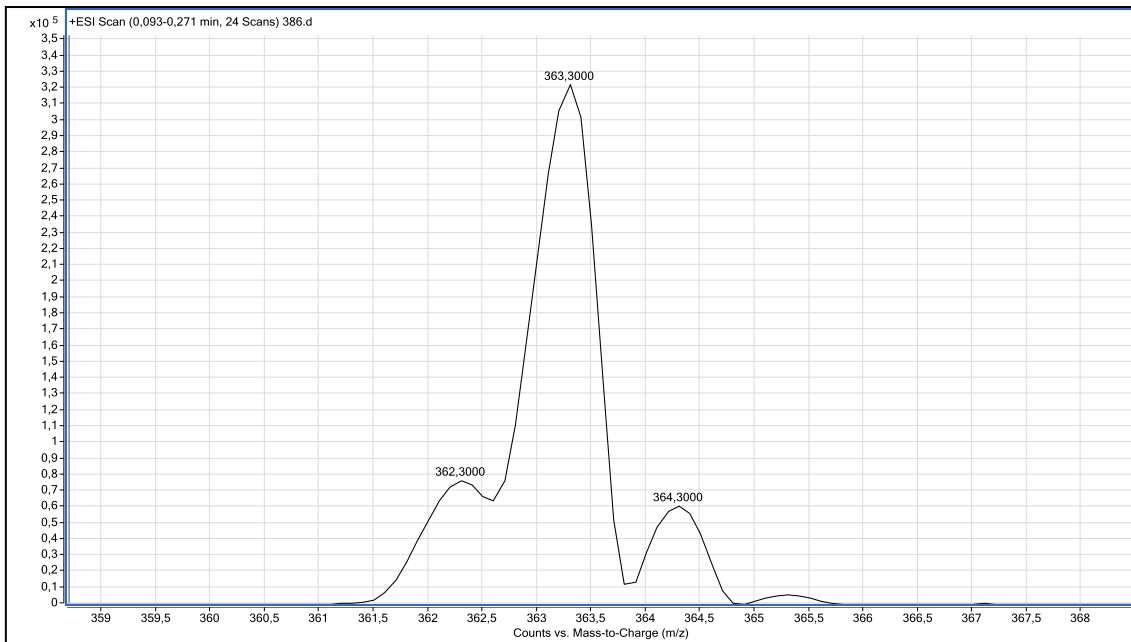


Figura A19 – Espectro de massa do LI 4 (modo positivo).

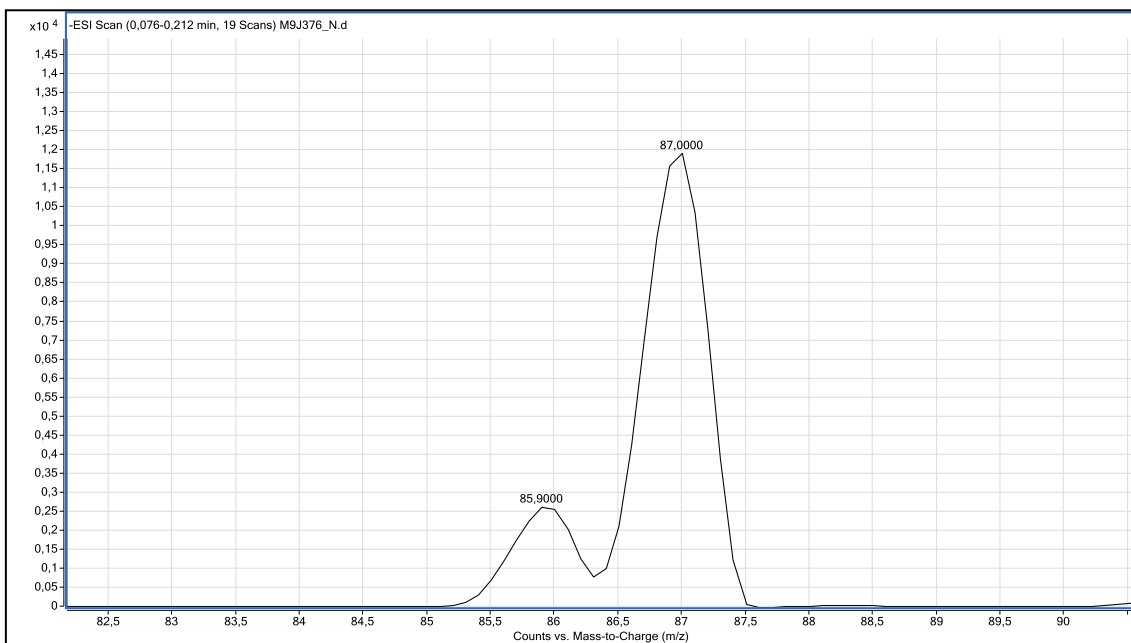


Figura A20 – Espectro de massa do LI 4 (modo negativo).

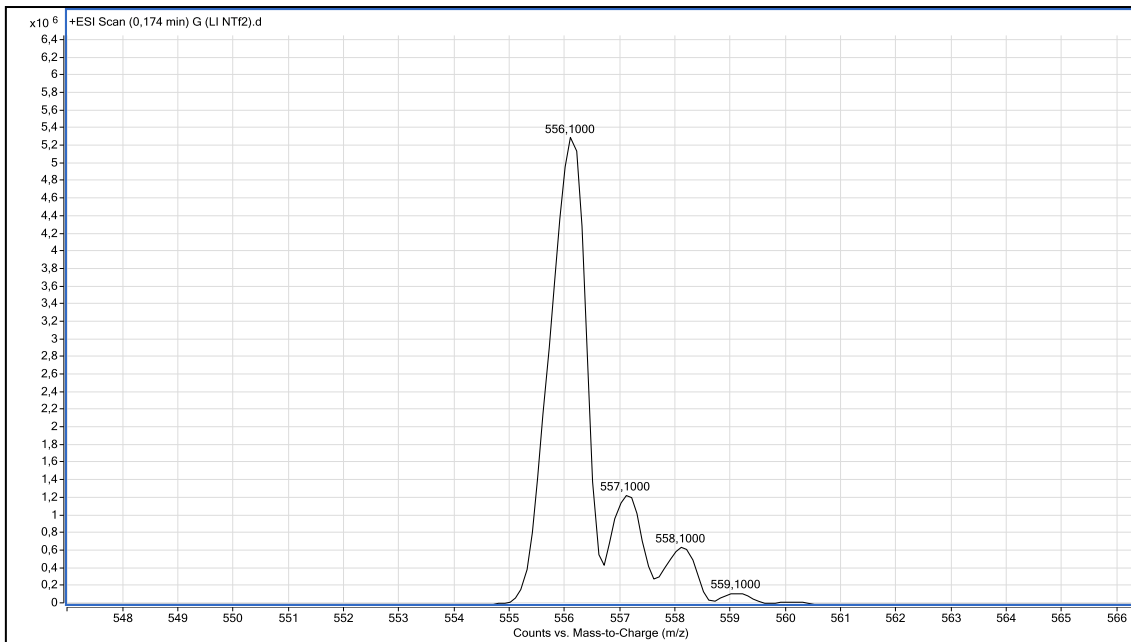


Figura A21 – Espectro de massa do LI 5 (modo positivo).

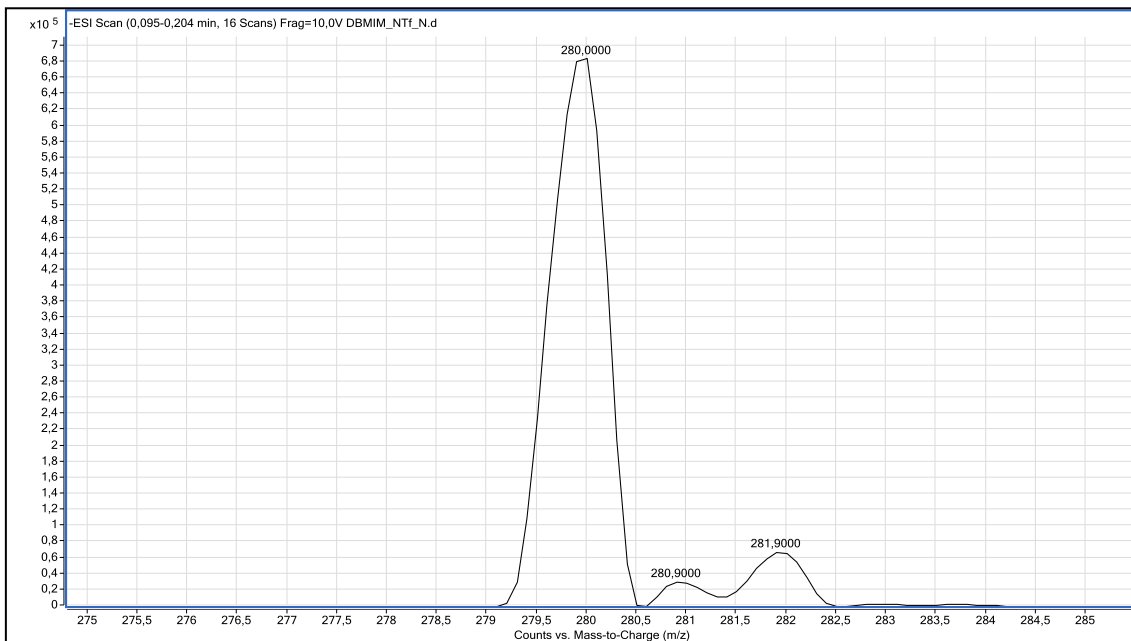


Figura A22 – Espectro de massa do LI 5 (modo negativo).

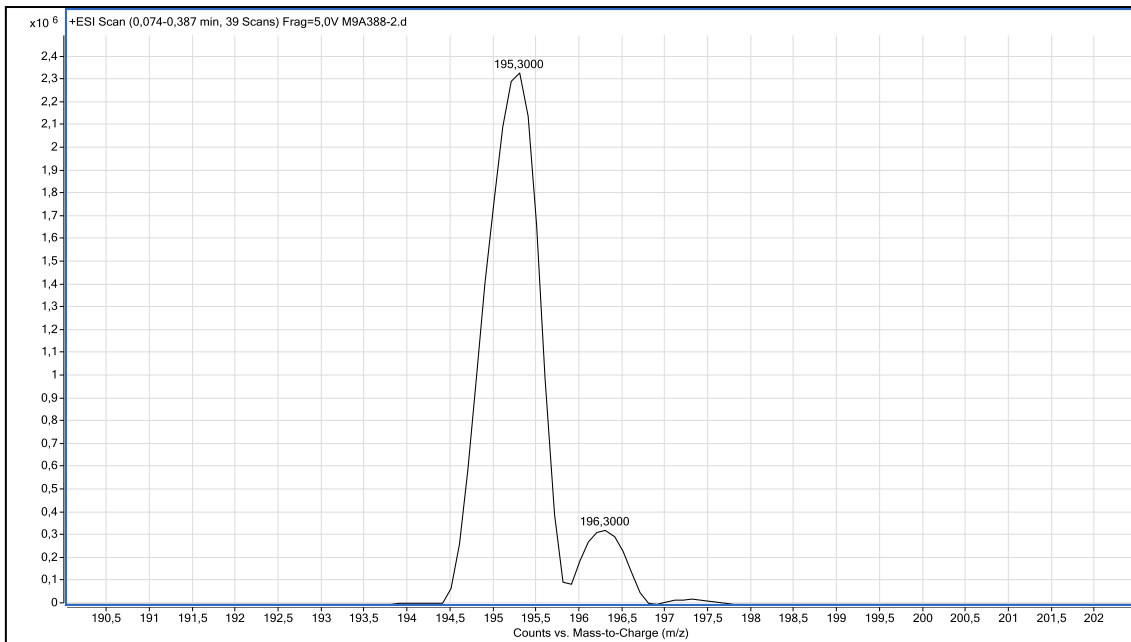


Figura A23 – Espectro de massa do LI 6 (modo positivo).

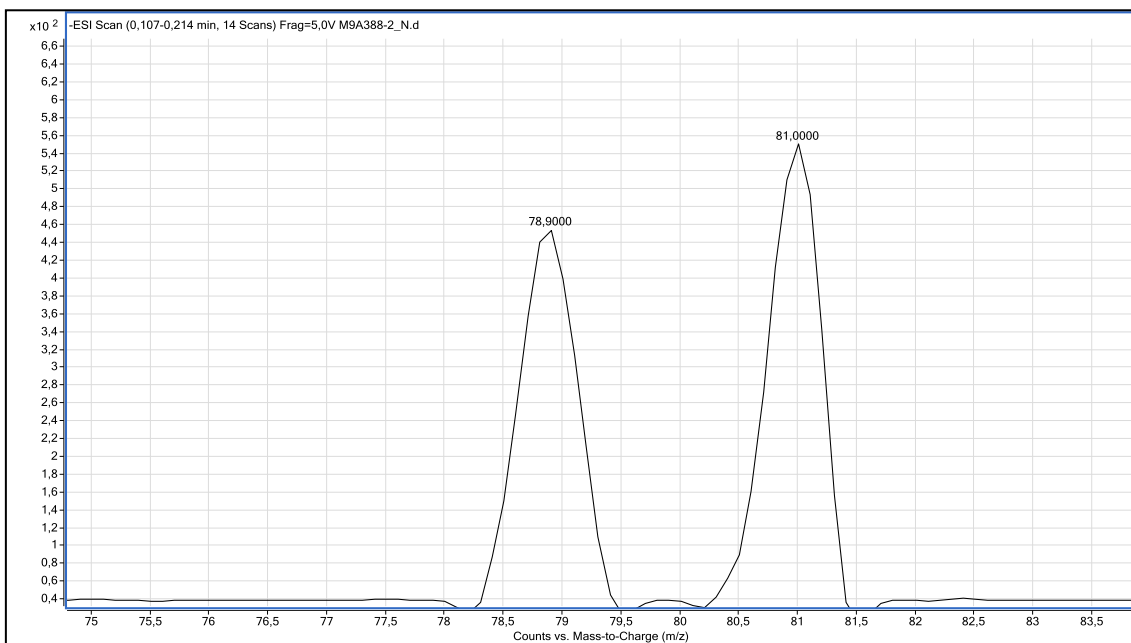


Figura A24 – Espectro de massa do LI 6 (modo negativo).

ANEXO III – Termogramas de TGA dos LI 1-6.

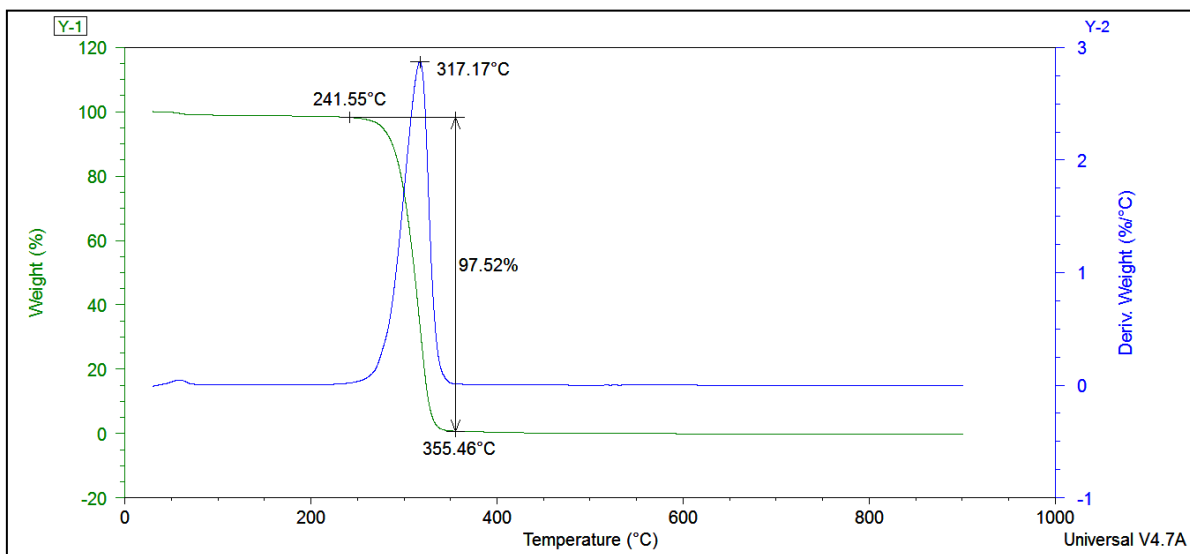


Figura A25. Termograma de TGA do composto 1.

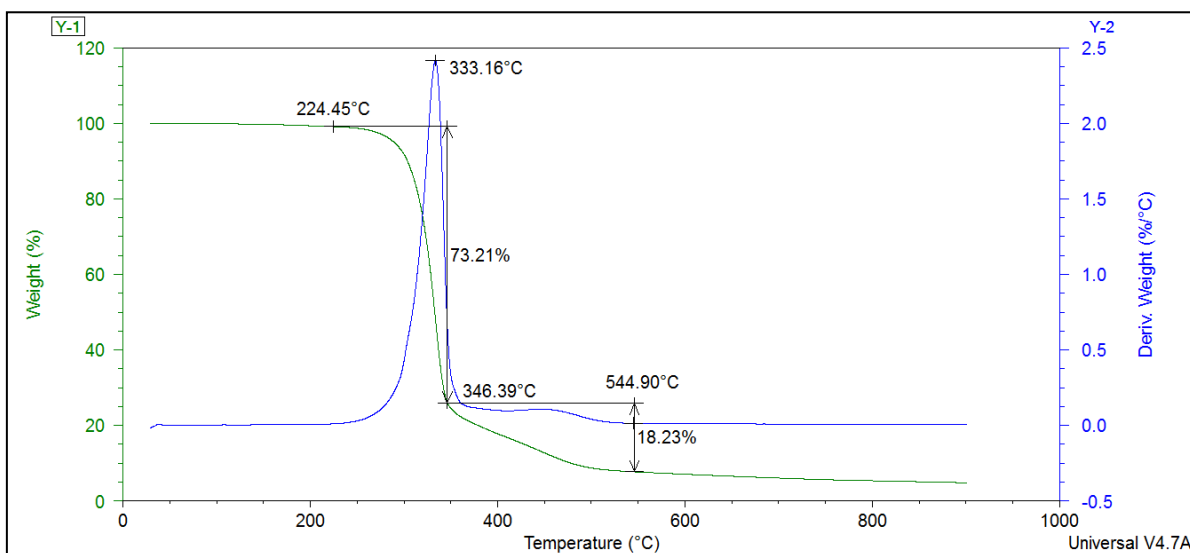


Figura A26. Termograma de TGA do composto 2.

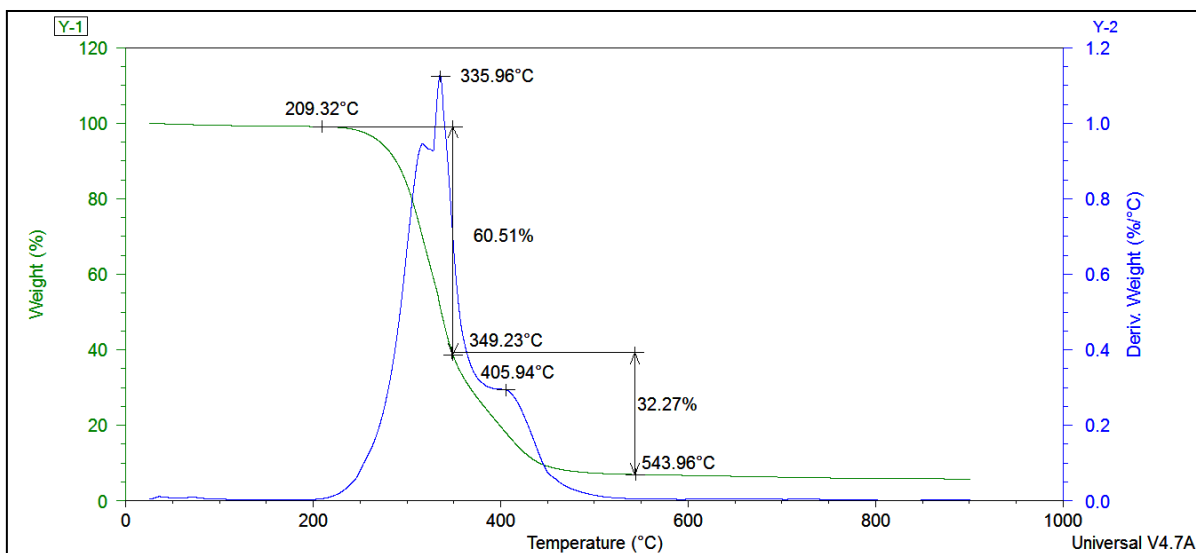


Figura A27. Termograma de TGA do composto **3**.

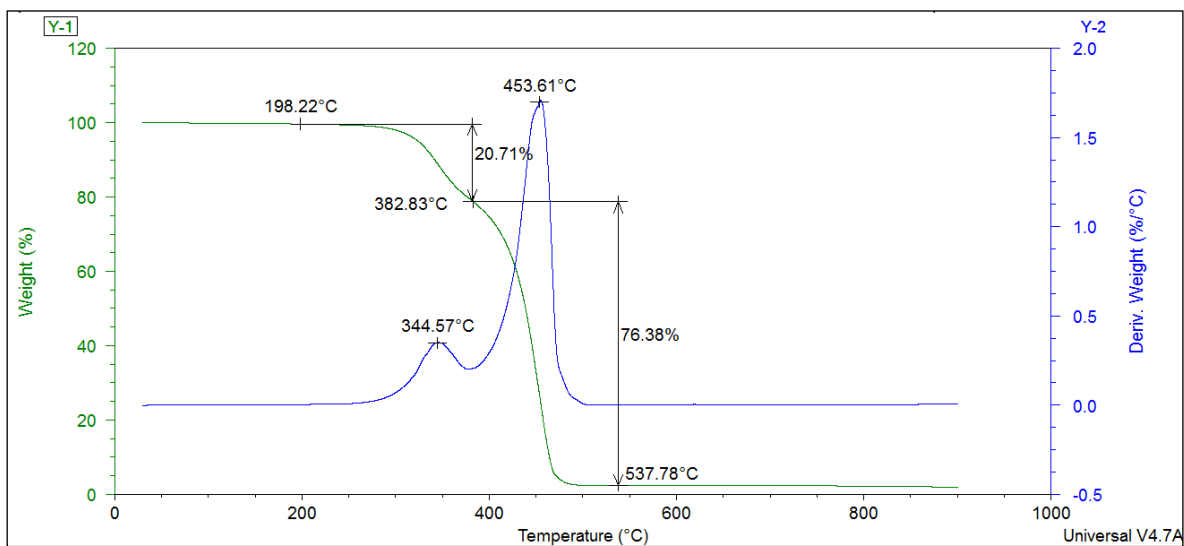


Figura A28. Termograma de TGA do composto **4**.

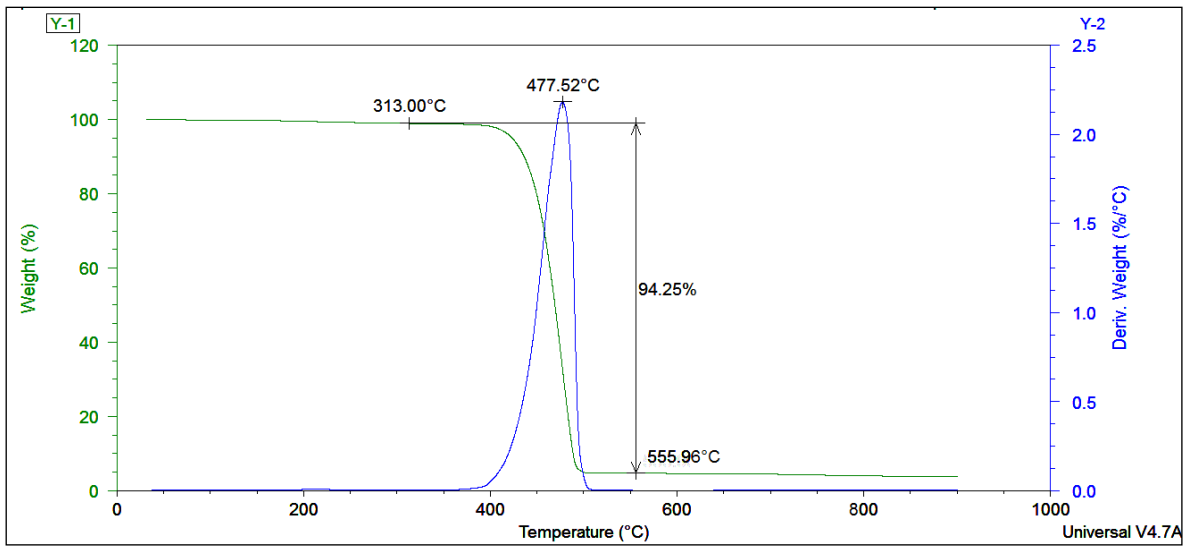


Figura A29. Termograma de TGA do composto **5**.

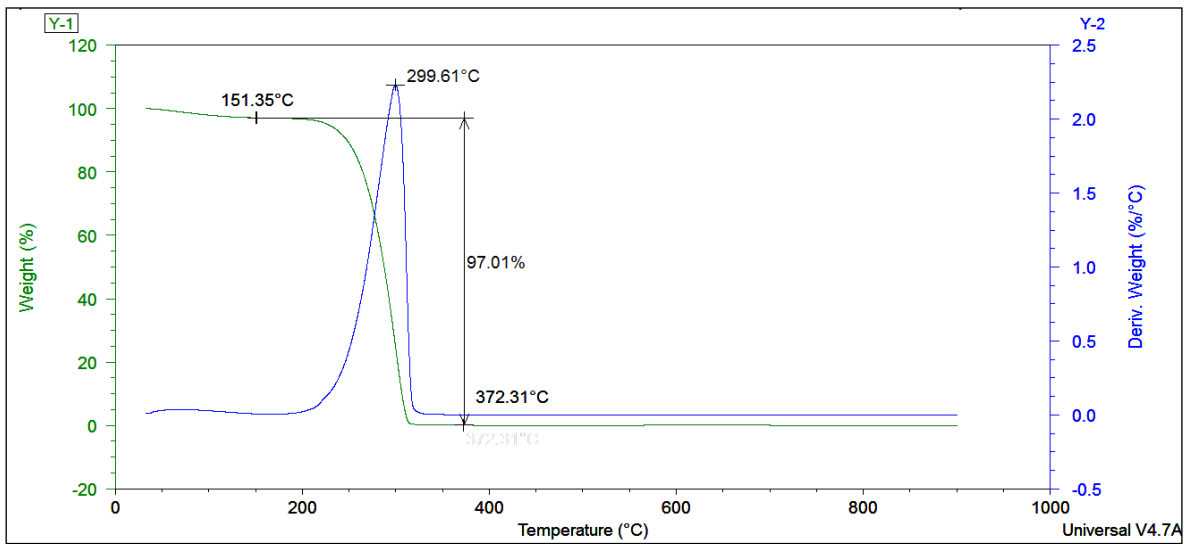


Figura A30. Termograma de TGA do composto **6**.

ANEXO IV – Termogramas de DSC dos LI 1, 5 e 6 puros.

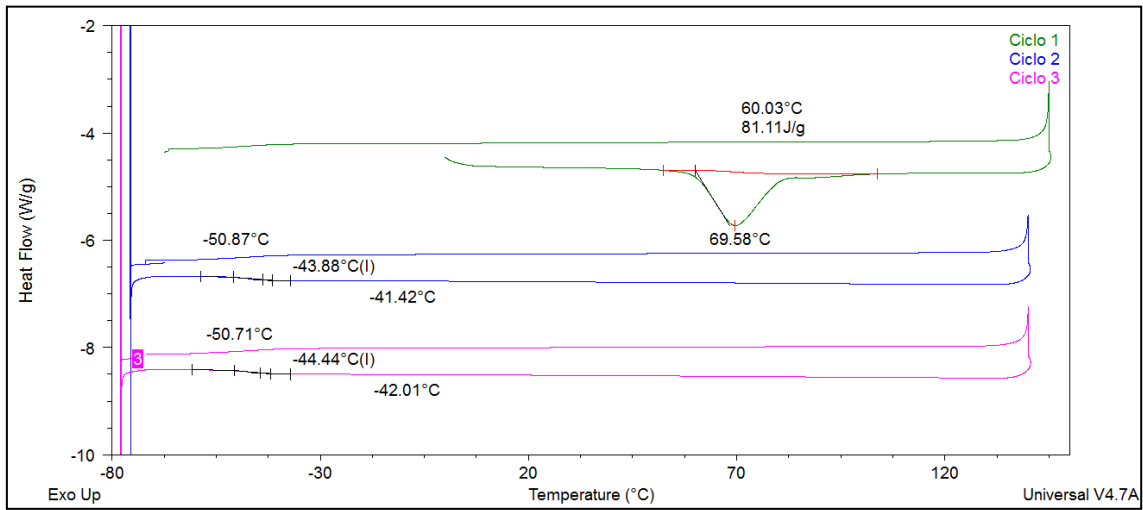


Figura A31 – Termograma de DSC do LI 1.

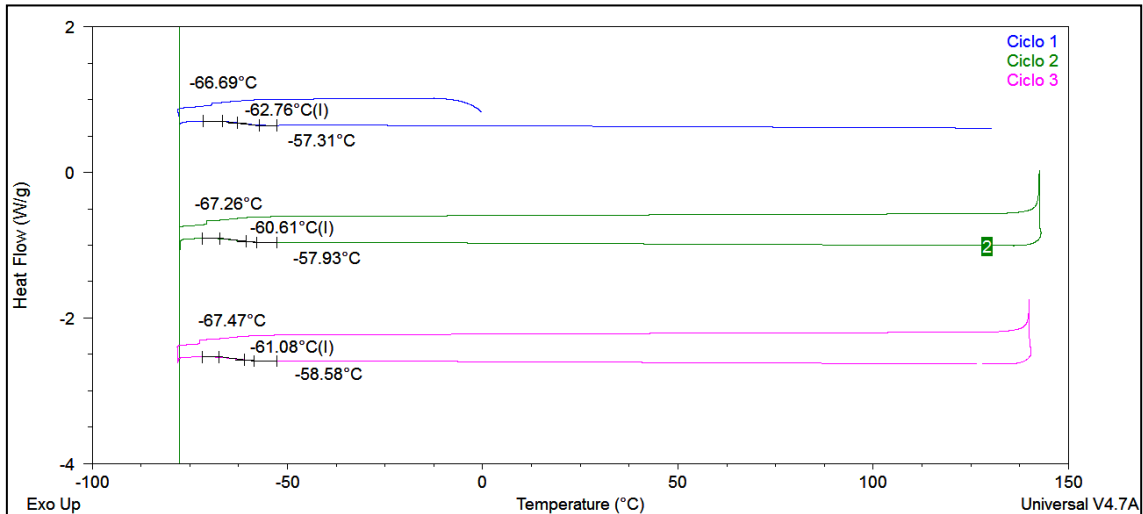


Figura A32 – Termograma de DSC do LI 5.

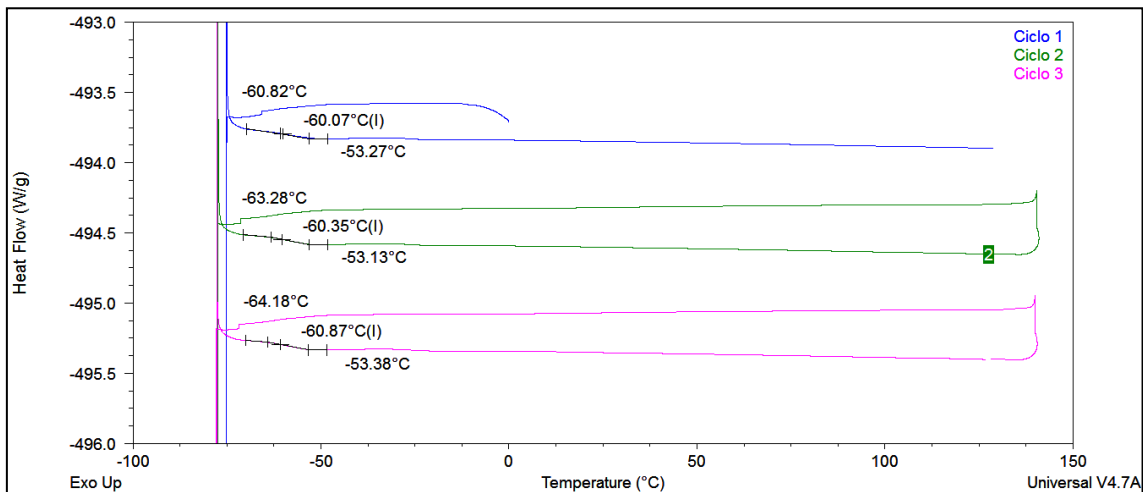


Figura A33 – Termograma de DSC do LI 6.

ANEXO V – Termogramas de DSC dos LI 1-4 na solução etanol em água (4,75%).

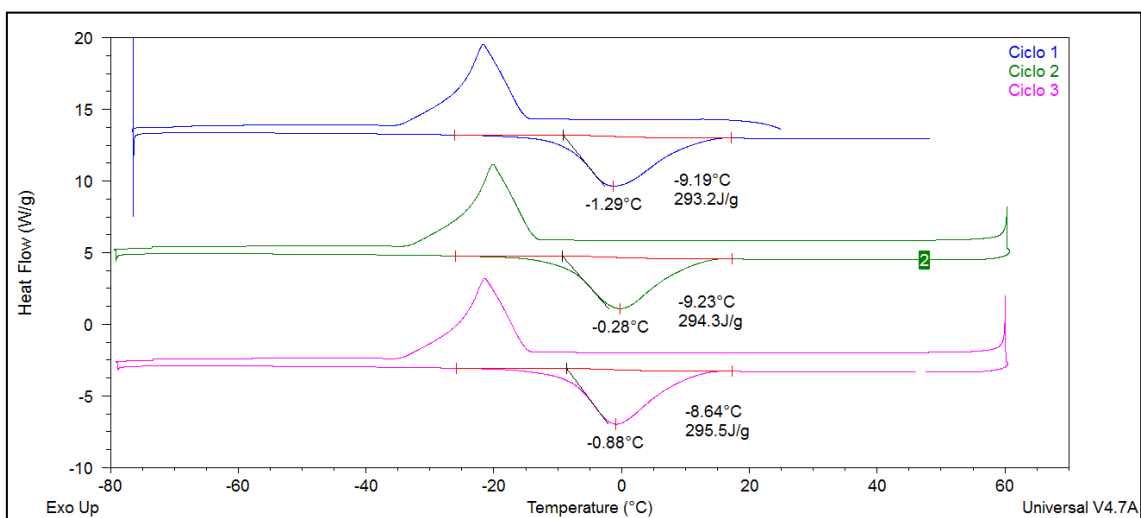


Figura A34 – Termograma de DSC da solução 1 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

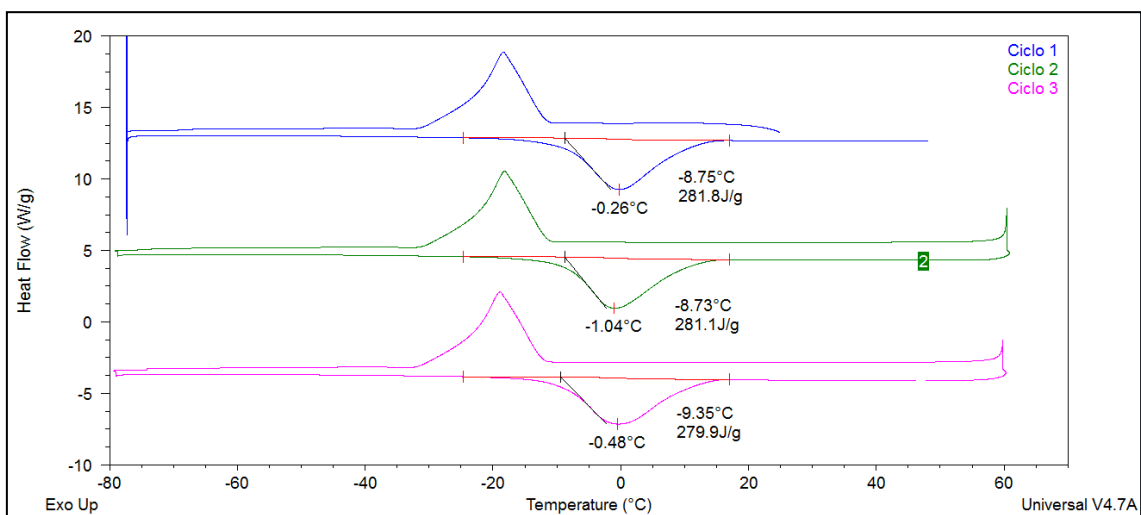


Figura A35 – Termograma de DSC da solução 10 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

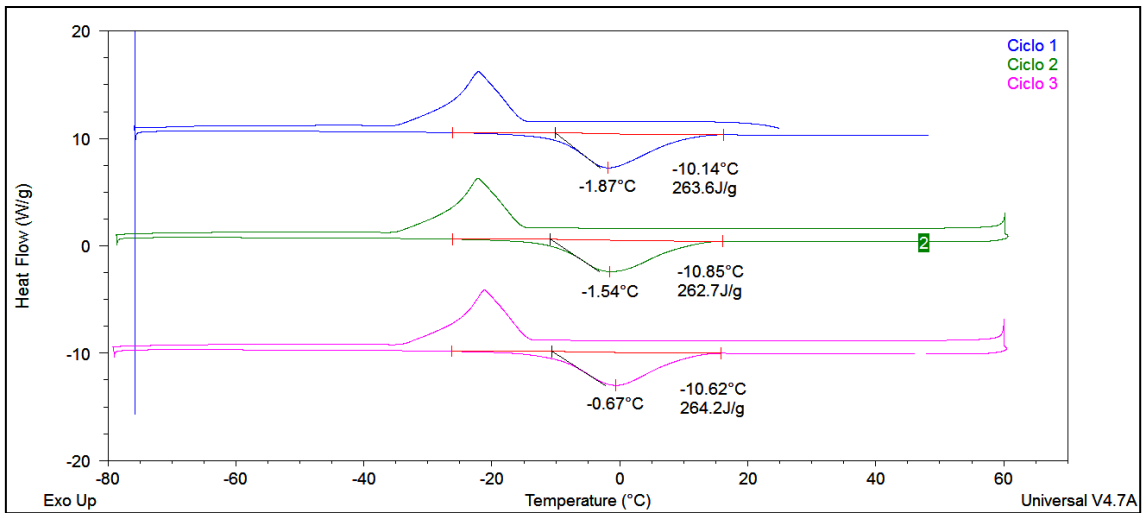


Figura A36 – Termograma de DSC da solução 100 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

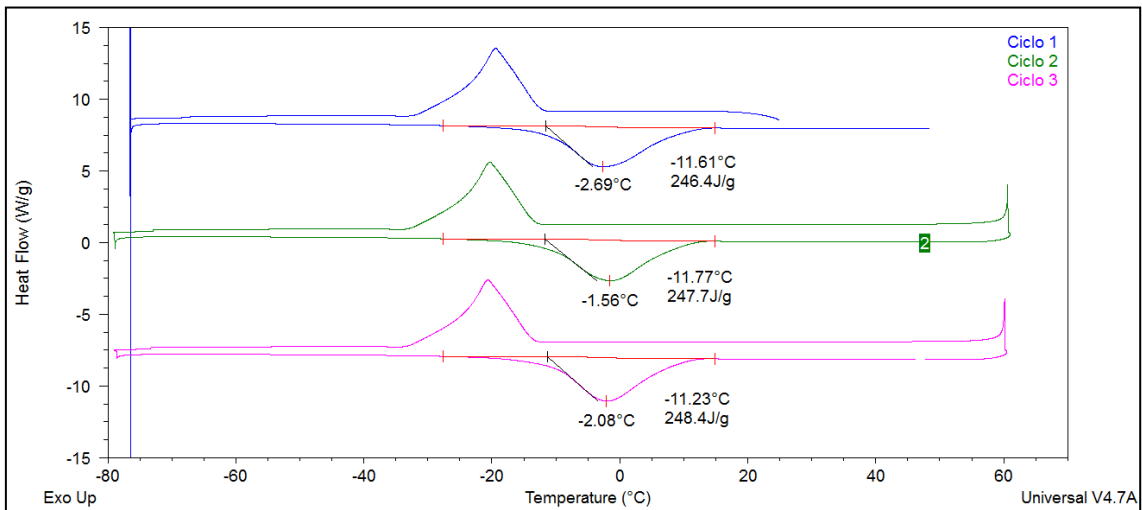


Figura A37 – Termograma de DSC da solução 200 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

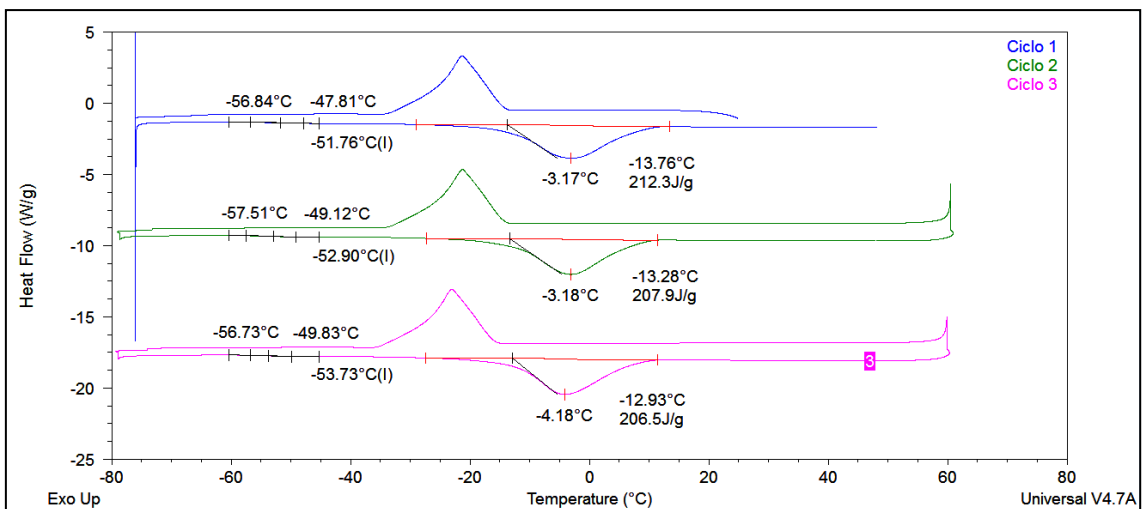


Figura A38 – Termograma de DSC da solução 400 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

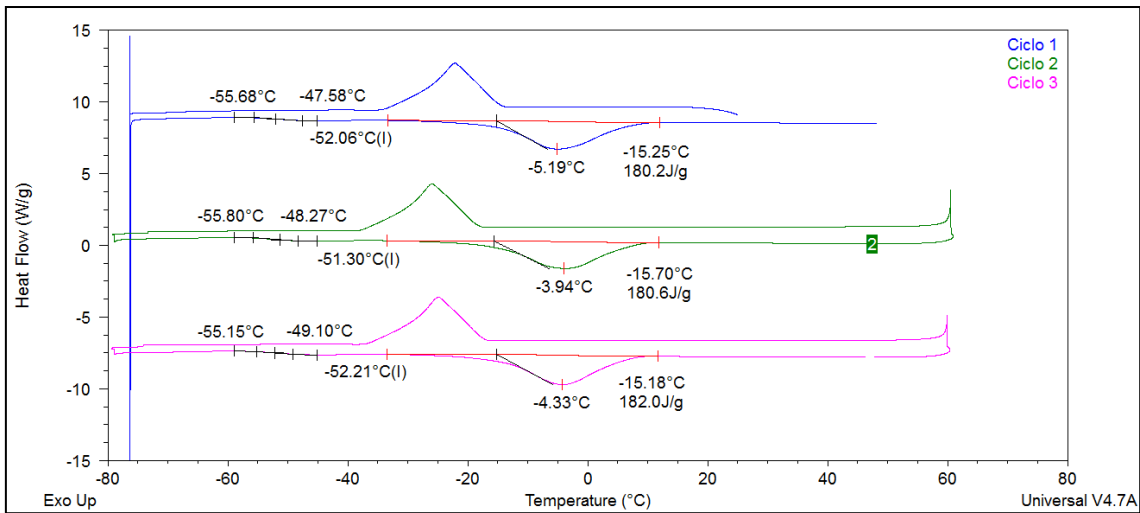


Figura A39 – Termograma de DSC da solução 600 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

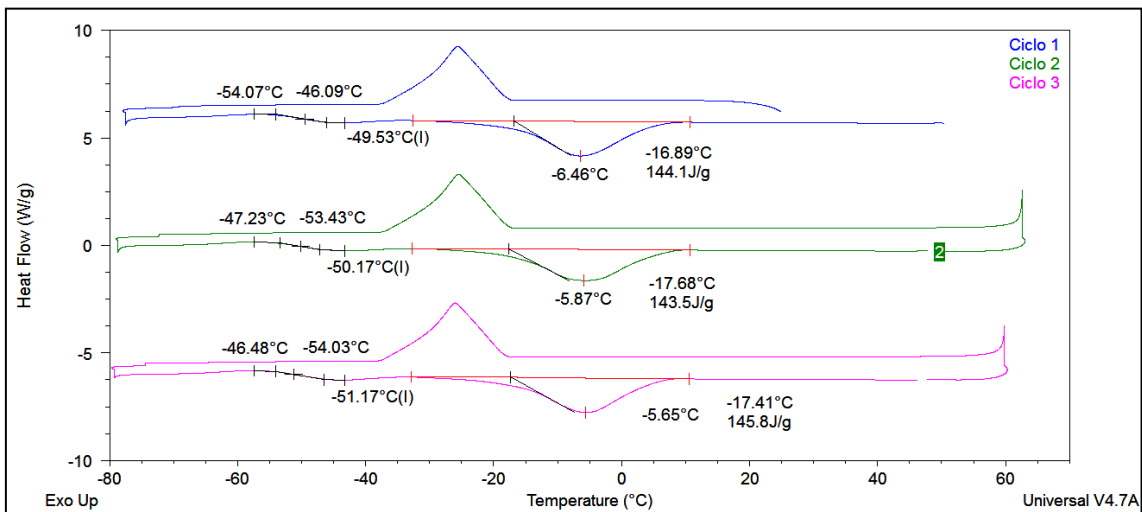


Figura A40 – Termograma de DSC da solução 800 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

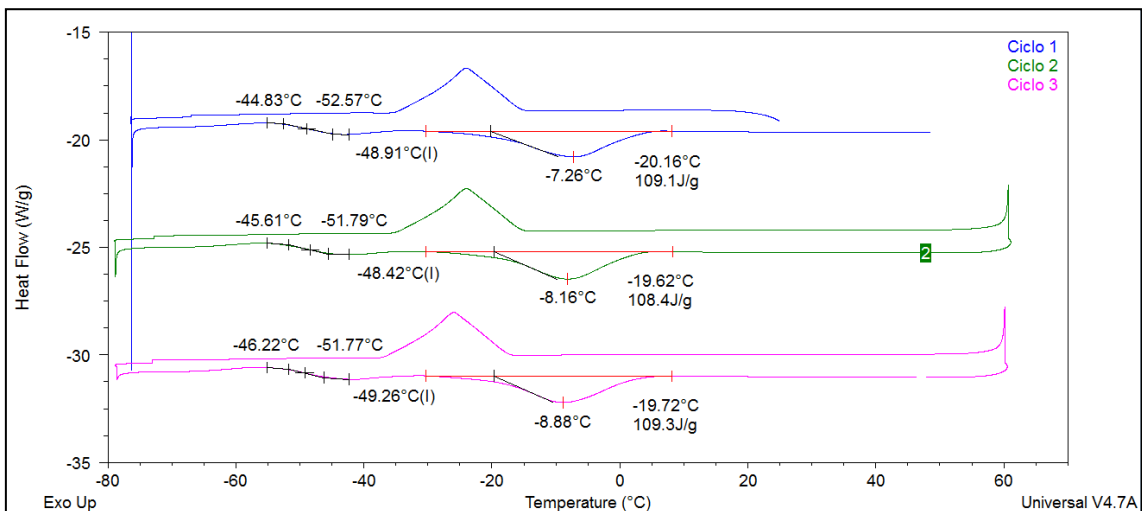


Figura A41 – Termograma de DSC da solução 1000 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

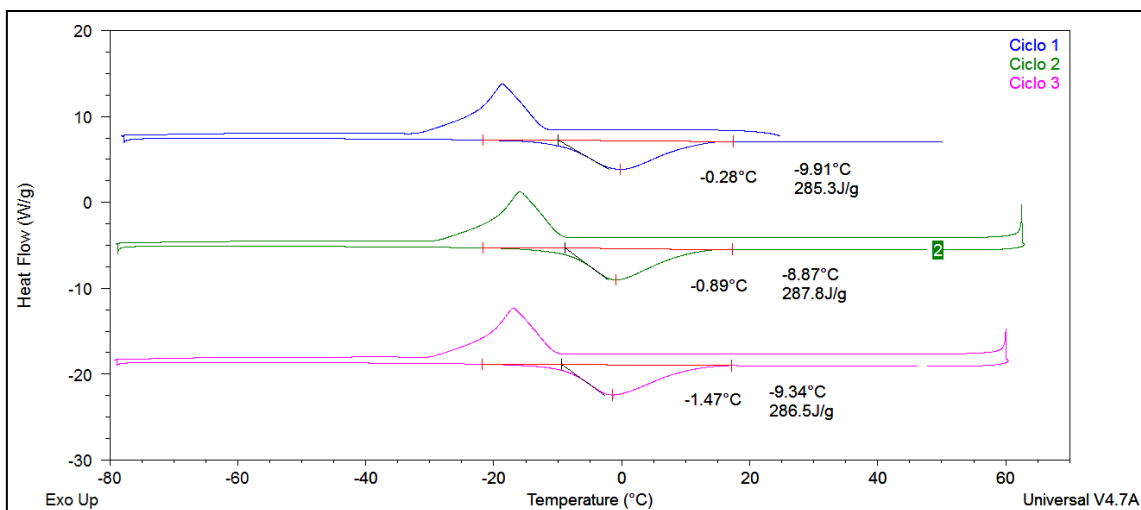


Figura A42 – Termograma de DSC da solução 1 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

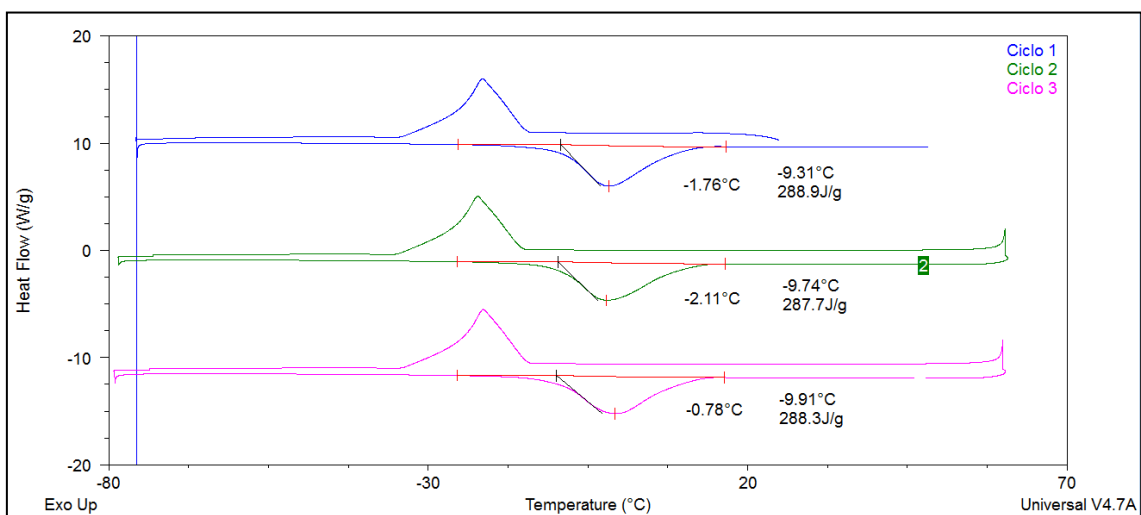


Figura A43 – Termograma de DSC da solução 10 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

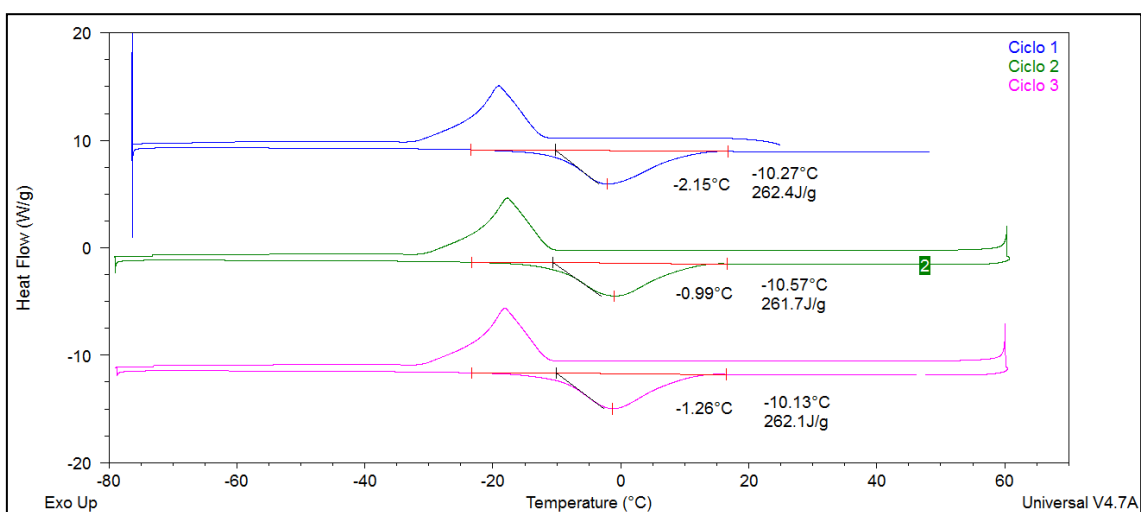


Figura A44 – Termograma de DSC da solução 100 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

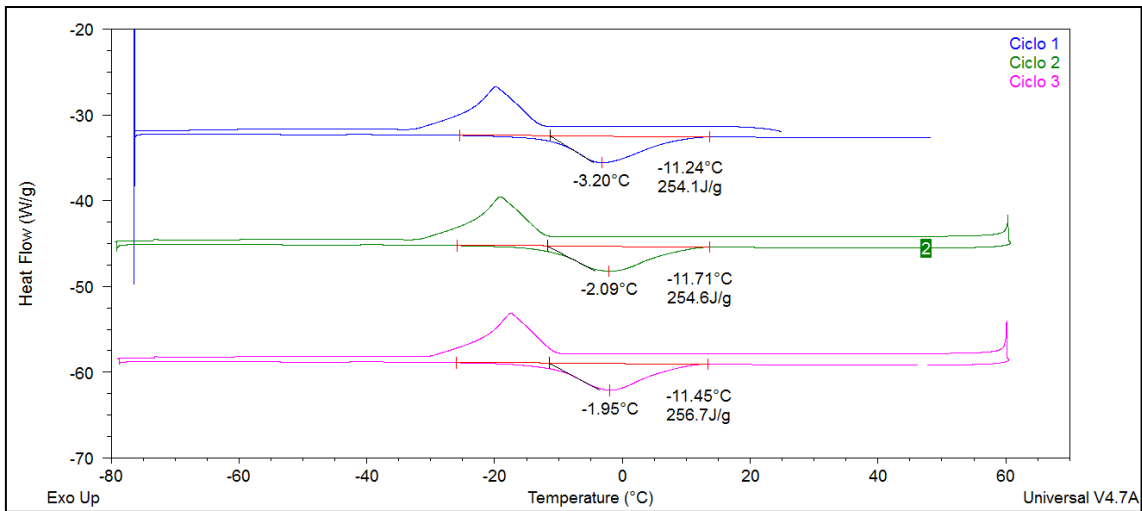


Figura A45 – Termograma de DSC da solução 200 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

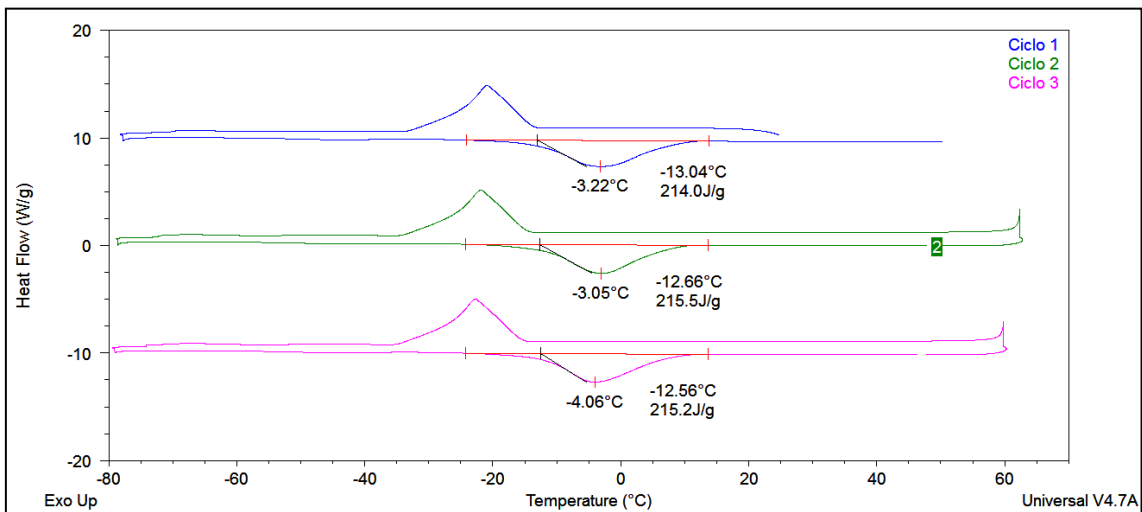


Figura A46 – Termograma de DSC da solução 400 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

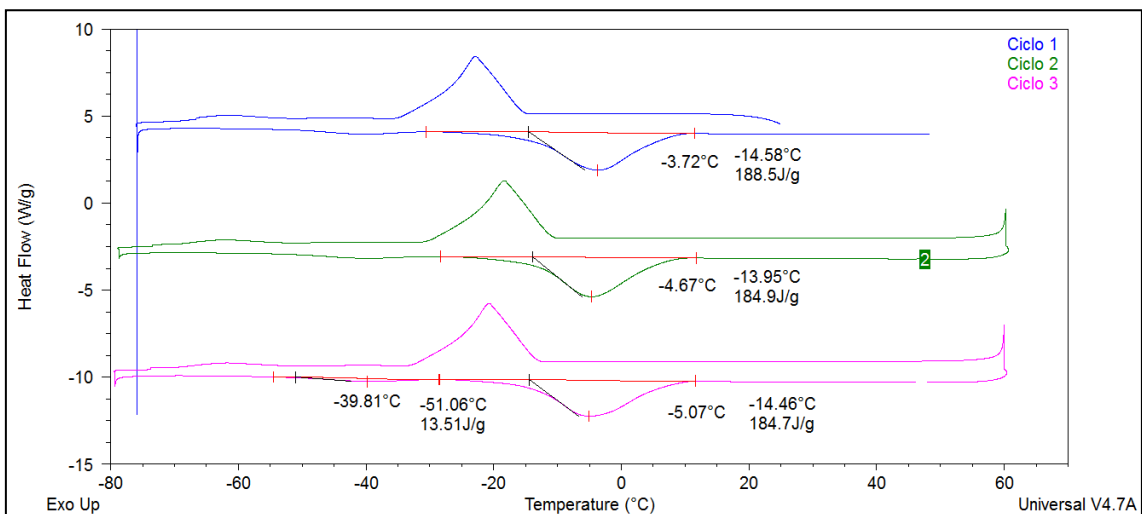


Figura A47 – Termograma de DSC da solução 600 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

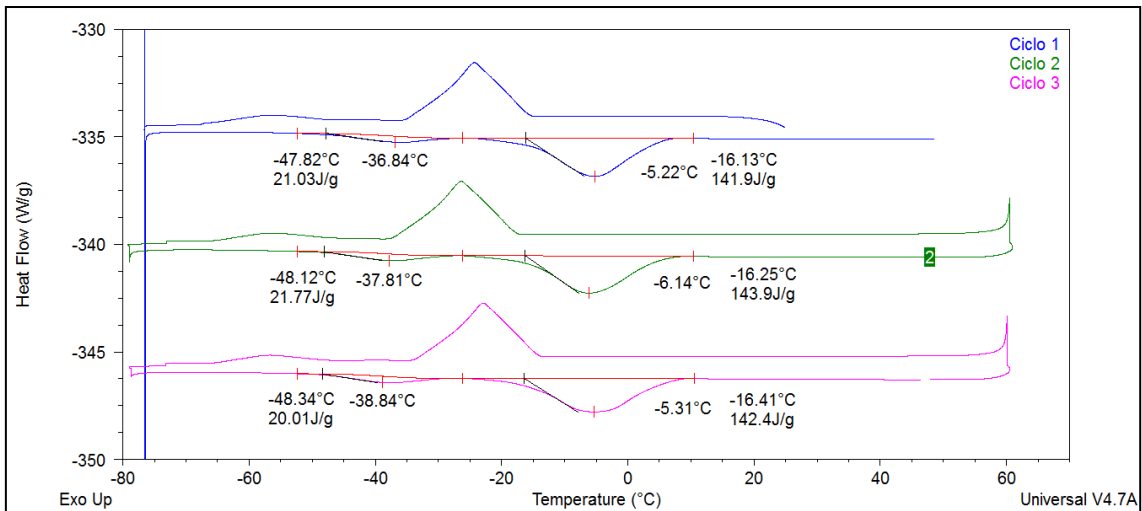


Figura A48 – Termograma de DSC da solução 800 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

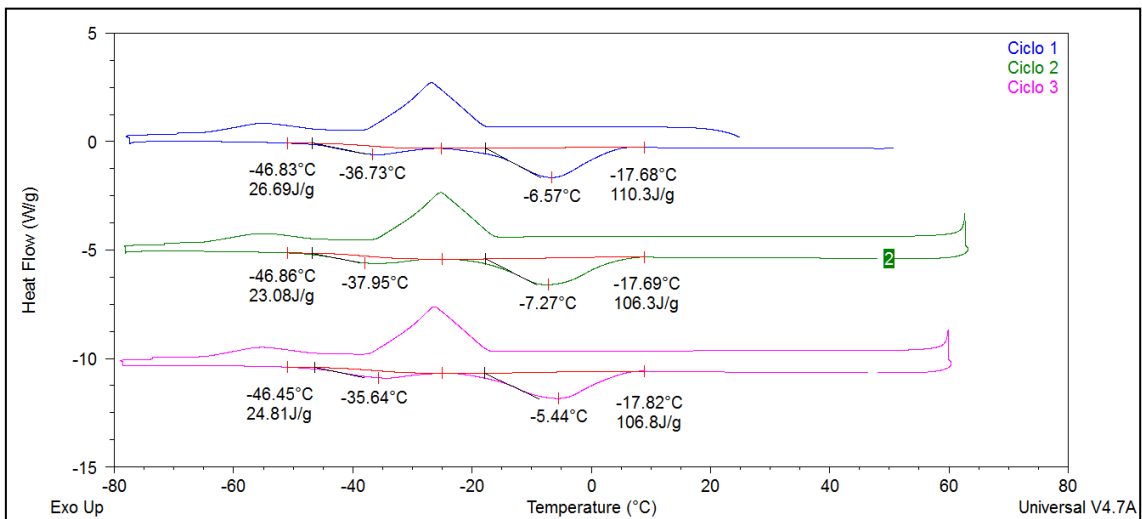


Figura A49 – Termograma de DSC da solução 1000 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

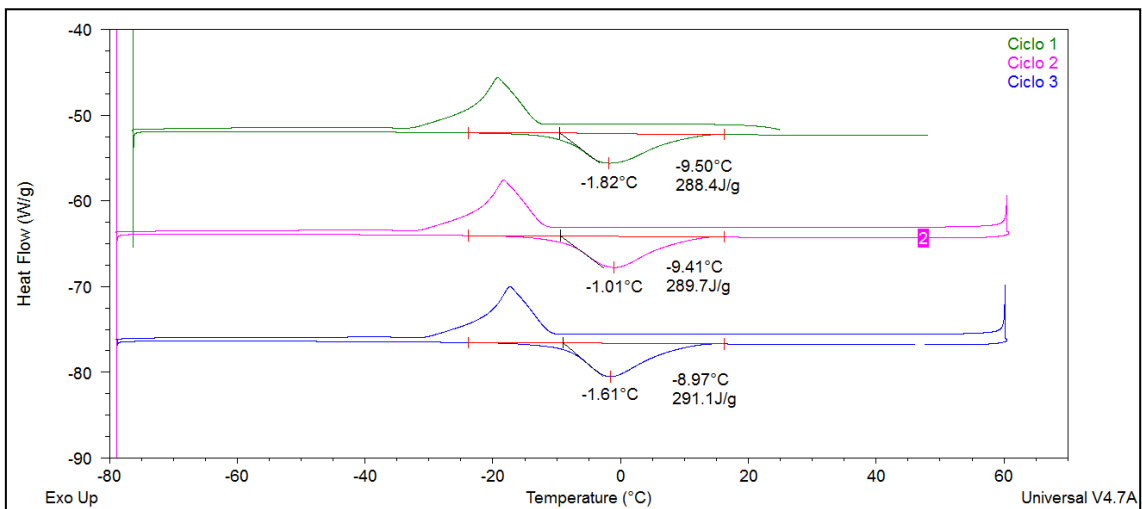


Figura A50 – Termograma de DSC da solução 1 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

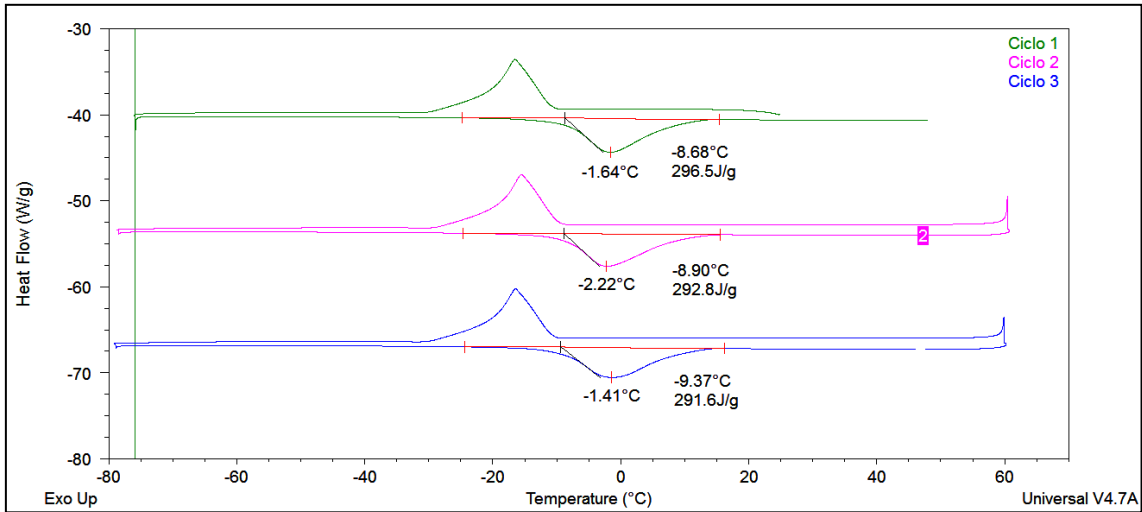


Figura A51 – Termograma de DSC da solução 10 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

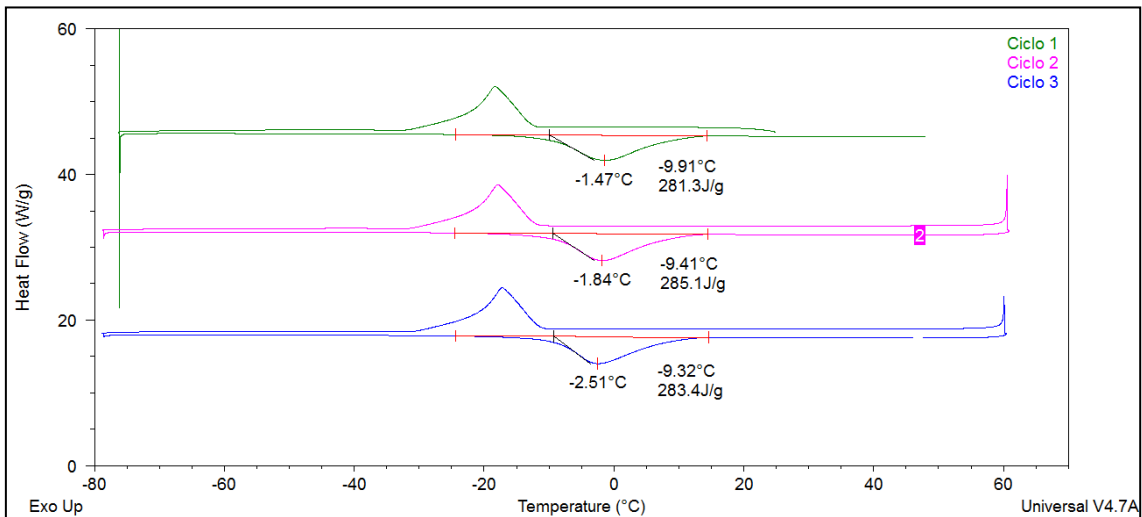


Figura A52 – Termograma de DSC da solução 100 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

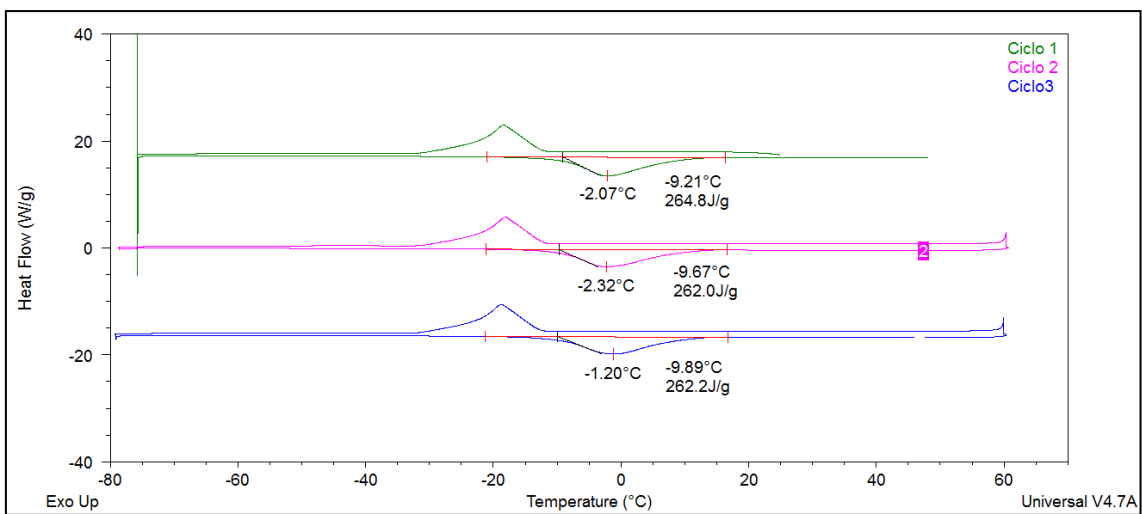


Figura A53 – Termograma de DSC da solução 200 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

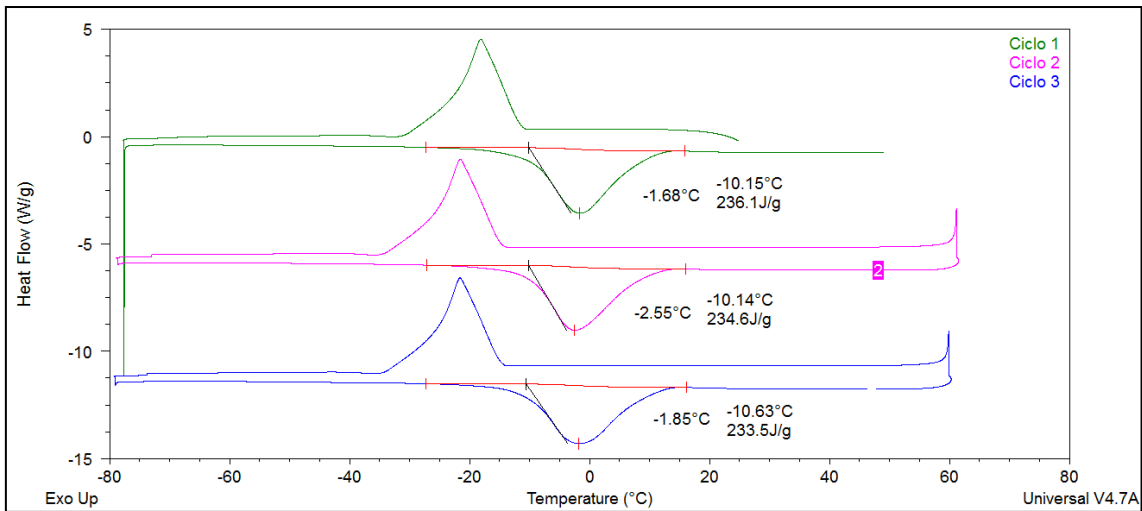


Figura A54 – Termograma de DSC da solução 400 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

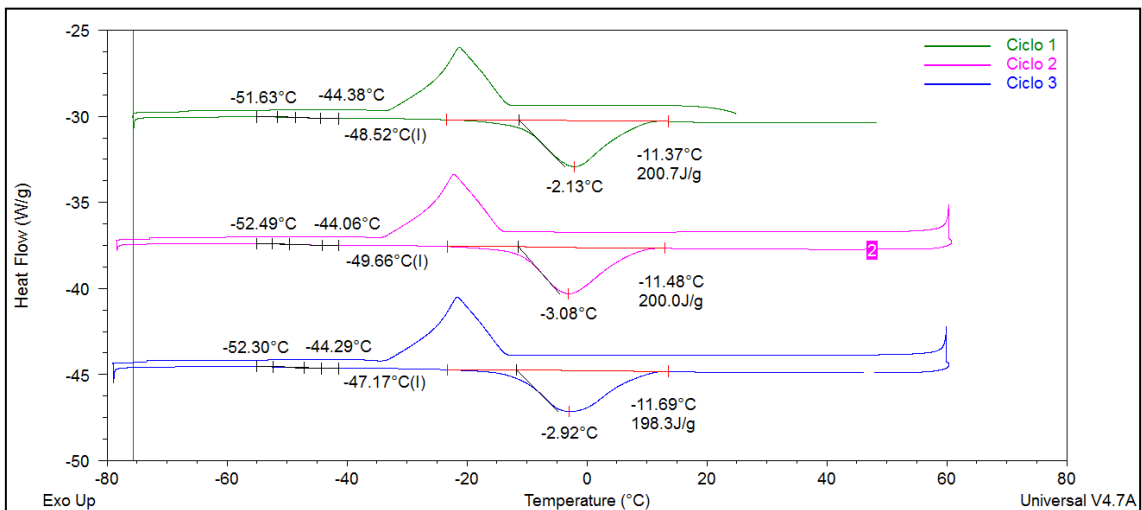


Figura A55 – Termograma de DSC da solução 600 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

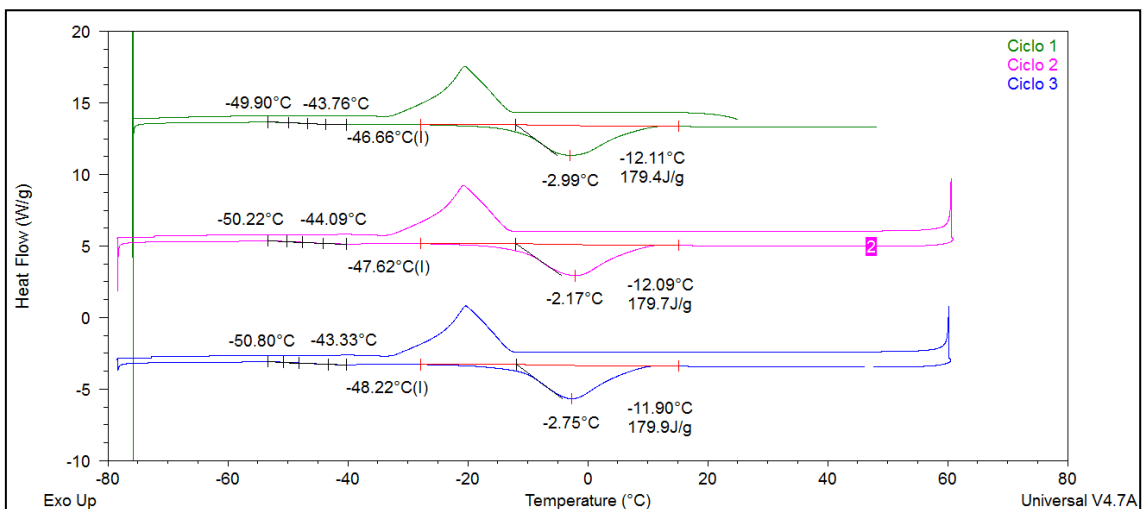


Figura A56 – Termograma de DSC da solução 800 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

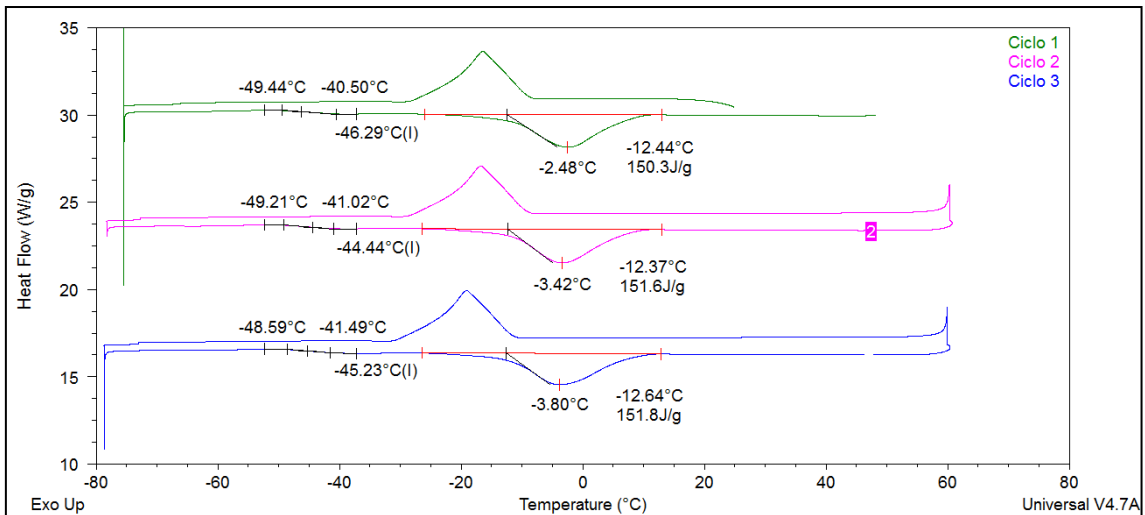


Figura A57 – Termograma de DSC da solução 1000 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

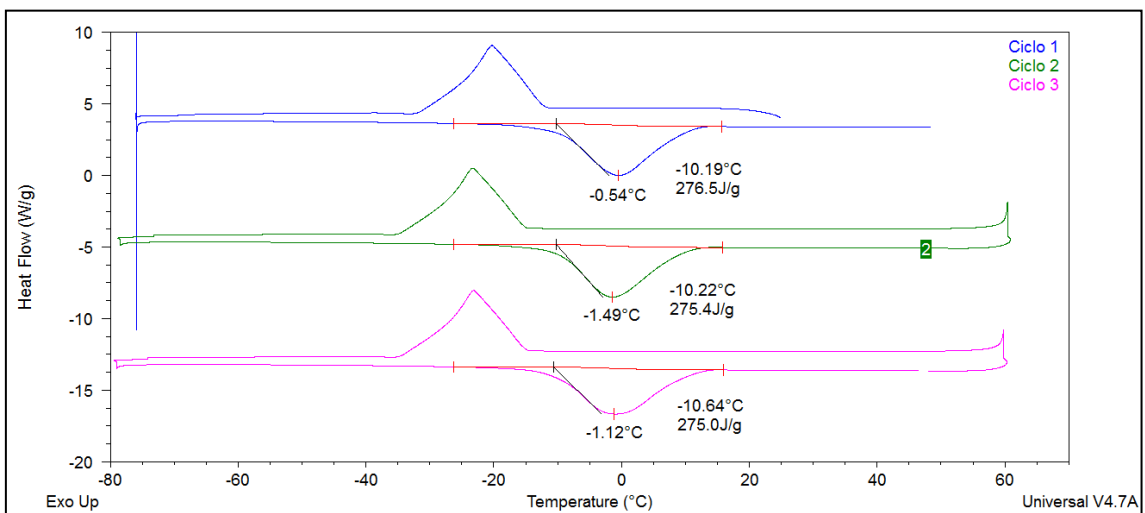


Figura A58 – Termograma de DSC da solução 1 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

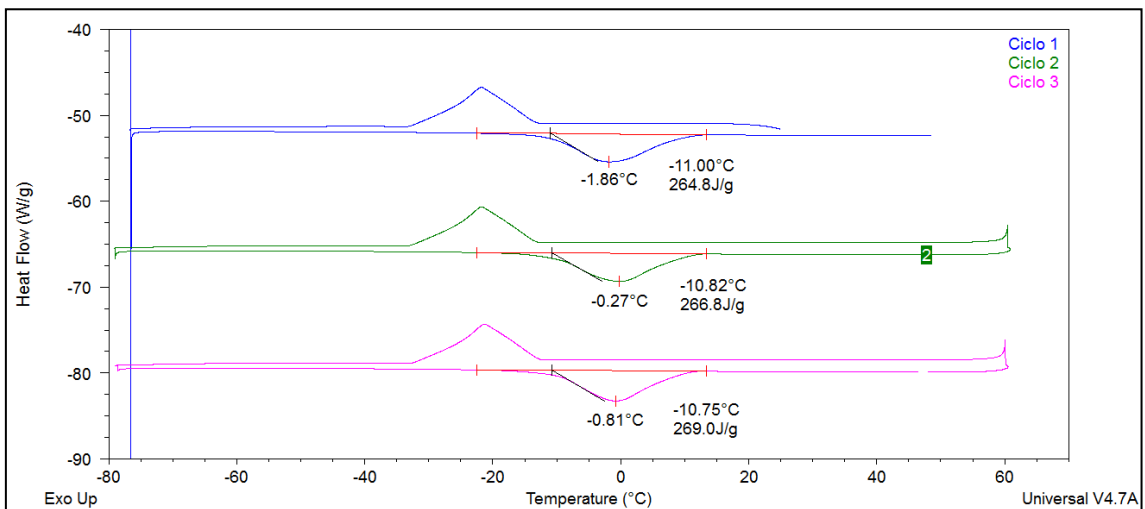


Figura A59 – Termograma de DSC da solução 10 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

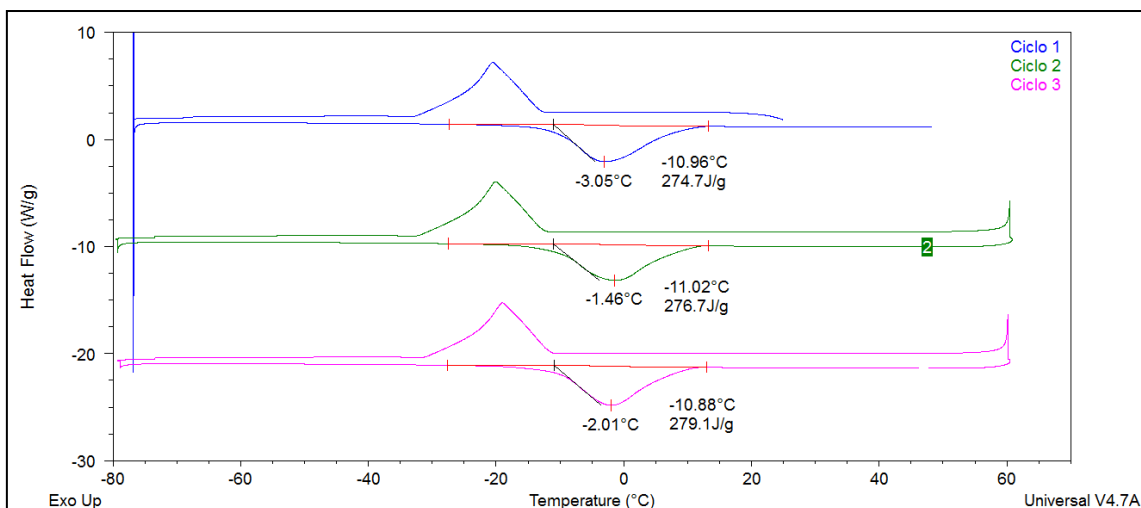


Figura A60 – Termograma de DSC da solução 100 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

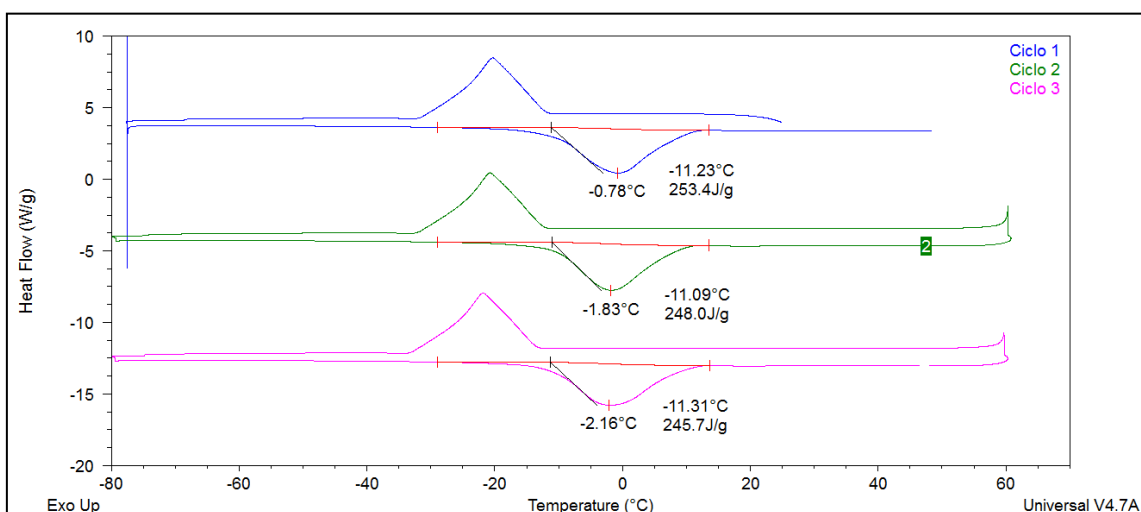


Figura A61 – Termograma de DSC da solução 200 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

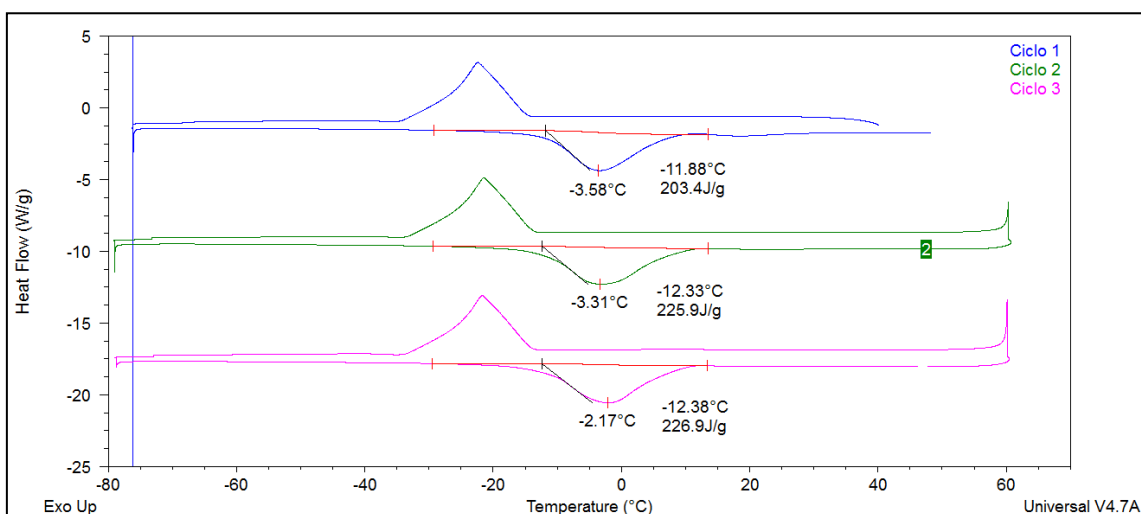


Figura A62 – Termograma de DSC da solução 400 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

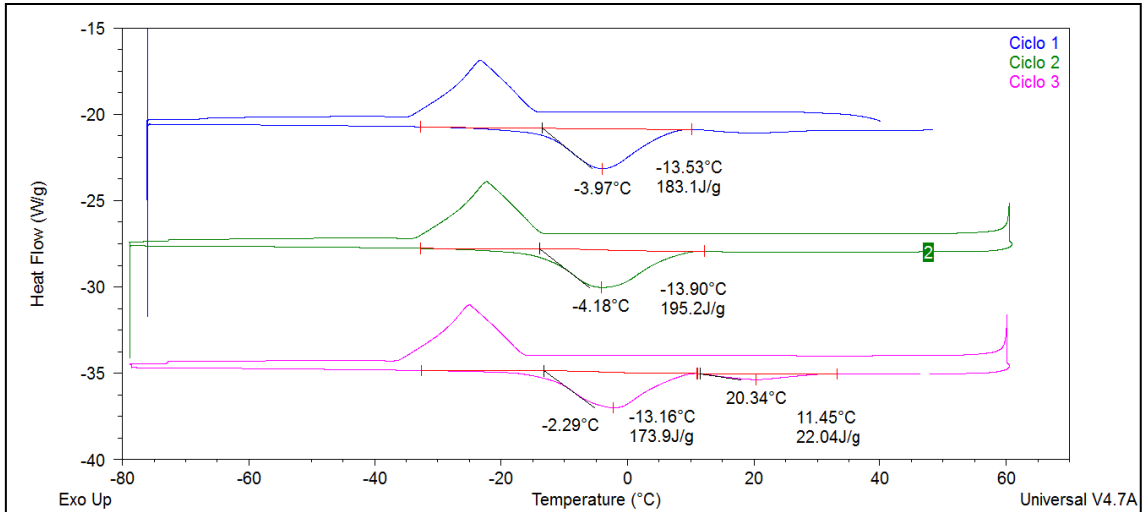


Figura A63 – Termograma de DSC da solução 600 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

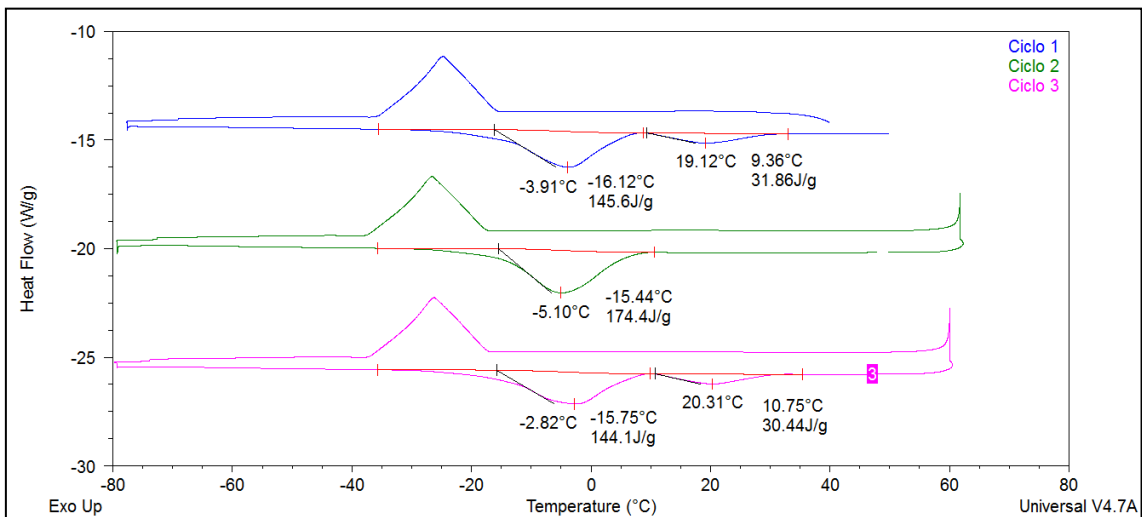


Figura A64 – Termograma de DSC da solução 800 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

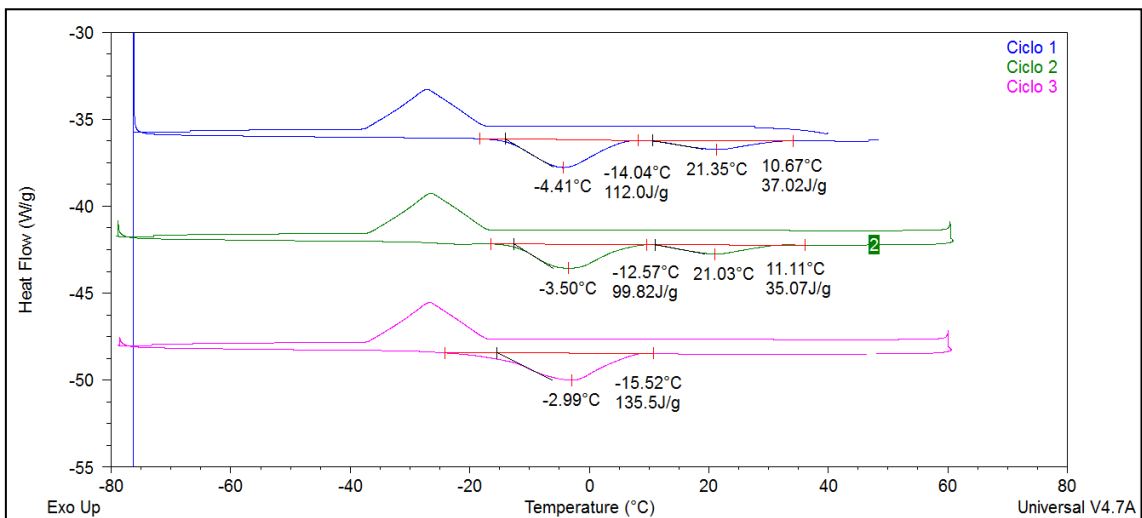


Figura A65 – Termograma de DSC da solução 1000 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

ANEXO VI – Função de correlação e espectro de DLS dos LI 1-6.

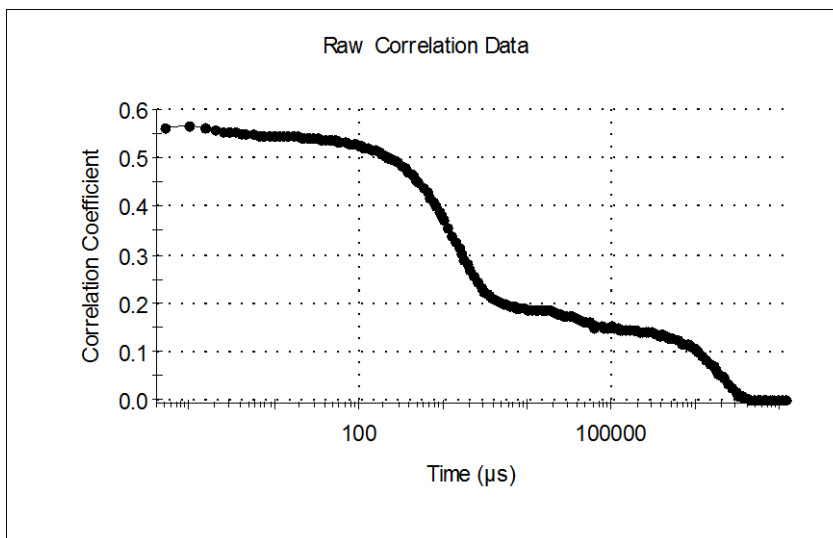


Figura A66 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

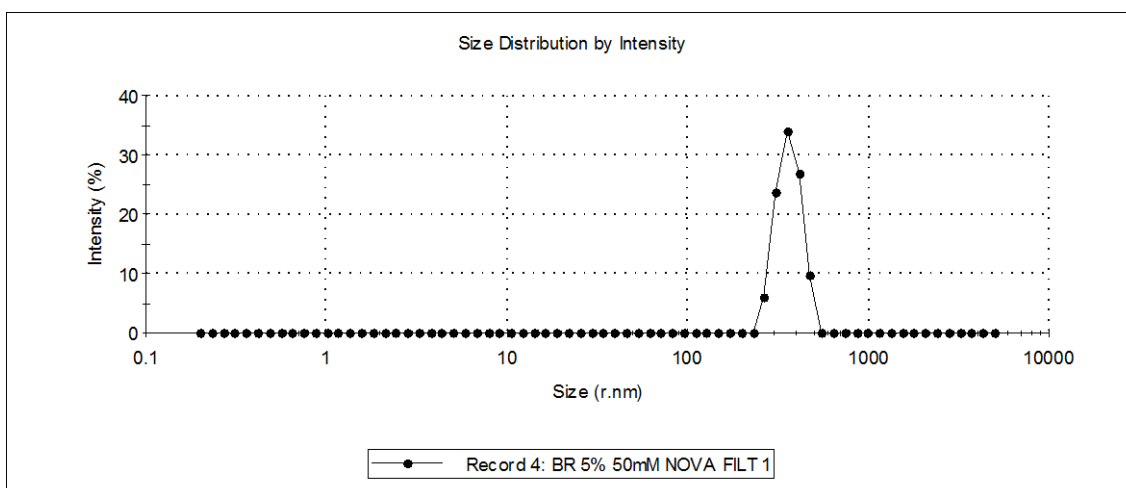


Figura A67 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

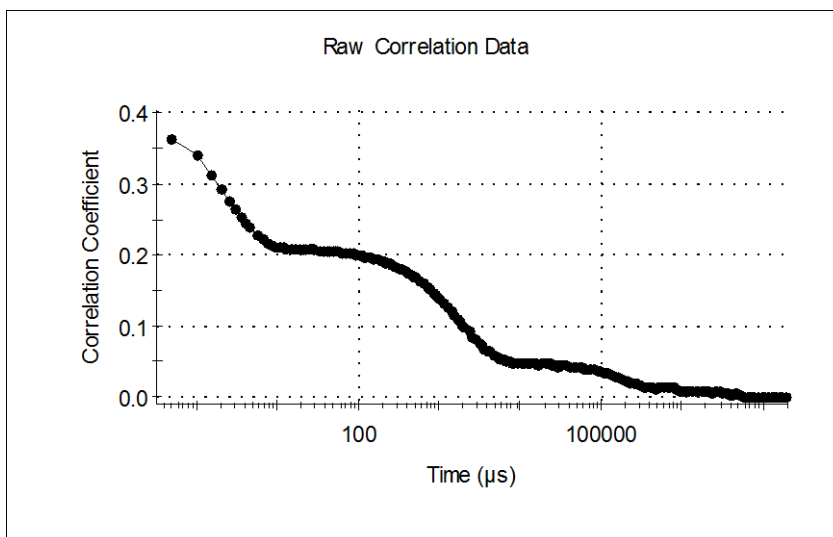


Figura A68 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

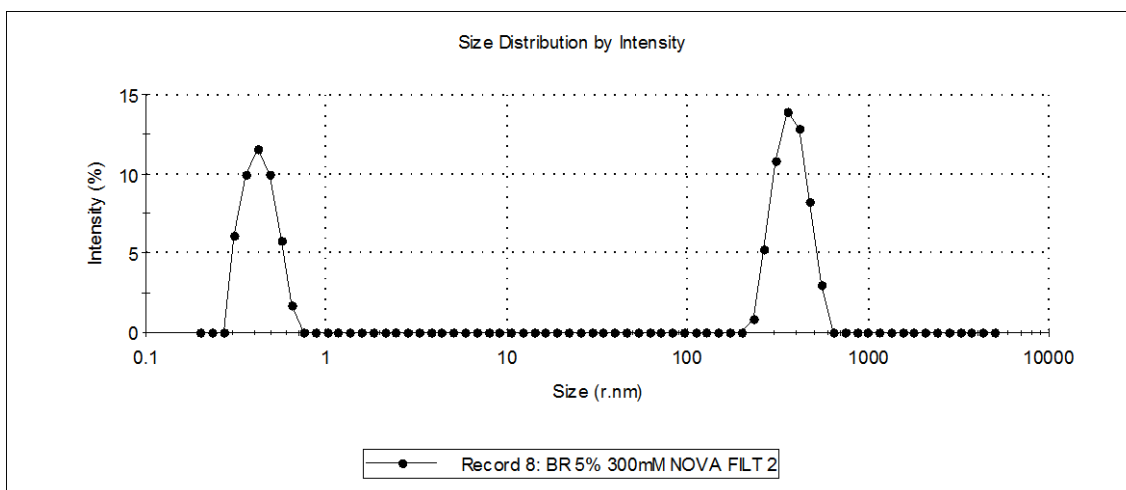


Figura A69 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

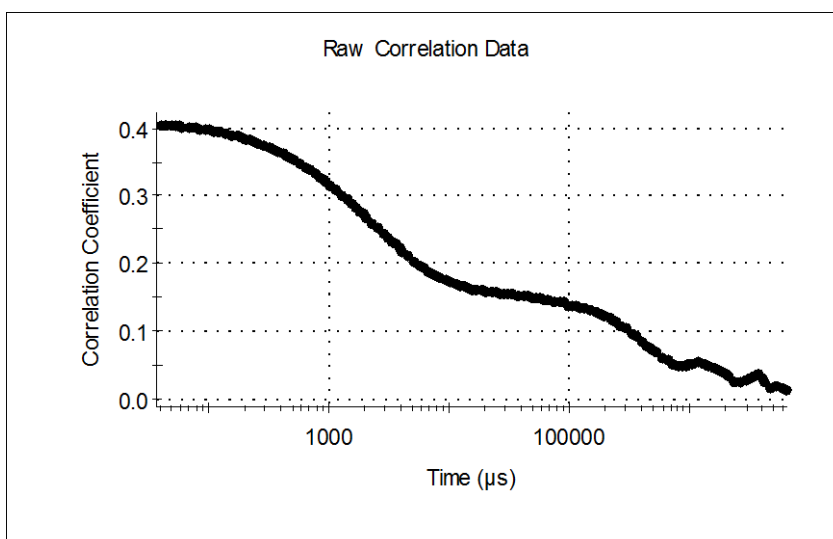


Figura A70 – Função de correlação da solução 600 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

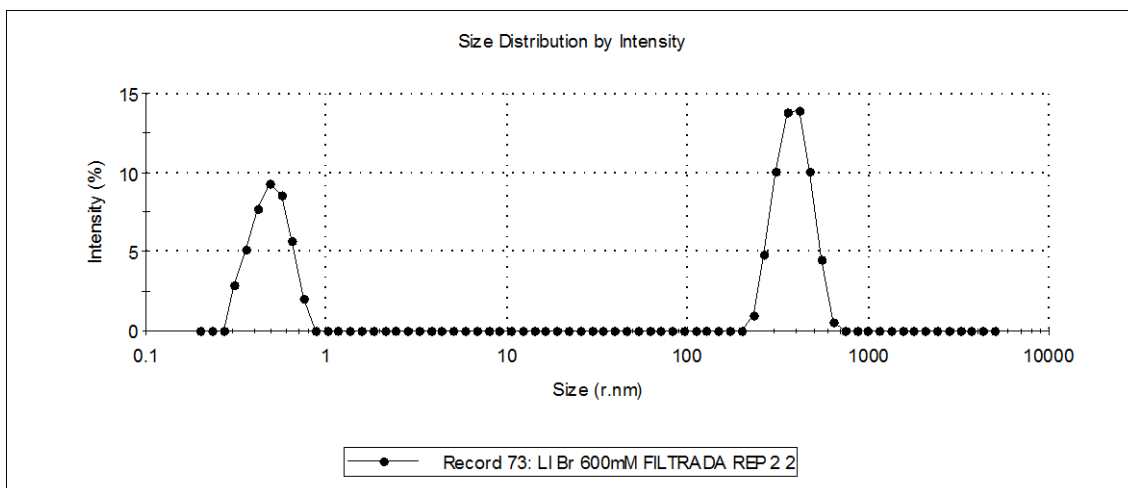


Figura A71 – Espectro de DLS da solução 600 mM do LI 1 na mistura etanol em água (4,75%).

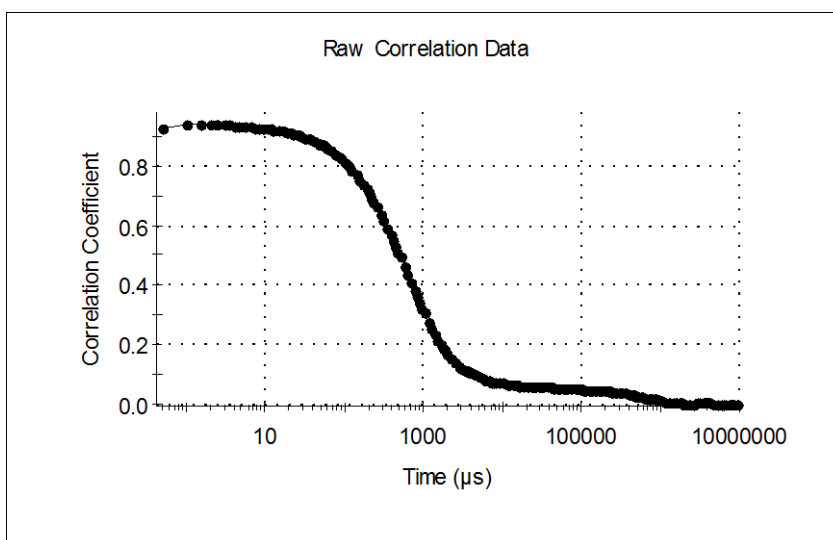


Figura A72 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

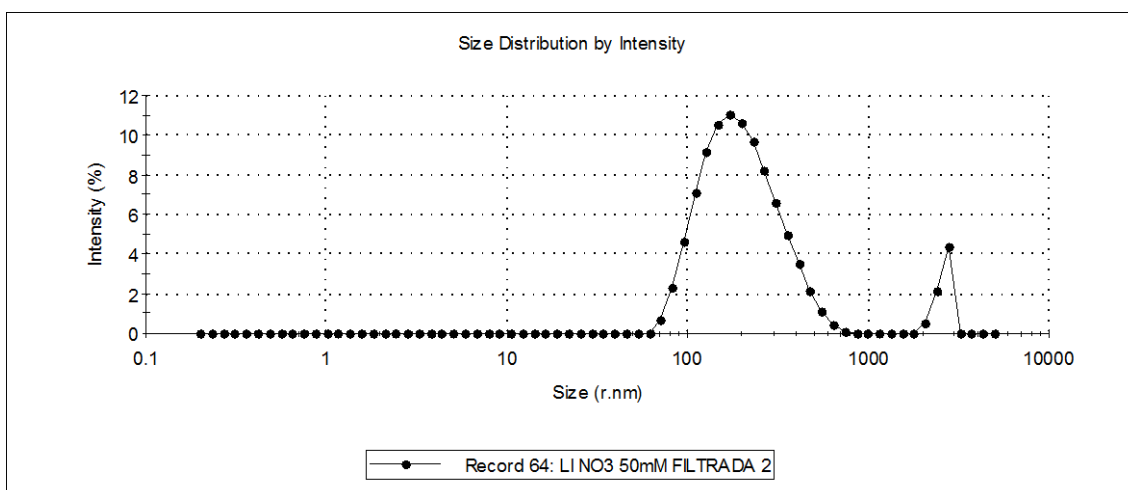


Figura A73 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

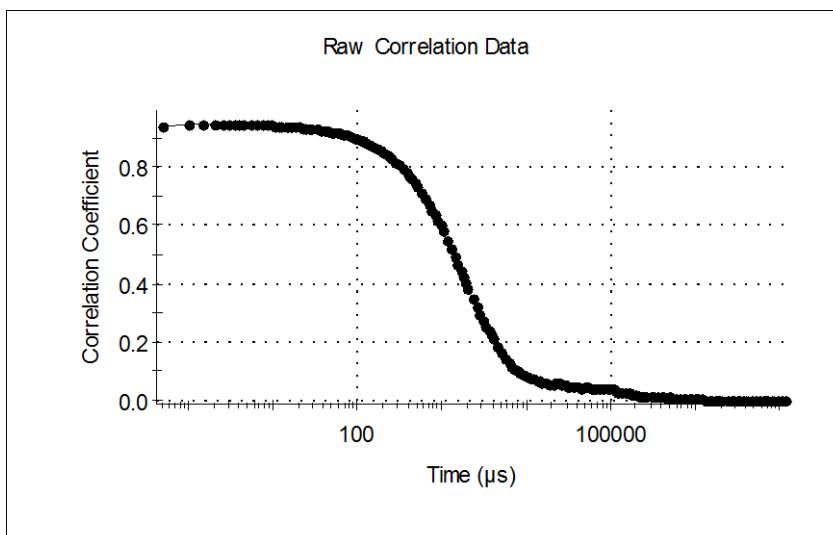


Figura A74 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

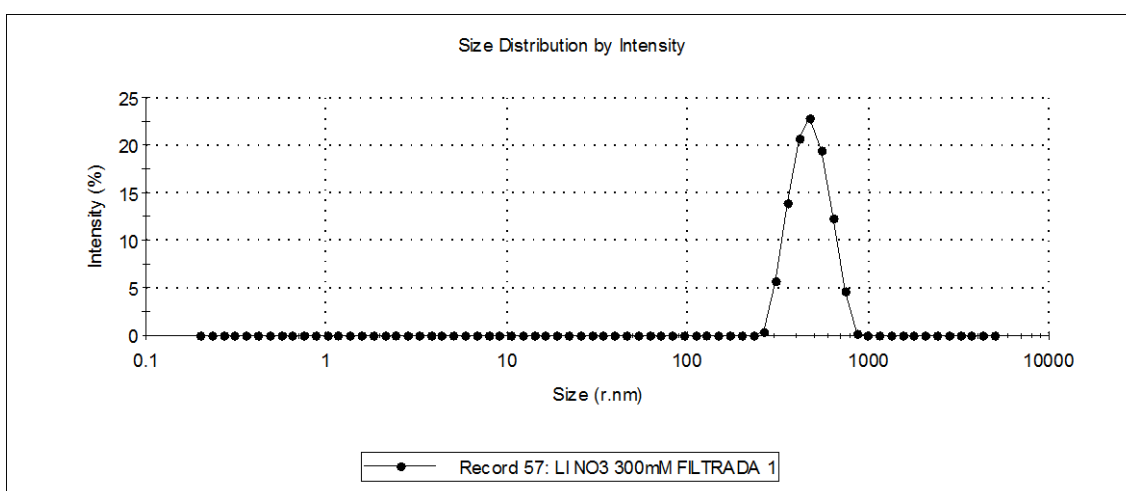


Figura A75 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

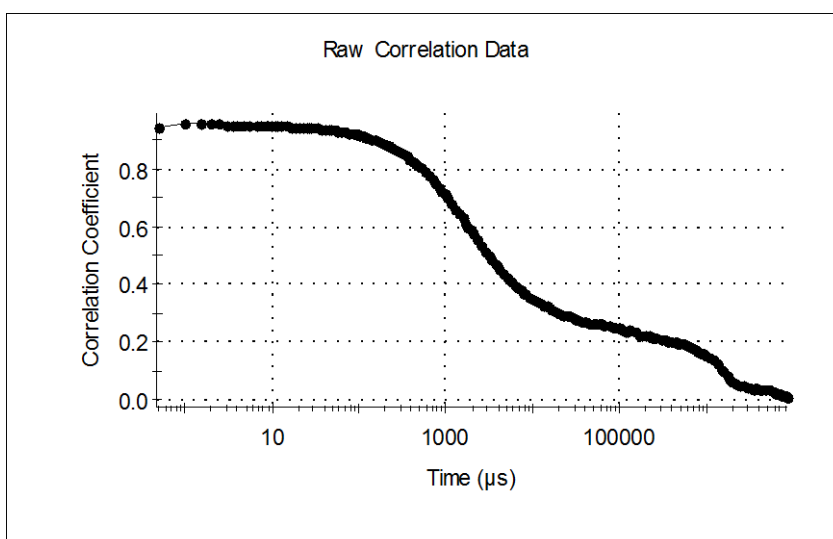


Figura A76 – Função de correlação da solução 600 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

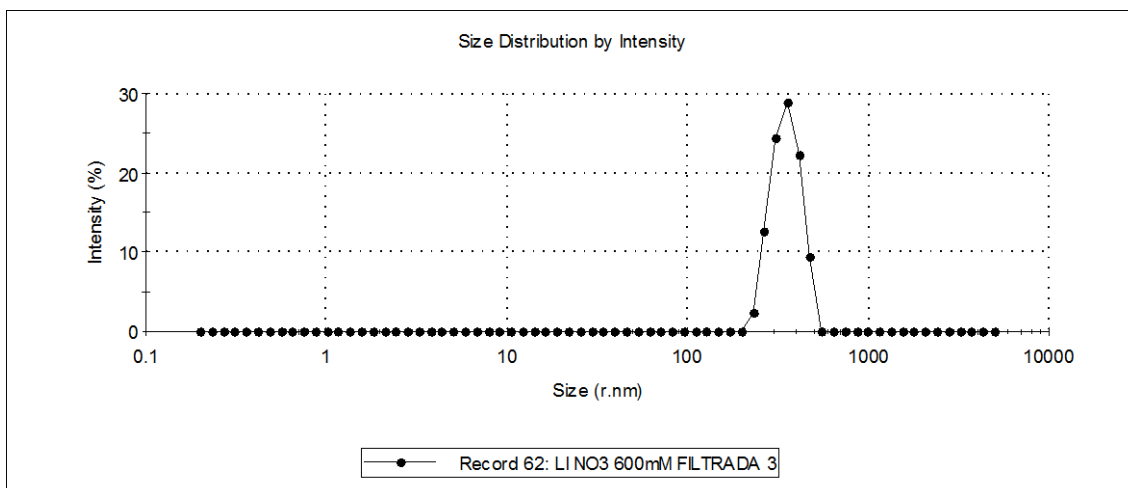


Figura A77 – Espectro de DLS da solução 600 mM do LI 2 na mistura etanol em água (4,75%).

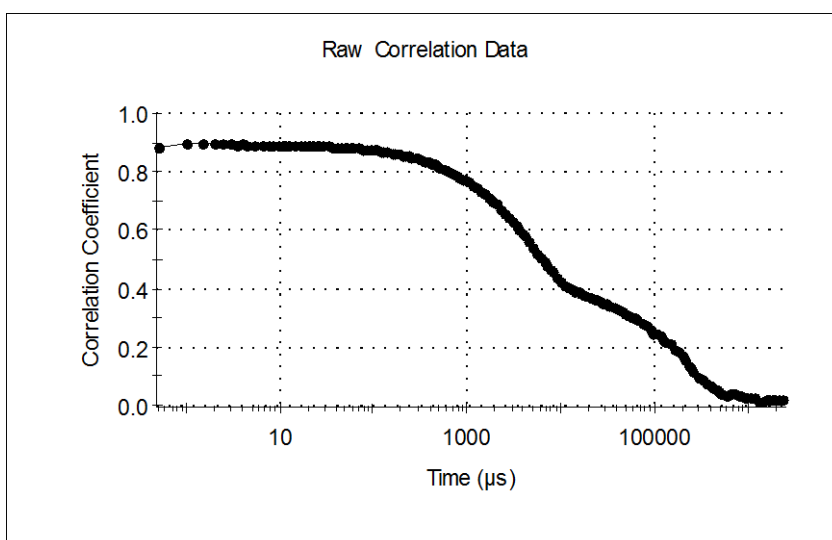


Figura A78 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

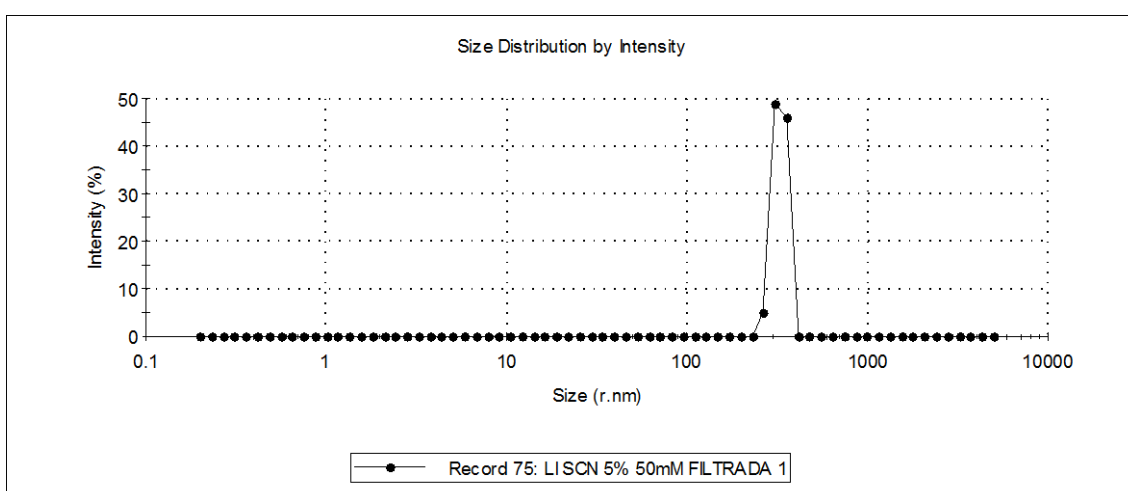


Figura A79 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

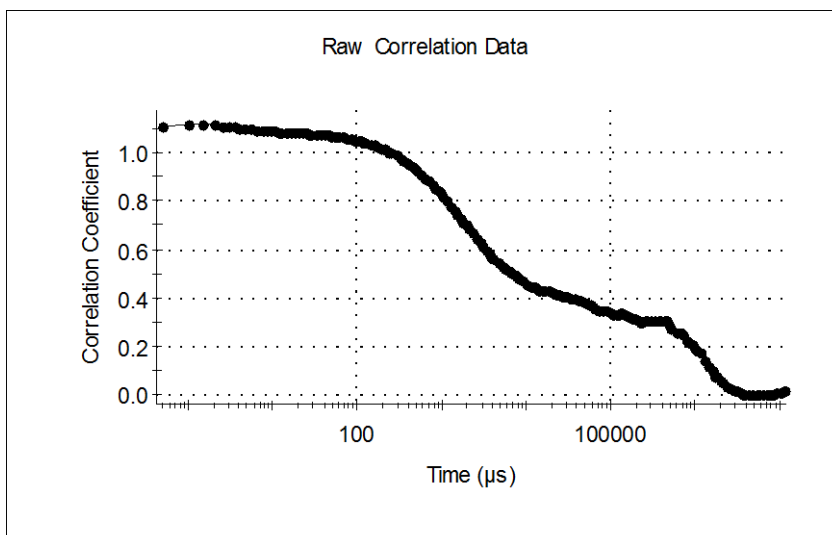


Figura A80 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

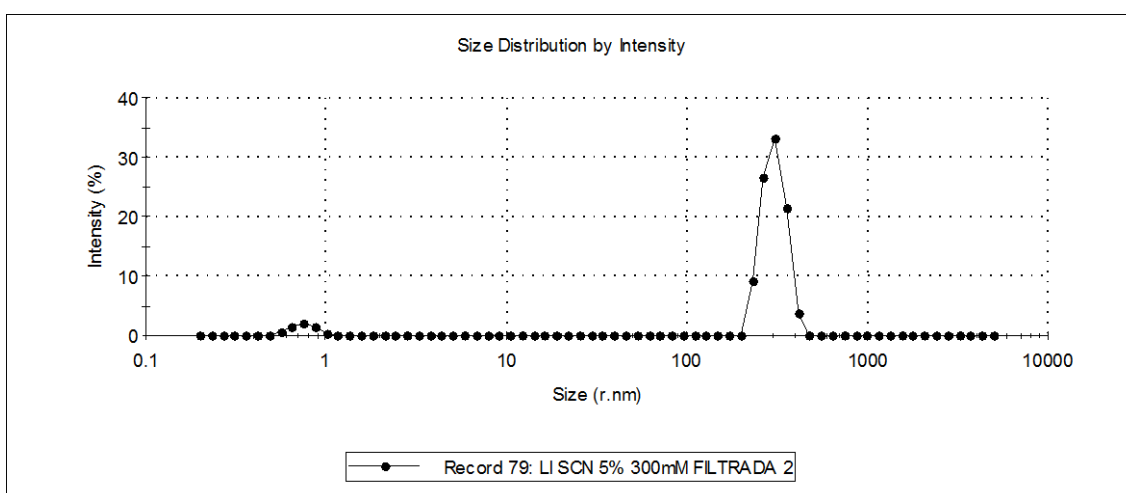


Figura A81 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

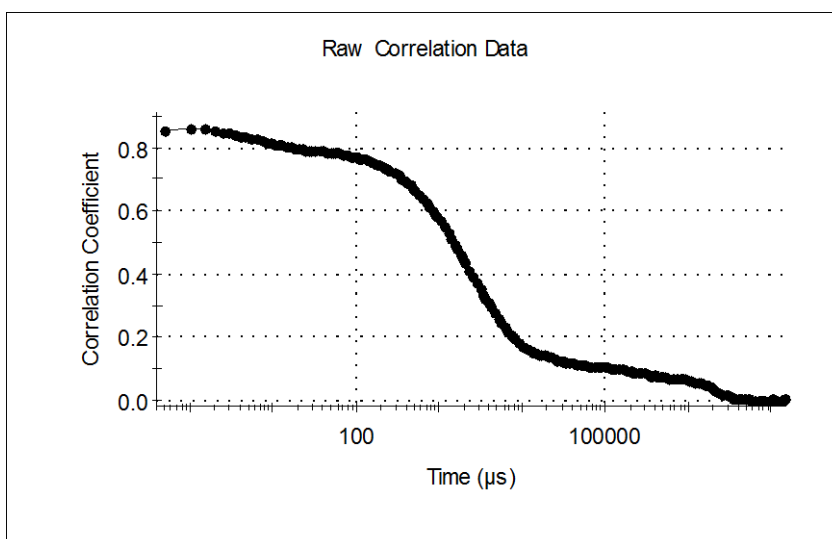


Figura A82 – Função de correlação da solução 600 mM do LI 3 na mistura 5% de etanol em água (4,75%).

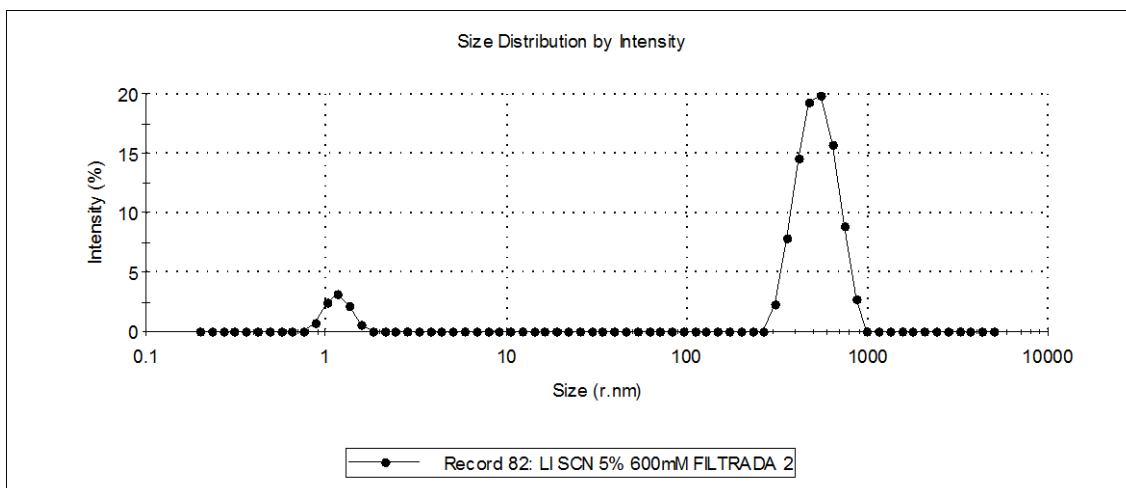


Figura A83 – Espectro de DLS da solução 600 mM do LI 3 na mistura etanol em água (4,75%).

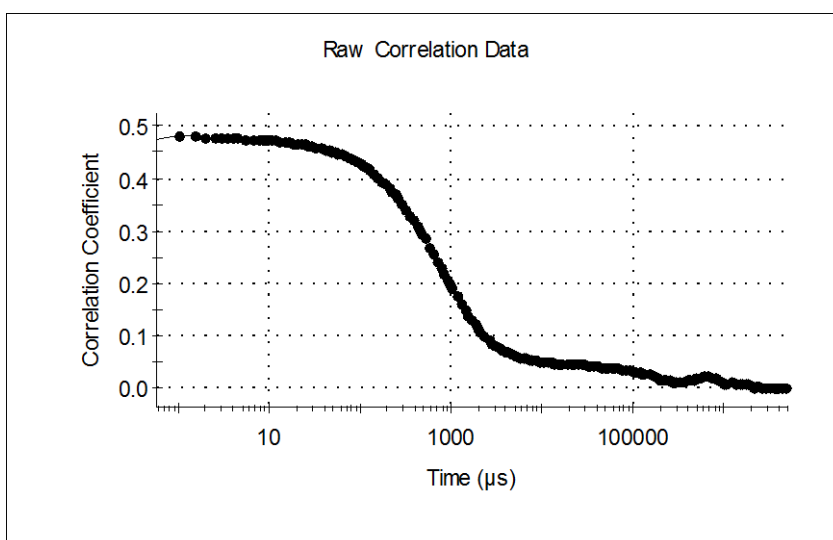


Figura A84 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

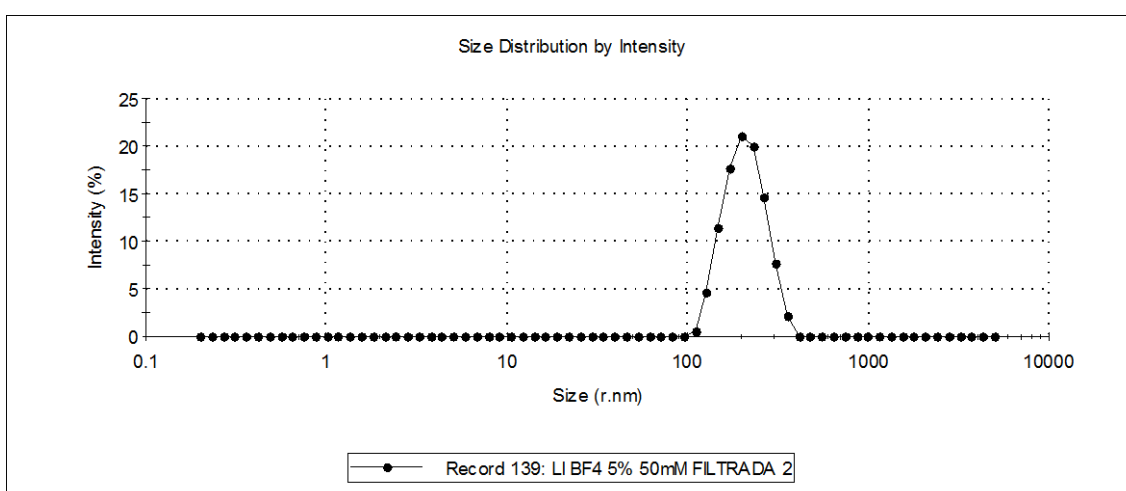


Figura A85 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

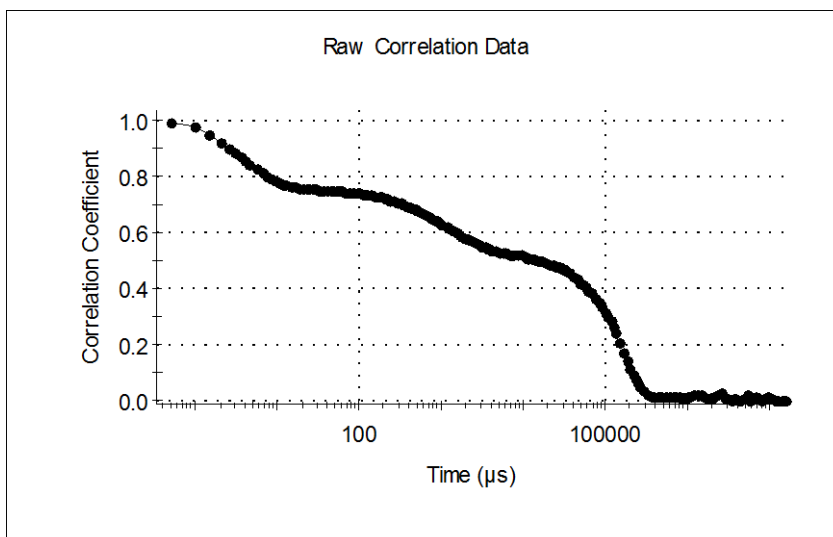


Figura A86 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

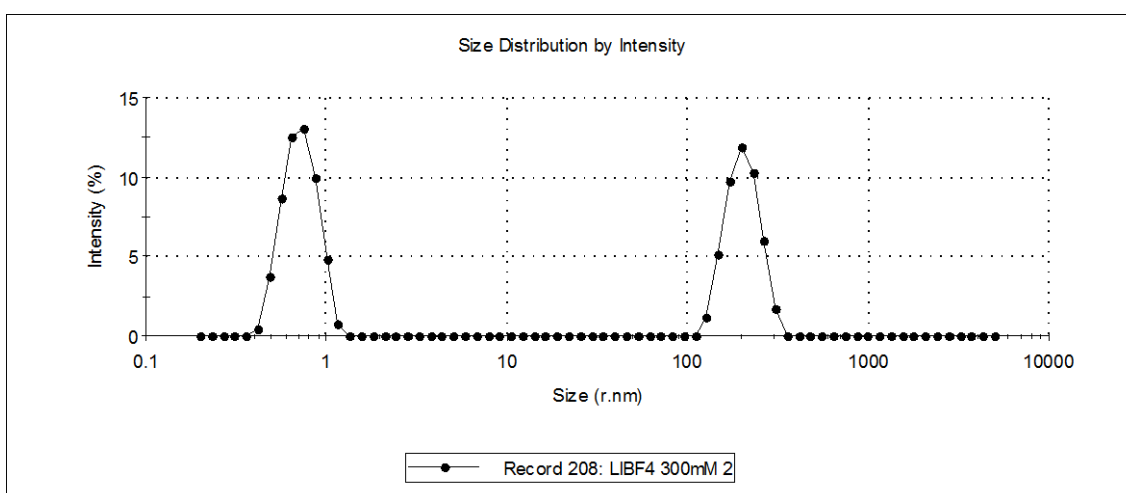


Figura A87 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

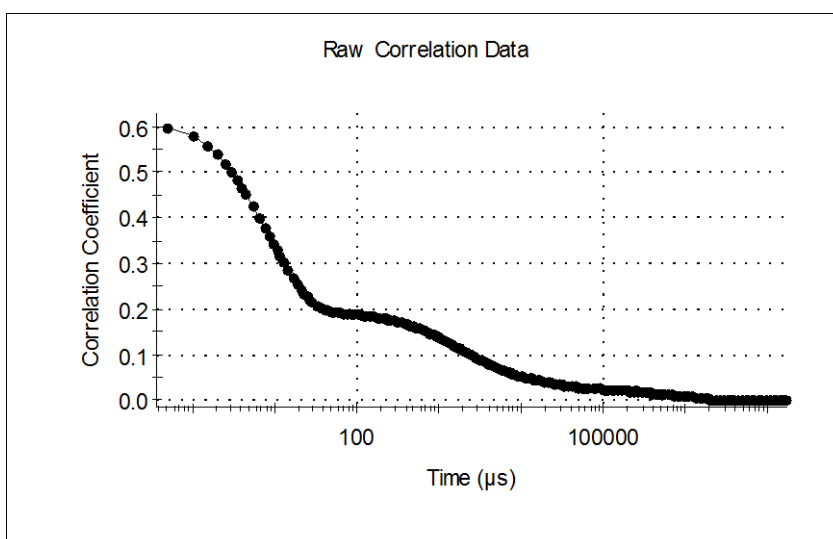


Figura A88 – Função de correlação da solução 600 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

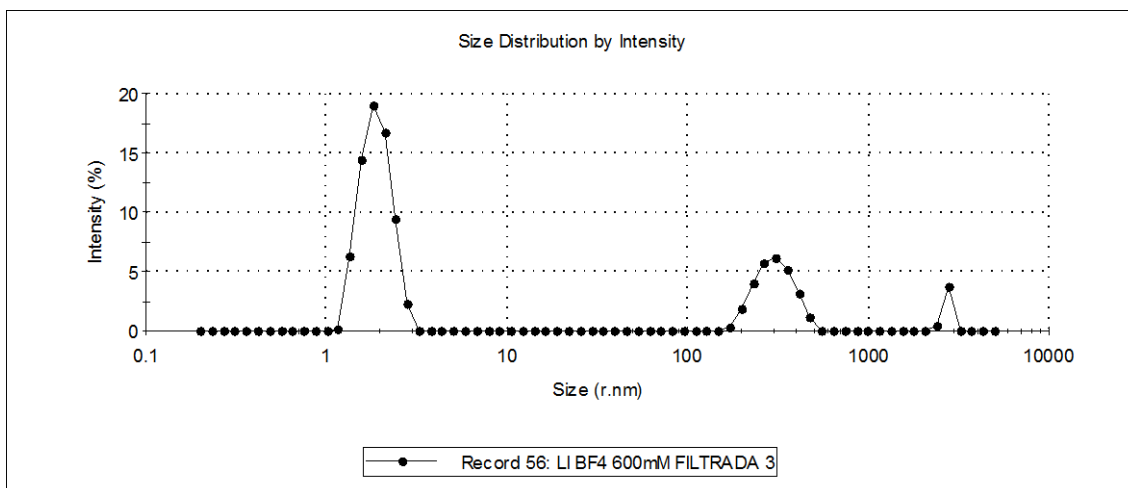


Figura A89 – Espectro de DLS da solução 600 mM do LI 4 na mistura etanol em água (4,75%).

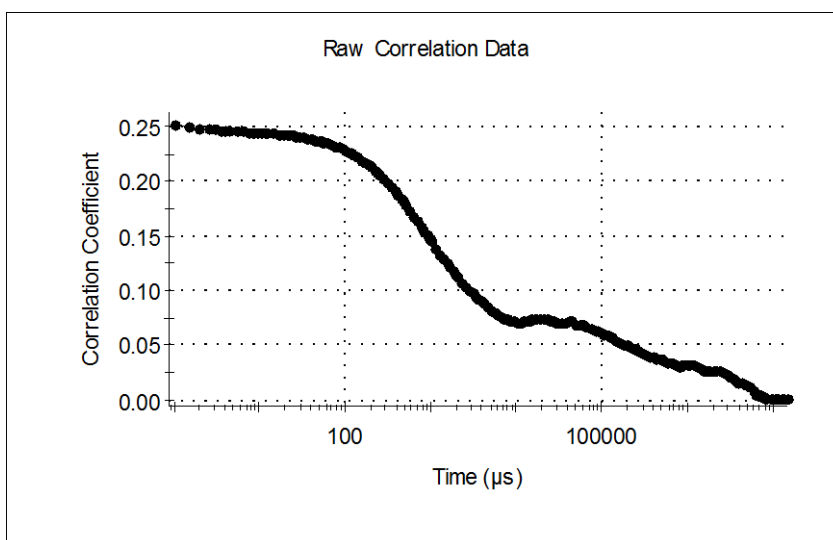


Figura A90 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 6 na mistura etanol em água (4,75%).

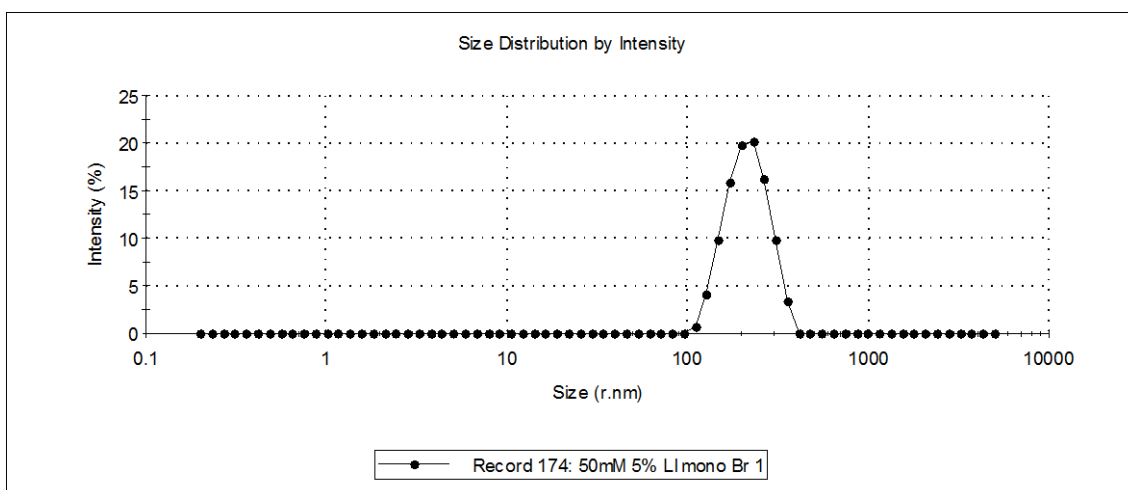


Figura A91 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 6 na mistura etanol em água (4,75%).

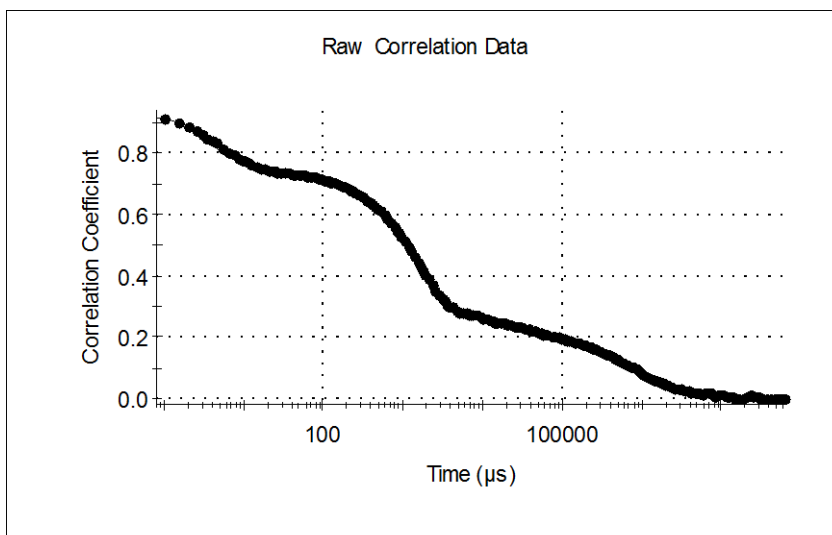


Figura A92 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 6 na mistura etanol em água (4,75%).

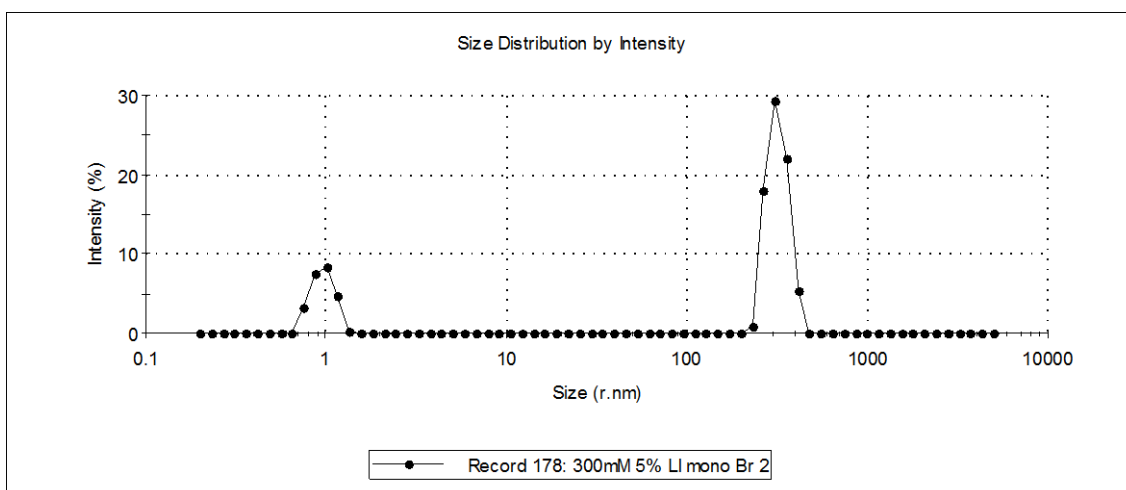


Figura A93 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 6 na mistura etanol em água (4,75%).

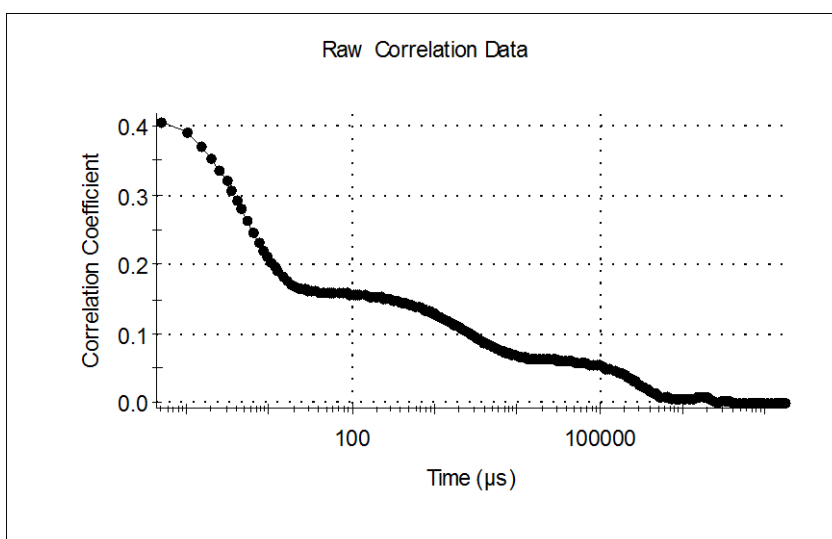


Figura A94 – Função de correlação da solução 600 mM do LI 6 na mistura etanol em água (4,75%).

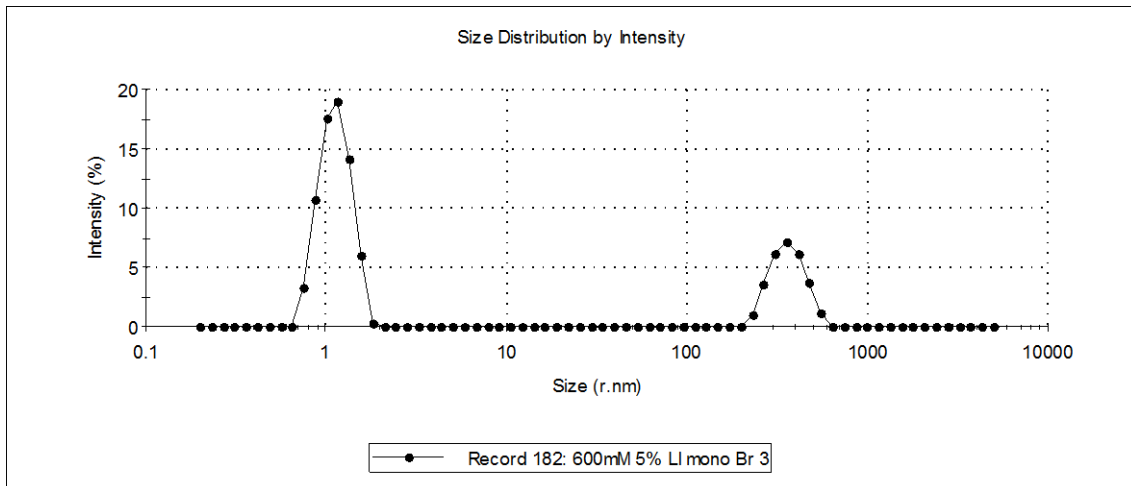


Figura A95 – Espectro de DLS da solução 600 mM do LI 6 na mistura etanol em água (4,75%).

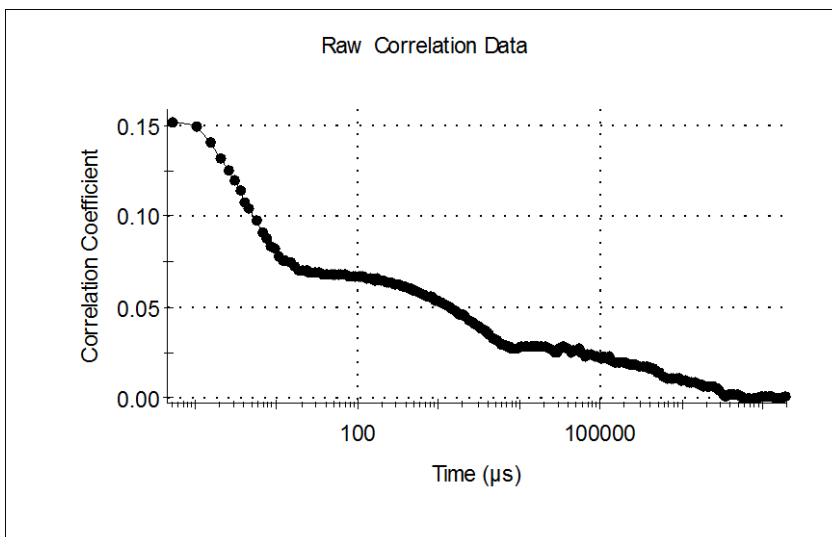


Figura A96 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 1 em etanol 95%.

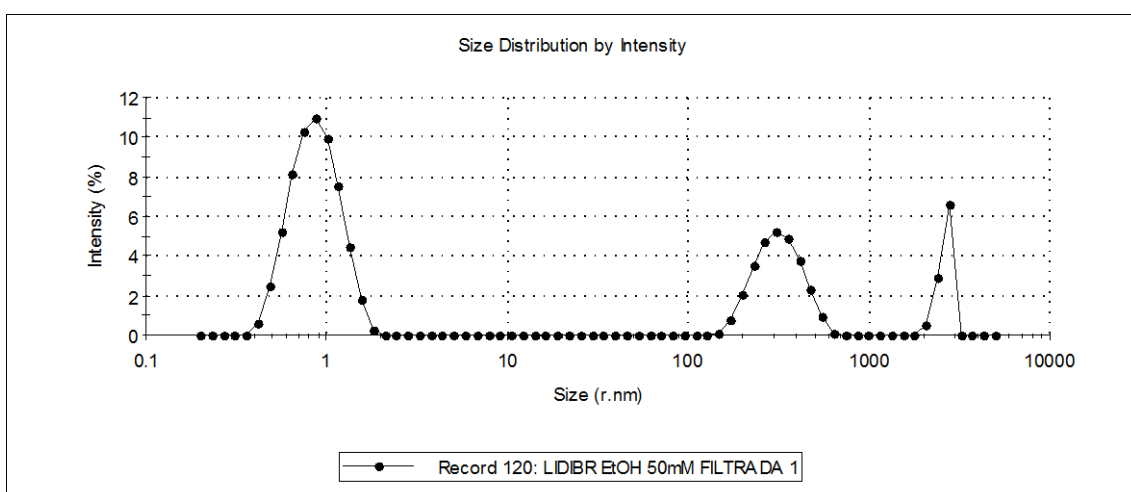


Figura A97 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 1 em etanol 95%.

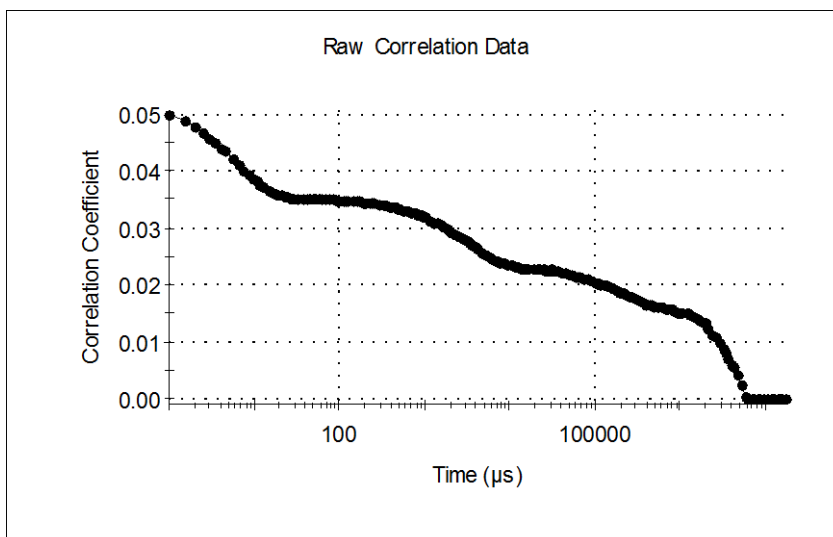


Figura A98 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 1 em etanol 95%.

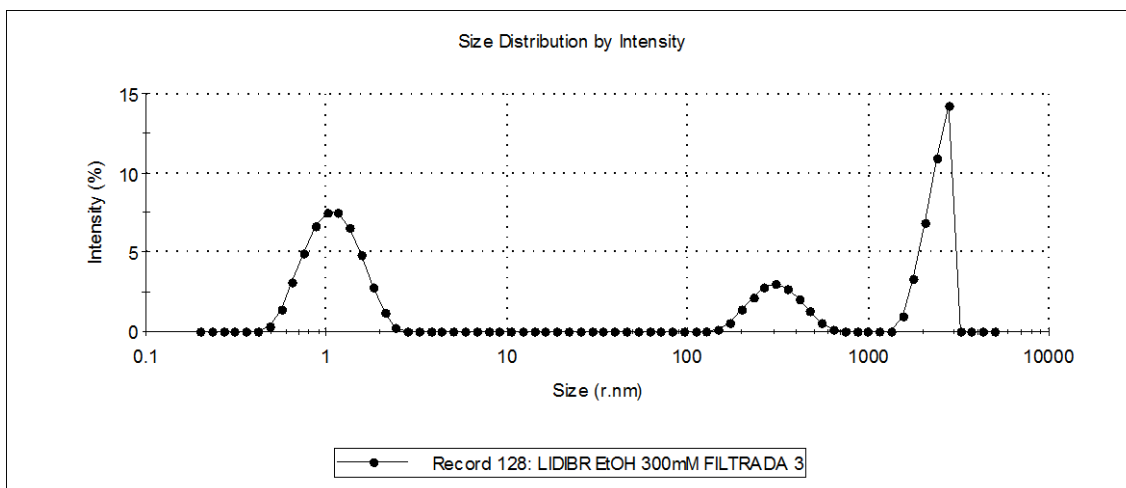


Figura A99 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 1 em etanol 95%.

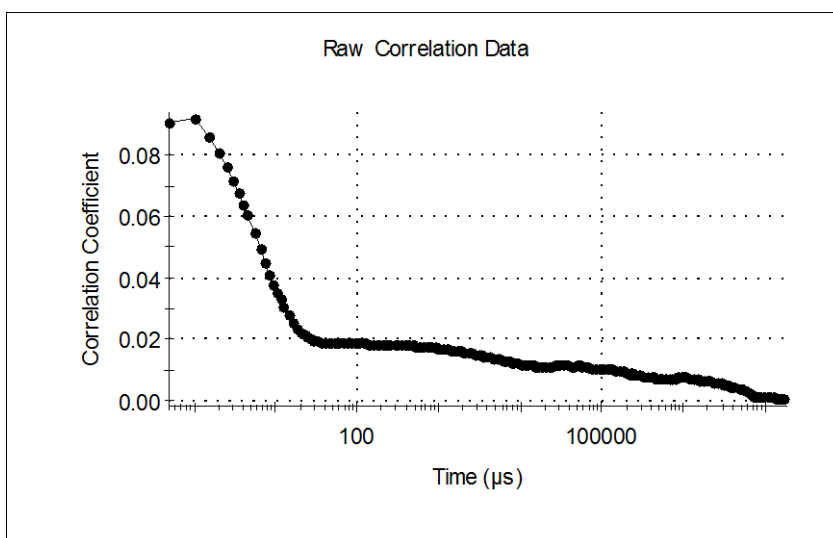


Figura A100 – Função de correlação da solução 500 mM do LI 1 em etanol 95%.

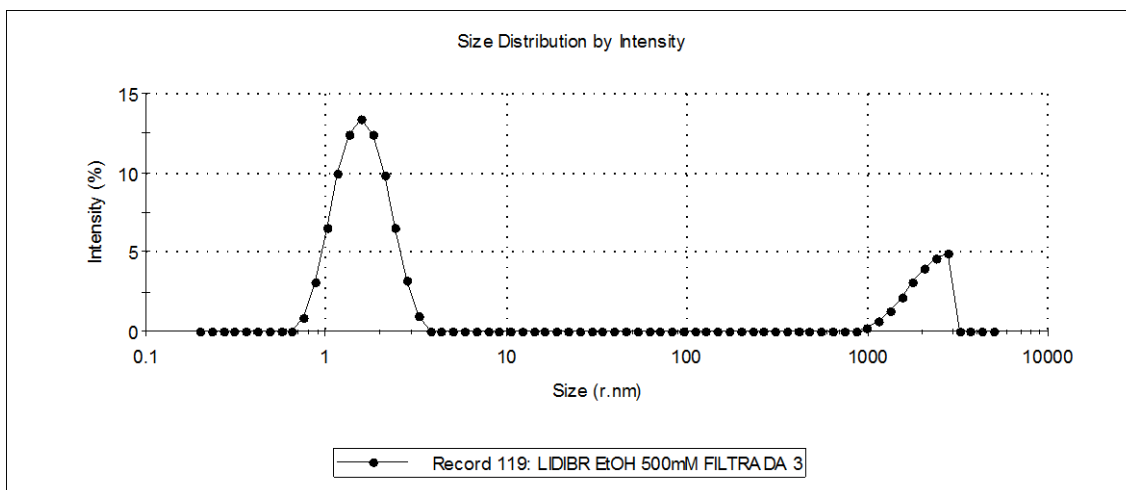


Figura A101 – Espectro de DLS da solução 500 mM do LI 1 em etanol 95%.

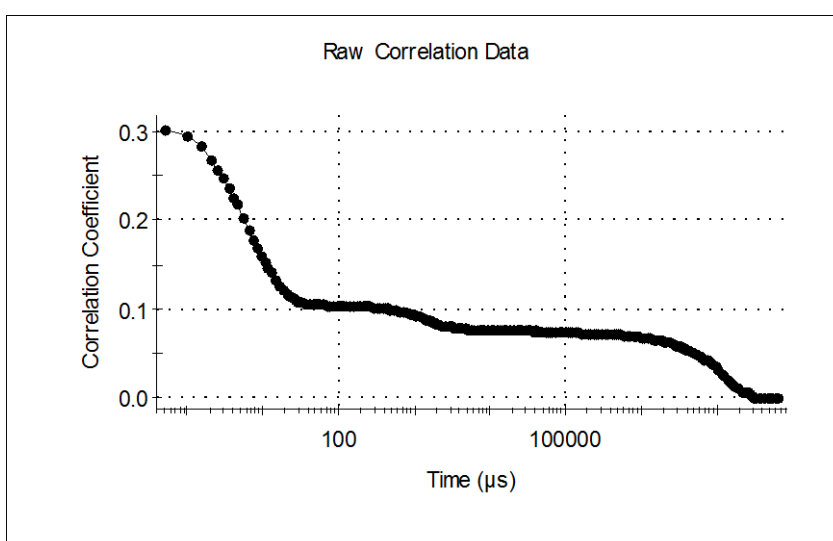


Figura A102 – Função de correlação da solução 700 mM do LI 1 em etanol 95%.

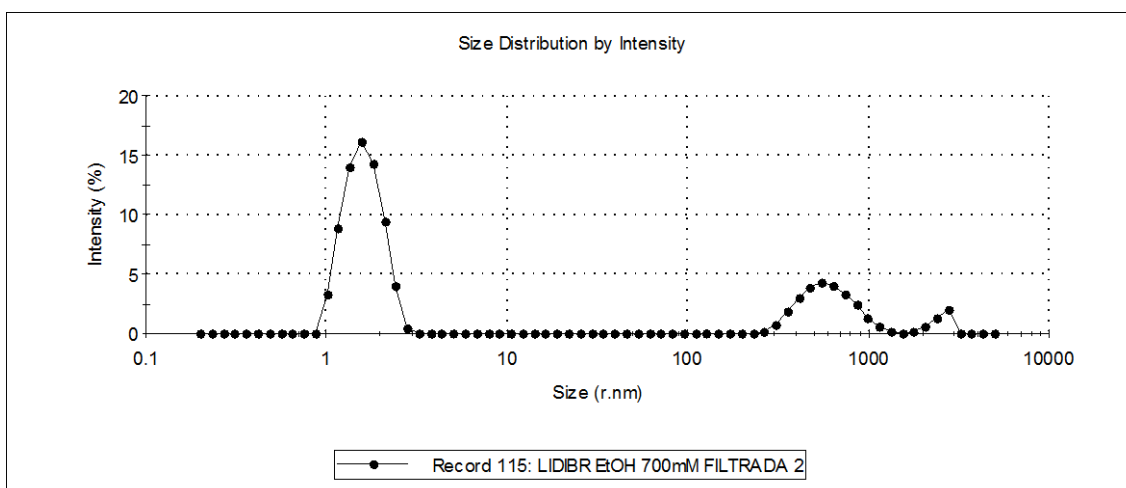


Figura A103 – Espectro de DLS da solução 700 mM do LI 1 em etanol 95%.

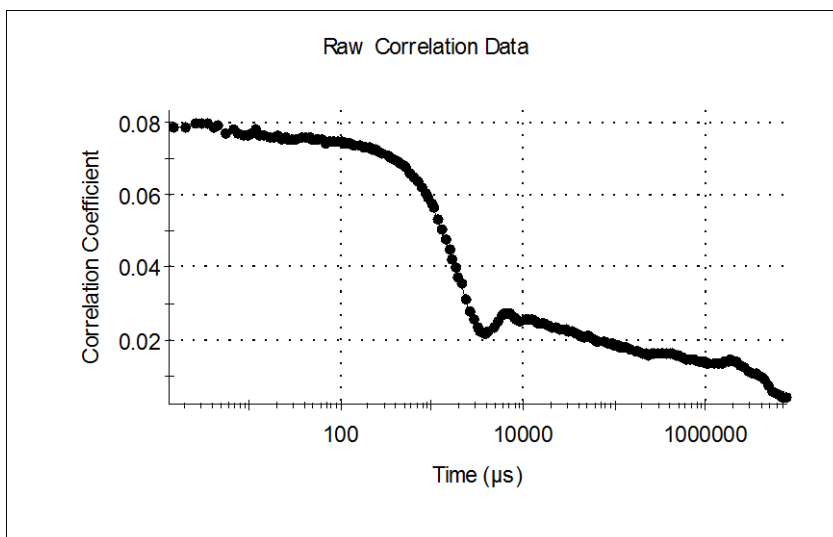


Figura A104 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 3 em etanol 95%.

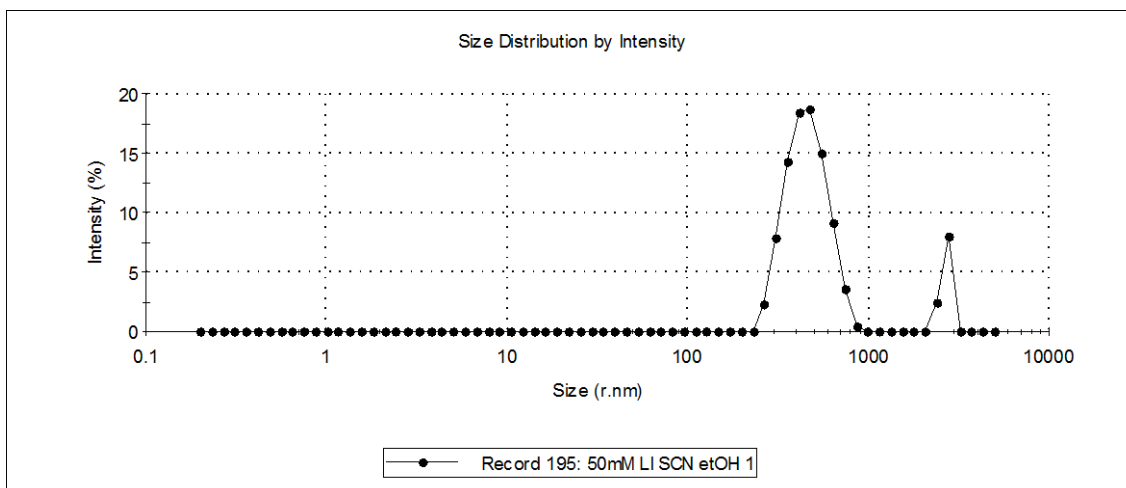


Figura A105 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 3 em etanol 95%.

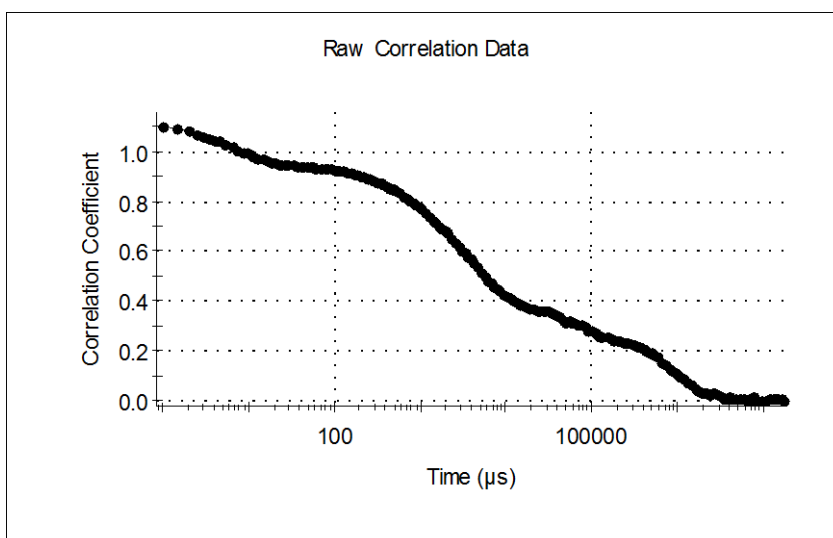


Figura A106 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 3 em etanol 95%.

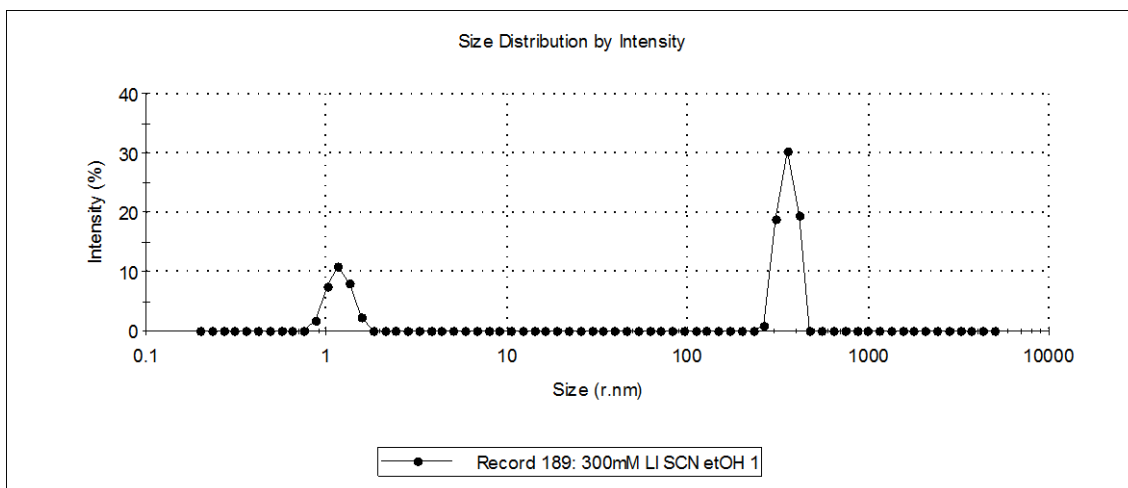


Figura A107 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 3 em etanol 95%.

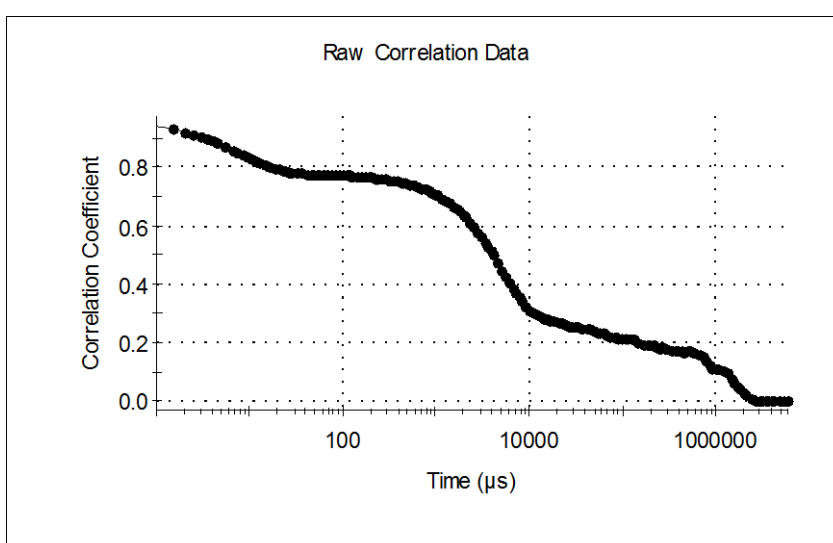


Figura A108 – Função de correlação da solução 500 mM do LI 3 em etanol 95%.

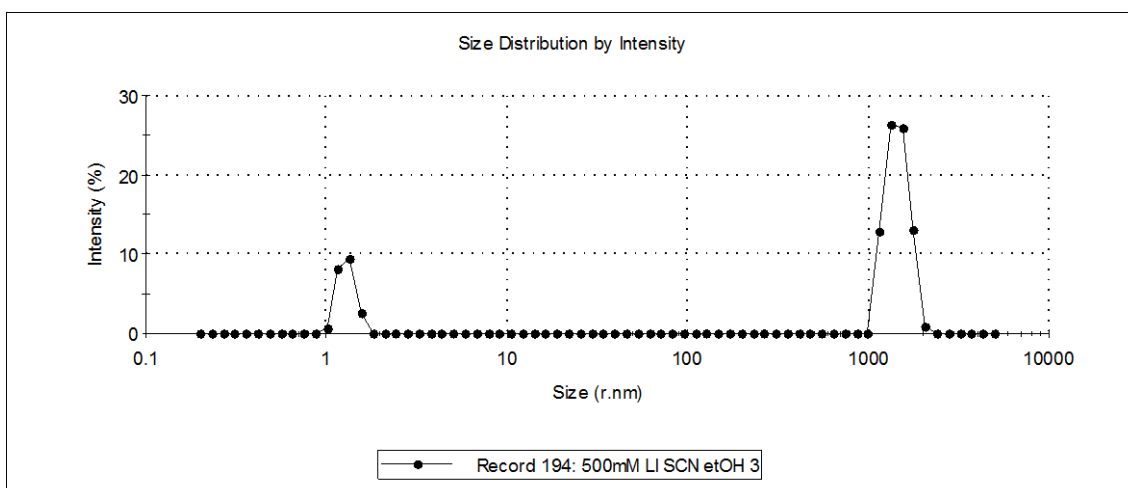


Figura A109 – Espectro de DLS da solução 500 mM do LI 3 em etanol 95%.

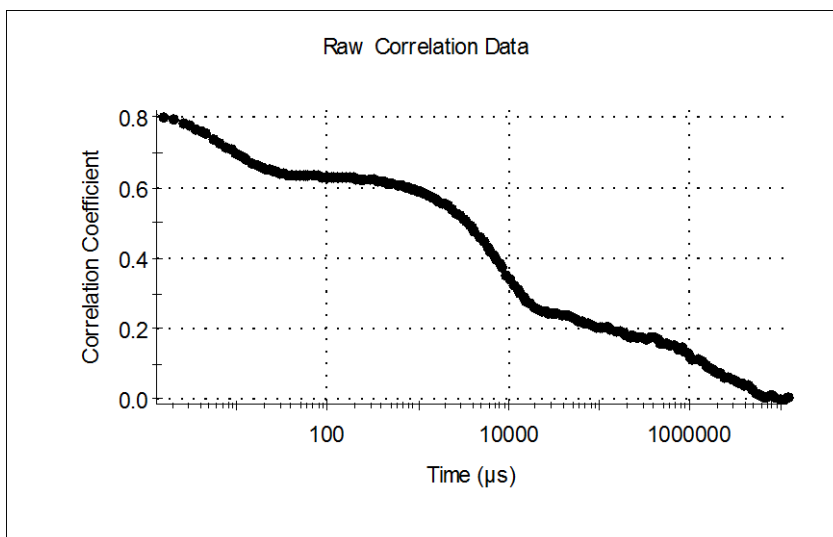


Figura A110 – Função de correlação da solução 700 mM do LI 3 em etanol 95%.

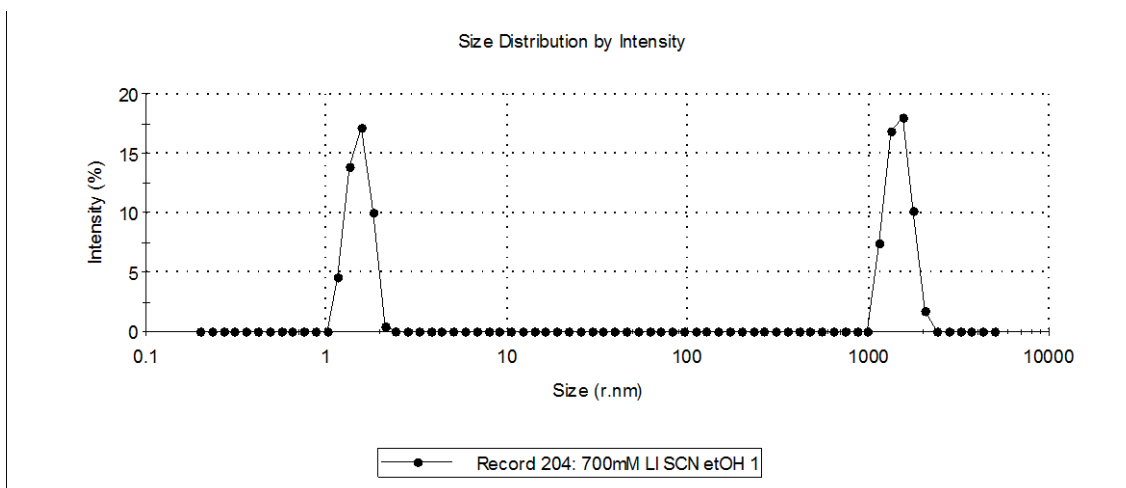


Figura A111 – Espectro de DLS da solução 700 mM do LI 3 em etanol 95%.

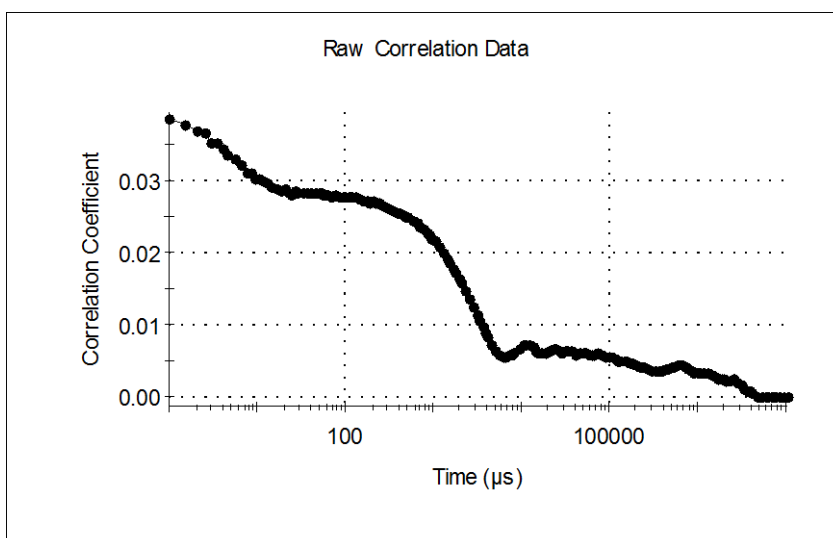


Figura A112 – Função de correlação da solução 50 mM do LI 5 em etanol 95%.

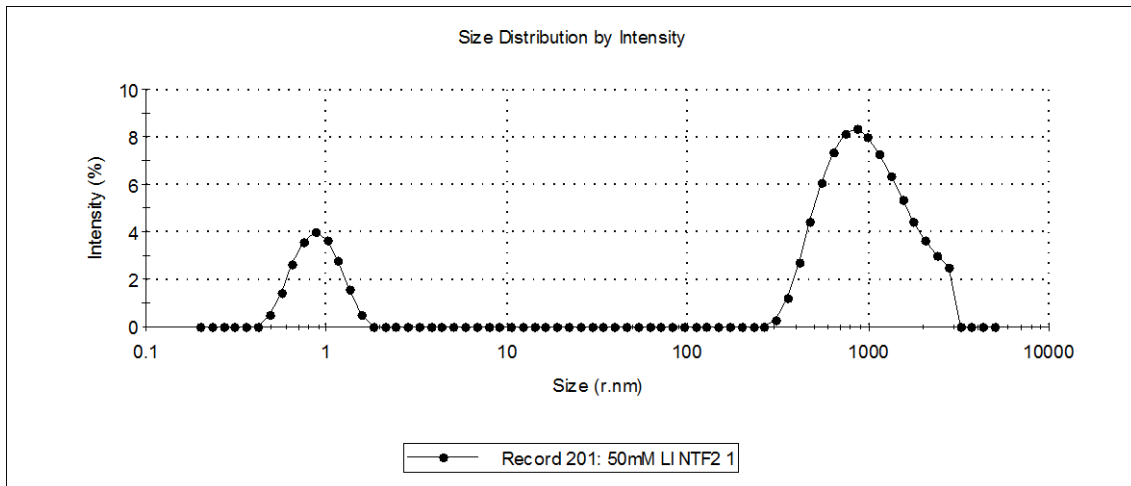


Figura A113 – Espectro de DLS da solução 50 mM do LI 5 em etanol 95%.

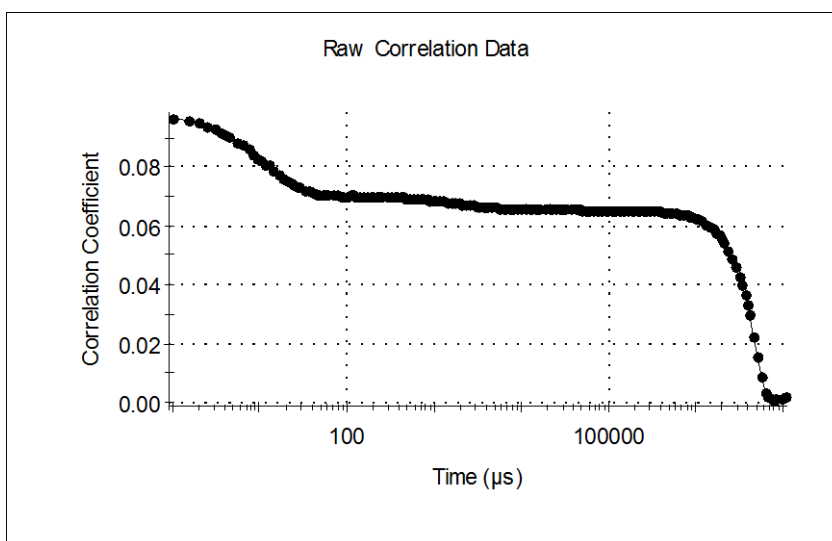


Figura A114 – Função de correlação da solução 300 mM do LI 5 em etanol 95%.

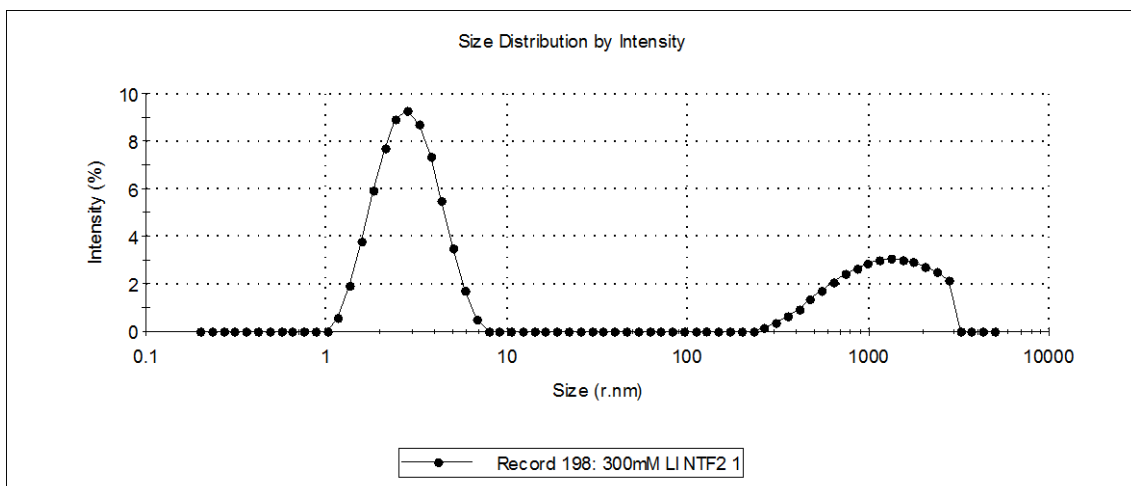


Figura A115 – Espectro de DLS da solução 300 mM do LI 5 em etanol 95%.

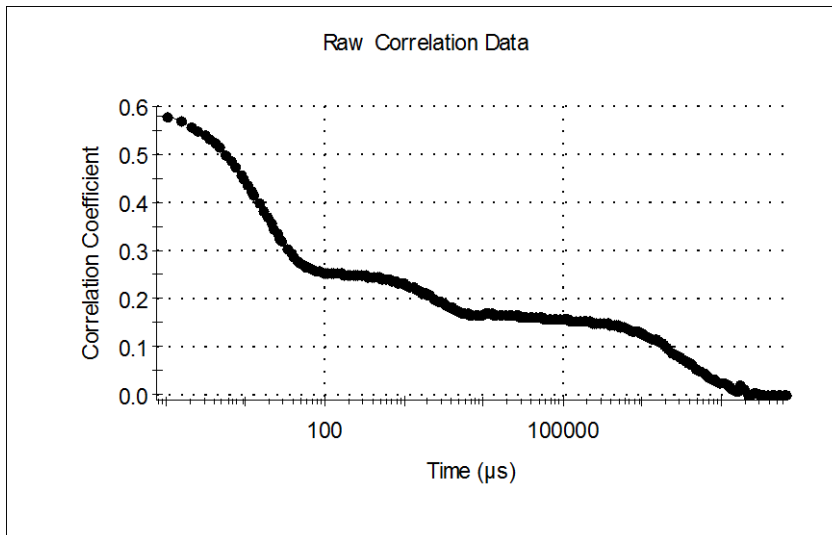


Figura A116 – Função de correlação da solução 500 mM do LI 5 em etanol 95%.

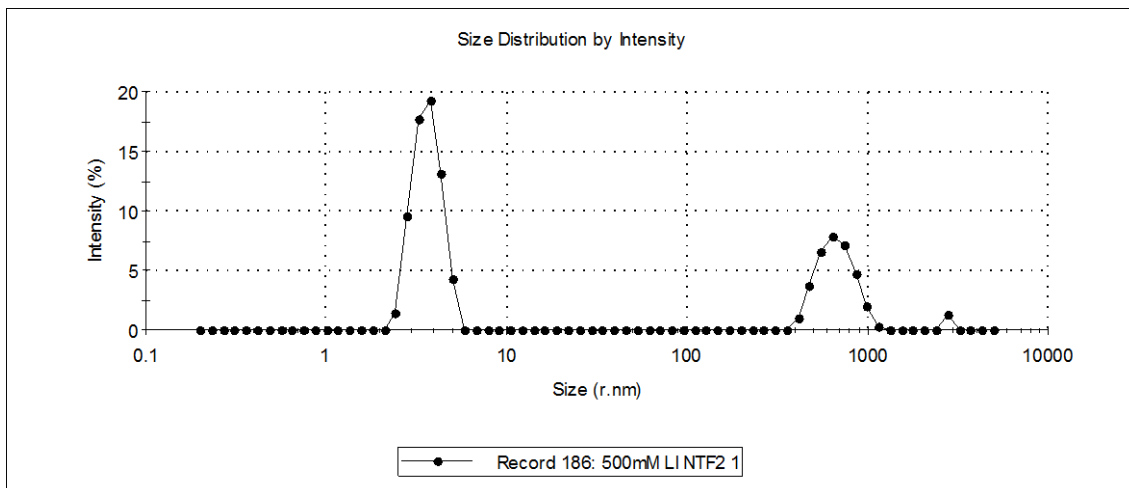


Figura A117 – Espectro de DLS da solução 500 mM do LI 5 em etanol 95%.

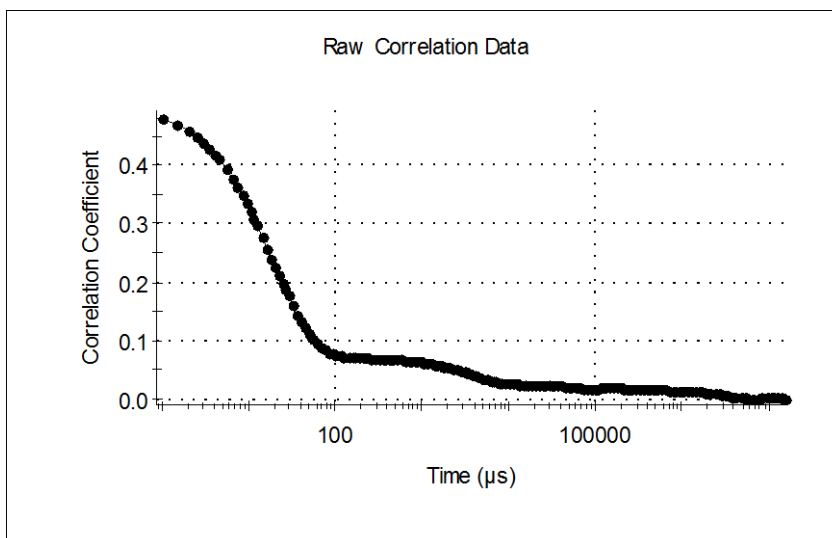


Figura A118 – Função de correlação da solução 700 mM do LI 5 em etanol 95%.

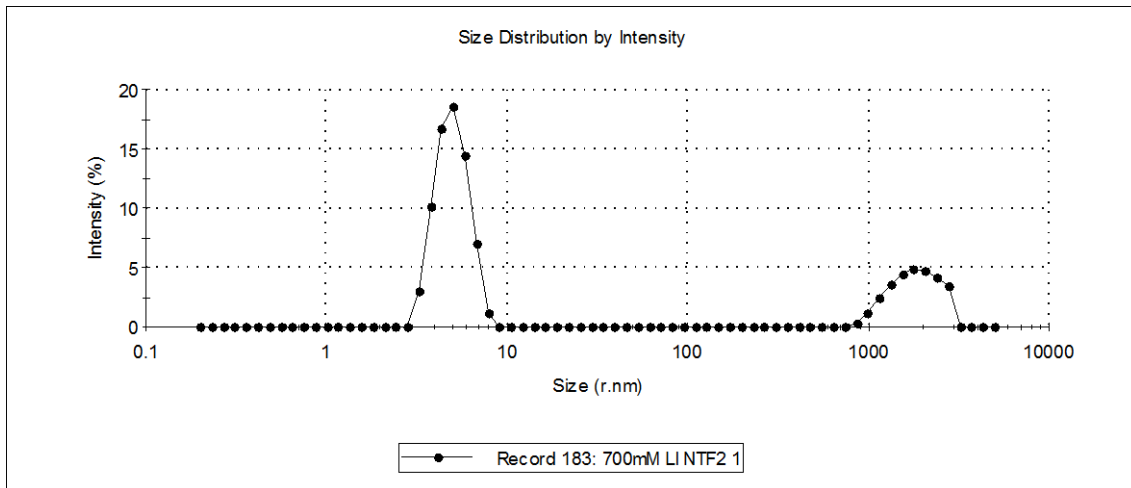


Figura A119 – Espectro de DLS da solução 700 mM do LI 5 em etanol 95%.