

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

Nícolás Krüger

**EFEITO DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS
DO IMIDAZOL NO AQUECIMENTO DE SOLVENTES
MOLECULARES SOB IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM**

Santa Maria, RS
2019

Nícolás Krüger

**EFEITO DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DO
IMIDAZOL NO AQUECIMENTO DE SOLVENTES MOLECULARES SOB
IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM**

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

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

Santa Maria, RS
2019

Krüger, Nicolas
EFEITO DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DO
IMIDAZOL NO AQUECIMENTO DE SOLVENTES MOLECULARES SOB
IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM / Nicolas Krüger.- 2019.
63 p.; 30 cm

Orientador: Clarissa Piccini Frizzo
Coorientador: Nilo Zanatta
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2019

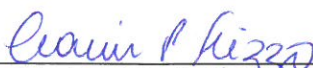
1. Ultrassom 2. sonoquímica 3. Líquido iônico I. Piccini
Frizzo, Clarissa II. Zanatta, Nilo III. Título.

Nícolas Krüger

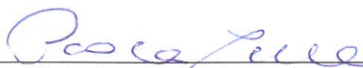
**EFEITO DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DO
IMIDAZOL NO AQUECIMENTO DE SOLVENTES MOLECULARES SOB
IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM**

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

Aprovado em 29 de março 2019:



Dr.^a. Clarissa Piccini Frizzo (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Dr.^a. Paola de Azevedo Mello (UFSM)



Dr. Rogério Vescia Lourega (PUCRS)

Santa Maria, RS
2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, pelo apoio e amor incondicional, em especial aos meus pais, meus irmãos, tias e avó. Obrigado por acreditarem em mim, pelos valores a mim ensinados e por me mostrarem que a família é o maior porto seguro de alguém. É graças a vocês que minhas conquistas se tornam possíveis.

A minha namorada Alessandra, pelo apoio e incentivo. Obrigado por estar sempre ao meu lado.

À minha orientadora Clarissa Piccinin Frizzo, pela oportunidade e confiança. Obrigado pelos ensinamentos, atenção e orientação.

Aos meus colegas e amigos do NUQUIMHE, obrigado pela companhia, pelos ensinamentos compartilhados e por fazerem parte desta caminhada.

À banca examinadora, por aceitarem o convite e pelas contribuições que farão a este trabalho.

Ao CNPq, a CAPES e a FAPERGS pelo financiamento para nossa pesquisa.

A todos que colaboraram de alguma forma e contribuíram para tornar essa caminhada possível, minha gratidão e respeito. Muito obrigado!

“Quem de manhã compreendeu os ensinamentos da sabedoria, à noite pode morrer contente.”

(Confúcio)

RESUMO

EFEITO DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOL NO AQUECIMENTO DE SOLVENTES MOLECULARES SOB IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM

AUTOR: Nicolás Krüger

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

Santa Maria, 29 de Março de 2019.

Neste trabalho, o perfil de aquecimento de água, dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (CH_3CN) e etanol (EtOH) e de suas soluções dopadas com líquidos iônicos (LIs) mono- (C_nMIMBr , $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14$ e 16) e dicatiônicos ($\text{Di-C}_n\text{MIMBr}$, $n = 4, 6, 8$ e 10) derivados do imidazol, de LIs analogos com ânions BF_4 (C_nMIMBr , $n = 4, 8$ e 14) e os sais brometo de sódio (NaBr) e acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) sob irradiação ultrassônica. Os resultados mostraram que a água e o DMSO têm um perfil de aquecimento linear em função do tempo, enquanto a CH_3CN e o EtOH seguem um perfil logarítmico. Em geral, as soluções dopadas com LIs aqueceram levemente mais rápido do que os solventes puros, mostrando que a porção catiônica de LIs não causou mudanças notáveis no perfil de aquecimento dos solventes. Os efeitos da concentração e da dissociação dos LIs não foram observados em nenhuma das condições experimentais testadas. As soluções com NaBr e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ em EtOH apresentaram um perfil de aquecimento linear. Além disso, resultados confirmaram que parâmetros experimentais como amplitude de irradiação e volume de solução alteram significativamente o perfil de aquecimento dos solventes. Finalmente, o perfil de aquecimento dos solventes e dos solventes dopados com LIs sob aquecimento convencional e agitação (experimentos em condição de silêncio) mostraram que sob a frequência de ultrassom, o processo de cavitação torna o aquecimento mais rápido e eficiente. A determinação da potência dissipada refletiu mais o perfil de aquecimento do que a capacidade calorífica do solvente, indicando que a taxa de aquecimento no US revela os efeitos de cavitação nesse meio. Os resultados são importantes porque mostraram que os efeitos catalíticos dos LIs em reações químicas ou efeitos dos solventes em processos de microextração sob irradiação de US podem ser preservados sem elevar a temperatura e sem a decomposição dos LIs ou produtos.

Palavras-chave: ultrassom, sonoquímica, líquidos iônicos, perfil de aquecimento de solventes, poder de dissipação do ultrassom.

ABSTRACT

EFFECT OF THE STRUCTURE OF IONIC LIQUIDS DERIVED FROM IMIDAZOL IN THE WARM-UP OF MOLECULAR SOLVENTS UNDER ULTRASOUND IRRADIATION

Author: Nicolás Krüger
Advisor: Dr^a. Clarissa Piccinin Frizzo
Santa Maria, March 29, 2019.

In this work, the heating profile of water, dimethyl sulfoxide (DMSO), acetonitrile (CH₃CN) and ethanol (EtOH) and their solutions doped with imidazolium based ionic liquids (ILs) mono- (C_nMIMBr, n = 4,6,8,10,12,14, and 16) and dicationic (Di-C_nMIMBr n = 4,6,8 and 10), analogue ILs with BF₄ anion (C_nMIMBr, n = 4,8 and 14) and sodium bromide (NaBr) and sodium acetate (CH₃CO₂Na) were evaluated under ultrasound irradiation. Results showed that water and DMSO have a linear heating profile while CH₃CN and EtOH follow a logarithmic profile. In general, the doped ILs solution warmed up a little faster than pure solvents, showing that the cationic moiety of ILs did not caused notable changes in the solvents heating profile. The concentration of ILs and the consequent dissociation effects of that were not observed either the experimental conditions tested. Addition of NaBr and CH₃CO₂Na changed the heating profile of ethanol, resulting in a linear profile. In addition, our results confirmed that experimental parameters such as amplitude of irradiation and volume of solution change significantly the heating profile of solvents. Finally, the heating profile of solvent and ILs doped solvent under conventional heating and stirring (silent experiments) showed that under ultrasound frequency, the cavitation process makes the heating faster and efficient. The dissipated power determination reflected more the heating profile than the heat capacity of solvent indicating that the heating rate in US reveals the cavitation effects in that medium. Results are important because they showed that the catalytic effects of ILs in chemical reactions or solvent effects in micro extraction processes under US irradiation can be retained without raising the temperature and without decomposition of ILs or products.

Keywords Ultrasound, sonochemistry, ionic liquid, solvents heating profile, dissipated ultrasonic power.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Duas formas de representar o crescimento e a implosão da bolha num líquido irradiado com ultrassom. Fig. adaptada da [REF].....	22
Figura 2. Frequência do som em Hz. Figura retirada da [REF].....	23
Figura 3. Banho de US e sistema de sonda.....	24
Figura 4. Principais utilidades dos LIs.....	31
Figura 5. Síntese de 1-alkil-3-metilimidazol sob baixa frequência de ultrassom.....	33
Figura 6. Esquema da síntese dos sais de 1-alkil-3-metilimidazol sob irradiação com ultrassom.....	33
Figura 7. Mecanismo de degradação oxidativa do cátion sob alta frequência de ultrassom.....	34
Figura 8. Gráfico da potência dissipada (U_p) por solventes moleculares e [BMIM][BF ₄] durante o aquecimento sob irradiação de ultrassom em diferentes amplitudes. Figura adaptada de (FRIZZO et al., 2016).....	35
Figura 9. Em (a) as rampas de aquecimento da acetonitrila dopada com líquido iônico a 25% de amplitude; e (b) as rampas de aquecimento da acetonitrila dopada com líquido iônico [BMIM][BF ₄], em concentrações de 1,0; 1,5 e 3,0 mmol a 25% de amplitude. Figura adaptada de (FRIZZO et al., 2016).....	36
Figura 10. Rampas de aquecimento para solventes puros e para solventes dopados com LIs sob irradiação de US a 25% de amplitude em (a) DMSO; (b) EtOH, (c) CH ₃ CN e (d) água.....	44
Figura 11. Valores das derivadas do Tempo vs Temperatura ao longo da rampa de aquecimento de EtOH puro e EtOH dopado com LIs.....	46
Figura 12. Rampas de aquecimento para solventes puros e com o solvente dopados com LIs dicatiônicos sob irradiação US a 25% de amplitude em (a) DMSO e (b) CH ₃ CN, (c) água e (d) EtOH.....	49
Figura 13. Rampas de aquecimento para solvente puro e para solventes dopados com C ₈ MIMBr a 25, 50, 100 e 150 mmol/L sob irradiação com US a 25% de amplitude em (a) H ₂ O, (b) DMSO, (c) EtOH, (d) CH ₃ CN.....	53
Figura 14. Rampas de aquecimento para solvente puro e para solvente dopado com [C _n MIM][BF ₄] (n = 4, 8 e 14) sob irradiação com US com 25% de amplitude em (a) CH ₃ CN e (b) DMSO.....	56

Figura 15. Rampas de aquecimento para (a) água dopada com C ₄ MIMBr, C ₈ MIMBr, NaBr e (b) EtOH dopado com C ₄ MIMBr, C ₈ MIMBr, NaBr e EtOH a 25% de amplitude.....	57
Figura 16. Perfil de aquecimento de ambos os sais NaBr e NaOAc em EtOH (a) e em água (b).....	58
Figura 17. Rampas de aquecimento para água e para água dopada com C ₄ MIMBr (a) e C ₈ MIMBr (b) a 25 e 50% de amplitude.....	59
Figura 18. Rampa de aquecimento para tratamento de 3 mL ou 5 mL de solvente dopado com C ₈ MIMBr usando irradiação US a 25% de amplitude.....	59
Figura 19. Rampa de aquecimento para água, EtOH e para soluções de água dopada com C ₈ MIMBr e EtOH dopado C ₈ MIMBr com sob agitação magnética e aquecimento térmico convencional.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reação de Heck de iodobenzenos ativados por alcenos a 50 kHz em LIs [BMIM][Br]/[BMIM][BF ₄].	32
Tabela 2. Estruturas e nomenclatura dos compostos.	40
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos LIs relevantes a este trabalho.	42
Tabela 4. Média da inclinação ($\Delta T/\Delta t$) de solventes puros e solventes dopados com LIs e o coeficiente de correlação (r) da rampa de aquecimento (Figura 11).	45
Tabela 5. Média das derivadas (dT/dt) das soluções de EtOH com LIs (Figura 10).	47
Tabela 6. Média das derivadas (dT/dt) das soluções de CH ₃ CN com LIs (Figura 10).	48
Tabela 7. Média da inclinação ($\Delta T/\Delta t$) dos solventes puros e dos solventes dopados com LIs e o coeficiente de correlação(r) das rampas de aquecimento (Figura 12).	50
Tabela 8. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de CH ₃ CN com LIs (Figura 12).	50
Tabela 9. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de EtOH com LIs (Figura 12).	51
Tabela 10. Temperatura máxima alcançada (T _{máx}) ^a e variação de temperatura ($\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$) ^a .	52
Tabela 11. Média da inclinação ($\Delta T/\Delta t$) de solventes puros e solventes dopados com o LI C ₈ MIMBr e o coeficiente de correlação (r) da rampa de aquecimento (Figura 13).	54
Tabela 12. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de EtOH com C ₈ MIMBr e de EtOH puro (Figura 13).	54
Tabela 13. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de CH ₃ CN com C ₈ MIMBr e de CH ₃ CN puro (Figura 13).	55
Tabela 14. Inclinação da reta na condição de silêncio e coeficiente de correlação (r) (Figura 19).	61
Tabela 15. Poder de dissipação (Up) durante o aquecimento dos solventes dopados com LIs sob irradiação de US a 25% de amplitude ^a .	62
Tabela 16. Poder de dissipação (Up) durante o aquecimento dos solventes dopados com LIs sob irradiação de US a 25% de amplitude ^a .	62
Tabela 17. Up durante o aquecimento da água dopada com C ₈ MIMBr em 25 e 50% da amplitude, água dopada com NaBr em 25 % da amplitude e água dopada com C ₈ MIMBr sob condição de silêncio.	63
Tabela 18. Dados experimentais da figura 14, gráfico B.	71
Tabela 19. Dados experimentais da figura 14, gráfico A.	72
Tabela 20. Dados experimentais da figura 15, gráfico B.	73

Tabela 21. Dados experimentais da figura 15, gráfico A.....	74
Tabela 22. Dados experimentais da figura 16, gráfico A.....	75
Tabela 23. Dados experimentais da figura 16, gráfico B.....	76
Tabela 24. Dados experimentais da figura 17, gráfico A.....	77
Tabela 25. Dados experimentais da figura 17, gráfico B.....	78
Tabela 26. Dados experimentais da figura 18.....	79
Tabela 27. Dados experimentais da figura 19.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LI	Líquido iônico
Atm	Pressão atmosférica
US	Ultrassom
CAC	Concentração de agregação crítica
Up	Poder de dissipação
W	Watt
Cp	Calor específico
M	Massa
dt	Derivada do tempo
dT	Derivada da temperatura
M.M	Massa molar
Tg	Transição Vítrea
Td	Temperatura de decomposição
Hz	Hertz
k	Kelvin
J	Jaule
°C	Graus Celsius
K	Kilo
[C ₄ MIM][Br]	Brometo de 3-metil-1-butilimidazolíneo
[C ₆ MIM][Br]	Brometo de 3-metil-1-hexilimidazolíneo
[C ₈ MIM][Br]	Brometo de 3-metil-1-octilimidazolíneo
[C ₁₀ MIM][Br]	Brometo de 3-metil-1-decilimidazolíneo
[C ₁₂ MIM][Br]	Brometo de 3-metil-1-dodecilimidazolíneo
[C ₁₄ MIM][Br]	Brometo de 3-metil-1-tetradecilimidazolíneo
[C ₁₆ MIM][Br]	Brometo de 3-metil-1-hexadecilimidazolíneo
[Di-C ₄ MIM][2Br]	Dibrometo de 1,1'-(butano-1,4-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)
[Di-C ₆ MIM][2Br]	Dibrometo de 1,1'-(hexano-1,4-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)
[Di-C ₈ MIM][2Br]	Dibrometo de 1,1'-(octano-1,4-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)
[Di-C ₁₀ MIM][2Br]	Dibrometo de 1,1'-(decano-1,10-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)
[C ₄ MIM][BF ₄]	Tetrafluorborato de 3-metil-1-butilimidazolíneo
[C ₈ MIM][BF ₄]	Tetrafluorborato de 3-metil-1-Octilimidazolíneo
[C ₁₄ MIM][BF ₄]	Tetrafluorborato de de 3-metil-1-tetradecilimidazolíneo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO GERAL	20
2.1 Objetivos específicos	20
3 REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 Fenômeno de cavitação	21
3.2 Irradiação com ultrassom	22
3.3 Fatores importantes na irradiação com US	25
3.4 Ultrassom na química	27
3.5 Medidas de intensidade acústica	28
3.6 Líquidos iônicos	29
3.7 Uso combinado de LIs e US	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Ultrassom	37
4.2 Reagentes e solventes	37
4.3 Rampa de aquecimento para solventes puros e solventes dopados com LIs. 37	
4.3 Rampa de aquecimento com volume de 3 mL.	38
4.4 Rampa de aquecimento a 50% de amplitude	38
4.5 Rampa de aquecimento de experimentos em condições de silêncio	38
4.6 Rampa de aquecimento para solventes puros e solventes dopados com sais convencionais.	38
4.7 Potência dissipada (Up)	38
4.8 Estruturas e nomenclatura dos LIs	39
4.9 Propriedades físico-químicas dos LIs	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Perfil de aquecimento dos LIs moncatiônicos	43

5.2 Perfil de aquecimento dos LIs dicatiônicos	49
5.3 Efeito da concentração	53
5.4 Hidrofobicidade do contra-íon	56
5.5 Efeito da dissociação	56
5.6 Parâmetros operacionais da irradiação com US	58
5.7 Perfil de aquecimento em condição de silêncio	60
5.8 Potência dissipada	61
6 CONCLUSÕES	65
7 REFERÊNCIAS	67
8 ANEXOS:	71

1 INTRODUÇÃO

Em resposta à crescente pressão para a produção de um amplo número de moléculas para atender a sociedade, uma das principais metas da síntese orgânica é o desenvolvimento de métodos sintéticos mais eficientes e menos agressivos ao ambiente. De fato, a inserção de regulamentações mais rígidas nas indústrias químicas, especialmente na área de manejo de resíduos, tem levado os cientistas a explorar a utilização de novos métodos para a realização de reações químicas de forma mais rápida e com menor geração de resíduos. Estes temas ambientais fazem parte de um ramo da Química conhecido como “Química Verde” (ANASTAS; WARNER, 2000; CAPOTE; DE CASTRO, 2007)

Tendo em vista isso, os líquidos iônicos (LIs), bem como a sonoquímica (uso de ultrassom em processos químicos) são duas tecnologias desenvolvidas em diferentes campos da química e da física. Em reações ou processos, apresentam melhorias em termos de eficiência, seletividade, rendimento, tempo reacional, reciclagem, ou em alguns casos, resultados inesperados. A ideia de combinar LIs e sonoquímica foi inovadora e produziu sinergias claras em alguns casos, mas é importante olhar de perto a literatura para entender como essa combinação única pode ser otimizada como abordagem altamente eficaz para uma série de processos químicos (CHATEL; MACFARLANE, 2014).

Os LIs são definidos comumente como uma classe de sais com baixos pontos de fusão (tipicamente menos de 100 °C) ou nenhum ponto de fusão. Nas últimas duas décadas, o uso de LIs como meio para reações químicas aumentou consideravelmente devido a apresentarem algumas propriedades únicas, muitas vezes indisponíveis com solventes tradicionais, incluindo, pressão de vapor insignificante, alta polaridade, alta estabilidade química, térmica e eletroquímica, etc (CHATEL; MACFARLANE, 2014).

Estima-se que existam quase um milhão de LIs que podem ser facilmente preparados no laboratório, levando a 10^{18} ou mais possíveis LIs. As propriedades físico-químicas e térmicas destes LIs são diretamente associadas à natureza dos íons e suas interações. Assim, pode-se imaginar quantas aplicações ou usos podem existir para diferentes LIs. Isso representa uma grande vantagem em termos de capacidade dos LIs, mas também uma desvantagem limitante em termos de falta de dados teóricos e fundamentais sobre suas propriedades, para guiar seu uso (CHATEL; MACFARLANE, 2014).

Por sua vez, a síntese química promovida por US também tem atraído atenção durante as últimas décadas (CHATEL, 2016). Durante a incidência da onda de US em uma solução, geralmente, observa-se o fenômeno da cavitação, isto é, a formação, crescimento e colapso de microbolhas gasosas na fase líquida. Os intensos efeitos locais (mecânicos, térmicos e químicos) devido ao súbito colapso dessas bolhas de até alguns micrômetros de diâmetro, estão na origem de todas as aplicações da sonoquímica. Ao implodir, essas bolhas promovem o aumento local da pressão (até 1000 bar) e elevam a temperatura (até 5000 K). Em algumas situações, acredita-se que estas condições locais levam a ocorrência de mecanismos radicalares de alta energia e também podem gerar efeitos mecânicos.

Muitos fatores podem afetar a cavitação: a frequência da onda de US, a energia acústica, os gases da atmosfera, a pressão hidrostática, a natureza e a temperatura do solvente, a geometria do reator, entre outros. As reações orgânicas realizadas sob irradiação de US requerem uma metodologia rigorosa e o relatório completo de todos os parâmetros sonoquímicos e detalhes experimentais. Na ausência destes, pode ser muito difícil reproduzir um experimento reportado na literatura. Condições obtidas em meio submetido ao ultrassom pode produzir vários efeitos físico-químicos, como da cinética reacional aumentada, mudanças nos mecanismos de reação, efeitos de emulsificação, cristalização e precipitação. Até o momento, a principal limitação para um entendimento completo do fenômeno é a falta de dados relativos à parâmetros do processo (CHATEL; MACFARLANE, 2014).

Os pesquisadores do NUQUIMHE vêm utilizando o US ao longo do tempo em suas pesquisas, principalmente na síntese de heterociclos e precursores. Em um estudo realizado por (BURIOL et al., 2013), uma série de pirimidinas foram sintetizadas pelo método de ultrassom com reduzidos tempos reacionais quando comparado aos métodos clássicos.

Recentemente, foi publicado um trabalho no qual os pesquisadores investigaram o uso combinado de LIs e US. Neste trabalho foi analisado o comportamento de uma série dos solventes orgânicos e do LI [BMIM][BF₄] expostos à irradiação de US (FRIZZO et al., 2016). Apesar deste trabalho ter sido uma grande contribuição para a análise do comportamento desta combinação LI/US, alguns parâmetros não foram sistematicamente avaliados neste estudo, como por exemplo, o efeito do tamanho da cadeia alquílica do cátion, e a natureza do ânion, bem como, aspectos físico-químicos dos LIs, como o fato de não serem líquidos a temperatura ambiente. Efeitos e aspectos estes, que ainda hoje

precisam ser estudados para promover o uso otimizado de LIs em sistemas submetidos a irradiação de US.

Sendo assim, esse trabalho tem o objetivo de analisar a influência do tamanho da cadeia alquílica do cátion e da natureza do ânion do LI no aquecimento sob irradiação com US de solventes, buscando um padrão no perfil de aquecimento dependente do LI e com isso obter um controle de temperatura reacional do meio. Com esse controle, a utilização de um LI com determinado perfil de aquecimento em soluções dopadas, seria possível, por exemplo, fazer reações que não podem alcançar altas temperaturas devido a problemas de decomposição, utilizando uma combinação de solvente dopado com LI sob irradiação com US, que possui um perfil de aquecimento com baixas temperaturas finais. Também poderia se fazer o contrário, quando uma reação demandar altas temperaturas para ocorrer, utilizar agentes dopantes no solvente para que modifiquem o seu perfil de aquecimento, para assim, atingir maiores temperaturas. Com isso, buscou-se obter novas metodologias de síntese orgânica com baixos tempos reacionais, devido ao uso do US e com compostos com potencial de possuírem baixa toxicidade, os LIs, trilhando um caminho para uma química de alta eficiência, baixo consumo energético e que possua uma sinergia com o meio ambiente.

2 OBJETIVO GERAL

Determinar o efeito da estrutura de LIs derivados do imidazol na potência dissipada por solventes orgânicos sob irradiação de ultrassom.

2.1 Objetivos específicos

- Determinar o efeito do tamanho da cadeia alquílica lateral (n= 4-16) do cátion imidazolíneo no perfil de aquecimento de solventes moleculares sob irradiação de US.
- Avaliar o efeito de LIs dicatiônicos derivados do imidazol (n= 4-10) no aquecimento de solventes moleculares sob irradiação de US.
- Determinar o efeito do ânion no aquecimento de solventes moleculares sob irradiação do US.
- Avaliar o efeito da concentração do LI na solução sob irradiação de US.
- Avaliar o efeito da dissociação do LI na solução sob irradiação de US.
- Calcular a potência dissipada pelos solventes dopados com LIs sob irradiação de US.
- Verificar a influência de parâmetros operacionais do US, amplitude e volume de solução, no perfil de aquecimento dos solventes dopados com LIs.
- Comparar o perfil de aquecimento das soluções sob irradiação de US com o perfil de aquecimento das soluções em condições de silêncio.

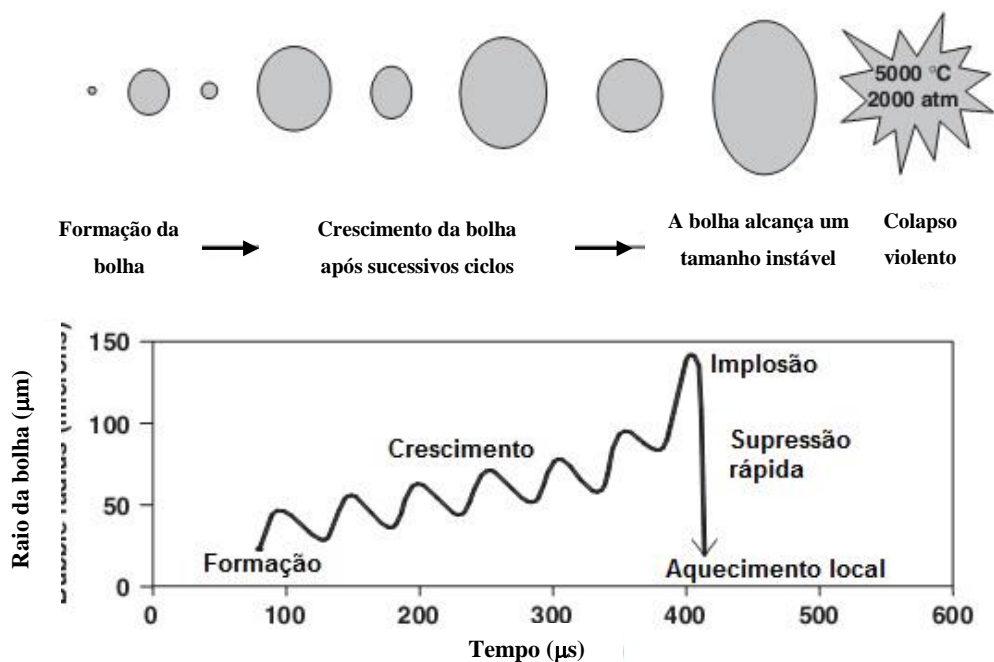
3 REVISÃO DA LITERATURA

Para uma melhor compreensão deste trabalho, essa seção contempla as principais referências encontradas na literatura relacionadas a (i) fenômeno de cavitação; (ii) irradiação de US; (iii) dependência da frequência na irradiação de US; (iv) influência da amplitude na irradiação de US; (v) design geométrico do reator; (vi) ultrassom na química; (vii) medidas de intensidade acústica; (viii) líquidos iônicos; (ix) combinação de LIs e US.

3.1 Fenômeno de cavitação

O fenômeno de cavitação, isto é, a formação das bolhas ou cavidades, é considerado um processo de nucleação, o que significa que estas bolhas em escala micrométrica serão formadas em pontos fracos pré-existentes no líquido, como fendas preenchidas por gás em matéria particulada suspensa ou ainda em microbolhas momentâneas oriundas de eventos de cavitação anteriores. Assim que as microbolhas são formadas, elas absorvem energia a partir das ondas de US e crescem. No entanto, estas bolhas alcançam um determinado estágio, onde já não absorvem energia do US com tanta eficiência. Se absorver mais energia, a cavidade não se mantém por muito tempo e implode (Figura 1). É esta implosão das cavidades que é responsável por um ambiente altamente energético, não usual para as reações químicas (SUSLICK, 1990; MASON, 1997; CRAVOTTO; CINTAS, 2006).

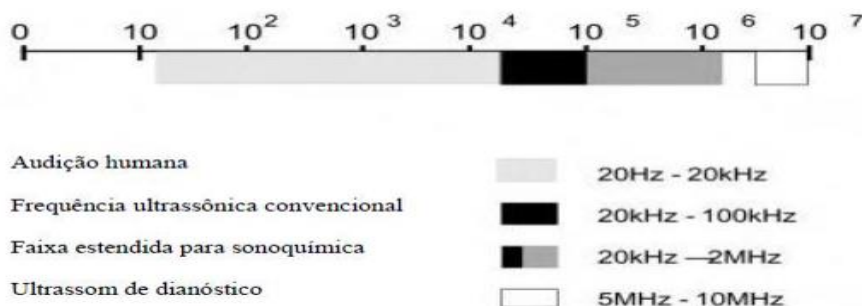
Figura 1. Duas formas de representar o crescimento e a implosão da bolha num líquido irradiado com ultrassom. Fig. adaptada de Capote (2007) (CAPOTE; DE CASTRO, 2007).



3.2 Irradiação com ultrassom

A definição de US é referida como uma onda sonora com uma frequência além da qual a audição humana é capaz de responder. A faixa normal de audição humana se encontra entre 10 Hz e 18 kHz, enquanto que o US compreende uma faixa acima de 20 kHz até aproximadamente 100 MHz. Normalmente, a frequência do US é dividida em duas regiões distintas: a primeira região, a potência ultrassônica convencional, onde, de 20 kHz a 100 kHz promove majoritariamente efeitos físicos no sistema e de 100 kHz à 2 MHz afeta especialmente a reatividade química em líquidos (embora em frequências maiores isto também ocorra) e a segunda região, US para diagnóstico médico, que compreende uma faixa entre 2 MHz e 10 MHz, conforme a Figura 2.

Figura 2. Frequência do som em Hz. Figura retirada de (MASON, 1997).



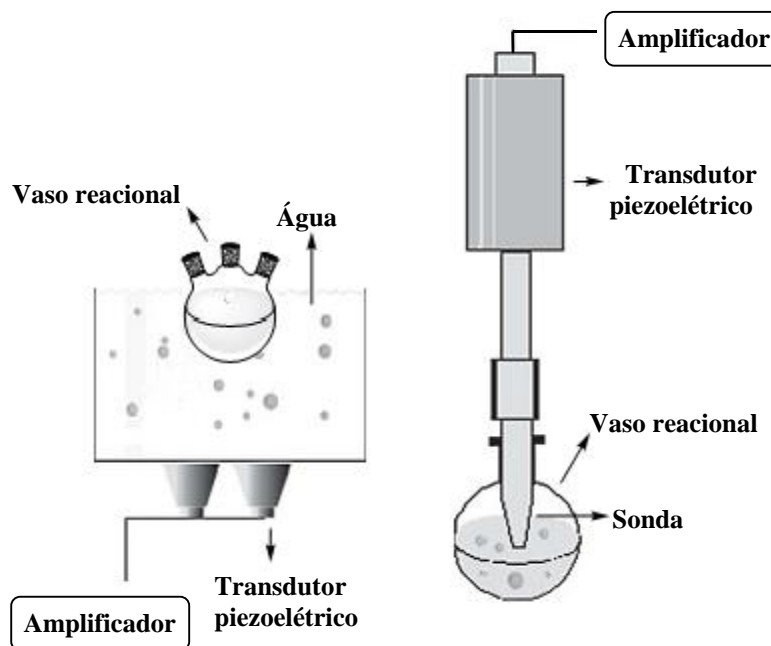
A maioria dos equipamentos de ultrassom utiliza transdutores compostos por materiais piezoelétricos (geradores de energia mecânica resultante de uma carga elétrica aplicada), como conversores de energia. Estes materiais respondem à aplicação de um potencial elétrico em faces opostas com uma pequena mudança na dimensão. Se o potencial é alternado em altas frequências, o cristal converte a energia elétrica em energia vibracional mecânica. Em potenciais alternantes suficientemente altos é gerado um som de alta frequência (ultrassom) (CELLA; STEFANI, 2009). Desta forma, a energia elétrica é transformada em mecânica e subsequentemente em energia sonora.

O ultrassom geralmente cobre a faixa de frequência entre 20 kHz e 5 MHz, que está além do alcance audível, além disto, a propagação em líquidos é baseada em ciclos de compressão e rarefação alternados nos diferentes estágios de cavitação. Os efeitos específicos da cavitação através da água incluem temperaturas muito altas na faixa de 4000 a 10000 K e altas pressões de cerca de 1000 atm, em tempos extremamente curtos (alguns microssegundos) (MASON; PETERS, 2002). Além desses pontos locais de altas temperaturas promovidos pela cavitação, certos efeitos físicos também podem ser observados pela turbulência intensa associada à circulação de líquidos, responsáveis pela melhoria das taxas de transferência de massa. Assim, o ultrassom pode auxiliar a reação quimicamente (altas temperaturas e mecanismos radicalares) ou melhorando as taxas de transferência de massa, bem como levando a melhor eficácia de catalisadores. Os benefícios significativos que podem ser obtidos com o uso do ultrassom em síntese química e que podem ser relacionados à química verde incluem (SANCHETI; GOGATE, 2017a) :

- Maior seletividade.
- Uso de solventes menos perigosos.
- Menor consumo de energia para as transformações desejadas.
- Uso de estoques de alimentos renováveis e sustentáveis.
- Redução do tempo de reação.
- Melhor utilização das matérias-primas e do catalisador.

Os dois principais tipos de equipamentos utilizados em laboratório para estudos em sonoquímica são o US de banho e o sistema de sonda os quais estão representados na Figura 3. Estes equipamentos normalmente operam em frequências em torno de 40 e 20 kHz, respectivamente (MASON, 1997).

Figura 3. Banho de US e sistema de sonda.



O banho de US é a fonte mais barata de irradiação com ultrassom para um laboratório de química. A utilização deste equipamento se dá pela imersão de um vaso reacional dentro do banho que contém água, o qual fornece uma distribuição de energia razoavelmente uniforme ao meio reacional. No entanto, a quantidade de energia que chega a mistura reacional através das paredes do vaso reacional é pequena, normalmente entre 1 e 5 W cm⁻². Além disso, o controle de temperatura em banhos de US comerciais utilizados para limpeza não é adequado, o que demonstra a necessidade de um controle termostático adicional. Por outro lado, o equipamento que utiliza a sonda como fonte de irradiação de US pode ser introduzido diretamente na solução a ser irradiada, sem a necessidade de haver a transferência pela água presente no banho e pelas paredes do vaso reacional. Além disso, a potência de tais sistemas é controlável e a máxima pode alcançar centenas de W.cm⁻². Uma desvantagem deste sistema é o custo quando comparado ao US de banho, além de requerer o uso de acessórios especiais caso a sonda seja usada em reações que envolvam refluxo, atmosfera inerte ou pressões acima ou abaixo da ambiente (MASON; PETERS, 2002).

3.3 Fatores importantes na irradiação com US

Um dos parâmetros fundamentais que caracterizam as reações químicas em US é o tamanho das bolhas que podem sofrer colapso inercial para produzir efeitos sonoquímicos. A medida deste parâmetro é difícil devido à natureza complexa de cavitação acústica. Vários estudos investigaram o tamanho da bolha da cavitação usando diferentes técnicas (MASON et al., 2011). A frequência ultrassônica tipicamente afeta o tamanho crítico da bolha de cavitação, bem como o tempo de colapso e também determina a dominância dos efeitos físicos ou químicos. Estudos da dinâmica da bolha têm estabelecido que o tamanho da bolha diminui quando a frequência empregada aumenta (SANCHETI; GOGATE, 2017a). Operações em altas frequências (até 500 kHz) também reduzem o tempo necessário para o colapso, o que significa que uma maior quantidade de radicais livres é susceptível de escapar do local da cavitação para o meio. Também é importante entender que a cavitação em frequências mais baixas (20 kHz a 50 kHz) produzem efeitos físicos dominantes em termos de circulação de líquidos e turbulência, mas estes são ineficientes em produzir efeitos químicos (SANCHETI; GOGATE, 2017a). Em frequências mais altas, aumenta-se o grau dos efeitos químicos, mas ao mesmo tempo reduz-se a extensão dos efeitos físicos. Devido a essas questões contrárias, é necessária a otimização da frequência para que ela seja adequada para delimitar se os efeitos químicos dominantes existiriam ou não (SANCHETI; GOGATE, 2017a).

Vivekanand e Wang (VIVEKANAND; WANG, 2011) estudaram a influência da frequência ultrassônica (na faixa de 40-120 kHz) na taxa de monoalquilação do cianeto de benzilo utilizando brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB) como PTC (*do inglês - positive temperature coefficient*) numa potência de saída de 300 W. Foi relatado que a taxa de reação aumentou com um aumento da frequência e a taxa máxima de reação foi observada em 120 kHz. Também, Francony e Petrier (FRANCONY; PÉTRIER, 1996) investigaram a degradação sonoquímica do tetracloreto de carbono em duas frequências de operação de 500 kHz e 20 kHz com maiores taxas de degradação a 500 kHz em comparação com a operação em 20 kHz. Comportamento similar foi reportado por Entezari e Petrier (ENTEZARI; HESHMATI; SARAFRAZ-YAZDI, 2005) para o caso da remoção do 2-cloro-fenol por Kruus e col. (KRUUS et al., 1997) para a decomposição do clorobenzeno. Esses resultados demonstraram que frequências mais altas foram melhores para os efeitos químicos, pois a formação de radicais é observada, o que intensifica as reações de oxidação, que são fortemente controladas pela quantidade de radicais hidroxila formados.

Há outros estudos, especialmente para reações envolvendo sistemas heterogêneos onde a tendência oposta foi relatada. Investigações relacionadas à síntese do dissucinato de luteína por Li e col. (LI et al., 2014) revelaram que o rendimento do dissucinato de luteína diminuiu gradualmente com um aumento da frequência do ultrassom de 45 kHz a 100 kHz. Também, Ammar e col. (AMMAR et al., 2015) relataram que o rendimento do produto e a taxa de reação foram máximos na frequência de 20 kHz e não houve efeito significativo com a mudança da frequência de irradiação no rendimento da reação para a condensação de aldeídos aromáticos. Já Bansode e Rathod (BANSODE; RATHOD, 2014) estudaram o efeito da frequência ultrassônica na conversão de butirato de isoamila. Foi relatado que a frequência mais alta (45 kHz) não resultou em uma maior conversão do produto, atribuindo-se isso ao menor grau dos efeitos químicos da cavitação.

Em geral, pode-se dizer que o efeito da frequência é fortemente dependente do tipo de sistema sob investigação. No caso de reações catalisadas por enzimas ou reações heterogêneas, menores frequências (faixa típica de 20–50 kHz) são preferidas devido à exigência de efeitos físicos dominantes que ajudam a eliminar as resistências de transferência de massa, bem como em manter a atividade do catalisador. Em reações homogêneas ou até em reações heterogêneas limitadas pela cinética química intrínseca, ou envolvendo mecanismos como oxidações, frequências mais altas (normalmente na faixa de 200–500 kHz) levam a maiores taxas de reação (SANCHETI; GOGATE, 2017b).

Outro parâmetro de extrema relevância a ser considerado quando trabalhamos com US é a amplitude da onda empregada. Segundo dados relatados na literatura ocorre um crescimento não linear da potência com um aumento da amplitude (HORST; HOFFMANN; JAN-MARTIN, 2002). Raso e col. estudaram a influência da amplitude de um equipamento de US de 20 kHz sobre sua potência de saída a uma temperatura constante (40° C) em diferentes pressões. Os autores observaram uma relação de aumento exponencial de duas vezes na potência de saída em comparação ao aumento da amplitude. Também foi verificada a mesma relação exponencial quando num equipamento de ultrassom de 20 kHz de frequência, foi mantida pressão constante (300 kPa) em diferentes temperaturas e foi variado a amplitude (JAVIER RASO, PILAR MANAS, RAFAEL PAGAN, 1999). Além dele, Hobbs (HOBBS, 1969) também encontrou uma relação exponencial entre a amplitude e a taxa de erosão de diversos materiais à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Entretanto, alguns autores observaram que as taxas de reações sonoquímicas aumentaram com amplitude apenas dentro de uma faixa. Acima dessa faixa, a taxa de reação diminuiu. Esse comportamento foi explicado pelo aumento na densidade das bolhas que sofrem cavitação perto da superfície radiante, o que dificultaria a transmissão da energia ultrassônica para o líquido (JAVIER RASO, PILAR MANAS, RAFAEL PAGAN, 1999).

Por fim, o design do reator em termos de relação do diâmetro da imersão do transdutor para o diâmetro do reator, altura do líquido, posição dos transdutores e características da célula, desempenha um papel importante para decidir a distribuição da atividade cavitacional e, portanto, a eficácia dos reatores sonoquímicos para a aplicação específica. Baseado numa análise crítica da literatura existente, importantes informações sobre o reator podem ser recomendadas (SUTKAR; GOGATE, 2009): (i) Com um aumento no diâmetro do transdutor de imersão relativo ao diâmetro do reator, a atividade cavitacional aumenta até uma proporção ótima, geralmente dependente da aplicação. A proporção afeta principalmente o nível de dissipação turbulenta de energia e a intensidade de transmissão acústica e, portanto, seria mais crucial nas aplicações onde os efeitos físicos são mais importantes (KUMAR et al., 2006)(OKITSU et al., 2008); (ii) a extensão da imersão do transdutor como um probe ultrassônico ou a extensão da altura do líquido, que afeta a extensão da reflexão das ondas sonoras incidentes da superfície líquida, bem como paredes de reatores, também mostra valor importante (ASAKURA et al., 2008); (iii) a posição dos transdutores em reatores deve ser feita de tal maneira que a atividade cavitacional uniforme é obtida. A análise teórica da distribuição da atividade cavitacional pode ajudar a chegar a uma localização ideal dos transdutores. Argumento semelhante vale para a geometria do reator.

3.4 Ultrassom na química

O uso do ultrassom na química não é particularmente uma novidade, ele está sob investigação desde a primeira metade do século XX. Existe referências na literatura de aplicações em polímeros e em processos químicos na década de 1940. Apesar do fato de um livro sobre sonoquímica ter sido traduzido e publicado em 1964 o maior renascimento do assunto ocorreu apenas nas últimas duas décadas do século. Isso sem dúvida foi devido a maior viabilidade comercial dos equipamentos de ultrassom nessa época. Na década de 1960 os banhos de US começaram a aparecer na metalurgia e nos laboratórios de química. Inicialmente os banhos de US eram utilizados na limpeza de vidraria e na dispersão de

solventes orgânicos imiscíveis em detergentes aquosos. Com isso, não foi uma surpresa que os químicos começaram a considerar o uso deles para aumentar a reatividade química, como de fato ocorreu no início da década de 1970.

Para a maioria dos químicos um interesse no poder do ultrassom se espalhou devido ao fato de ele promover um fornecimento de energia para a modificação da reatividade química que era diferente da energia convencional, como troca de calor, luz e pressão. A ativação química por sonoquímica é fornecida através da energia gerada pelo colapso das bolhas de cavitação. A visão mais popular desse processo é incorporada na então chamada teoria do “hot-spot”. Ela envolve o conceito de que o rápido e violento colapso das bolhas de cavitação gera temperaturas de milhares de Kelvin e de pressões de centenas de atmosferas. Certamente tudo o que ocorre durante o colapso das bolhas de cavitação ainda está sob ativa discussão e fornece as bases para uma gama de projetos de pesquisa para químicos, engenheiros, matemáticos e físicos.

3.5 Medidas de intensidade acústica

O ponto principal para os químicos é a caracterização do meio na qual a reação ocorre, o que torna necessário uma descrição precisa e correta do campo acústico de um reator. Dois métodos complementares são a determinação da pressão acústica (em Pa ou bar) ou qualquer outro parâmetro quantitativo como a energia liberada por unidade de volume e tempo ($\text{eV} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). A pressão acústica pode ser medida através dos efeitos produzidos na propagação do líquido, através do (i) aquecimento, medido calorimetricamente e (ii) propagação da pressão da radiação, determinada pela medida da força exercida sobre a superfície (método radiométrico).

Enquanto que o primeiro método permite a medida da potência mecânica oriunda da fonte de vibração, o segundo método está associado à potência acústica transmitida pela radiação acústica. A pressão acústica pode ser determinada através de hidrofones calibrados (método acústico). Nesta dissertação, será abordado apenas o método calorimétrico, já que este foi o utilizado nos experimentos realizados. Neste método, a célula de sonicação atua como um calorímetro contendo um volume V de líquido irradiado durante um tempo dt . A energia mecânica é transformada em calor, e o aumento na temperatura dT é medido e plotado em um gráfico como uma função de dt . Na parte linear do gráfico, é deduzida a inclinação dT/dt e este é utilizado na determinação da potência dissipada, dada equação abaixo (FILLION; LUCHE, 1998):

$$U_p (W) = C_p M (dT/dt)$$

Onde: U_p = Potencia dissipada; M = massa do solvente em kg; C_p = calor específico do solvente; (dT/dt) = a variação da temperatura sobre a variação do tempo (MASON; LORIMER; BATES, 1992). A potência dissipada por solventes orgânicos no ultrassom e a energia irradiada pelo aparelho é convertida em calor no meio. Ela é importante para definir quanto da potência de trabalho do aparelho foi realmente convertida em calor, levando em conta alguns parâmetros que podem afetar essa conversão, tais como, viscosidade do meio, calor específico da(s) espécie(s) usada(s), volume da solução, etc.

3.6 Líquidos iônicos

Os LIs são sais líquidos, ou seja, são formados por cátions e ânions com baixa simetria, portanto, permanecem líquidos em temperaturas abaixo de 100°C. Os baixos pontos de fusão são muitas vezes alcançados pela incorporação de cátions volumosos não-simétricos na estrutura, juntamente com ânions fracamente coordenadores. Arbitrariamente, foi estabelecido que LIs que fundem abaixo de 100 °C se enquadram na categoria de “Líquidos iônicos”. Por outro lado, aqueles que são líquidos à temperatura ambiente são frequentemente considerados como “líquidos iônicos à temperatura ambiente”. Embora algumas composições de LIs são conhecidos há muito tempo, nas últimas décadas, um impressionante desenvolvimento do campo surgiu, fornecendo aplicações inovadoras em muitas áreas da química.

Este interesse é impulsionado pelo fato de que, alterando o cátion ou o ânion de um determinado LI, as propriedades físico-químicas desse LI podem ser refinadas. Portanto, novos solventes podem ser definidos e usados para uma aplicação específica. Obviamente esta ampla sintonização não pode ser alcançada com solventes orgânicos convencionais. Por exemplo, a polaridade do LI pode ser modulada para projetar LIs que são imiscíveis com solventes orgânicos de baixa polaridade ou solventes de alta polaridade. Isso facilita a extração e/ou separação de produtos por métodos convencionais. Da mesma forma, combinações de LIs com outros sistemas de solvatação, por exemplo, fluidos supercríticos, forneceram sinergias promissoras para configurações de processo, pois as propriedades de ambos os sistemas podem ser facilmente moduladas.

Presume-se que o primeiro LI “verdadeiro” foi descrito em 1914 por Walden (WALDEN, 1914). O LI foi nitrato de etilamônio (EAN), $[EtNH_3] [NO_3]$, com um ponto de fusão (p.f.) de 12,5 °C. No entanto, o achado atraiu pouca atenção nessa época. Duas

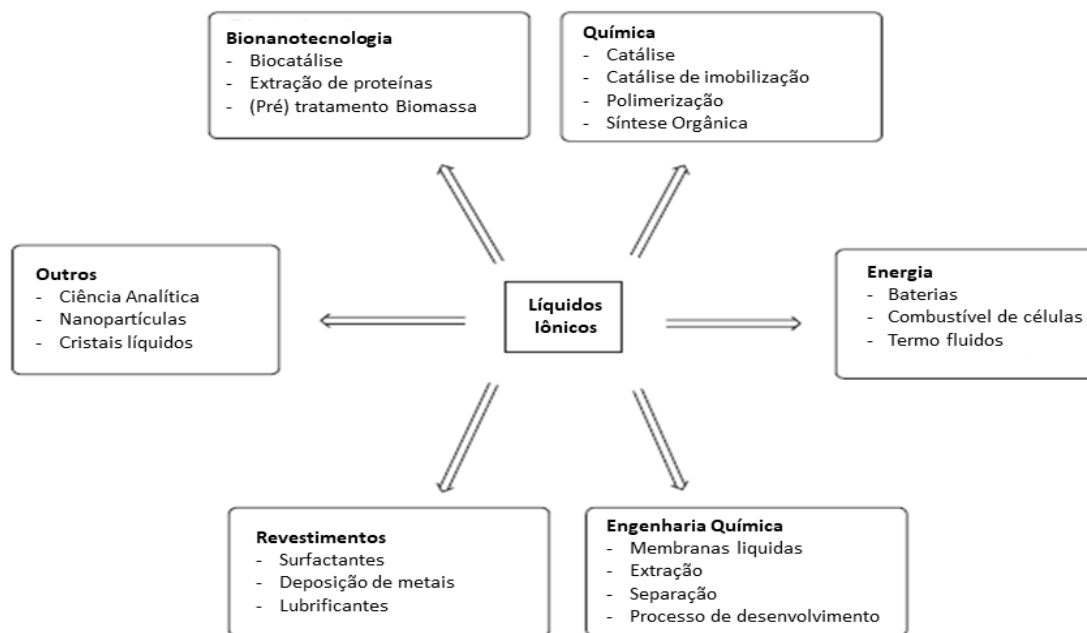
décadas depois, em 1934, uma patente relatou alguns produtos à base de piridínio. Sais fundidos que foram capazes de dissolver certas quantidades de celulose (GRAENACHER, 1934). Os LIs começaram a atrair interesse na década de 1960. Durante várias década (1960 - 1990), a primeira geração de LIs apareceu e foi amplamente descrita e caracterizada quimicamente. Os cátions típicos para os LIs de primeira geração foram dialquilimidazólio e derivados de alquilpiridínio. Como ânions, cloroaluminato e outras estruturas de halogenetos metálicos foram usadas (HURLEY, 1948).

Como uma desvantagem importante para aplicações práticas, a primeira geração de LIs se mostrou sensível à água e ao ar (HURLEY; WIER, 1951). Essas características claramente dificultaram ainda mais as aplicações de LI de primeira geração em diferentes campos da química. Nos anos 90, surgiu a segunda geração de LIs, na qual, os ânions foram substituídos por ânions fracamente coordenadores, como BF_4 ou PF_6 . Esses novos LIs eram estáveis mais ao ar e à água, portanto, sua maior estabilidade forneceu um quadro muito mais amplo para operar, levando a uma pesquisa mais aprofundada e a maiores esforços nesta área (WILKES; ZAWOROTKO, 1992). Mais recentemente, a terceira geração de LIs surgiu. Este terceira geração inclui íons biodegradáveis e prontamente disponíveis, tais como bases (por exemplo, colina), aminoácidos e ácidos carboxílicos de ocorrência natural (DOMÍNGUEZ DE MARÍA; MAUGERI, 2011).

Até agora, os LI de segunda geração têm sido os mais investigados, fornecendo aplicações interessantes e inovadoras em muitas áreas da química. Ainda seu uso em escala comercial é limitado a alguns casos, presumivelmente ao custo. No entanto, juntamente com o desenvolvimento da terceira geração de LIs, que são derivados mais sustentáveis, biodegradáveis e mais baratos, está previsto que novas aplicações baseadas em LI atingirão o nível comercial nos próximos anos. Um número significativo de empresas já comercializa alguns LIs e realiza atividades relacionadas com P&D destinadas a identificar novos nichos de mercado e oportunidades de negócios.

O enorme potencial dos LIs é impulsionado por sua característica intrínseca (mencionada anteriormente), que é o fato deles serem refinados com a seleção cuidadosa de ânions e cátions. Assim, os LIs podem ser adaptados para uma aplicação específica, levando ao conceito de líquido para tarefa específica (TSIL). Exemplos relevantes destes LIs são os LIs práticos, LIs quirais, LIs multifuncionais e LIs suportados. Outras potenciais aplicações sugeridas para LIs são mostradas na Figura 4.

Figura 4. Principais utilidades dos LIs.



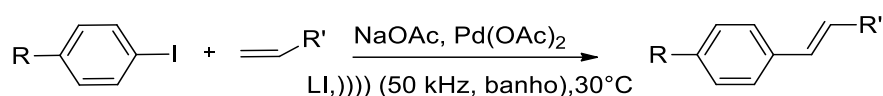
3.7 Uso combinado de LIs e US

A combinação de ultrassom com outras tecnologias inovadoras começa a trazer alguns efeitos sinérgicos (definidos como efeitos maiores que a soma das partes consideradas separadamente). Os LIs e a sonoquímica são duas tecnologias recentemente desenvolvidas em diferentes campos da química. Muitas vezes, seus usos em uma reação ou processo produzem melhorias em termos de eficiência, seletividade, rendimento, tempo de reação, reciclagem e/ou, em alguns casos, outros resultados inesperados.

A ideia de combinar estas duas tecnologias eficientes foram inovadoras e produziram sinergias claras em alguns casos, mas é importante olhar atentamente para a literatura para entender como essa combinação única pode ser otimizada para uma melhor abordagem dos seus efeitos, para uma série de produtos químicos e processos. Assim, as principais aplicações envolvendo a combinação de LIs/US são sobre: (1) o uso de ultrassom para a síntese de LIs (NAMBOODIRI; VARMA, 2002); (2) os efeitos sinérgicos encontrados na química inorgânica (WANG et al., 2007); (3) para preparação de materiais (catalisadores, nanopartículas, nanotubos, etc) (SHI; ZHU, 2011); (4) para extração e microextração (POOLE; POOLE, 2010); (5) para processamento de biomassa, como dissolução ou pré-tratamento de matérias-primas lignocelulósicas (SUN et al., 2011) e (6) outras aplicações (eletroquímica, degradação sonoquímica de LIs, estudos fundamentais, etc.) (FUCHIGAMI; TAJIMA, 2005).

Como exemplo de uso dessas duas tecnologias unidas, pode-se citar o trabalho de Srinivasan e col. para promover a formação de ligação C-C via reação de Heck com o uso dos LIs brometo de 1,3-di-n-butylimidazólio e 1,3-di-n-butylimidazólio tetrafluorborato com banho de ultrassom (50 kHz). O ultrassom auxiliou a reação de Heck dos iodobenzenos com os alcenos a 30 °C com conversão completa em menos de 3 h para produtos em excelentes rendimentos isolados (73-87%, Tabela 1). Nenhuma reação sob condições similares ultrassônicas foi observada quando os LIs foram substituídos por solventes tais como dimetilformamida (DMF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP). Nenhum produto, mesmo em nível de traço, foi observado sob condições ambientais na ausência de ultrassom. Este exemplo confirmou que tanto o LI quanto o US são necessários para a reação, mostrando um aumento das taxas reacionais e uma diminuição dos tempos reacionais, em comparação com as condições clássicas e silenciosas (DESHMUKH; RAJAGOPAL; SRINIVASAN, 2001).

Tabela 1. Reação de Heck de iodobenzenos ativados por alcenos a 50 kHz em LIs [BMIM][Br]/[BMIM][BF₄]

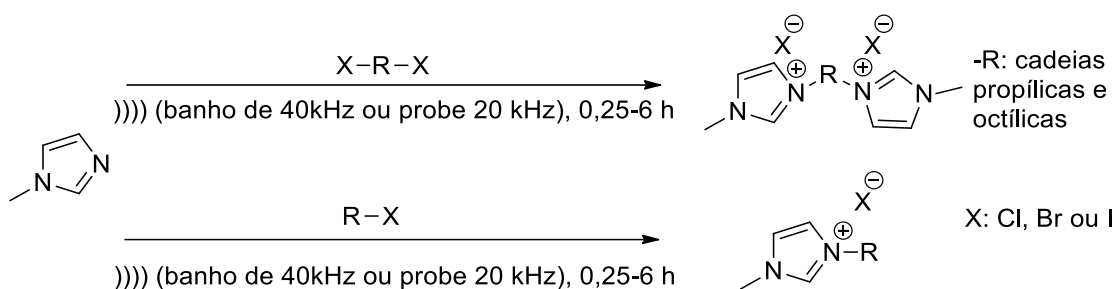


Entrada	R	R'	Tempo de sonificação (h)	Produto isolado (%)
1	-H	-COOMe	2,0	81
2	-H	-COOEt	1,5	87
3	-H	-Ph	1,5	82
4	-OMe	-COOMe	3,0	82
5	-OMe	-COOEt	3,0	79
6	-OMe	-Ph	3,0	80
7	-Cl	-COOMe	1,5	79
8	-Cl	-COOEt	1,5	77
9	-Cl	-Ph	1,5	73

Nos anos 2000, o grupo de Varma e col. (NAMBOODIRI; VARMA, 2002) propuseram separadamente o uso de ultrassom para melhorar a síntese de LIs. Primeiro o

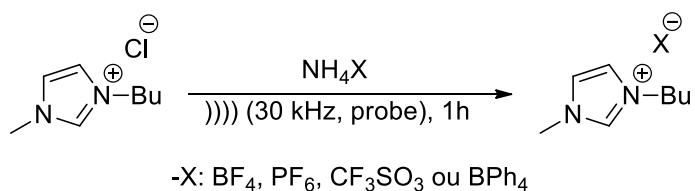
grupo desenvolveu um protocolo sonoquímico isento de solventes para a preparação de alguns 1-alkil-3-halogenetos de metilimidazólio, comparando a utilização de um banho ultrassônico (40 kHz, 320-881 W), um sistema de sonda (20 kHz, 750 W) e condições de banho de óleo (Figura 5). A partir de metilimidazol e cloro, bromo ou iodoalcanos foram obtidos LIs moncatiônicos de cadeia lateral de $n=3, 4, 6, 7$ e 8 , com rendimentos de até 92%, em tempos reduzidos (de 0,25 a 6 h, contra 25 a 34 h em condições convencionais). Também, LIs dicatiônicos com cadeia espaçadora de $n=4, 6$ e 8 foram eficientemente preparados através deste método, a partir de dihaletos.

Figura 5. Síntese de 1-alkil-3-metilimidazol sob baixa frequência de ultrassom.



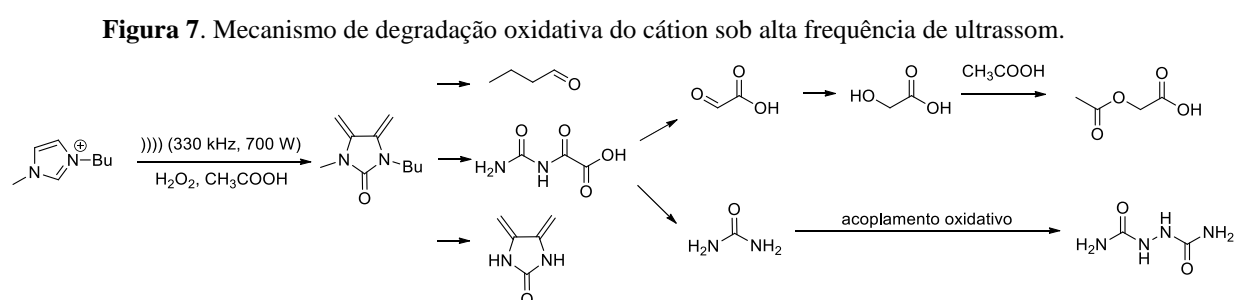
Leveque e col. relataram a síntese assistida pelos US com LIs derivados do 1-butil-3-metilimidazólio com os seguintes ânions $[\text{BF}_4]$, $[\text{PF}_6]$, $[\text{OTf}]$ e $[\text{BPh}_4]$ como mostrado na Figura 6. Foram obtidos com rendimentos isolados de 80-90%, após 1 h sob irradiação de ultrassom de 30 kHz a 20–24 °C (mantido por banho de resfriamento), enquanto que foram necessárias 30 hrs, quando a reação foi realizada na ausência de US em temperatura ambiente. De fato, a troca de ânions foi claramente melhorada sob condições ultrassônicas (LÉVÊQUE et al., 2002).

Figura 6. Esquema da síntese dos sais de 1-alkil-3-metilimidazol sob irradiação com ultrassom.



O uso crescente de LIs como solventes e sua alta estabilidade química, faz com que os LIs possam ser detectados em resíduos ambientais, e eles poderiam passar pelos sistemas de tratamento de águas naturais, tornando-se poluentes persistentes. Além disso,

é difícil determinar com exatidão a toxicidade para as células e meio ambiente com os dados atuais e os milhões de possíveis combinações de cátions/ânions levam a uma avaliação complexa do seu impacto na saúde e meio ambiente. Portanto, processos degradativos que poderiam ser aplicados como estratégia de tratamento de resíduos são importantes para o campo. Li e col. (LI et al., 2007) desenvolveram um processo eficiente de degradação oxidativa de LIs derivados de 1,3-dialquilimidazólio em peróxido de hidrogênio e ácido acético em alta frequência de ultrassom (330 kHz, 750 W). Os autores conseguiram uma eficiente degradação, de 93% após 12 h e 99% após 72 h. Os produtos de degradação foram determinados usando GC-MS para propor um possível mecanismo de degradação (Figura 7).

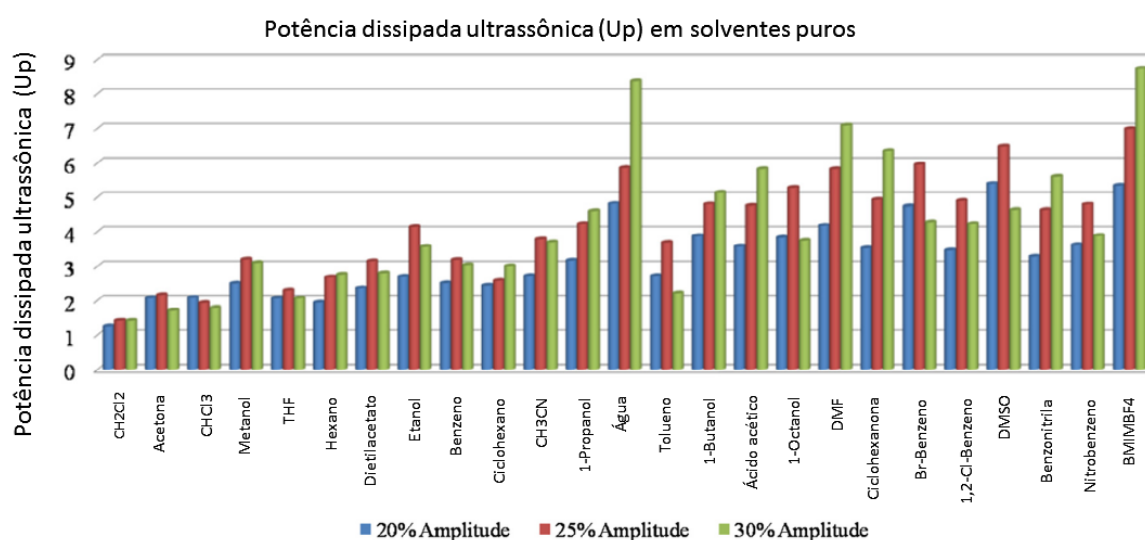


Kai Li e Takaomi Kobayashi (LI; KOBAYASHI, 2016) estudaram o efeito do ultrassom (US) sobre líquidos iônicos de 1-butil-3-metil-imidazólio com os diferentes ânions, BF_4 , PF_6 e Cl em meio aquoso, usando a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Seus espectros de deconvolução foram utilizados para analisar a mudança da ligação de hidrogênio na ausência e na presença da exposição de irradiação de ultrassom sob os líquidos iônicos. Os espectros de FT-IR foram medidos em diferentes teores de água com e sem US a 23 kHz. Esses resultados indicaram que os líquidos iônicos baseados em imidazol desempenharam um papel importante para a solvatação da água, quando expostos a irradiação de ultrassom. Os espectros de FT-IR mostraram que o US não mudou a ligação de hidrogênio na solução aquosa com $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, enquanto um aumento significativo do pico foi observado quando $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ e $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ foram usados. Os resultados mostraram que no $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$

e no [BMIM][BF₄] as ligações de hidrogênio formadas entre o anel de imidazol e a água foram quebradas por irradiação de US. Esses resultados foram confirmados com o pico de deconvolução dos espectros usando a função Voigt.

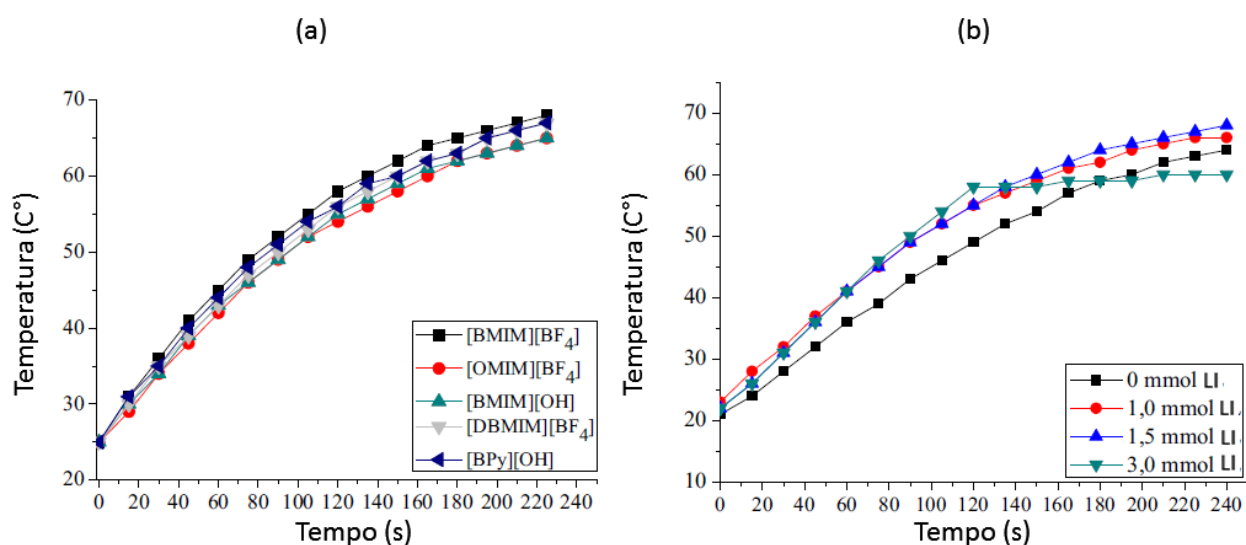
Frizzo e col (FRIZZO et al., 2016) desenvolveram um trabalho no qual foram verificados o perfil de aquecimento de uma série de solventes e também do LI [BMIM][BF₄] sob irradiação de US, em diferentes amplitudes de ultrassom, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8. Gráfico da potência dissipada (Up) por solventes moleculares e [BMIM][BF₄] durante o aquecimento sob irradiação de ultrassom em diferentes amplitudes. Adaptada de ref (FRIZZO et al., 2016).



Os autores concluíram que o [BMIM][BF₄] apresentou a maior Up entre todos os solventes analisados. Tendo em vista esse resultado, foi feita uma combinação de um solvente com baixa Up como acetonitrila, com uma série de LIs ([BMIM][BF₄], [OMIM][BF₄], [BMIM][OH], [DBMIM][BF₄], [BPy][OH]), na proporção de 5 mL do solvente orgânico, com diferentes concentrações de LIs, que variaram em 1,0; 1,5 e 3,0 mmol. Resultando em um aumento do perfil de aquecimento da acetonitrila dopada com os diferentes LIs, porém com pouca diferença de velocidade de aquecimento quando comparados as diferentes formas de LIs usadas. Observou-se que a variação da concentração do LI teve pouca influência no perfil de aquecimento da acetonitrila (Figura 9).

Figura 9. Em (a) as rampas de aquecimento da acetonitrila dopada com líquido iônico a 25% de amplitude; e (b) as rampas de aquecimento da acetonitrila dopada com líquido iônico [BMIM][BF₄], em concentrações de 1,0; 1,5 e 3,0 mmol a 25% de amplitude. Adaptada de ref (FRIZZO et al., 2016).



Este trabalho se mostrou muito interessante, porém, foi o único encontrado na literatura sobre perfil de aquecimento de solventes dopados com LIs sob irradiação com US. Nele não foram analisados alguns parâmetros que poderiam ter certa relevância, como a influência do tamanho da cadeia alquílica dos LIs, ou da natureza do ânion do LI no perfil de aquecimento dos solventes sob irradiação de US, de tal modo que os objetivos propostos nessa dissertação buscam fornecer essa informação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Ultrassom

Os experimentos com ultrassom foram feitos com uma sonda microtip de 137 mm de comprimento total, composta de 3 diâmetros diferentes, sendo sua ponta com diâmetro de 3 mm e comprimento de 48 mm, seu meio com 6 mm de diâmetro e 45 mm de comprimento, e a última parte com 13 mm de diâmetro e 44 mm de comprimento (usadas para volumes de 0,5 a 10 mL), conectada a um sonicador Sonics Vibra-Cell™ (750 W) equipado com uma sonda de controle de temperatura integrada. O equipamento opera a 20 kHz de frequência e a amplitude foi programada em 25% da onda máxima permitida pelo equipamento. O equipamento foi conectado a um termopar com registro de temperatura máxima de 99 °C.

4.2 Reagentes e solventes

Os solventes selecionados para este estudo incluem etanol, acetonitrila, água (deionizada-Milli-Q) e dimetilsulfóxido. Todos os solventes usados tem procedência comercial com grau de pureza P.A. Os LIs utilizados neste trabalho foram [C₄MIM][Br], [C₆MIM][Br], [C₈MIM][Br], [C₁₀MIM][Br], [C₁₂MIM][Br], [C₁₄MIM][Br], [C₁₆MIM][Br], [Di-C₄MIM][2Br], [Di-C₆MIM][2Br], [Di-C₈MIM][2Br], [Di-C₁₀MIM][2Br], [C₄MIM][BF₄], [C₈MIM][BF₄] e [C₁₄MIM][BF₄] sintetizados pelos pesquisadores do NUQUIMHe. Os LIs foram caracterizadas por RMN de ¹H e a estrutura foi confirmada de acordo com dados já relatados na literatura. Os espectros de RMN de ¹H, foram registrados em um espectrômetro, BRUKER DPX-400 ou BRUKER AVANCE III DPX-600, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear – Lab. RMN, anexo ao prédio 18 e do Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas – NAPO, prédio 15, respectivamente do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil.

4.3 Rampa de aquecimento para solventes puros e solventes dopados com LIs.

Um frasco de 5 mL e um probe de 3 mm foram utilizados em todas as experiências. A amplitude de 25% foi programada e um pulso contínuo foi mantido. A temperatura foi ajustada para 99 °C. Trezentos segundos foram considerados tempo suficiente de

irradiação ultrassônica para observar o perfil de aquecimento típico de cada solvente e as temperaturas foram medidas a cada 20 segundos.

4.3 Rampa de aquecimento com volume de 3 mL.

Preparou-se uma solução de 5 mL e, a partir desta, uma alíquota de 3 mL foi submetida à mesma condição de irradiação ultrassônica para experiências de rampa de aquecimento para solventes puros e solventes dopados com LIs.

4.4 Rampa de aquecimento a 50% de amplitude.

O volume de solução (5 mL) e outras condições experimentais acima citadas para experimentos de rampa de aquecimento para solventes puros e solventes dopados com LIs foram mantidos, exceto a amplitude, que foi programada a 50%.

4.5 Rampa de aquecimento de experimentos em condições de silêncio.

Uma solução de 5 mL de solvente puro e/ou solvente dopado com LI a 100 mmol/L foi aquecida numa placa de aquecimento a 65-70 °C sob agitação magnética, durante 30 min. A temperatura foi registrada usando a mesma sonda de temperatura usada nos experimentos de US.

4.6 Rampa de aquecimento para solventes puros e solventes dopados com sais convencionais.

As rampas de aquecimento foram realizadas para solventes puros e solução de NaBr e CH₃CO₂Na a 100 mmol/L usando uma solução de 5 mL e outras condições experimentais acima mencionadas para experiências de rampas de aquecimento para solventes puros e solventes dopados com LIs foram mantidos. Todas as experiências foram realizadas em triplicata. Perfis de temperatura versus tempo foram construídos usando o perfil de aquecimento com $\Delta T/\Delta t$ mais similar ao valor médio.

4.7 Potência dissipada (Up).

A Up foi determinada pelo método calorimétrico. Neste método, a célula de sonicação atua como um calorímetro, contendo um volume (V) de líquido irradiado por um período de tempo (t). Os efeitos térmicos causados pela conversão da energia mecânica de US em energia térmica são plotados em função do tempo. A inclinação dT/dt

é determinada e usada para calcular o U_p , das soluções que apresentaram perfil de aquecimento linear usando a seguinte equação: $U_p (W) = C_p M (dT / dt)$; em que C_p é a capacidade calorífica específica do solvente a pressão constante ($J kg^{-1} K^{-1}$), M é a massa do solvente (kg), dT é a derivada da temperatura e dt é a derivada do tempo. Para as soluções que apresentaram perfil de aquecimento logaritimico, foi utilizada a mesma equação acima, porém, a dT/dt foi obtida pela soma da potência dissipada calculada a partir da derivada em cada ponto de rampa de aquecimento, em cada tempo de irradiação da rampa de aquecimento.

4.8 Estruturas e nomenclatura dos LIs

Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho apresentam dois tipos de estruturas: (i) a que contém duas cabeças catiônicas derivados do anel imidazolíneo conectadas por uma cadeia alquílica (grupo espaçador) e dois íons brometo $[Br^-]$ como contra-íons, chamados dicatiônicos e (ii) os que contém uma cabeça catiônica derivada do anel imidazolíneo conectada a uma cadeia alquílica e um íon brometo $[Br^-]$ ou $[BF_4^-]$ como contra-íons, chamados de monocatiônicos. Nos LIs dicatiônicos, os grupos espaçadores contem 4, 6, 8 e 10 carbonos, nos LIs monocatiônicos que possuem o $[Br^-]$ como contra-íon, a cadeia alquílica possui 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 carbonos e nos LIs que possuem o $[BF_4^-]$ como contra-íon, a cadeia alquílica possui 4, 8 e 14 carbonos. A nomenclatura utilizada segue os critérios utilizados na IUPAC para hidrocarbonetos, de forma que a cadeia principal dos LIs dicatiônicos está localizada entre os dois anéis imidazolíneos e, para os LIs monocatiônicos, a cadeia principal é a alquílica. A Tabela 2 apresenta a estrutura e nomenclatura dos compostos utilizados neste trabalho.

Tabela 2. Estruturas e nomenclatura dos compostos.

LI	Estrutura	Nomenclatura Segundo IUPAC
[C ₄ MIM][Br]		Brometo de 3-metil-1-butylimidazolíneo
[C ₆ MIM][Br]		Brometo de 3-metil-1-hexylimidazolíneo
[C ₈ MIM][Br]		Brometo de 3-metil-1-octylimidazolíneo
[C ₁₀ MIM][Br]		Brometo de 3-metil-1-decylimidazolíneo
[C ₁₂ MIM][Br]		Brometo de 3-metil-1-dodecylimidazolíneo
[C ₁₄ MIM][Br]		Brometo de 3-metil-1-tetradecylimidazolíneo
[C ₁₆ MIM][Br]		Brometo de 3-metil-1-hexadecylimidazolíneo
[C ₄ MIM][BF ₄]		Tetrafluorborato de 3-metil-1-tetrimidazolíneo
[C ₈ MIM][BF ₄]		Tetrafluorborato de 3-metil-1-octylimidazolíneo
[C ₁₄ MIM][BF ₄]		Tetrafluorborato de de 3-metil-1-tetradecylimidazolíneo
[Di-C ₄ MIM][2Br]		Dibrometo de 1,1'-(butano-1,4-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)
[Di-C ₆ MIM][2Br]		Dibrometo de 1,1'-(hexano-1,6-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)
[Di-C ₈ MIM][2Br]		Dibrometo de 1,1'-(octano-1,8-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)

Continuação da Tabela 2

LI	Estrutura	Nomenclatura Segundo IUPAC
[Di-C ₁₀ MIM][2Br]		Dibrometo de 1,1'-(decano-1,10-diil)-bis(3-metil-1- <i>H</i> -imidazol-3-íneo)

4.9 Propriedades físico-químicas dos LIs

Os LIs apresentam propriedades físico-químicas que podem ter influência nos resultados dos experimentos realizados neste trabalho, tais como: temperatura de fusão, transição vítrea e temperatura de decomposição. Estes dados térmicos são necessários para definir a temperatura na qual será selecionado o calor específico (Cp) que será utilizado para a definição da potência dissipada (Up) dos LIs. A concentração crítica de agregação (CAC) é importante para avaliar o efeito da agregação no aquecimento. A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas relevantes para cada LI utilizado neste estudo.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos LIs.

LI	M.M (g.mol ⁻¹)	Temp. Fusão (°C)	Cp (J.g ⁻¹ .K ⁻¹) 298 K	Tg ^a (°C)	CAC (m.mol ⁻¹) ^λ	Td (°C)
C ₄ MIMBr	219,12	76-79 ^{a,b,c-e} 69-70 ^{f,g} 55-65 ^e	1,368	-φ	-φ	279 ^p
C ₆ MIMBr	247,18	-55 ^h	1,432	-φ	-φ	267 ^p
C ₈ MIMBr	275,23	2 ⁱ -62 ^d	1,652	-60	251 ^q	272 ^p
C ₁₀ MIMBr	303,28	74 ^j 30 ^k 10 ^{d,i}	-φ	-φ	70 ^q	302 ^r
C ₁₂ MIMBr	331,33	54-56 ^{k,l} 47-48 ^k 40 ^{m,n}	-φ	-φ	40 ^q	265 ^s
C ₁₄ MIMBr	359,90	-φ	1,785	-φ	2,5 ^t	273 ^x
C ₁₆ MIMBr	387,44	64-68 ^{j-1} 54 ⁿ	-φ	-φ	0,61 ^t	305 ^u
C ₄ MIMBF ₄	225,02	-Ω	1,554 ^v	-85 ^v	-φ	290 ^v
C ₈ MIMBF ₄	282,13	-88 ^z	-φ	-φ	-φ	-φ
C ₁₄ MIMBF ₄	366,29	-φ	-φ	-φ	-φ	-φ
Di-C ₄ MIM2B	380,12	128	-φ	-16	480 ^u	314 ^u
Di-C ₆ MIM2Br	408,18	142	-φ	-3.0	280 ^u	317 ^u
Di-C ₈ MIM2Br	436,23	-Ω	-φ	-38	230 ^u	316 ^u
Di-C ₁₀ MIM2Br	464,28	131	-φ	-22	165 ^u	314 ^u

^λ CAC em água. ^φ Não encontrado na literatura. ^Ω Não apresentou ponto de fusão na faixa de temperatura analisada. Referências: ^a (ANASTAS; WARNER, 2000), ^b (CHATEL, 2016), ^c (FRIZZO et al., 2016), ^d (MASON, 1997), ^e (CRAVOTTO; CINTAS, 2006), ^f (RIZZI, 2015), ^g (CELLA; STEFANI, 2009), ^h (SANCHETI; GOGATE, 2017), ⁱ (VIVEKANAND; WANG, 2011), ^j (FRANCONY; PÉTRIER, 1996), ^k (ENTEZARI; HESHMATI; SARAFRAZ-YAZDI, 2005), ^l (KRUUS et al., 1997), ^m (LI et al., 2014), ⁿ (AMMAR et al., 2015), ^o (MÜLLER; ALBERT, 2014), ^p (LUO; HUANG; DAI, 2008), ^q (DING et al., 2007), ^r (QUÍMICA, 2016), ^s (GETSIS; MUDRING, 2008), ^t (VANYÚR; BICZÓK; MISKOLCZY, 2007), ^u (GINDRI, 2013), ^v (FREDLAKE et al., 2004), ^x (DING et al., 2007), ^z (RUIZ-ANGEL; BERTHOD, 2006)

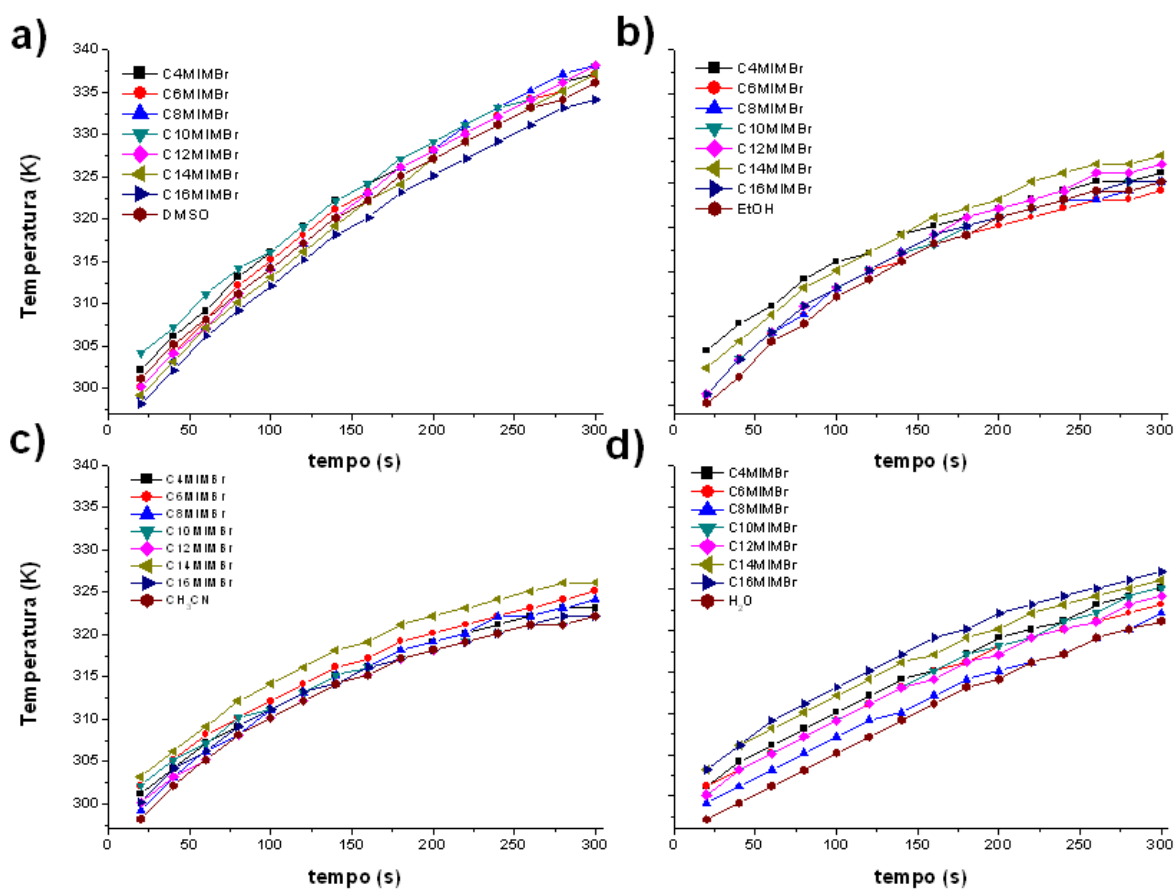
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados pertinentes à pesquisa proposta. A apresentação e a discussão dos resultados desta Dissertação estão organizadas na seguinte ordem: (i) perfil de aquecimento dos LIs moncatiônicos; (ii) perfil de aquecimento dos LIs Dicatiônicos; (iii) efeito da concentração; (iv) hidrofobicidade do contra-íon; (v) efeito da dissociação; (vi) parâmetros operacionais; (vii) perfil de aquecimento em condição silenciosa; (viii) potência dissipada.

5.1 Perfil de aquecimento dos LIs moncatiônicos

O perfil de aquecimento por irradiação com ultrassom de cada solvente e de cada solvente dopado com líquido iônico foi observado a partir do aumento da temperatura observada no tempo de sonicação no instante zero até os 300 s. Foi utilizado um volume de amostra de 5 mL e a distância entre a superfície da solução e a ponta da sonda foi mantida constante em todas as experiências (1,5 cm do fundo do frasco reacional). Também, seguindo a revisão da literatura que mostrou que em trabalhos anteriores o perfil de aquecimento de mais de 20 solventes incluindo o LI [C₄MIM][BF₄] foi semelhante nas amplitudes de 20, 25 e 30% (FRIZZO et al., 2016), com isso foi utilizado uma amplitude intermediária de 25% para estes experimentos. Todos os experimentos foram feitos em triplicata e a partir da média dessa série de medidas foi então criado um perfil de aquecimento para cada solvente. O perfil de aquecimento para os solventes puros (DMSO, EtOH, CH₃CN e água) e para os solventes dopados com LIs C_nMIMBr (4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16) são mostrados na Figura 10.

Figura 10. Rampas de aquecimento para solventes puros e para solventes dopados com LIs sob irradiação com US a 25% de amplitude em (a) DMSO; (b) EtOH, (c) CH₃CN e (d) água.



Como pode ser visto, em água e DMSO o aumento da temperatura segue um perfil linear enquanto que em CH₃CN e EtOH pode ser descrito por um perfil logarítmico. Comparando DMSO e água com seu respectivo solvente dopado, podemos ver que a taxa de aquecimento ($\Delta T/\Delta t$) para o solvente puro foi muito semelhante ao solvente dopado (Tabela 4).

Tabela 4. Média da inclinação ($\Delta T/\Delta t$) de solventes puros e solventes dopados com LIs e o coeficiente de correlação (r) da rampa de aquecimento (**Figura 10**).

Curva	Inclinação	r	Curva	Inclinação	r
DMSO+C ₄ MIMBr	2,496 ± 0,193	0,9952	H ₂ O+C ₄ MIMBr	1,650 ± 0,062	0,9938
DMSO+C ₆ MIMBr	2,533 ± 0,176	0,9943	H ₂ O+C ₆ MIMBr	1,552 ± 0,126	0,9939
DMSO+C ₈ MIMBr	2,689 ± 0,180	0,9956	H ₂ O+C ₈ MIMBr	1,637 ± 0,126	0,9948
DMSO+C ₁₀ MIMBr	2,361 ± 0,373	0,9933	H ₂ O+C ₁₀ MIMBr	1,767 ± 0,039	0,9945
DMSO+C ₁₂ MIMBr	2,729 ± 0,121	0,9960	H ₂ O+C ₁₂ MIMBr	1,669 ± 0,084	0,9939
DMSO+C ₁₄ MIMBr	2,624 ± 0,202	0,9958	H ₂ O+C ₁₄ MIMBr	1,668 ± 0,148	0,9954
DMSO+C ₁₆ MIMBr	2,592 ± 0,190	0,9951	H ₂ O+C ₁₆ MIMBr	1,702 ± 0,066	0,9939
DMSO puro	2,577 ± 0,345	0,9926	H ₂ O pura	1,744 ± 0,079	0,9938

Além disso, a taxa de aquecimento em soluções de DMSO é maior do que na água. Portanto, não há tendência na taxa de aquecimento observada em relação ao comprimento da cadeia alquílica para esses solventes. A taxa de aquecimento de EtOH e CH₃CN e suas soluções com LIs segue um perfil logarítmico, indicando que essa taxa de aquecimento varia ao longo do tempo. O perfil logarítmico para CH₃CN e EtOH é descrito por uma taxa de aquecimento maior no início da irradiação, após um curto “platô” (um tempo em que a taxa de aquecimento não muda) ele começa a diminuir a uma taxa mais lenta, seguido por outra sequência de platos e finalmente a taxa de aquecimento diminui até atingir valores muito próximos de zero, apesar da aplicação da irradiação de US. Além disso, o comprimento da cadeia alquílica teve um efeito pequeno no perfil de aquecimento (Veja a Figura 11, Tabelas 5 e 6).

Figura 11. Valores das derivadas do Tempo vs Temperatura ao longo da rampa de aquecimento de EtOH puro e EtOH dopado com LIs.

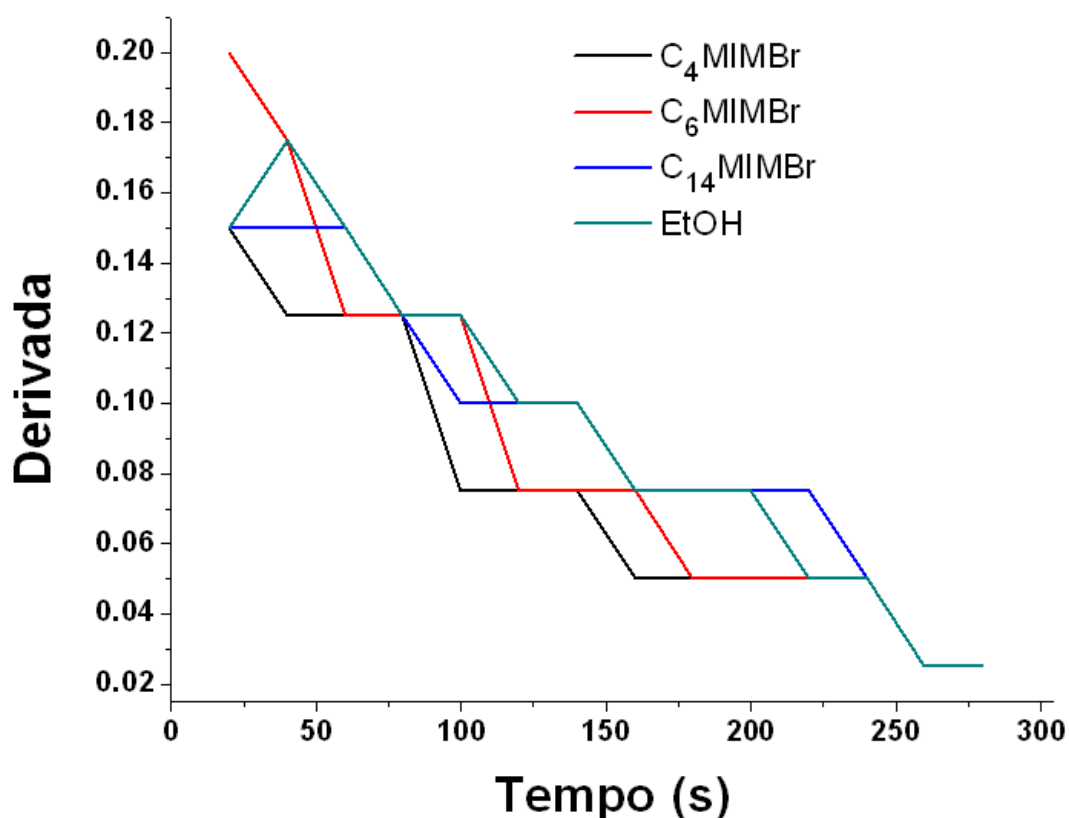


Tabela 5. Média das derivadas (dT/dt) das soluções de EtOH com LIs (**Figura 10**).

Tempo (s)	C ₄ MIMBr	C ₆ MIMBr	C ₈ MIMBr	C ₁₀ MIMBr	C ₁₂ MIMBr	C ₁₄ MIMBr	C ₁₆ MIMBr	EtOH
20	0,167 ± 0,029	0,183 ± 0,029	0,200 ± 0,000	0,183 ± 0,029	0,167 ± 0,029	0,167 ± 0,029	0,183 ± 0,029	0,167 ± 0,029
40	0,150 ± 0,025	0,175 ± 0,000	0,167 ± 0,014	0,167 ± 0,014	0,167 ± 0,014	0,158 ± 0,014	0,167 ± 0,014	0,175 ± 0,000
60	0,125 ± 0,000	0,133 ± 0,014	0,133 ± 0,014	0,133 ± 0,014	0,142 ± 0,014	0,142 ± 0,014	0,142 ± 0,014	0,142 ± 0,014
80	0,125 ± 0,000	0,125 ± 0,000	0,125 ± 0,000	0,108 ± 0,014	0,117 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,117 ± 0,014	0,125 ± 0,000
100	0,100 ± 0,025	0,125 ± 0,000	0,108 ± 0,014	0,108 ± 0,014	0,108 ± 0,014	0,108 ± 0,014	0,100 ± 0,000	0,125 ± 0,000
120	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014	0,100 ± 0,000	0,100 ± 0,025	0,100 ± 0,000	0,100 ± 0,000	0,092 ± 0,014	0,092 ± 0,014
140	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014	0,083 ± 0,014	0,075 ± 0,025	0,100 ± 0,000	0,100 ± 0,000	0,092 ± 0,014	0,083 ± 0,014
160	0,067 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,067 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,000
180	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,067 ± 0,014
200	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,067 ± 0,014
220	0,050 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000
240	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014
260	0,033 ± 0,014	0,033 ± 0,014	0,033 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,033 ± 0,014
280	0,033 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,033 ± 0,014	0,033 ± 0,014	0,025 ± 0,000	0,033 ± 0,014
300	0,033 ± 0,029	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,029	0,033 ± 0,029	0,033 ± 0,029	0,017 ± 0,029	0,050 ± 0,000

Tabela 6. Média das derivadas (dT/dt) das soluções de CH₃CN com LIs (**Figura 10**).

Tempo (s)	C ₄ MIMBr	C ₆ MIMBr	C ₈ MIMBr	C ₁₀ MIMBr	C ₁₂ MIMBr	C ₁₄ MIMBr	C ₁₆ MIMBr	CH ₃ CN
20	0,133 ± 0,029	0,150 ± 0,000	0,200 ± 0,000	0,150 ± 0,050	0,167 ± 0,029	0,150 ± 0,000	0,167 ± 0,029	0,167 ± 0,029
40	0,142 ± 0,014	0,150 ± 0,000	0,175 ± 0,000	0,133 ± 0,038	0,150 ± 0,025	0,142 ± 0,014	0,142 ± 0,014	0,158 ± 0,014
60	0,133 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,125 ± 0,000	0,117 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,142 ± 0,014	0,133 ± 0,014	0,142 ± 0,014
80	0,117 ± 0,029	0,100 ± 0,000	0,125 ± 0,000	0,100 ± 0,000	0,117 ± 0,014	0,133 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,125 ± 0,025
100	0,108 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,092 ± 0,029	0,108 ± 0,014	0,108 ± 0,014	0,100 ± 0,000	0,108 ± 0,014
120	0,092 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,100 ± 0,000	0,092 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,083 ± 0,014	0,092 ± 0,014
140	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014	0,083 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,025	0,083 ± 0,014
160	0,075 ± 0,000	0,067 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014
180	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,067 ± 0,014
200	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000
220	0,058 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000
240	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000
260	0,033 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,014	0,033 ± 0,014	0,033 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,033 ± 0,014
280	0,017 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,025 ± 0,025	0,025 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,025 ± 0,000	0,025 ± 0,000	0,025 ± 0,000
300	0,017 ± 0,029	0,033 ± 0,029	0,017 ± 0,029	0,033 ± 0,029	0,050 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,033 ± 0,029

5.2 Perfil de aquecimento dos LIs dicatiônicos

Os perfis de aquecimento dos solventes dopados com LIs dicatiônicos foram similares aos LIs monocatiônicos. Em água e DMSO, a relação linear entre tempo e temperatura foi observada e em CH₃CN e EtOH o perfil de aquecimento foi logarítmico. Os perfis de aquecimento dos LIs dicatiônicos na água foram muito semelhantes para todas as cadeias alquílicas. Entretanto, uma pequena diferença no perfil é observada para o LI com $n = 6$, com o dicatiônico o aquecimento foi mais rápido que o LIs monocatiônico. No entanto, em DMSO, podemos observar que o aumento no comprimento da cadeia alquílica resulta em um aumento da taxa de aquecimento para os LIs monocatiônicos e uma diminuição da taxa de aquecimento para os LIs dicatiônicos, exceto para o LI com Di-C₁₀MIM. Em CH₃CN e EtOH não foi observada diferença no perfil de aquecimento dos LIs monocatiônicos e dicatiônicos. Os perfis de aquecimento dos solventes e dos solventes dopados com LIs dicatiônicos estão representados na Figura 12. Inclinação média ($\Delta T/\Delta t$) ou derivado (dT/dt) e coeficiente de correlação (r) da rampa de aquecimento são dados na Tabela 7, 8, e 9).

Figura 12. Rampas de aquecimento para solventes puros e para solventes dopados com LIs dicatiônicos sob irradiação com US a 25% de amplitude em (a) DMSO e (b) CH₃CN, (c) água e (d) EtOH.

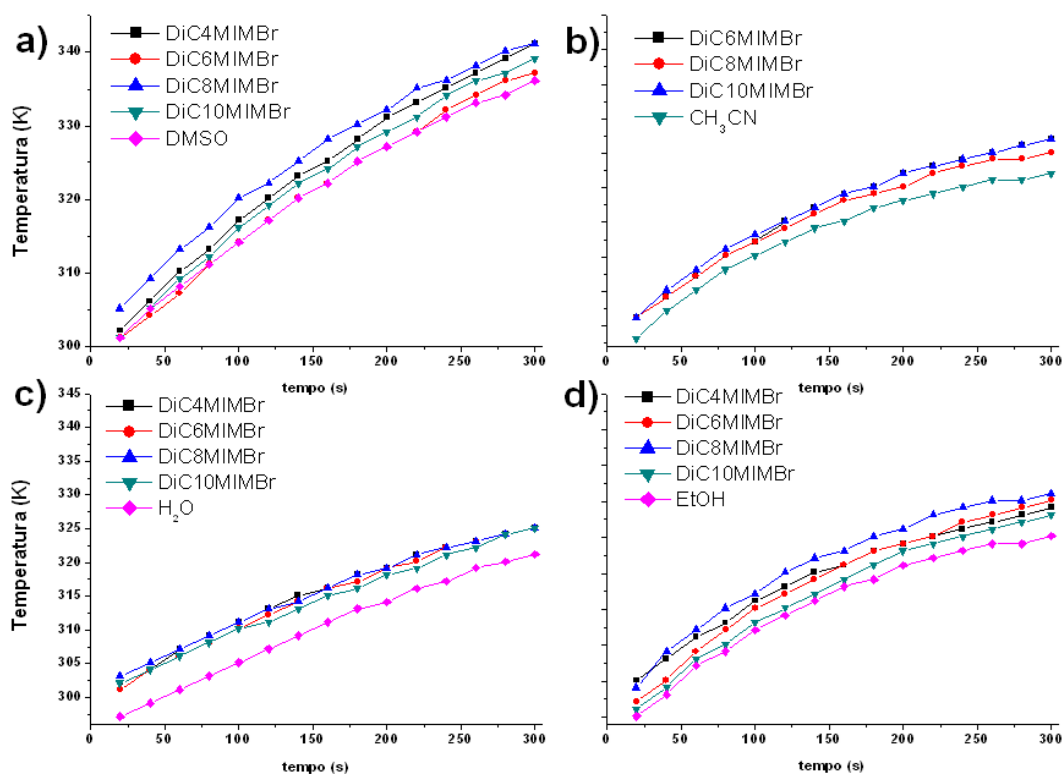


Tabela 7. Média da inclinação ($\Delta T/\Delta t$) dos solventes puros e dos solventes dopados com LIs e o coeficiente de correlação(r) das rampas de aquecimento (**Figura 12**).

Curva	Inclinação	r	Curva	Inclinação	r
DiC ₄ MIMBr			DiC ₄ MIMBr		
+ DMSO	2,649 ± 0,237	0,9930	+ H ₂ O	1,611 ± 0,182	0,9948
DiC ₆ MIMBr +			DiC ₆ MIMBr		
DMSO	2,507 ± 0,286	0,9948	+ H ₂ O	1,729 ± 0,103	0,9923
DiC ₈ MIMBr +			DiC ₈ MIMBr		
DMSO	2,440 ± 0,213	0,9953	+ H ₂ O	1,605 ± 0,065	0,9944
DiC ₁₀ MIMBr			DiC ₁₀ MIMBr		
+ DMSO	2,678 ± 0,230	0,9915	+ H ₂ O	1,601 ± 0,100	0,9929
DMSO puro	2,577 ± 0,345	0,9926	H ₂ O pura	1,744 ± 0,079	0,9993

Tabela 8. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de CH₃CN com LIs (**Figura 12**).

Tempo	DiC₆MIMBr	DiC₈MIMBr	DiC₁₀MIMBr
(s)			
20	0,167 ± 0,029	0,117 ± 0,058	0,200 ± 0,100
40	0,158 ± 0,014	0,125 ± 0,043	0,167 ± 0,063
60	0,150 ± 0,000	0,133 ± 0,029	0,142 ± 0,014
80	0,125 ± 0,000	0,125 ± 0,025	0,125 ± 0,000
100	0,108 ± 0,014	0,100 ± 0,025	0,108 ± 0,014
120	0,100 ± 0,025	0,092 ± 0,014	0,108 ± 0,014
140	0,092 ± 0,014	0,100 ± 0,000	0,083 ± 0,014
160	0,083 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,000
180	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,075 ± 0,000
200	0,058 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,058 ± 0,014
220	0,050 ± 0,000	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,014
240	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,058 ± 0,014
260	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014
280	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,014	0,042 ± 0,014
300	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,050	0,033 ± 0,014

Tabela 9. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de EtOH com LIs (**Figura 12**).

Tempo (s)	DiC₄MIMBr	DiC₆MIMBr	DiC₈MIMBr	DiC₁₀MIMBr
20	0,150 ± 0,050	0,167 ± 0,029	0,183 ± 0,058	0,150 ± 0,000
40	0,150 ± 0,025	0,175 ± 0,025	0,158 ± 0,038	0,158 ± 0,014
60	0,125 ± 0,000	0,158 ± 0,029	0,142 ± 0,014	0,142 ± 0,014
80	0,125 ± 0,000	0,133 ± 0,029	0,133 ± 0,014	0,125 ± 0,000
100	0,125 ± 0,000	0,117 ± 0,014	0,117 ± 0,014	0,117 ± 0,014
120	0,108 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,108 ± 0,014	0,092 ± 0,014
140	0,092 ± 0,029	0,092 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,092 ± 0,014
160	0,075 ± 0,000	0,092 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,092 ± 0,014
180	0,075 ± 0,000	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,092 ± 0,014
200	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,000
220	0,050 ± 0,000	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,014
240	0,050 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014
260	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,025	0,042 ± 0,014
280	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,014	0,033 ± 0,014
300	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,029	0,033 ± 0,029

Ao considerar a temperatura máxima registrada (Tabela 10), o DMSO puro e dopado com LI atingiu as temperaturas mais elevadas, seguidos de EtOH, CH₃CN e água. Um parâmetro interessante a ser analisado é a variação de temperatura considerando um intervalo de tempo (por exemplo 20-300s), no qual o DMSO e DMSO dopado com LIs foram as soluções com maior variação de temperatura (ΔT) enquanto a água, EtOH e CH₃CN apresentaram variação muito semelhante. Além disso, o ΔT para DMSO dopado com LIs foi ligeiramente superior ao DMSO puro, exceto para C₈MIM e Di-C₈MIM. Na água, em etanol e acetonitrila, considerando o desvio padrão, o ΔT foi similar em solventes puros e solventes dopados com LIs.

Tabela 10. Temperatura máxima alcançada (T_{máx})^a e variação de temperatura ($\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$)^a.

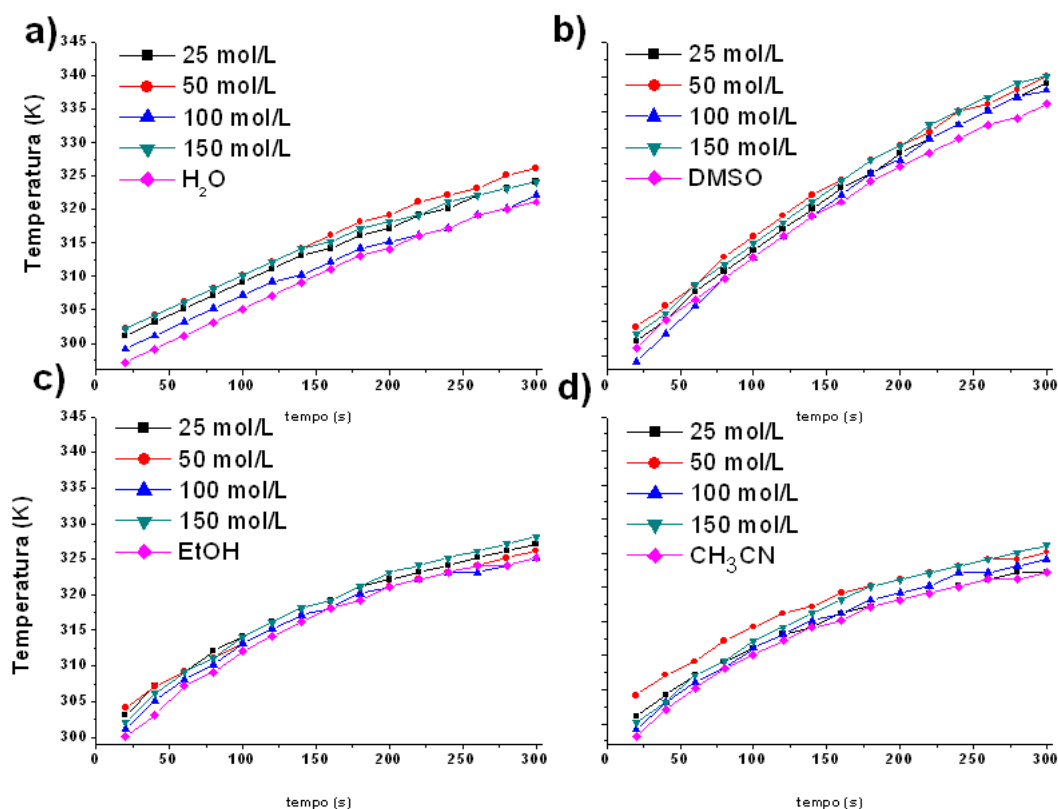
LI	H ₂ O		DMSO		CH ₃ CN		EtOH	
	T _{máx} (°C)	ΔT (°C)	T _{máx} (°C)	ΔT (°C)	T _{máx} (°C)	ΔT (°C)	T _{máx} (°C)	ΔT (°C)
Solvente	49 ± 1,00	24 ± 0,58	63 ± 4,00	35 ± 2,00	50 ± 1,73	23 ± 1,15	52 ± 0,47	24 ± 0,58
C ₄ MIMBr	50 ± 1,53	22 ± 2,0	65 ± 3,21	37 ± 1,73	51 ± 2,62	22 ± 4,45	52 ± 1,53	22 ± 2,00
C ₆ MIMBr	50 ± 0,58	23 ± 2,0	65 ± 2,65	39 ± 2,31	51 ± 0,94	22 ± 0,82	52 ± 2,65	24 ± 1,53
C ₈ MIMBr	50 ± 2,31	25 ± 0,58	66 ± 3,21	34 ± 5,033	53 ± 1,63	24 ± 0,47	51 ± 2,08	24 ± 1,53
C ₁₀ MIMBr	52 ± 0,58	24 ± 1,53	63 ± 4,04	38 ± 1,535	50 ± 3,74	20 ± 2,87	52 ± 1,53	24 ± 2,52
C ₁₂ MIMBr	52 ± 1,00	23 ± 1,53	68 ± 3,51	38 ± 2,65	52 ± 2,87	23 ± 0,82	54 ± 0,58	25 ± 1,53
C ₁₄ MIMBr	52 ± 1,73	24 ± 0,58	66 ± 5,29	36 ± 2,08	52 ± 2,94	23 ± 1,63	53 ± 1,73	24 ± 2,00
C ₁₆ MIMBr	52 ± 1,73	24 ± 1,0	65 ± 4,51	35 ± 4,58	50 ± 1,41	22 ± 1,25	52 ± 0,58	23 ± 1,00
Di-C ₄ MIM2Br	51 ± 1,00	23 ± 2,52	67 ± 1,54	39 ± 3,21	- ^b	- ^b	55 ± 1,73	25 ± 0,58
Di-C ₆ MIM2Br	52 ± 0,00	24 ± 1,53	65 ± 0,58	36 ± 3,05	52 ± 1,53	26 ± 1,73	55 ± 2,08	28 ± 3,79
Di-C ₈ MIM2Br	50 ± 1,53	22 ± 0,58	64 ± 5,29	29 ± 4,72	50 ± 2,89	24 ± 2,64	55 ± 2,65	26 ± 1,52
Di-C ₁₀ MIM2Br	51 ± 1,53	23 ± 1,53	68 ± 1,52	38 ± 3,00	53 ± 2,31	26 ± 3,05	54 ± 1,15	26 ± 2,08

^a valores foram obtidos por uma média ± SD de três medidas. ^b Di-C₄MIM2Br não foi solúvel em CH₃

5.3 Efeito da concentração

Para avaliar o efeito da concentração dos LIs no perfil de aquecimento, os solventes (água, DMSO, CH₃CN e etanol) dopados com C₈MIMBr foram preparados em concentrações de 25, 50, 100 e 150 mmol/L e o perfil de aquecimento foi determinado (Figura 13).

Figura 13. Rampas de aquecimento para solventes puros e para solventes dopados com C₈MIMBr a 25, 50, 100 e 150 mmol/L sob irradiação com US a 25% de amplitude em (a) H₂O, (b) DMSO, (c) EtOH, (d) CH₃CN.



Como esperado, o perfil de aquecimento em água foi linear e em etanol foi logarítmico. Como pode ser visto, o perfil de aquecimento foi muito semelhante em todas as concentrações e em todos os solventes. Este resultado é similar em um trabalho anterior usando solvente dopado com [C₄MIM][BF₄] (FRIZZO et al., 2016). Embora não haja efeito da concentração dos LIs no perfil de aquecimento sob irradiação ultrassônica, a taxa de aquecimento diminui ligeiramente em soluções aquosas mais concentradas e

aumenta ligeiramente na solução de DMSO dopado. Esses resultados confirmam que a agregação de C₈MIMBr em água não afeta o perfil de aquecimento sob irradiação de ultrassom e, provavelmente, durante a cavitação, os agregados sejam destruídos. (Os dados para todos os solventes são apresentados na Tabela 10, 11, 12 e 13.

Tabela 11. Média da inclinação ($\Delta T/\Delta t$) de solventes puros e solventes dopados com o LI C₈MIMBr e o coeficiente de correlação (r) da rampa de aquecimento (**Figura 13**).

Curva	Inclinação	r		Inclinação	r
25 mol/L	1,673 ± 0,130	0,9928		2,467 ± 0,362	0,9907
50 mol/L	1,699 ± 0,107	0,9935		2,483 ± 0,270	0,9913
100 mol/L	1,637 ± 0,126	0,9948		2,689 ± 0,180	0,9956
150 mol/L	1,532 ± 0,106	0,9923		2,554 ± 0,349	0,9926
H ₂ O	1,744 ± 0,079	0,9938	DMSO	2,577 ± 0,345	0,9926

Tabela 12. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de EtOH com C₈MIMBr e de EtOH puro (**Figura 13**).

Tempo (s)	25 mol/L	50 mol/L	100 mol/L	150 mol/L	EtOH
20	0,167 ± 0,029	0,167 ± 0,029	0,200 ± 0,000	0,183 ± 0,029	0,167 ± 0,029
40	0,150 ± 0,025	0,142 ± 0,029	0,167 ± 0,014	0,158 ± 0,014	0,175 ± 0,000
60	0,133 ± 0,014	0,125 ± 0,025	0,133 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,142 ± 0,014
80	0,108 ± 0,014	0,117 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,125 ± 0,000	0,125 ± 0,000
100	0,100 ± 0,025	0,100 ± 0,000	0,108 ± 0,014	0,108 ± 0,029	0,125 ± 0,000
120	0,108 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,100 ± 0,000	0,092 ± 0,014	0,092 ± 0,014
140	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014	0,083 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014
160	0,067 ± 0,014	0,083 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,075 ± 0,000
180	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,075 ± 0,025	0,067 ± 0,014
200	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014
220	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000
240	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,042 ± 0,014
260	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,033 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,014
280	0,033 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,042 ± 0,014	0,033 ± 0,014
300	0,033 ± 0,000	0,033 ± 0,029	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,029	0,050 ± 0,000

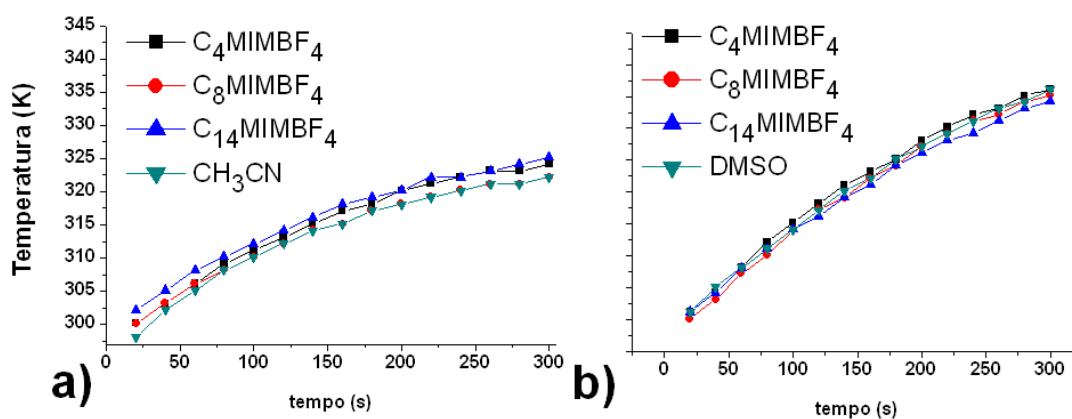
Tabela 13. Médias das derivadas (dT/dt) das soluções de CH₃CN com C₈MIMBr e de CH₃CN puro (**Figura 13**).

Tempo (s)	25 mol/L	50 mol/L	100 mol/L	150 mol/L	CH₃CN
20	0,133 ± 0,029	0,167 ± 0,029	0,200 ± 0,000	0,167 ± 0,029	0,167 ± 0,029
40	0,142 ± 0,014	0,142 ± 0,029	0,175 ± 0,000	0,167 ± 0,014	0,158 ± 0,014
60	0,117 ± 0,014	0,117 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,142 ± 0,014	0,142 ± 0,014
80	0,092 ± 0,014	0,117 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,117 ± 0,014	0,125 ± 0,025
100	0,092 ± 0,014	0,108 ± 0,014	0,125 ± 0,000	0,117 ± 0,014	0,108 ± 0,014
120	0,075 ± 0,000	0,083 ± 0,014	0,100 ± 0,000	0,100 ± 0,000	0,092 ± 0,014
140	0,067 ± 0,014	0,067 ± 0,014	0,083 ± 0,014	0,092 ± 0,014	0,083 ± 0,014
160	0,067 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,092 ± 0,014	0,083 ± 0,014
180	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,067 ± 0,014	0,075 ± 0,000	0,067 ± 0,014
200	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,058 ± 0,014	0,058 ± 0,014	0,050 ± 0,000
220	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,067 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000
240	0,042 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000	0,050 ± 0,000
260	0,033 ± 0,014	0,025 ± 0,000	0,033 ± 0,014	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,014
280	0,025 ± 0,000	0,025 ± 0,000	0,025 ± 0,025	0,050 ± 0,000	0,025 ± 0,000
300	0,017 ± 0,029	0,050 ± 0,000	0,017 ± 0,029	0,050 ± 0,000	0,033 ± 0,029

5.4 Hidrofobicidade do contra-íon

Considerando que tanto o comprimento da cadeia alquílica nos LIs monocatiônicos e a utilização de LIs dicatiônicos, ambos com o contra-íon brometo, tiveram pouco impacto no perfil de aquecimento dos solventes, então alguns LIs com um contra-íon mais hidrofóbico, o ânion BF_4 , foram testados. Devido a baixa solubilidade destes LIs em água e EtOH, o perfil de aquecimento de C_nMIMBF_4 dopado ($n = 4, 8$ e 14) foi realizado em CH_3CN e DMSO (Figura 14).

Figura 14. Rampas de aquecimento para solventes puros e para solventes dopados com $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ($n = 4, 8$ e 14) sob irradiação com US a 25% de amplitude em (a) CH_3CN e (b) DMSO.



Como podemos ver, o perfil de aquecimento de CH_3CN e DMSO dopados com LIs permaneceu logarítmico e linear, respectivamente. A temperatura máxima para solvente puro (CH_3CN e DMSO) e solventes dopado com LIs foram similares, mostrando que a maior hidrofobicidade do LI não alterou o perfil de aquecimento destes solventes.

5.5 Efeito da dissociação

O grau de dissociação dos LIs (quantitativamente dado por α) tem uma importante influência em muitas propriedades dos LIs incluindo, estrutura líquida, entalpia de vaporização, viscosidade, solubilidade e formação de agregados. Em alguns casos (por exemplo, em água e CH_3CN como solvente), a extensão da dissociação dos íons do LI aumenta até um máximo em uma concentração intermediária, mas depois diminui à medida que a concentração do LI se aproxima da saturação. Esse rompimento de pares iônicos, dependendo da concentração do LI, é chamado de re-dissociação. As

propriedades incomuns da composição dos LIs são atribuídas ao fenômeno de re-dissociação. O efeito da concentração dos LIs no perfil de aquecimento sob irradiação ultrassônica não foi observado, o que indica que a dissociação e a re-dissociação dos LIs podem não estar relacionadas com a cavitação (aquecimento de solução), consideramos importante comparar o perfil de aquecimento de solventes dopados com LIs com soluções de sais convencionais, um inorgânico e outro orgânico nas mesmas concentrações. O perfil de aquecimento de soluções contendo NaBr e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ foram determinados em EtOH e água. Esses solventes foram escolhidos devido a boa solubilidade de ambos os sais neles e também pois cada um representa um tipo de perfil de aquecimento, um logarítmico e o outro linear. O perfil de aquecimento dos solventes dopados com NaBr ou $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ foi muito semelhante para água pura e ela dopada com LI. No entanto, em EtOH, diferente do que vinha acontecendo, o perfil de aquecimento desse solvente dopado com NaBr e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ mostrou uma taxa de aquecimento linear, enquanto que para as soluções de EtOH puro ou dopado com LIs, a taxa de aquecimento foi logarítmica. O gráfico de resultados considerando NaBr, C_nMIMBr ($n = 4$ e 8) e solventes puros é dado na Figura 15. O gráfico de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ é dado na Figura 16.

Figura 15. Rampas de aquecimento para (a) água dopada com C_4MIMBr , C_8MIMBr , NaBr e (b) EtOH dopado com C_4MIMBr , C_8MIMBr , NaBr e EtOH a 25% de amplitude.

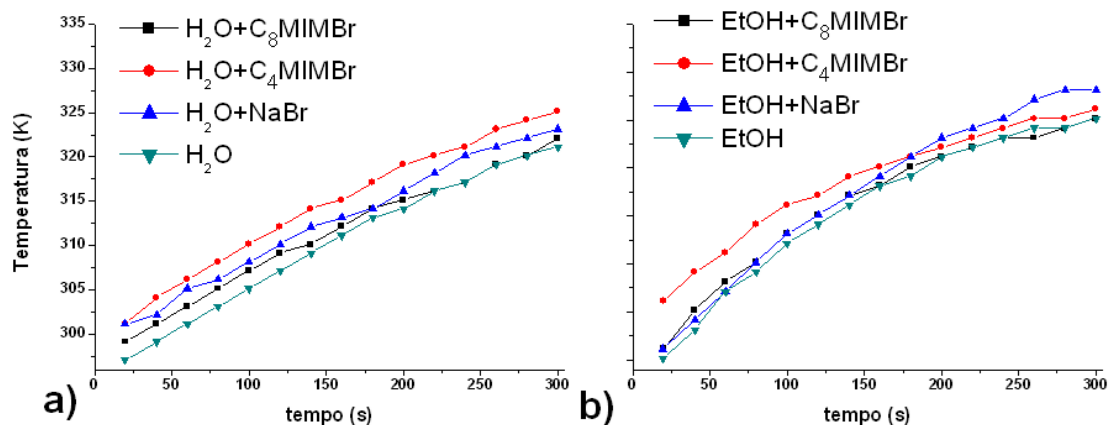
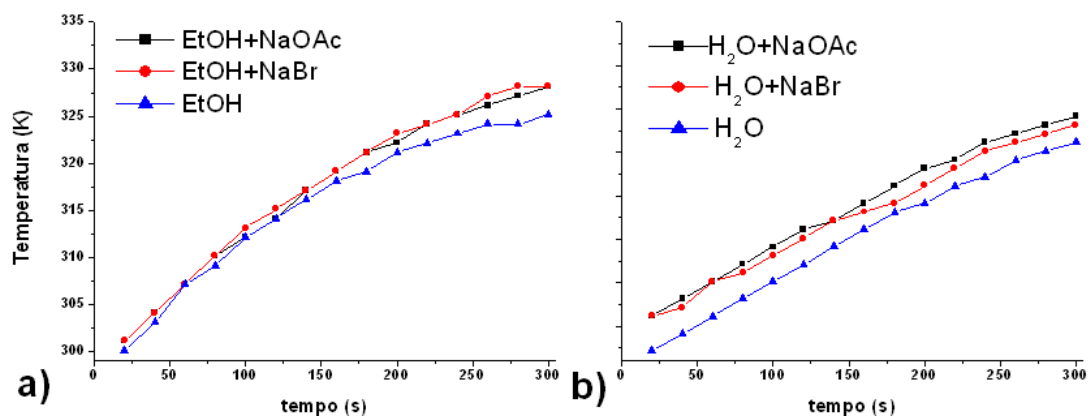


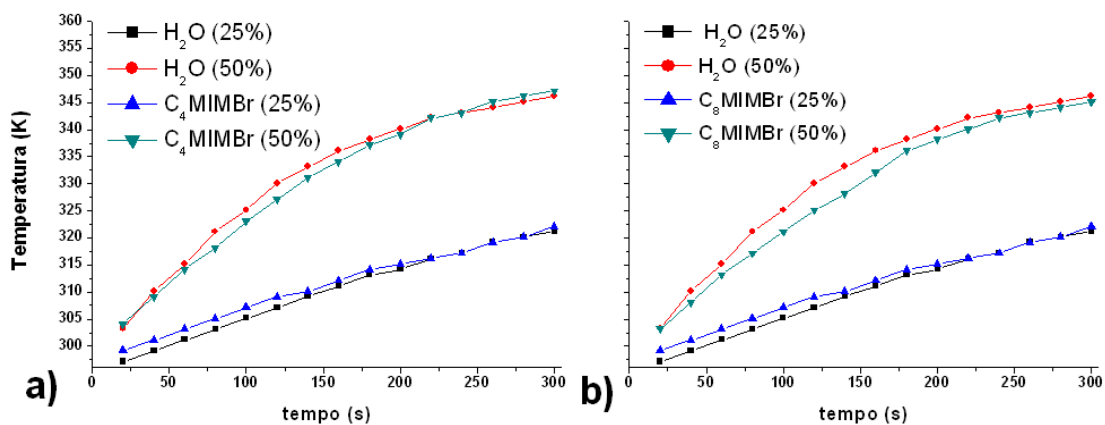
Figure 16. Perfil de aquecimento de ambos os sais NaBr e NaOAc em EtOH (a) e em água (b).



5.6 Parâmetros operacionais da irradiação com US

De acordo com a literatura foi visto que pequenas mudanças em parâmetros operacionais resultam na variação do perfil de aquecimento dos solventes. Assim, alguns parâmetros operacionais, como amplitude e volume do solvente, foram variados. Os LIs C₄MIMBr e C₈MIMBr como representantes de cadeias alquílicas curtas e longas foram selecionados para estas experiências. Primeiramente, experimentos com 50% de amplitude foram conduzidos. Os experimentos em água foram realizados em um volume fixo de 5 mL, utilizando a amplitude de 50%. A água e a água dopada com LIs atingiram temperaturas mais elevadas quando foi utilizada uma amplitude de 50% (Figura 17).

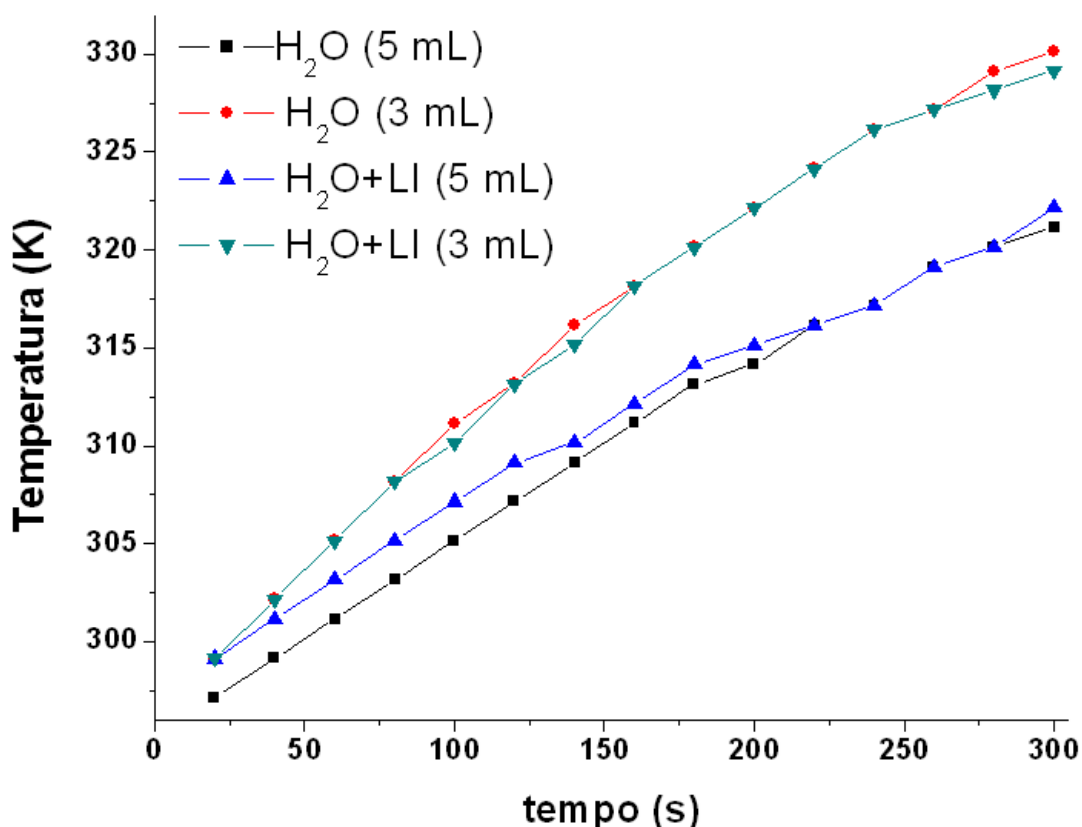
Figura 17. Rampas de aquecimento para água e para água dopada com C₄MIMBr (a) e C₈MIMBr (b) a 25 e 50% de amplitude.



Além disso, ocorre uma mudança visível no perfil de aquecimento linear de 25% de amplitude para logarítmica a 50%. Esses resultados são importantes porque revelam que os parâmetros operacionais precisam ser alterados de acordo com a aplicação.

Após, testamos o efeito do volume da solução no perfil de aquecimento. Considerando as especificações técnicas do equipamento, o limite superior de volume é de 10 mL, no entanto, observamos a projeção da solução quando um volume acima de 5 mL foi utilizado. Assim, volume menor foi testado (3,0 mL) na amplitude de 25%. O experimento foi realizado com água pura e água dopada com o C₈MIMBr, LI de cadeia longa escolhido aleatoriamente devido ao pouco efeito do tamanho da cadeia verificado nos experimentos anteriores. Os resultados foram plotados em comparação com experimentos usando 5 mL para evidenciar o efeito de volume. Como podemos ver, quando foram utilizados 3 mL, temperaturas mais altas foram alcançadas (Figura 18).

Figura 18. Rampa de aquecimento para tratamento de 3 mL ou 5 mL de solvente dopado com C₈MIMBr usando irradiação US a 25% de amplitude.



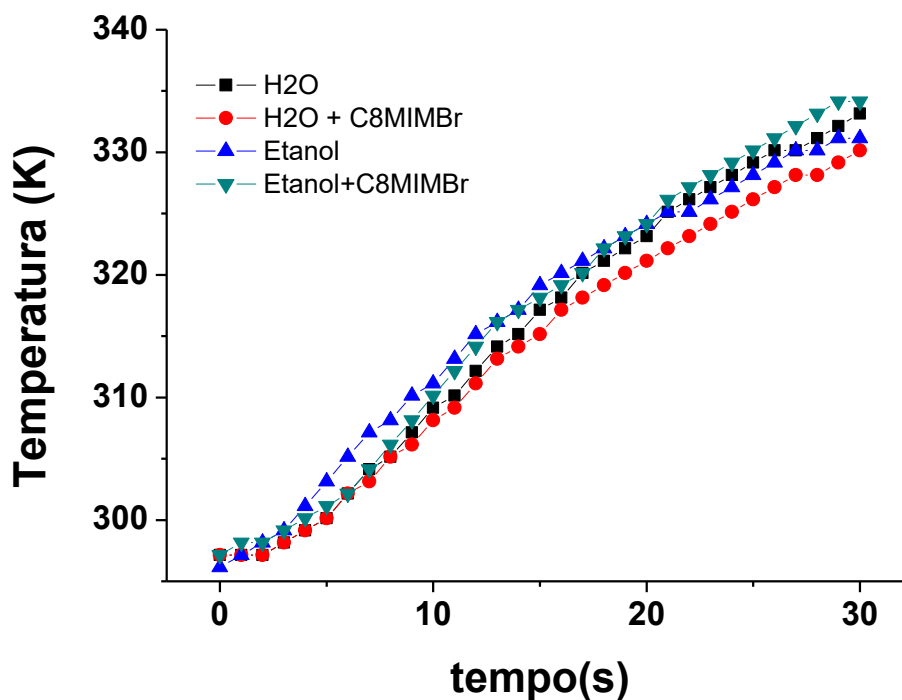
Este resultado pode ser explicado considerando que o calor gerado pela irradiação de US em determinado tempo aumenta mais rapidamente, a energia cinética média das moléculas para o sistema com menor volume, resultando em maior ΔT . Além

disso, o efeito da variação do volume da solução no ΔT foi menor quando comparado ao efeito da variação da amplitude, mas o perfil de aquecimento permaneceu linear. Em resumo, como esperado, mudanças nos parâmetros operacionais, mesmo que pequenas, resultam na variação do perfil de aquecimento dos solventes e dos solventes dopados com LIs. Neste contexto, é importante ressaltar que os perfis de aquecimento mostrados neste trabalho foram estabelecidos utilizando condições operacionais descritas na seção experimental.

5.7 Perfil de aquecimento em condição de silêncio

A fim de avaliar o efeito da irradiação de ultrassom nos perfis de aquecimento de solventes puros e solventes dopados com LIs, foram realizados experimentos em condição de silêncio com agitação magnética. As condições experimentais escolhidas foram 65 - 70 ° C, 100 mmol/L de C₈MIMBr em 5 mL de solvente (água ou EtOH). Os resultados podem ser vistos na Figura 19.

Figura 19. Rampa de aquecimento para água, EtOH e para soluções de água dopada com C₈MIMBr e EtOH dopado C₈MIMBr com sob agitação magnética e aquecimento térmico convencional.



A partir da Figura 19 é possível observar claramente que o aquecimento segue um perfil logarítmico sob agitação mecânica. Quando a agitação mecânica e aquecimento

térmico convencional foram usados, foi necessário um tempo maior para atingir a mesma temperatura. Além disso, usando agitação mecânica, a taxa de aquecimento ($\Delta T/\Delta t$) foi menor do que no US (ver $\Delta T/\Delta t$ na Tabela 14).

Tabela 14. Inclinação da reta na condição de silêncio e coeficiente de correlação (r) (Figura 19).

Curva	Inclinação	r
Água	$1,359 \pm 0,029$	0,994082
Água + C ₈ MIMBr	$1,175 \pm 0,059$	0,994284
EtOH	$1,223 \pm 0,007$	0,986864
EtOH + C ₈ MIMBr	$1,287 \pm 0,014$	0,992763

5.8 Potência dissipada

A potência dissipada durante os 300s da rampa de aquecimento foi calculada pelo método calorimétrico. dT/dt foi usado para calcular a potência dissipada (U_p) para cada solvente ou solvente dopado com LI. A U_p foi calculada para os solventes dopados com os LIs selecionados (C_nMIMBr, n = 4, 6, 8 e 14) porque as capacidades específicas de calor desses LIs puderam ser previstas usando o mesmo modelo desenvolvido por Müller e Albert (MÜLLER; ALBERT, 2014). O $U(p)$ de soluções com LIs foi calculado usando a Eq (1).

$$U_p = (C_{p1} \times M_1 + C_{p2} \times M_2)(dT/dt) \quad \text{Eq (1)}$$

onde C_{p1} e C_{p2} são o calor específico para solvente e LI, respectivamente, e M_1 e M_2 são a massa de solvente e LI, respectivamente.

Nos solventes EtOH e CH₃CN, o dT/dt foi obtido pela soma da potência dissipada calculada a partir da derivada em cada ponto de rampa de aquecimento em cada tempo de irradiação da rampa de aquecimento. Os dados utilizados no cálculo de U_p e resultados são apresentados na Tabela 15 e 16.

Tabela 15. Poder de dissipação (U_p) durante o aquecimento dos solventes dopados com LIs sob irradiação de US a 25% de amplitude^a

	Calor específico ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$) ^b	$\Delta T/\Delta t$	U_p (W)	Dens. U_p (W/dm^3)
H ₂ O	4183	$1,744 \pm 0,079$	$37 \pm 1,7$	7297 ± 331
C ₄ MIMBr	1368	$1,650 \pm 0,062$	$36 \pm 1,3$	6953 ± 261
C ₆ MIMBr	1432	$1,552 \pm 0,126$	$34 \pm 2,6$	6549 ± 530
C ₈ MIMBr	1652	$1,637 \pm 0,126$	$34 \pm 2,7$	6923 ± 531
C ₁₄ MIMBr	1785	$1,668 \pm 0,148$	$34 \pm 3,2$	7085 ± 631
DMSO	1928	$2,577 \pm 0,345$	$26 \pm 3,7$	5468 ± 731
C ₄ MIMBr	1368	$2,496 \pm 0,193$	$27 \pm 2,1$	5372 ± 415
C ₆ MIMBr	1432	$2,533 \pm 0,176$	$28 \pm 1,9$	5464 ± 381
C ₈ MIMBr	1652	$2,689 \pm 0,180$	$30 \pm 1,9$	5828 ± 389
C ₁₄ MIMBr	1785	$2,624 \pm 0,202$	$29 \pm 2,2$	5735 ± 441

^a 5 mL de 100 mmol /L de solução . ^bEm 25°C.

Tabela 16. Poder de dissipação (U_p) durante o aquecimento dos solventes dopados com LIs sob irradiação de US a 25% de amplitude^a

	Calor específico ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$) ^b	$U_p = \Sigma U_p$ (W)	Dens. U_p (W/dm^3)
CH ₃ CN	2243	$11,17 \pm 0,55$	7297 ± 331
C ₄ MIMBr	1368	$10,54 \pm 1,57$	6953 ± 261
C ₆ MIMBr	1432	$10,72 \pm 0,57$	6549 ± 530
C ₈ MIMBr	1652	$11,98 \pm 0,39$	6923 ± 531
C ₁₄ MIMBr	1785	$11,19 \pm 0,91$	7085 ± 631
EtOH	2453	$12,82 \pm 0,24$	5468 ± 731
C ₄ MIMBr	1368	$11,79 \pm 0,98$	5372 ± 415
C ₆ MIMBr	1432	$13,14 \pm 0,62$	5464 ± 381
C ₈ MIMBr	1652	$13,29 \pm 0,76$	5828 ± 389
C ₁₄ MIMBr	1785	$13,08 \pm 1,26$	5735 ± 441

^a 5 mL de 100 mmol /L de solução . ^bEm 25°C.

Os resultados mostraram que a potência dissipada do solvente não mudou quando este foi dopado com LI. Embora água e DMSO dopados com C₁₄MIMBr tenham maior Cp, e água e DMSO dopados apresentam maior potência dissipada, a $\Delta T/\Delta t$ dessas soluções não foram maiores do que os outros solventes dopados com LIs. O C₈MIMBr apresentou menor potência dissipada em relação à água e maior em relação ao DMSO, no entanto, a significância desta magnitude está no limite estatístico. Em CH₃CN e EtOH, devido a seus perfis logarítmicos, a derivada em cada ponto foi somada para dar a potência dissipada total ao longo dos 300s da rampa de aquecimento. Como podemos ver, a energia dissipada nesses solventes foi menor (cerca de 3x) do que o DMSO e a água e, estatisticamente, a potência dissipada foi a mesma em todas as soluções. Dessa maneira, é difícil supor que tenhamos diferença na potência dissipada desses LIs em solução. Vale a pena notar que, embora o calor específico da água seja duas vezes o calor específico do DMSO, a $\Delta T/\Delta t$ do DMSO foi 1,4 vezes maior que a água e a energia dissipada da água foi apenas 1,5 vezes maior do que o DMSO. Este fato indicou que o Cp mais baixo do DMSO foi compensado pela sua taxa mais rápida de aquecimento sob irradiação ultrassônica. A Up durante o aquecimento de água dopada com C₈MIMBr a 25 e 50% de amplitude, água dopada com NaBr a 25% de amplitude e água dopada com C₈MIMBr em condições de silêncio também foi determinada. Os dados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Up durante o aquecimento da água dopada com C₈MIMBr em 25 e 50% da amplitude, água dopada com NaBr em 25 % da amplitude e água dopada com C₈MIMBr sob condição de silêncio.

Água	Capacidade calorífica (J kg ⁻¹ K ⁻¹) ^a	Dens. Up (W/dm ³)	Up (W)
C ₈ MIMBr (25%) ^b	1652	6923 ± 531	35 ± 2,70
C ₈ MIMBr (50%) ^c	1652	9588 ± 595	48 ± 2,97
C ₈ MIMBr (condição de silêncio)	1652	6742 ± 141	20 ± 0,68
NaBr (25%)	500	3973 ± 135	34 ± 0,71

^a à 25°C. ^b Perfil de aquecimento determinado em 25% da amplitude em água. ^c Perfil de aquecimento determinado em 50% da amplitude em água.

A partir da Tabela 17, podemos ver que a potência dissipada das soluções NaBr e soluções C₈MIMBr a 25% foi aproximadamente a mesma, embora o Cp de NaBr seja cerca de 3,3 vezes menor que Cp de C₈MIMBr, provavelmente a maior contribuição

para a potência dissipada nessas soluções veio da água. Este fato está de acordo com a observação anterior de Chatel e col, de que, quando o composto hidrofóbico (LI) em água é submetido a irradiação com US a 20 kHz, os “hot spots” ocorrem preferencialmente na água e não nos LIs. Por sua vez, a energia dissipada, quando o C₈MIMBr é irradiado a 50% da amplitude, foi cerca de 1,4 vezes maior que a 25% da amplitude. Quando a potência dissipada a 50% da amplitude é comparada com a potência dissipada em condição silenciosa, ela foi 2,5 vezes maior, mostrando que o aquecimento por US é mais rápido e, conseqüentemente, a energia dissipada também. Isso pode ajudar a explicar por que algumas reações termodinamicamente controladas ocorrem de maneira mais rápida e mais eficiente em US do que no aquecimento e agitação convencionais.

É importante notar que, após o tempo de irradiação, a análise de ¹³C RMN foi realizada para solventes (exceto água) e nenhum traço de decomposição dos LIs foi observado. Há algumas hipóteses para explicar isso; a primeira é que uma frequência baixa foi usada nos experimentos (20 kHz), onde os efeitos físicos são predominantes; a segunda é que é possível que os solventes orgânicos usados aqui "protejam" os LIs da degradação semelhante à da água; o último é que os LIs baseados em imidazol com cadeia alquílica longa e LIs dicatiônicos são termodinamicamente mais estáveis do que LIs baseados em imidazol de cadeia alquílica curta.

É importante salientar também, que não foi possível realizar a análise de RMN de ¹H devido a grande quantidade de solvente em relação a quantidade de LI na amostra, impossibilitando assim a verificação da formação de produtos e/ou sub produtos por esse método

Um comentário sobre a diferença de viscosidade entre a água e o LI precisa ser feito considerando que a cavitação acústica pode depender da viscosidade do meio irradiado. Os LIs estudados neste trabalho são sólidos à temperatura ambiente, portanto, a viscosidade só pode ser determinada a temperaturas próximas a 100 ° C (isto é, não é comum) ou a 25 °C em soluções concentradas em água, o que não foi encontrado na literatura. Como já relatado por Chatel, a maior viscosidade dos solventes dopados com LIs pode evitar a cavitação e conseqüentemente, a potência dissipada desta solução sob irradiação com US.

É importante salientar que o LI, como C_4MIMBF_4 que está líquido á $25^\circ C$, quando aquecido sob irradiação de US tem uma potência dissipada maior do que todos os solventes testados neste trabalho. Assim, os LIs baseados em imidazol com cadeia alquílica mais longa são os mais interessantes para o protocolo de irradiação de US quando (i) o LI é usado como um co-solvente ou (ii) os LIs precisam ser adicionados mas não podem alterar a potência dissipada.

6 CONCLUSÕES

Em conclusão, este trabalho mostrou que:

- ✓ A água e o DMSO têm um perfil de aquecimento linear sob irradiação US, enquanto CH_3CN e EtOH têm um perfil de aquecimento logarítmico, quando puros ou dopados com LIs.
- ✓ Em geral, as soluções de LIs dopados aqueceram levemente mais rápido do que os solventes puros, mostrando que a porção catiônica de LIs não causou mudanças notáveis no perfil de aquecimento dos solventes. Observou-se um fraco efeito do comprimento da cadeia alquílica, em LIs com as cadeias mais longas $C_{16}MIMBr$ e $C_{14}MIMBr$ aqueceram mais rapidamente.
- ✓ Os LIs que possuem um ânion hidrofóbico (C_nMIMBF_4 , $n = 4, 8, 14$) também não causaram mudanças no perfil de aquecimento dos solventes.
- ✓ A influência da concentração dos LIs não foi observada em nenhuma das condições experimentais testadas.
- ✓ Solventes dopados com NaBr e CH_3CO_2Na alteraram o perfil de aquecimento do EtOH, resultando em um perfil linear. O perfil de aquecimento das soluções aquosas dopadas com NaBr e CH_3CO_2Na permaneceu linear.
- ✓ Parâmetros experimentais como amplitude de irradiação e volume de solução irradiada alteram significativamente o perfil de aquecimento dos solventes.
- ✓ A comparação de perfis de aquecimento de solventes e solventes dopados com LIs sob aquecimento convencional e agitação (experimentos silenciosos) mostrou que o efeito US, provavelmente por cavitação, torna o aquecimento de solventes puros e o solventes dopados com LIs muito mais rápido e eficiente.
- ✓ As estruturas dos LIs não apresentou efeito sobre o perfil de aquecimento de solventes moleculares sob irradiação de US.

- ✓ A determinação da potência dissipada refletiu mais o perfil de aquecimento do que o C_p de solvente, indicando que a velocidade de aquecimento no US promove os efeitos de cavitação naquele meio.
- ✓ Esta é a primeira vez que solventes dopados com LIs baseados em imidazol de cadeia alquílica são investigados sob irradiação de US. Esses resultados são importantes porque revelam o pequeno efeito da estrutura e propriedades hidrofóbicas dos LIs na potência dissipada. Conseqüentemente, os efeitos catalíticos dos LIs em reações químicas ou efeitos de solvente em processos de microextração sob irradiação de US podem ser obtidos sem elevar a temperatura ou sem a decomposição dos LIs ou produtos.

7 REFERÊNCIAS

- AMMAR, H. B. et al. Green condensation reaction of aromatic aldehydes with active methylene compounds catalyzed by anion-exchange resin under ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 559–564, 2015.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green chemistry: theory and practice. **Oxford university press Oxford**, v. 30, 2000.
- ASAKURA, Y. et al. Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 3, p. 244–250, 2008.
- BANSODE, S. R.; RATHOD, V. K. Ultrasound assisted lipase catalysed synthesis of isoamyl butyrate. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 8, p. 1297–1303, 2014.
- BURIOL, L. et al. Resourceful synthesis of pyrazolo[1,5-a]pyrimidines under ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 5, p. 1139–1143, 2013.
- CAPOTE, F. P.; DE CASTRO, M. D. L. Analytical applications of ultrasound. [s.l.] **Elsevier**, v. 26, 2007.
- CELLA, R.; STEFANI, H. A. Ultrasound in heterocycles chemistry. **Tetrahedron**, v. 65, n. 13, p. 2619–2641, 2009.
- CHATEL, G. Ultrasound in Combination with Ionic Liquids: Studied Applications and Perspectives. **Topics in Current Chemistry**, v. 374, n. 4, 2016.
- CHATEL, G.; MACFARLANE, D. R. Ionic liquids and ultrasound in combination: Synergies and challenges. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 23, p. 8132–8149, 2014.
- CRAVOTTO, G.; CINTAS, P. Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 2, p. 180–196, 2006.
- DESHMUKH, R. R.; RAJAGOPAL, R.; SRINIVASAN, K. V. Ultrasound promoted C–C bond formation: Heck reaction at ambient conditions in room temperature ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 17, p. 1544–1545, 2001.
- DING, Y. S. et al. Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 298, n. 3, p. 201–205, 2007.
- DOMÍNGUEZ DE MARÍA, P.; MAUGERI, Z. Ionic liquids in biotransformations: From proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 15, n. 2, p. 220–225, 2011.
- ENTEZARI, M. H.; HESHMATI, A.; SARAFRAZ-YAZDI, A. A combination of

- ultrasound and inorganic catalyst: Removal of 2-chlorophenol from aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 137–141, 2005.
- FILLION, H.; LUCHE, J. L. Synthetic organic sonochemistry. **Plenum, New York, NY**, 1998.
- FRANCONY, A.; PÉTRIER, C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 2, p. 77–82, 1996.
- FREDLAKE, C. P. et al. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 954–964, 2004.
- FRIZZO, C. P. et al. Sonochemical heating profile for solvents and ionic liquid doped solvents, and their application in the N-alkylation of pyrazoles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 432–439, 2016.
- FUCHIGAMI, T.; TAJIMA, T. Highly selective electrochemical fluorination of organic compounds in ionic liquids. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 181–187, 2005.
- GETSIS, A.; MUDRING, A. V. Imidazolium based ionic liquid crystals: Structure, photophysical and thermal behaviour of $[C_n\text{mim}]\text{Br}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12, 14$; $x=0, 1$). **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 11, p. 1187–1196, 2008.
- GINDRI, I. M. Formação de Agregados de Líquidos Iônicos Dicatiônicos Derivados do Imidazolíneo em Água. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 1–145, 2013.
- GRAENACHER, C. Cellulose solution, **US Patent** No1,943,176, 1934.
- HOBBS, J. M. Practical aspects of cavitation. **Ultrasonics**, v. 7, n. 2, p. 106–107, 1969.
- HORST, C.; HOFFMANN, U.; JAN-MARTIN, L. Investigations on the energy conversion in sonochemical processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, n. 3, p. 169–179, 2002.
- HURLEY, F. H. Electrodeposition of Aluminum. **US Pat**, v. 4, p. 446,331, 1948.
- HURLEY, F. H.; WIER, T. P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 98, n. 5, p. 207–212, 1951.
- RASO, Javier et al. Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 5, n. 4, p. 157–162, 1999.
- KRUUS, P. et al. Sonication of aqueous solutions of chlorobenzene. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 4, n. 3, p. 229–233, 1997.
- KUMAR, A. et al. Characterization of flow phenomena induced by ultrasonic horn.

- Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 22, p. 7410–7420, 2006.
- LÉVÊQUE, J.-M. et al. An improved preparation of ionic liquids by ultrasound. **Green Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 357–360, 2002.
- LI, D. J. et al. Optimization of the ultrasound-assisted synthesis of lutein disuccinate using uniform design. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 98–103, 2014.
- LI, K.; KOBAYASHI, T. A FT-IR spectroscopic study of ultrasound effect on aqueous imidazole based ionic liquids having different counter ions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 39–46, 2016.
- LI, X. et al. Ultrasonic chemical oxidative degradations of 1, 3-dialkylimidazolium ionic liquids and their mechanistic elucidations. **Dalton transactions**, n. 19, p. 1875–1880, 2007.
- LUO, H.; HUANG, J. F.; DAI, S. Studies on thermal properties of selected aprotic and protic ionic liquids. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 9–10, p. 2473–2488, 2008.
- MASON, T. J. Ultrasound in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 6, p. 443–451, 1997.
- MASON, T. J. et al. New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 226–230, 2011.
- MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; BATES, D. M. Quantifying sonochemistry: casting some light on a ‘black art’. **Ultrasonics**, v. 30, n. 1, p. 40–42, 1992.
- MASON, T. J.; PETERS, D. Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications. [s.l.] **Woodhead Publishing**, 2002.
- MÜLLER, K.; ALBERT, J. Contribution of the individual ions to the heat capacity of ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 25, p. 10343–10346, 2014.
- NAMBOODIRI, V. V.; VARMA, R. S. Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids. **Organic letters**, v. 4, n. 18, p. 3161–3163, 2002.
- OKITSU, K. et al. Effect of reaction vessel diameter on sonochemical efficiency and cavitation dynamics. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 1, p. 163–168, 2008.
- POOLE, C. F.; POOLE, S. K. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2268–2286, 2010.
- QUÍMICA, P. D. E. P. E. M. Francieli Isa Ziembowicz. 2016.
- RIZZI, S. CICLOCONDENSAÇÃO ENTRE EPOXICHALCONAS E HIDRAZINAS

PROMOVIDA POR ULTRASSOM. 2015.

RUIZ-ANGEL, M. J.; BERTHOD, A. Reversed phase liquid chromatography of alkyl-imidazolium ionic liquids. **Journal of Chromatography A**, v. 1113, n. 1–2, p. 101–108, 2006.

SANCHETI, S. V.; GOGATE, P. R. A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 527–543, 2017a.

SANCHETI, S. V.; GOGATE, P. R. A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 527–543, 2017b.

SHI, J. J.; ZHU, J. J. Sonoelectrochemical fabrication of Pd-graphene nanocomposite and its application in the determination of chlorophenols. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 17, p. 6008–6013, 2011.

SUN, N. et al. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? **Chemical Communications**, v. 47, n. 5, p. 1405–1421, 2011.

SUSLICK, K. S. Sonochemistry. **science**, v. 247, n. 4949, p. 1439–1445, 1990.

SUTKAR, V. S.; GOGATE, P. R. Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1–2, p. 26–36, 2009.

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

VIVEKANAND, P. A.; WANG, M. L. Sonocatalyzed synthesis of 2-phenylvaleronitrile under controlled reaction conditions - A kinetic study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 5, p. 1241–1248, 2011.

WALDEN, Paul. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. **Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)**, v. 1800, 1914.

WANG, P. et al. Gold nanoparticles prepared by sonochemical method in thiol-functionalized ionic liquid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1–3, p. 366–370, 2007.

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 965–967, 1992.

8 ANEXOS:

Tabela 18. Dados experimentais da figura 14, gráfico B.

Tempo (s)	Temperatura (K)			
	C ₄ MIMBF ₄ + DMSO	C ₈ MIMBF ₄ +DMSO	C ₁₄ MIMBF ₄ + DMSO	DMSO (puro)
20	301,15	300,15	301,15	301,15
40	304,15	303,15	304,15	305,15
60	308,15	307,15	308,15	308,15
80	312,15	310,15	311,15	311,15
100	315,15	314,15	314,15	314,15
120	318,15	317,15	316,15	317,15
140	321,15	319,15	319,15	320,15
160	323,15	322,15	321,15	322,15
180	325,15	324,15	324,15	325,15
200	328,15	327,15	326,15	327,15
220	330,15	329,15	328,15	329,15
240	332,15	331,15	329,15	331,15
260	333,15	332,15	331,15	333,15
280	335,15	334,15	333,15	334,15
300	336,15	335,15	334,15	336,15

Tabela 19. Dados experimentais da figura 14, gráfico A.

Tempo (s)	Temperatura (K)			
	C ₄ MIMBF ₄ + CH ₃ CN	C ₈ MIMBF ₄ + CH ₃ CN	C ₁₄ MIMBF ₄ + CH ₃ CN	CH ₃ CN (puro)
20	300,15	300,15	302,15	298,15
40	303,15	303,15	305,15	302,15
60	306,15	306,15	308,15	305,15
80	309,15	308,15	310,15	308,15
100	311,15	310,15	312,15	310,15
120	313,15	312,15	314,15	312,15
140	315,15	314,15	316,15	314,15
160	317,15	315,15	318,15	315,15
180	318,15	317,15	319,15	317,15
200	320,15	318,15	320,15	318,15
220	321,15	319,15	322,15	319,15
240	322,15	320,15	322,15	320,15
260	323,15	321,15	323,15	321,15
280	323,15	321,15	324,15	321,15
300	324,15	322,15	325,15	322,15

Tabela 20. Dados experimentais da figura 15, gráfico B.

Tempo (s)	Temperatura (K)			
	C ₄ MIMBr + EtOH	C ₈ MIMBr + EtOH	NaBr + EtOH	EtOH (puro)
20	306,15	301,15	308,15	307,15
40	309,15	305,15	310,15	309,15
60	311,15	308,15	313,15	312,15
80	314,15	310,15	315,15	314,15
100	316,15	313,15	317,15	316,15
120	317,15	315,15	318,15	318,15
140	319,15	317,15	320,15	319,15
160	320,15	318,15	321,15	321,15
180	321,15	320,15	322,15	322,15
200	322,15	321,15	323,15	323,15
220	323,15	322,15	323,15	324,15
240	324,15	323,15	324,15	324,15
260	325,15	323,15	325,15	325,15
280	325,15	324,15	308,15	307,15
300	326,15	325,15	310,15	309,15

Tabela 21. Dados experimentais da figura 15, gráfico A.

Tempo (s)	Temperatura (K)			
	C ₄ MIMBr + H ₂ O	C ₈ MIMBr + H ₂ O	NaBr + H ₂ O	H ₂ O (puro)
20	301,15	299,15	301,15	297,15
40	304,15	301,15	302,15	299,15
60	306,15	303,15	305,15	301,15
80	308,15	305,15	306,15	303,15
100	310,15	307,15	308,15	305,15
120	312,15	309,15	310,15	307,15
140	314,15	310,15	312,15	309,15
160	315,15	312,15	313,15	311,15
180	317,15	314,15	314,15	313,15
200	319,15	315,15	316,15	314,15
220	320,15	316,15	318,15	316,15
240	321,15	317,15	320,15	317,15
260	323,15	319,15	321,15	319,15
280	324,15	320,15	322,15	320,15
300	325,15	322,15	323,15	321,15

Tabela 22. Dados experimentais da figura 16, gráfico A.

Tempo (s)	Temperatura (K)		
	NaOAc + EtOH	NaBr + EtOH	EtOH (puro)
20	301,15	301,15	300,15
40	304,15	304,15	303,15
60	307,15	307,15	307,15
80	310,15	310,15	309,15
100	312,15	313,15	312,15
120	314,15	315,15	314,15
140	317,15	317,15	316,15
160	319,15	319,15	318,15
180	321,15	321,15	319,15
200	322,15	323,15	321,15
220	324,15	324,15	322,15
240	325,15	325,15	323,15
260	326,15	327,15	324,15
280	327,15	328,15	324,15
300	328,15	328,15	325,15

Tabela 23. Dados experimentais da figura 16, gráfico B.

Tempo (s)	Temperatura (K)		
	NaOAc + H ₂ O	NaBr + H ₂ O	H ₂ O (puro)
20	301,15	301,15	297,15
40	303,15	302,15	299,15
60	305,15	305,15	301,15
80	307,15	306,15	303,15
100	309,15	308,15	305,15
120	311,15	310,15	307,15
140	312,15	312,15	309,15
160	314,15	313,15	311,15
180	316,15	314,15	313,15
200	318,15	316,15	314,15
220	319,15	318,15	316,15
240	321,15	320,15	317,15
260	322,15	321,15	319,15
280	323,15	322,15	320,15
300	324,15	323,15	321,15

Tabela 24. Dados experimentais da figura 17, gráfico A.

Tempo (s)	Temperatura (K)			
	C ₄ MIMBr + H ₂ O (25%)	C ₄ MIMBr + H ₂ O (50%)	H ₂ O (25%)	H ₂ O (50%)
20	299,15	304,15	297,15	303,15
40	301,15	309,15	299,15	310,15
60	303,15	314,15	301,15	315,15
80	305,15	318,15	303,15	321,15
100	307,15	323,15	305,15	325,15
120	309,15	327,15	307,15	330,15
140	310,15	331,15	309,15	333,15
160	312,15	334,15	311,15	336,15
180	314,15	337,15	313,15	338,15
200	315,15	339,15	314,15	340,15
220	316,15	342,15	316,15	342,15
240	317,15	343,15	317,15	343,15
260	319,15	345,15	319,15	344,15
280	320,15	346,15	320,15	345,15
300	322,15	347,15	321,15	346,15

Tabela 25. Dados experimentais da figura 17, gráfico B.

Tempo (s)	Temperatura (K)			
	C ₈ MIMBr + H ₂ O (25%)	C ₈ MIMBr + H ₂ O (50%)	H ₂ O (25%)	H ₂ O (50%)
20	299,15	303,15	297,15	303,15
40	301,15	308,15	299,15	310,15
60	303,15	313,15	301,15	315,15
80	305,15	317,15	303,15	321,15
100	307,15	321,15	305,15	325,15
120	309,15	325,15	307,15	330,15
140	310,15	328,15	309,15	333,15
160	312,15	332,15	311,15	336,15
180	314,15	336,15	313,15	338,15
200	315,15	338,15	314,15	340,15
220	316,15	340,15	316,15	342,15
240	317,15	342,15	317,15	343,15
260	319,15	343,15	319,15	344,15
280	320,15	344,15	320,15	345,15
300	322,15	345,15	321,15	346,15

Tabela 26. Dados experimentais da figura 18.

Tempo (s)	Temperatura (K)			
	C ₈ MIMBr + H ₂ O (3 mL)	C ₈ MIMBr + H ₂ O (5 mL)	H ₂ O (3 mL)	H ₂ O (5 mL)
20	299,15	299,15	299,15	297,15
40	302,15	301,15	302,15	299,15
60	305,15	303,15	305,15	301,15
80	308,15	305,15	308,15	303,15
100	310,15	307,15	311,15	305,15
120	313,15	309,15	313,15	307,15
140	315,15	310,15	316,15	309,15
160	318,15	312,15	318,15	311,15
180	320,15	314,15	320,15	313,15
200	322,15	315,15	322,15	314,15
220	324,15	316,15	324,15	316,15
240	326,15	317,15	326,15	317,15
260	327,15	319,15	327,15	319,15
280	328,15	320,15	329,15	320,15
300	329,15	322,15	330,15	321,15

Tabela 27. Dados experimentais da figura 19.

Tempo(min)	Temperatura (K)			
	C ₈ MIMBr + H ₂ O	C ₈ MIMBr + EtOH	H ₂ O (puro)	EtOH (puro)
1	297,15	297,15	297,15	296,15
2	297,15	298,15	297,15	297,15
3	297,15	298,15	297,15	298,15
4	298,15	299,15	298,15	299,15
5	299,15	300,15	299,15	301,15
6	300,15	301,15	300,15	303,15
7	302,15	302,15	302,15	305,15
8	303,15	304,15	304,15	307,15
9	305,15	306,15	305,15	308,15
10	306,15	308,15	307,15	310,15
11	308,15	310,15	309,15	311,15
12	309,15	312,15	310,15	313,15
13	311,15	314,15	312,15	315,15
14	313,15	316,15	314,15	316,15
15	314,15	317,15	315,15	317,15
16	315,15	318,15	317,15	319,15
17	317,15	319,15	318,15	320,15
18	318,15	320,15	320,15	321,15
19	319,15	322,15	321,15	322,15
20	320,15	323,15	322,15	323,15
21	321,15	324,15	323,15	324,15
22	322,15	326,14	325,15	325,15
23	323,15	327,15	326,15	325,15
24	324,15	328,15	327,15	326,15
25	325,15	329,15	328,15	327,15
26	326,15	330,15	329,15	328,15
27	327,15	331,15	330,15	329,15

Continuação da tabela 27.

28	328,15	332,15	330,15	330,15
29	328,15	333,15	331,15	330,15
30	329,15	334,15	332,15	331,15

