**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

PAULA DECOT GALGANO

# Líquidos Iônicos Tensoativos: Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Micelares de Cloretos de 1,3-dialquilimidazólio

**Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890**

**A versão original encontra-se disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG: **13 de Setembro de 2012**

PAULA DECOT GALGANO

# Líquidos Iônicos Tensoativos: Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Micelares de Cloretos de 1,3-dialquilimidazólio

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Omar Abdel Monein Abou El Seoud

São Paulo

2012

**Ficha Catalográfica**
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Galgano, Paula Decot
G155l Líquidos iônicos tensoativos : correlação entre estrutura molecular e propriedades micelares de cloretos de 1,3-dialquilimidazólio / Paula Decot Galgano. -- São Paulo, 2012.
225p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: El Seoud, Omar Abdel Monein

1. Tensoativos : Físico-química : Orgânica 2. Micela : Físico-química : Orgânica I. T. II. El Seoud, Omar Abdel Monein Abou.

547.13453 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

# "Líquidos iônicos tensoativos: correlação entre estrutura molecular e propriedades micelares de cloretos de 1,3-dialquilimidazólio"

**PAULA DECOT GALGANO**

**Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências – Programa: Química.**

**Aprovado (a) por:**

**Prof. Dr. Omar Abdel Moneim Abou El Seoud**
**(Orientador e Presidente)**

**Profa. Dra. Iolanda Midea Cuccovia**
**IQ - USP**

**Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri**
**IQ - USP**

**Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen**
**IQSC - USP**

**Prof. Dr. Edvaldo Sabadini**
**IQ - UNICAMP**

**SÃO PAULO**
**31 de outubro de 2012**

Aos homens da minha vida, por incentivarem e participarem ativamente do meu desenvolvimento. Meu pai, Nicola Stefano Galgano, meu irmão Giovanni Decot Galgano e meu companheiro Victor Augusto Nieto Righetti.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que fizeram este trabalho possível:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Omar Abou El Seoud, por manter excelente estrutura de trabalho e por propiciar momentos de aprendizagem mais ampla do que puramente a pesquisa acadêmica.

À orientadora do estágio doutorado sanduíche, Profa. Dra. Monika Schönhoff, por me acolher em seu laboratório, pelas discussões científicas de alto nível e por propiciar essa experiência única de viver e fazer pesquisa em outro país.

A minha mãe, Cristina Decot, por ser meu porto seguro, a meu pai Nicola Stefano Galgano por manter em mim a força para construir, a minha irmã Aurélia Decot Galgano por me entender como ninguém, a meu irmão Giovanni Decot Galgano, por ser meu modelo, e a todos eles pelo amor.

Ao companheiro Victor Augusto Nieto Righetti pelo amor, pelo carinho rotineiro e por fazer meus dias felizes.

Às famílias Decot e Galgano por sempre dividirmos as felicidades e as tristezas da vida.

A todos os professores que passaram pela minha vida e que mudaram algo em mim, especialmente: Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, por me ensinar as bases da pesquisa e pela amizade, Profa. Dra. Marie-Anne Van Sluys e Prof. Dr. Carlos Frederico Menck, por serem meus padrinhos acadêmicos, Profa. Dra. Shirley Possidonio pelo companheirismo e por criar no laboratório um ambiente agradável e propício à pesquisa, Profa. Dra. Iolanda Midea Cuccovia e Profa. Dra. Katia Regina Perez por fazerem disponível o calorímetro e me ensinarem sempre com bom humor.

Aos amigos e técnicos de laboratório Cezar Guizzo, pelo bom humor e por todos os quebra-galhos de última hora, e Dr. Paulo Augusto Rodrigues Pires, por ensinar quase todas as técnicas e os conceitos de tensoativos que conheço. À Ana Luiza da Costa por auxiliar em assuntos diversos.

Aos amigos e colegas que passaram pelo laboratório ao longo desses anos, Bruno Sato, Dra. Carina Loffredo, Dra. Clarissa Martins, Haq Nawaz, Jamille Morais, Luiz Antônio da Silva, Dra. Ludmila Fidale, Dr. Muhammad Imran, Dra. Priscilla Silva, Rizwana Mustafa, Dr. Romeu Casarano, Dra. Valdinéia da Silva, pela alegria do dia-a-dia. Aos alunos de iniciação científica que trabalharam diretamente comigo, Alannah Guerreiro, Luiz Fernando Ferreira e Tayla Perfeito. Ao grupo de pesquisa em Münster, Dra. Cornelia Cramer-Kellers, Michaela Gerdes, Katja Hoffmann, Jessika Guddorf, Annika Ziegemeier, Jan Gauczinski, Manuel Häuser, Dra. Nora Sporenberg, Sara Marleen Hellenkamp, Dr. Sebastian Jeremias, Sebastian

Orban, Nagma Parveen e Dr. Souvik De, pelo respeito às diferenças culturais e pelos momentos de lazer.

Às amigas-irmãs, Ana Carolina Schlithler, Julliechristi Dalefi e Priscila Wille, às amigas de faculdade, Ana Carolina Tahira, Joana Paulino e Dra. Luciana Gomes, aos amigos de casa, André Kowalski, Octavio Valsechi, Mario Pin e Pedro José Y Diego, e a todos os outros amigos pelos momentos de alegria e descontração.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química, por serem ambiente universitário de altíssima qualidade. E principalmente à Secretaria de Pós-Graduação e à Central Analítica.

Ao CNPq pela bolsa de estudos e à Fapesp pelo financiamento da pesquisa.

Agradeço enfim, pelo ambiente favorável e por ter tantas pessoas a agradecer.

*O diálogo experimental com a natureza, que a ciência moderna se revela capaz de conduzir de forma sistemática, não supõe uma observação passiva, mas uma prática. Trata-se de manipular, de apresentar a realidade física até lhe conferir uma proximidade máxima em relação a uma descrição teórica. Trata-se de preparar o fenômeno estudado, de o purificar, de o isolar até parecer uma situação ideal, fisicamente irrealizável, mas inteligível por excelência, pois encarna a hipótese teórica que guia a manipulação.*

*Ilya Prigogine, A Nova Aliança, 1984*

## RESUMO

Galgano, P. D., Líquidos Iônicos Tensoativos: Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Micelares de Cloretos de 1,3-dialquilimidazólio. 2012. 225p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química Fundamental. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho tem como objetivo a síntese e a determinação de propriedades micelares de líquidos iônicos tensoativos (LITs) catiônicos. Dentre as características importantes desses compostos destacamos: alta deslocalização da carga e caráter ácido no hidrogênio H2 do anel heterocíclico e a grande flexibilidade estrutural, estas são relevantes para as propriedades de soluções desses tensoativos, e, consequentemente, para suas aplicações. A influência da variação estrutural nas suas propriedades é importante para modular as propriedades micelares e, por consequência suas aplicações. A síntese de LITs foi realizada por aquecimento convencional e irradiação por micro-ondas, o último método foi o mais eficiente. Inicialmente, estudamos a influência do comprimento da cadeia carbônica (fator importante para a energia de formação de micelas), de cloretos de 1-alquil-3-metilimidazólio, tendo a cadeia n-alquílica 10 a 16 átomos de carbonos. Em seguida, comparamos as propriedades dos LITs acima mencionados com as de tensoativos convencionais, cloretos de 1-alquilpiridínio e cloretos 1-alcanoil-amidoetil benzildimetilamônio. Por fim, estudamos a influência do volume da cabeça-polar, utilizando cloretos de 1-alquil-3-hexadecilimidazólio, tendo a cadeia alquílica secundária 1 a 5 átomos de carbono. As propriedades micelares foram investigadas por tensão superficial, condutividade, calorimetria, espalhamento de luz e ressonância magnética nuclear. Os resultados mostraram que ligações de hidrogênio (devido ao H2 ácido do anel imidazólio) e as interações hidrofóbicas são relevantes para a formação de micelas e que o aumento do volume da cabeça-polar favorece a micelização e a formação de agregados pré-micelares.

**Palavras-chave:** Líquidos Iônicos, Líquidos Iônicos Tensoativos, Derivados de Imidazol, Derivados de Piridina, Agregados Micelares.

## ABSTRACT

Galgano, P.D., Surface-Active Ionic Liquids: Correlation between Molecular Structure and Micellar Properties of 1,3-dialkylimidazolium chlorides**.** 2012. 225p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The objective of this work is the synthesis and determination of the micelar properties of cationic surface-active ionic liquids (SAILs). Among the important characteristics of these compounds are: high charge delocalization and acid character of hydrogen H2 of the heterocyclic ring and large structural flexibility, the latter is relevant to solution properties of these surfactants, hence to their applications. Synthesis of SAILs was carried out by conventional heating or by microwave irradiation, the later method was more efficient. Initially, we studied the influence of the chain length of the alkyl group (an important factor for the energy of micelle formation) of 1-alkyl-3-methylimidazolium chlorides, n-alkyl group having 10 to 16 carbon atoms. Then, we compared the properties of the above mentioned SAILs with conventional surfactants, 1-alkylpyridinium chlorides and 1-alkanoyl-amidoethyl benzyldimethylammonium chlorides. Finally, we studied the influence of the head-group volume, by studying 1-alkyl-3-hexadecylimidazolium chlorides, with secondary n-alkyl group having 1 to 5 carbon atoms. The micelar properties were investigated by surface tension, conductivity, calorimetry, light scattering and nuclear magnetic resonance. Our results have shown that hydrogen bonding (due to the acidic H2 of the imidazolium ring) and hydrophobic interactions are relevant to micelle formation; increasing the head-group volume favors micellization and the formation of pre-micellar aggregates.

**Keywords:** Ionic Liquids, Surface-Active Ionic Liquids, Imidazole Derivatives, Pyridine Derivatives, Micellar Aggregates.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Imagem pictorial da solvatação de um tensoativo pela água. ..... 34

Figura 1.2: Imagem pictorial do efeito da adsorção de tensoativos na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância lipofílica ..... 35

Figura 1.3: Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia de Gibbs de soluções aquosas de tensoativos ..... 37

Figura 1.4: "Modelo de Gruen" de uma micela globular de dodecilssulfato de sódio ..... 38

Figura 1.5: Representação esquemática de uma micela aquosa de tensoativo catiônico ..... 39

Figura 1.6: Primeira representação da variação de diversas propriedades físico-químicas de uma solução aquosa em função da concentração de dodecil sulfato de sódio..... 40

Figura 1.7: Representação dos processos que ocorrem durante uma titulação calorimétrica isotérmica ..... 51

Figura 1.8: Estruturas de algumas sondas solvatocrômicas: fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-*N*-piridínio) (RB), 1-metil-8-oxiquinolínio betaína (QB), 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio (QBS), e 1-metil-3-oxipiridínio betaina (PB). ..... 53

Figura 1.9: Representação do solvatocromismo preferencial de uma sonda pelo componente polar do solvente. ..... 55

Figura 1.10: Experimento de eco estimulado na presença de gradiente de campo pulsado .. 56

Figura 1.11: Números de publicações catalogadas no Scifinder® com a pesquisa "*ionic liquid*", pesquisa feita em julho de 2012 ..... 58

Figura 1.12: Cátions e ânions comuns nas estruturas de LIs..... 59

Figura 1.13: Exemplos de líquidos iônicos tensoativos ..... 61

Figura 1.14: Rotas sintéticas para líquidos iônicos de primeira geração ..... 63

Figura 1.15: Síntese de metilsulfonato de 1-alquil-3-metilimidazólio ..... 63

Figura 1.16: Esquemas reacionais ilustrando a síntese de líquidos iônicos assimétricos no cátion, através da estratégia de grupo protetor ..... 64

Figura 1.17: Esquema reacional ilustrando a síntese de LITs dicatiônicos (gemini) a partir de di-haloalcanos..... 65

Figura 1.18: Rota sintética para LITs contendo grupos éster ou amida ..... 65

Figura 1.19: Síntese de LITs com centros quirais ..... 66

..... 68

Figura 3.1: Cromatografia gasosa de $C_{14}Cl$ após três destilações. ..... 78

Figura 3.2: Esquema reacional para a síntese de $C_{16}C_nImCl$ ..... 79

Figura 3.3: Numeração utilizada para a atribuição dos picos de RMN de $^1H$ e $^{13}C$ das séries de tensoativos $C_nMeImCl$, $C_nPyCl$ e $C_{16}C_nImCl$. ..... 81

Figura 3.4: Espectros de $^1H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}PyCl$ em $CDCl_3$. ..... 82

Figura 3.5: Espectros de $^1H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}EtImCl$ em $CDCl_3$. ..... 83

Figura 3.6: Espectros de $^1H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}PrImCl$ em $CDCl_3$. ..... 84

Figura 3.7: Espectros de $^1H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}BuImCl$ em $CDCl_3$. ..... 85

Figura 3.8: Espectros de $^1H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}PnImCl$ em $CDCl_3$. ..... 86

Figura 3.9: Gráfico da tensão superficial em função do log([$C_{16}EtImCl$]) a 25 °C. ..... 91

Figura 3.10: Cela de vidro usada nas experiências de condutância. ..... 92

Figura 3.11: Gráfico típico da condutividade específica em função da concentração de tensoativo, $C_{14}MeImCl$ a 25 °C. ..... 92

Figura 3.12: Entalpograma de $C_{16}MeImCl$ a 45 °C. ..... 93

Figura 3.13: Intensidade de luz espalhada em função da concentração de $C_{12}MeImCl$ a 25 °C. ..... 94

Figura 3.14: Gráfico de Debye para a determinação da massa molar média de uma micela de $C_{12}MeImCl$ a 25 °C. ..... 95

Figura 3.15: Intensidade de sinal de RMN medida em função da força do gradiente de campo magnético para $D_2O$, $C_{16}MeImCl$ abaixo da cmc e $C_{16}MeImCl$ acima da cmc ..... 96

Figura 4.1 Tensão superficial medida em função do tempo de caimento da gota para uma solução de [$C_{16}EtImCl$] = 0,97 $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ ..... 100

Figura 4.2: Tratamento dos dados de titulação condutimétrica de $C_{12}MeImCl$ a 45 °C..... 101

Figura 4.3: Dados de ITC para $C_{16}MeImCl$ e $C_{16}PyCl$, a 45 °C ..... 103

Figura 4.4: Gráficos de condutividade de solução em função da [Surf] para $C_nMeImCl$ na faixa de temperatura de 15 a 75 °C ..... 111

Figura 4.5: Curvas de titulação calorimétrica para $C_nMeImCl$ na faixa de temperatura de 15 a 75 °C ..... 111

Figura 4.6: Gráfico típico de cmc em função da temperatura para a série $C_nMeImCl$..... 114

Figura 4.7: Parâmetros termodinâmicos de micelização calculados a partir de cmc e $\alpha_{mic}$ calculados por condutividade e $\Delta H^0_{mic}$ calculado por ITC ..... 116

Figura 4.8: Dependência do número de grupos metileno na cadeia hidrofóbica do tensoativo, $N_{CH2}$, sobre os parâmetros termodinâmicos de agregação de $C_n$MeImCl. ..... 119

Figura 4.9: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com T para os tensoativos $C_{14}$MeImCl, $C_{14}$PyCl e $C_{13}$AEtBzMe$_2$Cl..... 127

Figura 4.10: Estrutura dos tensoativos e numeração (de seus átomos) que será empregada na discussãso das cargas atômicas parciais..... 130

Figura 4.11: Imagem pictorial da interface micelar de $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl, mostrando as ligações de hidrogênio diretas e mediadas pela água e o dobramento dos grupos benzila para o interior micelar ..... 131

Figura 4.12: Resultados de condutividade e calorimetria para o estudo comparativo entre $H_2O$ e $D_2O$ como solvente para a formação de micelas de $C_{16}$MeImCl a 35 °C. ..... 132

Figura 4.13: Dependência de $E_T^{obs}$ em função da [Surf] para a sonda QBS ..... 134

Figura 4.14: Tensão superficial de soluções de tensoativos para a série $C_{16}C_n$ImCl a 25 °C.. 136

Figura 4.15: Entalpogramas da série de tensoativos $C_{16}C_n$ImCl ..... 141

Figura 4.16: Parâmetros termodinâmicos de micelização calculados a partir de cmc e $\alpha_{mic}$ calculados por condutividade e $\Delta H^0_{mic}$ calculado por ITC ..... 144

Figura 4.17: Dependência do número de grupos metileno na cadeia carbônica da cabeça-polar do tensoativo, $N_{CH2}$ nos parâmetros termodinâmicos de agregação de $C_{16}C_n$ImCl ..... 145

Figura 4.18: Entalpogramas da série de tensoativos $C_{16}C_n$ImCl, a 15, 25 e 35 °C em $D_2O$ .... 146

Figura 4.19: Intensidade de sinal de RMN medida em função da força do gradiente de campo magnético para várias concentrações de $C_{16}$MeImCl ..... 148

Figura 4.20: Dependência do coeficiente de autodifusão de tensoativos com a concentração na região abaixo da cmc, dividida pela cmc de cada tensoativo. ..... 149

Figura 4.21: Fração de espécies presentes em solução ao longo da faixa de concentração estudada ..... 151

Figura 4.22: Valores de $D_{obs}$ em função da concentração de tensoativo para $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$EtImCl, $C_{16}$PrImCl, $C_{16}$BuImCl, e $C_{16}$PnImCl ..... 152

Figura 4.23: $D_{mic}$ calculado para $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$EtImCl, $C_{16}$PrImCl e $C_{16}$BuImCl ..... 152

Figura 4.24: Imagem pictorial representando a eficiência de empacotamento nas micelas de $C_{16}$BuImCl e $C_{16}$MeImCl. ..... 153

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Exemplos de tensoativos classificados por carga na cabeça-polar. .....33

Tabela 1.2: Estruturas previstas de agregados pelo cálculo geométrico do fator de empacotamento. .....36

Tabela 1.3: Concentração inibitória minima (CIM) de LITs contra uma série de organismos. 70

Tabela 3.1: Características e pureza de 1-clorodecano ($C_{10}Cl$), 1-clorododecano ($C_{12}Cl$), 1-clorotetracano ($C_{14}Cl$) e 1-clorohexadecano ($C_{16}Cl$). .....78

Tabela 3.2: Deslocamentos químicos de $^{1}H$ (δ / ppm, relativo ao TMS, 300 MHz ou 500MHz) e constantes de acoplamento (J / Hz) dos tensoativos estudados em solução de $CDCl_3$).....87

Tabela 3.3: Deslocamentos químicos de $^{13}C$ (δ / ppm, relativo ao TMS, 75 MHz ou 125 MHz) dos tensoativos estudados em solução de $CDCl_3$. .....88

Tabela 3.4: Pontos de fusão dos tensoativos estudados. .....89

Tabela 3.5: Resultados das análises dos tensoativos sintetizados. Análise elementar para as séries $C_n$MeImCl e $C_n$PyCl e Análise de Cloreto pelo método Volhard para a série $C_{16}C_n$ImCl.89

Tabela 4.1: Contraste ótico, $\partial n/\partial$[Surf], e índices de refração à diluição infinita da série $C_n$MeImCl na faixa de T de 15 a 45 °C. .....107

Tabela 4.2: Dependência do comprimento da cadeia hidrofóbica e da temperatura sobre número de agregação, $N_{ag}$, concentração micelar crítica, cmc e grau de dissociação do contra-íon, $\alpha_{mic}$. .....111

Tabela 4.3: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com o comprimento da cadeia hidrofóbica dos tensoativos e com temperatura. .....114

Tabela 4.4: Contribuições dos grupos que constituem as moléculas de tensoativo: $CH_2$, $CH_3$ e CP para os parâmetros termodinâmicos de micelização, nas temperaturas de 25 a 45 °C, para a série $C_n$MeImCl. .....119

Tabela 4.5: Dependência de número de agregação, $N_{ag}$, concentração micelar crítica, cmc e grau de dissociação do contra-íon, $\alpha_{mic}$ com a estrutura da cabeça-polar dos ternsoativos, o comprimento da cadeia hidrofóbica e a temperatura para as séries $C_n$PyCl e $C_n$AEtBzMe$_2$Cl. .....121

Tabela 4.6: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com a estrutura da cabeça-polar, o comprimento da cadeia hidrofóbica dos tensoativos e a temperatura para as séries $C_n$PyCl e $C_n$AEtBzMe$_2$Cl. .....124

Tabela 4.7: Contribuições dos grupos que constituem as moléculas de tensoativo: $CH_2$, $CH_3$ e CP para os parâmetros termodinâmicos de micelização, nas temperaturas de 25 a 45 °C, para as séries $C_n$PyCl e $C_n$AEtBzMe$_2$Cl. .....128

Tabela 4.8: Cargas atômicas para monômeros de $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$PyCl e $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl solvatados por água e sua correspondente energia de solvatação, $\Delta G^0_{solv}$ em kcal mol$^{-1}$. .. 130

Tabela 4.9: Valores de cmc, $\alpha_{mic}$ e parâmetros termodinâmicos de micelização para $C_{16}$MeImCl e $C_{16}$PyCl em $H_2O$ e $D_2O$ a 35 °C. ..... 131

Tabela 4.10: Dependência das polaridades de água interfacial medidas pela sonda QBS ligada à micela, $E_T^{mic}$, com a estrutura da cabeça-polar de tensoativo e as concentrações de água determinadas pela comparação com $E_T$ das misturas binárias misturas água/1-propanol e água/1,4-dioxano. ..... 135

Tabela 4.11: Dependência da estrutura molecular dos tensoativos (volume da cabeça-polar) sobre a concentração micelar crítica, cmc, a área mínima por molécula de tensoativo na interface solução/ar, $A_{min}$ e a energia de Gibbs padrão de adsorção, $\Delta G^0_{ads}$..... 136

Tabela 4.12: Dependência da estrutura molecular dos tensoativos (volume da cabeça-polar) sobre número de agregação, $N_{ag}$, concentração micelar crítica, cmc e grau de dissociação do contra-íon, $\alpha_{mic}$..... 137

Tabela 4.13: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com a estrutura da cabeça-polar (volume da cadeia lateral) e com temperatura. ..... 142

Tabela 4.14: Contribuições dos grupos que constituem as moléculas de tensoativo: $CH_2$ na cabeça-polar e Cauda, CP e $CH_3$ para os parâmetros termodinâmicos de micelização, nas temperaturas de 25 a 45 °C, para a série $C_{16}C_n$ImCl. ..... 145

Tabela 4.15: Valores de cmc e $\Delta H^0_{mic}$ calculados através das titulações calorimétricas em $D_2O$. ..... 147

Tabela 4.16: Valores de cpc, $D_{livre}$ e $D_{pré}$ determinados a partir dos valores de $D_{obs}$ na região de concentrações abaixo da cmc. ..... 149

Tabela 4.17: Valores limites de coeficiente de difusão micelar e observado, calculados pelo ajuste de uma curva de decaimento exponencial aos dados, e os raios hidrodinâmicos correspondentes. ..... 154

Tabela 4.18: Valores de $N_{ag}$ calculados através de $R_H$ e $V_{mon}$ considerando 10 – 20 moléculas de água por monômero de tensoativo na micela. ..... 156

# LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|---|---|
| $\alpha_{mic}$ | Grau de dissociação do contra-íon. |
| $\beta_{mic}$ | Grau de associação do contra-íon |
| $\gamma$ | Tensão superficial no equilíbrio |
| **δ** | Tempo em que o gradiente de campo é ligado num experimento de RMN-GCP |
| **Δ** | Tempo em que as espécies difundem sem gradiente de campo em experimento de RMN-GCP |
| $\Gamma_{max}$ | Concentração de excesso máxima de tensoativo na superfície |
| $\Delta G^0_{ads}$ | Energia de Gibbs padrão de adsorção |
| $\Delta G^0_{mic}$ | Energia de Gibbs padrão de micelização |
| $\Delta H^0_{mic}$ | Entalpia padrão de micelização |
| $\partial n/\partial[Surf]$ | Incremento do índice de refração específico do soluto |
| $\partial N_{ag}/\partial T$ | Variação de $N_{ag}$ por variação de T |
| $\Delta S^0_{mic}$ | Entropia padrão de micelização |
| $\kappa$ | Condutividade específica |
| $\lambda_{max}$ | Comprimento de onda de máxima absorbância na banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da sonda |
| $\chi$ | Fração molar |
| $\chi_{cmc}$ | Cmc expressa em fração molar |
| **AchE** | Acetilcolinesterase |
| $A_{min}$ | Área mínima disponível por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar |
| $B_{est}$ | Coeficiente virial estático |
| **BS** | *B. subtilis* KCTC1914CA |
| $C_9AEtBzMe_2Cl$ | 1-decanoil-amidoetil benzildimetilamônio |
| $C_{10}MeImCl$ | Cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio |
| $C_{10}PyAc$ | Acetato de 1-decilpiridínio |
| $C_{10}PyCl$ | Cloreto de 1-decilpiridínio |
| $C_{11}AEtBzMe_2Cl$ | 1-dodecanoil-amidoetil benzildimetilamônio |
| $C_{12}MeImBF_4$ | Tetrafluorborato de 1-dodecil-3-metilimidazólio |
| $C_{12}MeImCl$ | Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio |
| $C_{12}PyCl$ | Cloreto de 1-dodecilpiridínio |
| $C_{12}SO_4Na$ | Dodecilssulfato de sódio |
| $C_{13}AEtBzMe_2Cl$ | 1-tetradecanoil-amidoetil benzildimetilamônio |
| $C_{14}MeImCl$ | Cloreto de 1-tetradecil-3-metilimidazólio |
| $C_{14}NMe_3Br$ | Brometo de 1-tetradeciltrimetilamônio |
| $C_{14}PyBr$ | Brometo de 1-tetradecilpiridínio |
| $C_{14}PyCl$ | Cloreto de 1-tetradecilpiridínio |
| $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ | 1-hexadecanoil-amidoetil benzildimetilamônio |
| $C_{16}BuImCl$ | Cloreto de 1-butil-3-hexadecilimidazólio |
| $C_{16}C_nImCl$ | Cloreto de 1-hexadecil-3-alquilimidazólio |
| $C_{16}EtImCl$ | Cloreto de 1-etil-3-hexadecilimidazólio |
| $C_{16}MeImCl$ | Cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio |
| $C_{16}NMe_3Br$ | Brometo de 1-hexadeciltrimetilamônio |
| $C_{16}NMe_3Cl$ | Cloreto de 1-hexadeciltrimetilamônio |
| $C_{16}PnImCl$ | Cloreto de 1-hexadecil-3-pentilimidazólio |
| $C_{16}PrImCl$ | Cloreto de 1-hexadecil-3-propilimidazólio |
| $C_{16}PyBr$ | Brometo de 1-hexadecilpiridínio |
| $C_{16}PyCl$ | Cloreto de 1-hexadecilpiridínio |
| $C_{18}EtImPF_6$ | Hexafluorfosfato de 1-octadecil-3-etilimidazólio |
| $C_{18}MeIm(CF_3SO_2)_2N$ | Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-octadecil-3-etilimidazólio |
| $C_{18}EtIm(C_2F_5)_3F_3P$ | Tris(pentafluoretil)trifluorfosfato de 1-octadecil-3-etilimidazólio |
| $C_{18}MeImCl$ | Cloreto de 1-octadecil-3-metilimidazólio |
| $C_nAEtBzMe_2Cl$ | 1-alcanoil-amidoetil benzildimetilamônio |
| $C_nBuImCl$ | Cloreto de 1-alquil-3-butilimidazólio |
| $C_nMeImCl$ | Cloreto de 1-alquil-3-metilimidazólio |
| $C_nPyCl$ | Cloreto de 1-alquilpiridínio |
| $C_nX$ | 1-haloalcano |

| | |
|---|---|
| **$C_{20}$** | Concentração de tensoativo que produz um valor de $\pi$ igual a 20 mN $cm^{-1}$ |
| **CA** | *C. albicans* KCTC1940 |
| **Can. Ant.** | Lipase *Candida antarctica* (Novozym 435) |
| **$CDCl_3$** | Clorofórmio deuterado |
| **CG** | Cromatografia gasosa |
| **$CH_2Cl_2$** | Diclorometano |
| **$CH_3CN$** | Acetonitrila |
| **CIM** | Concentração inibitória mínima |
| **$CL_{50}$** | Concentração letal média, 50% |
| **cmc** | Concentração micelar crítica |
| **$C_nMeImCl$** | Cloreto de 1-alquil-3-metilimidazólio |
| **cpc** | Concentração pré-micelar crítica |
| **CR** | *C. regularis* |
| **DCC** | *N,N'*-Diciclohexilcarbodiimida |
| **$D_{livre}$** | Coeficiente de difusão de espécies livres, i.e., não agregadas, em solução |
| **DMAP** | 4-dimetilamino piridina |
| **DMF** | Dimetilformamida |
| **DMSO** | Dimetilsulfóxido |
| **$D_{livre}$** | Coeficiente de difusão de espécies livres em solução (não-agregadas) |
| **$D_{mic}$** | Coeficiente de difusão micelar |
| **$D_{obs}$** | Coeficiente de difusão observado |
| **$D_{pré}$** | Coeficiente de difusão de agregados pré-micelares |
| **EC** | *E. coli* KCTC1924; |
| **EE** | Estado excitado |
| **EF** | Estado fundamental |
| **EEL** | Espalhamento estático de luz |
| **$Et_3N$** | Trietilamina |
| **EtAc** | Acetado de etila |
| **EtOH** | Etanol |
| **$E_T$(sonda)** | Escala empírica de polaridade da sonda discriminada entre parêntesis. |
| **$f_\pm$** | Coeficiente de atividade médio (ânion/cátion) |
| **$f_{livre}$** | Fração de espécies livres em solução (não agregadas) |
| **$f_{mic}$** | Fração de espécies micelizadas em solução |
| **$f_{pré}$** | Fração de espécies em agregados pré-micelares |
| **FES** | Filme de espuma seca |
| **h** | Constante de Planck |
| **I** | Força iônica da solução |
| **$i_s$** | Intensidade de luz espalhada |
| **ITC** | Titulação calorimétrica isotérmica |
| ***J*** | Constante de acoplamento spin-spin (RMN) |
| **LI** | Líquido iônico |
| **LIT** | Líquido iônico tensoativo |
| **$l_{Surf}$** | Comprimento da cadeia hidrofíbica de uma molécula de tensoativo |
| **MM** | Massa molar de uma substância ou agregado |
| **$M_w$** | Massa molar média ponderada pela massa |
| **n** | Índice de refração |
| **$N_{ag}$** | Número de agregação |
| **NaOEt** | Etóxido de sódio |
| **$N_{Av}$** | Número de Avogadro (6,023 x $10^{23}$ moléculas $mol^{-1}$) |
| **$N_{CH2}$** | Número grupos metileno na cadeia hidrofóbica do tensoativo |
| **NP** | Nanopartícula |
| **NP Au** | Nanopartícula de ouro |
| **NP $Fe_3O_4$** | Nanopartícula de óxido de ferro |
| **p.e.** | Ponto de ebulição |
| **2-PrOH** | 2-propanol |
| **p.f.** | Ponto de fusão |

| | |
|---|---|
| **PS** | Poliestireno |
| **PS-$C_{16}$** | Nanopartícula de poliestireno adsorvida por cátion $C_{16}MeIm^+$ |
| **PS-PA** | Nanopartícula de poliestireno e polianilina com estrutura core-shell |
| **PTFE** | politetrafluoetileno |
| **QBS** | Sonda solvatocrômica 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio |
| **$R_\theta$** | Fator de Rayleigh |
| **R** | Constante universal dos gases (8,314 $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$) |
| **$R_g$** | Raio de giração |
| **$R_H$** | Raio hidrodinâmico |
| **RMN** | Ressonância magnética nuclear |
| **RMN-GCP** | Ressonância magnética nuclear com gradiente de campo pulsado |
| **SA** | *S. aureus* 209 KCTC1916 |
| **SAR** | *S. aureus* R209 KCTC1928 |
| **ST** | *S. typhimurium* KCTC1926 |
| **[Surf]** | Concentração de tensoativo em mol $L^{-1}$ |
| **T** | Temperatura |
| **TA** | Temperatura ambiente |
| **TMS** | Tetrametilsilano |
| **$V_{Surf}$** | Volume de uma molécula de tensoativo |

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS ..... 7

RESUMO ..... 11

ABSTRACT ..... 13

LISTA DE ILUSTRAÇÕES ..... 15

LISTA DE TABELAS ..... 19

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS ..... 21

1. Introdução ..... 29

1.1. Estrutura e classificação de tensoativos ..... 31

1.2. Adsorção e agregação de tensoativos em solução aquosa ..... 34

1.3. Propriedades de soluções e micelização de tensoativos ..... 41

1.3.1. Relação entre a estrutura do tensoativo e os parâmetros micelares ..... 41

1.3.2. Modelos termodinâmicos do processo de micelização ..... 44

1.4. Métodos de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa 47

1.4.1. Concentração micelar crítica, cmc, e área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial ..... 47

1.4.2. Cmc e grau de dissociação, $\alpha_{mic}$, por condutância ..... 48

1.4.3. Cmc e entalpia de micelização, $\Delta H^0_{mic}$, por calorimetria ..... 50

1.4.4. Cmc e número de agregação, $N_{ag}$, por espalhamento estático de luz ..... 51

1.4.5. Número de agregação, $N_{ag}$, por cálculo teórico ..... 52

1.4.6. Concentração de água interfacial calculada através do uso de sonda solvatocrômica 53

1.4.7. Estudo da dinâmica de sistemas micelares por ressonância magnética nuclear 55

1.5. Líquidos Iônicos ..... 57

1.6. Líquidos Iônicos Tensoativos ..... 59

1.7. Síntese de Líquidos Iônicos Tensoativos ..... 61

1.8. Aplicabilidade de LIT ..... 66

1.8.1. Applicações em nanotecnologia ..... 66

1.8.2. Atividade antitumoral ..... 69

1.8.3. Inibição enzimática ..... 70

2. Objetivos ..... 73

3. Procedimentos Experimentais ..... 75

3.1. Solventes e Reagentes ..... 75

3.2. Equipamentos ..... 76

3.3. Sínteses ..... 77

3.3.1. Purificação de 1-haloalcanos ..... 77

3.3.2. Síntese da série $C_n$MeImCl ..... 78

3.3.3. Síntese da série $C_n$PyCl ..... 79

3.3.4. Síntese da série $C_{16}C_n$ImCl ..... 79

3.3.5. Caracterização dos tensoativos ..... 80

3.4. Caracterização de soluções aquosas dos tensoativos e a determinação de suas propriedades termodinâmicas e dinâmicas ..... 90

3.4.1. Técnicas experimentais ..... 90

4. Resultados e Discussões ..... 97

4.1. Caracterização dos tensoativos sintetizados e seus precursores ..... 97

4.2. Procedimentos utilizados para a determinação das propriedades de soluções de tensoativos ..... 99

4.2.1. Propriedades micelares: cmc, $N_{ag}$, $\alpha_{mic}$ ..... 99

4.2.2. Procedimentos empregados no cálculo dos parâmetros termodinâmicos: ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$, $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$) ..... 107

4.3. Inter-relação entre as propriedades determinadas ..... 109

4.4. Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica; $C_nMeImCl$ ..... 110

4.4.1. Propriedades micelares de tensoativos (cmc, Nag, $\alpha_{mic}$) ..... 111

4.4.2. Parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$ , $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$) .. 114

4.5. Efeito da estrutura da cabeça-polar; $C_nMeImCl$, $C_nPyCl$ e $C_{(n-1)}AEtBzMe_2Cl$ 120

4.5.1. Propriedades micelares de tensoativos (cmc, Nag, $\alpha_{mic}$) ..... 121

4.5.2. Parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$, $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$ ) .. 124

4.5.3. Dependência das interações na região interfacial em relação à estrutura da cabeça-polar do tensoativo ..... 129

4.5.4. Micelização em $D_2O$ ..... 131

1.1.1. Concentração interfacial de água ..... 132

4.6. Efeito do volume da cabeça-polar; $C_{16}C_nImCl$ ..... 135

1.1.1. Propriedades micelares de tensoativos (cmc, Nag, $\alpha_{mic}$) ..... 136

4.6.1. Parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$ , $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$) .. 142

4.6.2. Micelização em $D_2O$ ..... 146

4.6.3. Comportamento dinâmico de micelas aquosas de tensoativos ..... 147

5. Conclusões ..... 157

REFERÊNCIAS[1] ..... 159

APÊNDICES ..... 179

APÊNDICE A - Equações envolvidas nos experimentos de tensão superficial; cálculo de $C_{20}$, $\gamma_{cmc}$, $\Gamma_{max}$, $A_{min}$ e $\Delta G^0_{ads}$ ..... 179

APÊNDICE B – Equações envolvidas nos experimentos de condutividade ..... 180

APÊNDICE C – Equações envolvidas nos experimentos de calorimetria ..... 181

APÊNDICE D – Equações envolvidas nos experimentos de espalhamento estático de luz ..... 182

APÊNDICE E – Equações envolvidas nos cálculos de polaridade da água interfacial por solvatocromismo ..... 182

APÊNDICE F – Equações envolvidas no cálculos dos parâmetros termodinâmicos de micelização ..... 183

ANEXOS ..... 185

ANEXO A – SÚMULA CURRICULAR DO AUTOR ..... 185

ANEXO B – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA NO PERÍODO DO DOUTORADO ..... 189

# 1. Introdução

Este trabalho tem como objeto de estudo a síntese e a determinação de propriedades micelares de tensoativos catiônicos derivados de imidazol. Estes tem comportamento de líquidos iônicos, LIs, ou seja, tem ponto de fusão menor que 100 °C. Uma característica extremamente importante desses compostos e que lhes confere o caráter de LIs é a alta deslocalização da carga positiva no anel imidazólio, que, aliada ao caráter ácido no hidrogênio H2 do anel confere a estes compostos uma região interfacial diferenciada daquela de tensoativos convencionais. Pesquisas recentes mostraram que alguns líquidos iônicos tensoativos, LITs, são mais eficientes do que tensoativos convencionais se aplicados, por exemplo, em nanotecnologia ou como agentes fungicidas ou bactericidas. Um estudo detalhado e sistemático acerca da influência da variação da estrutura nas propriedades dos LITs é importante para a previsão de suas propriedades, e então, para que seja possível modular sua estrutura para aplicações específicas. Uma característica importante dos LITs, decorrente da presença de vários sítios para derivatização na cabeça-polar, é sua grande variabilidade estrutural, mesmo restringindo a cabeça-polar a uma determinada classe de LITs, como os derivados de imidazol.

Nessas linhas introdutórias, tentaremos expor a metodologia utilizada durante o desenvolvimento da pesquisa, de forma a identificar variáveis estruturais relevantes para a modulação das propriedades de LITs. Como a diferença fundamental entre tensoativos convencionais e LITs está na estrutura da região interfacial e esta é importante para uma série de aplicações, concentramos nossos esforços em contribuir para a compreensão das interações presentes nessa região. Apesar disso, inicialmente, um estudo sobre a influência do comprimento da cadeia carbônica se fez necessário, por ser a variável mais relevante para o processo de formação de micelas. Esta é também a mais estudada e a mais bem estabelecida.

Essa etapa foi realizada pela variação do tamanho da cadeia de cloretos de 1-alquil-3-metilimidazólio, tendo a cadeia alquílica 10, 12, 14 ou 16 átomos de carbono (todos com cadeias lineares). Posteriormente, realizamos comparações entre tensoativos convencionais e LITs de forma a estabelecer quais são os fatores estruturais (na cabeça-polar) que diferem os primeiros dos segundos. Essa segunda etapa foi realizada pela comparação com

tensoativos que tivessem estrutura molecular parecida. Assim, os mesmos cloretos de 1-alquil-3-metilimidazólio foram comparados com seus análogos cloretos de 1-alquilpiridínio e 1-alcanoil-amidoetil benzildimetilamônio. O primeiro grupo possui na sua estrutura anel heterocíclico, como nos derivados de imidazol, embora os hidrogênios de seu anel (com apenas um heteroátomo) sejam menos ácidos do que os de derivados de imidazol (com dois heteroátomos). O segundo possui anel aromático na parte polar, e um hidrogênio no grupo –CON*H*- mais ácido que os do anel imidazólio dos LITs. Além de verificar as diferenças em propriedades causadas pela estrutura da cabeça-polar de tensoativos e LITs, era desejada também a compreensão da importância relativa da variação da cabeça-polar em tensoativos com cadeia carbônica maiores e menores. Para tanto, as comparações foram realizadas entre tensoativos contendo diferentes tamanhos de cadeia (assim como na primeira etapa, contendo 10, 12, 14 e 16 carbonos).

Por fim, o anel imidazólio, foi modificado. Com o intuito de estudarmos a influência do tamanho da cabeça-polar sem alterar as interações eletrostáticas, variamos o volume do grupo ligado ao nitrogênio no anel. Assim, estudamos os cloretos de 1-alquil-3-hexadecilimidazólio, sendo o grupo alquila: metila, etila, 1-propila, 1-butila, e 1-pentila. Das outras variáveis estruturais que não foram pesquisadas neste trabalho, podemos destacar as mais importantes: ***natureza do contra-íon***, fator estrutural mais importante porque contribui para as interações (eletrostáticas e hidrofóbicas) presentes na interface alterando o caráter desta. Podemos pensar em contra-íons pequenos e com alta densidade de carga, como o bastante estudado $Br^-$ ou grandes e com carga deslocalizada, como é o caso de tetrafluorboratos ou hexafluorfosfatos ou ainda em contra-íons orgânicos, como os carboxilatos; ***estrutura-base da cabeça-polar***, tensoativos derivados de grupos similares a imidazóis também podem ser líquidos iônicos, como é o caso dos derivados de pirrol ou de pirrolidina; ***caráter hidrofílico/hidrofóbico da cabeça-polar***; é possível modular tal caráter pela inserção de heteroátomos na cadeia lateral ligada ao anel heterocíclico, formando éteres ou outros grupos funcionais.

Definida a metodologia, é necessário expor os conceitos por trás desse estudo. Assim, essa introdução está organizada da seguinte forma: apresentaremos a definição de tensoativos, mostraremos sua estrutura geral, sua classificação e sua importância econômica; apresentaremos os fenômenos que ocorrem com soluções aquosas de

tensoativos, seus modelos físico-químicos e as propriedades que serão estudadas; em seguida descreveremos brevemente os LI e os LITs; posteriormente teceremos comentários sobre os métodos experimentais utilizados e seu caráter de complementariedade e por fim apresentaremos potenciais aplicações de LITs.

## 1.1. Estrutura e classificação de tensoativos

Tensoativos ou surfactantes são substâncias que têm a propensão de se concentrar, i.e., de se adsorver em interfaces e de formar agregados coloidais em concentrações baixas numa solução. O termo surfactante, em inglês, *surfactant*, deriva da contração de "surface active agent", que significa literalmente agente de atividade superficial (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Os tensoativos figuram entre os produtos mais versáteis da indústria química. Suas propriedades os tornam adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: umectância, detergência, emulsificação, lubrificação, emoliência, solubilização e dispersão de fases, entre outros. São utilizados em praticamente todas as classes de atividades industriais, desde processos primários como recuperação e purificação de matérias-primas em mineração e química do petróleo até como elevadores de desempenho em produtos finais como tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentos. (MYERS, 1999).

Os tensoativos possuem estrutura química anfifílica, pois sua estrutura consiste de duas regiões distintas:

- Componente molecular que possui pouca atração pelo meio em seu arredor (solvente), comumente chamado de grupo liofóbico.
- Componentes moleculares que têm forte atração por esta fase, chamado de grupo liofílico.

Como a maior parte dos estudos científicos e de aplicações de tensoativos é concentrada em sistemas nos quais o tensoativo é empregado em meio aquoso, é comum usar as denominações de grupos hidrofóbico e hidrofílico. Nesse caso, a parte hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares e é também chamada de cabeça-polar. A parte hidrofóbica constitui-se normalmente de uma ou mais cadeias carbônicas ramificadas ou não, fluorocarbônicas ou siloxânicas, contendo de oito a dezesseis átomos de carbono e pode ser chamada de cauda.

Os sabões foram os primeiros tensoativos a serem produzidos. A evidência mais antiga da produção de materiais similares ao sabão data de 2800 a.C. na Babilônia Antiga. Inscritos mostram que os habitantes ferviam gorduras com cinza e, apesar de não sabermos precisamente o uso que faziam dessas substâncias, é muito provável que fossem usadas para a limpeza de vestuário. A partir dessas tentativas iniciais, o sabão foi sendo aprimorado à medida que matérias-primas melhores foram utilizadas. O uso geral de sabões para limpeza, provavelmente data cerca de 1000 anos atrás, quando os povos mediterrâneos preparavam os sabões com as gorduras vegetais e animais disponíveis. Uma melhoria nesse sentido aconteceu apenas no início do século XIX, com a disponibilidade de soda cáustica a custo baixo. Seja pelo processo de Leblanc (conversão de NaCl em soda) ou Solvay (processamento da amônia), a produção de soda obteve melhorias do ponto de vista da qualidade, da quantidade e do custo, o que foi vital para suportar o crescimento da indústria produtora de sabões (WILLCOX, 2000).

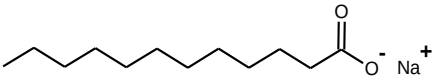
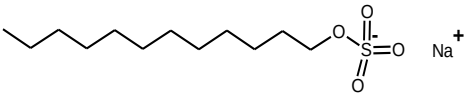
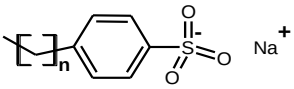
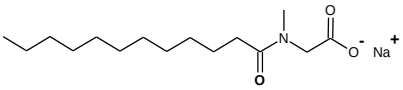
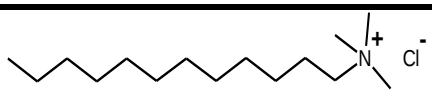
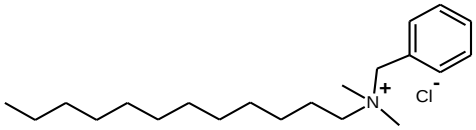
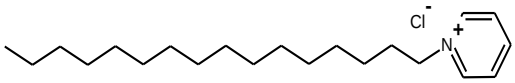
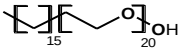
Foi durante a 2ª Guerra Mundial que os sabões começaram a ser substituídos pelos tensoativos sintéticos, derivados de petróleo (SMITH; MITTAL, 1979). O principal motivo foi a escassez de material graxo. Atualmente, os tensoativos sintéticos substituíram os sabões na maioria das aplicações, devido às vantagens que estes levam em relação aos sabões: menor custo, maior tolerância à dureza da água e à variação do pH do meio e sua versatilidade estrutural (SMITH; MITTAL, 1979).

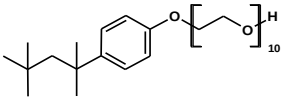
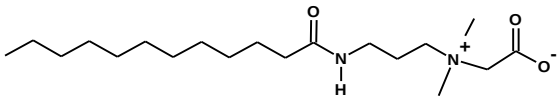
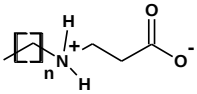
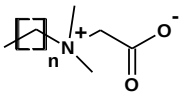
A escala de uso de tensoativos à base de petróleo, no entanto tende a diminuir devido a vários fatores, como: aumento no preço do petróleo e seus derivados devido à demanda mundial crescente; maior consciência do público dos problemas associados com o uso de produtos de fontes não-renováveis, não-biodegradáveis ou de degradação lenta; e introdução no mercado de tensoativos de fontes renováveis, de fácil biodegradação, e de custo competitivo, entre os quais destacamos ésteres de sacarose e de sorbitol (obtido pela hidrogenação de glicose); N-metilglucamidas de ácidos graxos, e alquil poliglucosídeos (RUIZ, 2008).

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a carga do grupo hidrofílico, como: aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos. Exemplos representativos estão apresentados na Tabela 1.1. Os tensoativos aniônicos e os não-iônicos são os mais

consumidos atualmente, na forma de detergentes, emulsificantes, dispersantes e umectantes. Os catiônicos possuem atividade germicida, são empregados em composições anti-sépticas, além de seu uso como amaciantes de roupas e de condicionadores de cabelos (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Os zwitteriônicos, devido ao seu baixo poder de irritação à pele e aos olhos, têm tido crescente aplicação em produtos para higiene pessoal (SMITH; MITTAL, 1979).

Tabela 1.1: Exemplos de tensoativos classificados por carga na cabeça-polar.

| Nome | Estrutura | Exemplo(s) de uso |
|---|---|---|
| | **Aniônicos** | |
| Dodecanoato de sódio (sabão) |  | Sabonetes em barra |
| Dodecilsulfato de sódio (SDS) |  | Detergentes, efeito espessante em pasta de dente, xampus, sabonetes líquidos. |
| Alquil benzenosulfonato de sódio |  n = 9, 11, 13, 15, 17 | É o mais utilizado como detergente industrial e caseiro |
| N-lauroilsarcosinato de sódio (Gardol ®) |  | Agente formador de espuma e agente de limpeza em xampus e cremes de barbear |
| | **Catiônicos** | |
| Cloreto de dodecil trimetilamônio |  | Amaciantes têxteis, emulsificantes. |
| Cloreto de Hexadecilbenzildimetilamônio |  | Germicidas, desinfetantes |
| Cloreto de cetilpiridínio |  | Cremes dentais, enxaguantes bucais, comprimidos para tosse |
| | **Não-iônico** | |
| Éter hexadecil (20)-polioxietilênico (Brij 58 ®) |  | Emulsionantes industriais, para tintas e cosméticos |

| | | |
|---|---|---|
| Éter 1,1,3,3-tetrametil-butil-fenil (9,5) - poli-oxietilênico (Triton X-100) ® |  | Detergentes industriais e laboratoriais |
| | **Zwiteriônico** | |
| Cocoamido propilpetaína |  | Espessantes, agentes emulsificantes, agentes antiestáticos |
| Ácidos β-*N*-alquilaminopropiônicos |  | Bactericidas, inibidores de corrosão, dispersantes |
| *N*-alquilbetaínas |  | Bactericidas, inibidores de corrosão, dispersantes |

## 1.2. Adsorção e agregação de tensoativos em solução aquosa

Quando uma molécula de tensoativo é dissolvida em água, a presença da parte hidrofóbica causa uma distorção da estrutura da água, o que contribui com a energia livre do sistema. Este aumento é resultado da diminuição da entropia do sistema devido à estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica ("hidratação hidrofóbica") e à diminuição nos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica (Figura 1.1) (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012; TANFORD, 1991).

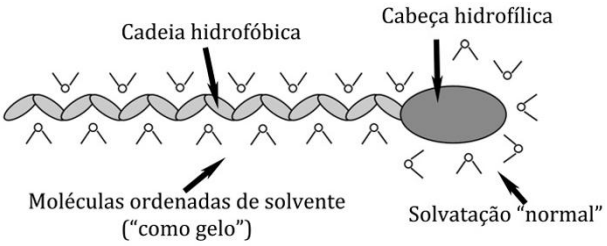



Figura 1.1: Imagem pictorial da solvatação de um tensoativo pela água. A cadeia hidrofóbica será solvatada por uma estrutura formada pela associação de moléculas de solvente ("como gelo", do inglês, *icelike*). A cabeça-polar, hidrofílica será solvatada pela forma usual. Redesenhado de (MYERS, 1999).

Porém, para diminuir a energia livre do sistema, as moléculas de tensoativo, adsorvem-se na interface ar/água. Quando adsorvidos, suas cadeias hidrofóbicas ficam voltadas para fora da solução e os grupos hidrofílicos permanecem na interface aquosa

(ELWORTH; FLORENCE; MACFARLANE, 1968). A energia do sistema diminui devido ao ganho na entropia pela liberação da água de hidratação e pela substituição de moléculas de água por moléculas de tensoativo na interface. Alternativamente, podem também sofrer outros processos de forma a diminuir a energia do sistema, como a formação de micelas, que discutiremos mais adiante.

Como o trabalho para levar uma molécula de tensoativo para a interface é menor do que o correspondente para uma molécula de água, a presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para aumentar a área interfacial resultando em uma diminuição da tensão superficial (Figura 1.2) (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012; TANFORD, 1991).

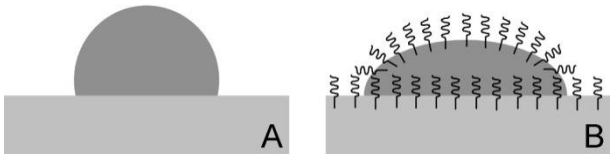



Figura 1.2: Imagem pictorial do efeito da adsorção de tensoativos na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância lipofílica: (A) na ausência de tensoativo e (B) após a adição do mesmo, redesenhado de Attwood e Florence (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

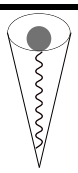
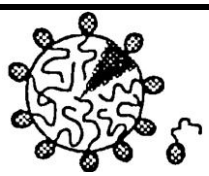
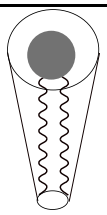
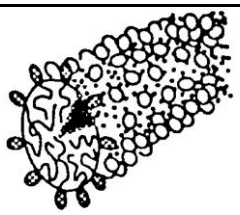
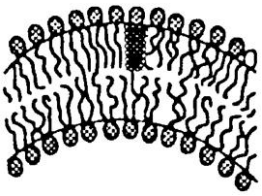
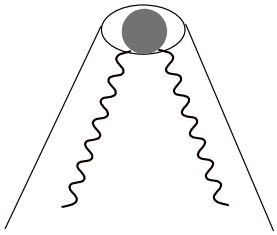
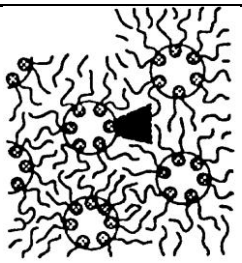
Se a concentração de tensoativos em solução for aumentada, as moléculas presentes no seio da solução se associam formando micelas, de forma a diminuir a energia do sistema. As forças que atuam nesse processo serão discutidas adiante, quando apresentaremos os modelos que representam este fenômeno, Seção 1.3.2. Por hora nos interessa discutir os tipos de agregados que podem ser formados. A estrutura do agregado formado pode ser determinada pela análise da geometria das moléculas. Para tanto, é definido o fator de empacotamento, *f*, conforme a Equação 1.1:

$$f = V/A\,l \qquad 1.1$$

sendo: *V* o volume da cadeia hidrofóbica, *A* a área secional por cabeça-polar do tensoativo (EVANS; WENNERSTRÖM, 1999; ISRAELACHVILI; MITCHELL; NINHAM, 1976; MYERS, 1999; SJÖBLOM; LINDBERG; FRIBERG, 1996) e *l* o comprimento ótimo da cadeia hidrofóbica, (80 a 90% do comprimento da cadeia carbônica totalmente estendida (Tanford, 1991)) .

De acordo com esse cálculo, agregados diferentes são formados de acordo com a magnitude do fator de empacotamento. As possibilidades estão apresentadas de forma simplificada na Tabela 1.2 (Evans & Wennerstrom, 1999; Israelachivili et al., 1976; Myers, 1999; Sjoblom et al., 1996) :

Tabela 1.2: Estruturas previstas de agregados pelo cálculo geométrico do fator de empacotamento, imagens pictoriais reproduzidas de Hiemenz (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

| **Fator de empacotamento, f** | **Formato de empacotamento** | **Estrutura formada** | **Imagem pictorial** |
|---|---|---|---|
| f < 1/3 |  | Micelas esféricas |  |
| 1/3 < f < 1/2 |  | Micelas cilíndricas |  |
| 1/2 < f < 1 | | Estruturas lamelares: bicamadas planares ou flexíveis |  |
| 1 < f |  | Micelas reversas |  |

Os tensoativos iônicos, em sua maioria, formam micelas esféricas em solução aquosa. A cadeia hidrofóbica se agrupa, formando o núcleo micelar e as cabeças-polares se dispõem na superfície formando a interface micelar entre seu núcleo e o solvente (água). Dessa forma, atenua-se o contato entre a água e a cadeia hidrofóbica, diminuindo, assim, a energia de Gibbs do sistema (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012; TANFORD, 1991). Essa geometria, pode, contudo, ser alterada por uma série de outros

fatores, como a concentração de tensoativos, a temperatura e a adição de eletrólitos ou co-tensoativos (EVANS; WENNERSTRÖM, 1999; HUNTER, 2001; MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Em regimes concentrados, as micelas esféricas são apenas uma das diversas possibilidades de agregados nos quais os tensoativos podem existir em solução. As possibilidades de arranjos das moléculas tensoativas variam, desde soluções molecularmente dispersas (isotrópicas) até cristais líquidos liotrópicos (Figura 1.3). Entre estes extremos, encontra-se uma variedade de fases, cuja natureza depende da estrutura do tensoativo, da composição total da fase contínua e das demais variáveis do sistema (temperatura, pH, presença de co-solutos, entre outras). Como nas condições de estudo deste trabalho formam-se apenas micelas esféricas, detalharemos nossa discussão para esse tipo de agregados.

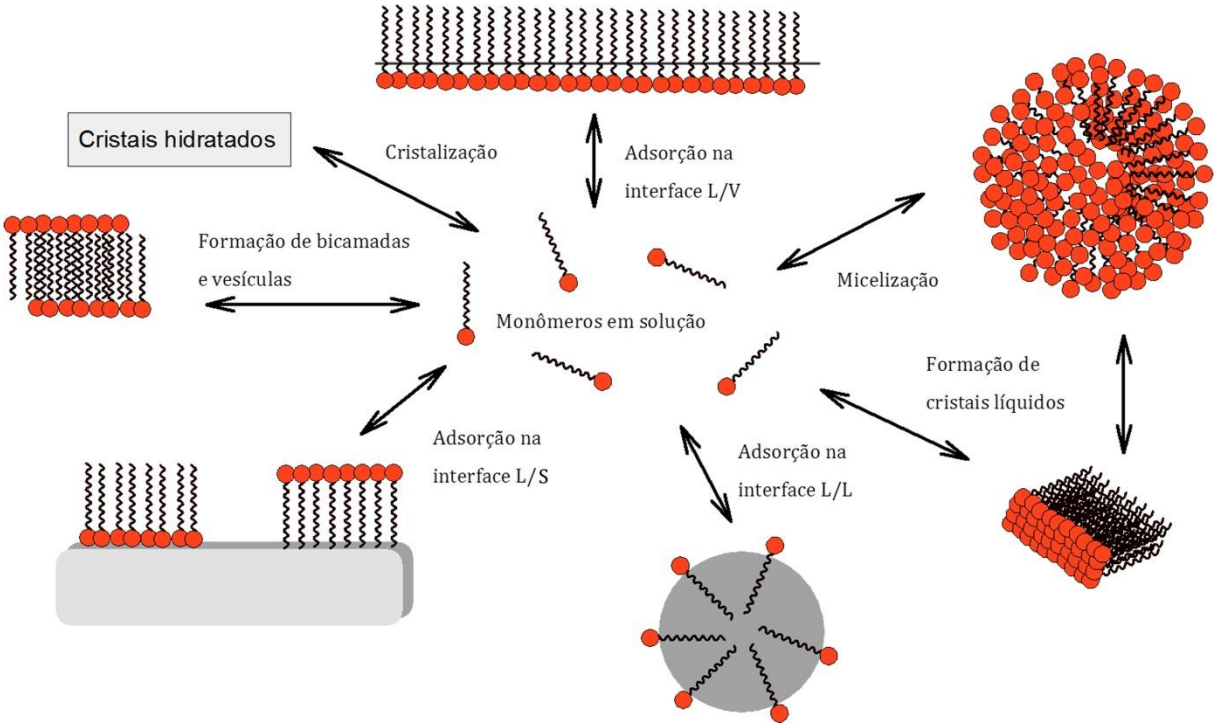



Figura 1.3: Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia de Gibbs de soluções aquosas de tensoativos (MYERS, 1999).

Atualmente, o modelo estrutural mais aceito para explicar as propriedades e características da micela é o de Gruen (GRUEN, 1985), representado para uma micela de dodecilssulfato de sódio (SDS) na Figura 1.4.

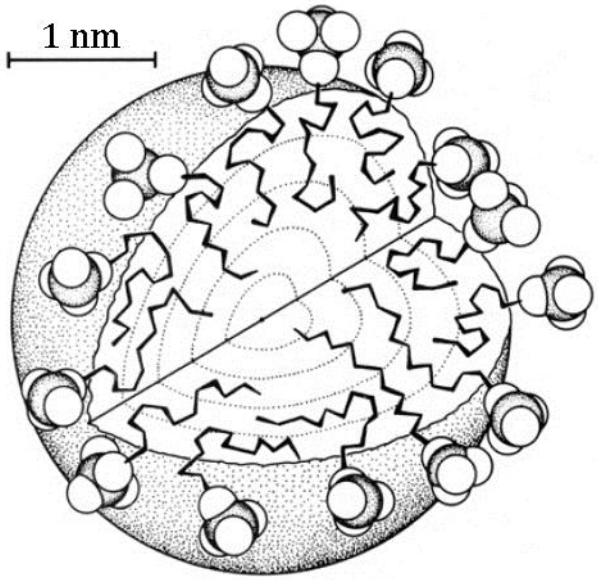



Figura 1.4: "Modelo de Gruen" de uma micela globular de dodecilssulfato de sódio ($C_{12}SO_4Na$) (Gruen, 1985). Para simplificar, os íons sódio não são mostrados (GRUEN, 1985).

As características das micelas, de acordo com esse modelo, são:

i. Na média, todos os grupos apolares do tensoativo micelizado estão no núcleo micelar.
ii. Os grupos polares iônicos e a água são praticamente excluídos do núcleo micelar.
iii. Os grupos hidrofóbicos apresentam desordem conformacional (estado "líquido") e preenchem o núcleo micelar com densidade aproximadamente igual à de n-alcanos líquidos.
iv. A camada contendo os grupos polares é rugosa (alguns Å).

Através de estudos de dinâmica molecular para o SDS, (GRUEN, 1985) mostrou que este modelo pode explicar todos os fatos experimentais relatados até então para sistemas micelares. A simulação mostrou que 94% do volume das cadeias hidrofóbicas está no núcleo hidrofóbico seco. Cada grupo da cadeia hidrofóbica tem uma certa probabilidade de entrar em contato com a água, devido à movimentação das cadeias. Essa probabilidade de contato é maior para os grupos metila terminais do que para grupos metileno no meio da cadeia. Isso explica o contato com água de grupos mais internos, que levou Menger a propor sua "micela porosa". Nesta, propõe-se que a água penetra em boa parte do interior micelar (MENGER; JERKUNICA; JOHNSTON, 1978; MENGER, 1979; MENGER; DOLL, 1984).

O núcleo hidrofóbico micelar é envolvido pela camada de Stern que contém os grupos iônicos e também 50 a 90% dos contra-íons, conferindo à micela uma carga residual, e um potencial elétrico, em módulo tipicamente de 100 mV. Essa camada é envolvida pela dupla camada elétrica difusa, denominada dupla camada de Gouy-Chapman, que contém o restante dos contra-íons (Figura 1.5) (ATTWOOD; FLORENCE, 1983). Os contra-íons contidos nesta e na camada de Stern trocam de posição com os íons da solução, pois estão em equilíbrio (FENDLER; FENDLER, 1975).

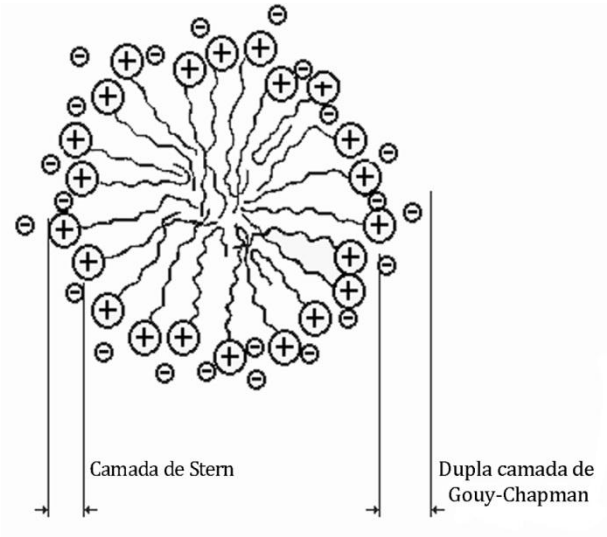



Figura 1.5: Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico.

Exposta a estrutura das micelas, podemos agora definir a concentração mínima de tensoativo necessária para a sua formação, a concentração micelar crítica (cmc). A cmc é provavelmente a maneira mais simples de caracterizar o comportamento (coloidal e de superfície) das soluções de tensoativos, o que por sua vez, determina sua usabilidade industrial e atividade biológica e nos dá uma medida das interações soluto-solvente e soluto-soluto envolvidas nas soluções de tensoativos (MUKERJEE; MYSELS, 1971). A formação de micelas leva a variações bruscas nas propriedades físico-químicas da solução na cmc, assim, esta pode ser determinada analisando a variação de alguma propriedade físico-química em função da concentração do tensoativo, [Surf]. Uma série de propriedades pode ser utilizada para se determinar a cmc. Dentre as mais populares, destacamos: tensão superficial, condutividade, solubilização de corantes, calorimetria, entre outras (Figura 1.6) (CANDAU, 1987; EVANS; WENNERSTRÖM, 1999; HUNTER, 2001; LINDMAN et al., 1987). Os valores de cmc determinados por qualquer método não representam uma única concentração, mas

uma faixa finita de concentração na qual ocorre a formação das micelas (ELWORTH; FLORENCE; MACFARLANE, 1968). A atribuição de um único valor para a cmc é algo, de certa forma, arbitrário (EVANS; WENNERSTRÖM, 1999; HUNTER, 2001). A concentração na qual as micelas começam a ser detectáveis depende da sensibilidade do método utilizado tanto para monômeros como para as próprias micelas. Assim, um método mais sensível a monômeros do que a micelas tende a fornecer valores de cmc maiores do que aqueles mais sensíveis à micelas (pois os últimos detectarão micelas em concentrações menores). Além disso, essa diferença pode surgir de fatores como a escolha do ponto característico de transição, do tratamento de dados realizado para o ajuste de modelos, e ainda, quando do uso de indicadores, da influência destes no processo de micelização e na estrutura das micelas (MUKERJEE; MYSELS, 1971). Dessa forma, existe uma variação metódica nos valores de cmc determinados por diferentes técnicas.

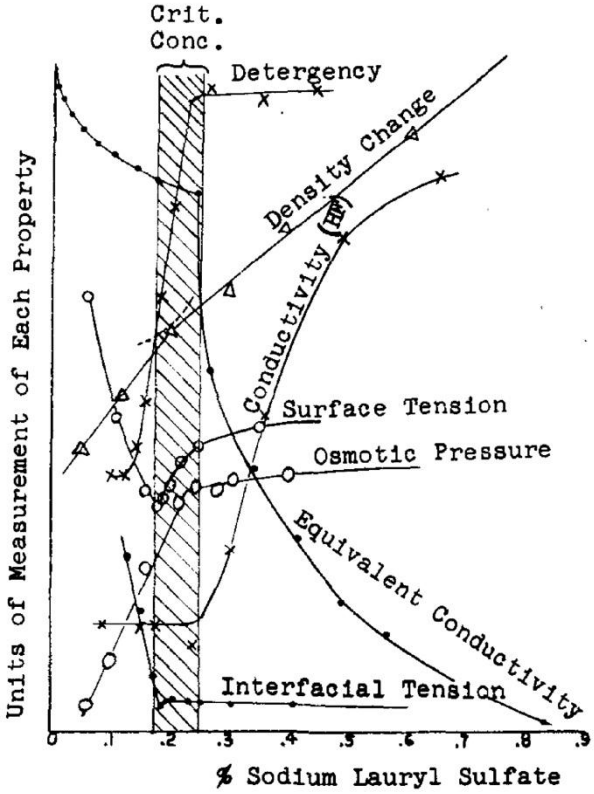



Figura 1.6: Primeira representação da variação de diversas propriedades físico-químicas de uma solução aquosa em função da concentração de dodecil sulfato de sódio ($C_{12}SO_4Na$), apresentado por Harris (HARRIS, 1958).

## 1.3. Propriedades de soluções e micelização de tensoativos

Junto com a cmc, outros parâmetros também caracterizam as soluções de tensoativos. Sua estrutura molecular, ou seja, a natureza das partes hidrofílica, hidrofóbica e dos contra-íons, associada às condições experimentais, como temperatura e presença de aditivos, influenciam diretamente no valor de cada um desses parâmetros (ATTWOOD; FLORENCE, 1983). Dentre os mais importantes, podemos destacar:

i. Número de agregação ($N_{ag}$): número médio de moléculas de tensoativo por agregado.
ii. Área interfacial mínima por grupo polar ($A_{min}$): área mínima ocupada na interface ar/solução por grupo hidrofílico;
iii. Grau de dissociação do contra-íon ($\alpha_{mic}$): fração de contra-íons dissociada do agregado. Encontra-se na literatura também o termo grau de associação do contra-íon ($\beta_{mic}$) sendo $\alpha_{mic} = 1 - \beta_{mic}$ (EVANS; WENNERSTRÖM, 1999; HUNTER, 2001; MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012) .

### *1.3.1. Relação entre a estrutura do tensoativo e os parâmetros micelares*

A estrutura dos tensoativos influencia as propriedades de suas soluções aquosas e as características de seus agregados, alterando também sua aplicabilidade. Dessa forma, um estudo sistemático da importância de determinado grupo estrutural sobre cada propriedade visa trazer melhor compreensão acerca de quais são os fatores que contribuem para essa propriedade. Podemos aqui dividir esse estudo em duas etapas: o estudo sistemático da variação da estrutura da cadeia hidrofóbica e o estudo sistemático da variação da cabeça-polar. A primeira etapa foi extensamente pesquisada anteriormente e exporemos a seguir as principais conclusões desse tipo de estudo. A segunda etapa é mais complexa pois as possibilidades estruturais na cabeça-polar são maiores. Além disso, para tensoativos similares a estrutura da cadeia hidrofóbica tem maior contribuição para suas propriedades. Por exemplo, no brometo de 1-hexadecilpiridínio ($C_{16}PyBr$) e no brometo de 1-hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}NMe_3Br$), ambos catiônicos contendo o heteroátomo nitrogênio, a variação do comprimento da cadeia hidrofóbica, diga-se de 16 para 14 átomos de carbono, traz maior diferença na cmc do que a diferença encontrada entre esses dois compostos (cmc($C_{16}NMe_3Br$) = 0,8 $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ (25 °C; TS); cmc($C_{16}PyBr$) = 0,5 $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ (30 °C; TS); cmc($C_{14}NMe_3Br$) = 2,6 $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ (30 °C; TS); cmc($C_{14}PyBr$) = 3,5 $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ (30 °C;

TS) (MUKERJEE; MYSELS, 1971). Ainda assim, os efeitos na variação da estrutura da cabeça-polar podem ser importantes para determinadas aplicações, principalmente aquelas que dependem da interface micelar. Citemos alguns exemplos: estudos mostraram que a alteração de apenas um dos grupos metila para *n*-butila em 1-alquiltrimetilamônio modificaram a catálise de reações de substituição nucleofílica, devido essencialmente à desidratação da região interfacial que acompanha o aumento de tamanho (BONAN et al., 1990; BROXTON; CHRISTIE; THEODORIDIS, 1993); em reações que são sensíveis a alterações na polaridade do solvente, como a descarboxilação espontânea do ânion 6-nitrobenzisoxazol-3-carboxilato, devido à dessolvatação do nucleófilo (por exemplo, eliminação por via E2, $S_N2$ e transferências de acila) tem maior velocidade com um aumento do caráter hidrofóbico da cabeça-polar. A razão é que as cabeças-polares volumosas excluem parcialmente a água da interface, fato que resulta em um ambiente de reação menos polar (BROXTON; CHRISTIE; THEODORIDIS, 1993; BUNTON, 1997; EL SEOUD; BLASKO; BUNTON, 1994).

O estudo sistemático da variação da estrutura da cabeça-polar, com excessão da importância da natureza do contra-íon, foi pouco realizado até o momento (ATTWOOD; FLORENCE, 1983; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Encontra-se na literatura apenas alguns trabalhos (BACALOGLU; BUNTON; ORTEGA, 1989; BACALOGLU et al., 1989; BLACKMORE; TIDDY, 1988; BONAN et al., 1990; BROXTON; CHRISTIE; THEODORIDIS, 1993; BUCKINGHAM; GARVEY; WARR, 1993; CERICHELLI et al., 1989, 1991; CHACHATY et al., 1991; EL SEOUD; BLASKO; BUNTON, 1994; GERMANI et al., 1989; VENABLE; NAUMAN, 1964; ZANA, 1980). Para esse tipo de estudo, os tensoativos catiônicos são os mais apropriados, pois é possível modificar bastante a estrutura da cabeça-polar, por exemplo, alterando o tamanho de grupos alquílicos, sem alterar a natureza da mesma. Esse não é o caso para tensoativos aniônicos, nos quais uma variação da estrutura da cabeça-polar implica em modificação de sua natureza química, como por exemplo, carboxilatos para sulfonatos ou fosfatos. Detalharemos agora, a influência dos componentes estruturais nas propriedades de tensoativos.

#### *1.3.1.1. Comprimento da cadeia hidrofóbica*

Em solução aquosa, o aumento no tamanho da cadeia carbônica provoca um aumento na hidrofobicidade das moléculas de tensoativo. Dessa forma diminui o valor de

cmc e aumenta o tamanho da micela. Empiricamente verifica-se que o logaritmo neperiano da cmc varia linearmente com o número de átomos de carbono na cadeia hidrofóbica, sendo que quanto menor o tamanho da cadeia, maior o valor da cmc (ATTWOOD; FLORENCE, 1983; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Para tensoativos com cadeias maiores que $C_{16}$, possivelmente devido à compactação dessas cadeias em água, esta relação não é válida, e o aumento da cadeia não afeta muito a cmc (GRIEß, 1955; MUKERJEE, 1967).

#### *1.3.1.2. Natureza do grupo hidrofílico*

Para tensoativos iônicos com a mesma cadeia hidrofóbica, a mudança da natureza do grupo hidrofílico provoca menos alterações no valor de cmc, do que a mudança do grupo hidrofóbico (MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Mas este é fator importante no tamanho micelar, na magnitude de $\alpha_{mic}$ e na reatividade de reações catalisadas por soluções micelares aquosas. O tamanho micelar é controlado, entre outros fatores, pela distância média de aproximação entre o contra-íon e o centro de carga do íon tensoativo. Quanto menor for o volume deste último, maior será a aproximação do contra-íon, e menor será $\alpha_{mic}$ (ANACKER; GEER; EYLAR, 1971). Isto diminui a densidade de carga na interface micelar, o que aumenta $N_{ag}$. O inverso deste raciocino explica o aumento de $\alpha_{mic}$, e a diminuição de $N_{ag}$, em função do aumento do volume do grupo hidrofílico (LIANOS; ZANA, 1982; ZANA, 1980), como foi observado para a série cloreto de hexadecil-trialquilamônio (BACALOGLU et al., 1990; BUCKINGHAM; GARVEY; WARR, 1993), citada anteriormente.

#### *1.3.1.3. Ligações de hidrogênio*

A ligação de hidrogênio é uma força intermolecular atrativa existente entre duas cargas parciais de sinais opostos. Esta envolve um átomo de hidrogênio ligado a átomo eletronegativo, como O, N e F. Nessa situação, a carga parcial positiva no átomo de H atrai um par de elétrons de um átomo eletronegativo vizinho. O hidrogênio é o único átomo capaz de fazer este tipo de ligação, pois é pequeno o suficiente para permitir que o átomo vizinho se aproxime bastante de sua carga parcial, interagindo fortemente com ele. As ligações de hidrogênio são aproximadamente dez vezes mais fracas que as ligações covalentes simples (com energias que variam entre 210 a 420 kJ $mol^{-1}$) e aproximadamente dez vezes mais forte que as forças de interação intermolecular não específica. A entalpia de dissociação de uma ligação de hidrogênio é cerca de 13 a 42 kJ $mol^{-1}$ (REICHARDT, 2010). Por

se tratar de força atrativa, a ligação de hidrogênio favorece a formação de micelas, contribuindo para suprimir a repulsão eletrostática entre as cabeças-polares.

#### *1.3.1.4. Natureza do contra-íon*

A mudança na natureza do contra-íon para outro que possua maior polarizabilidade ou maior valência, provoca maior interação entre o íon e a cabeça polar da molécula de tensoativo dando origem à diminuição na cmc, e correspondente aumento no $N_{ag}$. O aumento no tamanho do contra-íon, considerando seu raio hidratado, leva ao aumento no valor da cmc (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Os contra-íons associados às micelas retêm sua camada primária de hidratação (LINDMAN; EKWALL, 1968). Desse modo, íons bastante hidratados associam-se pouco às micelas, e íons pouco hidratados, associam-se de modo mais intenso. A associação de contra-íons aumenta com o aumento da sua hidrofobicidade (ALMGREN; SWARUP, 1983; ANACKER; UNDERWOOD, 1981; MUKERJEE, 1967; UNDERWOOD; ANACKER, 1984a, 1984b), e também com o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica do tensoativo (BEUNEN; RUCKENSTEIN, 1983; MOROI et al., 1975; ZANA, 1980).

### *1.3.2. Modelos termodinâmicos do processo de micelização*

Existem dois modelos bem estabelecidos para a termodinâmica de formação de micelas em solução aquosa (EVANS; WENNERSTRÖM, 1999; MYERS, 1999). Em certas situações, os dois modelos são equivalentes, veremos adiante quais são as condições para que isso ocorra. Ainda, a partir dos modelos definiremos os estados padrão a que se referem os parâmetros termodinâmicos. Vejamos cada um dos modelos em suas particularidades.

#### *1.3.2.1. Modelo de ação de massas*

Neste modelo considera-se que micelas e moléculas livres em solução estão em uma espécie de equilíbrio químico, que pode ser representado por uma seqüência de equilíbrios. Consideremos inicialmente o equilíbrio de moléculas de um tensoativo aniônico livres em solução ($S^-$), seus respectivos contra íons ($M^+$) e micelas ($(S_n^- M_m^+)^-$), contendo n moléculas de tensoativo (n = $N_{ag}$). Equação 1.2:

$$nS^- + mM^+ \rightleftharpoons (S_n^- M_m^+)^- \qquad 1.2$$

Então, a constante de equilíbrio da reação é dada por (Equação 1.3):

$$K = \frac{a_{mic}}{a_S^n a_M^m} \qquad 1.3$$

sendo a os valores de atividade das espécies $S^-$, $M^+$, e $mic = (S_n^- M_m^+)^-$. Podemos então aplicar o resultado termodinâmico de que $\Delta G^0 = -RT \ln K$. Assim temos (Equação 1.4):

$$\Delta G^0 = -RT(ln\, a_{mic} - n\, ln\ a_S - m\, ln\, a_M) \qquad 1.4$$

Para expressar essa variação de energia de Gibbs por mol de tensoativo, dividimos os dois lados da equação por n, dessa forma chamaremos $\Delta G^0/n$ de energia de Gibbs de micelização ($\Delta G^0_{mic}$). Na cmc temos $a_S \approx a_M = a_{cmc}$, então (Equação 1.5):

$$\Delta G^0_{mic} = RT\left[\left(1 + \frac{m}{n}\right) ln\, a_{cmc} - \frac{1}{n} ln\ a_{mic}\right] \qquad 1.5$$

Para n = $N_{ag}$ grande, o segundo termo da equação pode ser descartado. Para sistemas diluídos a atividade é igual à concentração. Ainda $\frac{m}{n} = \beta_{mic} = 1 - \alpha_{mic}$. Assim (Equação 1.6):

$$\Delta G^0_{mic} = RT[(2 - \alpha_{mic}) ln\, \chi_{cmc}] \qquad 1.6$$

Assim, podemos avaliar $\Delta G^0_{mic}$ diretamente a partir dos valores de cmc em escala de fração molar. É importante perceber, que no caso de tensoativos não-iônicos m = 0, e portanto a equação é equivalente àquela obtida para um equilíbrio de espécies não ionizadas $nS \rightleftharpoons S_n$ (Equação 1.7).

$$\Delta G^0_{mic} = RT\ ln\, \chi_{cmc} \qquad 1.7$$

Vale lembrar que as aproximações utilizadas no desenvolvimento dessa equação são: o número de moléculas de tensoativo que constitui a micela é grande e o sistema é diluído, i.e., a cmc é baixa. Esse é o caso para tensoativos com cadeia hidrofóbica longa, tipicamente $C_{14}$ e $C_{16}$. Em tensoativos com cadeia menor ou igual a $C_{12}$ pode-se observar alguns desvios do modelo pois estas aproximações não são seguidas.

#### *1.3.2.2. Modelo de separação de fases*

Os parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas podem ser calculados a partir do modelo de separação de fases. É necessário lembrar o critério termodinâmico para

um equilíbrio de fases. Para o sistema em questão, o potencial químico do tensoativo em ambas as fases (micela, $\mu_S^{mic}$; meio aquoso, $\mu_S^{aq.}$) deve ser igual: $\mu_S^{mic} = \mu_S^{aq.}$.

É necessário, então, definir o estado padrão para as espécies consideradas. Para a molécula de tensoativo em água, o estado padrão é usualmente definido como uma molécula solvatada na unidade de fração molar, ou seja uma solução à diluição infinita. No estado micelar do modelo de separação de fases, a micela é considerada o estado padrão (ATTWOOD; FLORENCE, 1983). Assim temos (Equações 1.8 e 1.9):

$$\mu_S^{aq.} = \mu_S^{0,aq.} + RT\, ln\, \chi_{aq.} + RT\, ln\, f_{aq.} \quad 1.8$$

$$\mu_S^{mic} = \mu_S^{0,mic} + RT\, ln\left(\frac{\chi_{mic}}{n}\right) + RT\, ln\, f_{mic} \qquad 1.9$$

pois a fração molar de micelas é $\frac{\chi_{mic}}{n}$ para micelas com número de agregação *n*. Igualando os dois termos, temos (Equação 1.10):

$$\mu_S^{0,aq.} + RT\, ln\, \chi_{aq.} + RT\, ln\, f_{aq.} = \mu_S^{0,mic} + RT\, ln\left(\frac{\chi_{mic}}{n}\right) + RT\, ln\, f_{mic} \quad 1.10$$

Esse resultado é igual à Equação 1.7 nas seguintes condições:

1. Os coeficientes de atividade $f_{aq.}$ e $f_{mic}$ são unitários (sistema ideal), levando os fatores $RT \ln f_{mic}$ e $RT \ln f_{aq.}$ a zero.
2. Para números de agregação grandes $RT \ln\left(\frac{\chi_{mic}}{n}\right) \ll RT \ln \chi_{aq.}$, então o primeiro termo pode ser negligenciado.

Como a concentração de tensoativos livres em água é constante após a micelização, então $\chi_{aq.} = \chi_{cmc}$.

Assim: $\mu_S^{0,mic} - \mu_S^{0,aq.} = \Delta G_{mic}^0 = RT ln \chi_{cmc}$.

No caso dos tensoativos iônicos, a presença do contra-íon e seu grau de associação à micela devem ser considerados. Logo (Equação 1.11):

$$\Delta G_{mic}^0 = RT\, ln\, \chi_{mon} + (1 - \alpha_{mic}) RT\, ln\, \chi_{x-} \quad 1.11$$

sendo: $\chi_{mon}$ e $\chi_{x-}$ a fração molar do íon tensoativo e do contra-íon, respectivamente.

Portanto, para tensoativos iônicos, na ausência de eletrólito externo, a energia livre de micelização é dada por (Equação 1.12):

$$\Delta G^0_{mic} = RT[(2 - \alpha_{mic}) ln\, \chi_{cmc}] \qquad 1.12$$

Críticas ao modelo de pseudo-fases para a formação de micelas são fundamentadas na imprecisão de se considerar uma fase composta por apenas 60-100 moléculas e de que ele prevê que a atividade das espécies monoméricas de tensoativos permanece constante acima da cmc. Muitos sistemas de tensoativos têm mostrado que a atividade do monômero aumenta acima da cmc (ATTWOOD; FLORENCE, 1983; SHIMIZU; EL SEOUD, 2003a; SHIMIZU; PIRES; EL SEOUD, 2003).

A diferença entre as equações 1.6 e 1.12 considerando o mesmo tipo de tensoativo (iônico ou não iônico) se dá na maneira de calcular a cmc em fração molar. No modelo de pseudo-fase o número total de mols presente na cmc é a soma do número de mols de água e tensoativo, enquanto que no modelo de ação das massas é a soma do número de mols de água, íons tensoativos, contra-íons livres e micelas.

O modelo de ação de massas é mais realista que o modelo de separação de fases na descrição da variação da concentração de íons com a concentração total do tensoativo, acima da cmc. No entanto, (ATTWOOD; FLORENCE, 1983) mostraram que para $N_{ag}$ = 100, não existe muita diferença entre as concentrações dos monômeros calculados pelos dois modelos. Portanto, para $N_{ag}$ altos estes dois modelos são equivalentes.

## 1.4. Métodos de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa

### *1.4.1. Concentração micelar crítica, cmc, e área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial*

A técnica de tensão superficial é a mais difundida para a determinação da cmc de tensoativos. A medida de tensão superficial no equilíbrio ($\gamma$) permite ainda a determinação de outras propriedades de tensoativos na interface ar/água, como a concentração de excesso máxima de tensoativo na superfície ($\Gamma_{max}$), a área mínima disponível por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar ($A_{min}$) e a energia de Gibbs de adsorção ($\Delta G^0_{ads}$) (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Para detalhes envolvidos no cálculos envolvidos, veja Apêndice A

– Equações envolvidas nos experimentos de tensão superficial; cálculo de $C_{20}$, $\gamma_{cmc}$, $\Gamma_{max}$, $A_{min}$ e $\Delta G^0_{ads}$.

Existem vários métodos para se determinar a tensão superficial de uma solução de tensoativo como a do anel de du Noüy, o método de caimento de gota, e o método de pressão máxima de bolha. É sabido que para tensoativos catiônicos, a migração de moléculas do seio da solução para a interface é lenta. Desta forma, pode não ser possível medir a tensão superficial no equilíbrio (interface saturada de tensoativo). No método de caimento de gota, o valor de equilíbrio é determinado, então, pela extrapolação a tempo infinito de diversas medidas com velocidades de formação da gota diferentes. Esse comportamento independe da técnica utilizada para a medida de tensão superficial. Para os propósitos do presente trabalho utilizamos o método de caimento de gota. Neste, uma gota é formada a partir de um capilar de raio determinado, com velocidade conhecida. Mede-se então o tempo que a gota demora para se desprender do capilar e a este relaciona-se a tensão superficial.

### *1.4.2. Cmc e grau de dissociação, $\alpha_{mic}$, por condutância*

Condutivímetro é um equipamento utilizado para medir a condutividade iônica de uma solução. Em condutometria mede-se o fluxo de íons que atravessa o espaço entre dois eletrodos submersos numa solução eletrolítica; geralmente duas placas de platina de áreas conhecidas são posicionadas paralelamente uma à outra, com distância conhecida. A intensidade do fluxo depende da tensão aplicada, da concentração, da carga e da mobilidade dos íons presentes na solução. A mobilidade de um íon depende de seu volume hidrodinâmico, da viscosidade do solvente e da temperatura (SHEDLOVSKI, 1971).

A técnica de condutividade pode ser utilizada para se medir cmc, $\alpha_{mic}$ e, com esses valores, pode-se calcular também $\Delta G^0_{mic}$ de soluções de tensoativos iônicos. Ainda, na ausência de outra técnica mais acurada, pode-se utilizar a dependência da cmc com a temperatura para se determinar $\Delta H^0_{mic}$ através da equação de van't Hoff e, assim, calcular também $\Delta S^0_{mic}$. Foi mostrado, porém, que calcular $\Delta H^0_{mic}$ desse modo leva a discrepâncias em relação à medida direta de $\Delta H^0_{mic}$, por exemplo por calorimetria, para tensoativos iônicos (GALGANO; EL SEOUD, 2010; KRESHECK, 1998; MOULIK; MITRA, 2009a; SHIMIZU; PIRES; EL SEOUD, 2004). Essa discrepância independe das condições em que o experimento é

realizado e acontece porque o modelo de van't Hoff desconsidera fatores importantes para a micelização como a dependência da geometria micelar, da densidade de carga superficial e da hidratação com a temperatura. A contribuição desses fatores é medida diretamente por calorimetria, na qual toda a variação de calor é considerada.

Vale ressaltar algumas vantagens da condutividade, como o baixo custo (do equipamento e operacional), a rapidez com que pode-se realizar a medida (uma titulação demora cerca de meia hora) e a alta precisão. Em termos praticos, é conveniente realizar uma titulação de solução com concentração de tensoativo acima da cmc, tipicamente 8 x cmc, em água. Dessa forma, mede-se a condutividade da solução a cada adição de tensoativo. Como resultado, obtém-se um gráfico de condutividade específica, $\kappa$, em função da [Surf], este é composto por duas retas com intersecção na cmc. Na região de concentração abaixo da cmc a condutividade específica aumenta linearmente com a [Surf]. A partir da concentração em que as moléculas de tensoativo iniciam a agregação, as micelas também contribuem para a condutividade total, porém a contribuição de uma micela é menor do que a soma da contribuição das moléculas que a constituem, se dissociadas em solução. Dessa forma, e como a concentração de moléculas de tensoativo dissociadas em solução acima da cmc é praticamente constante, a condutividade continua a aumentar a cada adição de tensoativo, porém em menor magnitude. A condutividade específica da região de concentração acima da cmc, portanto, também aumenta linearmente com a [Surf], porém com coeficiente angular menor. Dessa forma, é possível se determinar a cmc visualmente pela mudança no coeficiente angular do gráfico. Na seção 4.2.1, apresentaremos ainda, um método para a determinção da cmc que ajusta toda a curva de titulação. Considerando uma faixa de transição, dx, esse método suprime o erro experimental introduzido pelo determinação gráfica da intersecção de retas. Brevemente, um problema frequente quando se quer determinar a cmc de tensoativos com baixo $N_{ag}$, como aqueles de cadeia curta ($C_{10}$ a $C_{12}$) é a dificuldade de se determinar visualmente a quebra na curva. Um método empírico, desenvolvido por Carpena et al. (CARPENA et al., 2002) supera essa dificuldade; a solução é ajustar uma equação à toda a curva, levando em consideração uma pequena curvatura que ocorre na intersecção das retas na cmc.

Os contra-íons contribuem para a condutividade total, tanto quando dissociados, como quando associados às micelas. Como veremos adiante, essa técnica permite também

determinar a fração de contra-íons ligados à micela. Existem dois métodos para a determinação de $\alpha_{mic}$ por condutividade. O primeiro, simples e largamente utilizado foi proposto por Frahm (FRAHM; DIEKMANN; HAASE, 1980) porém deve ser utilizado apenas como uma aproximação (grosseira) quando $N_{ag}$ não estiver disponível. Este método atribui a condutividade da solução na região acima da cmc apenas aos contra-íons, essa premissa leva a valores de $\alpha_{mic}$ maiores do que aqueles determinados por outras técnicas (BACALOGLU et al., 1989; ZANA, 2002) pois negligencia a condutividade das próprias micelas, que chegam a até 25% da condutividade total acima da cmc, conforme mostrado por Schultz e colaboradores para $C_{12}SO_4Na$ e $C_{12}NMe_3Br$ (SCHULZ; HERNANDEZ-VARGAS; PUIG, 1995). De acordo com o método proposto por Frahm, $\alpha_{mic}$ corresponde à fração entre os coeficientes angulares das retas nas regiões pós- e pré-micelar. O segundo método foi desenvolvido por Evans (EVANS, 1956) e leva a resultados que concordam com aqueles determinados por eletrodo seletivo de íons, uma técnica que, sem dúvida, mede a condutividade somente do contra-íon livre na solução (dissociado da micela). A utilização da equação de Evans (EVANS, 1956) para a determinação de $\alpha_{mic}$ requer o conhecimento de $N_{ag}$, o que é, aparentemente problemático, pois cada técnica experimental mede um valor diferente de $N_{ag}$, este é compreendido por uma distribuição de tamanhos de micelas e não um valor pontual e sua determinação geralmente é trabalhosa. Como mostraremos adiante, a equação de Evans não é muito sensível ao valor de $N_{ag}$ empregado. Assim, utilizar valores aproximados de $N_{ag}$, por exemplo, usar $N_{ag}$ de $C_{12}SO_4Na$ para o cálculo de $\alpha_{mic}$ de $C_{12}NMe_3Br$, ou $N_{ag}$ determinado por simples cálculo teórico de comprimento de cadeia e volume de uma esfera, leva a resultados mais acurados do que se aqueles determinados pelo método de Frahm. Para detalhes dos cálculos envolvidos, veja o APÊNDICE B – Equações envolvidas nos experimentos de condutividade.

### *1.4.3. Cmc e entalpia de micelização, $\Delta H^0_{mic}$, por calorimetria*

Através de calorimetria, cmc e $\Delta H^0_{mic}$, são determinados diretamente a partir dos dados experimentais, enquanto que em outros métodos, $\Delta H^0_{mic}$ é calculado *indiretamente*, a partir da dependência da cmc com a tempertura. Na titulação calorimétrica isotérmica (ITC), uma solução concentrada de tensoativo (*ca.* 20 vezes a cmc) é injetada na cela de amostra contendo água deionizada. No momento da injeção, as micelas se desmancham, processo acompanhado por uma variação no calor do sistema. Esse calor corresponde à soma dos

calores envolvidos em todos os processos que acontecem na demicelização e à diluição dos monômeros resultantes. Repete-se esse processo sempre medindo-se o fluxo de calor, e, após algumas injeções, é atingida a cmc. Esse ponto é facilmente identificado pela brusca variação na magnitude da variação de calor. A partir dessa concentração o calor medido após cada injeção é devido apenas às diluições das micelas (PAULA et al., 1995). A Figura 1.7 representa esse processo: à esquerda temos um entalpograma e à direita os processos que ocorrem numa titulação microcalorimétrica. Para detalhes dos cálculos envolvidos veja o APÊNDICE C – Equações envolvidas nos experimentos de calorimetria.

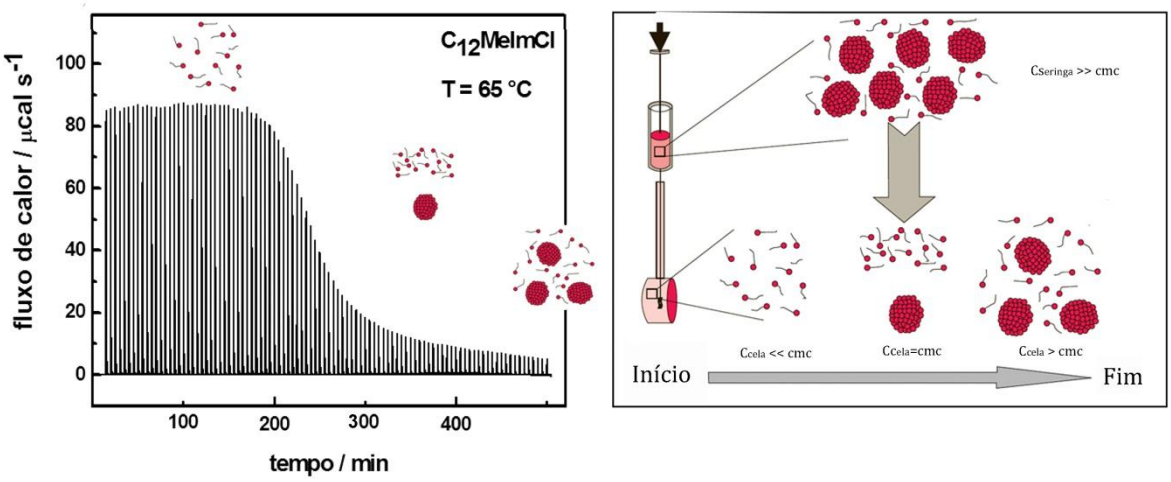



Figura 1.7: Representação dos processos que ocorrem durante uma titulação calorimétrica. À esquerda um entalpograma e à direita as etapas da titulação estão representadas.

### *1.4.4. Cmc e número de agregação, $N_{ag}$, por espalhamento estático de luz*

Em 1871, Rayleigh fundamentou a teoria do espalhamento de luz. Quando uma onda eletromagnética incide em uma partícula pequena, induz a formação de dipolos oscilantes. Dessa forma, a partícula atua como fonte secundária de radiação, emitindo luz no mesmo comprimento de onda da luz incidente. Esse fenômeno é chamado de espalhamento de luz (ZIMM, 1948). A intensidade de luz espalhada depende do tamanho e da forma das partículas, das propriedades óticas destas e do ângulo de observação. Ao medirmos a intensidade de luz espalhada por partículas coloidais podemos obter informaçãoes sobre o tamanho dessas partículas. Essa técnica é denominada espalhamento estático de luz e fornece a massa molar média ponderada pela massa ($M_w$), o coeficiente virial estático ($B_{est}$), e o raio de giração ($R_g$) das partículas (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997). Quando as partículas são pequenas (todas as dimensões têm tamanho ≤ $\lambda/20$) então a dependência angular é

suprimida. Este é o caso das soluções aquosas de tensoativos contendo micelas esféricas. Neste caso, a intensidade de luz espalhada, em função de [Surf] tem valores muito baixos até a cmc, acima da cmc, a intensidade aumenta com a concentração de tensoativo. Dessa forma é possível determinar diretamente a cmc através dessa medida. O número de agregação ($N_{ag}$) micelar corresponde a $M_w/MM_{Surf}$. Para a determinação deste, constrói-se o gráfico de Debye (veja o APÊNDICE D – Equações envolvidas nos experimentos de espalhamento estático de luz), onde o eixo x é [Surf], o eixo y é função da intensidade de luz espalhada, do índice de refração do solvente (solução na cmc), do contraste ótico ($\partial n/\partial$[Surf]), de [Surf], de outras constantes físicas e do equipamento; o coeficiente linear é o inverso de $M_w$ e o coeficiente angular é 2 x $B_{est}$.

### *1.4.5. Número de agregação, $N_{ag}$, por cálculo teórico*

É possível realizar cálculo teórico para estimar $N_{ag}$ a partir do volume, $V_{Surf}$, e comprimento, $l_{Surf}$ de uma molécula de tensoativo. Considera-se a micela como uma esfera de raio igual ao comprimento de uma molécula estendida de tensoativo ou fração deste (para contar as cadeias não totalmente estendidas), calcula-se seu volume e divide-se este pelo volume de uma molécula de tensoativo. Esses parâmetros, $V_{Surf}$ e $l_{Surf}$ podem ser calculados com softwares apropriados através de cálculos utilizando teoria do funcional da densidade, como o Gaussian (FRISCH et al., 2004), para otimizar a geometria da molécula e calcular seu volume. Após essa etapa, um visualizador de estrutura, como o Molden (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000), permite a determinação de $l_{Surf}$. Um problema que surge desse método é a atribuição de um ponto na molécula para ser considerado correspondente à interface micelar. Mais adiante essa problemática será discutida e ficará mais clara. A atribuição de interface numa posição incorreta leva a grandes erros no cálculo a ponto de obtermos valores absurdos, já que o volume da micela tem dependência cúbica com $l_{Surf}$. Outra limitação vem do fato de não se considerar um solvente estruturado, já que demandaria um tempo de cálculo enorme. Pode-se considerar, então o solvente como um contínuo caracterizado por certa constante dielétrica numa certa temperatura. Mostraremos, entretanto que a diferença entre se considerar a molécula de tensoativo em vácuo ou em contínuo de água a 25 °C é desprezível no cálculo de $N_{ag}$, sendo que uma otimização de geometria no computador utilizado dura cerca de 15 h no primeiro caso e 1 semana no segundo.

### *1.4.6. Concentração de água interfacial calculada através do uso de sonda solvatocrômica*

#### *1.4.6.1. Solvatocromismo*

O fenômeno de solvatocromismo é observado em compostos onde pode há transição eletrônica intramolecular. Observa-se que a energia dessa transição (diferença de energia entre os estados fundamental e excitado) em certos compostos depende da polaridade do solvente. Esse efeito do solvente sobre a diferença de energia da transição entre estado fundamental e excitado é chamado de solvatocromismo (REICHARDT; WELTON, 2010). A escala empírica de polaridade ($E_T$) é baseada nessa energia e é obtida medindo-se a energia da transição EF →EE em sondas solvatocrômicas.

#### *1.4.6.2. Sondas solvatocrômicas*

Sondas solvatocrômicas são compostos que apresentam uma transição de carga intra-molecular cuja energia depende do meio no qual está inserida a sonda. Solventes polares ou apolares podem estabilizar mais (ou menos) o estado fundamental ou excitado da sonda, dessa forma, alterando a energia da transição. Um deslocamento hipsocrômico (ou para o azul) da banda de transição resultante de um aumento da polaridade do solvente é chamado de solvatocromismo negativo, o deslocamento batocrômico (ou para o vermelho) correspondente é denominado solvatocromismo positivo. Exemplos dessas sondas estão apresentadas a seguir (Figura 1.8), fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-*N*-piridínio) (RB), 1-metil-8-oxiquinolínio betaína (QB), 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio (QBS), e 1-metil-3-oxipiridínio betaina (PB). As escalas empíricas de polaridade são: $E_T$(30), $E_T$(QB), $E_T$(QBS), e $E_T$(PB), para RB, QB, QBS, e PB, respectivamente.

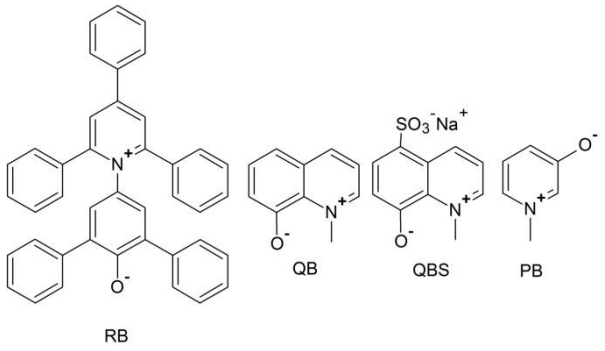



Figura 1.8: Estruturas de algumas sondas solvatocrômicas fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-*N*-piridínio) (RB), 1-metil-8-oxiquinolínio betaína (QB), 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio (QBS), e 1-metil-3-oxipiridínio betaina (PB).

### *1.4.6.3. Concentração de água interfacial calculada por solvatocromismo*

A região interfacial entre a pseudofase aquosa e as micelas tem propriedades físico-químicas que são, em geral, diferentes tanto do interior micelar como do meio aquoso. Por exemplo, a água interfacial, é conhecidamente menos polar, mais estruturada e, para micelas iônicas, menos carregada do que uma solução eletrolítica correspondente (BUNTON; SAVELLI, 1987; BUNTON, 1997; BUNTON et al., 1991; CHAUDHURI et al., 1993; EL SEOUD, 1997).

Uma das formas de se estudar propriedades de soluções aquosas de tensoativos é através da utilização de sondas solvatocrômicas para a determinação da polaridade da região interfacial. As polaridades das regiões interfaciais de micelas são similares às de misturas binárias água/solvente orgânico. Assim, a polaridade da água interfacial pode ser determinada pela comparação dos comportamentos da sonda na micela, e numa mistura binária (TADA; NOVAKI; EL SEOUD, 2001; TADA; EL SEOUD, 2002). Dessa forma, pode-se também estimar a concentração de água na interface. Por exemplo uma polaridade de água interfacial de 62 kcal $mol^{-1}$ (medida na escala $E_T$(QBS)) corresponde à mesma polaridade de uma mistura binária água/1,4-dioxano contendo 40 mol $L^{-1}$ de água. Resta ainda, definir quais sondas solvatocrômicas e quais misturas binárias são interessantes para esse estudo. O composto aniônico 1-metil-5-sulfonato-8-óxido-quinolínio de sódio (QBS), é interessante por ser pequeno e, portanto, não perturbar muito a estrutura da micela. Para detalhes envolvidos nos cálculos, veja APÊNDICE E – Detalhes envolvidos no cálculo de polaridade empírica da água interfacial por solvatocromismo. Além disso, acredita-se que a QBS, devido a seu caráter aniônico, fique na região interfacial da micela, podendo chegar a atuar como contra-íon, trocando de lugar com o $Cl^-$ (NOVAKI; EL SEOUD, 1999a). Ainda, trabalhos anteriores (NOVAKI; EL SEOUD, 1997a, 1997b, 1999a, 1999b) mostraram que as misturas binárias água/1,4-dioxano e água/1-propanol são boas para esse cálculo porque existe baixa solvatação preferencial pela QBS na região de polaridade de interesse. Solvatação preferencial é um fenômeno que ocorre quando uma molécula de soluto tem afinidade maior por um dos solventes que compõem a mistura binária, consequentemente, a primeira camada de solvatação dessa sonda é mais rica no solvente ao qual tem maior afinidade do que o seio da solução. Uma imagem pictorial desse fenômeno está apresentado na Figura 1.9.

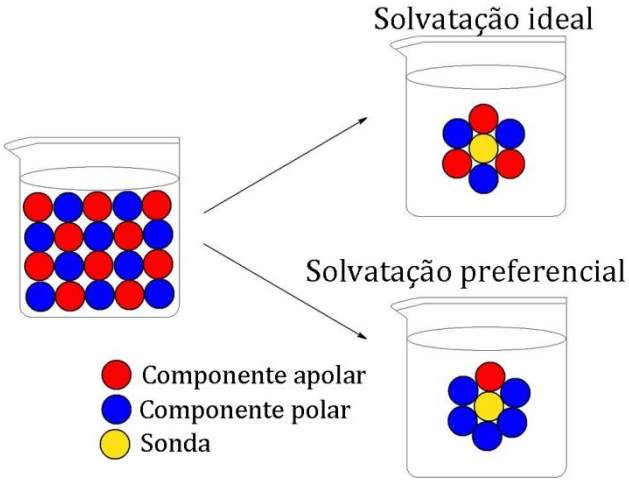



Figura 1.9: Representação do solvatocromismo preferencial de uma sonda pelo componente polar do solvente.

### *1.4.7. Estudo da dinâmica de sistemas micelares por ressonância magnética nuclear*

#### *1.4.7.1. Coeficiente de autodifusão por ressonância magnética nuclear de gradiente de campo pulsado*

Erwin Hahn descobriu a RMN de spin-eco em 1950 (HAHN, 1950). Inomogeneidades na polarização magnética estática provocam atenuação do eco de spin quando as moléculas sentem valores diferentes de campo magnético, devido ao seu movimento aleatório na solução – alguns spins nucleares precessam mais lentamente devido a um campo magnético local de menor intensidade, enquanto que outros, sentindo campo magnético maior, aceleram. Dessa forma, o vetor resultante perde intensidade e ocorre atenuação do sinal. Essa atenuação, utilizada numa sequência de pulsos adequada, permite a determinação de coeficientes de autodifusão de espécies. O método foi posteriormente melhorado quando os gradientes de campo foram introduzidos (MCCALL; DOUGLASS; ANDERSON, 1963; STEJSKAL; TANNER, 1965). O eco pode então ser gravado na ausência de um gradiente de campo magnético externo, fato que melhorou a resolução espectral, permitiu o uso da transformada de Fourier do sinal e o método alcançou resolução de nível molecular. Também foi possível definir precisamente o tempo de difusão durante o qual o deslocamento quadrático médio é monitorado (PRICE, 2009; STILBS, 2009).

De maneira geral, o experimento consiste em um pulso de $90°_x$ que leva o vetor de magnetização resultante para o plano xy, depois do qual é ligado o gradiente de campo

durante um período de tempo δ, assim, num tempo Δ > δ, os vetores de magnetização em diferentes pontos da amostra experimentam campos diferentes e perdem coerência levando a uma dispersão do sinal no plano xy. Um segundo pulso de $180°_y$ inverte os spins nucleares, invertendo também a ordem dos vetores. Ao ligarmos o segundo gradiente pelo mesmo período de tempo δ todos os spins nucleares voltam a estar em fase com excessão daqueles que difundiram nesse tempo (Δ) gerando um eco de spin (BERGER; BRAUN, 2004). No entanto, para sistemas em que $T_2 << T_1$, é mais eficiente utilizar a sequência de pulsos de eco estimulado, exemplificada na Figura 1.10. Nessa sequência três pulsos de 90° sequenciais são aplicados em x, -x e x. Após o primeiro e o terceiro o gradiente de campo é ligado por um tempo δ. A diferença entre esse experimento e o experimento sem o eco estimulado é que o segundo pulso ($90°_{-x}$) "guarda" a magnetização no eixo x rotacionando apenas os componentes em y para a direção ±z. O terceiro pulso ($90°_x$) retorna os componentes em z para a direção ±y, posição na qual o sinal é refocado pelo segundo gradiente.

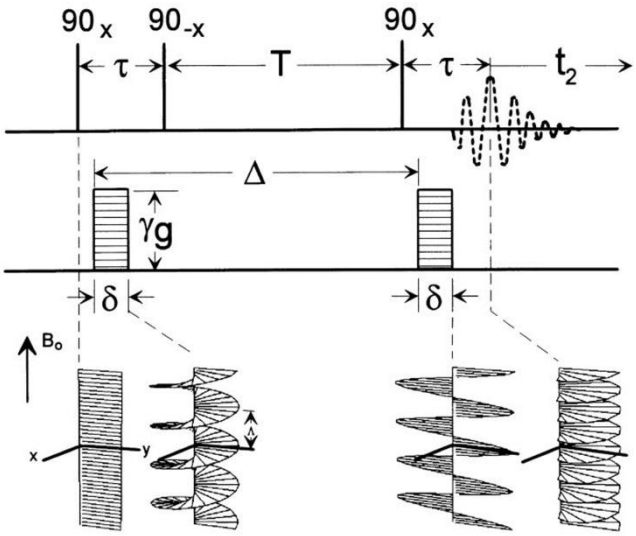



Figura 1.10: O experimento de eco estimulado na presença de gradiente de campo pulsado. Redesenhado de Johnson (JOHNSON, 1999).

Experimentalmente, um espectro RMN-GCP com eco estimulado é feito gravando-se o sinal de RMN em função de *b*, veja Equações 1.13 e 1.14, variando-se a força do gradiente enquanto mantém-se constantes todas as variáveis temporais. O experimento é então tratado ajustando-se a Equação 1.13 aos dados experimentais, usando D (coeficiente de difusão da espécie) e a intensidade em g = 0 ($I_0$) como parâmetros ajustáveis:

$$I_{(b)} = I_0 e^{-bD} \quad 1.13$$

$$b = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) \quad 1.14$$

sendo $I_{(b)}$, $I_0$, $\gamma$, g, $\delta$ e $\Delta$: intensidade do sinal em função de (b), intensidade do sinal quando g = 0, razão giromagnética do núcleo, intensidade do gradiente, seu tempo de duração e o tempo entre os gradientes sucessivos, respectivamente (SÖDERMAN et al., 2010).

Após a determinação do coeficiente de autodifusão das micelas, $D_{mic}$, foi determinado o raio hidrodinâmico, $R_H$, utilizando-se a equação de Stokes-Einstein, Equação 1.15.

$$R_H = \frac{k_b\, T}{6\, \pi\, \eta_0\, D_{mic}} \qquad 1.15$$

sendo: $R_H$, $k_b$, T, $\eta_0$ e $D_{mic}$, o raio hidrodinâmico da micela, a constante de Boltzmann, a temperatura, a viscosidade do solvente e o coeficiente de autodifusão da micela, respectivamente.

## 1.5. Líquidos Iônicos

O primeiro material que corresponde à definição atual de líquido iônico (LI), foi observado nas reações de Friedel-Krafts em meados do século XIX em fase líquida denominada de "óleo-vermelho", porém a determinação do caráter salino desse material líquido só foi possível recentemente com o uso difundido de RMN (WILKES, 2007). Na década de 80, um trabalho chamava à atenção para o caráter líquido do nitrato de etilamônio (KROSSING et al., 2006), mas não foi capaz de gerar grande interesse para este tema. À partir dos anos 90, no entanto, houve uma rápida expansão de número de artigos e patentes publicadas sobre as propriedades de líquidos iônicos e seu uso como solventes para síntese e espectroscopia, além de aplicações em eletroquímica, mostrando intenso interesse científico e industrial na área (EL SEOUD; KOSCHELLA; et al., 2007; WELTON, 1999). Para se ter uma idéia do quão grande foi essa mudança de interesse em LIs, é suficiente fazer uma rápida pesquisa no *CAS service* (Scifinder®). O número de trabalhos por ano contendo o conceito de líquido iônico era constante e próximo de 20 até a década de 90. Em 1995, porém iniciou-se uma grande expansão do número desses trabalhos. Em 2011, o número de artigos sobre líquidos iônicos catalogados nesse sistema foi de 5122, e esse número continua crescendo anualmente, Figura 1.11. Essa explosão da pesquisa de LIs pode

ser correlacionada com o estabelecimento do conceito de química verde, em 1991, por Paul Anastas, então membro da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Enviromental Protection Agency) e com o posterior desenvolvimento dos 12 princípios que viriam a normatizar a Química Verde, em 1998 (ANASTAS; WARNER, 2000). O principal intuito da Química Verde é "*a invenção, desenho e aplicação de produtos químicos e processos para reduzir, ou eliminar, o uso e a geração de substâncias perigosas*".

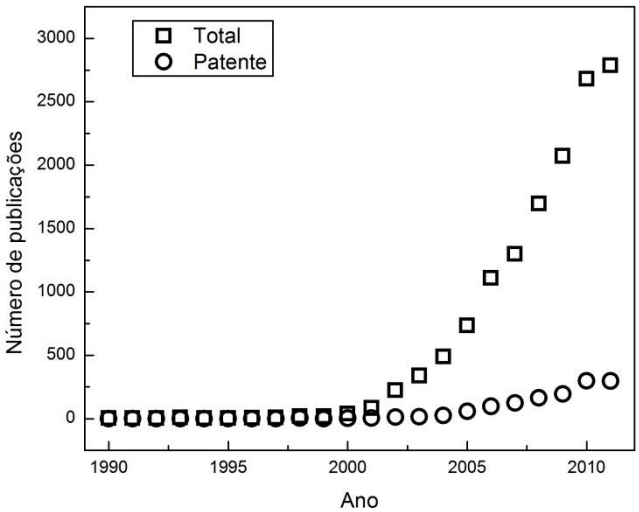



Figura 1.11: Números de publicações catalogadas no Scifinder® com a pesquisa "*ionic liquid*", pesquisa feita em julho de 2012. Total de publicações (□) e Patentes (○).

LIs são sais com ponto de fusão inferior ao ponto de ebulição da água; são, portanto líquidos constituídos apenas de cátions e ânions. Descobrir um novo líquido iônico pode ser tarefa simples porque basta pensar em cátions e ânions volumosos e com grande deslocalização de carga. Entretanto, a determinação de sua utilizade como solvente e para outras aplicações requer um intenso trabalho de determinação de suas propriedades físico-químicas. O ideal seria a aplicação de um método de predição de estrutura para se obter a propriedade desejada. Para alcançar esse objetivo, se é alcançável, muito trabalho (teórico e experimental) ainda é necessário para se correlacionar estrutura com propriedades físico-químicas desses materiais. Dentre as propriedades que fazem essa classe de compostos interessantes, podemos ressaltar:

- Alta polaridade e altas estabilidades química e térmica – permite o seu uso em diversas condições reacionais, tornando-o um solvente polar extremamente versátil.

- Pressão de vapor extremamente baixa – minimiza perda de material para o ambiente por evaporação, mesmo em altas temperaturas. Reduz, assim, a poluição ambiental.
- Facilidade de reciclagem – como há pouca perda de material, é possível utilizar os LI diversas vezes no mesmo processo, sua reciclagem faz uso de técnicas simples como separação de fases e destilação dos componentes voláteis da mistura com LI, utilizados no processo.
- Versatilidade estrutural – permite a modulação de suas propriedades. A obtenção de compostos soluveis ou insolúveis um água e solventes orgânicos clássicos, e ainda determinada viscosidade é possível apenas modificando a estrutura do cátion e/ou do ânion.
- Larga janela eletroquímica – permite o uso de processos no eletrodo em potenciais eletroquímicos que vão além do potencial de hidrólise da água. Dessa forma, as oportunidades de aplicações são extensas nas áreas de eletrodeposição, baterias e supercapacitores (SU et al., 2010).

A Figura 1.12, a seguir, ilustra alguns exemplos de cátions e ânions mais empregados nas estruturas de LIs. A combinação destes, e outros, gera um número praticamente ilimitado de compostos.

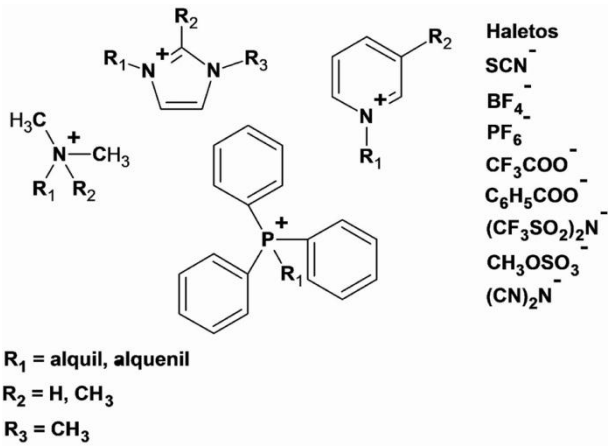



Figura 1.12: Cátions e ânions comuns nas estruturas de LIs. Redesenhado de El Seoud (EL SEOUD; KOSCHELLA; et al., 2007).

## 1.6. Líquidos Iônicos Tensoativos

As propriedades favoráveis dos LIs estão presentes também naqueles que contém cadeias alquílicas longas, os líquidos iônicos tensoativos (LITs). A propriedade surfactante destes foi verificada experimentalmente por muitos autores, e.g., para cloretos, brometos e tetrafluoroboratos de 1,3-dialquilimidazólio (BAI; LOPES; BASTOS, 2008; EL SEOUD; PIRES; et

al., 2007; GAILLON; SIRIEIX-PLENET; LETELLIER, 2004; GALGANO; EL SEOUD, 2010, 2011; GENG et al., 2010; JUNGNICKEL et al., 2008; THOMAIER; KUNZ, 2007; WANG et al., 2010). LIs baseados em outros anéis heterocíclicos também tiveram seu caráter tensoativo caracterizado (AUPOIX; PÉGOT; VO-THANH, 2010; GALGANO; EL SEOUD, 2011), porém aqueles baseados em imidazólios são, de longe os mais estudados e, consequentemente, aqueles que já são aplicados industrialmente.

O enorme potencial para aplicações de LITs é mostrado pelos exemplos representativos de haletos de 1,3-dialquilimidazólio nos campos químico e biomédico: como inibidores de acetil colinesterase (ARNING et al., 2008); atividade antibiofilme (CARSON et al., 2009); agentes antifúngicos e antibacterianos (DEMBERELNYAMBA et al., 2004); agentes anticâncerígenos (MALHOTRA; KUMAR, 2010); estabilizantes de microemulsões em larga faixa de temperatura (ZECH et al., 2010); componentes de partículas nanoestruturadas (DING et al., 2008; KAPER et al., 2010; MA et al., 2010). O progresso nesses campos de aplicação depende de um entendimento da relação entre estrutura molecular, propriedades físico-químicas e performance desses compostos puros e de suas soluções aquosas, de forma semelhante ao que já foi exposto na seção anterior para os LIs.

No que concerne aos acrônimos utilizados para os LITs neste trabalho, referimos cada um dos componentes estruturais por duas letras, assim: Me, Et, Pr, Bu, Pn, Hx, Oc, Py, e Im referem-se a metil, etil, 1-propil, 1-butil, 1-pentil, 1-hexil, 1-octil, piridina ou piridínio e imidazol ou imidazólio. Em LITs, um dos grupos ligados ao heteroátomo no imidazólio é uma cadeia carbônica longa. Usamos $C_n$ para denominar estes grupos, sendo (n) o número de átomos de carbono presentes. A menos quando especificado de outra forma, então, $C_{10}$, $C_{12}$, $C_{14}$, etc., referem-se a 1-decil, 1-dodecil, 1-tetradecil, respectivamente. A denominação $C_n$ será também utilizada para denominar a cadeia alquílica curta presente na cabeça-polar (denominada também de cadeia lateral ou secundária) apenas em referimento a dois ou mais membros da série de tensoativos cloretos de 1-alquil-3-hexadecilimidazólio ($C_{16}C_n$ImCl, para n = 1, 2, 3, 4 e 5). Os acrônimos de cátions e ânions de LITs são colocados lado a lado sem as cargas correspondentes; as substituições no anel são nos dois átomos de nitrogênio do imidazol (i.e., 1, e 3), a menos quando especificado de outra forma. Assim: $C_{16}$MeImCl; $C_{12}$MeIm$BF_4$ e $C_{10}$PyAc referem a cloreto de 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazólio,

tetrafluorborato de 1-(1-dodecil)-3-metilimidazólio e acetato de 1-(1-decil)piridínio, respectivamente.

## 1.7. Síntese de Líquidos Iônicos Tensoativos

A maior parte do trabalho desenvolvido para LITs foi realizada na última década. Uma busca desses estudos, com foco em LITs baseados em imidazol, conta com mais de 200 publicações, contendo mais de 30 LITs, Figura 1.13. Uma artigo de revisão contendo as principais propriedades disponíveis na literatura foi publicado recentemente (GALGANO; EL SEOUD, 2012).

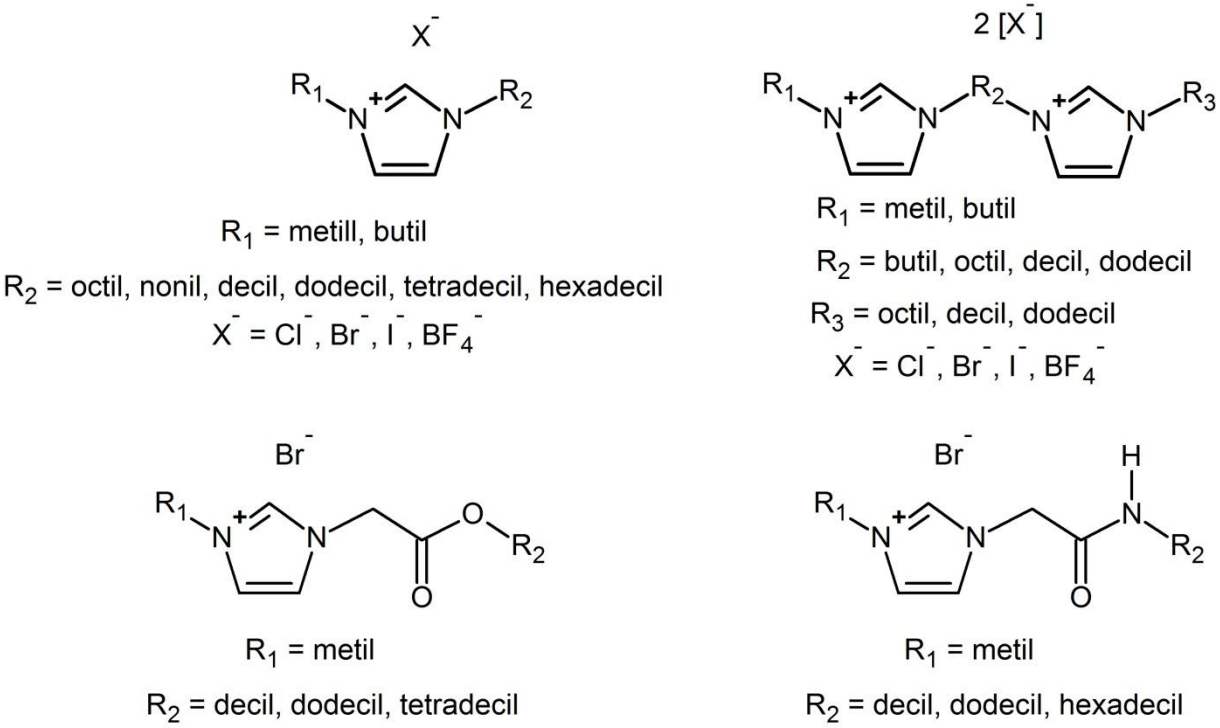



Figura 1.13: Exemplos de líquidos iônicos tensoativos. Redesenhado de Galgano (GALGANO; EL SEOUD, 2012).

A Figura 1.10 apresenta as rotas sintéticas mais empregadas para a síntese de LIs e LITs. Alguns desses esquemas reacionais foram aplicados apenas para LIs, porém, podem, em princípio ser aplicados a LITs. Sua síntese envolve duas etapas: a primeira é uma reação $S_N$ de Menshutkin entre uma amina terciária, e.g., 1-metilimidazol, e um haleto de alquila ou metanosulfonato de alquila (obtido pela reação de um álcool com cloreto de metanosulfonila), para se obter haletos ou metanosulfonatos de quaternário de amônio. Esses são denominados LIs de primeira geração. A segunda etapa (reação de Finkelstein) consiste, na maioria dos casos, na reação de metátese (do Grego, “meta” = mudança e

“tithemi” = lugar, também conhecida como reação de dupla-troca) do contra-íon haleto ou metanosulfonato levando aos LIs de segunda geração, contendo ânions mais volumosos, como $BF_4^-$, $PF_6^-$, $C_6H_5CO_2^-$ e $(F_3CSO_2)_2N^-$. Estes tem propriedades interessantes como pontos de fusão mais baixos, diferentes solubilidades em solventes orgânicos, viscosidades, etc. (WELTON, 1999). Em alguns casos, a troca-iônica pode ser evitada. O tratamento de uma solução 50% de metilcarbonato de 1,3-dimetilimidazólio (sintetizado pela reação de 1-metilimidazol com dimetilcarbonato) com solução aquosa ou etanólica de ácidos fortes (HCl, $HPF_6$, $H_2SO_4$ e ácido pícrico) leva à decarboxilação e produção de $C_1$MeImX, X = $Cl^-$, $PF_6^-$, $HSO_4^-$, e picrato, respectivamente, com altos rendimentos, 85% (SMIGLAK et al., 2007). LIs de segunda geração também foram sintetizados diretamente pela reação de MeIm e haleto de alquila na presença de um eletrólito inorgânico que carrega o ânion desejado, *e.g.*, $KPF_6$ or $KBF_4$, com o efeito combinado de ultrassom (cavitação) e irradiação de micro-ondas (dissipação dielétrica) (CRAVOTTO et al., 2008).

Os procedimentos mais empregados para a reação de Menshutkin incluem refluxo em solvente molecular apropriado, como acetonitrila, usualmente por muitas horas, veja Figura 1.10. Alguns exemplos desse método podem ser destacados: síntese de $C_n$MeImCl (n = 10, 12, 14 e 16) (EL SEOUD; PIRES; et al., 2007; THOMAIER; KUNZ, 2007); $C_n$MeImBr e $C_n$-Im-Im-$C_nBr_2$ (tensoativos dicatiônicos ou “gemini”) (AO et al., 2008); $C_n$MeImBr e $C_n$BuImBr (n = 6, 8, 10, 12, 14 e 16) (BALTAZAR et al., 2007; INOUE et al., 2007; KANJILAL et al., 2009), e $C_n$MeImB$F_6$ (n = 12, 14, 16) (GORDON et al., 1998) .

Alternativamente, $C_n$MeImBr e $C_n$MeImCl (n = 4, 8, 12, 16) foram sintetizados na ausência de solventes, em reator de micro-ondas, Figura 1.14 (AUPOIX; PÉGOT; VO-THANH, 2010), ou pelo uso de ultrassom e micro-ondas (CRAVOTTO et al., 2008). A metátese inclui a troca de íons em sistemas bifásicos em resina de troca-iônica macroporosa ou pela precipitação do haleto com o eletrólito de prata apropriado (STARK et al., 2008). Apesar de ser possível remover íons de prata residuais eletroquimicamente, (THIED et al., 1999) esse método é provavelmente inadequado para a síntese de LITs porque partículas coloidais de prata são extremamente estáveis na presença de tensoativos.

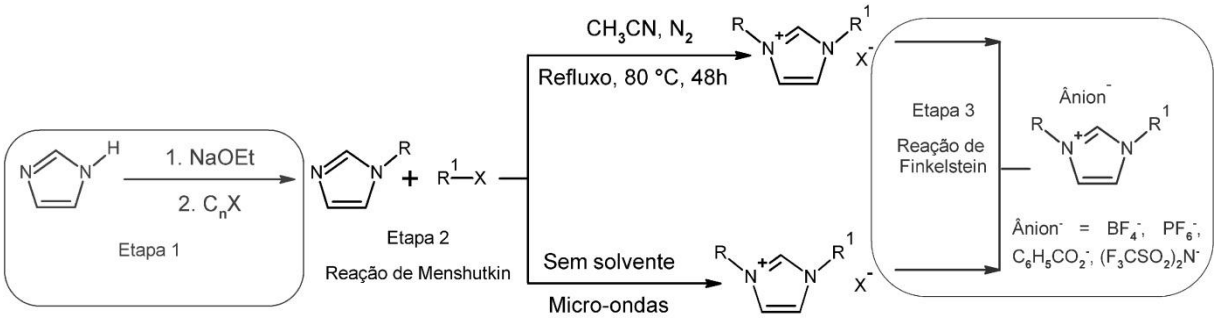



Figura 1.14: Rotas sintéticas para líquidos iônicos de primeira geração. Redesenhado de Galgano (GALGANO; EL SEOUD, 2012).

Uma reação similar com alquilsulfonato é apresentada na Figura 1.15.

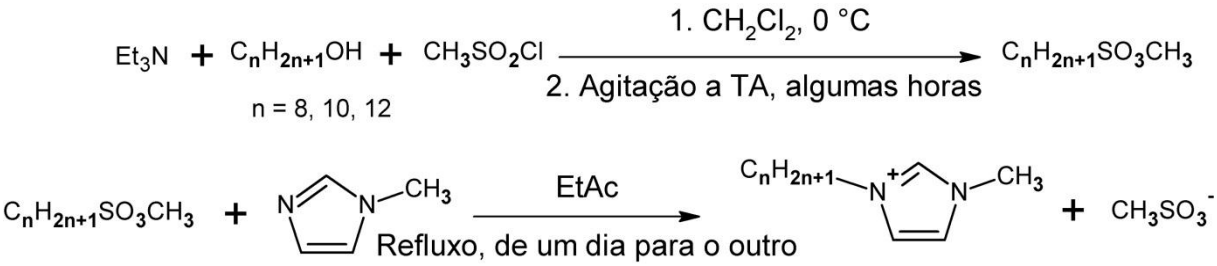



Figura 1.15: Síntese de metilsulfonato de 1-alquil-3-metilimidazólio. Redesenhado de Blesic (BLESIC et al., 2009).

Na síntese de LITs assimétricos, o Im sofre duas reações $S_N$ sucessivas. Esta requer a proteção de um dos átomos de nitrogênio do imidazol, por exemplo, pela reação com acrilonitrila. Após a primeira alquilação, o grupo protetor é removido por reação de eliminação como $E1_{cb}$ seguida pela segunda alquilação. Esta estratégia foi aplicada para a síntese de LITs monocatiônicos, Figura 1.16.A, ou dicatiônicos, Figura 1.16.B. Seguida pela segunda alquilação.

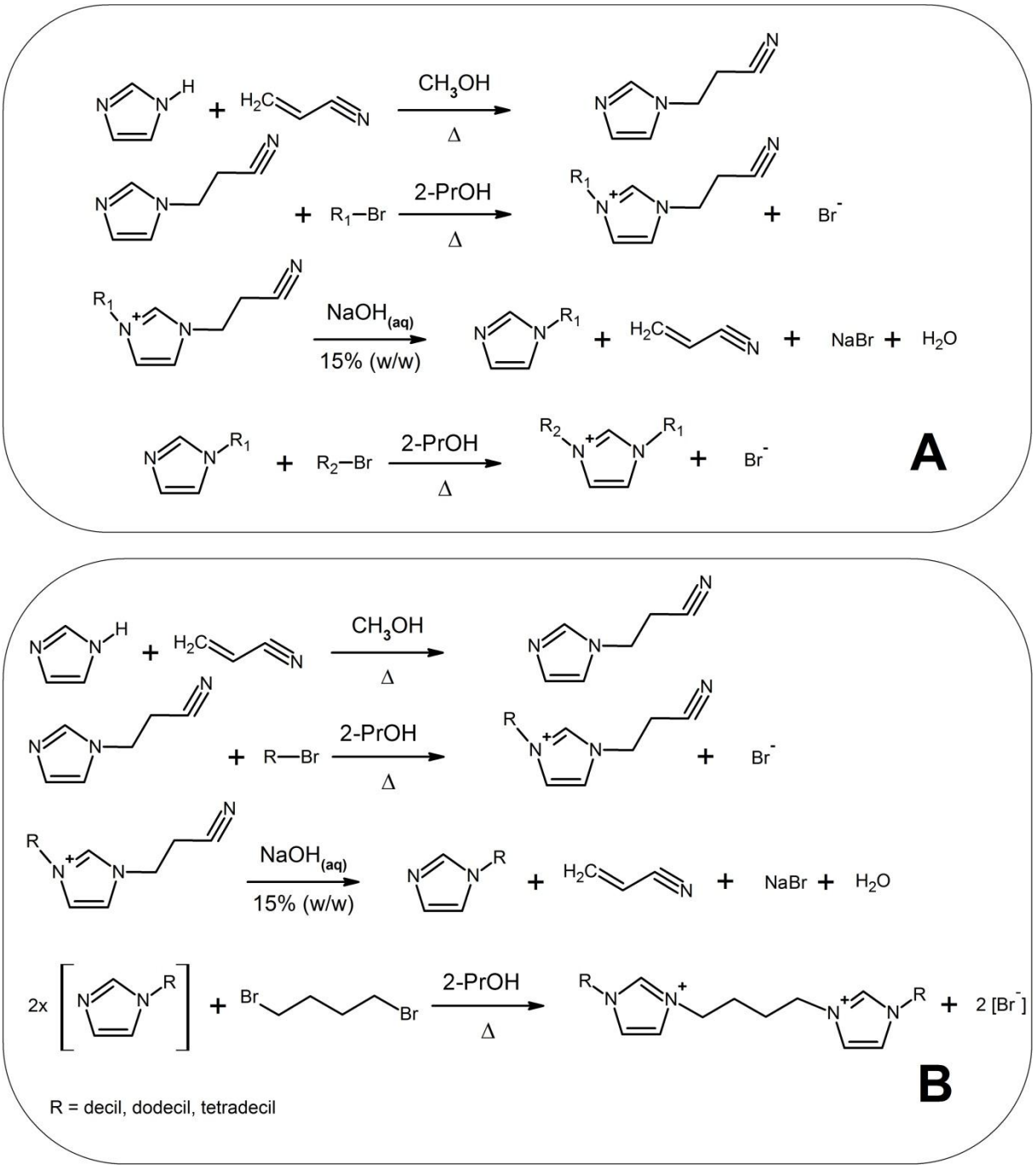



Figura 1.16: Esquemas reacionais ilustrando a síntese de líquidos iônicos assimétricos no cátion, através da estratégia de grupo protetor. Partes (A) e (B) representam LITs mono e dicatiônicos, respectivamente. Redesenhado de Baltazar (BALTAZAR et al., 2007).

LITs gemini também podem ser sintetizados pela reação de imidazol com um di-haloalcano, seguida pela alquilação dos outros dois átomos de nitrogênio nos anéis imidazólios, veja Figura 1.17.

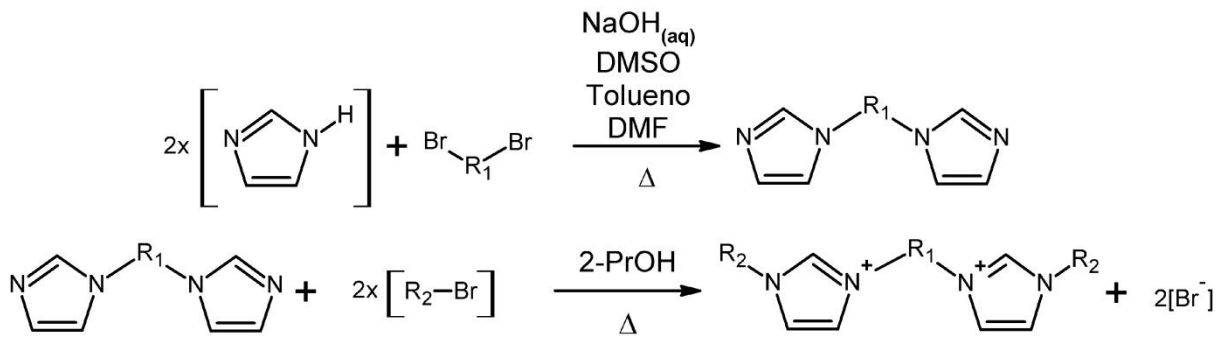



Figura 1.17: Esquema reacional ilustrando a síntese de LITs dicatiônicos (gemini) a partir de di-haloalcanos. Redesenhado de Baltazar (BALTAZAR et al., 2007).

LITs contendo o grupo ester são interessantes porque este grupo torna os LITs mais facilmente biodegradáveis (DENG et al., 2010). Estes foram sintetizados por reações $S_N$ de imidazóis substituídos com um α-bromo-éster. Rota similar foi empregada para a síntese de LITs contendo o grupo amida, pela reação de $C_n$Im com α-bromo-amida, Figura 1.18.

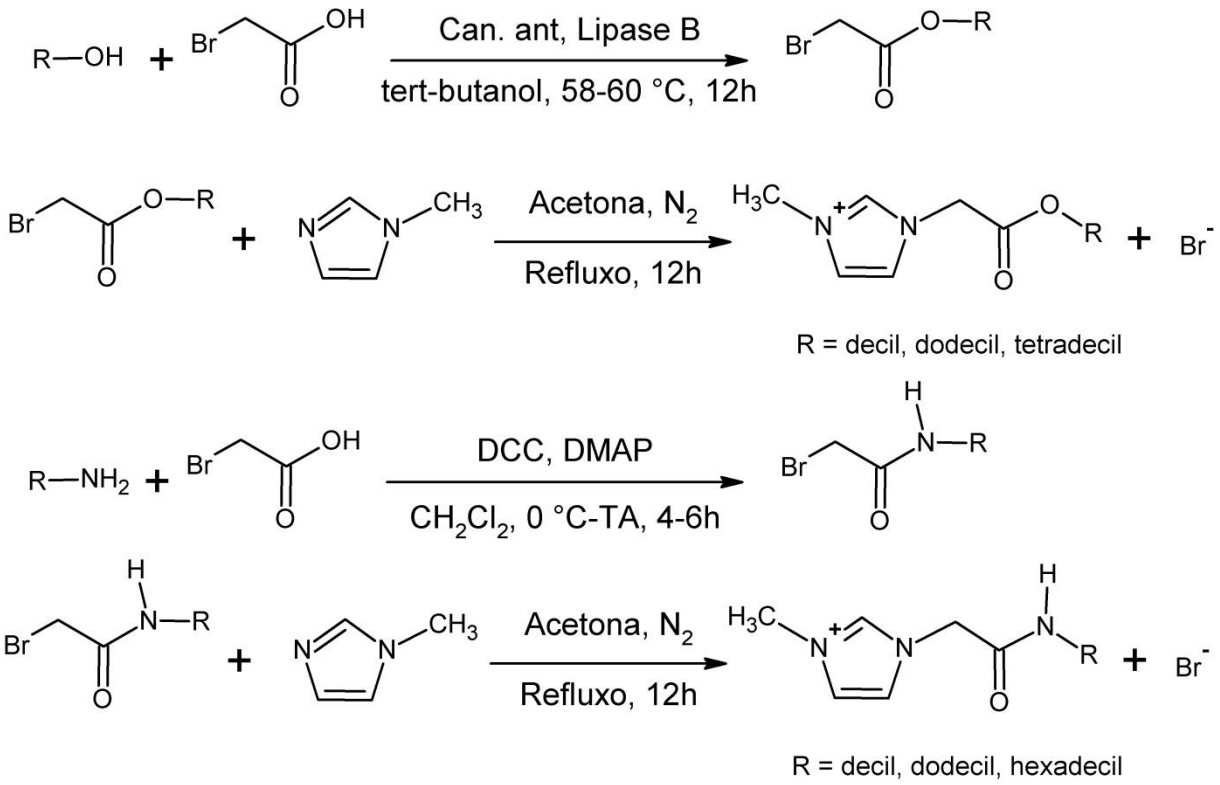



Figura 1.18: Rota sintética para LITs contendo grupos éster ou amida. Redesenhado de Kanjilal (KANJILAL et al., 2009).

Finalmente, LITs com centro quiral foram obtidos pela reação de imidazol *N*-substituído com centro quiral com haleto de alquila, Figura 1.19:

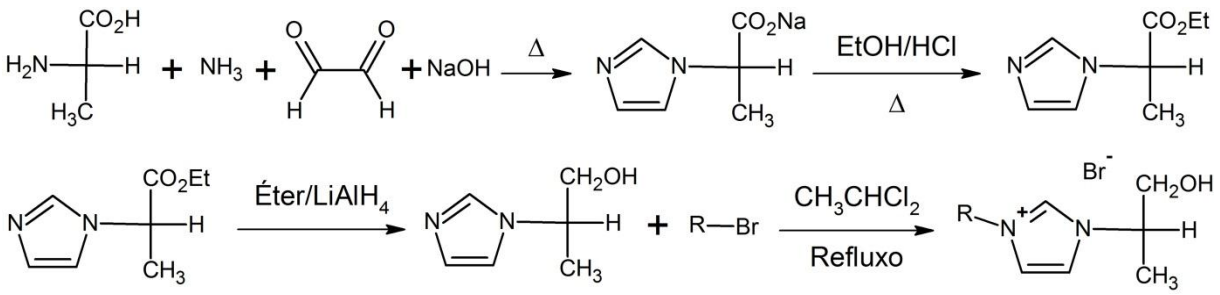



Figura 1.19: Síntese de LITs com centros quirais. Redesenhado de Li (LI et al., 2010).

Neste ponto cabe um breve comentário sobre a questão da pureza dos produtos sintetizados e seus precursors. O problema da pureza em líquidos iônicos foi discutido diversas vezes (APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010; MAYRAND-PROVENCHER; ROCHEFORT, 2009; SEDDON; STARK; TORRES, 2000) e sua importância é ainda maior no caso dos LITs porque estes devem ser livres de impurezas tensoativas (RUSSO; HOFFMANN, 2010). A purificação por destilação não pode ser usada devido à pressão de vapor extremamente baixa dos LIs e LITs. Por outro lado, purificações com carvão ativado, recristalização, ou cromatografia são métodos ineficientes. O primeiro método resulta em perda considerável de rendimento e não pode ser aplicado a LIs de brometo ou cloreto. (STARK et al., 2008). Purificação por recristalização ou por cromatografia de coluna também levam à perda de rendimento e podem ser métodos ineficazes se a impureza é, também, tensoativa. Assim, para a obtenção de LITs livres de impurezas tensoativas é extremamente recomendado usar materiais de partida com a maior pureza possível. Como exemplo, ácidos carboxílicos cromatograficamente puros foram obtidos pela hidrólise dos etilésteres correspondents, estes foram obtidos por repetidas destilações fracionadas (SHIMIZU; EL SEOUD, 2003a). Esta questão será também discutida posteriormente, na seção de Resultados e Discussões.

## 1.8. Aplicabilidade de LIT

### *1.8.1. Applicações em nanotecnologia*

Em nanotecnologia, LITs são utilizados comumente como direcionadores do crescimento de nanomateriais para morfologias específicas. Outras aplicações podem ser citadas, como seu uso como ligantes ou como modificadores de superfícies. LITs foram empregados juntamente com compostos orgânicos e inorgânicos, alguns exemplos típicos são látex polimérico, nanopartículas de ouro, sílica e óxidos de ferro.

A polimerização por emulsão foi extensivamente estudada com o objetivo de se obter partículas monodispersas de látex polimérico. Ding e colaboradores empregaram $C_{16}$MeImCl como tensoativo catiônico na polimerização em emulsão de estireno (PS) (DING et al., 2008). Partículas de latex PS com diâmetro médio de 126 nm com polidispersidade extremamente baixa (índice = 0.002) foram obtidas pelo uso deste processo. Um aumento na concentração de $C_{16}$MeImCl mantendo as outras condições inalteradas causou diminuição do diâmetro médio das partículas de látex PS-$C_{16}$ e aumento do índice de polidispersidade. Os valores de potencial zeta de PS-$C_{16}$ indicaram a adsorção de $C_{16}$MeImCl na superfície das partículas. Em seguida, $AuCl_4$ foi imobilizado na superfície das partículas através do cátion imidazólio; o adsorbato agiu como oxidante para a polimerização de anilina, dirigindo assim, a formação de uma estrutura do tipo “core-shell”. Este foi o primeiro exemplo no qual o oxidante esteve imobilizado na superfície das nanopartículas para dirigir a estrutura “core-shell” de PS–PA.

A síntese de NPs de ouro (NP Au) com arquitetura controlada pelo uso de métodos supramoleculares ainda é um grande obstáculo. A obtenção do controle da forma e tamanho das NPs pelo uso de agregados requer o uso de técnicas especiais para a modulação de parâmetros como as interações interpartículas. A compreensão dos mecanismos envolvidos nessas interações poderia permitir algum nível de controle, para que, essencialmente, as estruturas desejadas pudessem ser obtidas. Ji e colaboradores reportaram um trabalho sobre a agregação de NPs Au monodispersas em estruturas multidimensionais 1D, 2D e 3D pelo uso de LITs e tensoativos convencionais catiônicos e não-iônicos (JI et al., 2008). Eles utilizaram uma estratégia de auto-agregação dirigida por ligante na qual ligantes carregados interagem com e substituem parcial ou totalmente as moléculas de estabilizante inicial levando à agregação de NPs Au. Este método apresenta uma rota geral e versátil para a fabricação de agregados multidimensionais com controle sobre a morfologia jamais visto antes. É um método para manipulação de materiais em nanoescala para agregados de materiais nano ou microestruturados com dimensão controlada. Este trabalho está resumido na Figura 1.20. Em outro trabalho nanoflocos ultrafinos, arranjos de nanofolhas e nanofolhas curvadas de BiOCl foram sintetizados por rota sintética ionotérmica pelo uso de $C_{16}$MeImCl como solvente “all-in-one”, apenas pelo ajuste da temperatura reacional (MA et al., 2010).

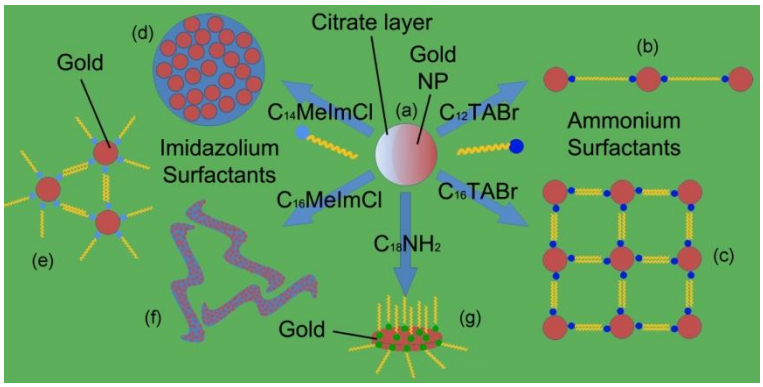



Figura 1.20: Representação esquemática da formação de agregados 1D, 2D e 3D a partir de nanopartículas de ouro (NP Au) monodispersas ultrapequenas dirigidas por diversos tensoativos. O esquema ilustra a formação de uma série de agregados multidimensionais diferentes resultantes da mudança das moléculas de tensoativo. a) NP Au estabilizadas por íons citrato adsorvidos na superfície; b, c) agregados 1D e 2D de NP Au pela substituição parcial de íons citrato por tensoativos do tipo alquil trimetil amônios; d) agregados de NP Au 3D em forma de esfera; e, f) agregados "cage" de NP AU pela substituição de grupos citrato por tensoativos a base de imidazólio; g) estrutura de NP Au 2D em forma de lâmina formada pelo encapsulamento com $C_{18}NH_2$.

Métodos de síntese dirigidos por modelagem foram empregados largamente para a criação de materiais mesoporosos. Um material de silica contendo canais mesoporosos ordenados e vários átomos híbridos em matriz porosa tem propriedades mais interessantes do que a sílica puramente mesoporosa devido a um aumento no número de sítios catalíticos ativos. LITs apresentaram comportamento único como moldes para este material, baseado na polaridade distinta de suas cabeças-polares, grupos hidrofílicos volumosos e cargas positivas bem distribuidas na superfície micelar, o que resulta em sistemas porosos altamente ordenados (ANTONIETTI et al., 2004). Zhou e colaboradoses demonstraram que $C_{16}$MeImCl mostrou uma tendência significantemente maior para a auto-agregação e para modelagem de estruturas supramoleculares no preparo de silica lamelar supermicroporosa através de nanodeposição devido à distinta polarizabilidade das cabeças polares e à pseudofase com alta concentração desses LIs (ZHOU; ANTONIETTI, 2003, 2004). Wang e colaboradores (WANG et al., 2007) e Adams e colaboradores (ADAMS; BRADLEY; SEDDON, 2001) descobriram que LITs poderiam ser utilizados para gerar silica mesoporosa com estrutura hexagonal 2D de mesoporos cilíndricos pelo uso do método hidrotérmico de síntese. Além disso, Yue ecolaboradores (YUE et al., 2008) contribuiram muito para a síntese de silica porosa com mesofases cúbica ou hexagonal utilizando $C_{16}$MeImCl como molde em condições gerais hidrotérmicas. Em seu trabalho, Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2010), empregaram NPs magnéticas de $Fe_3O_4$ revestidas de LI para a pré-concentração de

hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras ambientais. Devido à alta área superficial e excelente capacidade de adsorção das NPs $Fe_3O_4$ após a modificação com LIs, altas taxas de recuperação por extração foram obtidas. Um estudo sistemático das condições de adsorção, como as quantidades de NPs $Fe_3O_4$ e LIs, o pH da solução, a força-iônica, o tempo de contato, o volume de ruptura e solventes para dessorção foram apresentados. A habilidade de extração de diferentes agentes de recobrimento, como $C_{16}$MeImBr, $C_{10}$MeImBr e um tensoativo catiônico convencional ($C_{16}NMe_3Br$) foram comparadas. A eficiência de extração de LIs foi muito maior.

Filmes de espuma seca (FESs), bicamadas reversas com dimensões de micrômetros são obtidas por diversos tipos de tensoativos. Jin e colaboradores (JIN; BU; ICHINOSE, 2010) examinaram a formação de FESs a partir de uma grande variedade de tensoativos, sitematicamente variando: estrutura da cabeça-polar, contra-íon, comprimento e número de cadeias alquílicas. Eles compararam a estabilidade térmica de FESs de $C_{12}$MeImCl, $C_{14}$MeImCl, e $C_{16}$MeImCl com aquela de outros tensoativos na faixa de 60 a 80 °C. Os resultados mostraram que as interações entre as cabeças polares em cada monocamada de FESs significantemente contribuiu para a alta estabilidade térmica e que o comprimento da cadeia alquílica tem pouco efeito nesta estabilidade.

### *1.8.2. Atividade antitumoral*

A atividade anti-câncer e a citotoxicidade de LIs baseados em imidazol foram determinadas *in vitro* pela primeira vez por Malhotra e colaboradores para células humanas da linha NCI-60 (MALHOTRA; KUMAR, 2010). Resultados preliminares mostraram que a cadeia alquílica substituida na posição N3 do anel imidazol tem um papel crucial para a atividade antitumoral e citotoxicidade desses LIs. O LI com cadeia $C_{12}$ foi efetivo contra todas as 60 linhas de células tumorosas e mostrou toxicidade muito baixa na maioria dos casos. Um aumento posterior no comprimento da cadeia resultou em um aumento na inibição de crescimento das linhas de células tumorosas assim como em uma alta citotoxicidade. É interessante que os LITs $C_{12}$MeImCl, $C_{12}MeImBF_4$, $C_{16}$MeImCl, $C_{18}$MeImCl, $C_{18}EtImPF_6$, $C_{18}MeIm(CF_3SO_2)_2N$ e $C_{18}EtIm(C_2F_5)_3F_3P$ foram altamente ativos contra linhas de células de leucemia, especialmente os compostos $C_{18}MeIm(CF_3SO_2)_2N$ e $C_{18}EtIm(C_2F_5)_3F_3P$ nos quais a citotoxicidade foi também muito baixa; $CL_{50}$ > 100 µM em todas as seis linhas de células de leucemia testadas.

### *1.8.3. Inibição enzimática*

Para trazer luz aos potenciais danos de LIs para humanos e para o meio-ambiente, um ensaio inibitório por varredura de acetilcolinesterase (AchE) foi utilizado para se identificar estruturas toxicóforas e potenciais de interação que mediam a inibição enzimática (ARNING et al., 2008). Os átomos de nitrogênio positivamente carregados e as cadeias alquílicas foram identificadas como elementos-chave estruturais para a ligação de LITs nos sítios ativos das enzimas. A introdução de um grupo polar hidroxila, éter ou nitrila na cadeia alquílica reduziu o potencial inibitório. Adicionalmente, uma ampla faixa de contra-íons comumente utilizados (ânions inorgânicos, orgânicos e complexos de borato) foram testados e a vasta maioria não exibiu efeito na AchE. Apenas o fluoreto e anions contendo flúor que rapidamente sofrem clivagem hidrolítica, como o $BF_4^-$ foram identificados como inibidores de AchE.

Com o intuito de se desenvolver novos desinfetantes e antissépticos, (DEMBERELNYAMBA et al., 2004) e colaboradores e Cornellas e colaboradores (CORNELLAS et al., 2011) buscaram compostos que tivessem alta atividade contra bactérias gram-positivas gram-negativas e fungos. A atividade antimicrobiana de uma série de LITs foi avaliada contra um painel de fungos e bactérias patógenos com significância clínica (*Escherichia coli* KCTC1924, EC; *Salmonella typhimurium* KCTC1926, ST; *Staphylococcus aureus* 209 KCTC1916, SA; *Staphylococcus aureus* R209 KCTC1928, SAR; *Bacillus subtilis* KCTC1914, BS; *Chlorella regularis, CR* e *Candida albicans* KCTC1940, CA). Estes compostos possuem boa potência antimicrobiana, dependente do comprimento da cadeia hidrofóbica; os homólogos $C_{14}$ foram os mais ativos. A introdução de substituintes metil ou 2-hidroximetil nas posições 2 ou 3, respectivamente, do anel imidazólio aumentou a potência antimicrobiana desses compostos. A Tabela 1.3 contém os valores de concentração inibitória mínima (CIM) determinados. Carson (CARSON et al., 2009) verificou que biofilmes microbianos estão ao mesmo tempo na natureza e representam um modo de crescimento predominante em microorganismos. Uma característica geral de comunidades de biofilmes é uma tendência de exibir tolerância significante a agentes antimicrobianos se comparados com bactérias planctônicas da mesma espécie. Assim, avaliaram a atividade antibiofilme de uma série de $C_n$MeImCl contra um painel significante de patógenos microbianos.

Tabela 1.3: Concentração inibitória minima (CIM) de LITs contra uma série de organismos.

| Tensoativo | CIM / mg mL$^{-1}$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **EC** | **ST** | **AS** | **SARBS** | **BS** | **CA** | **CR** |
| $C_8$MeImBr | 64 | 500 | 64 | 250 | 500 | 250 | 500 |
| $C_{10}$MeImCl | 8 | 125 | 16 | 32 | 125 | 250 | 250 |
| $C_{12}$MeImBr | 8 | 32 | 4 | 8 | 8 | 32 | 16 |
| $C_{14}$MeImCl | 4 | 8 | 4 | 4 | 4 | 8 | 8 |
| $C_{14}$MeImBr | 4 | 8 | 4 | 4 | 4 | 8 | 16 |
| $C_{16}$MeImBr | 8 | 4 | 8 | 4 | 4 | 8 | 8 |
| $C_{14}$EtOHImCl | 16 | 32 | 16 | 32 | 16 | 64 | 125 |
| $C_{15}$EtOHImCl | 16 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 32 |

EC: *E. coli* KCTC1924; ST: *S. typhimurium* KCTC1926; SA: *S. aureus* 209 KCTC1916; SAR: *S. aureus* R209 KCTC1928; BS: *B. subtilis* KCTC1914; CA: *C. albicans* KCTC1940 e CR: *C. regularis*.

O conhecimento da relação entre estrutura e atividade permite o desenvolvimento de novos compostos anfifílicos catiônicos com atividades antimicrobianas otimizadas para o futuro desenvolvimento de novos desinfetantes, agentes sanitários ou preservativos. Luczak e colaboradores confirmaram a existência de uma forte correlação entre a estrutura molecular, a atividade superficial e a ação biológica de LITs em bactérias e fungos (LUCZAK et al., 2009). Eles mostraram que as atividades antifúngicas e antibacterianas aumentaram com o aumento da cadeia hidrofóbica, frequentemente até um ponto de saturação em $C_{16}$ ou $C_{18}$. Atividades antimicrobianas de derivados de imidazol são afetadas muito pouco pelos ânions. Alterar o tipo de ânion tem efeito pequeno na atividade antimicrobiana de eletrólitos de imidazólio, indicando que a atividade biocida de LIs é majoritariamente dirigida pelo comprimento da cadeia alquílica do cátion.

Um estudo com LITs contendo grupos amida ou ester foi desenvolvido por Kanjilal e colaboradores (KANJILAL et al., 2009), que descobriram boas atividades contra certas linhagens em uma série de tensoativos. Mostraram que a influência de éster ou amida na atividade antibacteriana não é pronunciada, mas causam um aumento significante na atividade antifúngica. Os autores não discutem a razão para essa diferenciação, mas os resultados indicam que esses compostos são mais específicos contra fungos do que bactérias.

## 2. Objetivos

Esta tese de doutorado tem por objetivo geral o estudo da síntese e a determinação de propriedades de líquidos iônicos tensoativos derivados de imidazol.

Como objetivos específicos, pretende-se alcançar os objetivos gerais através da variação sistemática dos componentes estruturais de LITs e posterior verificação da influência destes nas propriedades micelares e dos parâmetros termodinâmicos da formação de micelas em soluções aquosas de LITs. O estudo, focado na variação da estrutura da cabeça-polar por ser o componente estrutural menos estudado, será dividido em três partes.

1. Variação do comprimento da cadeia hidrofóbica de líquidos iônicos tensoativos (LITs): síntese e propriedades de cloretos de 1-alquil-3-metilimidazólio, sendo a cadeia alquílica 1-decil, 1-dodecil, 1-tetradecil e 1-hexadecil.
2. Comparação entre um LIT e tensoativos convencionais com a mesma cadeia hidrofóbica e cabeças-polares de estrutura semelhante: comparação entre as propriedades de cloretos de 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazólio, 1-(1-hexadecil)piridínio e 1-(1-hexadecanoil)-amidoetil benzildimetilamônio.
3. Variação do volume da cabeça-polar: síntese e propriedades de cloretos de 1-(1-hexadecil)-3-alquilimidazólio, sendo a cadeia lateral na cabeça-polar metil, etil, 1-propil, 1-butil e 1-pentil.

Esse estudo sistemático da variação da estrutura de LIT visa contribuir para uma melhor compreensão sobre as relações entre estrutura, propriedades e aplicações de LIT e o que os diferencia de tensoativos convencionais.

# 3. Procedimentos Experimentais

## 3.1. Solventes e Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos na Acros, Sigma-Aldrich, Merck ou Synth. Antes do seu uso foram purificados conforme descrito a seguir. Como base para as técnicas de purificação foi utilizado o livro (ARMAREGO; CHAI, 2009).

**Acetona:** à acetona com grau de pureza técnico foi adicionado $KMnO_4$ e a mistura foi agitada por *ca.* 6 h, o $KMnO_4$ foi então filtrado e a acetona destilada, posteriormente foi seca com peneira molecular 4A previamente ativada.

**Acetonitrila:** foi agitada com $P_4O_{10}$, seguida por destilação fracionada. À fração coletada foi seca com peneira molecular 4A previamente ativada para secagem.

**Etanol anidro:** inicialmente o etanol de grau técnico foi tratado com sódio metálico (2 g $L^{-1}$), em seguida destilado. A fração recolhida foi submetida ao mesmo tratamento uma segunda vez e, em seguida, à fração coletada foi adicionada peneira molecular 3A previamente ativada.

**Haloalcanos**: 1-bromoetano, 1-clorobutano, 1-cloropentano e 1-cloropropano foram tratados com $CaCl_2$, filtrados e posteriormente destilados à pressão ambiente. 1-bromohexadecano, 1-clorodecano, 1-clorododecano, 1-clorohexadecano e 1-clorotetradecano de pureza inicial nominal de 97% foram destilados sob pressão reduzida (*ca.* 10 mm Hg) três vezes e recolhidos a 187, 93, 124, 175 e 153 °C, respectivamente. Na primeira destilação, após a coleta da cabeça, a coluna de destilação foi trocada para evitar dessorção de materiais leves que pudessem ter adsorvido na coluna. Veja seção 4.1.

**Peneiras Moleculares 3A e 4A:** antes da ativação, as peneiras moleculares foram lavadas com água destilada diversas vezes, em seguida foram colocadas dentro de uma mufla a 300 °C durante 3 horas, ao final deste período, foram colocadas ainda quentes em dessecador até seu total resfriamento.

**Piridina:** foi tratada com $CaH_2$ para secagem, destilada a 110 °C a pressão ambiente e guardada com peneira molecular 4A previamente ativada.

**Resina de troca iônica:** foi usada a resina do tipo quaternário de amônio (Purolite SG550OH), fornecida na forma de $OH^-$ com capacidade de troca de 1,1 eq $L^{-1}$. Antes de ser usada, a coluna (geralmente 100 g de resina em 1 L de etanol) foi condicionada com 2 a 3 L de etanol (25 a 50 mL $min^{-1}$).

**Tolueno:** foi tratado com $CaH_2$ para secagem e, posteriormente, destilado a 110 °C a pressão ambiente.

Acetato de etila (Synth, 99,5%), água deuterada (Acros, 99,8%), imidazol (Aldrich; 99%) e QBS foram usados sem purificação.

## 3.2. Equipamentos

Os pontos de fusão (não corrigidos) foram determinados em um aparelho Electrothermal, modelo IA 6304 (Barnstead, Dubuqye). As cromatografias gás-líquido foram realizadas num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, equipado com um detector FID e uma coluna Supelcowax 10 (Supelco, Bellefonte) e interfaceado com microcomputador. As análises elementares foram feitas num aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN (PerkinElmer, Wellesley).

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetros Bruker DRX-500 e DPX-500 (Bruker, Bremen), operando a 500,13 MHz para $^1H$. Para as medidas de coeficiente de autodifusão utilizamos um espectrômero de RMN Avance (DMX 400, Bruker, Bremen) equipado com “probe head” com bobinas de gradiente adicionais (Bruker DIFF 30). O equipamento de micro-ondas empregado na síntese foi CEM Discover (CEM Corporations, Matthews).

Medidas de tensão superficial foram feitas com um tensiômetro automático de caimento de gota, Lauda TVT2 (Lauda, Lauda-Königshofen), com aquisição e tratamento dos dados através de software próprio.

As medidas de condutância foram feitas utilizando condutivímetro Accumet pHmeter 50 (Fisher Scientific, Hampton), equipado com eletrodo de condutividade Digimed (Digimed, São Paulo) modelo DMC-010 (constante igual a 1,0 $cm^{-1}$) e bureta automática Schott Titronic T200 equipada com unidade de adição Schott TA05 de 5 mL (Schott, Mainz), controlados através de software desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa.

As determinações de cmc e de $\Delta H^0_{mic}$ por calorimetria de titulação isotérmica foram feitas num aparelho VP-ITC Microcalorimeter (Microcal, Northampton), antes de cada titulação a água MilliQ foi de-aerada em banho de ultrassom.

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas no Sistema Malvern 4700MW de Espalhamento de Luz (Malvern, Worcestershire), equipado com laser Ar Spectra-Physics Modelo 177-G1205 (Spectra-Physics, Mountain View) com emissão de luz a 488 nm e potência de 25 mW. Os valores de contraste ótico (∂n/∂[Surf]) foram determinados em um refratômetro de precisão Rudolph J357 (Rudolph Research Analytical, Hackettstown) operando a 488 nm.

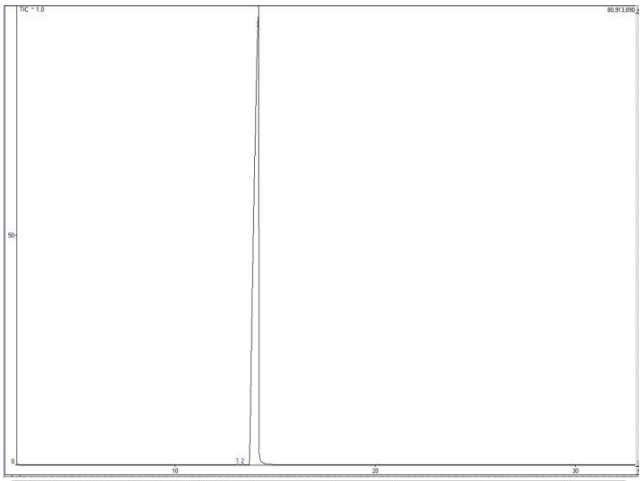
As medidas de espectroscopia no UV-visível foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 (Shimadzu, Kyoto) equipado com sistema de controle de temperatura.

## 3.3. Sínteses

### *3.3.1. Purificação de 1-haloalcanos*

Os haloalcanos foram purificados por três destilações consecutivas com colunas Vigreux. Na primeira destilação tomamos o cuidado de trocar a coluna após a coleta da cebeça de destilação para evitar a dessorção de compostos leves que podem ter ficado retidos nas paredes da coluna no início da destilação. As outras duas destilações foram realizadas da maneira convencional. Verificamos que a maior parte das impurezas contidas nos haloalcanos é mais pesada do que os mesmos, então foi mais eficiente separar uma maior quandidade no fundo da destilação do que na cabeça de destilação. Os materiais destilados foram então analisados por cromatografia gasosa puros ou dissolvidos em etanol.

Na Tabela abaixo (Tabela 3.1) apresentamos os valores de Massa Molar (MM), ponto de fusão (p.f.), ponto de ebulição (p.e.) e pureza (Pur.) dos 1-haloalcanos utilizados nas sínteses após as destilações. As cromatografias gasosas foram realizadas na Central Analítica do IQ/USP. A Figura 3.1 representa um resultado da análise por CG após a terceira destilação. A coluna "% Total Name" contém as áreas relativas entre os picos identificados. O pico atribuído ao $C_{14}Cl$ é o de número 3, com 99,91% da área total, o que representa 99,91% de pureza do cloroalcano. A Tabela 3.1 resume os dados de purificação dos 1-cloroalcanos.



| Número do Pico | Tempo de retenção | Tempo inicial | Tempo final | A/H (s) | Área | Altura | %Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 13.132 | 13.092 | 13.283 | 3.845 | 874098 | 227325 | 0.07 |
| 2 | 13.373 | 13.283 | 13.450 | 2.256 | 228814 | 101432 | 0.02 |
| **3** | **14.145** | **13.692** | **14.675** | **15.444** | **118746210** | **176890423** | **99.91** |

Figura 3.1: Cromatografia gasosa de $C_{14}Cl$ após três destilações.

Tabela 3.1: Características e pureza de 1-clorodecano ($C_{10}Cl$), 1-clorododecano ($C_{12}Cl$), 1-clorotetracano ($C_{14}Cl$) e 1-clorohexadecano ($C_{16}Cl$).

| | **MM (g mol$^{-1}$)** | **p.f. (°C)[a]** | **p.e. (°C)[a]** | **Pur. 1 (%)** | **Pur. 2 (%)** | **Pur. 3 (%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}Cl$ | 176,73 | -34 | 223 | 98,51 | 99,23 | 99,96 |
| $C_{12}Cl$ | 204,78 | -9,3 | 260 | - | 99,42 | 99,79 |
| $C_{14}Cl$ | 232,84 | 4,9 | 292 | - | 99,67 | 99,91 |
| $C_{16}Cl$ | 260,89 | 8-14 | 149/1 mmHg | - | - | 99,96 |
| $C_{16}Br$ | 305,34 | 16-18 | 190/11 mmHg | 98,06 | - | 100,00 |

a. Valores de p.f. e p.e. retirados do (Catálogo Sigma Aldrich, 2010).

### *3.3.2. Síntese da série $C_n$MeImCl*

A síntese da série $C_n$MeImCl foi realizada de acordo com o procedimento geral para síntese de líquidos iônicos derivados de metilimidazol (DUPONT et al., 2003). A mistura reacional foi mantida sob atmosfera de nitrogênio, seca e livre de oxigênio e foi protegida da luz. Para 1 mol de 1-metilimidazol, dissolvido em 150 mL de acetonitrila foram adicionados, sob agitação constante 1,2 mol do 1-cloroalcano apropriado. A emulsão resultante foi continuamente agitada por 48 h, a *ca.* 90 °C, tempo após o qual o meio reacional tornou-se homogêneo. A solução foi resfriada e transferida, através de um cânula de filtro, para um banho frio de acetato de etila anidro sob agitação vigorosa (300 mL, -20 °C), a mistura, contendo duas fases, foi mantida nesta temperatura por 2 h, seguida da remoção do

sobrenadante (por uma seringa). Este procedimento foi repetido até não fosse detectado mais 1-chloroalcano no sobrenadante (por cromatografia gasosa). Os produtos foram secos sob pressão reduzida a 40 °C, na presença de $P_4O_{10}$, até massa constante. Os rendimentos (após purificação e secagem) para $C_{10}$MeImCl, $C_{12}$MeImCl, $C_{14}$MeImCl e $C_{16}$MeImCl, foram, respectivamente: 91%, 82%, 77% e 68%.

### *3.3.3. Síntese da série $C_n$PyCl*

A síntese de $C_n$PyCl foi realizada num reator sob pressão pela reação de piridina (16,2 mL, 0,2 mol) com 1-cloroalcano correspondente (0,22 mol) em 50 mL de tolueno. A solução foi agitada, durante 16 h, num frasco de vidro com tampa de PTFE colocado em um reator de aço inoxidável, sob pressão (15 atm), a 110 °C. Os voláteis foram removidos sob pressão reduzida, o produto sólido foi recristalizado várias vezes em banho frio de acetona, e seco sob pressão reduzida, na presença de $P_4O_{10}$, até massa constante. Os rendimentos (após purificação e secagem) para $C_{10}$PyCl, $C_{12}$PyCl, $C_{14}$PyCl e $C_{16}$PyCl, foram, respectivamente: 53%, 55%, 55% e 65%.

### *3.3.4. Síntese da série $C_{16}C_n$ImCl*

A série de $C_{16}C_n$ImCl foi sintetizada em duas etapas, conforme esquema reacional a seguir Figura 3.2.

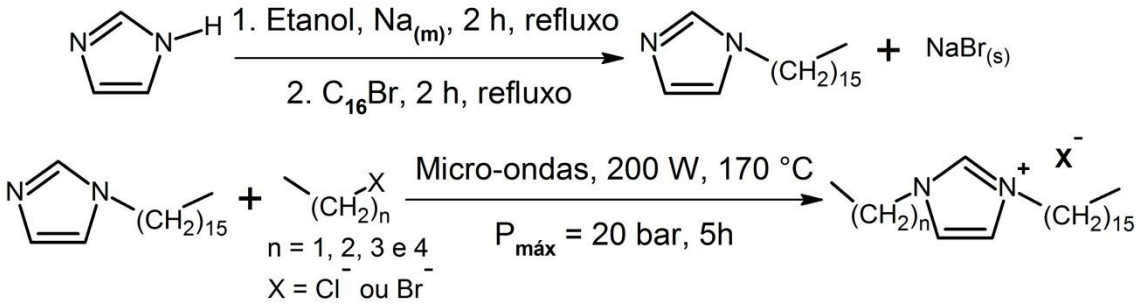



Figura 3.2: Esquema reacional para a síntese de $C_{16}C_n$ImCl. Para a síntese de $C_{16}$EtImCl, foi utilizado brometo de etila. O tensoativo assim sintetizado, $C_{16}$EtImBr, foi, então submetido à troca iônica.

Inicialmente a cadeia de 16 átomos de carbono foi introduzida no imidazol pela reação com 1-bromohexadecano sob refluxo em etanol e posteriormente a segunda cadeia carbônica foi inserida ao 1-hexadecilimidazol pela reação com o 1-haloalcano correspondente em reator de micro-ondas equipado com aparato de pressão. Quando possível, 1-cloroalcano foi utilizado, porém para a síntese de $C_{16}$EtImCl foi utilizado 1-

bromoetano pois o 1-cloroetano é gasoso a temperatura ambiente. O tensoativo $C_{16}$EtImBr foi então submetido à troca iônica, conforme será descrito posteriormente.

Para a primeira etapa, o imidazol (14,97 g, 0,22 mol) foi dissolvido em 25 mL de etanol anidro no frasco de reação, em seguida sódio metálico (5,06 g, 0,22 mol) foi adicionado aos poucos até sua completa dissolução. Quando o meio reacional tornou-se homogêneo foi iniciado refluxo a 78 °C por 4 h durante o qual foi lentamente gotejado o 1-bromohexadecano (61,0 mL, 0,2 mol). Verificou-se a precipitação de um sólido branco e a fase líquida, antes translúcida, adquiriu aspecto amarelado. Usamos excesso de imidazol de forma a facilitar a purificação do produto. Inicialmente o sólido, NaBr, foi filtrado e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Para remover o excesso de reagentes realizamos duas extrações com solução saturada de cloreto de sódio e posteriormente duas extrações com água. Um espectro de $^{1}$H-RMN mostrou que a reação foi quantitativa (ausência de 1-bromohexadecano). Uma pequena porção de água residual que pode ter sido retida durante a extração não atrapalharia a próxima etapa, portanto não foram tomadas outras medidas para purificação do 1-hexadecilimidazol.

A segunda etapa foi realizada em reator de micro-ondas num frasco de vidro apropriado para pressão. Neste frasco, foram adicionados o 1-hexadecilimidazol (29,3 g, 0,1 mol) e o 1-haloalcano correspondente (1-bromoetano: 8,2 mL; 1-cloropropano: 9,7 mL; 1-clorobutano: 11,5 mL; 1-cloropentano: 13,3 mL; 0,11 mol). As misturas, sem solvente, foram aquecidas a 170 °C, com potência de 200 W durante 5 h. Assim, quando é iniciado o aquecimento, a pressão no interior do frasco reacional aumenta. A pressão máxima verificada foi de 20 bar. O produto sólido foi recristalizado várias vezes em banho frio de acetona, e seco sob pressão reduzida, na presença de $P_4O_{10}$, até massa constante. Os rendimentos (após purificação e secagem) para $C_{16}$EtImCl, $C_{16}$PrImCl, $C_{16}$BuImCl e $C_{16}$PnImCl, foram, respectivamente: 33%, 43%, 59% e 64%.

### *3.3.5. Caracterização dos tensoativos*

O hexadecilimidazol e cada um dos tensoativos foram caracterizados por RMN de $^{1}$H e $^{13}$C e ponto de fusão. Devido ao caráter higroscópico dos tensoativos na forma de cloreto, estes foram caracterizados por análise elementar na forma de percloratos. Para a série $C_{16}C_{n}$ImCl, porém, foi impossível a realização de análise elementar na forma de perclorato ou

mesmo de iodeto, estes foram, então analisados pelo método de Volhard para detecção de cloretos (LONGMAN, 1975). A estrutura mostrada abaixo, Figura 3.3, contém a numeração empregada para os dados de $^{1}H$ e $^{13}C$. A Figura 3.4 representa os espectros correspondentes para o $C_{16}PyCl$, o restante da série tem espectros similares que não serão apresentados. Nas Figuras 3.5 a 3.8, apresentamos os espectros de $C_{16}EtImCl$, $C_{16}PrImCl$, $C_{16}BuImCl$ e $C_{16}PnImCl$, respectivamente. Os valores de deslocamento químico e constante de acoplamento de $^{1}H$ e deslocamento químico de $^{13}C$ estão descritos nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente. Na Tabela 3.4, estão apresentados os pontos de fusão para todos os tensoativos e na Tabela 3.5, os dados calculados e experimentais de análise elementar.

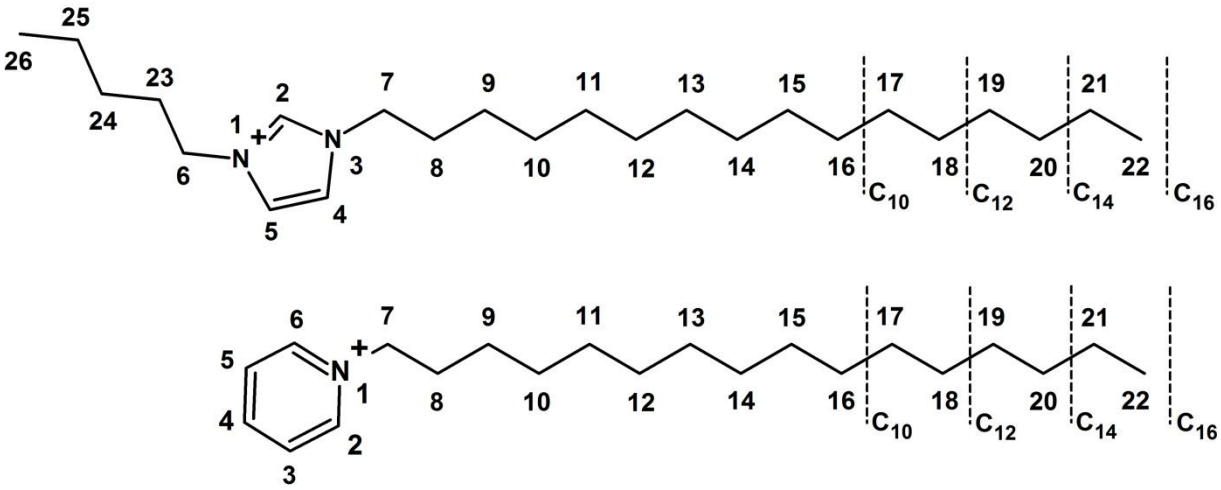



Figura 3.3: Numeração utilizada para a atribuição dos picos de RMN de $^{1}H$ e $^{13}C$ das séries de tensoativos $C_nMeImCl$, $C_nPyCl$ e $C_{16}C_nImCl$.

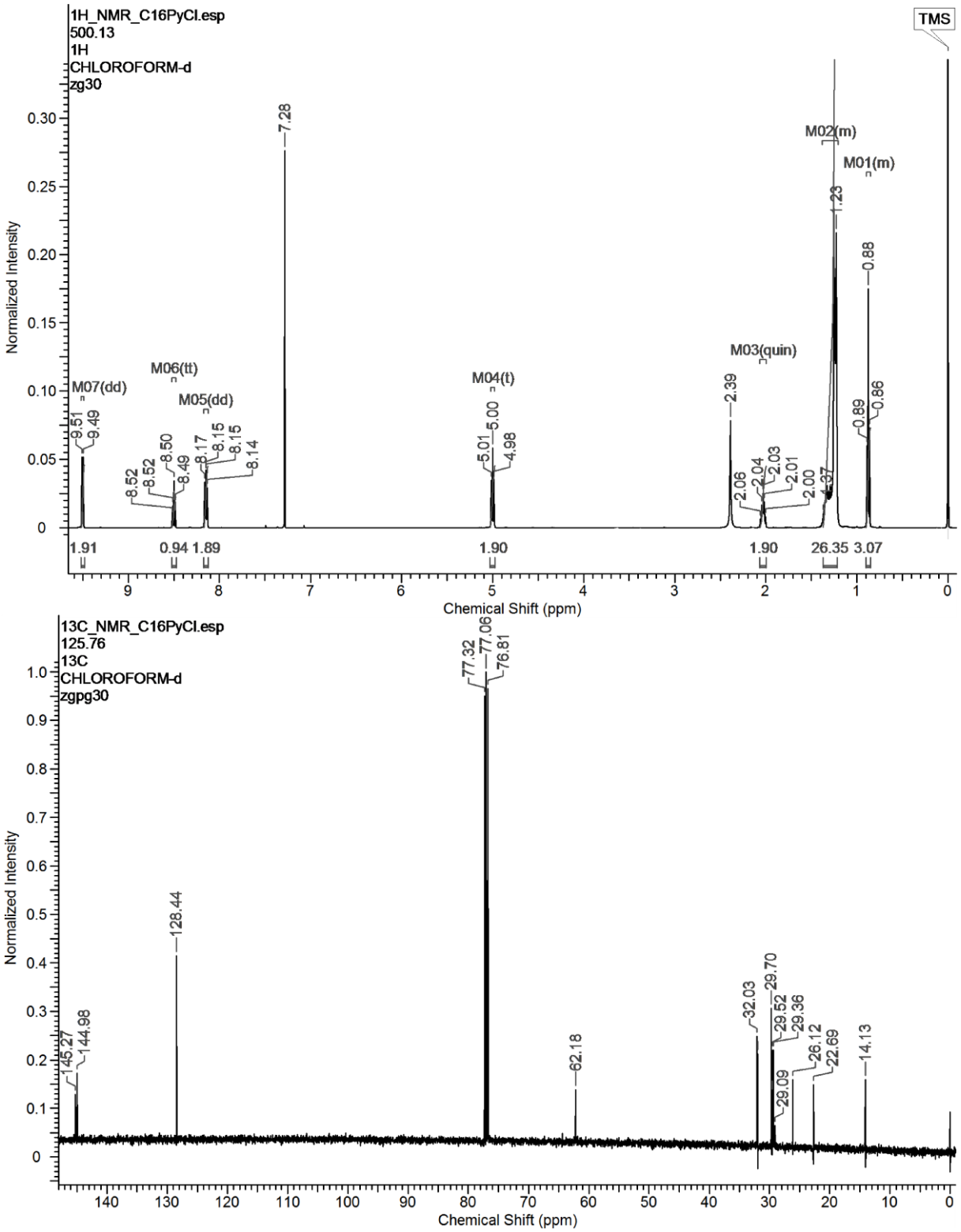



Figura 3.4: Espectros de $^{1}H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}PyCl$ em $CDCl_3$.

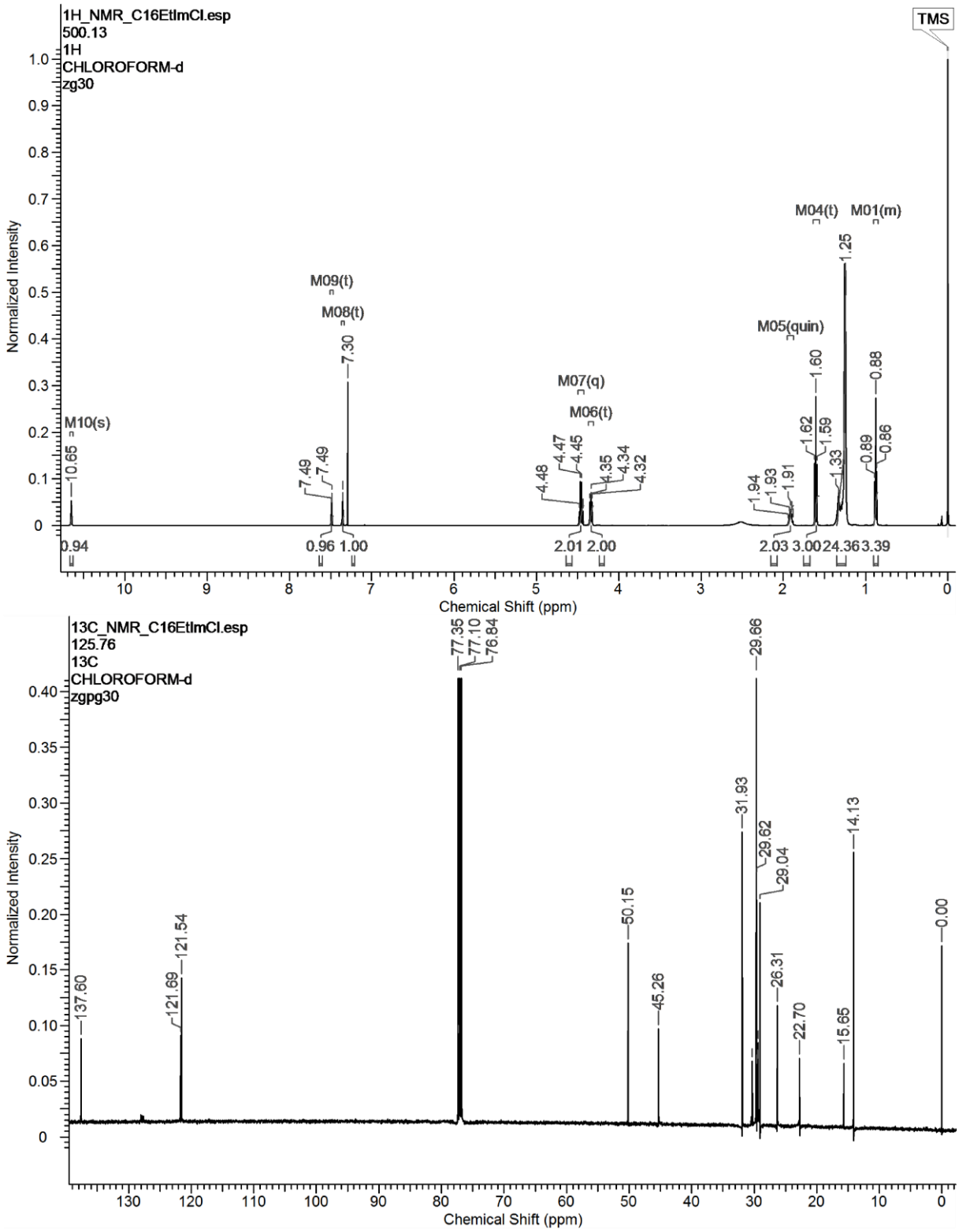



Figura 3.5: Espectros de $^{1}H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}EtImCl$ em $CDCl_3$.

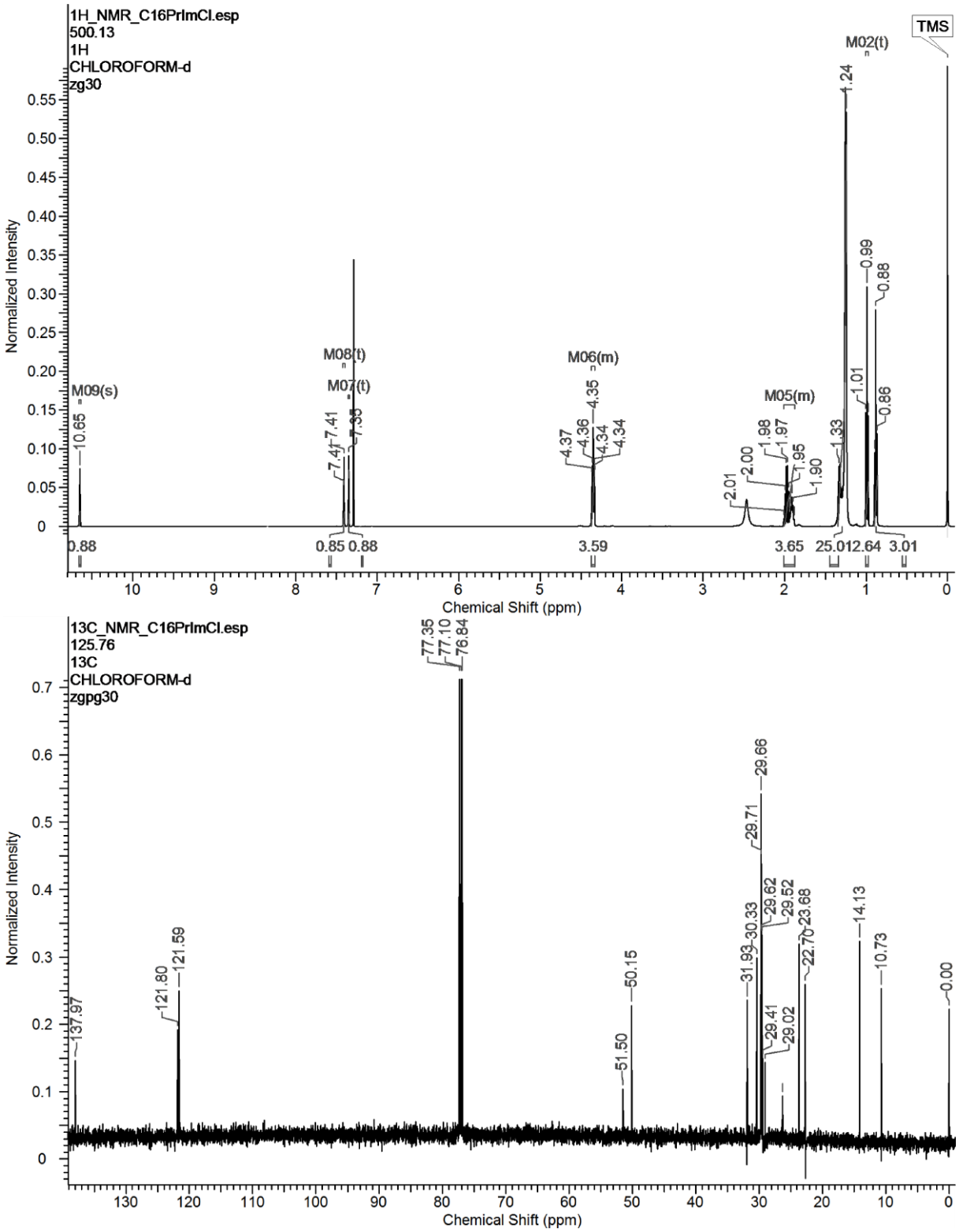



Figura 3.6: Espectros de $^{1}H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}PrImCl$ em $CDCl_3$.

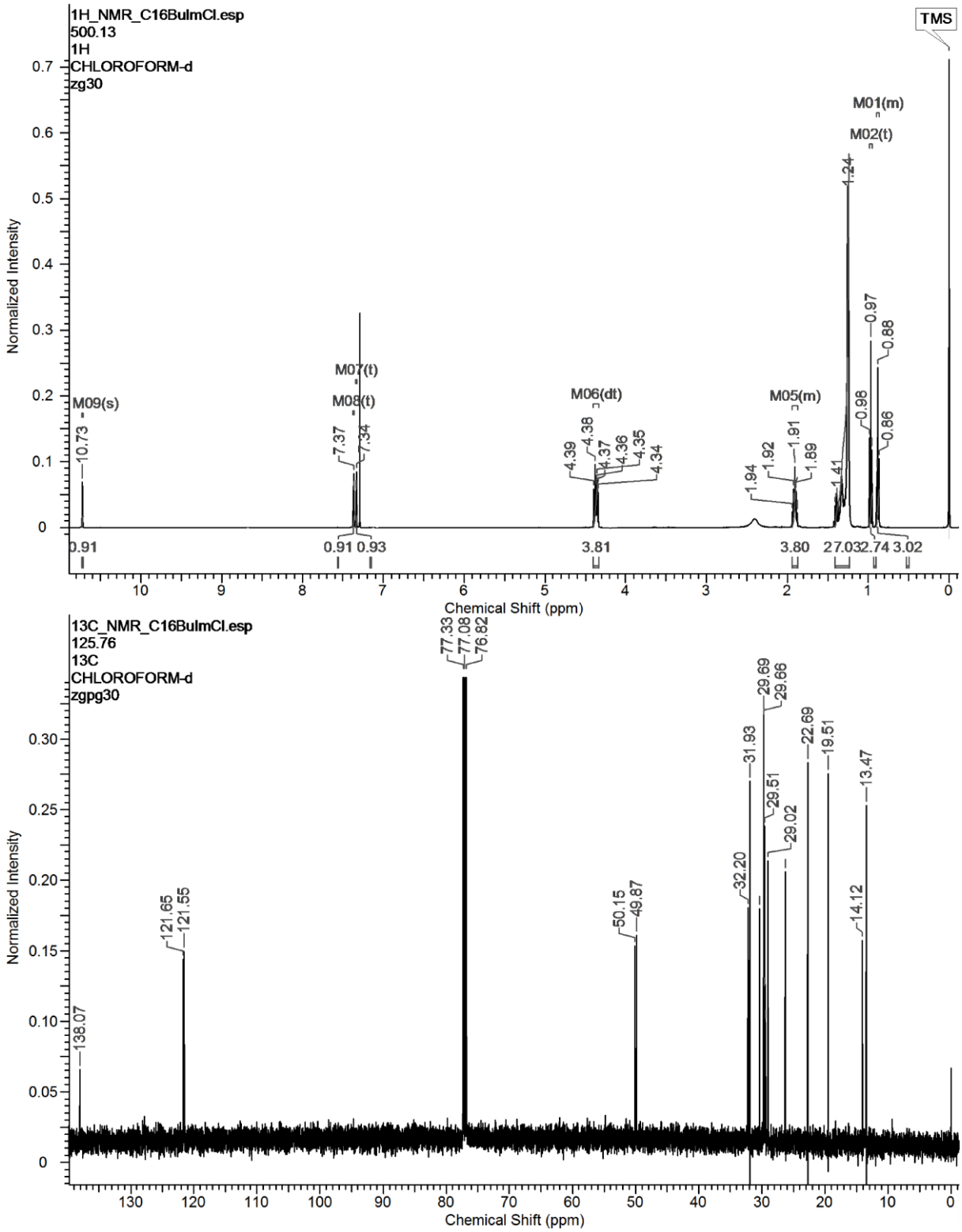



Figura 3.7: Espectros de $^{1}H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}BuImCl$ em $CDCl_3$.

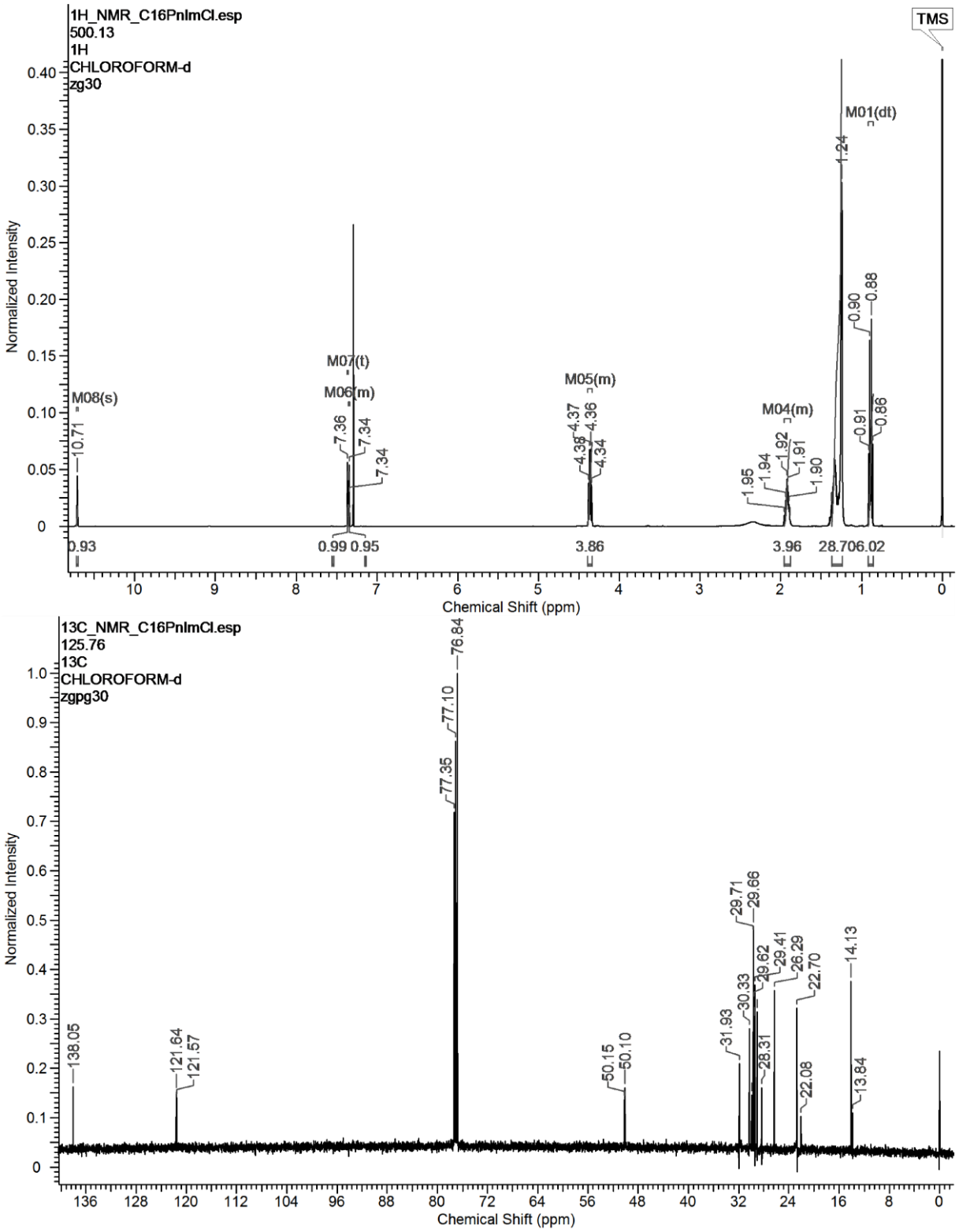



Figura 3.8: Espectros de $^{1}H$ e de $^{13}C$ do $C_{16}PnImCl$ em $CDCl_3$.

Tabela 3.2: Deslocamentos químicos de $^{1}H$ (δ / ppm, relativo ao TMS, 300 MHz ou 500MHz) e constantes de acoplamento (J / Hz) dos tensoativos estudados em solução de $CDCl_3$). O número de prótons em cada pico e as constantes de acoplamento são apresentadas entre parêntesis quando apropriado.

| Tensoativo | **H2** | **H4** | **H5** | **H7** | **H6** | **H8** | **Alquil** | **$CH_3$ terminal** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$MeImCl | 10,51 (s) | 7,40 (s) | 7,31 (s) | 4,29 (t, *J*=7,2) | 4,09 (s) | 1,88-1,92 (m) | 1,26-1,32 (m, 14H) | 0,87 (t, *J*=7,0) |
| $C_{12}$MeImCl | 10,59 (s) | 7,45 (s) | 7,33 (s) | 4,32 (t, *J*=7,4) | 4,13 (s) | 1,89-1,93 (m) | 1,24-1,32 (m, 18H) | 0,87 (t, *J*=7,0) |
| $C_{14}$MeImCl | 10,21 (s) | 7,37 (s) | 7,28 (s) | 4,29 (t, *J*=7,3) | 4,04 (s) | 1,86-1,90 (m) | 1,21-1,30 (m, 22H) | 0,84 (t, *J*=6,7) |
| $C_{16}$MeImCl | 10,17 (s) | 7,29 (s) | 7,19 (s) | 4,31 (t, *J*=7,3) | 4,11 (s) | 1,87-1,90 (m) | 1,19-1,32 (m, 24H) | 0,86 (t, *J*=6,8) |

| **Tensoativo** | **H2-H6** | **H4** | **H3-H5** | **H7** | **H8** | **Alquil** | **$CH_3$ terminal** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$PyCl | 9,49 (d, *J*=5,6) | 8,52 (t, *J*=7,7) | 8,16 (t, *J*=7,2) | 4,98 (t, *J*=7,4) | 2,03 (quin, *J*=7,5) | 1,23-1,33 (m, 14H) | 0,87 (t, *J*=7,0) |
| $C_{12}$PyCl | 9,51 (d, *J*=5,8) | 8,52 (t, *J*=7,8) | 8,17 (t, *J*=6,9) | 4,99 (t, *J*=7,4) | 2,03 (quin, *J*=7,4) | 1,23-1,36 (m, 18H) | 0,87 (t, *J*=7,0) |
| $C_{14}$PyCl | 9,50 (d, *J*=5,4) | 8,51 (tt, *J*=7,8, *J*=1,2) | 8,16 (dd, J=7,7, *J*=6,5) | 4,99 (t, *J*=7,4) | 2,03 (quin, *J*=7,5) | 1,23-1,36 (m, 22H) | 0,88 (t, *J*=7,0) |
| $C_{16}$PyCl | 9,50 (dd, *J*=6,7, *J*=1,2) | 8,5 (tt, *J*=7,8, *J*=1,3) | 8,15 (dd, J=7,7, *J*=6,7) | 5,00 (t, *J*=7,4) | 2,03 (quin, *J*=7,5) | 1,23-1,36 (m, 26H) | 0,87 (t, *J*=6.9) |

| **Tensoativo** | **H2** | **H4** | **H5** | **H6** | **H7** | **H8 (H23)** | **CH3 terminal (H26)** | **Alquil** | **$CH_3$ terminal (H22)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$EtImCl | 10,65 (s) | 7,49 (t, *J*=1,6) | 7,35 (t, *J*=1,7) | 4,46 (q, *J*=7,4) | 4,34 (t, *J*=7,5) | 1,91 (quin, J=7,3) | 1,6 (t, *J*=7,3) | 1,25-1,34 (m, 24H) | 0,88 (t, *J*=7,0) |
| $C_{16}$PrImCl | 10,65 (s) | 7,41 (t, *J*=1,8) | 7,35 (t, *J*=1,8) | 4,35 (m, 4H) | | 1,95 (m, 4H) | 0,99 (t, *J*=7,4) | 1,24-1,33 (m, 24H) | 0,88 (t, *J*=7,0) |
| $C_{16}$BuImCl | 10,73 (s) | 7,37 (t, *J*=1,7) | 7,34 (t, *J*=1,7) | 4,37 (m, 4H) | | 1,88-1,94 (m, 4H) | 0,97 (t, *J*=7,4) | 1,24-1,43 (m, 26H) | 0,88 (t, *J*=7,0) |
| $C_{16}$PnImCl | 10,73 (s) | 7,37 (t, *J*=1,7) | 7,34 (t, *J*=1,7) | 4,36 (m, 4H) | | 1,90-1,95 (m, 4H) | | 1,24-1,39 (m, 28H) | 0,88 (m, 6H) |

Tabela 3.3: Deslocamentos químicos de $^{13}C$ (δ / ppm, relativo ao TMS, 75 MHz ou 125 MHz) dos tensoativos estudados em solução de $CDCl_3$.

| Tensoativo | C2 | C4 | C5 | C6 | C7 | Alquil | $CH_3$ terminal |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$MeImCl | 138,17 | 122,05 | 123,64 | 37,02 | 51,34 | 32,34, 31,04, 30,10, 29,93, 29,65, 29,43, 26,41, 23,21 | 13,91 (C-16) |
| $C_{12}$MeImCl | 137,71 | 121,58 | 123,45 | 36,34 | 49,85 | 31,64, 30,10, 29,33, 29,25, 29,13, 29,07, 28,77, 26,03, 22,42 | 13,87 (C-18) |
| $C_{14}$MeImCl | 137,66 | 121,33 | 123,42 | 36,19 | 49,77 | 31,32, 30,02, 29,22, 29,15, 29,01, 28,47, 26,65, 25,89, 25,83, 22,34 | 13,61 (C-20) |
| $C_{16}$MeImCl | 137,39 | 121,38 | 123,47 | 36,31 | 49,81 | 31,35, 30,09, 29,21, 29,19, 29,06, 28,79, 28,66, 28,48, 26,69, 25,83, 25,81, 22,41 | 13,77 (C-22) |

| Tensoativo | C4 | C2-C6 | C3-C5 | C7 | C8 | Alquil | $CH_3$ terminal |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$PyCl | 145,25 | 145,07 | 128,50 | 62,18 | 32,01 | 31,83, 29,46, 29,36, 29,25, 29,09, 26,12, 22,65 | 14,11 |
| $C_{12}$PyCl | 145,27 | 145,06 | 128,50 | 62,15 | 32,02 | 31,90, 29,60 (x2), 29,52, 29,38, 29,33, 29,10, 26,12, 22,69 | 14,13 |
| $C_{14}$PyCl | 145,32 | 145,15 | 128,57 | 62,18 | 32,03 | 31,92, 29,68, 29,65 (x2), 29,60, 29,53, 29,38, 29,36, 29,10, 26,12, 22,69 | 14,13 |
| $C_{16}$PyCl | 145,27 | 144,98 | 128,44 | 62,18 | 32,03 | 31,93, 29,70, 29,66 (x5), 29,60, 29,52, 29,36, 29,09, 26,12, 22,69 | 14,13 |

| Tensoativo | C2 | C4 | C5 | C6 | C23 | C7 | Alquil | CH3 term. (H26) | $CH_3$ term. (H22) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$EtImCl | 137,60 | 121,69 | 121,54 | 50,15 | 45,26 | 31,93 | 30,95, 29,70, 29,66 (x4), 29,62, 29,52, 29,41, 29,36, 29,04, 26,31, 22,70 | 15,65 | 14,13 |
| $C_{16}$PrImCl | 137,97 | 121,80 | 121,59 | 51,50 | 50,15 | 31,93 | 30,33, 29,71, 29,66 (x4), 29,62, 29,52, 29,41, 29,38, 29,02, 26,29, 23,68, 22,70 | 10,73 | 14,13 |
| $C_{16}$BuImCl | 138,07 | 121,65 | 121,55 | 50,15 | 49,87 | 31,93 | 32,20, 30,33, 29,69, 29,66 (x4), 29,61, 29,51, 29,40, 29,36, 29,02, 26,29, 22,69, 19,51 | 13,47 | 14,12 |
| $C_{16}$PnImCl | 138,05 | 121,64 | 121,57 | 50,15 | 50,10 | 31,93 | 30,33, 29,98, 29,71, 29,66 (x4), 29,62, 29,52, 29,41, 29,38, 29,04, 28,31, 26,29, 22,70, 22,08 | 13,84 | 14,13 |

Tabela 3.4: Pontos de fusão dos tensoativos estudados.

| Tensoativo | p.f. experimental / °C | p.f. literatura / °C | Referência |
|---|---|---|---|
| $C_{10}$MeImCl | - | 17-19 | (EL SEOUD; PIRES; et al., 2007) |
| $C_{12}$MeImCl | - | 32-34 | (EL SEOUD; PIRES; et al., 2007) |
| $C_{14}$MeImCl | - | 51-52 | (EL SEOUD; PIRES; et al., 2007) |
| $C_{16}$MeImCl | - | 64-65 | (EL SEOUD; PIRES; et al., 2007) |
| $C_{10}$PyCl | 38-39 | | |
| $C_{12}$PyCl | 71 | 66-67,5 | (MALHOTRA; KUMAR, 2010) |
| $C_{14}$PyCl | 75-76 | 75-76,5 | (DEETLEFS; SEDDON, 2003; KNIGHT; SHAW, 1938; SHELTON et al., 1946; VOLYNSKII; SMOLYANINOV, 1963) |
| $C_{16}$PyCl | 80-81 | 73; 80,5-82 | (HOUGH-TROUTMAN et al., 2009; NEGORO; KINOSHITA, 1977) |
| $C_{16}$EtImCl | 50-52 | - | - |
| $C_{16}$PrImCl | 37,5-38,5 | - | - |
| $C_{16}$BuImCl | 30-31,5 | - | - |
| $C_{16}$PnImCl | 26-29 | - | - |

Tabela 3.5: Resultados das análises dos tensoativos sintetizados. Análise elementar para as séries $C_n$MeImCl e $C_n$PyCl e Análise de Cloreto pelo método Volhard para a série $C_{16}C_n$ImCl. As incertezas são de ±0,3% para análise elementar e ±1,5% para análise de cloreto.

| Tensoativo | $P_C$ exp. / % | $P_C$ calc. / % | $P_H$ exp. / % | $P_H$ calc. / % | $P_N$ exp. / % | $P_N$ calc. / % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$MeImCl | 64,90 | 64,97 | 10,53 | 10,51 | 10,71 | 10,82 |
| $C_{12}$MeImCl | 66,88 | 66,99 | 10,73 | 10,89 | 9,72 | 9,76 |
| $C_{14}$MeImCl | 68,57 | 68,65 | 11,24 | 11,20 | 8,99 | 8,89 |
| $C_{16}$MeImCl | 70,01 | 70,04 | 11,49 | 11,46 | 8,13 | 8,17 |
| $C_{10}$PyCl | 70,70 | 70,55 | 10,35 | 10,25 | 5,50 | 5,50 |
| $C_{12}$PyCl | 72,45 | 72,05 | 10,90 | 10,70 | 4,90 | 4,95 |
| $C_{14}$PyCl | 73,40 | 73,25 | 11,00 | 11,00 | 4,40 | 4,50 |
| $C_{16}$PyCl | 75,19 | 74,28 | 11,64 | 11,29 | 4,14 | 4,13 |
| **Tensoativo** | **Pureza / expressa pela porcentagem de $Cl^-$** | | | | | |

| | |
|---|---|
| $C_{16}$EtImCl | 95 |
| $C_{16}$PrImCl | 98 |
| $C_{16}$BuImCl | 99 |
| $C_{16}$PnImCl | 100 |

## 3.4. Caracterização de soluções aquosas dos tensoativos e a determinação de suas propriedades termodinâmicas e dinâmicas

### *3.4.1. Técnicas experimentais*

#### *3.4.1.1. Tensiometria*

Medidas de tensão superficial foram realizadas a 25 °C utilizando-se tensiômetro de caimento de gota para os tensoativos $C_{16}$EtImCl, $C_{16}$PrImCl, $C_{16}$BuImCl e $C_{16}$PnImCl. Para a série $C_n$MeImCl e $C_n$PyCl medidas de tensão superficial já estavam disponíveis na literatura (BOGDANOVA; DOLZHIKOVA, 2008; EL SEOUD; PIRES; et al., 2007). Preparamos 12 soluções dos tensoativos de forma a obter variação linear dos logaritmos das concentrações. A tensão superficial de cada solução foi medida, após termostatização por 10 min, com 10 diferentes velocidades de formação de gota (0,5 s $mL^{-1}$ a 5 s $mL^{-1}$), pela média de 5 gotas em cada velocidade. A tensão superficial foi então determinada em função do tempo de formação da gota; o valor limite para $t \rightarrow \infty$ foi utilizado no gráfico de $\gamma$ em função de log([Surf]). Esse tipo de gráfico é composto por duas retas que se interceptam na cmc, exemplo representativo em Figura 3.9.

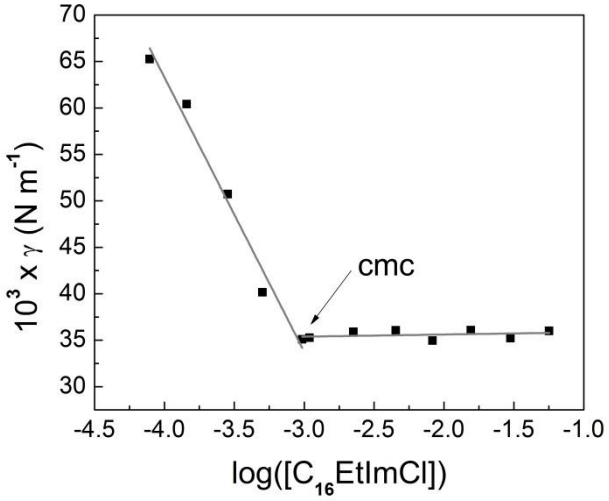



Figura 3.9: Gráfico da tensão superficial em função do log([$C_{16}$EtImCl]) a 25 °C.

### *3.4.1.2. Condutividade*

Os valores de cmc e $\alpha_{mic}$ foram determinados por medidas de condutância a 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 °C, em água para os tensoativos das séries $C_n$MeImCl, $C_n$PyCl e $C_{16}C_n$ImCl e a 35 °C em $D_2O$ para $C_{16}$MeImCl e $C_{16}$PyCl.

Para se evitar evaporação do solvente, problema especialmente importante em altas temperaturas utilizamos uma cela de vidro, de paredes duplas entre as quais passamos um fluxo de água termostatizada, com tampa de Teflon munida com anel de Viton (O-ring), Figura 3.10. Uma solução de concentração aproximadamente igual a oito vezes a cmc foi adicionada em alíquotas de 0,1 ou 0,2 mL à cela de vidro, que inicialmente continha 10 mL de água deionizada ou água deuterada 99,8%. Um termostato Lauda E200 foi utilizado para manter a temperatura constante. As adições foram realizadas por bureta automática Shott T200. Um eletrodo mediu a temperatura na solução e a condutância foi medida por um condutivímetro digital Fisher AR50. Todos os aparelhos utilizados foram controlados pelo software CondCMC, que também foi usado para realizar os cálculos. Os valores de desvio padrão nas medidas de condutância foram restritos à faixa de ± 0,2%, sendo que um desvio padrão maior implicou no descarte do dado e a condutância foi medida novamente. A temperatura foi controlada em ± 0,05 °C.

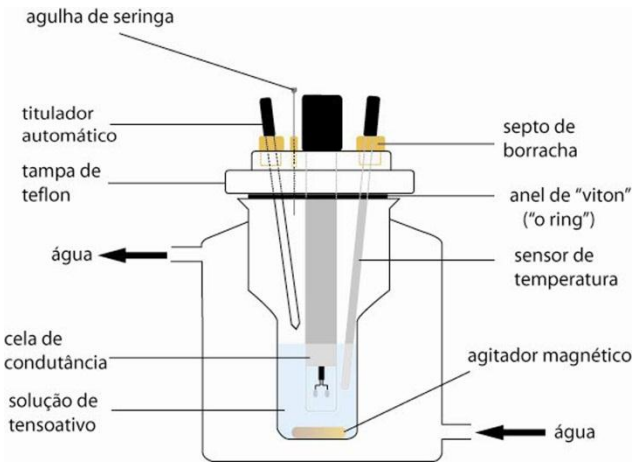



Figura 3.10: Cela de vidro usada nas experiências de condutância.

Cada curva de titulação condutimétrica foi composta por pelo menos 30 medições de condutividade. O gráfico consiste nos valores de condutividade em função de [Surf] e pode ser aproximado por duas retas que se interceptam na cmc, Figura 3.11. Um método alternativo de cálculo de cmc ajusta a curva como um todo (CARPENA et al., 2002).

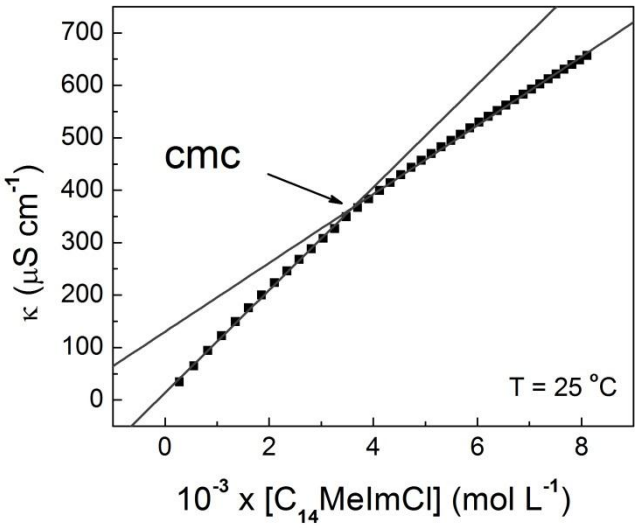



Figura 3.11: Gráfico típico da condutividade específica em função da concentração de tensoativo, $C_{14}$MeImCl a 25 °C.

### *3.4.1.3. Calorimetria*

Titulações calorimétricas foram realizadas com soluções das três séries de tensoativos a 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 °C. Foram ainda realizadas determinações em $D_2O$: $C_{16}$PyCl a 35 °C e $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$EtImCl, $C_{16}$PrImCl, $C_{16}$BuImCl, $C_{16}$PnImCl a 15, 25 e 35 °C.

Na titulação calorimétrica isotérmica (ITC), uma solução concentrada de tensoativo (*ca.* 20 vezes a cmc) é injetada na cela de amostra contendo água deionizada ou $D_2O$. No calorímetro Microcal, a cela de amostra contém 1,4 mL e a seringa de adição contém 280 µL. Ao menos 80 injeções de 1 a 5 µL foram realizadas em cada titulação, sob agitação constante. O tempo de espera entre as injeções foi de 5 minutos, sendo este o tempo necessário para o retorno da linha base ao valor inicial. O calor absorvido ou liberado, devido à diluição da solução do tensoativo, foi registrado em função do tempo, este gráfico é comumente denominado entalpograma, um exemplo típico está representado na Figura 3.12. No entalpograma, cada pico mostra o fluxo de calor absorvido (ou liberado) em cada injeção. A entalpia da diluição é calculada, em função da concentração de soluto, pela área de cada pico, dividindo-se esse valor pela quantidade adicionada de soluto. Após o ajuste, deriva-se a curva obtida. A cmc corresponde ao ponto de mínimo ou de máximo da curva derivada, dependendo do processo de formação de micelas ser endotérmico ou exotérmico. Para a determinação de $\Delta H^0_{mic}$ , extrapola-se as regiões lineares antes e depois da cmc até o valor da mesma e subtrai-se um valor do outro.

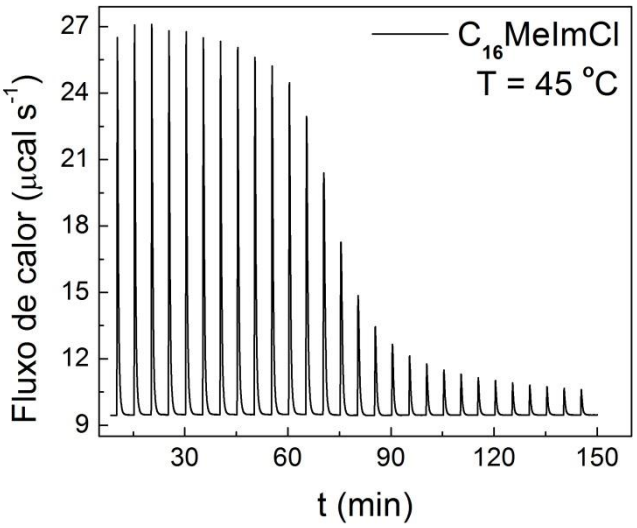



Figura 3.12: Entalpograma de $C_{16}$MeImCl a 45 °C.

### *3.4.1.4. Espalhamento Estático de Luz*

Medidas de espalhamento estático de luz (EEL) foram determinadas em ângulo de 90° a 15, 25, 35 e 45 (±0.1) °C. Utilizamos um sistema Malvern 4700 operando com fonte variável de laser de íons Ar (Spectra Physis, modelo 177-G1205, 488 nm). Para atenuar interações inter-micelares, o solvente empregado nestes experimentos foi uma solução de

NaCl ([NaCl] = 8 x cmc para $C_{16}$ e $C_{14}$ e [NaCl] = 4 x cmc para $C_{12}$ e $C_{10}$); todas as soluções foram filtradas em membrana de acetato de celulose (poros de 0,35 µm); as celas de amostra foram tratadas com solução de etóxido de sódio/etanol e as amostras foram termostatizadas durante 10 min antes de a medida ser realizada. Índices de refração de soluções de tensoativos foram medidos nas mesmas temperaturas dos experimentos em refratômetro de precisão J357-NDS (Rudolph Research Analytical, Hackettstown) operando a 488 nm. Os incrementos no índice de refração devido ao soluto ($\partial n/\partial$[Surf]) foram calculados, para cada temperatura, pela inclinação da reta de índice de refração em função de [Surf]. Um pacote de softwares desenvolvidos no laboratório foi utilizado para a aquisição de dados e cálculo de $N_{ag}$ a partir de um gráfico de Debye (PIRES; EL SEOUD, 2004). Na Figura 3.13, pode-se verificar um gráfico típico de espalhamento de luz. Em [Surf] < cmc, o espalhamento é quase nulo; à partir da cmc cresce com o aumento de [Surf]. Esse crescimento pode ser aproximado por polinômio de segundo grau. A Figura 3.14 representa um gráfico de Debye, construído a partir dos dados de [Surf] ≥ cmc. $N_{ag}$ é calculado dividindo-se o coeficiente linear deste pela MM do tensoativo.

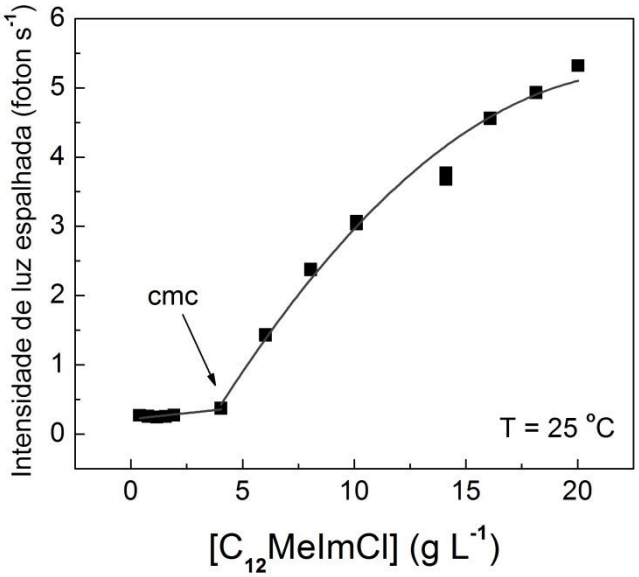



Figura 3.13: Intensidade de luz espalhada em função da concentração de $C_{12}$MeImCl a 25 °C.

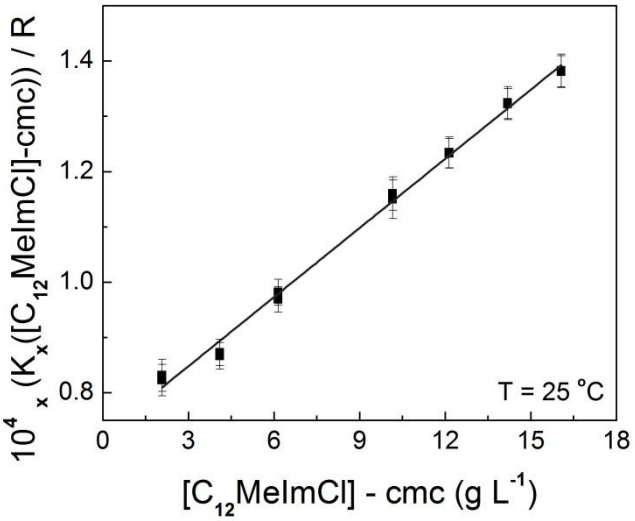



Figura 3.14: Gráfico de Debye para a determinação da massa molar média de uma micela de $C_{12}$MeImCl a 25 °C.

### *3.4.1.5. Dinâmica de micelas por Ressonância Magnética Nuclear*

A determinação de coeficientes de autodifusão foi feita através de experimentos de RMN a 25 °C realizados no laboratório da professora Monika Schönhoff no Instituto de Físico-Química na Universicade Westfälische Wilhelms em Münster, Alemanha. Os parâmetros experimentais utilizados foram: $\Delta$ = 40 ms, $\delta$ = 1 ms, $D_1 \approx 5 \times T_1$ = 6 s, número de passos de gradiente = 30, gradiente máximo = 220-400 G $cm^{-1}$, gradiente mínimo = 20 G $cm^{-1}$, número de varreduras = 16. Utilizamos a área do pico referente aos metilenos da cadeia longa dos tensoativos para medir a atenuação do sinal com o tempo. Uma curva típica de $\ln(I_{(b)}/I_0)$ em função de *b* está representada na Figura 3.15, onde pode-se verificar o decaimento da intensidade dos sinais de $C_{16}$MeImCl (em concentrações abaixo e acima da cmc) e de $D_2O$ em função de *b*. Como o coeficiente de difusão, nesse caso é a inclinação da reta com sinal trocado, é fácil verificar que $D_{(D2O)} > D_{(C16MeImCl,\ abaixo\ da\ cmc)} > D_{(C16MeImCl,\ acima\ da\ cmc)}$.

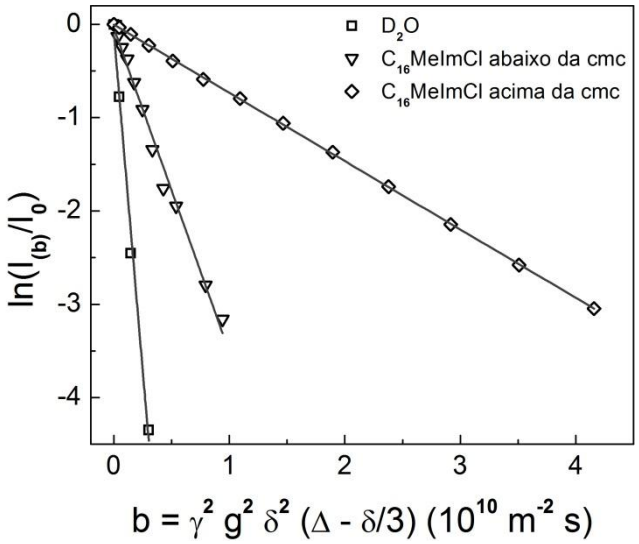



Figura 3.15: Intensidade de sinal de RMN medida em função da força do gradiente de campo magnético para $D_2O$ (□), $C_{16}$MeImCl abaixo da cmc (▽) e $C_{16}$MeImCl acima da cmc (◊).

Após a determinação do coeficiente de autodifusão das micelas, $D_{mic}$, foi determinado o raio hidrodinâmico, $R_H$, utilizando-se a equação de Stokes-Einstein, Equação 1.15.

### *3.4.1.6. Solvatocromismo e meio micelar medido por espectroscopia no UV-visível*

Todas as soluções foram preparadas em solução 1 x $10^{-4}$ mol $L^{-1}$ NaOH no lugar de água. A concentração das soluções-estoque de sonda foi 2 x $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ e sua concentração final nas soluções micelares foi 2 x $10^{-4}$ mol $L^{-1}$. As soluções (sonda + tensoativo + água) foram transferidas para celas de quartzo com tampa adequada (caminho ótico = 0,5, 1,0 ou 2,0 cm) e a temperatura equilibrada por, pelo menos 10 min a 25 ± 0,1 °C. Cada espectro foi medido três vezes a uma velocidade de 140 nm $min^{-1}$ com abertura e amostragem de 0,2 nm. Os valores de $\lambda_{max}$ foram determinados no ponto zero da primeira derivada do espectro. As incertezas no espectro são ≤ 0,2 kcal $mol^{-1}$. Usamos soluções de NaOH no lugar de água para evitar que traços ácidos pudessem protonar as sondas e, consequentemente, suprimir a banda de transição intramolecular da sonda. Este uso não deve afetar os resultados porque a variação na cmc é negligível (CUTLER; MEARES; HALL, 1978; NOVAKI; EL SEOUD, 1999a).

# 4. Resultados e Discussões

Este capítulo será organizado da seguinte forma. Inicialmente apresentaremos a caracterização dos tensoativos sintetizados e seus precursores. Em seguida apresentaremos procedimentos utilizados para a determinação das propriedades de tensoativos, nessa seção discutiremos brevemente os métodos disponíveis – técnicas, modelos e formas de cálculo – para a determinação das propriedades micelares. Finalmente, a influência de cada variável estrutural nas propriedades dos tensoativos será discutida. Os resultados serão apresentados conforme sua relevância para a discussão e a influência da temperatura será discutida com o mesmo enfoque, já que esta pode influenciar em intensidade diversa cada propriedade de cada tensoativo. A saber, as variáveis estruturais estudadas são: efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica (para a série $C_n$MeImCl, com n = 10, 12, 14 e 16); efeito da estrutura da cabeça-polar (para as séries $C_n$MeImCl, $C_n$PyCl e $C_{(n-1)}$AEtBzMe$_2$Cl, com n = 10, 12, 14 e 16); efeito do volume da cabeça-polar (para a série $C_{16}C_n$ImCl, com n = 1, 2, 3, 4 e 5).

## 4.1. Caracterização dos tensoativos sintetizados e seus precursores

A purificação dos 1-haloalcanos precursores da cadeia carbônica longa dos tensoativos é etapa importante para sua síntese. Quando se deseja determinar as propriedades físico-químicas de soluções de tensoativos é necessário que eles tenham alta pureza "tensoativa", pois uma pequena quantidade de impureza, se for tambem tensoativa. afeta as propriedades micelares, em particular o valor da cmc. Tipicamente utilizamos pureza ≥ 99,8%. Os haloalcanos precursores são fonte de impureza, pois podem conter haloalcanos homólogos, por exemplo, no $C_{14}$Cl poderíamos encontrar pequenas quantidades de $C_{12}$Cl e $C_{16}$Cl, estes reagiriam da mesma forma que o $C_{14}$Cl na síntese do tensoativo, levando assim a impurezas tensoativas no material. Estas são difíceis de serem removidas por apresentarem propriedades físico-químicas similares às dos tensoativo em estudo. Dessa forma é muito mais eficiente partir do haloalcano precursor de elevada pureza, o que pode ser feito por destilação. Todos os haloalcanos precursores das cadeias longas dos tensoativos foram purificados (≥ 99,8%) conforme comprovado por análises de cromatografia gasosa. Após diversas tentativas, percebemos que um aumento de eficiência foi obtido quando a coluna de destilação foi trocada por outra limpa após início da destilação, i.e., após se recolher *ca.* 8% do volume total na cabeça de destilação. Esse fato foi

atribuído à retenção de impurezas voláteis na coluna de Vigreux, que poderiam ser dessorvidas no decorrer da destilação. Após essa primeira troca de coluna o material foi destilado por 3 vezes até obtermos a pureza desejada(>99,8%).

As séries de tensoativos estudadas foram sintetizadas em diferentes épocas do trabalho, portanto rotas diversas foram utilizadas. Um grande avanço nesse sentido foi possível após a aquisição do reator de micro-ondas e de seu acessório para trabalho sob pressão. Com esse reator foi possível realizar a etapa de quaternização do N de um tensoativo em apenas 5 h e sem a adição de solvente. Se compararmos essas condições reacionais com as condições anteriores, a saber, 48 h em refluxo de acetonitrila, ou 16 h em reator pressurizado contendo tolueno como solvente, é evidente que a síntese em micro-ondas é mais conforme com os princípios da química-verde, aos quais sempre desejamos voltar nosso trabalho.

A primeira série a ser sintetizada foi $C_n$MeImCl (n = 10, 12, 14 e 16), preparado em refluxo de acetonitrila a partir de 1-metilimidazol e 1-cloroalcano correspondente (acetonitrila, 48 h, 82 °C); a segunda série a ser sintetizada foi $C_n$PyCl (n = 10, 12, 14 e 16) preparada em reator pressurizado a partir de piridina e 1-cloroalcano correspondente (tolueno, 16 h, 110 °C, 15 atm); a terceira série a ser sintetizada foi $C_{16}C_n$ImCl (n = 2, 3, 4 e 5) preparada em duas etapas, sendo a primeira refluxo em etanol para o preparo de 1-hexadecilimidazol a partir de sal sódico de imidazol e 1-bromohexadecano (4 h, 78 °C) e a segunda em equipamento de micro-ondas a partir do 1-hexadecilimidazol e o 1-cloroalcano (1-bromoetano para o caso de $C_{16}$EtImCl, o $C_{16}$EtImBr formado foi então submetido à troca iônica) correspondente (sem solvente, 5 h, 170 °C, 200 W, 20 bar). Após preparados, os tensoativos foram purificados e analisados por RMN, ponto de fusão e análise elementar ou análise de cloreto pelo método Volhard. Alguns comentários são válidos a respeito das análises.

i. Ponto de fusão: o ponto de fusão é uma propriedade importante de LIs e reflete seu empacotamento molecular e as interações de cátions e ânions (DONG et al., 2006). Os pontos de fusão determinados para todos os tensoativos das três séries estão na faixa de 17 a 81 °C, comprovando o caráter líquido iônico desses tensoativos. Os pontos de fusão para a série

$C_{16}C_n$ImCl diminuem com o aumento de (n), concordando com a expectativa de empacotamento molecular menos eficiente devido às cadeias laterais na cabeça-polar o que também diminui a intensidade das interações eletrostáticas.

ii. Análise Elementar: não foi possível realizar análises elementares da série $C_{16}C_n$ImCl porque os cloretos são bastante higroscópicos o que impede a obtenção de resultados precisos. Por outro lado, os contra-íons mais utilizados como alternativa, $ClO_4^-$ e $I^-$, precipitaram os tensoativos na forma de uma cera, que ao ser lavada com água era solubilizada, impossibilitando o preparo de amostra para a análise. No lugar, realizamos análise de cloreto pelo método Volhard, que se mostrou satisfatório. A desvantagem é o alto erro associado à medida, de 1,5%, bastante superior aos resultados de análise elementar que têm precisão de 0,3%. O resultado da análise para o $C_{16}$EtImCl de 95±1,5% foi um valor abaixo do esperado, mas é mais provável que isso seja devido à certa quantidade de água de hidratação fortemente ligada do que à impurezas no tensoativo, já que o gráfico da tensão superficial não apresenta o poço indicativo de impureza tensoativa. Um exemplo de tal água de hidratação fortemente ligada encontra-se no cloreto de 1-(1-hexadecil)piridínio, que é comercializado como mono-hidrato estável.

## 4.2. Procedimentos utilizados para a determinação das propriedades de soluções de tensoativos

### *4.2.1. Propriedades micelares: cmc, $N_{ag}$, $\alpha_{mic}$*

Os valores de cmc dos tensoativos foram determinadas em função da temperatura por condutividade, calorimetria e espalhamento estático de luz e a 25 °C por tensão superficial.

Na técnica de tensão superficial por caimento de gota mede-se a tensão superficial ($\gamma$) em função do tempo em que a gota se desprende de um capilar. Pode-se verificar, Figura 4.1, que um gráfico desse tipo pode ser ajustado por curva de decaimento exponencial. Dessa forma, considera-se que o valor de $\gamma$ em tempo infinito corresponde ao valor de $\gamma$ no equilíbrio. A determinação de $\gamma$ para *uma concentração* de tensoativo demora de uma a duas horas (são necessárias ao menos 10 concentrações para se determinar a cmc em uma

temperatura), enquanto que na titulação condutimétrica, nesse tempo, podemos determinar cerca de *três valores de cmc* a diferentes temperaturas.

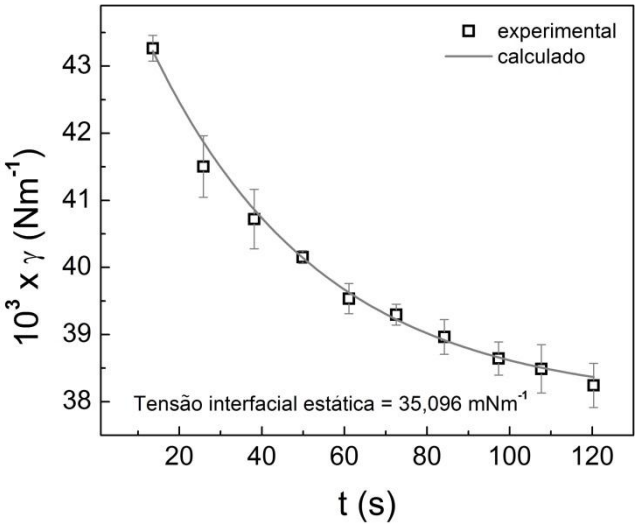



Figura 4.1 Tensão superficial medida em função do tempo de caimento da gota para uma solução de [$C_{16}$EtImCl] = 0,97 $10^{-3}$ mol $L^{-1}$. Os pontos são os valores experimentais e a curva é calculada.

Na determinação de cmc por condutividade, um problema frequente que ocorre quando se quer determinar a cmc de tensoativos com baixo $N_{ag}$, como aqueles de cadeia curta ($C_{10}$ e $C_{12}$) é a dificuldade de se determinar visualmente a quebra na curva, dessa forma, a cmc determinada dessa forma pode vir acompanhada por uma grande incerteza. O método que utilizamos foi desenvolvido por Carpena *et al.* (CARPENA et al., 2002) para superar essa dificuldade. Este consiste em ajustar uma equação à toda a curva, levando em consideração uma pequena curvatura que ocorre na intersecção das retas na cmc decorrente do fato da micelização ser um processo contínuo e não pontual, Equação B.1 (APÊNDICE B). Esse método foi utilizado para o tratamento dos dados de todos os tensoativos. Um exemplo representativo pode ser visto na Figura 4.2.

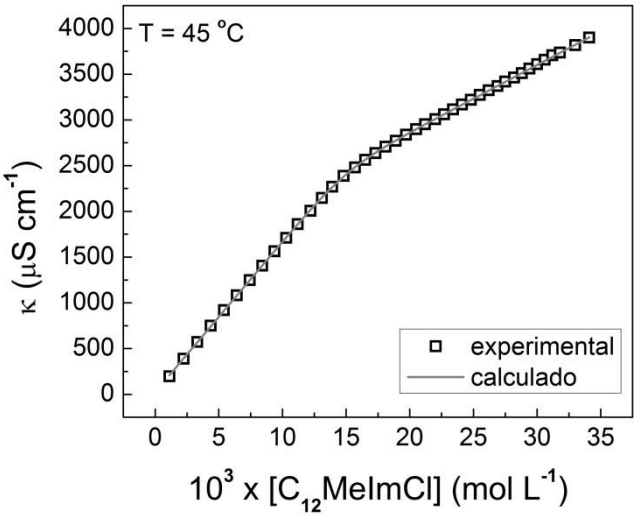



Figura 4.2: Tratamento dos dados de titulação condutimétrica de $C_{12}$MeImCl a 45 °C. Os pontos são os resultados experimentais e a curva é calculada pela equação de Carpena.

Como pode ser visto na Figura 4.3, os gráficos de calorimetria podem ser divididos em duas regiões de concentração, com uma transição na cmc. Os formatos das curvas são dependentes do comprimento da cadeia hidrofóbica; essa dependência já foi discutida antes em termos de cmc, $N_{ag}$ e $\alpha_{mic}$ (BIJMA et al., 1997; BLANDAMER; CULLIS; ENGBERTS, 1998; NUSSELDER; ENGBERTS, 1992). Brevemente, quando a cmc é pequena, então as soluções na cela de amostra e na seringa são idealmente diluídas (a atividade é igual à concentração). Como consequência da idealidade da solução, o calor resultante de cada pulso independe das interações entre moléculas de tensoativos, sendo, portanto, independente da concentração dos mesmos. Assim, os entalpogramas tem dois platôs distintos (regiões antes e depois da cmc) com valores que independem da concentração, este é o caso para $C_{16}$MeImCl, e $C_{14}$MeImCl. A diminuição do comprimento da cadeia hidrofóbica resulta em aumento na cmc e $\alpha_{mic}$, e diminuição de $N_{ag}$ (ALARGOVA et al., 1998; MALLIARIS et al., 1985; ROELANTS et al., 1985). Dessa forma, concentrações maiores são utilizadas no experimento, a solução de tensoativo na seringa e, a partir de certo número de injeções, na cela de amostra, não podem ser consideradas como ideais. O fluxo de calor, depende, então, da concentração, especialmente para o $C_{10}$MeImCl. Um ajuste de curva sigmóide distorcida pode ser utilizado para a determinação da cmc – e $\Delta H^0_{mic}$, como ficará mais claro adiante – com precisão, mesmo nos casos de não-idealidade. A entalpia medida experimentalmente por calorimetria é aquela de demicelização, $\Delta H^0_{demic}$. Entretanto, é mais conveniente discutirmos $\Delta H^0_{mic}$, que tem magnitude igual a $\Delta H^0_{demic}$, com sinal oposto. Além disso, a

técnica de ITC tem peculiaridades experimentais. A solução titulante deve ter concentração alta o suficiente para garantir a presença de micelas, mas que permita a obtenção de injeções suficientes para se caracterizar a região anterior à cmc no entalpograma. Devido à grande diferença de volume entre a cela de amostra e a seringa (a primeira contém 1.4 mL e a segunda apenas 280 µL) a faixa de concentração a ser utilizada é restrita (entre 15 e 25 vezes a cmc, tipicamente utiliza-se 20 vezes a cmc). A determinação da cmc de $C_{10}$MeImCl por ITC mostrou-se difícil por causa dos altos valores de calor envolvidos no processo de demicelização. Se uma solução titulante concentrada fosse empregada, o fluxo de calor gerado pela injeção seria maior do que o permitido pela escala do calorímetro. Por outro lado, se usássemos uma solução diluída, o volume necessário para realizar a experiência seria maior do que a capacidade da seringa. Procedemos, portanto, da seguinte forma: realizamos o experimento em duas etapas. Na primeira, adicionamos solução de $C_{10}$MeImCl ([$C_{10}$MeImCl] ≈ 15 x cmc; valor de cmc tomado dos dados de condutividade) em injeções de 2 µL em água até que a seringa estivesse vazia. Na segunda etapa, a seringa foi recarregada e as injeções foram realizadas na solução resultante da primeira titulação. Os resultados combinados das duas adições foram representados graficamente em conjunto, como uma curva de titulação completa. Nem dessa forma foi possível realizar a medida a 75 °C porque o fluxo de calor foi muito alto, de forma que os valores aqui reportados de cmc e $\Delta H^0_{mic}$ são extrapolações. Embora esse modo de medição não deva afetar o valor de $\Delta H^0_{mic}$ pode, em princípio, ter algum efeito sobre a cmc, como consequência de pequenas variações dos calores de diluição na região da cmc. Devido à alta viscosidade da (relativamente concentrada) solução de $C_{10}$PyCl, e o pequeno volume da seringa, não foi possível realizar titulações calorimétricas para esse tensoativo. Os valores de  de cmc e $\Delta H^0_{mic}$ foram calculados por extrapolação a partir dos dados dos outros membros da série, ou seja, $C_{12}$PyCl, $C_{14}$PyCl e $C_{16}$PyCl.

Outro problema experimental pode surgir da interação entre as espécies dissolvidas em água, principalmente em tensoativos com cadeia curta ($C_{10}$ ou $C_{12}$), dificultando, assim, o ajuste da curva sigmoidal aos dados experimentais. Para possibilitar uma avaliação dos resultados, Király e Dekány propuseram uma curva empírica que descreve os dados experimentais mesmo quando há interação entre as moléculas (concentração alta). Esta

curva corresponde a uma sigmóide distorcida e foi utilizada para o tratamento de todos os dados, inclusos aqueles de cadeia alquílica longa (KIRÁLY; DEKÁNY, 2001).

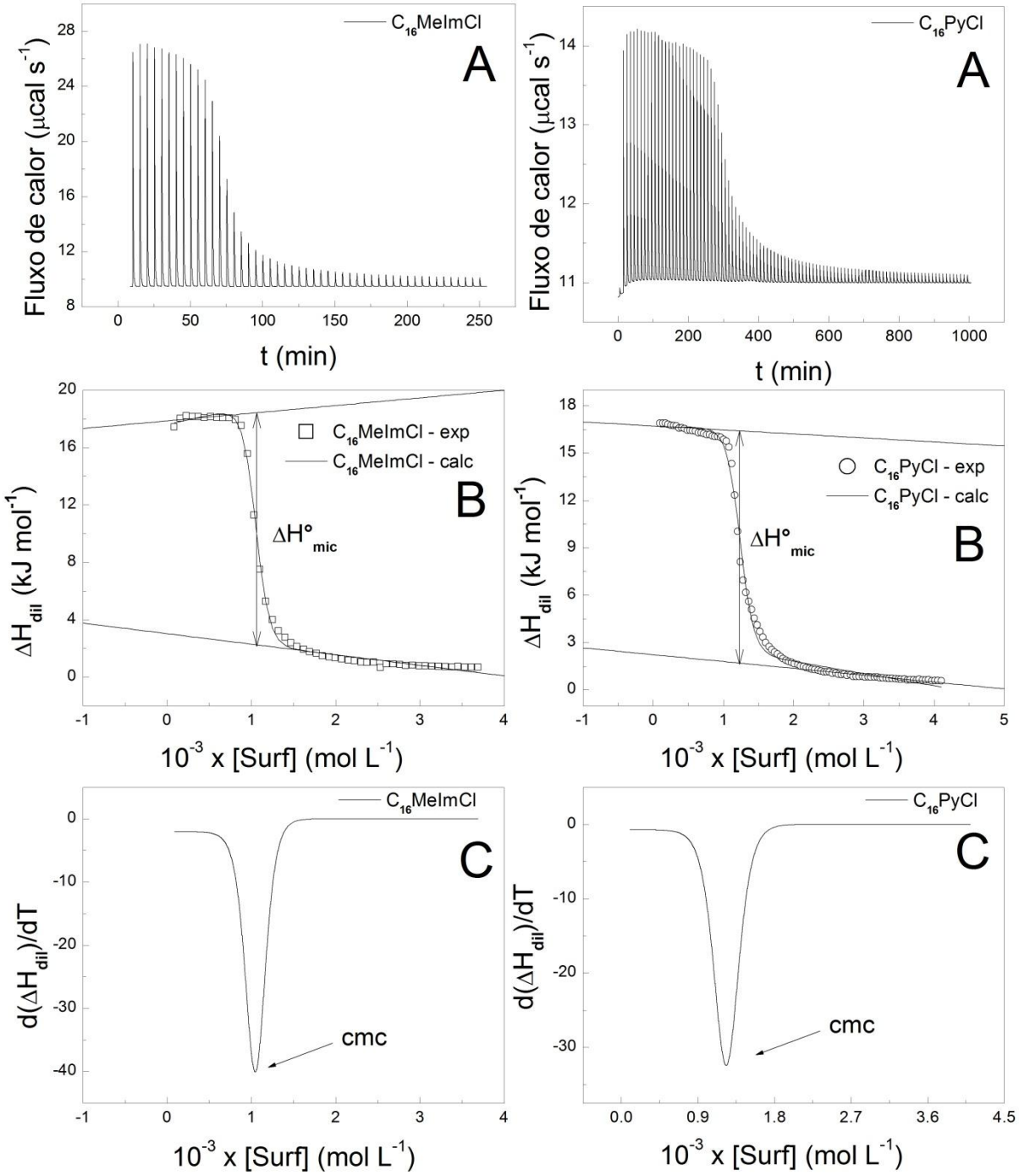



Figura 4.3: Dados de ITC para $C_{16}$MeImCl e $C_{16}$PyCl, a 45 °C. Fluxo de calor em função do tempo (A), curva de titulação calorimétrica (B), gráfico da derivada da curva de titulação calorimétrica (C). Em (B), os pontos representam dados experimentais e a linha representa os valores calculados.

Para a determinação da cmc por espalhamento estático de luz é necessário, na maioria dos casos, adicionar eletrólito suporte à solução de forma a atenuar as interações

eletrostáticas entre as cabeças-polares na interface das micelas. A adição de sal pode diminuir os valores de cmc, como foi mostrado para $C_nNMe_3ACl$ (KUPERKAR et al., 2010) e $C_{10}MeImCl$ (LUCZAK et al., 2011). De fato, utilizamos a determinação da cmc para decidir a quantidade de sal a ser adicionada. Fixamos a utilização de sal de forma que $cmc_{(presença\ de\ eletrólito)} \geq 0,6 \times cmc_{(ausencia\ de\ eletrólito)}$, para que a presença do sal não alterasse muito o valor determinado de $N_{ag}$.

Em princípio, pode-se tentar calcular $\alpha_{mic}$ a partir de dados calorimétricos. Por exemplo, aplicando-se o modelo de ação das massas, calcula-se a constante de equilíbrio de formação da micela, K (as concentrações de monômero e de micelas, consequentemente $N_{ag}$ e K podem ser obtidos por iteração, a partir de simulações da curva de titulação calorimétrica (BASU RAY et al., 2007; DAI; TAM, 2004; LAH; POHAR; VESNAVER, 2000; MAJHI; BLUME, 2001)). A partir de K, $\Delta G^0_{mic}$ é obtido *sem a consideração de* $\alpha_{mic}$, pela equação $\Delta G^0_{mic} = -RTlnK$. A equação $\Delta G^0_{mic} = (2 - \alpha_{mic})RTln\chi_{cmc}$ é então utilizada para calcular $\alpha_{mic}$ (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997; ROSEN; DAHANAYAKE; COHEN, 1982). Essa abordagem, no entanto, é questionável por causa da simplificação empregada, ou seja, $\Delta G^0_{mic}$ é calculado sem levar em conta $\alpha_{mic}$ (PAULA et al., 1995), um pressuposto inaceitável para tensoativos iônicos (CHATTERJEE et al., 2001; NUSSELDER; ENGBERTS, 1992). Igualmente importante é o fato que a obtenção de [monômero], [micela], K e $N_{ag}$ usando uma única equação para ajustar os dados experimentais leva a erros muito altos porque K e $N_{ag}$ são fortemente correlacionadas, conforme discutido anteriormente (DRAPER; SMITH, 1998). As consequências são erros elevados nas quantidades calculadas e menor significância estatística dos resultados, independente da qualidade de ajuste da equação à curva experimental. Em alguns casos, vários mínimos locais nos resíduos podem ser obtidos por iteração; estes correspondem visivelmente a combinações diferentes dos parâmetros calculados (SHIMIZU; PIRES; EL SEOUD, 2003, 2004).

Conforme mencionado anteriormente, a condutividade é uma técnica apropriada para o cálculo de $\alpha_{mic}$. Existem dois métodos bastante difundidos para esse cálculo, o método de Frahm e o de Evans. A aproximação de Frahm superestima $\alpha_{mic}$ por não considerar a contribuição da micela para a condutividade da solução (acima da cmc). Afim de evitar imprecisões utilizamos ao longo do trabalho o $\alpha_{mic}$ calculado pelo método proposto por Evans (JUNGNICKEL et al., 2008; SHIMIZU; PIRES; EL SEOUD, 2004). Conforme mostrado na

Equação A.13 do Apêndice B, para se resolver a Equação de Evans, é necessário conhecer $N_{ag}$ para cada temperatura estudada. Estes, em princípio podem ser determinados por EEL. O número de medidas, porém, é proibitivo (12 tensoativos; um mínimo de 10 soluções de cada; 7 temperaturas = 840 medidas!). O uso de cálculo teórico para a determinação de $N_{ag}$ é uma alternativa pragmática. Basta calcular o volume molecular e o comprimento de uma molécula de tensoativo com geometria otimizada (cálculos de teoria do funcional da densidade realizados por software apropriado), considerar a micela esférica e por um cálculo simples de volume de esfera calcula-se $N_{ag}$. Nesse cálculo não considera-se explicitamente o solvente na interface. Pode-se realizar o cálculo em vácuo ou considerar a contribuição do solvente colocando um contínuo de constante dielétrica definida ao redor da molécula. O motivo para essa simplificação é que o cálculo com solvente explícito (se quisermos trabalhar em concentrações próximas à cmc), ainda hoje, com os recursos computacionais disponíveis, é muito longo, pois o o número de moléculas de água que deve ser considerado é elevado. Já o solvente contínuo, embora modifique a geometria da molécula de tensoativo, não simula os fenômenos interfaciais (interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio na interface, etc.). A variação de $N_{ag}$ com T está mais relacionada com o balanço dessas interações e com a menor estruturação do solvente em T alta do que com uma variação na geometria de cada molécula de tensoativo, por esse motivo, uma mudança de T no cálculo teórico não leva à variação real de $N_{ag}$ com T. A inserção de solvente contínuo aumenta bastante o tempo de cálculo mas altera pouco os valores de Nag calculados, para a série $C_n$MeImCl, temos: $N_{ag}(solv) = 1{,}39\ N_{ag}(vácuo) - 14{,}77, r^2 = 0{,}998$. Além disso, os valores calculados em vácuo são mais próximos dos valores experimentais, assim, realizamos as otimizações em vácuo. Para a determinação de $C_n$MeImCl e $C_n$PyCl a diferentes T utilizamos um método híbrido teórico/experimental. Este apresentou limitações para tensoativos com cadeias hidrofóbicas mais curtas do que $C_{14}$. Um segundo método, que levou a valores razoáveis também para os tensoativos de cadeia curta foi utilizado.

Brevemente, o primeiro método pode ser descrito da seguinte forma: $V_{Surf}$ e $l_{Surf}$ dos tensoativos $C_{16}$MeImCl e $C_{16}$PyCl foram calculados através da geometria otimizada em vácuo; com estes, $N_{ag}$ foi calculado considerando-se uma micela esférica; este foi considerado como correspondente ao $N_{ag}$ a 25 °C; um valor de $\partial N_{ag}/\partial T$ (= -0.84 °$C^{-1}$ ± 0.14) foi extraído de dados da literatura (média de valores para 7 tensoativos aniônicos e

catiônicos) numa faixa de T de 20 a 60 °C. Este coeficiente foi então aplicado ao $N_{ag}$ calculado a 25 °C para o cálculo em outras T. É relevante que ($\partial N_{ag}/\partial T$) tenha sido relativamente independente da estrutura molecular do tensoativo ou de sua carga, i.e., variou em apenas 14% para as diferentes séries de tensoativos analisadas. Essa diferença é aceitável em termos de diferenciação nas estruturas e técnicas utilizadas para se determinar $N_{ag}$. O cálculo acima levou a bons resultados para $C_{14}$ e $C_{16}$ mas falhou para $C_{10}$ e $C_{12}$. O uso deste coeficiente levou a um valor negativo de $N_{ag}$ para $C_{10}$MeImCl a 75 °C. É de se esperar, realmente, que um tensoativo $C_{10}$ tenha $\partial N_{ag}/\partial T$ menor do que um tensoativo $C_{16}$, pois os valores de $N_{ag}$ para $C_{10}$ são menores do que para $C_{16}$. Assim, reunimos os dados de $N_{ag}$ em função de T disponíveis para $C_{12}$ (não encontramos valores para $C_{10}$) na literatura ($C_{12}SO_4Na$, T = 20 - 51.4 °C; $C_{12}NMe_3Cl$, T = 15 – 45 °C; $C_{12}NHMe_2Cl$, T = 15 – 55.1 °C; e $C_{12}NMe_3Br$, T = 20 – 50 °C (MALLIARIS et al., 1985)). Calculamos então $\partial N_{ag}/\partial T$ = -0.6221 °$C^{-1}$ ± 0.17. O uso deste, entretanto, levou a valores não razoáveis em altas temperaturas ($N_{ag}$ = 1, para $C_{10}$MeImCl a 75 °C), associados a uma incerteza muito alta (± 27%). Atribuímos essa falha no calculo à pouca disponibilidade de valores de $N_{ag}$ em função de T para tensoativos $C_{10}$ e $C_{12}$, pois, tendo número de dados sufucientes para calcular $\partial N_{ag}/\partial T$ para cada tamanho de cadeia, este modo de cálculo seria eficiente.

De forma a superar a falta de dados disponíveis na literatura, procedemos da seguinte forma. Valores de $N_{ag}$ calculados teoricamente foram utilizados e considerados válidos a 25 °C. Para cada tensoativo da série $C_n$MeImCl, o valor de $\partial N_{ag}/\partial T$ foi calculado através de resultados de EEL a 15, 25, 35 e 45 °C. Estes coeficientes foram então aplicados ao $N_{ag}$ calculado para se obter valores em outras temperaturas. Este procedimento pode ser testado comparando os valores calculados e experimentais de $N_{ag}$, na faixa de T de 15 a 45 °C. As Equações. 4.1 a 4.4 mostram excelentes correlações lineares com coeficiente angular próximo a um, esta comparação corrobora a validade do método proposto. Para manter a consistência, empregamos os mesmos valores de $\partial N_{ag}/\partial T$ para o cálculo de $N_{ag}$ em função de T para as séries $C_n$MeImCl e $C_n$PyCl. A Equação 4.5 mostra a dependência de $\partial N_{ag}/\partial T$ com o número de átomos de carbono na cadeia hidrofóbica ($C_n$). As Equações 4.6 a 4.9 mostram o resultado do cálculo em função da temperatura.

$$N_{ag}(calc; C_{10}MeImCl) = 10.36 + 0.95\, N_{ag}(exp; C_{10}MeImCl), r^2 = 0.962 \qquad 4.1$$

$$N_{ag}(calc; C_{12}MeImCl) = 1.95 + 1.01\, N_{ag}(exp; C_{12}MeImCl), r^2 = 0.982 \qquad 4.2$$

$$N_{ag}(calc; C_{14}MeImCl) = 7.10 + 0.98\, N_{ag}(exp; C_{14}MeImCl), r^2 = 0.988 \qquad 4.3$$

$$N_{ag}(calc; C_{16}MeImCl) = 3.70 + 0.95\, N_{ag}(exp; C_{16}MeImCl), r^2 = 0.952 \qquad 4.4$$

$$\frac{\partial N_{agg}}{\partial T} = 1.38 - 0.165 C_n, r^2 = 0.943 \qquad 4.5$$

$$N_{ag}(C_{10}MeImCl) = 28.7 - 0.24\, T, r^2 = 0.9897 \qquad 4.6$$

$$N_{ag}(C_{12}MeImCl) = 64.3 - 0.66\, T, r^2 = 0.9918 \qquad 4.7$$

$$N_{ag}(C_{14}MeImCl) = 90.55 - 0.81\, T, r^2 = 0.9878 \qquad 4.8$$

$$N_{ag}(C_{16}MeImCl) = 129.60 - 1.30\, T, r^2 = 0.952 \qquad 4.9$$

O cálculo de cmc e $N_{ag}$ por EEL faz necessário o conhecimento dos valores de contraste ótico (*∂n/∂*[Surf]) das soluções aquosas de tensoativo. Os valores calculados para a série $C_n$MeImCl na faixa de T de 15 a 45 °C estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Contraste ótico, *∂n/∂*[Surf], e índices de refração à diluição infinita da série $C_n$MeImCl na faixa de T de 15 a 45 °C.

| T / °C | | $C_{10}$MeImCl | $C_{12}$MeImCl | $C_{14}$MeImCl | $C_{16}$MeImCl |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | *∂n/∂*[Surf] | 0,174±1 $10^{-3}$ | 0,169±1 $10^{-3}$ | 0,161±7 $10^{-3}$ | 0,151±2 $10^{-3}$ |
| | $n_0$ | 1,3556±1 $10^{-4}$ | 1,3379±1 $10^{-5}$ | 1,3376±4 $10^{-5}$ | 1,3124±1 $10^{-4}$ |
| 25 | *∂n/∂*[Surf] | 0,176±1 $10^{-3}$ | 0,164±2 $10^{-3}$ | 0,165±7 $10^{-3}$ | 0,147±2 $10^{-3}$ |
| | $n_0$ | 1,3546±1 $10^{-4}$ | 1,3371±2 $10^{-5}$ | 1,3369±5 $10^{-6}$ | 1,3117±1 $10^{-4}$ |
| 35 | *∂n/∂*[Surf] | 0,176±1 $10^{-3}$ | 0,162±1 $10^{-3}$ | 0,166±2 $10^{-3}$ | 0,145±1 $10^{-3}$ |
| | $n_0$ | 1,3533±1 10-4 | 1,3362±2 $10^{-5}$ | 1,3358±1 $10^{-5}$ | 1,3106±1 $10^{-4}$ |
| 45 | *∂n/∂*[Surf] | 0,167±1 $10^{-3}$ | 0,156±1 $10^{-3}$ | 0,162±1 $10^{-3}$ | 0,143±2 $10^{-3}$ |
| | $n_0$ | 1,3518±1 $10^{-4}$ | 1,3347±3 $10^{-5}$ | 1,3343±1 $10^{-5}$ | 1,3093±1 $10^{-4}$ |

### *4.2.2. Procedimentos empregados no cálculo dos parâmetros termodinâmicos: ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$, $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$)*

Várias formas são válidas para o cálculo das propriedades termodinâmicas de micelização. Vamos analisar cada uma delas, descartando apenas a possibilidade de uso de

$\alpha_{mic}$ calculado pelo método de Frahm, pelos motivos acima citados. Para o cálculo do $\Delta G^0_{mic}$, podemos utilizar os valores de cmc determinados por condutividade, ITC, EEL ou tensão superficial. Destes, apenas aqueles por condutividade e ITC foram determinados em toda a faixa de temperatura desejada. Vamos, portanto, usar tais valores para o cálculo de $\Delta G^0_{mic}$. Se compararmos os valores de $\Delta G^0_{mic}$ calculado com valores de cmc por condutividade e ITC, vemos que há pouca divergência – desde que utilizemos sempre o mesmo $\alpha_{mic}$. Podemos, como exemplo, verificar essa concordância pela correlação entre $\Delta G^0_{mic}$(Cond) e $\Delta G^0_{mic}$(ITC) para o $C_{14}$MeImCl, Equação 4.10.

$$\Delta G^0_{mic}(Cond) = 0{,}866 + 1{,}022\, \Delta G^0_{mic}(ITC);\ r^2 = 0.98378 \qquad 4.10$$

Alguma imprecisão na determinação dos valores de cmc de $C_{10}$MeImCl por ITC pode ter ocorrido pelo fato de termos feito a titulação em duas etapas, veja seção 4.2.1, assim, utilizamos os valores de condutividade para o cálculo de $\Delta G^0_{mic}$.

Em contraste com $\Delta G^0_{mic}$, não há um acordo entre os valores de $\Delta H^0_{mic}$, calculados a partir de ambas as técnicas. Para a maioria dos casos, a relação $\Delta H^0_{mic,Cond}$ / $\Delta H^0_{mic,ITC}$ é de 2,5 ± 0,5. Esta inconsistência já foi relatada pelo nosso grupo e outros (CHATTERJEE et al., 2001; GALGANO; EL SEOUD, 2010; KRESHECK, 1998; MOULIK; MITRA, 2009b; NAGHIBI; TAMURA; STURTEVANT, 1995), e pode ser atribuída ao fato de que vários fatores que afetam $\Delta H^0_{mic,Cond}$ não são considerados explicitamente no tratamento de dados pela análise de van't Hoff. Inicialmente, desvios relativos ao coeficiente de atividade (não-idealidade do meio) são fontes improváveis de discrepância porque a cmc desses tensoativos é pequena. Além disso, as correções introduzidas usando atividades, em vez de concentrações são negligenciáveis (ca. 1%) (LIU et al., 2011; MOULIK; MITRA, 2009b) relativa àquelas encontradas pela determinação de $\Delta H^0_{mic}$ pelas duas técnicas. O valor de $\Delta H^0_{mic,Cond}$ é dependente da forma como o cálculo é realizado. Na abordagem van't Hoff, $(\Delta G^0_{mic})/T$ é plotado em função de 1/T para uma faixa de T. A qualidade desses gráficos depende do número de pontos empregados e da acurácia dos mesmos. Por exemplo, o uso de número pequeno de pontos pode levar a um ajuste linear de $(\Delta G^0_{mic})/T$ em função de 1/T, gerando, portanto, um único valor de $\Delta H^0_{mic,Cond}$ para uma certa gama de temperaturas (MOULIK; MITRA, 2009b). Isto é problemático porque $\Delta H^0_{mic}$ é dependente T, devido ao efeito de T nas ligações de hidrogênio da água. Este problema pode ser evitado através do uso de um

número maior de dados, e ajustando-se a curva por um polinômio para se obter um valor de $\Delta H^0_{mic,Cond}$ dependente da temperatura. Mais importante, contudo, é que o modelo utilizado no tratamento de van't Hoff não leva em consideração fatores que são importantes para a formação de micelas de tensoativos iônicos, em particular, a dependência da geometria micelar, a densidade de carga superficial, e extensão da hidratação em relação à T. (MOULIK; MITRA, 2009b) Por outro lado, os efeitos de T sobre os parâmetros micelares acima mencionados são incluídos na determinação calorimétrica (direta) de $\Delta H^0_{mic}$, já que todos os fenômenos que ocorrem durante o processo de micelização contribuem para o fluxo de calor detectado pelo equipamento. Assim, um experimento de ITC permite a determinação acurada de $\Delta H^0_{mic}$. Através da equação de Gibbs, qualquer incerteza introduzida no cálculo de $\Delta H^0_{mic}$ será transmitida para $\Delta S^0_{mic}$, de forma que $\Delta S^0_{mic,ITC} > \Delta S^0_{mic,Cond}$ (GALGANO; EL SEOUD, 2010). Para a presente série de tensoativos, então, dados de condutividade não oferecem valores de $\Delta H^0_{mic}$ confiáveis e estes foram determinados por ITC.

Em resumo, os dados termodinâmicos foram calculados da seguinte maneira: cmc determinado por condutividade e $\alpha_{mic}$ de Evans foram utilizados para o cálculo de $\Delta G^0_{mic}$; foi utilizado o $\Delta H^0_{mic}$ determinado por calorimetria; $T\Delta S^0_{mic}$ foi calculado pela equação de Gibbs; $\Delta C_p{}^0_{mic}$ foi calculado pela dependência de $\Delta H^0_{mic}$ com T.

## 4.3. Inter-relação entre as propriedades determinadas

A determinação de propriedades físico-químicas e parâmetros termodinâmicos de soluções micelares é um estudo multi-técnicas. As propriedades determinadas são interdependentes, assim, para obtermos um panorama geral da influência da estrutura nessas propriedades, devemos fazer uso dessas relações, uma vez que é impossível se obter todas as propriedades desejadas por uma única técnica ou único método de cálculo.

No presente estudo, determinamos $N_{ag}$ por EEL e por cálculo teórico. Esses valores foram utilizados para obtermos $\alpha_{mic}$ por condutividade com acurácia. As cmc's foram determinadas por condutividade, calorimetria e EEL. A cmc determinada pela terceira técnica, por razões experimentais, tem valores menores do que aqueles determinados pelas duas primeiras. Não foi possível determinar a cmc por calorimetria para todos os tensoativos e alguns valores foram extrapolados. Assim, utilizamos os valores de cmc e $\alpha_{mic}$ por condutividade para o cálculo de $\Delta G^0_{mic}$. Com este valor de $\Delta G^0_{mic}$ e o valor de $\Delta H^0_{mic}$

determinado diretamente por calorimetria, calculamos $\Delta S^0_{mic}$. O cálculo de $\Delta C_p{}^0_{mic}$ vem da influência da temperatura em $\Delta H^0_{mic}$. Os valores de $[Água]_{interface}$ determinados por solvatocromismo fazem uso dos valores de cmc. Os valores de $D_{mic}$, fazem uso dos valores de cmc em $D_2O$, já que os valores de $D_{mic}$ foram determinados por RMN nesse solvente. Esses três últimos parâmetros, $\Delta C_p{}^0_{mic}$, $[Água]_{interface}$ e $D_{mic}$, contribuem para o bom entendimento da relação estrutura/propriedade de solução. A escolha de quais valores de certa propriedade (ou seja, determinados por qual técnica experimental) foram utilizados no cálculo das propriedades subsequentes foi realizada sempre tentando prezar pela acurácia e pela consistência de todas as propriedades determinadas. Assim, a decisão, de por exemplo, utilizar $\alpha_{mic}$ deteminado pelo método de Frahm ou de Evans no cálculo de $\Delta G^0_{mic}$, ou utilizar $\Delta H^0_{mic}$ determinado diretamente por calorimetria ou indiretamente pela dependência da cmc com a temperatura no cálculo de $\Delta S^0_{mic}$, foi tomada racionalmente, como exposto anteriormente.

## 4.4. Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica; $C_n$MeImCl

Afim de estudarmos o efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica em LITs, utilizamos a série $C_n$MeImCl. As curvas de titulação condutimétrica e ITC estão apresentadas nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. As propriedades de soluções micelares determinadas para esses tensoativos estão apresentadas na Tabela 4.2. Os parâmetros termodinâmicos de micelização estão apresentados na Tabela 4.3 e na Figura 4.7.

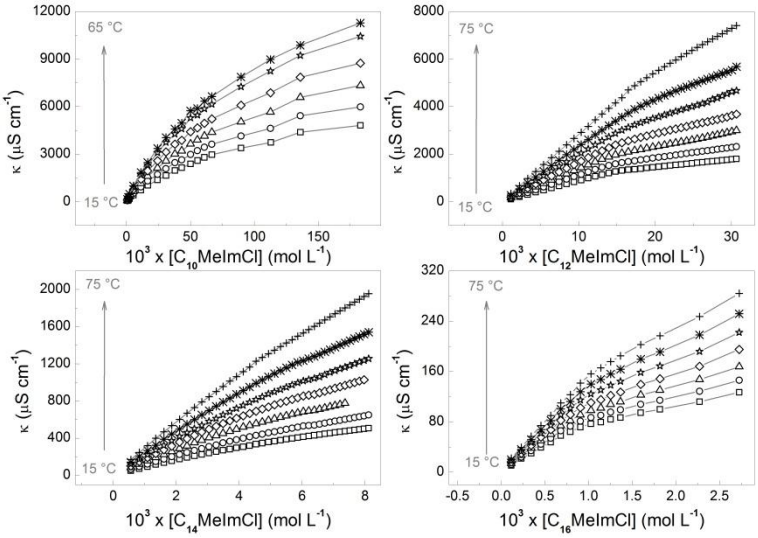



Figura 4.4: Gráficos de condutividade de solução em função da [Surf] para $C_n$MeImCl na faixa de temperatura de 15 a 75 °C. Os símbolos empregados e as temperaturas correspondentes estão apresentados a seguir: □, 15 °C; ○, 25 °C; △, 35 °C; ◊, 45 °C; ✯, 55 °C; ∗, 65 °C e +, 75 °C.

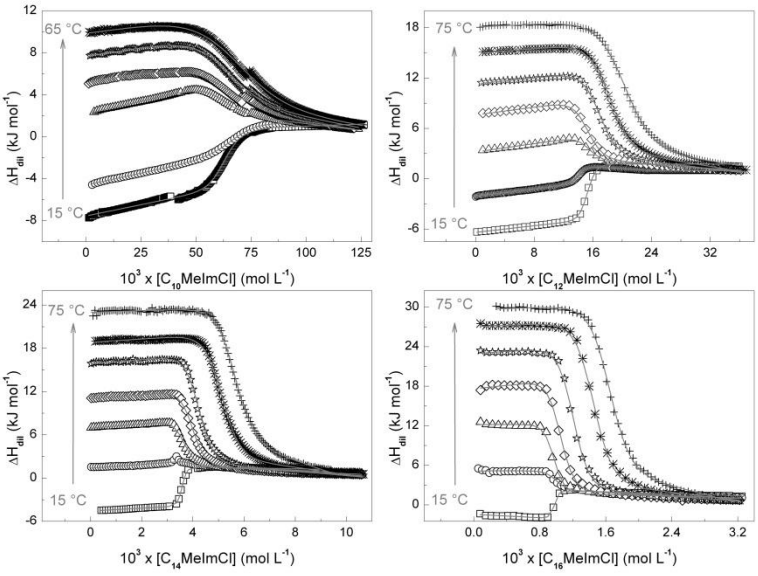



Figura 4.5: Curvas de titulação calorimétrica para $C_n$MeImCl na faixa de temperatura de 15 a 75 °C. Os símbolos empregados e as temperaturas correspondentes estão apresentados a seguir: □, 15 °C; ○, 25 °C; △, 35 °C; ◊, 45 °C; ✯, 55 °C; ∗, 65 °C e +, 75 °C.

### *4.4.1. Propriedades micelares de tensoativos (cmc, Nag, $\alpha_{mic}$)*

Tabela 4.2: Dependência do comprimento da cadeia hidrofóbica e da temperatura sobre número de agregação, $N_{ag}$, concentração micelar crítica, cmc e grau de dissociação do contra-íon, $\alpha_{mic}$.

| **$C_{10}$MeImCl** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado em vácuo | $N_{ag}$ experimental[c] | $\alpha_{mic}$[d] |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 61,04 | 62,12 | 34 | 25 | $0,23_8$ |
| 25 | 56,42 | 61,83 | 32 | 23 | $0,25_3$ |
| 35 | 55,07 | 61,54 | 30 | 20 | $0,26_8$ |
| 45 | 57,12 | 61,89 | 27 | 18 | $0,28_4$ |
| 55 | 56,83 | 69,16 | 24 | - | $0,29_9$ |
| 65 | 59,79 | 69,07 | 22 | - | $0,31_5$ |
| 75 | 69,02 | 70,12 | 19 | - | $0,33_0$ |

**$C_{12}$MeImCl**

| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado em vácuo | $N_{ag}$ experimental[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 14,57 | 15,31 | 57 | 54 | $0,22_2$ |
| 25 | 14,14 | 14,23 | 50 | 48 | $0,23_6$ |
| 35 | 14,23 | 15,05 | 43 | 42 | $0,24_8$ |
| 45 | 15,00 | 14,51 | 37 | 34 | $0,26_7$ |
| 55 | 16,00 | 16,52 | 30 | - | $0,30_7$ |
| 65 | 17,58 | 17,87 | 24 | - | $0,30_9$ |
| 75 | 20,42 | 19,99 | 17 | - | $0,32_8$ |

**$C_{14}$MeImCl**

| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado em vácuo | $N_{ag}$ experimental[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 3,64 | 3,59 | 84 | 79 | $0,24_4$ |
| 25 | 3,32 | 3,45 | 76 | 70 | $0,25_5$ |
| 35 | 3,70 | 3,62 | 68 | 61 | $0,24_3$ |
| 45 | 3,76 | 3,96 | 60 | 55 | $0,27_3$ |
| 55 | 3,83 | 4,21 | 51 | - | $0,27_1$ |
| 65 | 4,38 | 5,08 | 42 | - | $0,28_6$ |
| 75 | 5,53 | 5,42 | 34 | - | $0,29_0$ |

**$C_{16}$MeImCl**

| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado em vácuo | $N_{ag}$ experimental[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,85 | 0,98 | 109 | 111 | $0,19_2$ |
| 25 | 0,86 | 0,99 | 96 | 97 | $0,20_6$ |
| 35 | 0,91 | 0,97 | 83 | 79 | $0,23_1$ |
| 45 | 1,01 | 1,05 | 70 | 73 | $0,24_7$ |
| 55 | 1,17 | 1,21 | 56 | - | $0,26_8$ |
| 65 | 1,40 | 1,44 | 43 | - | $0,28_8$ |
| 75 | 1,75 | 1,75 | 30 | - | $0,30_6$ |

a. Cmc calculada por condutividade pelo método de Carpena (CARPENA et al., 2002).
b. Cmc determinada por calorimetria pelo método de Király (KIRÁLY; DEKÁNY, 2001).
c. $N_{ag}$ experimental determinado por espalhamento estático de luz.
d. $\alpha_{mic}$ por condutividade pelo método de Evans (EVANS, 1956).

No que concerne aos resultados da Tabela 4.2, o seguinte é relevante:

Exceto para os tensoativos $C_{10}$, existe uma excelente concordância entre os valores de cmc determinados por ITC e por condutividade. A diferença varia entre 0,3 e 39%. As razões para a dependência sistemática do valor de cmc em relação à técnica utilizada para determiná-la já foi discutida anteriormente (MUKERJEE; MYSELS, 1971). Por exemplo, Mukerjee e Mysels compilaram 54 valores de cmc para $C_{16}NMe_3Br$ (medidas a 25 °C), que diferem, *para a mesma técnica*, por 22%, a diferença entre técnicas diferentes é ainda maior, chegando a 59%. A diferença maior em nossos dados é observada para os tensoativos com dez carbonos na cadeia hidrofóbica e pode ser explicada pela forma utilizada para se determinar a cmc no experimento de ITC, conforme discutido anteriormente. Vale ressaltar que a forma como foi realizado o experimento pode afetar o valor da cmc pois a quebra entre os experimentos se deu aproximadamente nessa faixa de concentração, porém não deve afetar os valores determinados de $\Delta H^0_{mic}$ já que para a determinação deste último, a região central do entalpograma não interfere no procedimento dos cálculos.

Gráficos de cmc em função de T tem a forma típica em U, com valor mínimo geralmente entre 25 e 35 °C, Figura 4.6. Um aumento em T causa duas interações que afetam a cmc em direções opostas: um decréscimo de hidrofilicidade do tensoativo (em particular, um decréscimo na hidratação de suas cabeças-polares), este fator favorece a micelização, diminuindo assim a cmc. Um decréscimo na estrutura tridimensional da água, que corresponde também a um decréscimo na hidratação hidrofóbica do grupo alquila, este fator desfavorece a micelização, i.e., aumenta a cmc. Desta forma, conforme T aumenta, a contribuição deste último efeito também aumenta, e finalmente predomina a partir da temperatura de cmc mínima quando a cmc aumenta (CHEN; LIN; HUANG, 1998; LA MESA, 1990; MULLER, 1993).

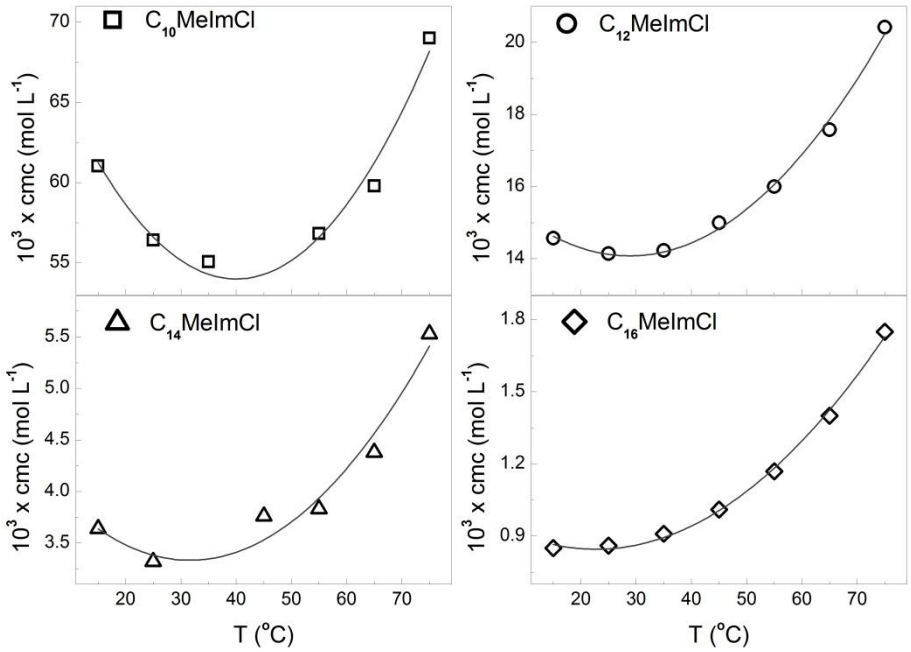



Figura 4.6: Gráfico típico de cmc em função da temperatura para a série $C_n$MeImCl: □, $C_{10}$MeImCl; ○, $C_{12}$MeImCl; △, $C_{14}$MeImCl; ◊, $C_{16}$MeImCl.

Conforme esperado, os valores de $\alpha_{mic}$ aumentam e $N_{ag}$ diminuem linearmente com um decréscimo no comprimento da cadeia e aumento de T. Os efeitos são consequência da maior área superfícial dos tensoativos de cadeia menor, e o decréscimo da interação das cabeças-polares em função do aumento de T, respectivamente (CHAKRABORTY; MOULIK, 2007).

### *4.4.2. Parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$, $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$)*

Os dados termodinâmicos para a série $C_n$MeImCl estão apresentados na Tabela 4.3 e na Figura 4.7. Em relação a esses dados, o seguinte pode ser concluído:

Tabela 4.3: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com o comprimento da cadeia hidrofóbica dos tensoativos e com temperatura.

| **$C_{10}$MeImCl** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -28,69 | 4,75 | -33,44 | -297 |
| 25 | -29,45 | 2,85 | -32,30 | -269 |
| 35 | -30,20 | 0,16 | -30,36 | -242 |
| 45 | -30,86 | -2,85 | -28,01 | -214 |
| 55 | -31,04 | -4,67 | -26,37 | -187 |
| 65 | -31,69 | -6,33 | -25,36 | -160 |
| 75 | -32,26 | -7,43 | -24,83 | -132 |

| **$C_{12}$MeImCl** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -34,92 | 6,78 | -41,70 | -536 |
| 25 | -36,15 | 2,04 | -38,19 | -481 |
| 35 | -36,88 | -3,10 | -33,78 | -425 |
| 45 | -37,78 | -7,00 | -30,78 | -370 |
| 55 | -37,52 | -10,14 | -27,38 | -315 |
| 65 | -38,23 | -12,77 | -25,46 | -260 |
| 75 | -38,39 | -15,68 | -22,71 | -204 |
| **$C_{14}$MeImCl** | | | | |
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -40,56 | 5,51 | -46,07 | -685 |
| 25 | -41,82 | -0,54 | -41,28 | -595 |
| 35 | -43,389 | -6,32 | -37,07 | -505 |
| 45 | -43,62 | -10,41 | -33,21 | -416 |
| 55 | -44,815 | -15,05 | -29,77 | -326 |
| 65 | -45,057 | -17,31 | -27,75 | -236 |
| 75 | -45,661 | -19,11 | -26,55 | -146 |
| **$C_{16}$MeImCl** | | | | |
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -47,42 | 4,25 | -51,67 | -913 |
| 25 | -48,63 | -2,75 | -45,88 | 481 |
| 35 | -49,64 | -10,08 | -39,56 | -638 |
| 45 | -50,41 | -16,5 | -33,91 | -501 |
| 55 | -50,67 | -21,12 | -29,55 | -364 |
| 65 | -50,75 | -24,12 | -26,63 | -227 |
| 75 | -50,71 | -24,64 | -26,07 | -89 |

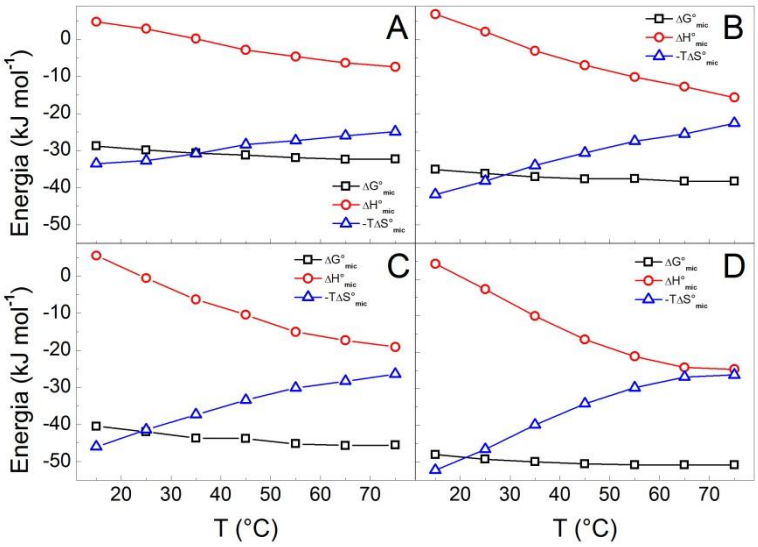



Figura 4.7: Parâmetros termodinâmicos de micelização calculados a partir de cmc e $\alpha_{mic}$ calculados por condutividade e $\Delta H^0_{mic}$ calculado por ITC, $\Delta G^0_{mic}$ (□); $\Delta H^0_{mic}$, (○); $-T\Delta S^0_{mic}$ (△). Parte A: $C_{10}$MeImCl; parte B, $C_{12}$MeImCl; parte C, $C_{14}$MeImCl; parte D, $C_{16}$MeImCl.

É sabido que a micelização de tensoativos é um processo espontâneo. O valor de $\Delta G^0_{mic}$ nos dá a idéia do quão grande é a tendência para a formação de micelas, sendo que quanto mais negativo o valor deste, maior a tendência. Como todos os valores de $\Delta G^0_{mic}$ são negativos é mais intuitivo, portanto, discutir seu valor em módulo, sendo que quanto maior $|\Delta G^0_{mic}|$ maior é a tendência à micelização. No dados apresentados, $|\Delta G^0_{mic}|$ aumenta com o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica, devido essencialmente ao aumento do efeito hidrofóbico. Para esclarecermos quais os fatores que levam a esse comportamento é interessante analisarmos separadamente as contribuições entálpicas e entrópicas.

Os valores de $\Delta H^0_{mic}$, inicialmente positivos, diminuem com o aumento de T, a partir de certo valor de T, passam a ser negativos, contribuindo com a micelização. Isso é, a entalpia de micelização é endotérmica a baixas temperaturas, e exotérmica a altas temperaturas. Contribuições hidrofóbicas e eletrostáticas contribuem para a magnitude de $\Delta H^0_{mic}$ (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997; MULLER, 1990, 1991, 1993; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). A maior contribuição para a entalpia de micelização é associada com a transferência da cadeia hidrofóbica das moléculas de tensoativo do ambiente aquoso para o interior micelar. Esse fenômeno é acompanhado da liberação das moléculas de água de solvatação; esse efeito, espera-se, é exotérmico (BASHFORD; WOOLLEY, 1985; FAUCOMPRE; LINDMAN, 1987). Interações eletrostáticas envolvem dois fatores opostos: a repulsão

(exotérmica) entre as cabeças-polares, entre os contra-íons e a atração (endotérmica) entre a cabeça-polar e o contra-íon. Como as interações eletrostáticas repulsivas envolvem um número muito maior de íons do que as atrativas, a contribuição líquida no $\Delta H^0_{mic}$, espera-se, é exotérmica. Outras interações que acompanham o processo de micelização incluem: mudanças conformacionais, devido a um aumento na fração de confôrmeros trans na cadeia hidrofóbica, impedimento estérico entre as cabeças-polares na interface e porque as cadeias hidrofóbicas estão "amarradas" à interface (CHACHATY; BREDEL, 1992; NAGARAJAN, 2003). Os sinais dessas contribuições não são conhecidos, mas sua magnitude é provavelmente pequena (GROSMAIRE et al., 2002), i.e., $\Delta H^0_{mic}$ é, espera-se, exotérmico, especialmente para um tensoativo de cadeia longa.

Por outro lado, $\Delta S^0_{mic}$ é sempre positivo e diminui em função do aumento de T. O termo $\Delta S^0_{mic}$ é associado com a transferência de moléculas de tensoativo da pseudo-fase aquosa para a micela e contém as seguintes contribuições: liberação de uma fração substancial das moéculas de água de solvatação nas cadeias hidrofóbicas; mudança na hidratação das cabeças polares de acordo com a densidade de carga superficial, devido a associação de moléculas de tensoativo e contra-íons; diminuição dos graus de liberdade das cabeças polares na interface micelar. A soma desses processos causa um aumento nos graus de liberdade do sistema, i.e., a variação da entropia é positiva. A mesma linha de racionalização explica as mudanças de $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$ em $\Delta G^0_{mic}$ em função de T. Isso é, a contribuição do termo entrópico domina o efeito hidrofóbico à T ambiente, é reduzido com o aumento desta e a micelização pode ser dirigida por uma entalpia de associação exotérmica, i.e., em altas temperaturas (KIRÁLY; DEKÁNY, 2001; LAH; POHAR; VESNAVER, 2000). Apesar de a contribuição de desidratação dos grupos alquila para $\Delta H^0_{mic}$ diminuir em T alta, é mais do que compensada pelo aumento (exotérmico) da repulsão entre as cabeças polares e diminuição (endotérmica) da atração cabeça-polar/contra-íon, como consequência do concomitante aumento de $\alpha_{mic}$. Outro fator que explica a compensação de $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$ é a existência das forças de dispersão de London, estas tem papel importante em $\Delta H^0_{mic}$ e podem ser especialmente importantes especialmente em altas temperaturas (NUSSELDER; ENGBERTS, 1992).

Estas conclusões podem ser corroboradas pela análise dos efeitos dos grupos que compõem os tensoativos nos parâmetros termodinâmicos de micelização. Considerando

aditivo o efeito dos grupos, podemos dividir cada parâmetro termodinâmico em contribuições da cabeça-polar (CP), da metila terminal ($CH_3$) e de cada grupo metileno ($CH_2$) que compõe a porção hidrofóbica, multiplicada pelo número de grupos metileno ($N_{CH2}$). A equação geral é (Equação 4.11):

$$Parâm.termodin. = contrib.de\ (CP + CH_3) + N_{CH2}\ \times contrib.de\ (CH_2) \qquad 4.11$$

Nesta análise considera-se a contribuição da metila terminal como independente do tamanho da cadeia e da estrutura da cabeça-polar. Então, tomamos este valor como uma constante ao longo de todas as séries de tensoativos. Dessa forma, o coeficiente linear de um gráfico do parâmetro termodinâmico em função do número de metilenos na cadeia apolar reflete a transferência da cabeça-polar do seio da solução de tensoativo, para a interface micelar, enquanto que seu coeficiente angular reflete a transferência de um metileno do ambiente aquoso para a pseudo-fase micelar (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Os resultados dessas análises para a série $C_n$MeImCl de 15 a 75 °C estão representados na Figura 4.8. Alguns valores calculados estão apresentados na Tabela 4.4, a saber os valores a 25 e a 45 °C. A contribuição de um grupo metilênico para o $\Delta G^0_{mic}$, espera-se, é próxima de -3 kJ $mol^{-1}$ (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997), a Tabela 4.4, mostra que de fato este é o caso.

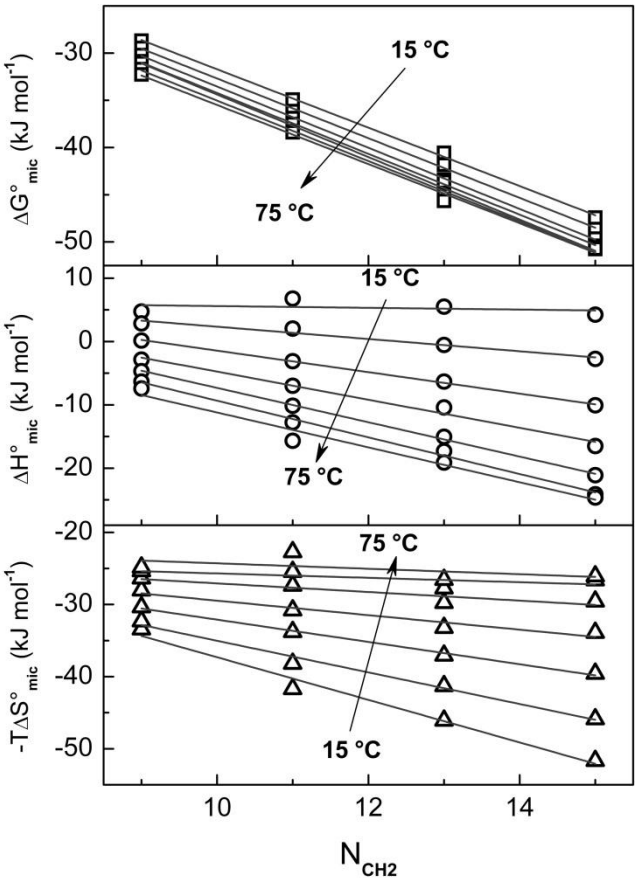



Figura 4.8: Dependência do número de grupos metileno na cadeia hidrofóbica do tensoativo, $N_{CH2}$, sobre os parâmetros termodinâmicos de agregação de $C_n$MeImCl.

Tabela 4.4: Contribuições dos grupos que constituem as moléculas de tensoativo: $CH_2$, $CH_3$ e CP para os parâmetros termodinâmicos de micelização, nas temperaturas de 25 a 45 °C, para a série $C_n$MeImCl.

| **$C_n$MeImCl**[a] | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T / °C | $\Delta G^0_{CH3+CP}$ | $\Delta G^0_{CH2}$ | $\Delta H^0_{CH3+CP}$ | $\Delta H^0_{CH2}$ | $T\Delta S^0_{CH3+CP}$ | $T\Delta S^0_{CH2}$ |
| 25 | -1,08 ± 0,9 | -3,16 ± 0,08 | 12,03 ± 2 | -0,97 ± 0,1 | 13,10 ± 2 | 2,19 ± 0,2 |
| 45 | -1,99 ± 0,9 | -3,22 ± 0,07 | 17,43 ± 2 | -2,22 ± 0,2 | 19,41 ± 2 | 1,01 ± 0,2 |

a. Os coeficientes de correlação são ≥ 0.998, 0.94, e 0.92 para os gráficos de $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$, respectivamente. $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$ estão em kJ $mol^{-1}$.

Por fim, todos os valores de $\Delta C_p{}^0_{mic}$ são negativos, veja Tabela 4.3, de acordo com a transferência de moléculas de tensoativos da fase aquosa (ordenada pela hidratação hidrofóbica), para o interior micelar, livre de água e mais lábil (CHATTERJEE et al., 2001; KRESHECK, 1998; NAGHIBI; TAMURA; STURTEVANT, 1995; PAULA et al., 1995). A 25 °C os valores de $\Delta C_p{}^0_{mic}$ calculados são: -269, -481, -595 e -775 $JK^{-1}mol^{-1}$, para $C_{10}$MeImCl, $C_{12}$MeImCl, $C_{14}$MeImCl, e $C_{16}$MeImCl, respectivamente. À temperatura ambiente, a variação

em $\Delta C_p^0{}_{mic}$ é função linear da superfície hidrofóbica que não está exposta à água no interior micelar (GILL; WADSÖ, 1976; JOLICOEUR; PHILIP, 1974; LUMRY; RAJENDER, 1970; MEHRIAN et al., 1993). Por exemplo, $\Delta C_p^0{}_{mic}$ a 25 °C para $C_{12}$MeImCl é -481 J $mol^{-1}$ $K^{-1}$, indicando que 15 átomos de hidrogênio não estão em contato com moléculas de água no interior micelar, o que corresponde à metila terminal e mais seis grupos metilênicos. Consequentemente, os cinco $CH_2$ restantes mais a cabeça-polar estão expostos a moléculas de água no agregado micelar. Esse cálculo é simplificado porque a contribuição do contra-íon para o $\Delta C_p^0{}_{mic}$ também deveria ser considerada. Esta é calculada como ≈ -54 $Jmol^{-1}$ $K^{-1}$, baseado no valor de $\Delta C_p^0$ de hidratação do íon cloreto, -70 $Jmol^{-1}$ $K^{-1}$ (MARCUS, 1997), e ($\beta_{mic}$ = 0.77). Esta última contribuição reduz o número dos grupos $CH_2$ expostos à água em um.

## 4.5. Efeito da estrutura da cabeça-polar; $C_n$MeImCl, $C_n$PyCl e $C_{(n-1)}$AEtBzMe$_2$Cl

O estudo da influência da estrutura da cabeça-polar nos parâmetros de micelização foi feito em duas etapas. Na primeira etapa, comparamos tensoativos contendo três estruturas semelhantes na cabeça-polar. Todas têm nitrogênio quaternário e anel aromático em sua estrutura. O que diferencia as três estruturas é a acidez de seus hidrogênios, sendo que nos cloretos de 1-(1-alquil)-3-metilimidazólio o H2 é relativamente ácido, nos cloretos de 1-(1-alcanoil)-amidoetil benzildimetilamônio, o hidrogênio do grupo amida é mais ácido e os cloretos de 1-(1-alquil)piridínio tem a menor acidez dos três grupos. Na segunda etapa estudamos o efeito do volume da cabeça-polar em cloretos de 1-(1-alquil)-3-(1-hexadecil)imidazólio com grupo alquila secundário de 1 a 5 átomos de carbono. Essa seção refere-se à primeira etapa e seu objetivo é estudar o efeito da acidez na cabeça-polar na micelização. A segunda etapa será discutida na seção 4.6. Como metodologia, utilizamos a mesma rotina usada para a seção anterior na determinação de propriedades de soluções e parâmetros termodinâmicos, sendo que a série dos cloretos de 1-(1-alquil)piridínio, por falta de dados consistentes na literatura, foi sintetizada e seus parâmetros foram determinados. Os dados para a série cloretos de 1-(1-alcanoil)-amidoetil benzildimetilamônio estavam disponíveis de trabalhos anteriores em nosso grupo de pesquisa e foram usados como tais (SHIMIZU; EL SEOUD, 2003b; SHIMIZU; PIRES; EL SEOUD, 2004; SHIMIZU et al., 2004). A determinação de concentração de água interfacial foi realizada por solvatocromismo para $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$PyCl e $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl bem como a determinação das cargas parciais de cada átomo da cabeça-polar por cálculo teórico.

### *4.5.1. Propriedades micelares de tensoativos (cmc, Nag, $\alpha_{mic}$)*

As propriedades de soluções micelares dos cloretos de 1-(1-alquil)piridínio e cloretos de 1-(1-alcanoil)-amidoetil benzildimetilamônio estão apresentadas na Tabela 4.5. Para manter a brevidade não repetiremos os valores dessas propriedades, apresentados na Tabela 4.2, para a série $C_n$MeImCl, mas a discussão fará uso desses para racionalização dos efeitos da estrutura da cabeça polar.

Tabela 4.5: Dependência de número de agregação, $N_{ag}$, concentração micelar crítica, cmc e grau de dissociação do contra-íon, $\alpha_{mic}$ com a estrutura da cabeça-polar dos ternsoativos, o comprimento da cadeia hidrofóbica e a temperatura para as séries $C_n$PyCl e $C_n$AEtBzMe$_2$Cl.

| **$C_{10}$PyCl** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 66,40 | 46,14 | 45 | $0,29_3$ |
| 25 | 63,51 | 46,51 | 42 | $0,31_2$ |
| 35 | 70,68 | 46,52 | 39 | $0,33_1$ |
| 45 | 74,67 | 49,30 | 37 | $0,35_1$ |
| 55 | 66,62 | 47,70 | 34 | $0,3_7$ |
| 65 | 75,66 | 49,37 | 32 | $0,38_9$ |
| 75 | 72,20 | 51,67 | 29 | $0,40_9$ |
| **$C_{12}$PyCl** | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 16,98 | 19,18 | 67 | $0,31_1$ |
| 25 | 16,44 | 18,45 | 60 | $0,30_0$ |
| 35 | 16,73 | 18,90 | 53 | $0,31_1$ |
| 45 | 17,43 | 20,60 | 47 | $0,32_1$ |
| 55 | 17,65 | 20,30 | 40 | $0,31_4$ |
| 65 | 19,72 | 21,53 | 34 | $0,34_3$ |
| 75 | 20,60 | 23,30 | 27 | $0,44_8$ |
| **$C_{14}$PyCl** | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 4,34 | 4,15 | 93 | $0,23_3$ |
| 25 | 4,01 | 3,22 | 85 | $0,23_9$ |
| 35 | 4,24 | 3,86 | 77 | $0,25_4$ |
| 45 | 4,51 | 4,55 | 69 | $0,2_6$ |
| 55 | 4,76 | 4,78 | 61 | $0,26_6$ |
| 65 | 5,45 | 5,47 | 53 | $0,27_7$ |
| 75 | 5,97 | 6,62 | 45 | $0,28_5$ |

| **$C_{16}PyCl$** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 1,11 | 1,12 | 122 (109) | $0,22_3$ |
| 25 | 1,07 | 1,22 | 109 (94) | $0,22_4$ |
| 35 | 0,97 | 1,12 | 96 (84) | $0,25_2$ |
| 45 | 1,00 | 1,23 | 83 (75) | $0,27_6$ |
| 55 | 1,25 | 1,35 | 69 | $0,31_0$ |
| 65 | 1,38 | 1,52 | 56 | $0,32_5$ |
| 75 | 1,69 | 1,79 | 43 | $0,34_7$ |
| **$C_9AEtBzMe_2Cl$** | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 21,8 | 25,0 | 21 | 0,27 |
| 25 | 24,0 | 24,6 | 19 | 0,29 |
| 35 | 22,8 | 28,4 | 17 | 0,30 |
| 45 | 22,3 | 27,3 | 14 | 0,33 |
| 55 | 23,2 | 30,5 | 12 | 0,35 |
| 65 | 23,1 | 31,7 | 10 | 0,38 |
| **$C_{11}AEtBzMe_2Cl$** | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 5,85 | 6,06 | 54 | 0,22 |
| 25 | 5,90 | 6,00 | 49 | 0,23 |
| 35 | 5,84 | 6,25 | 44 | 0,25 |
| 45 | 6,26 | 6,68 | 40 | 0,27 |
| 55 | 6,69 | 7,14 | 35 | 0,29 |
| 65 | 5,96 | 7,82 | 30 | 0,32 |
| 75 | 8,59 | 9,04 | 26 | 0,34 |
| **$C_{13}AEtBzMe_2Cl$** | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 1,41 | 1,40 | 87 | 0,16 |
| 25 | 1,41 | 1,33 | 80 | 0,18 |
| 35 | 1,61 | 1,51 | 72 | 0,21 |
| 45 | 1,60 | 1,71 | 65 | 0,22 |
| 55 | 1,84 | 1,88 | 58 | 0,24 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 65 | 1,98 | 2,40 | 51 | 0,25 |
| 75 | 2,35 | 2,90 | 44 | 0,26 |
| **$C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl** | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado[c] | $\alpha_{mic}$[d] |
| 15 | 0,31 | 0,36 | 120 | 0,16 |
| 25 | 0,35 | 0,37 | 110 | 0,19 |
| 35 | 0,36 | 0,35 | 100 | 0,21 |
| 45 | 0,43 | 0,45 | 91 | 0,22 |
| 55 | 0,52 | 0,51 | 81 | 0,24 |
| 65 | 0,59 | 0,64 | 71 | 0,25 |
| 75 | 0,92 | 0,83 | 61 | 0,26 |

a. Cmc calculada por condutividade pelo método de Carpena (CARPENA et al., 2002).
b. Cmc determinada por calorimetria pelo método de Király (KIRÁLY; DEKÁNY, 2001).
c. $N_{ag}$ para a série de $C_n$PyCl calculados da mesma forma que para a série $C_n$MeImCl. Os valores de $C_{16}$PyCl entre parêntesis são experimentais determinados por EEL com adição de 8 x cmc de NaCl. $N_{ag}$ para a série $C_n$AEtBzMe$_2$Cl foram calculados com a ajuda de valores de $N_{ag}$ para cloretos de alquiltrimetilamônio, $C_n$NMe$_3$Cl, da seguinte forma: (1) valores de $N_{ag}$ para o $C_{10}$NMe$_3$Cl foram calculados a diferentes temperaturas pela dependência linear de $N_{ag}$ dos homólogos: ($C_{12}$NMe$_3$Cl, $C_{14}$NMe$_3$Cl, e $C_{16}$NMe$_3$Cl) com $N_{CH2}$; (2) para cada $C_n$NMe$_3$Cl, um gráfico de $N_{ag}$ em função de T foi ajustado por uma reta (3) considerando os dados de todos os tensoativos, e as dependências $N_{ag}$ com $N_{CH2}$ e T tomadas como lineares, foi gerada a equação $N_{agg} = -158.94 + 18.32N_{CH_2} + (1.03 - 0.125N_{CH_2})T$, que descreve a dependência de $N_{ag}$ com $N_{CH2}$ e T para a série $C_n$NMe$_3$Cl e (4) foi assumido que a mesma equação se aplicasse para a série $C_n$AEtBzMe$_2$Cl e assim cada $N_{ag}$ foi calculado para cada tensoativo em cada T.
d. $\alpha_{mic}$ por condutividade pelo método de Evans (EVANS, 1956).

Podemos verificar que existe concordância entre os valores de cmc calculados por condutividade e calorimetria. O aumento de T causa: diminuição na cmc até um mínimo em aproximadamente 35 °C e depois aumento formando a curva típica em formato de "U", diminuição em $N_{ag}$ e aumento na $\alpha_{mic}$. Além disso, há boa correlação linear entre $N_{ag}$ experimental e teórico ao longo da temperatura para o $C_{16}$PyCl, coeficientes de correlação, $r^2$ = 0,9891. O aumento no tamanho da cadeia hidrofóbica causa diminuição na cmc, em $N_{ag}$ e em $\alpha_{mic}$. Esses comportamentos são esperados conforme motivos expostos acima (seção 4.4.1).

No que concerne à influência da estrutura da cabeça polar nas propriedades, podemos comparar o valor de determinada propriedade, para cada série, com os

tensoativos de mesmo comprimento de cadeia nas demais. Os valores de $N_{ag}$ teórico das três séries de tensoativos são linearmente correlacionados. As correlações mostram claramente a influência da estrutura da cabeça-polar, como mostrado pelas equações 4.12 e 4.13 para os hexadecis:

$$\left(N_{ag}\right)_{Calc} C_{16}PyCl = 13.8306 + 0.9913\left(N_{ag}\right)_{Calc} C_{16}MeImCl; r^2 = 0.9998 \qquad 4.12$$

$$\left(N_{ag}\right)_{Calc} C_{15}AEtMe_2Cl = -1.6721 + 1.1655\left(N_{ag}\right)_{Calc} C_{16}MeImCl; r^2 = 0.9997 \qquad 4.13$$

Assim, a dependência de $(N_{ag})_{Calc}$ com T é quase a mesma para os tensoativos que contém o anel heterocíclico (estrutura planar rígida). Essa dependência é maior para $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl provavelmente por causa da estrutura relativamente flexível de sua cabeça-polar e do efeito de T sobre as ligações de hidrogênio formadas pelos grupos amida. Além disso, os valores de cmc e de $\alpha_{mic}$ diminuem na ordem $C_n$PyCl > $C_n$MeImCl > $C_{(n-1)}$AEtBzMe$_2$Cl. A diminuição na cmc indica maior tendência à formação de micelas, para explicitar os fatores que contribuem para esse comportamento, analisamos os parâmetros termodinâmicos para essas três séries.

### *4.5.2. Parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$, $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$ )*

Os parâmetros termodinâmicos de micelização dos cloretos de 1-(1-alquil)piridínio e 1-(1-alcanoil)-amidoetil benzildimetilamônio estão apresentados na Tabela 4.6 e, para clareza de comparação, os valores de $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $\Delta S^0_{mic}$ para os tensoativos $C_{14}$, estão apresentados na Figura 4.9. Conforme mencionado anteriormente, não repetimos os valores para a série $C_n$MeImCl, embora os utilizemos na discussão.

Tabela 4.6: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com a estrutura da cabeça--polar, o comprimento da cadeia hidrofóbica dos tensoativos e a temperatura para as séries $C_n$PyCl e $C_n$AEtBzMe$_2$Cl.

| **$C_{10}$PyCl** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -29,01 | 6,80 | -35,81 | -386 |
| 25 | -29,64 | 3,19 | -32,83 | -330 |
| 35 | -30,29 | -0,75 | -29,54 | -274 |
| 45 | -30,65 | -2,57 | -28,08 | -219 |
| 55 | -31,39 | -4,15 | -27,24 | -163 |
| 65 | -31,82 | -5,07 | -26,75 | -107 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 75 | -32,14 | -7,11 | -25,03 | -51 |
| **$C_{12}$PyCl** | | | | |
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -32,26 | 6,21 | -38,47 | -497 |
| 25 | -33,75 | 1,82 | -35,57 | -437 |
| 35 | -34,55 | -2,45 | -32,10 | -378 |
| 45 | -35,06 | -6,07 | -28,99 | -318 |
| 55 | -36,36 | -8,84 | -27,52 | -259 |
| 65 | -36,52 | -11,11 | -25,41 | -200 |
| 75 | -34,83 | -12,85 | -21,98 | -140 |
| **$C_{14}$PyCl** | | | | |
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -40,22 | 5,31 | -45,53 | -678 |
| 25 | -42,58 | 0 | -42,58 | -598 |
| 35 | -42,83 | -6,26 | -36,57 | -519 |
| 45 | -43,31 | -11,53 | -31,78 | -440 |
| 55 | -44,28 | -15,03 | -29,25 | -361 |
| 65 | -44,69 | -18,12 | -26,57 | -281 |
| 75 | -44,85 | -20,64 | -24,21 | -202 |
| **$C_{16}$PyCl** | | | | |
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -46,04 | 4,86 | -50,90 | -752 |
| 25 | -47,31 | -1,16 | -46,15 | -678 |
| 35 | -48,49 | -6,92 | -41,57 | -603 |
| 45 | -49,00 | -14,05 | -34,95 | -528 |
| 55 | -49,05 | -18,98 | -30,07 | -453 |
| 65 | -49,40 | -23,67 | -25,73 | -379 |
| 75 | -49,38 | -25,36 | -24,02 | -304 |
| **$C_9$AEtBzMe$_2$Cl** | | | | |
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | −32,4 | 5,3 | 37,7 | −505 |
| 25 | −33,3 | 0,6 | 33,8 | −450 |
| 35 | −33,7 | −3,8 | 29,9 | −395 |
| 45 | −34,3 | −7,3 | 27,0 | −340 |
| 55 | −34,5 | −10,3 | 24,1 | −285 |
| 65 | −34,2 | −13,3 | 20,9 | −230 |
| 75 | — | — | — | — |
| **$C_{11}$AEtBzMe$_2$Cl** | | | | |
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | −39,1 | 4,1 | 43,2 | −643 |
| 25 | −40,2 | −2,3 | 37,9 | −589 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 35 | −40,9 | −7,7 | 33,2 | −534 |
| 45 | −41,5 | −12,8 | 28,7 | −480 |
| 55 | −42,0 | −17,3 | 24,7 | −426 |
| 65 | −42,0 | −19,8 | 22,2 | −371 |
| 75 | −42,1 | −24,7 | 17,4 | −317 |

**$C_{13}AEtBzMe_2Cl$**

| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | -45,9 | 1,7 | 47,6 | −782 |
| 25 | -47,5 | -6,0 | 41,5 | −692 |
| 35 | -48,2 | -11,7 | 36,5 | −602 |
| 45 | -48,6 | -17,5 | 31,1 | −513 |
| 55 | -49,1 | -23,1 | 26,1 | −423 |
| 65 | -49,0 | -26,0 | 23,0 | −334 |
| 75 | -49,2 | -30,2 | 19 | −244 |

**$C_{15}AEtBzMe_2Cl$**

| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | -52,4 | -1,0 | 51,4 | −927 |
| 25 | −53,8 | −8,8 | 44,9 | −825 |
| 35 | −55,0 | −16,9 | 38,2 | −723 |
| 45 | −55,3 | −23,4 | 31,9 | −621 |
| 55 | −55,8 | −28,7 | 27,0 | −519 |
| 65 | −55,7 | −31,6 | 24,1 | −417 |
| 75 | −55,8 | −36,4 | 19,4 | −315 |

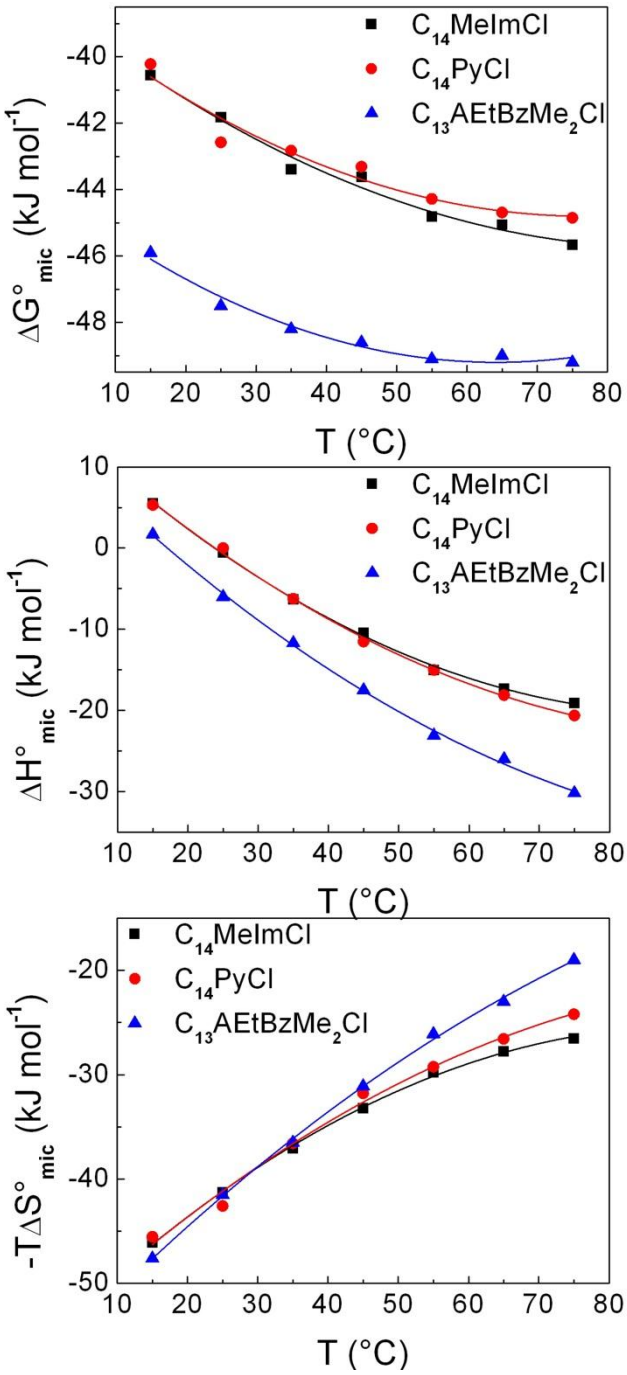



Figura 4.9: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com T para os tensoativos $C_{14}$MeImCl (■), $C_{14}$PyCl (●) e $C_{13}$AEtBzMe$_2$Cl (▲).

A respeito dos resultados apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.9, podemos concluiro seguinte:

Fica claro ao olharmos a Figura 4.9 que os três tensoativos seguem a mesma tendência nos parâmetros de micelização com a temperatura, mas que para o tensoativo $C_{13}$AEtBzMe$_2$Cl a influência desta é maior, em particular para $\Delta S^0_{mic}$. Além disso, a

micelização do tensoativo $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ é sempre exotérmica, na faixa de temperatura estudada. Este tensoativo é a exceção pois, para todos os outros, $\Delta H^0_{mic}$ é positivo e dimiui com o aumento da temperatura, até que muda de sinal. Assim, a entalpia de micelização é endotérmica à baixas temperaturas, tornando-se exotérmica em temperaturas maiores. Por outro lado, $\Delta S^0_{mic}$ é sempre positivo, e diminui com o aumento de T. Assim, a contribuição do termo entrópico que domina o efeito hidrofóbico à temperatura ambiente é reduzida e a micelização pode ser dirigida por uma entalpia de associação exotérmica (GILL; WADSÖ, 1976; JOLICOEUR; PHILIP, 1974; LAH; POHAR; VESNAVER, 2000; LUMRY; RAJENDER, 1970; MEHRIAN et al., 1993), como é o caso para $C_{16}PyCl$ em T = 75 °C, e para $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ em T ≥ 55 °C. Os motivos para essa compensação foram explicitados anteriormente e não serão discutidos aqui.

A ordem de $\Delta G^0_{mic}$ é dada por: $|\Delta G^0_{mic}(C_nAEtBzMe_2Cl)|$ >> $|\Delta G^0_{mic}(C_nMeImCl)|$ > $|\Delta G^0_{mic}(C_nPyCl)|$. Para uma melhor compreensão dos fatores que levam a esta diferença, analizamos as contribuições de cada grupo estrutural dos tensoativos. A contribuição de um grupo metilênico para o $\Delta G^0_{mic}$ é próxima de -3 kJ $mol^{-1}$ e independente da estrutura da cabeça-polar do tensoativo (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997), (Tabela 4.7). Os valores de $\Delta G^0_{CH3+CP}$ apresentam a seguinte ordem: $|C_nAEtBzMe_2Cl|$ ≥ $|C_nMeImCl|$ ≥ $|C_nPyCl|$, devido essencialmente a $\Delta H^0_{CH3+CP}$, se comparamos apenas $C_nMeImCl$ e $C_nPyCl$, enquanto que para a série $C_nAEtBzMe_2Cl$ a contribuição de $T\Delta S^0_{CH3+CP}$ é mais importante. $\Delta H^0_{CH3+CP}$ diminui de 13,3 ± 0,6 kJ $mol^{-1}$ ($C_nAEtBzMe_2Cl$) para 12,03 ± 2 kJ $mol^{-1}$ para $C_nMeImCl$ e atinge um valor mínimo de 9,89 ± 0,5 kJ $mol^{-1}$ para $C_nPyCl$ a 25 °C; os valores a 45 °C apresentam a mesma tendência. Os valores de $T\Delta S^0_{CH3+CP}$ não apresentam diferenças significantes entre $C_nMeImCl$ e $C_nPyCl$. A diferença de quase 5 kJ $mol^{-1}$ encontrada para $C_nAEtBzMe_2Cl$ pode ser atribuída à ligações de hidrogênio diretas ou mediadas por moléculas de água entre os grupos amida na região interfacial, provavelmente acopladas com interações hidrofóbicas entre o grupo benzil a a cadeia alquílica porque o anel dobra para o interior micelar (SHIMIZU; PIRES; EL SEOUD, 2004).

Tabela 4.7: Contribuições dos grupos que constituem as moléculas de tensoativo: $CH_2$, $CH_3$ e CP para os parâmetros termodinâmicos de micelização, nas temperaturas de 25 a 45 °C, para as séries $C_nPyCl$ e $C_nAEtBzMe_2Cl$.

| $C_nPyCl^b$ |
|---|

| T / °C | $\Delta G^0_{CH3+CP}$ | $\Delta G^0_{CH2}$ | $\Delta H^0_{CH3+CP}$ | $\Delta H^0_{CH2}$ | $T\Delta S^0_{CH3+CP}$ | $T\Delta S^0_{CH2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 | -1,22 ± 4 | -3,09 ± 0,3 | 9,89 ± 0,5 | -0,74 ± 0,04 | 11,10 ± 3 | 2,35 ± 0,3 |
| 45 | -1,53 ± 3 | -3,17 ± 0,2 | 15,38 ± 2 | -1,99 ± 0,2 | 16,91 ± 2 | 1,17 ± 0,2 |

Os coeficientes de correlação são ≥ 0,97, 0,97, e 0,93 para os gráficos de $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$, respectivamente. $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$ estão em kJ mol$^{-1}$.

**$C_nAEtBzMe_2Cl^c$**

| T / °C | $\Delta G^0_{CH3+CP}$ | $\Delta G^0_{CH2}$ | $\Delta H^0_{CH3+CP}$ | $\Delta H^0_{CH2}$ | $T\Delta S^0_{CH3+CP}$ | $T\Delta S^0_{CH2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 | −5,8 ± 0,8 | −3,45 ± 0,07 | 13,3 ± 0,6 | −1,6 ± 0,1 | 19,1 ± 0,5 | 1,9 ± 0,1 |
| 45 | −6,3 ± 0,5 | −3,51 ± 0,04 | 13,8 ± 0,8 | −2,6 ± 0,1 | 20 ± 1 | 0,9± 0,1 |

Os coeficientes de correlação são ≥ 0,986, 0,994, e 0,996 para os gráficos de $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$, respectivamente. $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$ estão em kJ mol$^{-1}$.

Todos os valores de $\Delta C_p{}^0_{mic}$ são negativos, veja Tabela 13.10, de acordo com a transferência de moléculas de tensoativos da fase aquosa (ordenada pela hidratação hidrofóbica), para o interior micelar, livre de água e mais lábil. (CHATTERJEE et al., 2001; KRESHECK, 1998; NAGHIBI; TAMURA; STURTEVANT, 1995; PAULA et al., 1995). A 25 °C os valores de $\Delta C_p{}^0_{mic}$ calculados são: -269, -481, -595 e -775 JK$^{-1}$mol$^{-1}$, para $C_{10}$MeImCl, $C_{12}$MeImCl, $C_{14}$MeImCl, e $C_{16}$MeImCl, respectivamente. Os valores correspondentes para a série $C_n$PyCl são: -330, -437, -598, e -678 JK$^{-1}$mol$^{-1}$, respectivamente. Para a série de $C_nAEtBzMe_2Cl$ os valores são: -450, -589, -692 e -825 JK$^{-1}$mol$^{-1}$, respectivamente. Esses resultados mostram que o efeito da temperatura é menos influenciado pela estrutura da cabeça-polar do que pelo comprimento da cadeia hidrofóbica (KIRÁLY; DEKÁNY, 2001).

### *4.5.3. Dependência das interações na região interfacial em relação à estrutura da cabeça-polar do tensoativo*

Conforme mostrado anteriormente, em qualquer temperatura, a ordem de $|\Delta G^0_{mic}|$, consequentemente, a tendência à micelização é $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ > $C_{16}$MeImCl > $C_{16}$PyCl. A razão para essa tendência de estabilidade micelar é a estrutura da cabeça-polar desses tensoativos, isso porque a energia de transferência da cauda é essencialmente independente da estrutura da cabeça-polar (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). De forma a avaliar a importância das interações eletrostáticas (atrativas) entre contra-íons e a cabeça-polar, calculamos as cargas atômicas dos monômeros solvatados em água (solvente contínuo) e sua correspondente energia de solvatação, $\Delta G^0_{solv}$; estes resultados estão apresentados na Tabela 4.8, a numeração utilizada na tabela pode ser

vista na Figura 4.10. Todos os átomos de hidrogênio no anel imidazólio tem carga parcial mais positiva do que os correspondentes átomos no anel piridínio, isso leva a interações eletrostáticas mais fortes na região interfacial do primeiro tensoativo. Os hidrogênios do grupo benzílico não são ácidos, mas a carga positiva no hidrogênio do grupo amida ***H***-N é a mais alta entre todos os tensoativos, o que reflete a ressonância no grupo amida. O efeito dessa acidez na agregação é certamente aumentado na micela por causa de ligações de hidrogênio entre monômeros vizinhos através da amida. O dobramento do grupo benzila (hidrofóbico) para o interior micelar favorece, também, o processo de micelização, conforme mostrado na Figura 4.11.

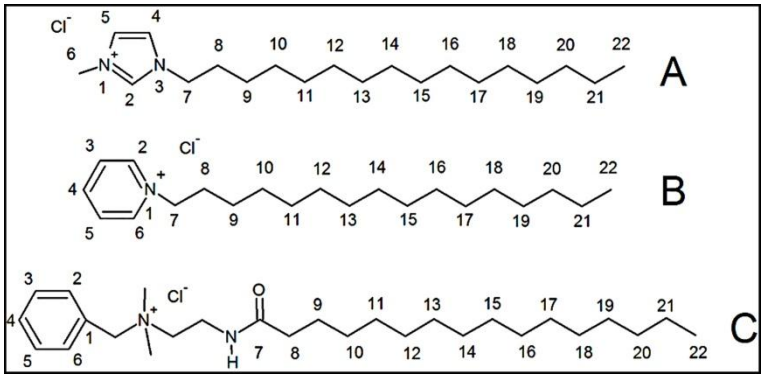



Figura 4.10: Estrutura dos tensoativos e numeração (de seus átomos) que será empregada na discussãso das cargas atômicas parciais, veja abaixo.

Tabela 4.8: Cargas atômicas para monômeros de $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$PyCl e $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl solvatados por água e sua correspondente energia de solvatação, $\Delta G^0_{solv}$ em kcal mol$^{-1}$. Apenas os átomos relevantes para a discussão estão apresentados.

| Átomo | $C_{16}$MeImCl | Átomo | $C_{16}$PyCl | Átomo | $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl |
|---|---|---|---|---|---|
| H 2 | 0,2368 | H 2 | 0,1642 | H 2 | 0,1383 |
| H 4 | 0,2119 | H 3 | 0,1508 | H 3 | 0,1117 |
| H 5 | 0,2177 | H 4 | 0,1248 | H 4 | 0,1141 |
| H 6 | 0,1279 | H 5 | 0,1579 | H 5 | 0,1154 |
| H 7 | 0,0788 | H 6 | 0,1820 | H 6 | 0,1211 |
| | | H 7 | 0,1241 | Ph-*CH*$_2$ | 0,1741 |
| | | | | H-N | 0,4097 |
| | | | | H8 | 0,0823 |
| **Energia de Gibbs de solvatação do monômero em água, $\Delta G^0_{solv}$ / kcal mol$^{-1}$** | | | | | |
| $C_{16}$MeImCl | -26,11 | $C_{16}$PyCl | -12,06 | $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl | -26,73 |

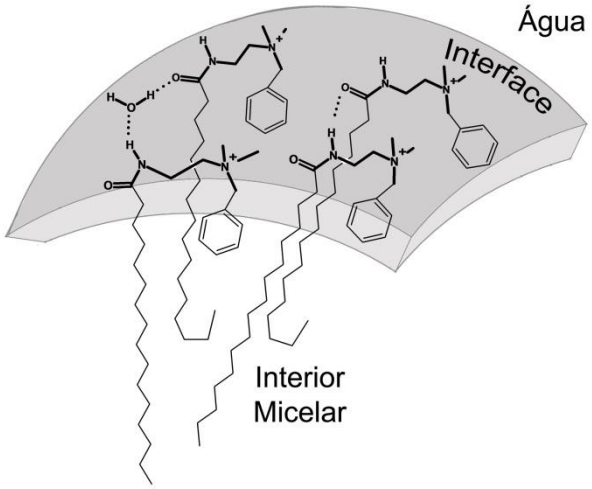



Figura 4.11: Imagem pictorial da interface micelar de $C_{15}AEtBzMe_2Cl$, mostrando as ligações de hidrogênio diretas e mediadas pela água e o dobramento dos grupos benzila para o interior micelar. Na imagem, as áreas em negrito correspondem àquelas na interface micelar. Redesenhado de Shimizu (SHIMIZU et al., 2004).

### *4.5.4. Micelização em $D_2O$*

Baseado no fato de que $D_2O$ é mais estruturada do que $H_2O$ (SCHOWEN, 1978), pode-se esperar, principalmente por causa da hidratação hidrofóbica de hidratação do grupo alquílico do tensoativo, que a agregação do tensoativo deva ser favorecida nesse solvente em relação à $H_2O$. Os resultados da Figura 4.11 e da Tabela 4.9 estão de acordo com essa previsão para os tensoativos $C_{16}MeImCl$ e $C_{16}PyCl$. Em $H_2O$ a cmc é maior e $|\Delta G^0_{mic}|$ é menor. O termo entrópico contribui mais do que $\Delta H^0_{mic}$ para a diferença entre as energias de Gibbs de micelização nos dois solventes. Podemos verificar também que a influência da estrutura do solvente é, grosso modo, igual para o LIT e para o tensoativo convencional, o que demonstra que as interações hidrofóbicas e eletrostáticas na interface de ambos são alteradas da mesma forma com a estruturação do solvente.

Tabela 4.9: Valores de cmc, $\alpha_{mic}$ e parâmetros termodinâmicos de micelização para $C_{16}MeImCl$ e $C_{16}PyCl$ em $H_2O$ e $D_2O$ a 35 °C.

| **$C_{16}MeImCl$** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | cmc - ITC / $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ | cmc – Cond. / $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ | $\alpha_{mic}$ | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ $mol^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ $mol^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ $mol^{-1}$ |
| $H_2O$ | 0,97 | 0,91 | 0,227 | -49,71 | -10,08 | -39,64 |
| $D_2O$ | 0,57 | 0,58 | 0,253 | -51,32 | -9,01 | -42,31 |
| **$C_{16}PyCl$** | | | | | | |
| | cmc - ITC / | cmc – Cond. / | $\alpha_{mic}$ | $\Delta G^0_{mic}$ / | $\Delta H^0_{mic}$ / | $-T\Delta S^0_{mic}$ / |

| | $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ | $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ | | kJ $mol^{-1}$ | kJ $mol^{-1}$ | kJ $mol^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 1,12 | 0,97 | 0,254 | -48,32 | -6,92 | -41,40 |
| $D_2O$ | 0,83 | 0,81 | 0,232 | -50,45 | -6,34 | -44,11 |

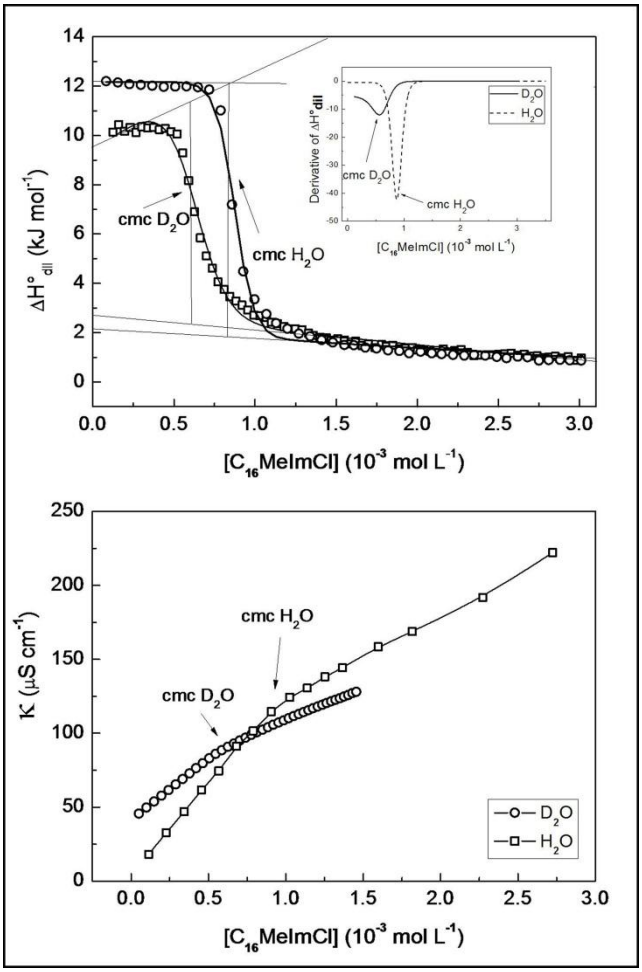



Figura 4.12: Resultados de condutividade e calorimetria para o estudo comparativo entre $H_2O$ e $D_2O$ como solvente para a formação de micelas de $C_{16}$MeImCl a 35 °C.

### *1.1.1. Concentração interfacial de água*

O conhecimento das propriedades da água na interface de agregados, no nível microscópico, é um requisito para a compreensão da solubilização de espécies nesses agregados, por exemplo para catálise micelar. A razão é que a água interfacial está envolvida, entre outros fatores, na solvatação de reagentes e dos estados de transição, solvatação da cabeça-polar de tensoativos e de seus contra-íons e na transferência de prótons (BUNTON; SAVELLI, 1987; BUNTON, 1997; BUNTON et al., 1991). Uma importante propriedade da água interfacial é sua polaridade microscópica, que pode ser medida pela

escala empírica de polaridade, $E_T$. Esta pode ser medida pela energia da banda (sensível ao meio) de transferência intramolecular de carga de um composto solvatocrômico, i.e., uma sonda. A escala de polaridade da sonda utilizada, a 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio é designada $E_T$(QBS). A determinação dessa propriedade permite o cálculo da concentração "efetiva" de água no sítio (médio) de solubilização da sonda, conforme detalhado anteriormente (NOVAKI; EL SEOUD, 1999a; TADA; NOVAKI; EL SEOUD, 2001; TADA; EL SEOUD, 2002). QBS é uma sonda apropriada porque esta se comporta como contra-íon, i.e., fica localizada numa parte externa da região interfacial de uma micela, conforme mostrado anteriormente para micelas de haletos de alquiltrimetilamônio (NOVAKI; EL SEOUD, 1999a; TADA; NOVAKI; EL SEOUD, 2001; TADA; EL SEOUD, 2002). A dependência de $E_T$(QBS) com [Surf] está mostrada na figura 4.12, onde pode-se verificar um decréscimo abrupto desta propriedade com o aumento de [Surf], indicando um forte interação eletrostática tensoativo-sonda, como esperado para a QBS. Por causa dessa interação forte, o valor da polaridade da água interfacial, $E_T^{mic}$, foi considerado como igual ao valor de $E_T^{obs}$ observado em concentração alta de tensoativo, ou seja, no platô. Conforme mostrado pelas Equações 4.14 a 4.16, a dependência de $E_T^{obs}$ pode ser descrita por um decaimento exponencial de segunda ordem, com coeficientes de correlação ≥ 0,995 para os três tensoativos. O número de dígitos apresentados, embora exceda o número de dígitos significativos, foi reportado dessa forma para a possibilidade de se determinar com acurácia qualquer valor de $E_T$.

$$E_T^{obs}{}_{C_{16}MeImCl} = 63{,}46185 + 1{,}26825e^{\frac{-[Surf]}{0{,}00216}} + 0{,}32786e^{\frac{-[Surf]}{0{,}02879}};\ r^2 = 0{,}995 \quad 4.14$$

$$E_T^{obs}{}_{C_{16}PyCl} = 63{,}39644 + 1{,}05313e^{\frac{-[Surf]}{0{,}00144}} + 0{,}67642e^{\frac{-[Surf]}{0{,}04363}};\ r^2 = 0{,}998 \quad 4.15$$

$$E_T^{obs}{}_{C_{15}AEtBzMe_2Cl} = 63{,}53638 + 1{,}2834e^{\frac{-[Surf]}{0{,}00171}} + 0{,}3493e^{\frac{-[Surf]}{0{,}00805}};\ r^2 = 0{,}995 \quad 4.16$$

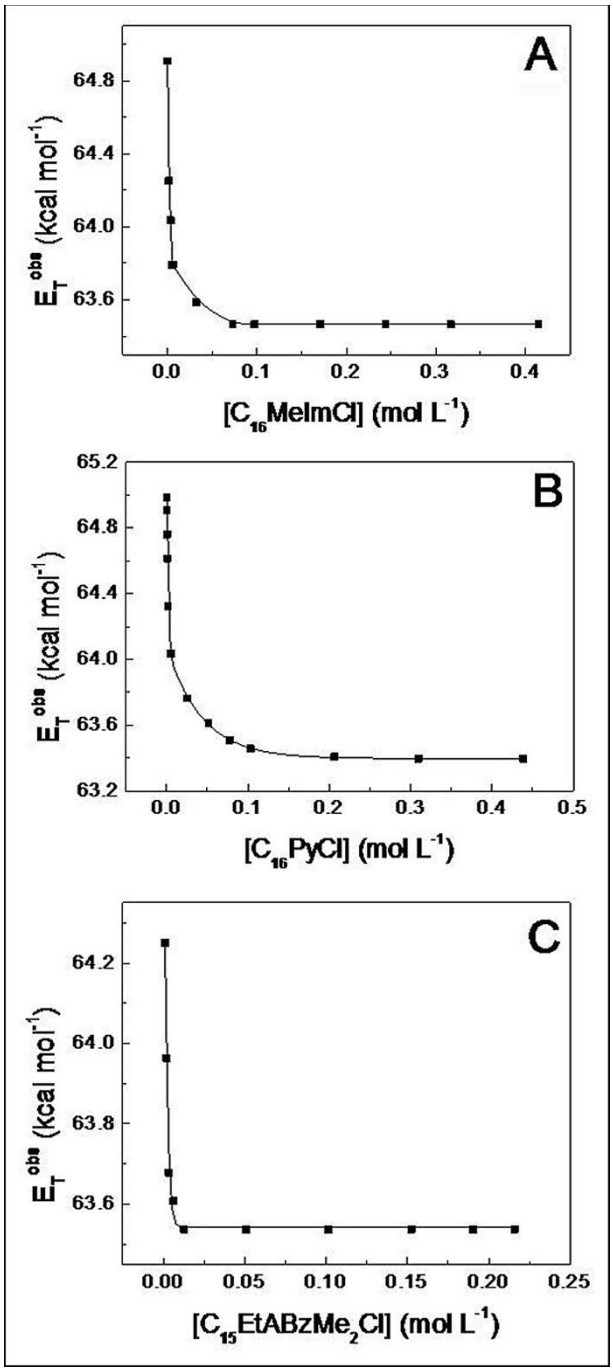



Figura 4.13: Dependência de $E_T^{obs}$ em função da [Surf] para a sonda QBS. Os pontos são os resultados experimentais e as linhas são as curvas exponenciais geradas pelo ajuste de um decaimento exponencial de segunda ordem. Os resultados para $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$PyCl e $C_{15}$EtABzMe$_2$Cl estão mostrados nas partes A, B e C, respectivamente.

Os valores de $E_T(QBS)^{mic}$ foram convertidos em valores de concentração interfacial de água, esses resultados estão resumidos na Tabela 4.10. A conversão é baseada na resposta dessa sonda em misturas binárias de água e solventes orgânicos fora do domínio micelar.

Utilizamos para esta finalidade as misturas água/1-propanol (NOVAKI; EL SEOUD, 1997b) e água/1,4-dioxano (NOVAKI; EL SEOUD, 1997a).

Tabela 4.10: Dependência das polaridades de água interfacial medidas pela sonda QBS ligada à micela, $E_T^{mic}$, com a estrutura da cabeça-polar de tensoativo e as concentrações de água determinadas pela comparação com $E_T$ das misturas binárias misturas água/1-propanol e água/1,4-dioxano.

| Tensoativo | $E_T^{mic}$ / kcal mol$^{-1}$ | $[H_2O]_{interfacial}$ / mol L$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| | | 1-propanol | 1,4-dioxano |
| $C_{16}$MeImCl | 63,5 | 38,5 | 42,2 |
| $C_{16}$PyCl | 63,4 | 37,2 | 41,3 |
| $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl | 63,5 | 38,5 | 42,2 |

A concentração de água interfacial tem alguma dependência com a mistura binária utilizada como referência. Isso reflete a não-idealidade da relação entre a escala $E_T$(QBS) e a fração molar de água na mistura binária (fora do domínio micelar). A razão é a solvatação preferencial de QBS pelo componente orgânico da mistura (EL SEOUD, 2009). Nosso método resultou em valores consistentes com aqueles calculados para $C_{16}NMe_3Cl$, 37,9 e 42,2 mol L$^{-1}$, obtidos pelo uso de água/1-propanol e água/1,4-dioxano, respectivamente, como misturas binárias de referência (NOVAKI; EL SEOUD, 1999a). Os resultados aqui apresentados são também consistentes com aqueles obtidos por um método independente, a saber, o aprisionamento de íons, [$H_2O$ na interface] = 45 mol L$^{-1}$ para 0,6 mol L$^{-1}$ de $C_{16}NMe_3Acl$ (ROMSTED, 2007).

## 4.6. Efeito do volume da cabeça-polar; $C_{16}C_n$ImCl

Esta parte do trabalho visa à compreensão da influência do volume da cabeça-polar nas propriedades dos LITs. Para esta etapa, sintetizamos a série de tensoativos $C_{16}C_n$ImCl, sendo n = 2, 3, 4 e 5. As técnicas utilizadas e métodos de cálculo foram os mesmos utilizados anteriormente, com exceção da determinação de $N_{ag}$ por EEL, que não foi realizado, pois o cálculo teórico mostrou-se eficiente anteriormente. Além disso, por se tratar de tensoativos novos (apenas o $C_{16}$EtImCl e $C_{16}$BuImCl tiveram síntese e algumas propriedades reportadas anteriormente), (BALTAZAR et al., 2007; GERMÁN-HERNÁNDEZ et al., 2011; GUERRA-ABREU et al., 2008; HOLTSCHMIDT; SCHWARZMANN, 1976; MINDER; HERBST; GIBON, 2011; PINO; BALTAZAR; ANDERSON, 2007, 2007; PINO; YAO; ANDERSON, 2009; SHAO et al., 2007; YAO;

PINO; ANDERSON, 2009) determinamos seus valores de cmc e área mínima por cabeça-polar na interface por tensão superficial a 25 °C.

### *1.1.1. Propriedades micelares de tensoativos (cmc, Nag, $\alpha_{mic}$)*

Os resultados dos experimentos de tensão superficial, realizados a 25 °C estão mostrados na Figura 4.13 e na Tabela 4.11. Podemos verificar, na Figura 4.13, que a concentração micelar crítica, dada pela quebra no gráfico de $\gamma$ em função de log[Surf], diminui ao longo da série. Além disso, a inclinação das retas na região abaixo da cmc também diminui o que corresponde a um aumento na área mínima por molécula de tensoativos na interface solução/ar, $A_{min}$. Este comportamento é esperado porque o aumento do tamanho da cadeia lateral na cabeça-polar aumenta a hidrofobicidade do tensoativo – aumentando assim a tendência das moléculas de tensoativos se organizarem na interface de modo a minimizar a repulsão entre suas partes polares e o solvente aquoso – e o volume da cabeça-polar – de forma que cada molécula de tensoativos ocupe um volume maior na interface. Essas propriedades ficam evidenciadas pelos valores calculados de cmc e $A_{min}$, apresentados na Tabela 4.11 e Tabela 4.12.

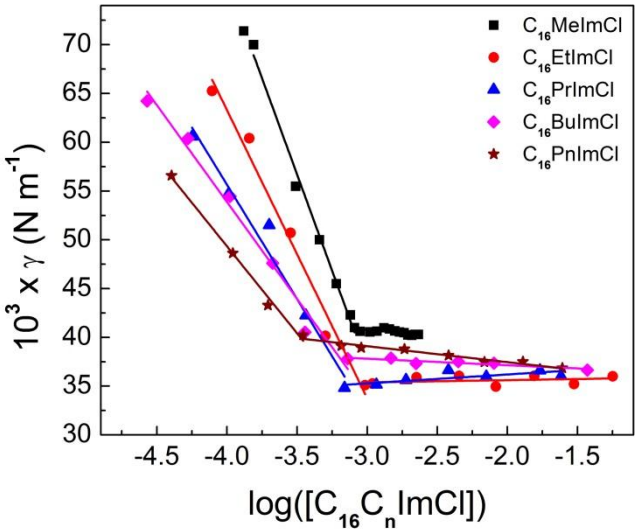



Figura 4.14: Tensão superficial de soluções de tensoativos para a série $C_{16}C_n$ImCl a 25 °C. Os valores de tensão superficial para $C_{16}$MeImCl foram retirados de El Seoud (EL SEOUD; PIRES; et al., 2007).

Tabela 4.11: Dependência da estrutura molecular dos tensoativos (volume da cabeça-polar) sobre a concentração micelar crítica, cmc, a área mínima por molécula de tensoativo na interface solução/ar, $A_{min}$ e a energia de Gibbs padrão de adsorção, $\Delta G^0_{ads}$. Determinações realizadas a 25 °C.

| Tensoativo | $10^3$ x cmc / mol $L^{-1}$ | $A_{min}$ / $nm^2$ | $\gamma_{cmc}$ / mN $m^{-1}$ | $10^3$ x $C_{20}$ / mol $L^{-1}$ | cmc/$C_{20}$ | $\Delta G^0_{ads}$ / kJ $mol^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$C_{16}$MeImCl**[a] | 0,87 | 0,49 | 40,9 | 0,41 | 2,1 | -35,64 |
| **$C_{16}$EtImCl** | 0,88 | 0,63 | 35,4 | 0,24 | 3,6 | -38,29 |
| **$C_{16}$PrImCl** | 0,71 | 0,75 | 35,2 | 0,15 | 4,7 | -40,78 |
| **$C_{16}$BuImCl** | 0,50 | 0,80 | 38,0 | 0,13 | 3,9 | -41,86 |
| **$C_{16}$PnImCl** | 0,35 | 1,06 | 39,6 | 0,07 | 4,9 | -46,37 |

| **$\Delta G^0_{ads,CH2}$ / kJ mol$^{-1}$** [b] | **$\Delta G^0_{ads,Hidrof+CP+CH3}$/ kJ mol$^{-1}$** [b] |
|---|---|
| -2,50 | -35,58 |

a. Os dados reportados para $C_{16}$MeImCl foram retirados de El Seoud (EL SEOUD; PIRES; et al., 2007).
b. O ajuste da reta $\Delta G^0_{ads} = \Delta G^0_{ads,Hidrof+CP+CH3} + N_{CH2}\Delta G^0_{ads,CH2}$ para a presente série teve coeficiente de correlação, $r^2$ = 0.95.

Tabela 4.12: Dependência da estrutura molecular dos tensoativos (volume da cabeça-polar) sobre número de agregação, $N_{ag}$, concentração micelar crítica, cmc e grau de dissociação do contra-íon, $\alpha_{mic}$.

| **$C_{16}$EtImCl** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol L$^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol L$^{-1}$ | tensão superficial $10^3$ x cmc[b] / mol L$^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado [c] | $\alpha_{mic}$ [d] |
| 15 | 0,68 | 0,75 | - | 94 | $0,20_2$ |
| 25 | 0,58 | 0,65 | 0,88 | 83 | $0,20_7$ |
| 35 | 0,53 | 0,80 | - | 72 | $0,26_2$ |
| 45 | 0,58 | 0,86 | - | 60 | $0,36_4$ |
| 55 | 1,21 | 0,97 | - | 48 | $0,34_7$ |
| 65 | 1,08 | 1,12 | - | 37 | $0,33_0$ |
| 75 | 1,15 | 1,35 | - | 26 | $0,29_9$ |
| **$C_{16}$PrImCl** | | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol L$^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol L$^{-1}$ | tensão superficial $10^3$ x cmc[b] / mol L$^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado [c] | $\alpha_{mic}$ [d] |
| 15 | 0,49 | 0,52 | - | 81 | $0,24_9$ |
| 25 | 0,46 | 0,81 | 0,71 | 71 | $0,24_4$ |
| 35 | 0,51 | 0,57 | - | 62 | $0,29_4$ |
| 45 | 0,57 | 0,65 | - | 52 | $0,31_4$ |
| 55 | 0,84 | 0,78 | - | 42 | $0,31_0$ |
| 65 | 0,94 | 0,79 | - | 32 | $0,37_1$ |
| 75 | 1,11 | 0,95 | - | 22 | $0,37_7$ |
| **$C_{16}$BuImCl** | | | | | |

| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | tensão superficial $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado [c] | $\alpha_{mic}$ [d] |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,52 | 0,49 | - | 70 | $0,31_6$ |
| 25 | 0,51 | 0,46 | 0,50 | 61 | $0,32_0$ |
| 35 | 0,60 | 0,51 | - | 53 | $0,29_7$ |
| 45 | 0,65 | 0,57 | - | 45 | $0,28_0$ |
| 55 | 0,97 | 0,85 | - | 36 | $0,32_2$ |
| 65 | 1,06 | 0,92 | - | 28 | $0,33_9$ |
| 75 | 1,09 | 1,09 | - | 19 | $0,41_0$ |
| **$C_{16}$PnImCl** | | | | | |
| T / °C | condutividade $10^3$ x cmc[a] / mol $L^{-1}$ | calorimetria $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | tensão superficial $10^3$ x cmc[b] / mol $L^{-1}$ | $N_{ag}$ calculado [c] | $\alpha_{mic}$ [d] |
| 15 | 0,46 | 0,20 | - | 60 | $0,27_8$ |
| 25 | 0,39 | 0,25 | 0,35 | 53 | $0,30_3$ |
| 35 | 0,56 | 0,12 | - | 46 | $0,27_8$ |
| 45 | 0,74 | 0,17 | - | 39 | $0,31_9$ |
| 55 | 0,85 | 0,25 | - | 31 | $0,36_6$ |
| 65 | 0,92 | 0,28 | - | 24 | $0,36_8$ |
| 75 | 1,18 | 0,41 | - | 17 | $0,42_4$ |

a. Cmc calculada por condutividade pelo método de Carpena (CARPENA et al., 2002).
b. Cmc determinada por calorimetria pelo método de Király (KIRÁLY; DEKÁNY, 2001).
c. $N_{ag}$ calculado pela diminuição percentual nos valores de $N_{ag}$ determinados na ausência de sal para $C_{14}N(C_n)_3Br$, n = 1, 3, por cálculo teórico e EEL. O valor percentual calculado foi -13,795% por carbono na cabeça-polar e corresponde ao valor médio calculado entre experimental e teórico. Os valores de $N_{ag}$ em função da temperatura foram então calculados a partir dos valores de $N_{ag}$ para o $C_{16}$MeImCl (VENABLE; NAUMAN, 1964).
d. $\alpha_{mic}$ por condutividade pelo método de Evans (EVANS, 1956).

A respeito dos dados apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12, podemos ressaltar que:

A eficácia de adsorção de um tensoativo na interface L/G é inversamente proporcional a $A_{min}$, pois é correlacionada com $\Gamma_{max}$ (a concentração máxima de tensoativo na interface). A eficácia de adsorção é um fator importante na determinação de propriedades como capacidade espumante, capacidade molhante e capacidade emulsificante. Assim, a eficácia de adsorção diminui com o aumento do volume da cabeça-polar na série $C_{16}$CnImCl. Uma medida conveniente da eficiência de adsorção de um

tensoativo na interface L/G é dada pela concentração necessária para reduzir de 20 mN $m^{-1}$ a tensão superficial do solvente. Assim, quanto menor a concentração de tensoativo necessária para diminuir a tensão superficial da solução em 20 mN $m^{-1}$, maior a sua eficiência. Esta aumenta com o aumento do volume da cabeça-polar na série $C_{16}C_n$ImCl. Esse fator pode ser também constatado pela diminuição em $\Delta G^0_{ads}$ ao longo da série, indicando maior tendência de adsorção com o aumento do volume da cadeia hidrofóbica na cabeça-polar.

Os valores de $\Delta G^0_{ads}$ podem ser divididos nas contribuições de seus componentes estruturais: cadeia hidrofóbica + anel imidazólio + metila terminal da cadeia lateral na cabeça-polar ($\Delta G^0_{ads,Hidrof+CP+CH3}$) e metilenos da cadeia lateral da cabeça-polar ($\Delta G^0_{ads,Hidrof+CP+CH3}$), conforme a Equação 4.17:

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta G^0_{ads,Hidrof+CP+CH3} + N_{CH2}\Delta G^0_{ads,CH2} \qquad 4.17$$

Podemos verificar, então que a adição de um grupo $CH_2$ à cadeia lateral na cabeça-polar diminui de 2,5 kJ $mol^{-1}$ no $\Delta G^0_{ads}$ para a série estudada. O ajuste da reta representada pela Equação 4.17 desconsiderando o tensoativo $C_{16}$PnImCl não aumenta o coeficiente de correlação apesar de alterar um pouco as contribuições de cada grupo estrutural, indicando que não há tendência de que a cadeia lateral tenha um tamanho máximo para causar essa diminuição em $\Delta G^0_{ads}$, como poderia ser esperado.

Os valores de cmc determinados para a série seguem o comportamento esperado de acordo com a temperatura (curva em formato de "U" com valor mínimo de cmc na faixa de 25 a 35 °C) e com o aumento do volume da cabeça-polar do tensoativo: a cmc determinada por tensão superficial diminui com o aumento do volume da cabeça-polar, de acordo com a Equação 4.18 a 25 °C, por exemplo:

$$log(cmc) = -2{,}900 - 0{,}136N_{CH2}, r^2 = 0{,}98 \quad 4.18$$

sendo $N_{CH2}$ = 1, 2, 3 e 4 o número de metilenos na cadeia lateral da cabeça-polar.

No que concerne à concordância entre as os valores determinados pelas diferentes técnicas, o significados dos resultados são menos evidentes. Em primeira instância verificamos que há boa concordância entre os valores determinados por tensão superficial e

por condutividade. Os valores determinados por calorimetria parecem ser sistematicamente menores do que aqueles determinados pelas outras técnicas; além disso, a diferença entre $cmc_{Cond}$ e $cmc_{ITC}$ aumenta com o aumento do volume da cabeça-polar. Essa discrepância pode ser explicada pelo formato das curvas calorimétricas. Nestas, mostradas a 45 °C na figura 4.14, verifica-se que o aumento do volume da cabeça polar causa aumento nas interações entre as moléculas de tensoativo. Nota-se que apenas a curva para o $C_{16}$MeImCl aproxima-se da idealidade (platôs paralelos à abcissa abaixo e acima da cmc) enquanto que para os outros tensoativos verifica-se que a região abaixo da cmc não pode ser caracterizada por um platô paralelo ao eixo x, como é esperado para um sistema ideal. No lugar disso encontramos comportamento distinto para $C_{16}$EtImCl e $C_{16}$PrImCl – desde o início do experimento, a cada adição, o valor de $\Delta H^0_{dil}$ diminui – e para $C_{16}$BuImCl e $C_{16}$PnImCl – verificamos um aumento em $\Delta H^0_{dil}$ no início da curva seguido pela queda brusca característica da formação de micelas. Além disso, essa queda na intensidade do calor é mais branda para os quatro tensoativos do que para o $C_{16}$MeImCl, indicando que a transição para o sistema micelizado ocorre numa faixa de concentração maior para estes do que para o $C_{16}$MeImCl. Esses fenômenos não estão conformes com a agregação numa concentração específica e podem estar associados à formação de agregados pré-micelares. Outras evidências para a formação destes foram encontradas nas medidas de dinâmica micelar por RMN e este fenômeno será discutido adiante, na seção 4.6.3. Por ora é importante perceber que o modelo utilizado para ajuste dessas curvas não leva em consideração tais fatores e isso pode ter levado à determinação de valores de cmc tendenciosos, daí decorre que $cmc_{ITC} < cmc_{Cond}$.

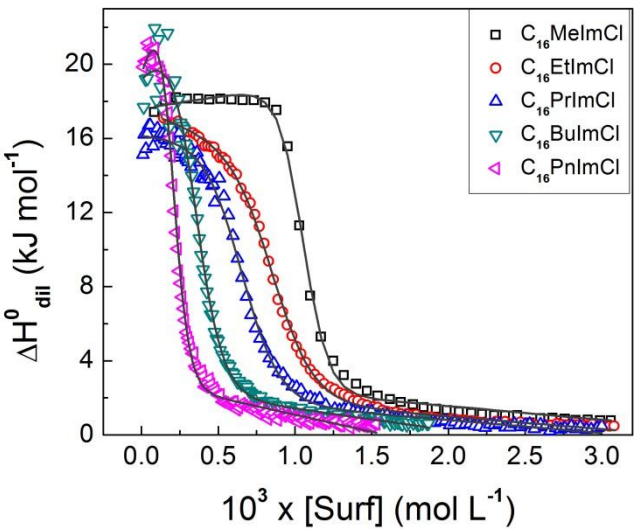


Figura 4.15: Entalpogramas da série de tensoativos $C_{16}C_nImCl$, n = 1 (□), 2 (○), 3 (△), 4 (▽) e 5 (◁) a 45 °C.

Os valores de $N_{ag}$ foram calculados utilizando a diminuição percentual nos valores de $N_{ag}$ (determinados na ausência de sal por Venable e Nauman (VENABLE; NAUMAN, 1964) para $C_{14}N(C_n)_3Br$, n = 1, 3, por cálculo teórico e EEL. O valor percentual calculado foi -13,795% por carbono na cabeça-polar e corresponde ao valor médio calculado entre experimental e teórico. Os valores de $N_{ag}$ em função da temperatura foram então calculados a partir dos valores de $N_{ag}$ do $C_{16}MeImCl$. Verificamos, assim, que o aumento da cadeia hidrofóbica na cabeça-polar diminui $N_{ag}$ do tensoativo. Isso é esperado se considerarmos o fator de empacotamento para esses tensoativos. De acordo com Hiemenz e Rajagopalan (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997), podemos calcular $l_{max}$ e V de acordo com o comprimento da cadeia hidrofóbica com as equações 4.19 e 4.20:

$$l_{Hidrof} \cong 0{,}9\, l_{max} = (0{,}154 + 0{,}1265\, n)\ [nm] \quad 4.19$$

$$V = (27{,}4 + 26{,}9\, n)\ 10^{-3} [nm^3] \qquad 4.20$$

Sendo $l_{Hidrof}$, $l_{max}$, n e V, respectivamente, o comprimento da cadeia hidrofóbica na micela, o comprimento da cadeia hidrofóbica se totalmente estendida, número de carbonos na cadeia hidrofóbica e o volume da cadeia hidrofóbica.

Assim, de acordo com a Equação 1.1, podemos calcular o fator de empacotamento f para toda a série utilizando as equações 4.17 e 4.18 e os valores calculados de $A_{min}$, considerando que a cabeça polar ocupa a mesma área na interface ar/água e na interface micelar. Obtemos, então, 0,49, 0,37, 0,31, 0,29 e 0,22 para $C_{16}MeImCl$, $C_{16}EtImCl$, $C_{16}PrImCl$, $C_{16}BuImCl$ e $C_{16}PnImCl$. Essa diminuição do fator de empacotamento evidencia a tendência de haver $N_{ag}$ menores ao longo da série.

Os valores de $\alpha_{mic}$ aumentam com a temperatura – conforme explicado anteriormente – e com o aumento do tamanho da cadeia lateral na cabeça-polar. A maior dissociação do contra-íon é causada pelo impedimento estérico causado pelo volume ocupado pelas cadeias laterais na interface, que expulsa os ânions de se aproximar do tensoativo catiônico (ZANA, 1980). Esse aumento em $\alpha_{mic}$ tem grandes consequências para o $\Delta G^0_{mic}$ porque um aumento em $\alpha_{mic}$ tende a diminuir $|\Delta G^0_{mic}|$ enquanto a diminuição nos

valores de cmc tende a aumentar $|\Delta G^0_{mic}|$. Esses dois fatores são opositivos e podem acabar se cancelando na contribuição para $|\Delta G^0_{mic}|$, como veremos a seguir.

### *4.6.1. Parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta G^0_{mic}$; $\Delta H^0_{mic}$, $\Delta S^0_{mic}$; $\Delta C_p{}^0_{mic}$)*

Os parâmetros termodinâmicos da série $C_{16}C_n$ImCl estão apresentados na Tabela 4.13 e na Figura 4.16. Como aumentamos o volume na cabeça-polar dos tensoativos aumentando seu caráter hidrofóbico (volume da cadeia lateral), esperávamos que o aumento no volume da cabeça polar causaria maior tendência à micelização (aumento em $|\Delta G^0_{mic}|$). Este aumento deve ser menor do que no caso de aumento da cadeia alquílica primária, como, por exemplo, de $C_{10}$MeImCl para $C_{12}$MeImCl. A razão é que os grupos alquílicos secundários (de $C_{16}C_n$ImCl), sendo localizados na interface micelar, são hidratatos tanto no estado de monômero, como no agregado. Além disto, o aumento do volume de ($C_n$) na série $C_{16}C_n$MeCl favorece a micelização por interações de van der Waals e, ao mesmo tempo, desestabiliza o agregados devido ao impedimento estérico na interface. Esse comportamento é refletido também nos valores de cmc e $\alpha_{mic}$, a diminuição da cmc que favorece a micelização e é dirigida pela maior hidrofobicidade ao longo da série e o aumento em $\alpha_{mic}$ resultado do impedimento estérico causado pela presença das cadeias lateral ligada ao anel heterocíclico carregado. O resultado final é apenas uma pequena variação em $|\Delta G^0_{mic}|$. Por exemplo, a diferença em $|\Delta G^0_{mic}|$ entre $C_{16}$MeImCl e $C_{16}$PnImCl a 25 °C é de apenas 1,3 kJ mol$^{-1}$, ainda que a cmc do último seja menos da metade da cmc do primeiro.

Tabela 4.13: Dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com a estrutura da cabeça-polar (volume da cadeia lateral) e com temperatura.

| **$C_{16}$EtImCl** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
| 15 | -48,810 | 4,461 | -53,271 | -699 |
| 25 | -50,950 | -2,240 | -48,710 | -610 |
| 35 | -51,412 | -7,162 | -44,250 | -521 |
| 45 | -49,632 | -12,473 | -37,159 | -432 |
| 55 | -48,369 | -16,802 | -31,567 | -343 |
| 65 | -50,871 | -19,143 | -31,728 | -254 |
| 75 | -52,975 | -21,341 | -31,634 | -165 |
| **$C_{16}$PrImCl** | | | | |

| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | -48,794 | 6,017 | -54,811 | -719 |
| 25 | -50,969 | -1,500 | -49,469 | -667 |
| 35 | -50,672 | -8,064 | -42,608 | -615 |
| 45 | -51,192 | -12,928 | -38,264 | -563 |
| 55 | -51,130 | -14,195 | -33,353 | -511 |
| 65 | -50,226 | -24,819 | -25,407 | -459 |
| 75 | -50,736 | -27,490 | -23,246 | -407 |

**$C_{16}$BuImCl**

| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | -46,746 | 4,861 | -51,607 | -1013 |
| 25 | -48,315 | -1,439 | -46,876 | -836 |
| 35 | -49,857 | -9,832 | -40,025 | -659 |
| 45 | -51,370 | -17,835 | -33,535 | -481 |
| 55 | -50,107 | -20,254 | -29,853 | -304 |
| 65 | -50,674 | -22,657 | -28,017 | -127 |
| 75 | -49,761 | -22,283 | -27,478 | 50,5 |

**$C_{16}$PnImCl**

| T / °C | $\Delta G^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $-T\Delta S^0_{mic}$ / kJ mol$^{-1}$ | $\Delta C_p{}^0_{mic}$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | -48,310 | 5,075 | -53,385 | -1023 |
| 25 | -49,897 | -4,538 | -45,359 | -892 |
| 35 | -50,745 | -12,624 | -38,121 | -761 |
| 45 | -49,890 | -20,172 | -29,718 | -629 |
| 55 | -49,403 | -24,553 | -24,850 | -498 |
| 65 | -50,447 | -30,40 | -20,047 | -367 |
| 75 | -48,987 | -32,501 | -16,486 | -236 |

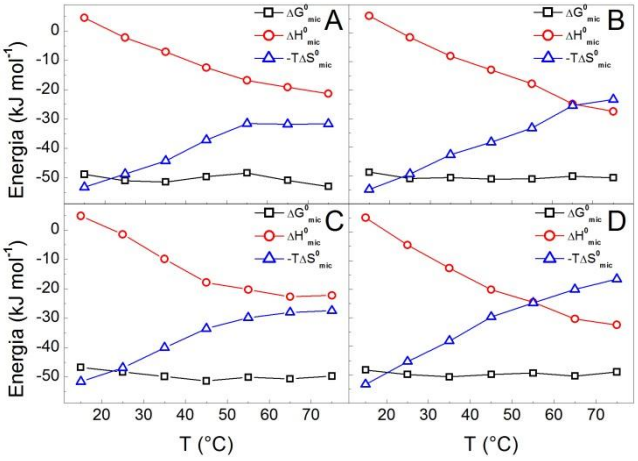



Figura 4.16: Parâmetros termodinâmicos de micelização calculados a partir de cmc e $\alpha_{mic}$ calculados por condutividade e $\Delta H^0_{mic}$ calculado por ITC, $\Delta G^0_{mic}$ (□); $\Delta H^0_{mic}$, (○); $-T\Delta S^0_{mic}$, (△). Parte A: $C_{16}$EtImCl; parte B, $C_{16}$PrImCl; parte C, $C_{16}$BuImCl; parte D, $C_{16}$PnImCl.

Para compreender melhor os fatores que regem a termodinâmica de micelização, podemos análisar os efeitos dos grupos que compõem os tensoativos. Para tal, consideramos que: a contribuição da cadeia alquílica primária ($C_{16}$) é constante; a contribuição do grupo secundária é composta de N vezes a contribuição de cada metileno ($CH_2$) mais a metila terminal da cadeia secundária e a cabeça polar (anel imidazólio); temos (Equação 4.21):

$$Parâm.Termodin. = contrib.de\ (CP + C_{16} + CH_3) + N_{CH2} \times contrib.de\ (CH_2) \qquad 4.21$$

Os resultados desse cálculo estão apresentados na Figura 4.17 na faixa de temperatura de 15 a 75 °C e os valores para 25 e 45 °C estão apresentados na Tabela 4.14.

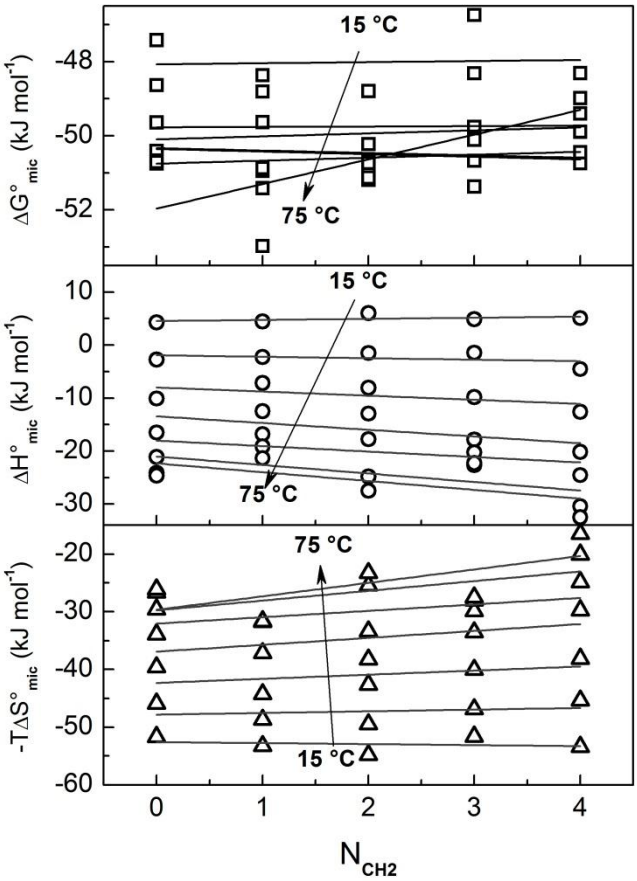



Figura 4.17: Dependência do número de grupos metileno na cadeia carbônica da cabeça-polar do tensoativo, $N_{CH2}$ nos parâmetros termodinâmicos de agregação de $C_{16}C_nImCl$.

Tabela 4.14: Contribuições dos grupos que constituem as moléculas de tensoativo: $CH_2$ na cabeça-polar e $C_{16}$, CP e $CH_3$ para os parâmetros termodinâmicos de micelização, nas temperaturas de 25 a 45 °C, para a série $C_{16}C_nImCl$.

| **$C_{16}C_nImCl$** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T/ °C | $\Delta G^0_{CP+C16+CH3}$ | $\Delta G^0_{CH2}$ | $\Delta H^0_{CP+C16+CH3}$ | $\Delta H^0_{CH2}$ | $T\Delta S^0_{CP+C16+CH3}$ | $T\Delta S^0_{CH2}$ |
| 25 | -50±1 | 0,01±0,4 | -2±1 | -0,3±0,4 | 47±2 | 0,3±0,6 |
| 45 | -50,3±0,7 | -0,07±0,3 | -13,4±2 | -1,2±0,9 | 36±2 | 1±1 |

Os coeficientes de correlação muito baixos, ≥ 0,3, 0,3, e 0,2 para os gráficos de $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$, respectivamente, refletem a baixa inclinação das retas ajustadas, ou seja, a pouca dependência dos parâmetros termodinâmicos com o volume da cabeça-polar. $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ e $T\Delta S^0_{mic}$ estão em kJ $mol^{-1}$.

Verifica-se que os parâmetros termodinâmicos de micelização tem pouca dependência com o volume da cabeça-polar. Todos os valores de $\Delta G^0_{CH2}$, $\Delta H^0_{CH2}$ e $T\Delta S^0_{CH2}$ calculados a partir das regressões lineares tem erro associado maior do que sua grandeza; são, portanto, de pouca validade estatística. Ainda assim, verifica-se na Figura 4.17 uma nítida tendência à diminuição da contribuição de $\Delta S^0_{CH2}$ e aumento da contribuição de $\Delta H^0_{CH2}$ para a micelização em toda a faixa de T estudada, especialmente a T alta a tendência é

maior. Essa análise nunca foi feita antes para LITs, mas era de se esperar encontrar contribuições menores do que aquelas devidas a um grupo metileno na cauda dos tensoativos. O motivo é que a inserção de um grupo metileno na cabeça-polar causa menor ganho energético, pois a interface micelar não constitui um ambiente totalmente apolar e a inserção deste diminui a eficiência de empacotamento entre as moléculas de tensoativo.

### *4.6.2. Micelização em $D_2O$*

De forma a viabilizar os estudos de dinâmica micelar por RMN, um estudo de micelização em $D_2O$ foi realizado. A necessidade vem da diminuição no valor da cmc nesse solvente ocasionada pela maior estruturação em relação à $H_2O$. Realizamos titulações calorimétricas isotérmicas na faixa de T de 15 a 35 °C, visto que o $\Delta H^0_{mic}$ é quase nulo a 25 °C, temperatura na qual realizamos os esperimentos de RMN. Assim, tendo os resultados também a 15 e 35 °C foi viável calcular a cmc a 25 °C em $D_2O$.

A Figura 4.18 representa os entalpogramas obtidos por ITC para os tensoativos da série estudada. Os valores de cmc e $\Delta H^0_{mic}$ calculados estão descritos na Tabela 4.15. Conforme esperado e discutido anteriormente, seção 4.5.3, os resultados estão de acordo com com aqueles obtidos para os tensoativos $C_{16}$MeImCl e $C_{16}$PyCl. Em $H_2O$ a cmc é maior e $\Delta H^0_{mic}$ é ligeiramente menor.

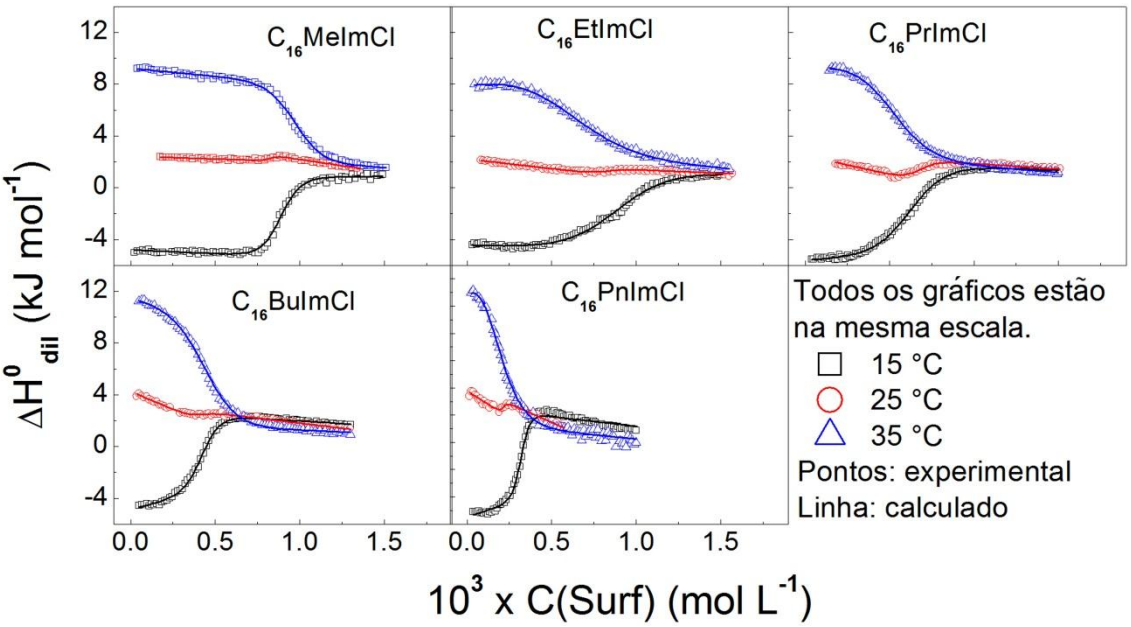



Figura 4.18: Entalpogramas da série de tensoativos $C_{16}C_n$ImCl, a 15 (□), 25 (○) e 35 °C (△) em $D_2O$.

Tabela 4.15: Valores de cmc e $\Delta H^0_{mic}$ calculados através das titulações calorimétricas em $D_2O$.

| | $10^3$ x cmc calorimetria / mol $L^{-1}$ | | | $\Delta H^0_{mic}$ / kJ $mol^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatura / °C | 15 | 25 | 35 | 15 | 25 | 35 |
| $C_{16}$MeImCl | | | | | | |
| $H_2O$ | 0,98 | 0,99 | 0,97 | 4,25 | -2,75 | -10,08 |
| $D_2O$ | 0,97 | 0,83 | 0,89 | 6,06 | 0,43 | -6,12 |
| $C_{16}$EtImCl | | | | | | |
| $H_2O$ | 0,75 | 0,65 | 0,80 | 4,46 | -2,24 | -7,16 |
| $D_2O$ | 0,89 | 0,82 | 0,64 | 5,74 | 0,48 | -5,94 |
| $C_{16}$PrImCl | | | | | | |
| $H_2O$ | 0,52 | 0,81 | 0,57 | 6,02 | -1,50 | -8,06 |
| $D_2O$ | 0,64 | 0,40 | 0,49 | 6,51 | -0,46 | -6,13 |
| $C_{16}$BuImCl | | | | | | |
| $H_2O$ | 0,49 | 0,46 | 0,51 | 4,86 | -1,44 | -9,83 |
| $D_2O$ | 0,43 | 0,40 | 0,45 | 5,86 | -0,73 | -7,47 |
| $C_{16}$PnImCl | | | | | | |
| $H_2O$ | 0,20 | 0,25 | 0,12 | -5,08 | -4,54 | -12,62 |
| $D_2O$ | 0,32 | 0,22 | 0,45 | 6,35 | 0,98 | -7,23 |

### *4.6.3. Comportamento dinâmico de micelas aquosas de tensoativos*

#### *4.6.3.1. Determinação dos coeficientes de difusão micelar por RMN*

Os coeficientes de difusão micelar de tensoativos dependem da concentração (FERREIRA et al., 2007, 2010). Na Figura 4.19, estão representadas as curvas de decaimento do sinal em RMN-GCP em função de (b), variando-se a intensidade do gradiente de campo, (g), para várias concentrações de tensoativo. Nesse gráfico, o módulo do coeficiente angular equivale a $D_{obs}$, sendo $D_{obs}$ o coeficiente de difusão observado no experimento. Fica evidente, portanto que $D_{obs}$ é maior em concentrações baixas do que em concentrações altas.

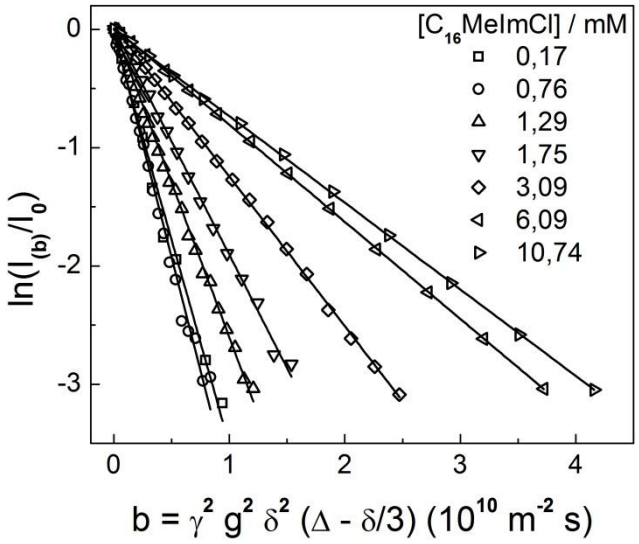



Figura 4.19: Intensidade de sinal de RMN medida em função da força do gradiente de campo magnético para várias concentrações de $C_{16}$MeImCl: 0,17 (□), 0,76 (○), 1,29 (△), 1,75 (▽), 3,09 (◊), 6,09 (◁) e 10,74 x $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ (▷).

$D_{obs}$ pode ser considerado como a soma das contribuições das espécias livres e micelizadas (na ausência de outras espécies em solução) de acordo com a Equação 4.22:

$$D_{obs} = D_{livre} f_{livre} + D_{mic} f_{mic} \quad 4.22$$

onde $D_{obs}$, $D_{livre}$, $D_{mic}$, $f_{livre}$ e $f_{mic}$ correspondem aos coeficientes de difusão observado, de espécies livres, das micelas e às frações de tensoativo livre e na micela, respectivamente.

Assim, o cálculo de $D_{mic}$, é bastante dependente da fração de tensoativos livres e micelizados, principalmente em concentrações baixas, nas quais a razão $f_{livre}/f_{mic}$ é próxima de um, assim, é importante conhecermos precisamente os valores de cmc dos tensoativos em $D_2O$. A determinação de $D_{livre}$ com precisão também é importante. $D_{livre}$ deve ser independente da concentração do tensoativo quando não ocorre agregação (pré-micelar) e os monômetros difundem livremente no seio da solução. Pode-se verificar, na Figura 4.20 que este é, de fato, o caso para o $C_{16}$MeImCl. Porém, tanto para $C_{16}$EtImCl, $C_{16}$PrImCl e $C_{16}$BuImCl verifica-se um descréscimo de $D_{obs}$ com o aumento da [Surf], a partir de uma certa concentração mínima, doravante denominada concentração pré-micelar crítica, cpc (Figura 4.20). Esse decréscimo pode ser atribuído à formação de agregados pré-micelares, já que qualquer tipo de agregação diminui a mobilidade das espécies. No caso do $C_{16}$PnImCl, o

baixo valor da cmc impossibilitou a determinação precisa da região abaixo da cpc (sinal baixo na RMN, levando a problemas experimentais como longo tempo de equipamento necessário para a realização da medida e impossibilidade de realizar o *"shimming"*) e, consequentemente, o valor de cpc. Ainda assim, pode-se inferir que este ($C_{16}$PnImCl) também forma agregados pré-micelares, visto que nos entalpogramas (Figuras 4.15 e 4.18) verifica-se comportamento não ideal, as curvas não têm patamar abaixo da cmc, ou seja, na faixa de [Surf] estudada, há agregação contínua abaixo da cmc.

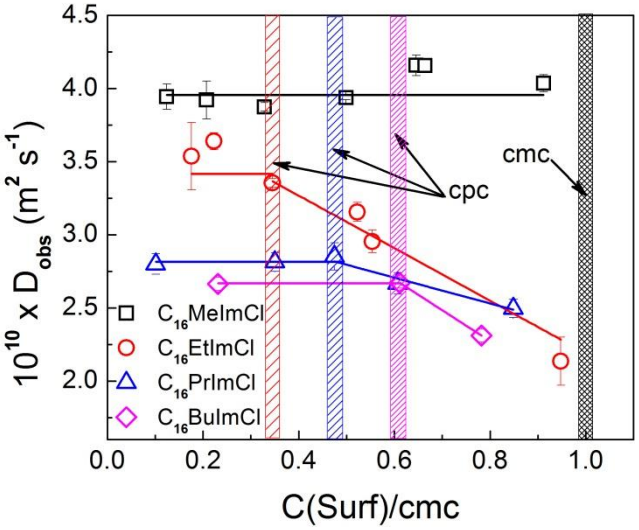



Figura 4.20: Dependência do coeficiente de autodifusão de tensoativos com a concentração na região abaixo da cmc, dividida pela cmc de cada tensoativo.

Os valores determinados de cpc, $D_{livre}$, e os valores de coeficiente de difusão dos agregados pré-micelares determinados na cmc, $D_{pré}$, estão apresentados na Tabela 4.16

Tabela 4.16: Valores de cpc, $D_{livre}$ e $D_{pré}$ determinados a partir dos valores de $D_{obs}$ na região de concentrações abaixo da cmc.

| Tensoativo | $10^3$ x cpc / mol $kg^{-1}$ | cpc / cmc | $10^{10}$ x $D_{livre}$ / $m^2$ $s^{-1}$ | $10^{10}$ x $D_{pré}$ / $m^2$ $s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$MeImCl | - | - | 3,96 | - |
| $C_{16}$EtImCl | 0,2598 | 0,32 | 3,42 | 2,19 |
| $C_{16}$PrImCl | 0,1935 | 0,48 | 2,82 | 1,69 |
| $C_{16}$BuImCl | 0,2438 | 0,61 | 2,67 | 1,84 |
| $C_{16}$PnImCl | - | - | 2,65 | - |

A presença de agregados pré-micelares causa desvios grandes no uso do modelo que considera apenas duas espécies em solução: tensoativos livres no seio da solução e tensoativos na micela, Equação 4.22. Dessa forma utilizaremos um modelo que compreende três espécies em solução: tensoativos livres, tensoativos em agregados pré-micelares e tensoativos nas micelas. Para tanto precisamos assumir que:

1. Na região de concentrações abaixo da cpc, temos em solução apenas tensoativos livres, que correspondem à concentração total (analítica) de tensoativo na solução, estes têm coeficiente de difusão constante, denominado $D_{livre}$.

2. Na região de concentrações acima da cpc e abaixo da cmc, temos em solução tensoativos livres, com concentração *constante e igual* à cpc e agregados pré-micelares, com coeficiente de difusão constante, denominado $D_{pré}$. A concentração de agregados aumenta com o aumento da concentração de tensoativos em solução. Essa premissa considera agregados pré-micelares de tamanho constante, ou seja, o número de monômeros que compõem estes agregados não varia com a concentração total de tensoativo em solução, o que é uma simplificação visto que não há bases teóricas para corroborar esta afirmação. Esta foi utilizada por falta de mais informações acerca dos agregados pré-micelares de forma a viabilizar o cálculo de $D_{mic}$.

3. Na região acima da cmc temos em solução tensoativos livres com concentração constante e igual à cpc, agregados pré-micelares com concentração constante e igual à cmc-cpc e micelas aquosas, com coeficiente de difusão denominado $D_{mic}$. As micelas têm coeficiente de difusão que variam com a concentração total de tensoativos em solução.

Dessa forma, podemos escrever, para regiões acima da cmc (Equação 4.23):

$$D_{obs} = D_{livre} f_{livre} + D_{pré} f_{pré} + D_{mic} f_{mic} \qquad 4.23$$

Sendo $D_{livre}$ e $D_{pré}$ constantes e determinados no experimento de RMN abaixo da cmc; $f_{livre}$, $f_{pré}$ e $f_{mic}$ são facilmente determinados pelos valores de cpc e cmc e $D_{obs}$ é o valor medido nos experimentos de RMN. Calcularemos, dessa forma, os valores de $D_{mic}$ para cada concentração medida de tensoativo em solução. A impossibilidade de determinar cpc para

$C_{16}$PnImCl deixa-o, por ora, fora dessa discussão. As frações de espécies livres, em pré-agregados e micelizadas para os tensoativos estudados em função da concentração de tensoativo estão apresentadas na Figura 4.21.

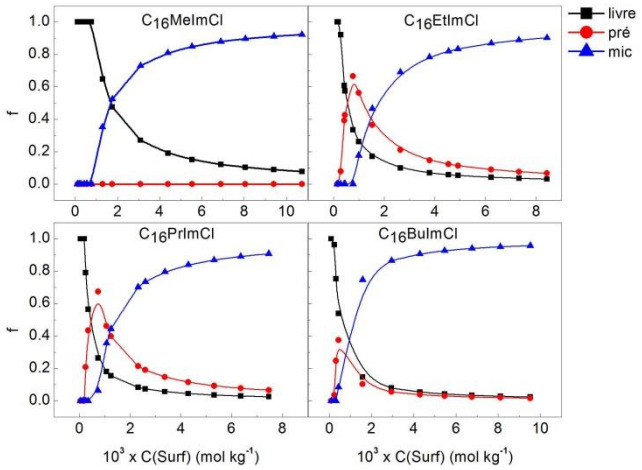



Figura 4.21: Fração de espécies presentes em solução ao longo da faixa de concentração estudada. Os símbolos quadrado, círculo e triângulo representam, respectivamente, as frações de tensoativo livre, tensoativos em agregados pré-micelares e tensoativos em micelas.

Uma vez determinadas as frações de cada espécie, podemos calcular $D_{mic}$ de acordo com o modelo proposto. Na figura 4.22, pode-se verificar os valores de $D_{obs}$ para os cinco tensoativos em questão. Na figura 4.23, as curvas de $D_{mic}$ em função da concentração de tensoativo estão apresentadas.

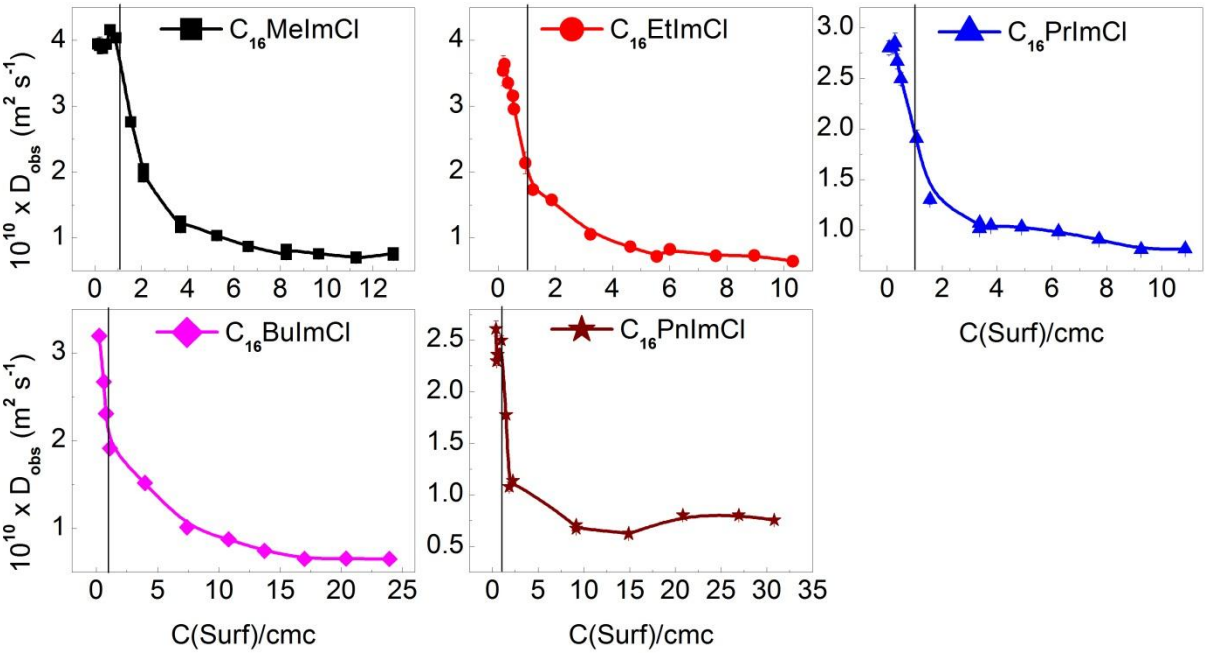



Figura 4.22: Valores de $D_{obs}$ em função da concentração de tensoativo para $C_{16}$MeImCl (■), $C_{16}$EtImCl (●), $C_{16}$PrImCl (▲), $C_{16}$BuImCl (◆), e $C_{16}$PnImCl (★).

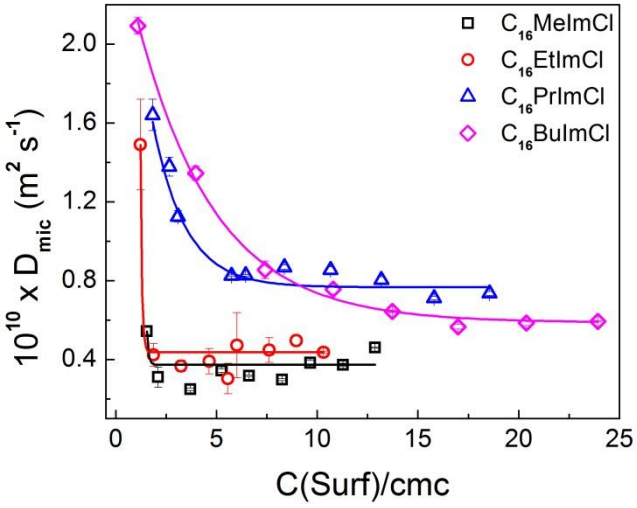



Figura 4.23: $D_{mic}$ calculado para $C_{16}$MeImCl (■), $C_{16}$EtImCl (●), $C_{16}$PrImCl (▲) e $C_{16}$BuImCl (◆).

Tanto em $D_{obs}$ como em $D_{mic}$, em concentrações baixas de tensoativo os coeficientes de difusão determinados são maiores do que aqueles medidos em concentrações altas de tensoativo. Verifica-se que abaixo da cpc o coeficiente de difusão é independe da [Surf], de acordo com tensoativos livres em solução. À partir da cpc e até a cmc, verifica-se uma pequena dominuição de $D_{obs}$ com o aumento da concentração de tensoativo; tal diminuição de $D_{obs}$ pode ser explicada pela formação de agregados pré-micelares. A agregação de alguns

tensoativos em solução aquosa, antes da cmc foi constatada anteriormente pela observação de catálise “micelar” abaixo da cmc (BONAN et al., 1990; BUNTON; CUENCA, 1987).

Após a cmc, verifica-se uma brusca queda de $D_{obs}$ e $D_{mic}$ nos estágios iniciais da micelização, em seguida verifica-se uma tendência para valor constante. Para $C_{16}$MeImCl e $C_{16}$EtImCl essa queda se dá em concentrações de 1 a 2 vezes a cmc, já para $C_{16}$PrImCl e $C_{16}$BuImCl, não se atinge o patamar antes de aproximadamente 10 vezes a cmc. Esse comportamento indica uma transição gradual para o sistema micelar nos tensoativos com cabeça-polar de maior volume e pode ser explicado pela não idealidade do sistema devido ao empacotamento menos eficiente conforme aumento no volume da cabeça-polar, conforme discutido para os dados de calorimetria. A Figura 4.24 serve como exemplo pictorial desse fenômeno. A cadeia lateral na cabeça-polar impede a aproximação das cabeças polares dos tensoativos na interface micelar, diminuindo assim o empacotamento nas micelas.

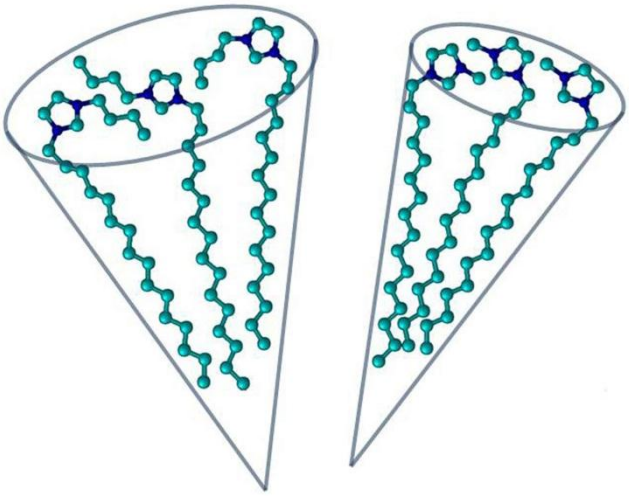


Figura 4.24: Imagem pictorial representando a eficiência de empacotamento nas micelas de $C_{16}$BuImCl e $C_{16}$MeImCl.

Ainda, através da figura 4.23, podemos verificar que não há mudançca de morfologia das micelas na faixa de concentração medida, pois, caso ocorresse mudança de morfologia, haveria também mudança no $N_{ag}$ das mesmas, e, consequentemente, no coeficiente de difusão. Esse comportamento é esperado, pois, conforme mostrado anteriormente, micelas aquosas contendo cloreto como contra-íon não têm tendência a mudar sua morfologia, por causa da baixa polarizabilidade do cloreto (ASWAL; GOYAL, 2003).

O valor limite das curvas apresentadas na Figura 4.23 pode ser utilizado como parâmetro para o cálculo do raio hidrodinâmico das micelas aquosas, de acordo com a equação de Stokes-Einstein, Equação 1.15.

Dessa forma, podemos utilizar para o cálculo de $R_H$: $k_b$ = 1,380658 $10^{-23}$ J $K^{-1}$, T = 298,15 K, $\eta_0$ = 1,542 $10^{-3}$ Pa s. Esta última é calculada da seguinte forma, o valor da viscosidade de $D_2O$ a 25 °C (1,0935 $10^{-3}$ Pa s (KESTIN et al., 1985)) foi multiplicado por um fator de correção já que o solvente neste caso é composto de $D_2O$ + tensoativos livres em solução + agregados pré-micelares. Por falta de dados de viscosidade desses tensoativos, utilizamos a relação entre a viscosidade de $C_{16}$PyCl 0,1 mol $L^{-1}$ em $H_2O$ e a viscosidade da $H_2O$ pura nas mesmas condições. Na Tabela 4.17 constam os valores limites de $D_{mic}$, calculados pelo ajuste de um decaimento exponencial de 1º grau às curvas experimentais, e os respectivos valores de $R_H$ determinados pela Equação 4.24. No caso do $C_{16}$PnImCl, como não foi possível determinar cpc, e, consequentemente $D_{mic}$, utilizamos outro método para determinar o valor limite de $D_{mic}$, que explicaremos a seguir. Conforme se aumenta a concentração de tensoativo, diminuem a fração de tensoativos livres e de pré-agregados micelares no meio, dessa forma um método alternativo que pode ser utilizado para o cálculo de $R_H$ é usar o valor limite de $D_{obs}$ (no lugar de $D_{mic}$) já que em concentrações altas estes se aproximam. Para validar o uso desse método para $C_{16}$PnImCl, comparamos os valores para todos os tensoativos. Os dados estão apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Valores limites de coeficiente de difusão micelar e observado, calculados pelo ajuste de uma curva de decaimento exponencial aos dados, e os raios hidrodinâmicos correspondentes.

| **Tensoativo** | **$10^{10}$ x $D_{mic}$ (limite) / $m^2$ $s^{-1}$** | **$10^{10}$ x $D_{obs}$ (limite) / $m^2$ $s^{-1}$** | **$R_H$ ($D_{mic}$) / Å** | **$R_H$ ($D_{obs}$) / Å** |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$MeImCl | 0,37 | 0,76 | 38 | 19 |
| $C_{16}$EtImCl | 0,44 | 0,63 | 32 | 22 |
| $C_{16}$PrImCl | 0,77 | 0,65 | 18 | 22 |
| $C_{16}$BuImCl | 0,59 | 0,63 | 24 | 22 |
| $C_{16}$PnImCl | - | 0,68 | | 21 |

Podemos verificar que os valores são similares entre si e, de maneira geral, o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da cadeia. Dessa forma, o raio

hidrodinâmico diminui ao longo da mesma, concordando com a hipótese exposta acima de que o fator de empacotamento é menor, tendo, portanto as micelas menor número de agregação e menor raio. Pequenas variações apresentadas na Tabela 4.17 como por exemplo o alto valor de $R_H$ determinado para o $C_{16}$MeImCl até o presente momento não podem ser explicadas; mais experimentos são necessários para que tenhamos informações mais detalhadas sobre as estruturas desses sistemas micelares visto que outros fenômenos podem estar acontecendo, como o dobramento da cadeia secundária para o interior micelar, diminuindo assim o $R_H$.

Tendo os valores de $R_H$, podemos, em princípio, calcular valores de $N_{ag}$ considerando a micela esférica e utilizando $V_{mon}$ calculado por teoria do funcional da densidade (DFT). Um problema, no entento, surge para a realização desse cálculo. Se calcularmos o volume da micela utilizando $R_H$, então teremos o volume correspondente da espécie dinâmica, ou seja a que difunde em solução. Esta é composta de cátions, ânions e algumas moléculas de água. Assim o procedimento correto é considerar, no volume do monômero o volume do cátion, o volume do ânion, multiplicado pelo seu grau de associação (pois para cada cátion há uma fração $\beta_{mic}$ de ânions na micela) e o volume de uma molécula de água multiplicado pelo número de moléculas de água por monômero numa micela. Essa razão ($n_{H2O}/n_{mon}$), porém não pode ser facilmente determinada e não há consenso sobre seu valor. Poderíamos pensar, por exemplo que o contra-íon traz consigo para a micela sua primeira camada de hidratação. No caso do cloreto, esta possui *ca.* quatro moléculas de água (MARCUS, 1997). Este número devería ser multiplicado ainda por $\beta_{mic}$. Nesse caso, seria considerado que apenas os contra-íons contribuem para a hidratação da interface micelar. Lindman, em seus estudos de dinâmica de micelas por RMN calculou alguns valores para a relação, ressaltando, porém o grande erro associado a esses valores. O cálculo foi feito medindo os coeficientes de difusão da água pura e em sistemas micelares e como a fração de água nas micelas é muito pequena, o erro associado é muito alto mesmo em sistemas concentrados. Assim, Lindman (LINDMAN et al., 1984) reporta $n_{H2O}/n_{mon}$ = 7-10 para octanosulfonato de sódio, $n_{H2O}/n_{mon}$ = 5-10 para n-dodecilsulfato de lítio, $n_{H2O}/n_{mon} \leq 10$ para $C_{16}NMe_3Br$ e $n_{H2O}/n_{mon} \approx$ 20 para colato de sódio. Parece, portanto não haver concordância entre os valores e um estudo sistemático se faz necessário. Na ausência de suporte para a determinação do número de moléculas de água que deveriam ser adicionadas ao volume do monômero,

decidimos por realizar o cálculo inverso; utilizar os valores de $N_{ag}$ determinados anteriormente para calcular o número de moléculas de água por monômero nas micelas da série $C_{16}C_n$ImCl. Assim, procedemos da seguinte forma: para evitar espalhamento excessivo de dados, ajustamos uma reta a todos os valores de $R_H$ determinados em função do número de carbonos na cadeia lateral ($R_H = 29.857 - 2.029\ N_C$), assim calculamos a dependência de $R_H$ com o comprimento da cadeia; em seguida realizamos o cálculo de $N_{ag}$ considerando 10 a 20 moléculas de água por molécula de tensoativo e $V_{H2O}$ = 30.01 Å$^3$. Ainda que a qualidade dos dados seja pobre para a definição de valores acurados ou precisos, verifica-se que para a obtenção de valores razoáveis de $N_{ag}$, o número a ser considerado de moléculas diminui com o aumento do volume da cadeia lateral. Esse resultado concorda com outros mostrados anteriormente (EL SEOUD; BLASKO; BUNTON, 1994; EL SEOUD, 1997), mostrando que o grupo volumoso na cabeça-polar exclui parcialmente as moléculas de água do interior micelar. A Tabela 4.18 resume as possibilidades e os valores de $N_{ag}$ calculados.

Tabela 4.18: Valores de $N_{ag}$ calculados através de $R_H$ e $V_{mon}$ considerando 10 – 20 moléculas de água por monômero de tensoativo na micela.

| **Tensoativo** | **$R_H$ / Å** | **$V_{mon}$ / Å$^3$** | **$N_{ag}$ calc.** | **$N_{ag}$ (10)** | **$N_{ag}$ (12)** | **$N_{ag}$ (14)** | **$N_{ag}$ (16)** | **$N_{ag}$ (18)** | **$N_{ag}$ (20)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$MeImCl | 27.8 | 296.92 | 97 | 151 | 137 | 126 | 116 | 108 | *101* |
| $C_{16}$EtImCl | 25.8 | 293.42 | 83 | 121 | 110 | 101 | 93 | *86* | 80 |
| $C_{16}$PrImCl | 23.8 | 325.98 | 71 | 90 | 82 | 75 | *70* | 65 | 61 |
| $C_{16}$BuImCl | 21.7 | 331.65 | 61 | 68 | *62* | 57 | 53 | 49 | 46 |
| $C_{16}$PnImCl | 19.7 | 334.61 | 53 | *51* | 46 | 43 | 39 | 37 | 34 |

É evidente que os valores calculados não são precisos, portanto, não devemos tomá-los por valores absolutos, ainda assim, fica evidente a tendência de diminuição de $N_{ag}$ com o aumento do volume da cabeça-polar e a concomitante menor hidratação do interior micelar.

## 5. Conclusões

As propriedades micelares de LITs foram determinadas e correlacionadas com as variáveis estruturais presentes nesses tensoativos. Dados de condutividade e calorimetria foram empregados para o cálculo de cmcs, e dos parâmetros termodinâmicos de micelização. Com dados de condutividade é possível determinar $\alpha_{mic}$ por dois métodos: o método de Frahm para é apenas uma aproximação, resulta em valores superestimados de $\alpha_{mic}$. A equação de Evans é mais acurada e deve ser empregada mesmo quando o valor de $N_{ag}$ não for conhecido com precisão, pois o efeito deste é pequeno no valor de $\alpha_{mic}$. Nós descrevemos um procedimento novo para o cálculo de $N_{ag}$ em diferentes temperaturas usando cálculo teórico e apenas alguns dados experimentais de $C_n$MeImCl. Os valores de $\partial N_{ag}/\partial T$ calculados dessa forma podem ser extrapolados para outras séries de tensoativos de estrutura molecular semelhante, como foi o caso para $C_n$PyCl. Condutividade e ITC são técnicas complementares para se conseguir valores confiáveis para os parâmetros termodinâmicos de agregação. Dados da primeira técnica permitem a determinação de $\alpha_{mic}$, porém, o tratamento de van´t Hoff, para determinação indireta de $\Delta H^0_{mic}$ é deficiente para micelas iônicas porque não considera fatores importantes na micelização desses sistemas, como variações no tamanho, densidade de carga e hidratação das micelas que acompanham o aumento da temperatura. Por outro lado, a ITC é uma técnica apropriada para a determinação de um valor confiável de $\Delta H^0_{mic}$, e, portanto, tendo $\alpha_{mic}$, $\Delta G^0_{mic}$ e $\Delta S^0_{mic}$.

A correlação entre estrutura e propriedades dos tensoativos foi realizada em três etapas. Inicialmente estudamos o comportamento em função do comprimento da cadeia hidrofóbica na série $C_n$MeImCl. Verificamos que o aumento da cadeia causa diminuição da cmc, de $\alpha_{mic}$ e de $\Delta G^0_{mic}$ e aumento de $N_{ag}$. As contribuições relativas de entalpia e entropia para a energia de micelização foi dividida entre os componentes estruturais da série, cabeça-polar+metila terminal e metilenos da cadeia. O valor de $\Delta G^0_{mic}/CH_2$ é semelhante àqueles de tensoativos convencionais, indicando que a diferença de comportamento de LIT em relação a estes é devida à estrutura da cabeça-polar. Em seguida comparamos esta mesma série com tensoativos convencionais de estrutura parecida: $C_n$PyCl (contém anel heterocíclico) e $C_n$AEtBzMe$_2$Cl (contém anel aromático, e uma amida capaz de formar ligações de hidrogênio). A dependência dos parâmetros termodinâmicos de micelização com a estrutura de tensoativos e a temperatura foi analisada da seguinte maneira. A energia de Gibbs de

micelização, segue a seguinte tendência $|\Delta G^0_{mic}(C_nAEtBzMe_2Cl)|$ >> $|\Delta G^0_{mic}(C_nMeImCl)|$ > $|\Delta G^0_{mic}(C_nPyCl)|$. Para $C_nAEtBzMe_2Cl$, o alto valor de $|\Delta G^0_{mic}|$ é devido essencialmente a contribuições entálpicas na região interfacial, por causa do caráter ácido de –CON***H*** e as interações hidrofóbicas entre o grupo benzila e o interior micelar. Para $C_nMeImCl$, é devido à relativa acidez do H2 do anel imidazólio e para $C_nPyCl$ à falta de hidrogênios relativamente ácidos. Essa conclusão concorda com os valores de cargas atômicas parciais calculadas: 0.410 (N-*H* amida), 0.237 (H2 do imidazólio) e 0.182 (H6 do piridínio). Por fim, a estrutura da cabeça-polar foi modificada para verificarmos a influência do volume da mesma em LITs. Na série $C_{16}C_nImCl$, verificamos que o aumento de (n) causou, diminuição na cmc, $N_{ag}$ e $R_H$ e aumento em $\alpha_{mic}$, $A_{min}$, $D_{obs}$ e $D_{mic}$. Verificamos ainda, pouca influência na termodinâmica de formação de micelas, porque as contribuições de cmc e $\alpha_{mic}$ para $\Delta G^0_{mic}$ praticamente se cancelam. Um resultado inesperado foi a constatação da formação de agregados pré-micelares, que influenciaram experimentos de RMN-GCP e ITC. O comportamento da série foi atribuído à desidratação da região interfacial que acompanha o aumento do volume da cabeça-polar, expulsando também contra-íons dessa região.

***Perspectivas para estudos futuros***

Um fator importante a respeito de LITs é sua variabilidade estrutural. Combinações praticamente ilimitadas de contra-íons e cabeças-polares podem ser previstas. Isso oferece muitas possibilidades para aplicações, porque as interações, eletrostáticas e hidrofóbicas, na região interfacial podem ser aperfeiçoadas de acordo com as necessidades pela combinação de cátion (natureza dos substituintes na cabeça polar) e ânion (densidade de carga e hidratação) apropriados. Outro fato que pode ser levado em consideração para suas potenciais aplicações são as propriedades que LIs têm quando puros, que possibilitam sua aplicação em processos de separação e como solventes. Assim, muitas possibilidades surgem pelo uso de LITs em ambas as formas na área industrial. A compreensão de seu comportamento em solução e das forças que dirigem sua agregação é importante para esclarecer a estrutura mais adequada para determinada aplicação. Esperamos que o presente trabalho tenha contribuído para o desenvolvimento dessa compreensão.

## REFERÊNCIAS[1]

ADAMS, C. J.; BRADLEY, A. E.; SEDDON, K. R. The synthesis of mesoporous materials using novel ionic liquid templates in water. **Australian Journal of Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 679-681, 2001.

ALARGOVA, R. G. et al. Micelle Aggregation Numbers of Surfactants in Aqueous Solutions: A Comparison between the Results from Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Quenching. **Langmuir**, v. 14, n. 19, p. 5412-5418, 1998.

ALMGREN, M.; SWARUP, S. Size of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of additives. 3. Multivalent and hydrophobic counterions, cationic and nonionic surfactants. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 5, p. 876-881, 1983.

ANACKER, E. W.; GEER, R. D.; EYLAR, E. H. Dependence of micelle aggregation number on polar head structure. I. Light scattering by aqueous solutions of decylammonium salts and related surfactants. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 75, n. 3, p. 369-374, 1971.

ANACKER, E. W.; UNDERWOOD, A. J. Organic counterions and micellar parameters. n-Alkyl carboxylates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 17, p. 2463-2466, 1981.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press, USA, 2000.

ANTONIETTI, M. et al. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 38, p. 4988-4992, 2004.

AO, M. et al. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 326, n. 2, p. 490-495, 2008.

APARICIO, S.; ATILHAN, M.; KARADAS, F. Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 9580-9595, 2010.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. **Purification of Laboratory Chemicals, Sixth Edition**. 6. ed. Butterworth-Heinemann, 2009.

ARNING, J. et al. Qualitative and quantitative structure activity relationships for the inhibitory effects of cationic head groups, functionalised side chains and anions of ionic liquids on acetylcholinesterase. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 47, 2008.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S. Role of different counterions and size of micelle in concentration dependence micellar structure of ionic surfactants. **Chemical Physics Letters**, v. 368, n. 1-2, p. 59-65, 2003.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology**. 1. ed. Springer, 1983.

AUPOIX, A.; PÉGOT, B.; VO-THANH, G. Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation. **Tetrahedron**, v. 66, n. 6, p. 1352-1356, 2010.

BACALOGLU, R. et al. NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: relation to reactivity. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 4, p. 1490-1497, 1989.

BACALOGLU, R. et al. Micellar effects upon rates of SN2 reactions of chloride ion. II. Effects of cationic headgroups. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 12, p. 5068-5073, 1990.

BACALOGLU, R.; BUNTON, C. A.; ORTEGA, F. Micellar enhancements of rates of SN2 reactions of halide ions: the effect of head group size. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 4, p. 1497-1502, 1989.

BAI, G.; LOPES, A.; BASTOS, M. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 10, p. 1509-1516, 2008.

BALTAZAR, Q. Q. et al. Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1-3, p. 150-156, 2007.

BASHFORD, M. T.; WOOLLEY, E. M. Enthalpies of dilution of aqueous decyl-, dodecyl-, tetradecyl-, and hexadecyltrimethylammonium bromides at 10, 25, 40, and 55 DegC. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 14, p. 3173-3179, 1985.

BASU RAY, G. et al. A critical and comprehensive assessment of interfacial and bulk properties of aqueous binary mixtures of anionic surfactants, sodium dodecylsulfate, and sodium dodecylbenzenesulfonate. **Colloid & Polymer Science**, v. 285, n. 4, p. 457-469, 2007.

BERGER, S.; BRAUN, S. **200 and More NMR Experiments**. 1. ed. Wiley-VCH, 2004.

BEUNEN, J. .; RUCKENSTEIN, E. A model for counterion binding to ionic micellar aggregates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 96, n. 2, p. 469-487, 1983.

BIJMA, K. et al. Classification of calorimetric titration plots for alkyltrimetyhylammonium and alkylpyridinium cationic surfactants in aqueous solutions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 8, p. 1579-1584, 1997.

BLACKMORE, E. S.; TIDDY, G. J. T. Phase behaviour and lyotropic liquid crystals in cationic surfactant water systems. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 84, n. 8, p. 1115, 1988.

BLANDAMER, M. J.; CULLIS, P. M.; ENGBERTS, J. B. F. N. Titration microcalorimetry. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 16, p. 2261-2267, 1998.

BLESIC, M. et al. New catanionic surfactants based on 1-alkyl-3-methylimidazolium alkylsulfonates, [CnH2n+1mim][CmH2m+1SO3]: mesomorphism and aggregation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 21, p. 4260, 2009.

BOGDANOVA, Y. G.; DOLZHIKOVA, V. D. Surface and bulk properties of aqueous binary mixtures of Pluronic F68 and low-molecular-weight cationic surfactants: 1. Surface tension and association in aqueous solutions. **Colloid Journal**, v. 70, n. 2, p. 138-143, 2008.

BONAN, C. et al. Micellar head-group size and anion nucleophilicity in SN2 reactions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 13, p. 5331-5336, 1990.

BROXTON, T. J.; CHRISTIE, J. R.; THEODORIDIS, D. Micellar catalysis of organic reactions. Part 34. Nucleophilic aromatic substitution reactions in micelles with bulky head groups. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 6, n. 9, p. 535-538, 1993.

BUCKINGHAM, S. A.; GARVEY, C. J.; WARR, G. G. Effect of head-group size on micellization and phase behavior in quaternary ammonium surfactant systems. **J. Phys. Chem.**, v. 97, n. 39, p. 10236-10244, 1993.

BUNTON, C. A. et al. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 24, n. 12, p. 357-364, 1991.

BUNTON, C. A. Reactivity in aqueous association colloids. Descriptive utility of the pseudophase model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 72, n. 1-3, p. 231-249, 1997.

BUNTON, C. A.; CUENCA, A. Abnormal micellar effects on reactions of azide and N-alkyl-2-bromopyridinium ions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 52, n. 5, p. 901-907, 1987.

BUNTON, C. A.; SAVELLI, G. Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. In: GOLD, V.; BETHEL, D. (Eds.). **Advances in Physical Organic Chemistry**. Academic Press, 1987. v. 22. p. 213-309.

CANDAU, S. J. In: ZANA, R. (Ed.). **Surfactant Solutions. New Methods of Investigation.** Surfactant Science Series. v. 22. New York: Marcel Dekker Inc, 1987.

CARPENA, P. et al. Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. **Langmuir**, v. 18, n. 16, p. 6054-6058, 2002.

CARSON, L. et al. Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 492, 2009.

**Catálogo Sigma Aldrich**. ed. 2010-2011.

CERICHELLI, G. et al. Solvent and micellar effects upon the cyclisation of o-3-halopropyloxyphenoxide ions. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 8, p. 1081-1085, jan. 1989.

CERICHELLI, G. et al. Specific micellar rate effects on unimolecular decarboxylation and cyclization. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 71-76, fev. 1991.

CHACHATY, C. et al. Influence of the polar head size on the dynamics of micellized surfactants. **J. Phys. Chem.**, v. 95, n. 9, p. 3830-3836, 1991.

CHACHATY, C.; BREDEL, T. Nuclear spin relaxation and dynamical behaviour of short-chain surfactants in micellar and liquid-crystalline aggregates. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 13, p. 1893-1900, 1992.

CHAKRABORTY, I.; MOULIK, S. P. Self-Aggregation of Ionic C10 Surfactants Having Different Headgroups with Special Reference to the Behavior of Decyltrimethylammonium Bromide in Different Salt Environments: A Calorimetric Study with Energetic Analysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 14, p. 3658-3664, 2007.

CHATTERJEE, A. et al. Thermodynamics of Micelle Formation of Ionic Surfactants: A Critical Assessment for Sodium Dodecyl Sulfate, Cetyl Pyridinium Chloride and Dioctyl Sulfosuccinate

(Na Salt) by Microcalorimetric, Conductometric, and Tensiometric Measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 51, p. 12823-12831, 2001.

CHAUDHURI, A. et al. Arenediazonium salts: new probes of the interfacial compositions of association colloids. 1. Basic approach, methods, and illustrative applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 18, p. 8351-8361, 1993.

CHEN, L.-J.; LIN, S.-Y.; HUANG, C.-C. Effect of Hydrophobic Chain Length of Surfactants on Enthalpy−Entropy Compensation of Micellization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 22, p. 4350-4356, 1998.

CORNELLAS, A. et al. Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, n. 1, p. 164-171, 2011.

CRAVOTTO, G. et al. Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes. **Molecules**, v. 13, n. 1, p. 149-156, 2008.

CUTLER, S. G.; MEARES, P.; HALL, D. G. Ionic activities in sodium dodecyl sulphate solutions from electromotive force measurements. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 74, p. 1758-1767, 1978.

DAI, S.; TAM, K. C. Isothermal Titration Calorimetric Studies on the Temperature Dependence of Binding Interactions between Poly(propylene glycol)s and Sodium Dodecyl Sulfate. 2004.

DEETLEFS, M.; SEDDON, K. R. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. **Green Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 181-186, 2003.

DEMBERELNYAMBA, D. et al. Synthesis and antimicrobial properties of imidazolium and pyrrolidinonium salts. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 853-857, 2004.

DENG, Y. et al. The Presence of Functional Groups Key for Biodegradation in Ionic Liquids: Effect on Gas Solubility. **ChemSusChem**, v. 3, n. 3, p. 377-385, 2010.

DING, K. et al. Imidazolium cation mediated synthesis of polystyrene–polyaniline core–shell structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 44, p. 5406, 2008.

DONG, K. et al. Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, n. 31, p. 9775-9782, 2006.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis**. 3. ed. Wiley-Interscience, 1998.

DUPONT, J. et al. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. **Organic Syntheses**, v. 79, p. 236-243, 2003.

EL SEOUD, O. A. Use of NMR to probe the structure of water at interfaces of organized assemblies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 72, n. 1-3, p. 85-103, 1997.

EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A. et al. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 9, p. 2629-2647, 2007.

EL SEOUD, O. A.; PIRES, P. A. et al. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 1, p. 296-304, 2007.

EL SEOUD, O. A. Understanding Solvation. **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 697-707, 2009.

EL SEOUD, O. A.; BLASKO, A.; BUNTON, C. A. A Proton NMR Study on the Structure of Water at Interfaces of Cationic Micelles. Effects of the Nature of the Surfactant Headgroup. **Langmuir**, v. 10, n. 3, p. 653-657, 1994.

ELWORTH, P. H.; FLORENCE, A. T.; MACFARLANE, C. B. **Solubilization By Surface-active Agents**. Londres: Chapman & Hall, 1968.

EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. **The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet**. 2. ed. Wiley-VCH, 1999.

EVANS, H. C. Alkyl sulfates. I. Critical micelle concentrations of the sodium salts. **Journal of the Chemical Society**, p. 579-586, 1956.

FAUCOMPRE, B.; LINDMAN, B. Self-association of Zwitterionic and nonionic surfactants. NMR self-diffusion studies. **J. Phys. Chem.**, v. 91, n. 2, p. 383-389, 1987.

FENDLER, E. J.; FENDLER, J. H. **Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems**. 1. ed. New York: Academic Press Inc, 1975.

FERREIRA, T. L. et al. Use of Microdevices To Determine the Diffusion Coefficient of Electrochemically Generated Species: Application to Binary Solvent Mixtures and Micellar Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 43, p. 12478-12484, 2007.

FERREIRA, T. L. et al. Application of Microelectrode Voltammetry to Study the Properties of Surfactant Solutions: Alkyltrimethylammonium Bromides. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 2, p. 857-862, 2010.

FRAHM, J.; DIEKMANN, S.; HAASE, A. Electrostatic properties of ionic micelles in aqueous solutions. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft**, v. 84, n. 6, p. 566-571, 1980.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03**. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004.

GAILLON, L.; SIRIEIX-PLENET, J.; LETELLIER, P. Volumetric Study of Binary Solvent Mixtures Constituted by Amphiphilic Ionic Liquids at Room Temperature (1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bromide) and Water. **Journal of Solution Chemistry**, v. 33, n. 11, p. 1333-1347, 2004.

GALGANO, P. D.; EL SEOUD, O. A. Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, n. 1, p. 1-11, 2010.

GALGANO, P. D.; EL SEOUD, O. A. Surface active ionic liquids: Study of the micellar properties of 1-(1-alkyl)-3-methylimidazolium chlorides and comparison with structurally related surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2011.

GALGANO, PAULA D.; EL SEOUD, O. A. Surface-Active Ionic Liquids: Syntheses, Solution Properties, and Applications. In: MUN, J.; SIM, H. (Eds.). **Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards**. Chemistry Research and Applications. Nova Publisher, 2012. p. 521-548.

GENG, F. et al. Micelle Formation of Long-Chain Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution Measured by Isothermal Titration Microcalorimetry. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 1, p. 147-151, 2010.

GERMÁN-HERNÁNDEZ, M. et al. Use of ionic liquid aggregates of 1-hexadecyl-3-butyl imidazolium bromide in a focused-microwave assisted extraction method followed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detection to determine the 15 + 1 EU priority PAHs in toasted cereals (“gofios”). **Talanta**, v. 85, n. 2, p. 1199-1206, 2011.

GERMANI, R. et al. Decarboxylation of 6-nitrobenzisoxazole-3-carboxylate ion in cationic micelles: Effect of head group size. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 553-558, 1989.

GILL, S. J.; WADSÖ, I. An equation of state describing hydrophobic interactions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 73, n. 9, p. 2955-2958, 1976.

GORDON, C. M. et al. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2627-2636, 1998.

GRIEß, W. Über die Beziehungen zwischen der Konstitution und den Eigenschaften von Alkylbenzolsulfonaten mit jeweils einer geraden oder verzweigten Alkylkette bis zu 18 Kohlenstoff-Atomen III. **Fette, Seifen, Anstrichmittel**, v. 57, n. 4, p. 236–240, 1955.

GROSMAIRE, L. et al. Alkanediyl-α,ω-Bis(dimethylalkylammonium Bromide) Surfactants: 9. Effect of the Spacer Carbon Number and Temperature on the Enthalpy of Micellization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, n. 1, p. 175-181, 2002.

GRUEN, D. W. R. A model for the chains in amphiphilic aggregates. 1. Comparison with a molecular dynamics simulation of a bilayer. **J. Phys. Chem.**, v. 89, n. 1, p. 146-153, 1985.

GUERRA-ABREU, L. et al. Coupling the extraction efficiency of imidazolium-based ionic liquid aggregates with solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry: Application to polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified reference sediment. **Journal of Chromatography A**, v. 1214, n. 1-2, p. 23-29, 2008.

HAHN, E. L. Nuclear Induction Due to Free Larmor Precession. **Physical Review**, v. 77, p. 297-298, 1950.

HARRIS, J. C. Solubilization, a micellar phenomenon. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 35, p. 428-35, 1958.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3. ed. CRC, 1997.

HOLTSCHMIDT, ULRICH; SCHWARZMANN, GUENTER. **Quaternaere Imidazoliumverbindungen**, 1976.

HOUGH-TROUTMAN, W. L. et al. Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 26, 2009.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. 2. ed. Oxford University Press, USA, 2001.

INOUE, T. et al. Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 236-241, 2007.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 72, p. 1525, 1976.

JI, Q. et al. Multi-Dimensional Control of Surfactant-Guided Assemblies of Quantum Gold Particles. **Advanced Materials**, v. 20, n. 21, p. 4027-4032, 2008.

JIN, J.; BU, W.; ICHINOSE, I. Thermal and Mechanical Properties of Dried Foam Films and Their Incorporation of Water-Soluble Compounds. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 10506-10512, 2010.

JOHNSON, C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 34, n. 3-4, p. 203-256, 1999.

JOLICOEUR, C.; PHILIP, P. R. Enthalpy–Entropy Compensation for Micellization and Other Hydrophobic Interactions in Aqueous Solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 1834-1839, 1974.

JUNGNICKEL, C. et al. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, n. 1-3, p. 278-284, 2008.

KANJILAL, S. et al. Synthesis and evaluation of micellar properties and antimicrobial activities of imidazole-based surfactants. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 9, p. 941-948, 2009.

KAPER, H. et al. Toward a Low-Temperature Sol−Gel Synthesis of TiO2(B) Using Mixtures of Surfactants and Ionic Liquids. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3502-3510, 2010.

KESTIN, J. et al. Viscosity of light and heavy water and their mixtures. **Physica A: Statistical and Theoretical Physics**, v. 134, n. 1, p. 38-58, 1985.

KIRÁLY, Z.; DEKÁNY, I. A Thermometric Titration Study on the Micelle Formation of Sodium Decyl Sulfate in Water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, n. 1, p. 214-219, 2001.

KNIGHT, G. A.; SHAW, B. D. Long-chain alkylpyridines and their derivatives. New examples of liquid crystals. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 682-683, 1938.

KRESHECK, G. C. Comparison of the Calorimetric and van't Hoff Enthalpy of Micelle Formation for a Nonionic Surfactant in $H_2O$ and $D_2O$ Solutions from 15 to 40 °C. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 34, p. 6596-6600, 1998.

KROSSING, I. et al. Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 41, p. 13427-13434, 2006.

KUPERKAR, K. et al. Formation and Growth of Micelles in Dilute Aqueous CTAB Solutions in the Presence of NaNO3 and NaClO3. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 13, n. 3, p. 293-303, 2010.

LA MESA, C. Dependence of critical micelle concentrations on intensive variables: a reduced variables analysis. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 1, p. 323-326, 1990.

LAH, J.; POHAR, C.; VESNAVER, G. Calorimetric Study of the Micellization of Alkylpyridinium and Alkyltrimethylammonium Bromides in Water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 11, p. 2522-2526, 2000.

LI, X.-W. et al. Aggregation behavior of a chiral long-chain ionic liquid in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 1, p. 94-101, 2010.

LIANOS, P.; ZANA, R. Micelles of tetradecyltrialkylammonium bromides with fluorescent probes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 88, n. 2, p. 594-598, 1982.

LINDMAN, B. et al. Micelle formation of anionic and cationic surfactants from Fourier transform proton and lithium-7 nuclear magnetic resonance and tracer self-diffusion studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 21, p. 5048-5057, 1984.

LINDMAN, B. et al. In: ZANA, R. (Ed.). **Surfactant solutions: new methods of investigation**. Surfactant Science Series. M. Dekker, 1987.

LINDMAN, B.; EKWALL, P. Nuclear Magnetic Relaxation of $^{23}Na$ in Different Phases in the Sodium Caprylate-Decanol-Water System. **Molecular Crystals**, v. 5, n. 1, p. 79-93, 1968.

LIU, G. et al. Enthalpy-entropy compensation of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solutions: A free energy perturbation study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 2, p. 521-526, 2011.

LONGMAN, G. F. **The Analysis of Detergents and Detergent Products**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1975.

LUCZAK, J. et al. Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, n. 1, p. 111-116, 2009.

LUCZAK, J. et al. Influence of the Hofmeister anions on self-organization of 1-decyl-3-methylimidazolium chloride in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, n. 2, p. 415-422, 2011.

LUMRY, R.; RAJENDER, S. Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: A ubiquitous properly of water. **Biopolymers**, v. 9, n. 10, p. 1125–1227, 1970.

MA, J. et al. Ionothermal Synthesis of BiOCl Nanostructures via a Long-Chain Ionic Liquid Precursor Route. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 6, p. 2522-2527, 2010.

MAJHI, P. R.; BLUME, A. Thermodynamic Characterization of Temperature-Induced Micellization and Demicellization of Detergents Studied by Differential Scanning Calorimetry. **Langmuir**, v. 17, n. 13, p. 3844-3851, 2001.

MALHOTRA, S. V.; KUMAR, V. A profile of the in vitro anti-tumor activity of imidazolium-based ionic liquids. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 20, n. 2, p. 581-585, 2010.

MALLIARIS, A. et al. Temperature dependence of the micelle aggregation number and rate of intramicellar excimer formation in aqueous surfactant solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 12, p. 2709-2713, 1985.

MANOV, G. G. et al. Values of the constants in the Debye-H.ovrddot.uckel equation for activity coefficients. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, p. 1765-7, 1943.

MARCUS, Y. **Ion Properties**. 1. ed. CRC, 1997.

MAYRAND-PROVENCHER, L.; ROCHEFORT, D. Origin and effect of impurities in protic ionic liquids based on 2-methylpyridine and trifluoroacetic acid for applications in electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7422-7428, 2009.

MCCALL, D. W.; DOUGLASS, D. C.; ANDERSON, E. W. Self-Diffusion Studies by Means of Nuclear Magnetic Resonance Spin-Echo Techniques. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 67, n. 3, p. 336–340, 1963.

MEHRIAN, T. et al. Thermodynamics of micellization of n-alkylpyridinium chlorides. **Colloids Surf., A**, 1993.

MENGER, F. M. The structure of micelles. **Accounts of Chemical Research**, v. 12, n. 4, p. 111-117, 979.

MENGER, F. M.; DOLL, D. W. On the structure of micelles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 4, p. 1109-1113, 1984.

MENGER, F. M.; JERKUNICA, J. M.; JOHNSTON, J. C. The water content of a micelle interior. The fjord vs. reef models. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 15, p. 4676-4678, 1978.

MINDER, E.; HERBST, H.; GIBON, C. **Antistatic Thermoplastic Compositions**, 2011.

MOROI, Y. et al. An interrelationship between heat of micelle formation and critical micelle concentration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 50, n. 2, p. 254-264, 1975.

MOROI, Y. **Micelles: Theoretical and Applied Aspects**. 1. ed. Springer, 1992.

MOULIK, S. P.; MITRA, D. Amphiphile self-aggregation: An attempt to reconcile the agreement-disagreement between the enthalpies of micellization determined by the van't Hoff and Calorimetry methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 569-578, 2009.

MUKERJEE, P. The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 1, n. 3, p. 242-275, 1967.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. **Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems**. Washington: U.S. National Bureau of Standards, U.S. Govt. Print. Off., 1971.

MULLER, N. Search for a realistic view of hydrophobic effects. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, n. 1, p. 23-28, 1990.

MULLER, N. Model calculations of changes of thermodynamic variables for the transfer of nonpolar solutes from water to water-d<sub>2</sub> **Journal of Solution Chemistry**, v. 20, n. 7, p. 669-680, 1991.

MULLER, N. Temperature dependence of critical micelle concentrations and heat capacities of micellization for ionic surfactants. **Langmuir**, v. 9, n. 1, p. 96-100, 1993.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, 2nd Edition**. 2. ed. Wiley-VCH, 1999.

NAGARAJAN, R. Theory of micelle formation: quantitative approach to predicting micellar properties from surfactant molecular structures. In: ESUMI, K.; UENO, M. (Eds.). **Structure-Performance Relationships in Surfactants**. Surfactant Science Series. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

NAGHIBI, H.; TAMURA, A.; STURTEVANT, J. M. Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 92, n. 12, p. 5597-5599, 1995.

NEGORO, K.; KINOSHITA, N. Preparation of N-(alkoxymethyl)pyridinium chlorides and their surface activities. **Nippon Kagaku Kaishi**, n. 8, p. 1181-5, 1977.

NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in binary solvent mixtures. Effects of the molecular structure of the probe. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft**, v. 101, n. 6, p. 902-909, 1997a.

NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in alcohol-water mixtures: effects of the molecular structure of the probe. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft**, v. 101, n. 1, p. 105-113, 1997b.

NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in aqueous micellar solutions: effects of the molecular structures of solvatochromic probes and cationic surfactants. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 8, p. 1957-1964, 1999a.

NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Microscopic Polarities of Interfacial Regions of Aqueous Cationic Micelles: Effects of Structures of the Solvatochromic Probe and the Surfactant†. **Langmuir**, v. 16, n. 1, p. 35-41, ago. 1999b.

NUSSELDER, J. J. H.; ENGBERTS, J. B. F. N. Toward a better understanding of the driving force for micelle formation and micellar growth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 148, n. 2, p. 353-361, 1992.

PAULA, S. et al. Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 30, p. 11742-11751, 1995.

PINO, V.; BALTAZAR, Q. Q.; ANDERSON, J. L. Examination of analyte partitioning to monocationic and dicationic imidazolium-based ionic liquid aggregates using solid-phase microextraction-gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1148, n. 1, p. 92-99, 2007.

PINO, V.; YAO, C.; ANDERSON, J. L. Micellization and interfacial behavior of imidazolium-based ionic liquids in organic solvent–water mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 2, p. 548-556, 2009.

PIRES, P. A.; EL SEOUD, O. A. Espalhamento de Luz. In: CANEVAROLO JR., S. V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artlieber, 2004. p. 83-94.

PRICE, W. S. **NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications**. 1. ed. [S.l.] Cambridge University Press, 2009.

REICHARDT, C. Empirical parameters of Solvent Polarity. In: REICHARDT, C.; WELTON, T. (Eds.). **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. p. 389.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4. ed. [S.l.] Wiley-VCH, 2010.

ROELANTS, E. et al. A study of temperature dependence of the mean aggregation number and the kinetic parameters of quenching in CTAC and TTAC micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 107, n. 2, p. 337-344, 1985.

ROMSTED, L. S. Do Amphiphile Aggregate Morphologies and Interfacial Compositions Depend Primarily on Interfacial Hydration and Ion-Specific Interactions? The Evidence from Chemical Trapping. **Langmuir**, v. 23, n. 2, p. 414-424, 2007.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 2. ed. Wiley-Interscience, 1989.

ROSEN, M. J.; DAHANAYAKE, M.; COHEN, A. W. Relationship of structure to properties in surfactants. 11. surface and thermodynamic properties of N-dodecyl-pyridinium bromide and chloride. **Colloids and Surfaces**, v. 5, n. 2, p. 159-172, 1982.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4. ed. Wiley, 2012.

RUIZ, C. C. (ED.). **Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications**. CRC Press, 2008.

RUSSO, J. W.; HOFFMANN, M. M. Influence of Typical Impurities on the Surface Tension Measurements of Binary Mixtures of Water and the Ionic Liquids 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and Chloride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 12, p. 5900-5905, 2010.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. The effect of isodensity surface sampling on ESP derived charges and the effect of adding bondcenters on DMA derived charges. **Journal of computer-aided molecular design**, v. 14, n. 3, p. 233-42, 2000.

SCHOWEN, K. B. Solvent hydrogen isotope effects. In: GANDOUR, R.; SCHOWEN, R. L. (Eds.). **Transition States of Biochemical Processes**. 1. ed. New York: Springer, 1978. p. 225-283.

SCHULZ, P. C.; HERNANDEZ-VARGAS, M. E.; PUIG, J. E. Do micelles contribute to the total conductivity of ionic micellar systems? **Latin American Applied Research**, v. 25, n. 3, p. 153-159, 1995.

SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 12, p. 2275-2287, 2000.

SHAO, L. LI et al. Preparation of cyclohexanone through oxidation of cyclohexanol using ionic liquids as phase transfer catalysts. **Fenzi Cuihua**, v. 21, n. 6, p. 520-524, 2007.

SHEDLOVSKI, T. In: WEISSBERGER, A.; ROSSITER, B. W. (Eds.). **Techniques of chemistry**. Techniques of chemistry. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 163.

SHELTON, R. S. et al. Quaternary Ammonium Salts as Germicides. III. Quaternary Ammonium Salts Derived from Cyclic Amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, n. 5, p. 757-759, 1946.

SHIMIZU, S. et al. Thermodynamics of micellization of cationic surfactants in aqueous solutions: consequences of the presence of the 2-acylaminoethyl moiety in the surfactant head group. **Colloid and Polymer Science**, v. 282, n. 9, p. 1026-1032, 2004.

SHIMIZU, S.; EL SEOUD, O. 2-(Acylaminoethyl)trimethylammonium chloride surfactants: synthesis and properties of aqueous solutions. **Colloid & Polymer Science**, v. 282, n. 1, p. 21-31, 2003a.

SHIMIZU, S.; EL SEOUD, O. A. Synthesis and Aggregation of Benzyl(2-acylaminoethyl)dimethylammonium Chloride Surfactants. **Langmuir**, v. 19, n. 2, p. 238-243, 2003b.

SHIMIZU, S.; PIRES, P. A.; EL SEOUD, O. A. 1H and 13C NMR Study on the Aggregation of (2-Acylaminoethyl)trimethylammonium Chloride Surfactants in D2O. **Langmuir**, v. 19, n. 23, p. 9645-9652, 2003.

SHIMIZU, S.; PIRES, P. A.; EL SEOUD, O. A. Thermodynamics of Micellization of Benzyl(2-acylaminoethyl)dimethylammonium Chloride Surfactants in Aqueous Solutions: A Conductivity and Titration Calorimetry Study. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9551-9559, 2004.

SJÖBLOM, J.; LINDBERG, R.; FRIBERG, S. E. Microemulsions — phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 65, p. 125-287, mai. 1996.

SMIGLAK, M. et al. Ionic liquids via reaction of the zwitterionic 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate with protic acids. Overcoming synthetic limitations and establishing new halide free protocols for the formation of ILs. **Green Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 90, 2007.

SMITH, G. D.; MITTAL, K. L. (EDS.). **Solution Chemistry of Surfactants: Volume 1**. 1. ed. [S.l.] Springer, 1979.

SÖDERMAN, O. et al. NMR diffusometry applied to liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 156, n. 1, p. 38-44, 2010.

STARK, A. et al. Purity specification methods for ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 1152, 2008.

STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 1, p. 288, 1965.

STILBS, P. Diffusion and Electrophoretic Studies Using Nuclear Magnetic Resonance. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Wiley, 2009.

SU, Y. et al. The Electrode/Ionic Liquid Interface: Electric Double Layer and Metal Electrodeposition. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 13, p. 2764-2778, 2010.

TADA, E. B.; NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in Cationic Micellar Solutions: Effects of the Molecular Structures of the Solvatochromic Probe and the Surfactant Headgroup. **Langmuir**, v. 17, n. 3, p. 652-658, fev. 2001.

TADA, E.; EL SEOUD, O. Solvatochromism in organized assemblies: effects of the sphere-to-rod micellar transition. **Progress in Colloid & Polymer Science**, v. 121, p. 101-109, 2002.

TANFORD, C. **The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes**. 2 Reprint ed. Krieger Pub Co, 1991.

THIED, R. et al. **Nuclear Fuel Reprocessing**, 1999.

THOMAIER, S.; KUNZ, W. Aggregates in mixtures of ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 130, n. 1-3, p. 104-107, 2007.

UNDERWOOD, A. L.; ANACKER, E. W. Organic counterions and micellar parameters: substituent effects in a series of benzoates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 11, p. 2390-2393, 1984a.

UNDERWOOD, A. L.; ANACKER, E. W. Organic counterions and micellar parameters: methyl-, chloro-, and phenyl-substituted acetates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 100, n. 1, p. 128-135, 1984b.

VENABLE, R. L.; NAUMAN, R. V. Micellar Weights of and Solubilization of Benzene by a Series of Tetradecylammonium Bromides. The Effect of the Size of the Charged Head. **J. Phys. Chem.**, v. 68, n. 12, p. 3498-3503, 1964.

VOLYNSKII, N. P.; SMOLYANINOV, V. V. Preparation of N-alkylpyridinium, N-alkylquinolinium, and dimethylalkylphenylammonium chlorides. **Zhurnal Obshchei Khimii**, v. 33, n. 5, p. 1461-2, 1963.

WANG, H. et al. Salt Effect on the Aggregation Behavior of 1-Decyl-3-methylimidazolium Bromide in Aqueous Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 3, p. 1380-1387, 2010.

WANG, T. et al. Templating Behavior of a Long-Chain Ionic Liquid in the Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1489-1495, 2007.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 8, p. 2071-2084, 1999.

WILKES, J. S. Introduction. In: WASSERSCHEID, P.; WELTON, T. (Eds.). **Ionic Liquids in Synthesis - Green Chemistry**. 2. ed. Wiley-VCH, 2007.

WILLCOX, M. Soap. In: BUTLER, H. (Ed.). **Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps**. 10. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2000. p. 453-465.

YAO, C.; PINO, V.; ANDERSON, J. L. Utilization of solid-phase microextraction–high-performance liquid chromatography in the determination of aromatic analyte partitioning to imidazolium-based ionic liquid micelles. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 6, p. 948-955, 2009.

YUE, H. et al. Synthesis of ordered cerium-doped cubic mesoporous silica using long-chain ionic liquid as template. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 2, n. 2, p. 135-139, 2008.

ZANA, R. Ionization of cationic micelles: Effect of the detergent structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 78, n. 2, p. 330-337, 1980.

ZANA, R. Alkanediyl-a,w-bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, n. 1, p. 182-190, 2002.

ZECH, O. et al. Ionic Liquids in Microemulsions - A Concept To Extend the Conventional Thermal Stability Range of Microemulsions. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 3, p. 783-786, 2010.

ZHANG, Q. et al. Ionic liquid-coated Fe3O4 magnetic nanoparticles as an adsorbent of mixed hemimicelles solid-phase extraction for preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. **The Analyst**, v. 135, n. 9, p. 2426, 2010.

ZHOU, Y.; ANTONIETTI, M. Preparation of Highly Ordered Monolithic Super-Microporous Lamellar Silica with a Room-Temperature Ionic Liquid as Template via the Nanocasting Technique. **Advanced Materials**, v. 15, n. 17, p. 1452-1455, 2003.

ZHOU, Y.; ANTONIETTI, M. A Series of Highly Ordered, Super-Microporous, Lamellar Silicas Prepared by Nanocasting with Ionic Liquids. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 3, p. 544-550, 2004.

ZIMM, B. H. The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 12, p. 1093, 1948.

1. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

# APÊNDICES

## APÊNDICE A - Equações envolvidas nos experimentos de tensão superficial; cálculo de $C_{20}$, $\gamma_{cmc}$, $\Gamma_{max}$, $A_{min}$ e $\Delta G^0_{ads}$

A concentração de excesso máxima de tensoativo na superfície, $\Gamma_{max}$, e a área mínima disponível por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar, $A_{min}$, podem ser obtidos utilizando a equação de adsorção de Gibbs, desenvolvida aqui para um tensoativo catiônico, Equação A.1.

$$-d\gamma = RT(\Gamma_{N^+} dlna_{N^+} + \Gamma_{X^-} dlna_{X^-}) \quad A.1$$

sendo: $\Gamma_{N^+}$,$\Gamma_{X^-}$ = concentração de excesso na superfície do cátion e do ânion;

$a_{N^+}$,$a_{X^-}$ = atividade do cátion e do ânion no interior da solução;

$\gamma$ = valor da tensão superficialda solução no equilíbrio;

R = constante dos gases;

T = temperatura (K).

Para soluções de tensoativos, sem eletrólito adicional assume-se que:

$$\Gamma_{N^+{}_{max}} = \Gamma_{X^-{}_{max}} \qquad A.2$$

$$dlna_{N^+} + dlna_{X^-} = 2d(lnC_{N^+X^-} + lnf_{\pm}) \qquad A.3$$

sendo: $C_{N^+X^-}$= concentração molar do tensoativo;

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade média do tensoativo;

Quando $\Gamma_{N^+}$ atinge o seu valor máximo, $\Gamma_{N^+máx}$ (saturação da interface ar/solução pelo tensoativo), temos:

$$-d\gamma = d\pi = 2RT\Gamma_{N^+{}_{max}} d(lnC_{N^+X^-} + lnf_{\pm}) = 4.606RT\Gamma_{N^+{}_{max}} d(logC_{N^+X^-} + logf_{\pm}) \quad A.4$$

sendo: $\pi = \gamma_0 - \gamma$ ($\gamma_0$ = tensão superficial do solvente).

O valor de log $f_{\pm}$ pode ser calculado pela equação expandida de Debye-Hückel (Equação A.5) (ROSEN, 1989).

$$-logf_{\pm} = \frac{A_{z_+z_-} I^{1/2}}{1+Ba_i I^{1/2}} \qquad A.5$$

sendo: A e B = constantes dependentes da temperatura. Assumidos como valores de 0,5092 e 0,3286 x $10^8$ $cm^{-1}$, respectivamente, a 25 °C (MANOV et al., 1943);

$z_+$ e $z_-$ = valor, em módulo, das cargas do cátion e ânion, respectivamente.

$a_i$ = raio, em cm, do íon ($a_{Cl^-}$ = 0,3 x $10^{-8}$ cm e $a_{Tens^+}$ = 0,6 x $10^{-8}$ cm ($a_{Tens^+}$ = raio do íon tensoativo)) (ROSEN, 1989);

I = força iônica da solução, calculada pela Equação A.6.

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \quad A.6$$

sendo: $c_i$ = concentração da espécie i na solução, em mol $L^{-1}$

$z_i$ = carga da espécie i.

O valor da concentração de excesso máxima na superfície ($\Gamma_{N^+,\ máx}$) para o tensoativo pode ser calculado utilizando o coeficiente angular da reta de $\pi$ em função de log $C_{N^+X^-}$, antes da cmc:

$$\Gamma_{N^+X^-max} = \frac{1}{4.606RT}\left(\frac{1}{d(logC_{N^+X^-} + logf_{\pm})}\right) \quad A.7$$

A área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar ($A_{min}$), em $nm^2$, é calculada pela equação:

$$A_{min} = \frac{10^{18}}{N_{Av}\left(\Gamma_{N^+X^-max}\right)} \quad A.8$$

sendo: $N_{Av}$ = Número de Avogadro.

A energia livre de adsorção do tensoativo pode ser calculada através da Equação A.9:

$$\Delta G^0_{ads} = RTlna_{\pi} - \pi N_{Av} A_{min} \quad A.9$$

sendo: $a_{\pi}$ = atividade do tensoativo na interface.

Essa equação pode ser rearranjada, considerando-se a concentração de tensoativo na qual a tensão superficial da solução diminui 20 $mN.cm^{-1}$, e substituindo atividade por fração molar multiplicada pelos coeficientes de atividade.

$$\Delta G^0_{ads} = 5705{,}8(log\chi_{20} + logf_{\pm}) - 6{,}023 \times 20 \times A_{min} \quad A.10$$

sendo: $\chi_{20}$ = fração molar de tensoativo onde $\pi$ = 20 mN $cm^{-1}$;

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio (cátion e ânion). O valor de $f_{\pm}$ é calculado pela equação estendida de Debye-Hückel.

## APÊNDICE B – Equações envolvidas nos experimentos de condutividade

O cálculo da cmc por condutividade pode ser realizado de duas formas distintas. Uma forma é visual e aplica-se ajustando duas retas à curva obtida no experimento de condutividade, sendo uma na região abaixo da cmc e outra na reguão acima da cmc. Alternativamente, podemos utilizar a equação de Carpena (CARPENA et al., 2002) que ajusta à faixa toda a Equação B.1.

$$\kappa_{[Surf]} = \kappa_0 + S_1[Surf] + dx(S_2 - S_1)ln\left(\frac{1+e^{\frac{([Surf]-cmc)}{dx}}}{1+e^{-\frac{cmc}{dx}}}\right) \quad B.1$$

sendo $\kappa_{Surf}$, $\kappa_o$, $S_1$, $S_2$ e dx a condutividade da solução (i.e., em [Surf]) e à diluição infinita, os coeficientes angulares das retas nas regiões pré- e pós-micelar no gráfico de condutividade em função de [Surf] e a largura da transião (dx ≈ 10% da cmc), respectivamente.

Além da cmc, os dados de condutividade específica em função da concentração permitem a obtenção de $\alpha_{mic}$. Este pode ser calculado pelo método de Frahm (FRAHM; DIEKMANN; HAASE, 1980) ou Evans (EVANS, 1956). No primeiro, $\alpha_{mic}$ é calculado pela Equação B.2:

$$\alpha_{mic} = \frac{S_2}{S_1} \qquad B.2$$

Neste tratamento, contribuição da condutividade da micela para a condutividade total da solução não é considerada, o que superestima o valor do grau de dissociação do contra-íon (BACALOGLU; BUNTON; ORTEGA, 1989; ZANA, 2002). No método de Evans, $\alpha_{mic}$ é calculado pela Equação B.3:

$$1000S_2 = \frac{{\alpha_{mic}}^2}{(N_{agg})^{-2/3}}(1000S_1 - \Lambda_{Cl^-}) + \alpha_{mic}\Lambda_{Cl^-} \qquad B.3$$

sendo: $S_2$ = coeficiente angular da reta após a cmc;

$S_1$ = coeficiente angular da reta antes da cmc;

$N_{ag}$ = número de agregação;

$\Lambda_{X^-}$ = condutância equivalente do contra-íon a diluição infinita;

Este método fornece um valor mais próximo do real (ZANA, 2002), mesmo quando se utilizam números de agregação ($N_{ag}$) aproximados, pois $\alpha_{mic}$ é pouco sensível a este parâmetro.

## APÊNDICE C – Equações envolvidas nos experimentos de calorimetria

A cmc calculada por dados de ITC pelo ajuste de uma curva sigmoidal distorcida aos dados de $\Delta H^0_{dil}$ em função de [Surf] de acordo com equação empírica proposta por Király e Dekány (KIRÁLY; DEKÁNY, 2001), Equação C.1:

$$\Delta H^0_{dil} = \frac{a_1[Surf]+a_2}{1+exp\left\{{([Surf]-a_3)}/{dx}\right\}} + a_4[Surf] + a_5 \qquad C.1$$

sendo $a_1$ a $a_5$ parâmetros de ajuste. O melhor ajuste foi obtido utilizando como chutes iniciais, $a_1$, $a_4$, e $a_5$ = um, $a_2 = \Delta H^0_{mic}$, $a_3$ = cmc e dx = 10% da cmc. Em todos os cálculos, foi observada convergência e os valores de $a_2$ e $a_3$ calculados na iteração estavam de acordo

com aqueles determinados experimentalmente. Os valores de cmc reportados são os valores de máximo ou mínimo da primeira derivada da curva representada pela equação 8.14 (após o ajuste). O $\Delta H^0_{mic}$ foi calculado da seguinte forma: na curva ajustada verifica-se dois platôs distindos nas regiões de concentração inferior e superior à cmc. A esses platôs ajustamos retas. O valor de $\Delta H^0_{mic}$ é então calculado pela diferença entre os valores de $\Delta H^0_{dil}$ dessas retas na cmc, ou seja $\Delta H^0_{dil}$ nos sistemas micelizado $(\Delta H^0_{dil})_{mic}$ e demicelizado $(\Delta H^0_{dil})_{demic}$ conforme Equação C.2:

$$\Delta H^0_{mic} = \left(\Delta H^0_{dil}\right)_{mic} - \left(\Delta H^0_{dil}\right)_{demic} \qquad C.2$$

## APÊNDICE D – Equações envolvidas nos experimentos de espalhamento estático de luz

$N_{ag}$ pode ser calculado por EEL pelo gráfico de Debye (PIRES; EL SEOUD, 2004), conforme Equação D.1:

$$\frac{K([Surf]-cmc)}{\Delta R_{90}} = \frac{1}{M_w} + 2B([Surf] - cmc) \qquad D.1$$

sendo $\Delta R_{90}$ a razão de Rayleigh do tensoativo micelizado, $\Delta R_{90} = R_{90(\text{solução de tensoativo})} - R_{90(\text{solução de tensoativo na cmc})}$, [Surf] e cmc são utilizados em g $L^{-1}$, B é o segundo coeficiente do virial, $M_w$ é o peso molecular da micela e K é uma constante ótica, expressa por (Equação D.2):

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (\partial n/\partial[Surf])^2}{N_{av}\lambda^4} \qquad D.2$$

sendo $n_0$ o índice de refração da solução na cmc, ∂n/∂[Surf] é o contraste ico, ou seja, é o incremento de índice de refração da solução com a [Surf] e λ é o comprimento de onda da fonte de laser. O valor de $N_{ag}$ é obtido pela divisão de $M_w$ pelo peso molecular do tensoativo.

## APÊNDICE E – Equações envolvidas nos cálculos de polaridade da água interfacial por solvatocromismo

A escala empírica de polaridade é baseada nessa energia e é dada pela Equação E.1:

$$E_T(sonda), kcal\ mol^{-1} = h\ \nu\ N_{av} = \frac{h\ c\ N_{av}}{\lambda_{max}} = 28591{,}5/\lambda_{max} \quad E.1$$

sendo: h = constante de Planck; ν = frequência da luz absorvida e $N_A$ = número de Avogadro. O termo $\lambda_{max}$ (em nm) representa o comprimento de onda de absorção máxima da banda da transição intramolecular de carga (de $O^- \rightarrow N^+$ ).

Essa energia de transição foi então convertida em concentração de água (interfacial).

Para tanto, fizemos uso de misturas binárias água/solvente orgânico, i.e., misturas binárias água/1,4-dioxano e água/1-propanol como modelos para a água interfacial. A dependência de $E_T^{obs}$ com a fração molar de água, $\chi_W$, é conhecida para a QBS nessas misturas binárias, Equações E.2 e E.3 (NOVAKI; EL SEOUD, 1997a, 1997b). Os valores de $\chi_W$ foram convertidos em molaridade pelos pesos dos dois componentes e a densidade da mistura binária.

$$E_T(QBS)_{1-PrOH/água} = 59.65 + 1.7(\chi_w) + 14.54(\chi_w)^2 - 29.32(\chi_w)^3 + 18.24(\chi_w)^4;$$
$$r^2 = 0.9976 \quad E.2$$

$$E_T(QBS)_{1,4-dioxano/água} = 52.01 + 41.21(\chi_w) - 66.47(\chi_w)^2 + 38.08(\chi_w)^3;\ r^2 = 0.9991 \quad E.3$$

## APÊNDICE F – Equações envolvidas no cálculos dos parâmetros termodinâmicos de micelização

$\Delta G^0_{mic}$ foi calculado pela Equação F.1:

$$\Delta G^0_{mic} = (2 - \alpha_{mic})RTln\chi_{cmc} \quad F.1$$

sendo $\chi_{cmc}$ a cmc expressa em escala de fração molar.

$\Delta H^0_{mic}$ foi calculado diretamente a partir de dados calorimétricos. Os valores de $\Delta S^0_{mic}$ e $\Delta C_p{}^0_{mic}$, foram calculados pelas Equações F.2 e F.3, respectivamente:

$$\Delta G^0_{mic} = \Delta H^0_{mic} - T\Delta S^0_{mic} \quad F.2$$

$$\Delta C_p{}^0_{mic} = \frac{\partial \Delta H^0_{mic}}{\partial T} \quad F.3$$

O número de hidrogênios "secos", $n_H$, na micela de um tensoativo com cadeia não-ramificada é dado por (Equação F.4) (GILL; WADSÖ, 1976; JOLICOEUR; PHILIP, 1974; LUMRY; RAJENDER, 1970; MEHRIAN et al., 1993; PAULA et al., 1995):

$$\Delta C_p{}^0_{mic} = -33n_H[J\ K^{-1}mol^{-1}] \quad F.4$$

# ANEXOS

## ANEXO A – SÚMULA CURRICULAR DO AUTOR

### Dados Pessoais

**Nome** Paula Decot Galgano

**Nascimento** 09/05/1985 - São Paulo/SP - Brasil

---

### Formação Acadêmica/Titulação

**2003 - 2006** **Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil**

Graduação em Química Diurno com Atribuições Tecnológicas.

Título: Estudo da cinética e mecanismos da eletrodeposição de Ni e liga CoNi a partir de banhos com citrato ou glicina

Orientador: Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Junho/2004 – Dezembro/2005

Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), Dezembro/2005 – Dezembro/2006

**2000 - 2002** **Colégio Objetivo, Unidade Paz, Sao Paulo, Brasil**

Ensino Médio.

Ingresso no Ensino Médio no Colégio Objetivo, Unidade Paz, com *bolsa de estudos integral* em decorrência da participação no Desafio Objetivo.

---

### Experiência Profissional

**2012 - 1º sem.** **Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil**

Estágio Supervisionado em Docência para o 5º semestre do curso de Graduação em Química, Bacharelado na disciplina Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos.

Supervisor: Prof. Dr. Omar Abdel Monein El Seoud

Bolsista do: ESTADIQ, Estágio de Aperfeiçoamento Didático do Instituto de Química

**2010 - 1º sem.** **Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil**

Estágio Supervisionado em Docência para o 5º semestre do curso de Graduação em Química, Bacharelado na disciplina Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos.

Supervisor: Prof. Dr. Omar Abdel Monein El Seoud

**2009 - 1º sem.** **Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil**

Estágio em Ensino para o 5º semestre do curso de Graduação em Química, Bacharelado na disciplina Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos.

Supervisor: Prof. Dr. Omar Abdel Monein El Seoud

Bolsista do: PAE, Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da USP

**2008 - 2º sem.** **Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil**

Estágio Supervisionado em Docência para o 2º semestre do curso de Graduação em Química, Bacharelado na disciplina Estrutura e Propriedades de Compostos Orgânicos

Supervisor: Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani

Bolsista do: PAE, Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da USP

**2008 - 1º sem.** **Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil**

Estágio Supervisionado em Docência para o 3º semestre do curso de Graduação em Química, Bacharelado na disciplina Físico-Química II

Supervisor: Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo

Bolsista do: PAE, Programa de Aperfeiçoamento de Ensino da USP

**2007 - 2º sem.** **Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil**

Estágio Supervisionado em Docência para o 2º semestre do curso de Bacharelado em Geologia na disciplina Química Básica para a Geologia

Supervisor: Prof. Dr. Harrald Victor Linnert

---

## Prêmios e títulos

**2012** O Artigo “Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants” de autoria de P.D. Galgano e O.A. El Seoud, publicado em jornal of Colloid and Interface Science, 345, 1 em 2010 foi reconhecido como “Top 50 de artigos mais citados na revista no período de 2010-2011”.

**2005** Painel intitulado "Estudo de Ligas de CoNi: I. Influência da concentração de citrato na eletrodeposição de Ni" premiado como um dos 20 melhores na 28ª RASBQ, Sociedade Brasileira de química

---

## Produção Técnica

1. Galgano, Paula D., Frank, A. C., Petri, D. F. S.

**Geologia no tubo de ensaio - uma reação de óxido-redução**, 2008. (Desenvolvimento de material didático, Vídeo-aula)

---

## Produção bibliográfica

**Artigos completos publicados em periódicos**

1. Galgano, Paula D., Loffredo, Carina, Sato, Bruno M., Reichardt, Christian, El Seoud, Omar A.

Introducing education for sustainable development in the undergraduate laboratory: quantitative analysis of bioethanol fuel and its blends with gasoline by using solvatochromic dyes. *Chem. Educ. Res. Pract.*, 13, 147-153, **2012**.

2. El Seoud, Omar A., Loffredo, Carina, Galgano, Paula D., Sato, Bruno M., Reichardt, Christian

Have Biofuel, Will Travel: A Colorful Experiment and a Different Approach To Teach the Undergraduate Laboratory. *J. Chem. Educ.*, 88, 1293-1297, **2011**.

3. Galgano, Paula D., El Seoud, Omar A.

Surface active ionic liquids: Study of the micellar properties of 1-(1-alkyl)-3-methylimidazolium chlorides and comparison with structurally related surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 361, 186-194, **2011**.

4. Galgano, Paula D., El Seoud, Omar A.

Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 345, 1-11, **2010**.

**Capítulos de livros publicados**

1. Galgano, Paula D. ; El Seoud, O. A.

Surface-Active Ionic Liquids: Syntheses, Solution Properties, and Applications. In: Jihoon Mun; Haeun Sim. (Org.). Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards. New York: Nova Science Publishers, **2012**.

2. El Seoud, O. A., Galgano, Paula D.

Sugar-Based Ionic Surfactants: Syntheses, Solution Properties, and Applications In: Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications. 1ª ed., Boca Raton: CRC Press: Taylor & Francis Group, **2008**, 143, 309-360.

**Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)**

1. Benedetti, A. V., Frank, A. C., Galgano, Paula D., Sumodjo, P. T. A.

Estudo da Cinética e Mecanismo dos Primeiros Estágios da Eletrodeposição de Ligas Cobalto-Níquel a Partir de Banhos Contendo Citrato ou Glicina In: XVII Simpósio Brasileiro de Electroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza.

**Livro de Resumos do XVII Simpósio Brasileiro de Electroquímica e Eletroanalítica**, 2009.

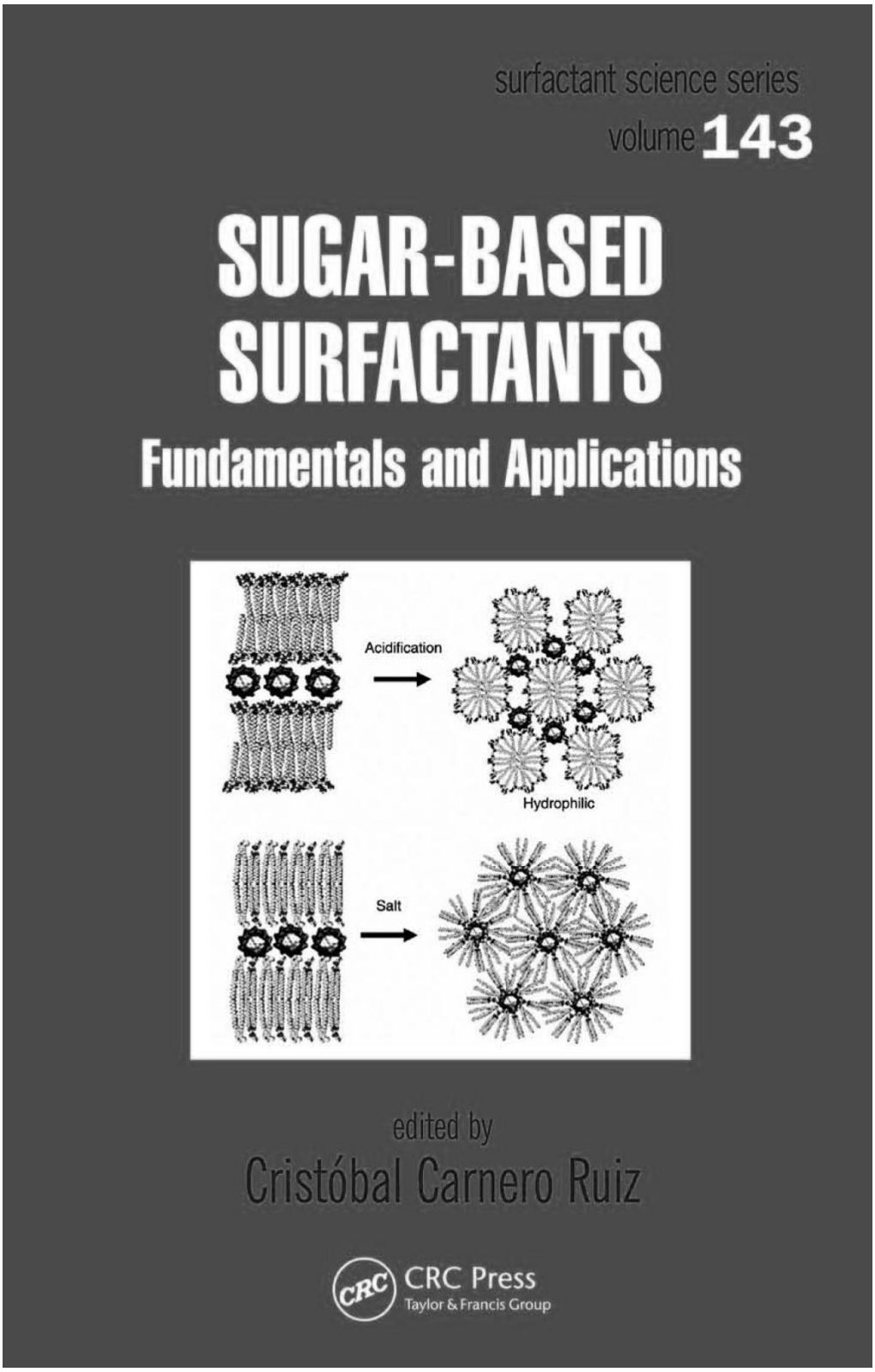
---

## Citações em bases bibliográficas

**Web of Science** Número total de citações: 26; Número de trabalhos: 4; Data: 05/09/2012; Fator H: 2;

---

**ANEXO B – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA NO PERÍODO DO DOUTORADO**



# 9 Sugar-Based Ionic Surfactants: Syntheses, Solution Properties, and Applications

*Omar A. El Seoud and Paula D. Galgano*

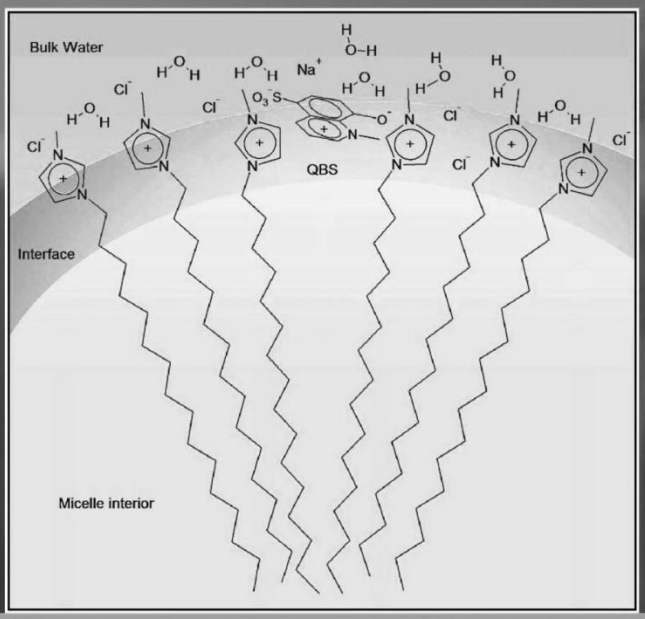
## CONTENTS

9.1 Introduction ....310
9.2 Syntheses of Sugar-Based Ionic Surfactants ....311
9.2.1 Preliminary Remarks ....311
9.2.2 Generation of *in Situ* Charged- and Syntheses of Zwitterionic- and Catanionic-Sugar-Based Surfactants ....313
9.2.3 Syntheses of Anionic SBIS ....319
9.2.3.1 Carboxylates ....320
9.2.3.2 Sulfates and Sulfonates ....324
9.2.3.3 Phosphates ....333
9.2.3.4 Miscellaneous SBIS ....336
9.2.3.5 Cationic SBIS ....337
9.3 Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of SBIS ....342
9.4 Applications of SBIS ....350
9.4.1 Medical and Pharmaceutical Properties ....350
9.4.1.1 Antibacterial Action ....350
9.4.1.2 Anti-HIV Activity ....350
9.4.1.3 Vaccines ....351
9.4.1.4 Dermatological Applications ....351
9.4.1.5 Gene Therapy ....352
9.4.2 Supramolecular Assemblies and Dendrimers ....353
9.4.3 Miscellaneous ....354
9.4.4 Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography ....354
9.5 Conclusions ....355
Acknowledgments ....355
Abbreviations and Symbols ....355
References ....356

Volume 345, Issue 1, May 1, 2010

ISSN 0021-9797

# Journal of COLLOID AND INTERFACE SCIENCE




Paula D. Galgano and Omar A. El Seoud, *Pages 1–11*

www.elsevier.com/locate/jcis

ELSEVIER

# Journal of Colloid and Interface Science
# Top Cited Article 2010 to 2011

Awarded to:

*P.D. Galgano, O.A. El Seoud*

For the paper entitled:

**"Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants"**

This paper was published in:

**Journal of Colloid and Interface Science, Volume 345, Issue 1, 2010, Pages 1-11**

*Rob van Daalen*
*Publisher Physical & Theoretical Chemistry*
*Elsevier, Amsterdam, The Netherlands*

Journal of Colloid and Interface Science 345 (2010) 1–11

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis

Feature Article

# Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants

Paula D. Galgano, Omar A. El Seoud *

*Institute of Chemistry, University of São Paulo, P.O. Box 26077, 05513-970 São Paulo, SP, Brazil*

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 7 December 2009
Accepted 27 January 2010
Available online 1 February 2010

*Keywords:*
Surface active ionic liquids
Conductivity of cationic micelles
Isothermal titration calorimetry of cationic micelles
Light scattering
Polarity of interfacial water
1-Hexadecyl-3-methylimidazolium chloride
1-Hexadecylpyridinium chloride
Benzyl (3-hexadecanoyl-aminoethyl)dimethylammonium chloride

ABSTRACT

Ionic liquids, ILs, carrying long-chain alkyl groups are surface active, SAILs. We investigated the micellar properties of the SAIL 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride, $C_{16}$MeImCl, and compared the data with 1-hexadecylpyridinium chloride, $C_{16}$PyCl, and benzyl (3-hexadecanoylaminoethyl)dimethylammonium chloride, $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl. The properties compared include critical micelle concentration, cmc; thermodynamic parameters of micellization; empirical polarity and water concentrations in the interfacial regions. In the temperature range from 15 to 75 °C, the order of cmc in $H_2O$ and in $D_2O$ is $C_{16}$PyCl > $C_{16}$MeImCl > $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl. The enthalpies of micellization, $\Delta H^{\circ}_{mic}$, were calculated indirectly from by use of the van't Hoff treatment; directly by isothermal titration calorimetry, ITC. Calculation of the degree of counter-ion dissociation, $\alpha_{mic}$, from conductivity measurements, by use of Evans equation requires knowledge of the aggregation numbers, $N_{agg}$, at different temperatures. We have introduced a reliable method for carrying out this calculation, based on the volume and length of the monomer, and the dependence of $N_{agg}$ on temperature. The $N_{agg}$ calculated for $C_{16}$PyCl and $C_{16}$MeImCl were corroborated by light scattering measurements. Conductivity- and ITC-based $\Delta H^{\circ}_{mic}$ do not agree; reasons for this discrepancy are discussed. Micelle formation is entropy driven: at all studied temperatures for $C_{16}$MeImCl; only up to 65 °C for $C_{16}$PyCl; and up to 55 °C for $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl. All these data can be rationalized by considering hydrogen-bonding between the head-ions of the monomers in the micellar aggregate. The empirical polarities and concentrations of interfacial water were found to be independent of the nature of the head-group.

© 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ionic liquids, ILs, are composed only of ions and have m.p. < 100 °C; the most notable examples are derivatives of imidazole. They are polar, chemically and thermally stable, and have extremely low vapor pressure [1]. ILs that carry long-chain alkyl groups are expected to be surface active, SAILs; this expectation has been verified, e.g., for 1,3-dilalkylimidazolium chlorides, bromides, and tetrafluoro-borates [2–6].

The above-mentioned favorable characteristics of ILs apply to SAILs, this has generated interest in comparing the properties of their solutions, hence applications, with those of "conventional" surfactants. In the present study, we have investigated the properties of aqueous solution of the SAIL 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride, $C_{16}$MeImCl, and compared the results with those of two (conventional) cationic surfactants that carry pertinent structural moieties. The first is 1-hexadecylpyridinium chloride, $C_{16}$PyCl; this carries a six-membered heterocyclic ring ($C_{16}$, Me, Im, Py refer to the hexadecyl and methyl group, imidazolium, and pyridinium ring, respectively). Several important properties of ILs can be traced to the formation of hydrogen-bonded structures, involving the counter-ion and the hydrogens of the heterocyclic ring, in particular the relatively acidic H2 of imidazole [7]. Consequently, we have included in our comparison another cationic surfactant, benzyl (3-hexadecanoylaminoethyl)dimethylammonium chloride, $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl. This carries an aromatic ring; its micellar properties have been explained based on the formation of direct- or water-mediated hydrogen-bonding between the amide groups, plus hydrophobic interactions between its benzyl and the alkyl groups (R, A, Bz stand for the acyl group, $NH(CH_2)_2N^+$, and the benzyl group, respectively) [8]. The molecular structures of the three surfactants are depicted in Chart 1.

Although the micellar properties of $C_{16}$PyCl have been studied by several authors [9–21], none has covered the temperature range employed in the present study (15–75 °C). More importantly, however, there are problems associated with the calculation of the degree of counter-ion dissociation, $\alpha_{mic}$; the enthalpy of micellization, $\Delta H^{\circ}_{mic}$, or both, *vide infra* and Table SM-1 (Table 1 of Supplementary Information). Consequently, we will address the calculation of the following micellar parameters: $\alpha_{mic}$ and the thermodynamic parameters of aggregation, Gibbs free energy, $\Delta G^{\circ}_{mic}$; $\Delta H^{\circ}_{mic}$; and entropy $\Delta S^{\circ}_{mic}$.

* Corresponding author. Fax: +55 11 3091 3874.
*E-mail address:* elseoud@iq.usp.br (O.A. El Seoud).

0021-9797/$ - see front matter © 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jcis.2010.01.078

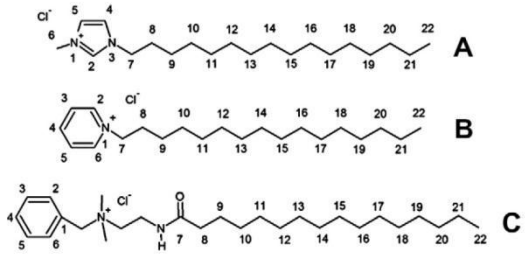



**Chart 1.** Molecular structures of the surfactants employed. The numbering of the surfactant atoms is employed in the discussion of atomic charges, *vide infra*.

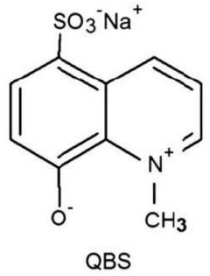



**Chart 2.** Molecular structure of the solvatochromic indicator 1-methylquinolinium-8-olate-5-sulfonate, QBS.

Micelle formation of $C_{16}$MeImCl and $C_{16}$PyCl has been examined in the temperature range 15–75 °C. Using conductivity, we have calculated the critical micelle concentration, cmc, and $\alpha_{mic}$. Application of Evans equation for the calculation of $\alpha_{mic}$ requires knowledge of the micellar aggregation number, $N_{agg}$, at different temperatures. Here we have introduced a relatively simple and reliable method for doing this calculation, and demonstrate the validity of our procedure by static light scattering, SLS, measurements. Values of $\Delta G^{\circ}_{mic}$, $\Delta H^{\circ}_{mic}$, and $\Delta S^{\circ}_{mic}$ were calculated and compared for the two techniques, for the three surfactants. Whereas cmc, hence $\Delta G^{\circ}_{mic}$, agreed, values of $\Delta H^{\circ}_{mic}$, hence , did not agree, this discrepancy is discussed. The thermodynamic data of micellization is explained on the bases of interactions between the micellized head-groups, enhanced for $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl; relatively strong for $C_{16}$MeImCl; normal for the pyridinium surfactant. Some experiments were carried out in $D_2O$ as solvent; the results obtained are in agreement with the expected effect of this solvent on micellar properties.

The concentration of water in the interfacial regions has been calculated by employing an anionic solvatochromic indicator, 1-methylquinolinium-8-olate-5-sulfonate, QBS, Chart 2; the values were found to be 42.2 ± 2 and 38.5 ± 2 mol L$^{-1}$, depending on the binary solvent mixture that is used as a reference for interfacial water. These values are in good agreement with those previously determined for micellar cetyltrimethylamminum chloride, $C_{16}$NMe$_3$ACl, by using the same technique [22], or by ion-trapping [23].

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The reagents were purchased from Acros and Merck, and were purified as recommended elsewhere [24]. Repeated fractional distillation in a 50 cm long Vigreux column, under reduced pressure,

**Table 1**
Critical micelle concentrations, cmc, calculated from ITC and conductivity data; theoretically calculated and SLS-based aggregation temperatures for the surfactants studied as a function of the temperature, *T*; degree of counter-ion dissociation, $\alpha_{mic}$, calculated from conductivity data.

| *T* (°C) | Calorimetry $10^3\times$ cmc, mol L$^{-1}$ | Conductivity $10^3\times$ cmc, mol L$^{-1}$ | $N_{agg}$ calculated | $N_{agg}$ experimental[b] | $\alpha_{mic}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *$C_{16}$MeImCl*[a] | | | | | |
| 15 | 0.98 | 0.85 | 104 | 111 | $0.19_4$ |
| 25 | 0.99 | 0.86 | 96 | 97 | $0.20_6$ |
| 35 | 0.97 | 0.91 | 88 | 79 | $0.22_7$ |
| 45 | 1.05 | 1.01 | 79 | 73 | $0.24_0$ |
| 55 | 1.21 | 1.17 | 71 | – | $0.25_2$ |
| 65 | 1.44 | – | 62 | – | $0.26_9$ |
| 75 | 1.75 | – | 54 | – | $0.28_4$ |
| *T* (°C) | Calorimetry $10^3\times$ cmc, mol L$^{-1}$ | Conductivity $10^3\times$ cmc, mol L$^{-1}$ | $N_{agg}$ calculated | $N_{agg}$ experimental[c] | $\alpha_{mic}$ |
| *$C_{16}$PyCl*[a] | | | | | |
| 15 | 1.12 | 1.11 | 117 | 109 | $0.21_9$ |
| 25 | 1.22 | 1.07 | 109 | 94 | $0.22_2$ |
| 35 | 1.12 | 0.97 | 101 | 84 | $0.25_4$ |
| 45 | 1.23 | 1.00 | 92 | 75 | $0.28_3$ |
| 55 | 1.35 | 1.25 | 84 | – | $0.29_5$ |
| 65 | 1.52 | 1.38 | 76 | – | $0.36_1$ |
| 75 | 1.79 | – | 67 | – | $0.36_8$ |
| *T* (°C) | Calorimetry $10^3\times$ cmc, mol L$^{-1}$ | Conductivity $10^3\times$ cmc, mol L$^{-1}$ | $N_{agg}$ calculated | $N_{agg}$ experimental | $\alpha_{mic}$ |
| *$C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl*[d] | | | | | |
| 15 | 0.36 | 0.31 | 120 | – | 0.16 |
| 25 | 0.37 | 0.35 | 110 | 110[e] | 0.19 |
| 35 | 0.35 | 0.36 | 100 | – | 0.21 |
| 45 | 0.45 | 0.43 | 91 | – | 0.22 |
| 55 | 0.51 | 0.52 | 81 | – | 0.24 |
| 65 | 0.64 | 0.59 | 71 | – | 0.25 |
| 75 | 0.83 | 0.92 | 61 | – | 0.26 |

[a] Data calculated in the present work.
[b] This work; SLS; $N_{agg}$ determined by fluorescence = 99 [2].
[c] This work; SLS; Reported literature values under different conditions are 82, 98 and 104 [10,11,30].
[d] Data taken from Ref. [8].
[e] Data taken from Ref. [33].

was employed in order to purify 1-chlorohexadecane; satisfactory purity was achieved (>99.8%) as shown by gas chromatographic analysis; $D_2O$ was used as received.

### 2.2. Equipment

The following equipment were employed: melting point, IA 6304 (electrothermal); gas chromatography, Shimadzu 17A-2, equipped with an FID detector and Supelcowax 10 capillary column, or Shimadzu 14B/QP5050A GC/MS equipped with quadrupole analyzer; FTIR, Bruker Vector 22 spectrophotometer; UV–vis spectra, Shimadzu UV-2550 spectrophotometer, equipped with a thermostated cell holder. Solution density was measured with a DMA 40 resonating-tube densimeter (Anton Paar). A Perkin–Elmer 2400 CHN analyzer was employed for elemental analyses, carried out at the Elemental Analyses service laboratory of this Institute.

### 2.3. Surfactants

$C_{16}$MeImCl was available from a previous study [2]. We synthesized $C_{16}$PyCl by reacting pyridine (8.1 mL, 0.1 mol) with 1-chlorohexadecane (33.2 mL, 0.11 mol) in 25 mL of 1:1 acetonitrile-toluene mixture. The solution was stirred in a PTFE-lined stainless steel reactor for 16 h, under pressure (15 atm), at 110 °C. Volatiles were removed under reduced pressure, the solid product was recrystallized several times from acetone, and dried under reduced pressure, over $P_4O_{10}$, for 24 h. IR analysis (KBr pellet) has shown that the product does not contain water of hydration, unlike the commercially available surfactant. Yield = 65%; mp 80–81 °C, literature mp: 80.5–82.0 [25]; analysis for $C_{21}H_{38}ClN$ (C%, H%, N%): Calculated for $C_{21}H_{38}ClN$, 74.28; 11.29; 4.13; analyzed: 75.19; 11.64; 4.14.

### 2.4. Measurement of the properties of surfactant solutions

#### 2.4.1. Solution conductivity

Conductivity measurements were recorded at 15–65 (±0.1) °C with a PC-interfaced Fisher Accumet 50 ion-meter, provided with a DM-C1 ($k$ = 1.0 $cm^{-1}$) micro-conductivity cell (Digimed, São Paulo) and Schott Titronic T200 programmed burette. A home-developed software package was used both for programmed dilution of the concentrated surfactant solution in $H_2O$ or $D_2O$ (only at 35 °C for the latter solvent), and acquisition of conductivity data.

#### 2.4.2. Isothermal titration calorimetry

The experiments were carried out in the temperature range 15–75 (±0.1) °C (only at 35 °C for $D_2O$). Heat flow was measured with a power-compensated VP-ITC micro-calorimeter (Microcal). The titrant, a concentrated surfactant solution (*ca.* 20× cmc; value of the latter known from the conductivity experiment) was injected into 1.4 mL of degassed, de-ionized water. The injection was maintained at adequate time intervals, i.e., when the tracer of heat flow has dropped back to base line. Each injection resulted in a peak, whose corresponding area was calculated (Origin software, Microcal).

#### 2.4.3. Static light scattering, SLS

SLS measurements were recorded at 90° scattering angle, at 15, 25, 35, and 45 °C (±0.1 °C) by employing Malvern 4700 system, operating with a variable power Ar ions laser source (Spectra Physics model 177, 488 nm). In order to attenuate inter-micelle interactions, the "solvent" employed in these experiments was NaCl solution ([NaCl] = 8× cmc); all solutions were filtered through 0.35 μm membrane. Solution refractive indices at the above-listed temperatures were measured with a precision 60/ED Abbe refractometer (Bellingham and Stanley) operating at 488 nm. Solution refractive index increments ($\partial n/\partial$[Surf]) were calculated from the slopes of (linear) plots of refractive index versus [surfactant]. A home-developed software package was used for acquisition of the scattering data and calculation of the (weight averaged) micellar molecular weight from the Debye plot [26].

### 2.5. Spectrophotometric determination of the empirical polarity of water in the interfacial region, $E_T$ values

All solutions were prepared in $10^{-4}$ mol $L^{-1}$ NaOH instead of water. QBS stock solution was 0.002 mol $L^{-1}$, and its final concentration in the micellar solution was $2 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$. The (probe/surfactant) solutions were transferred to stoppered cells (0.5, 1 or 2 cm path length); the latter were thermally equilibrated at 25 ± 0.1 °C for 10 min. Solution spectra were recorded three times, at a rate of 140 nm/min; values of $\lambda_{max}$ were determined from the first derivative of the absorption spectra. The uncertainties in $E_T$ values are $\leqslant$0.2 kcal $mol^{-1}$. We used NaOH solution instead of water for preparation of all stock solutions in order to suppress any protonation of the probe, with concomitant disappearance of the medium polarity-dependent charge transfer band. This use, however, should not affect the results because the accompanied change in cmc is negligible [22,27].

## 3. Results and discussion

We present and discuss our data in the following order: ITC- and conductivity-based micellar parameters; dependence of the latter on head-group structure and on T; solvent isotope effects; empirical polarities of water in the interfacial regions. Details of calculations of all quantities discussed are given in Section 5.

### 3.1. Micellar properties of the surfactants: cmc, $N_{agg}$, and $\alpha_{mic}$

We have calculated the values of cmc of $C_{16}$MeImCl and $C_{16}$PyCl from ITC and conductivity data; representative examples for both techniques are shown in Figs. SM-1 and SM-2 respectively. Fig. 1 illustrates how the ITC data are manipulated in order to obtain the values of cmc and $\Delta H^{\circ}_{mic}$.

Values of $\alpha_{mic}$ can be calculated by two equations, introduced by Frahm [28], and Evans [29]; the basic difference between the two approaches is that solution conductivity at [surfactant] > cmc is attributed either solely to the free, i.e., dissociated counter-ion (Frahm), or to the latter plus the micelle (a macro-ion). In his original work, Frahm calculated micellar surface charge (measured with coumarine-based pH indicators), then $\alpha_{mic}$ from the latter property, and independently determined $N_{agg}$. Another, *albeit inferior*, approach is to calculate $\alpha_{mic}$ from conductivity data, by using: $\alpha_{mic}$ = slope above cmc/slope below cmc. He stressed that the latter $\alpha_{mic}$ "may be taken as an *approximation* if no theoretical calculations on the bases of surface potential measurements are available" [28]. This provison, however, was ignored, and the method has become popular because of its simplicity, in spite of the fact that it super estimates $\alpha_{mic}$. This leads to large differences in the values of $\Delta G^{\circ}_{mic}$; e.g., −47.23 and −42.85 kJ $mol^{-1}$, for $C_{16}$PyCl by using $\alpha_{mic}$ = 0.222 (value taken from Table 1, 25 °C) and 0.41 [30], respectively. This is because the conductivity of the micelles, e.g., those of $C_{12}SO_4Na$ or $C_{12}NMe_3Br$, represent up to 25% of the total conductivity above the cmc [31]. Consequently, *ignoring this contribution is unwarranted*. The value of $\alpha_{mic}$ can be also obtained by use of ion selective electrode, ISE. This technique is important because the response of ISE above the cmc is *unequivocally attributed* to the dissociated counter-ion. The following are representative data that show the agreement between $\alpha_{mic}$ based on Evans equation and ISE data (Surfactant; $T$; values of $\alpha_{mic}$ calculated by Frahm's, Evans, ISE, respectively): $C_{16}$PyCl; 25 °C; 0.415 [9], 0.222 [present

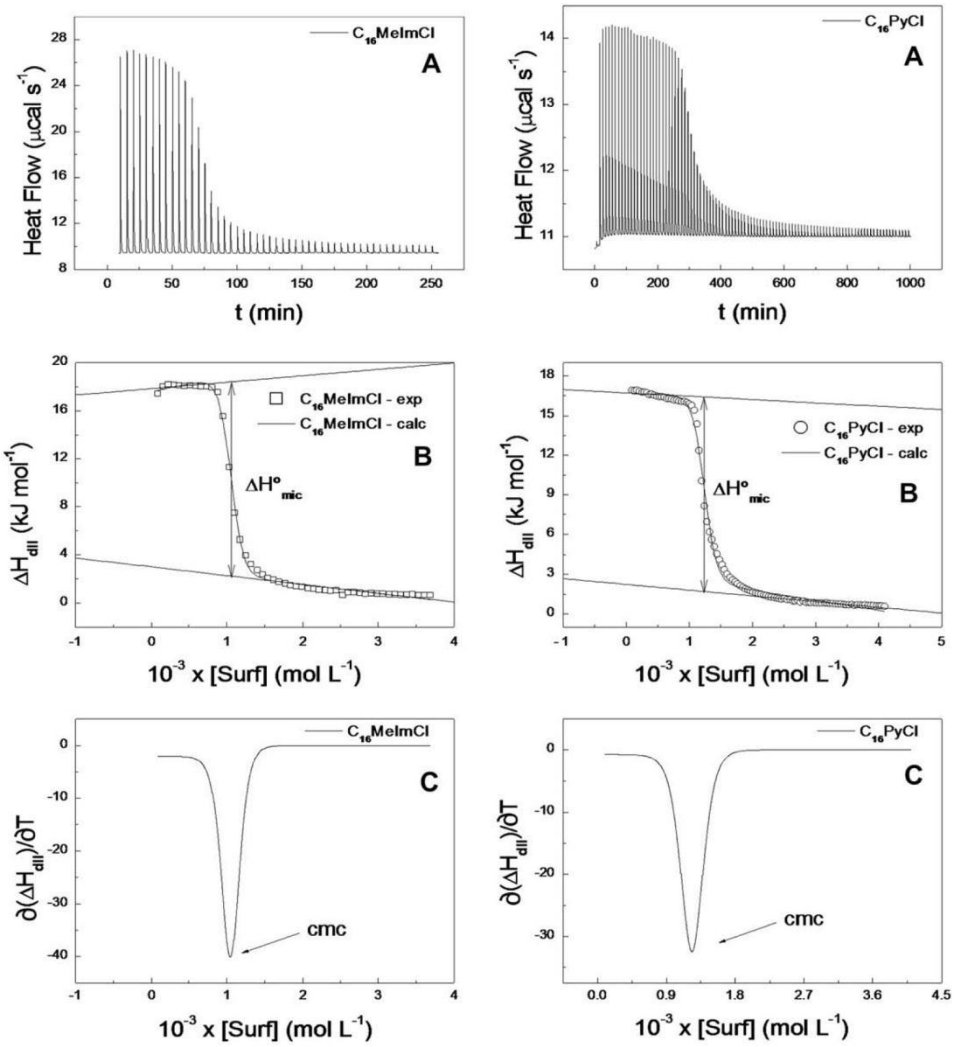



**Fig. 1.** ITC data for $C_{16}$MeImCl and $C_{16}$PyCl, at 45 °C. Heat flow versus time plot (enthalpogram). (A) Calorimetric titration curve. (B) Derivative plot of the calorimetric titration curve, C. In (B) the data points are experimental and the curve is calculated by Eq. (4), see Section 5.

work], 0.25 [32]; $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl; 25 °C; 0.38; 0.19; 0.19 [33]. In the present work, therefore, we have employed $\alpha_{mic}$ calculated by Evans equation; this justifies the fact that we have determined all cmc values of $C_{16}$PyCl by conductivity in the range 15–65 °C.

Use of Evans equation requires knowledge of $N_{agg}$, these are not always available; their determination is laborious, e.g., 112 SLS experiments would have been required in the present case (two surfactants; eight solutions each; seven temperatures)! Therefore, we have decided to seek a novel approach that combines saving time/labor with accuracy that satisfies our purpose. An important aspect that appears to have escaped attention is that calculation of $\alpha_{mic}$ is not critically dependent on $N_{agg}$. Using the conductivity data of $C_{16}$MeImCl and $C_{16}$PyCl, at 25, 35, and 45 °C, we have calculated the dependence of $\alpha_{mic}$ on $N_{agg}$. Values of the latter were taken to be 96, 88, 79; and 109, 101, 92, for $C_{16}$MeImCl, and $C_{16}$PyCl, respectively (calculation of these $N_{agg}$ is explained below). Changing these values by ±12% has resulted in differences of only 0.01 in the values of $\alpha_{mic}$. This is within the experimental uncertainty in $\alpha_{mic}$; it leads to small uncertainties in $\Delta G^{\circ}_{mic}$, ±0.16 kJ mol$^{-1}$. Because of this negligible effect of the value of $N_{agg}$ on the accuracy of the calculations, we have decided to evaluate $N_{agg}$ at different $T$ by using theoretical calculations and available experimental data, and to corroborate our approach by calculating representative SLS-based aggregation numbers.

Theoretical calculation of $N_{agg}$ from the volume, $V_{mon}$, and length, $l_{mon}$, of the monomers is feasible. In order to calculate $N_{agg}$ at different $T$ we proceeded as follows: we collected literature data on the dependence of $N_{agg}$ on $T$ for seven surfactant series of anionic and cationic surfactants in the temperature range 20–60 °C. From plots of $N_{agg}$ versus $T$ we extracted $(\delta N_{agg}/\delta T)$ and used these values to calculate $N_{agg}$ for $C_{16}$MeImCl, and $C_{16}$PyCl, in the $T$ range 15–75 °C. It is relevant that $(\delta N_{agg}/\delta T)$ appear to be relatively independent of the surfactant molecular structure or charge, i.e., it varies only within 14% for the different surfactant series. This is acceptable, in view of the different sizes of the head-groups of the surfactants and techniques employed to calculate $N_{agg}$.

Table 1 shows values of cmc, calculated from conductivity and ITC data, theoretically calculated, and SLS-based $N_{agg}$, along with $\alpha_{mic}$; the latter are based on the theoretically calculated $N_{agg}$, because these are available for all $T$.

There is an excellent agreement between the cmc values calculated from the data of both techniques; the differences vary between 3% and 15%. The reasons for the observed dependence of cmc on the technique employed have been discussed elsewhere [34]. For example, Mukerjee and Mysels have compiled 54 cmc's for $C_{16}NMe_3Br$ (measurements at 25 °C), differing, *for the same technique*, by 22% [35]. As shown in Table 1, an increase in $T$ results, for each surfactant, in a decrease, then increase in cmc; a decrease in $N_{agg}$, and an increase in $\alpha_{mic}$. These changes are related to temperature-induced changes of the properties of both water and the micellar aggregate. For example, increasing $T$ results in an increase of the fraction of broken H-bonds in water and, for ionic surfactants [36–38], a decrease of $N_{agg}$ [39–41], and an increase of $\alpha_{mic}$ [42–47]. The dependence of the cmc on $T$ is less straightforward; it is usually U-shaped, with a minimum close to room temperature (Fig. SM-3) [36–38]. It is noteworthy that there are good linear correlations between the experimental and theoretically calculated $N_{agg}$ at different $T$, with correlation coefficients, $r = 0.9784$ and 0.9891 for $C_{16}MeImzCl$ and $C_{16}PyCl$, respectively. The theoretically calculated $N_{agg}$ of the three surfactants correlate linearly; the correlations clearly show the influence of head-group structure, as shown by the following equations, where the subscript (Th) refers to theoretical:

$$(N_{agg})_{Th}C_{16}PyCl = 13.8306 + 0.9913(N_{agg})_{Th}C_{16}MeImCl; \quad r = 0.9998 \tag{1}$$

$$(N_{agg})_{Th}C_{15}AEtMe_2Cl = -1.6721 + 1.1655(N_{agg})_{Th}C_{16}MeImCl; \quad r = 0.9997 \tag{2}$$

That is, the dependence of $(N_{agg})_{Th}$ on $T$ is almost the same for surfactants carrying the (flat, rigid) heterocyclic ring. This dependence is higher for $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ probably because of the relatively flexible structure of its head-group, coupled with the effect of $T$ on the hydrogen-bonding between the amide groups. In summary, conductivity and ITC are convenient and accurate techniques to determine cmc; there is good agreement between theoretically calculated and SLS-based $N_{agg}$ at different $T$; the dependence of micellar parameters on $T$ is as expected.

### 3.2. Thermodynamic parameters of micellization

As shown in "Section 5", $\Delta G^{\circ}_{mic}$ is calculated from the values of cmc and $\alpha_{mic}$. There are two methods to obtain $\Delta H^{\circ}_{mic}$, either directly from the ITC curves, Fig. 1, or indirectly from the (U-shaped) dependence of cmc on $T$, according to van't Hoff treatment, Fig. SM-3. The values of $\Delta S^{\circ}_{mic}$ are then calculated from Gibbs free energy relationship. These thermodynamic parameters of micellization are collected in Table 2, and plotted in Figs. 2 and 3.

Based on these data, the following is relevant:

i. There is an excellent agreement between $\Delta G^{\circ}_{mic}$, calculated by the two techniques, because the same (conductivity-based) $\alpha_{mic}$ was employed throughout. In principle, one may attempt to calculate $\alpha_{mic}$ from calorimetric data, e.g., by applying the mass-action law model in order to calculate the equilibrium constant of micelle formation, $K$, from which $\Delta G^{\circ}_{mic}$ can be obtained. The equation $\Delta G^{\circ}_{mic} = (2 - \alpha_{mic})\, RT \ln \chi_{cmc}$ ($\chi_{cmc}$ is the cmc on the mole fraction scale) is then employed to calculate $\alpha_{mic}$ [26,48]. The concentrations of surfactant in the monomer and aggregated forms, $N_{agg}$, and $K$ can be obtained by iteration, from simulation of the calorimetric titration curve [49–52]. These approaches, however, are questionable because of the simplification employed, namely, $\Delta G^{\circ}_{mic}$ was calculated without taking $\alpha_{mic}$ into account [53], an unacceptable assumption for ionic surfactants [14,54]. Equally important is the fact that obtaining [monomer], [micelle], $K$ and $N_{agg}$ by using a single equation to fit the experimental data is a suspect procedure. The reason is that $K$ and $N_{agg}$ are strongly correlated; this is a typical example of multi-collinearity, that has been discussed in details elsewhere [55]. The consequences of multi-collinearity include larger standard errors in the quantities calculated and lower statistical significance of the results, *independent* of the value of the regression coefficient. In limiting cases, several local minima, e.g., of the residuals, may be obtained by iteration; these correspond to *noticeably different* combinations of the quantities calculated [8]. Therefore, fitting of calorimetric titration curves cannot provide all parameters needed for a complete thermodynamic description of the micellization process [49], i.e., conductivity data provide $\alpha_{mic}$, from which reliable calorimetry-based $\Delta G^{\circ}_{mic}$ and $\Delta S^{\circ}_{mic}$ can be calculated.

ii. As given in Experimental, a concentrated surfactant solution is added to water, i.e., the enthalpy calculated is that of demicellization, $\Delta H^{\circ}_{demic}$. It is more convenient, however, to discuss the corresponding quantity for micellization, $\Delta H^{\circ}_{mic}$, whose magnitude is equal to $\Delta H^{\circ}_{demic}$, but with an opposite sign.

iii. In contrast to $\Delta G^{\circ}_{mic}$, there is no agreement between $\Delta H^{\circ}_{mic}$, calculated from both techniques. For most cases, the ratio of $\Delta H^{\circ}_{mic,Cond}/\Delta H^{\circ}_{mic,ITC}$ is 2.5 ± 0.5. This inconsistency has been reported elsewhere [14,56–58], and may be traced to the fact that several factors that affect $\Delta H^{\circ}_{mic,Cond}$ are not explicitly considered in data treatment by van't Hoff analysis. At the outset, deviations from unit activity coefficient are unlikely sources of discrepancy because the cmc of these surfactants is small. Additionally, the corrections introduced by using activities instead of concentrations are negligible (ca. 1%) [58,59] relative to the differences observed in Table 2. The value of $\Delta H^{\circ}_{mic,Cond}$ is dependent on the calculation procedure. In van't Hoff approach, $(\Delta G_{mic})^{\circ}/T$ versus $1/T$ is plotted for several temperatures. The quality of these plots depends on number of data points and their accuracy. For example, the use of a small number of data points usually leads to a *linear* dependence of $(\Delta G_{mic})^{\circ}/T$ on $1/T$, hence to a *single* value of $\Delta H^{\circ}_{mic,Cond}$ for the temperature range studied [58]. This is problematic because $\Delta H^{\circ}_{mic}$ is dependent on $T$, due to the effect of the latter on hydrogen-bonding of water. This problem can be avoided by collecting data at more temperatures and fitting the curve with polynomial of higher order to get temperature-dependent $\Delta H^{\circ}_{mic,Cond}$. More importantly, however, is that there is no provision in van't Hoff equation for factors that are important for micelle formation of ionic surfactants, in particular, the dependence of micellar geometry, surface-charge density, and extent of hydration on $T$ [58]. On the other hand, the effects of $T$ on the above-mentioned micellar parameters are included in the direct (i.e., calorimetric) determination of $\Delta H^{\circ}_{mic}$. From Gibbs free energy relationship, any uncertainty introduced in the calculation of $\Delta H^{\circ}_{mic}$ will be carried over to $\Delta S^{\circ}_{mic}$, so that $\Delta S^{\circ}_{mic,ITC} > \Delta S^{\circ}_{mic,Cond}$. For the present surfactant series, therefore, conductivity data does not offer reliable enthalpy and/or entropy of micellization. Therefore, we concentrate on calorimetry-based thermodynamic data.

iv. Except for $C_{15}AEtBzMe_2Cl$, whose micellization enthalpy is always endothermic, in the temperature range studied, $\Delta H^{\circ}_{mic}$ decreases as $T$ increases, then changes sign, see Figs.

**Table 2**
Dependence of the thermodynamic parameters of micellization on surfactant head-group structure and temperature.

| $T$ (°C) | Calorimetry | | | | Conductivity | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta G^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta H^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) | $-T\Delta S^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta C^{\circ}_{p\,mic}$/J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ | $\Delta G^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta H^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) | $-T\Delta S^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) |
| *$C_{16}MeImCl$*[a] | | | | | | | |
| 15 | −47.32 | 4.25 | −51.58 | −913 | −47.92 | −9.37 | −38.55 |
| 25 | −48.59 | −2.75 | −45.84 | −775 | −49.24 | −16.53 | −32.71 |
| 35 | −49.71 | −10.08 | −39.64 | −638 | −50.03 | −24.38 | −25.66 |
| 45 | −50.59 | −16.50 | −34.09 | −501 | −50.75 | −32.99 | −17.76 |
| 55 | −51.15 | −21.12 | −30.03 | −364 | −51.29 | −42.42 | −8.88 |
| 65 | −51.35 | −24.12 | −27.22 | −227 | – | – | – |
| 75 | −51.44 | −24.64 | −26.80 | −89 | – | – | – |
| *$C_{16}PyCl$*[a] | | | | | | | |
| 15 | −46.09 | 4.86 | −50.95 | −752 | −46.14 | −5.17 | −40.97 |
| 25 | −47.23 | −1.16 | −46.07 | −677 | −47.80 | −14.53 | −33.27 |
| 35 | −48.32 | −6.92 | −41.40 | −603 | −48.94 | −25.21 | −23.74 |
| 45 | −48.63 | −14.05 | −34.59 | −528 | −49.57 | −36.57 | −13.00 |
| 55 | −49.38 | −18.98 | −30.40 | −453 | −49.72 | −48.61 | −1.11 |
| 65 | −48.37 | −23.67 | −24.70 | −379 | −48.84 | −61.01 | 12.18 |
| 75 | −48.81 | −25.36 | −23.45 | −304 | – | – | – |
| *$C_{15}AEtBzMe_2Cl$*[b] | | | | | | | |
| 15 | −52.4 | −1.0 | −51.4 | −927 | −53.3 | −9.6 | −43.6 |
| 25 | −53.8 | −8.8 | −44.9 | −825 | −53.8 | −18.5 | −36.1 |
| 35 | −55.0 | −16.9 | −38.2 | −723 | −54.8 | −28.1 | −26.7 |
| 45 | −55.3 | −23.4 | −31.9 | −621 | −55.3 | −38.8 | −16.6 |
| 55 | −55.8 | −28.7 | −27.0 | −519 | −55.4 | −50.3 | −5.13 |
| 65 | −55.7 | −31.6 | −24.1 | −417 | −56 | −63.1 | 7.16 |
| 75 | −55.8 | −36.4 | −19.4 | −315 | −55.3 | −76.8 | 21.5 |

[a] Data from present work.
[b] Data taken from Ref. [8].

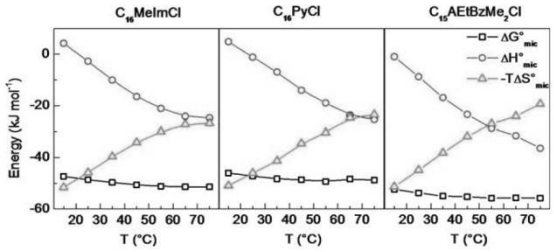



**Fig. 2.** Thermodynamic parameters of micellization calculated with ITC-based cmc and $\Delta H^{\circ}_{mic}$ and conductivity-based $\alpha_{mic}$, $\Delta G^{\circ}_{mic}$ (□); $\Delta H^{\circ}_{mic}$ (○); $-T\Delta S^{\circ}_{mic}$ (Δ).

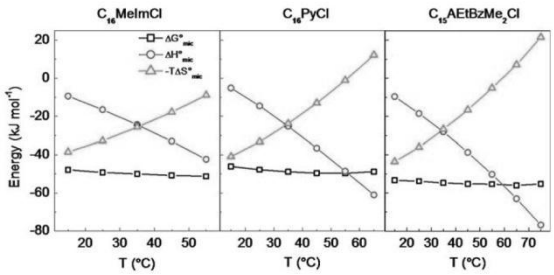



**Fig. 3.** Thermodynamic parameters of micellization calculated from conductivity-based data, $\Delta G^{\circ}_{mic}$ (□); $\Delta H^{\circ}_{mic}$ (○); $-T\Delta S^{\circ}_{mic}$ (Δ).

2 and 3 and Table 2. That is, the micellization enthalpy is endothermic at lower temperatures, becoming exothermic at higher temperatures. On the other hand, $\Delta S^{\circ}_{mic}$ is always positive, and decreases as a function of increasing $T$. Hydrophobic and electrostatic interactions contribute to $\Delta H^{\circ}_{mic}$ [26,36–38,48]. The main contribution to the enthalpy of micellization is associated with the transfer of the hydrocarbon chain of the surfactant monomers from the aqueous environment to the micelle. This is accompanied with release of solvating water molecules; this effect is expected to be exothermic [60,61]. Electrostatic interactions involve (exothermic) repulsion between the head-ions, between the counter-ions, and (endothermic) attraction between the head-group and the counter-ion. Because electrostatic repulsive interactions involve a far larger number of ions than the attractive counterpart, the net contribution of electrostatic interactions to $\Delta H^{\circ}_{mic}$ is expected to be exothermic. Other interactions that accompany micellization include: conformational changes, due to an increase in the fraction of trans conformers of the surfactant hydrophobic tail; steric interactions between the head-groups at the interface, and because the hydrophobic tails are "tethered" to the interface [62,63]. The signs of these contributions are not known, but their magnitude is probably small [64], i.e., $\Delta H^{\circ}_{mic}$ is expected to be exothermic, especially for a long-chain surfactant, as shown in Table 2. The $\Delta S^{\circ}_{mic}$ term, associated with the transfer of the surfactant monomers from the aqueous pseudophase to the micelle contains contributions from the following: release of a substantial fraction of the water "frozen" around the surfactant hydrophobic tail; readjustment of hydration of the head-group according to the surface-charge density, due to monomer association and counter-ion condensation; increase in the degrees of freedom of the surfactant molecules in the micelle; decrease in the degrees of freedom of the head-groups at the interface. The sum of these processes is an increase in the degrees of freedom of the system, i.e., positive entropy. The same line of reasoning explains the change in relative contributions of $\Delta H^{\circ}_{mic}$ and $-T\Delta S^{\circ}_{mic}$ to $\Delta G^{\circ}_{mic}$ as a function of increasing $T$. That is, the contribution of the entropic term that dominates the hydrophobic effect at room temperature, is reduced; micellization may become driven by an exothermic association enthalpy

[49,65–68], as shown for $C_{16}PyCl$ at $T = 75$ °C, and for $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ at $T \geqslant 55$ °C. Although the contribution of alkyl group dehydration to $\Delta H^{\circ}_{mic}$ decreases at higher $T$, it is more than compensated by increased (exothermic) head-group repulsion, and decreased (endothermic) head-group/counter-ion attraction, as a consequence of the concomitant increase of $\alpha_{mic}$.

v. All $\Delta C^{\circ}_{p\ mic}$ are negative, see Table 2, in line with the transfer of surfactant molecules from their hydrophobically hydrated (ordered) state in the aqueous pseudo-phase to a more labile, water-free micellar interior [14,53,56–58]. At room temperature, the change in $\Delta C^{\circ}_{p\ mic}$ is a linear function of the hydrophobic surface that is not exposed to water in the micelle [53,65–68]. At 25 °C, $\Delta C^{\circ}_{p\ mic}$ are −775; −677, and −825 J $K^{-1}$ $mol^{-1}$, for $C_{16}MeImCl$, $C_{16}PyCl$, and $C_{15}AEtBzMe_2Cl$, respectively. This indicates that some 23 ± 2 hydrogen atoms are not in contact with water in the micelle (see Calculations); corresponding to the terminal methyl, plus 10 $CH_2$ groups. Consequently, the remaining five $CH_2$ groups (or four $CH_2$ plus the amide group for $C_{15}AEtBzMe_2Cl$) are, in principle, exposed to water in the surfactant aggregate. This calculation is an over-simplification, because: (a) NMR data have indicated that the benzyl moiety of $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ "folds back" toward the micellar core, this may contribute to $\Delta C^{\circ}_{p\ mic}$ [8]; (b) contribution of the counter-ion to $\Delta C^{\circ}_{p\ mic}$ should be also considered. This is calculated to be *ca.* −56 J $mol^{-1}$ $K^{-1}$, based on $\Delta C^{\circ}_{p}$ of hydration of the chloride ion, −70 J $mol^{-1}$ $K^{-1}$ [69], and $\alpha_{mic}$ of 0.2. The latter contribution reduces the number of exposed segments by one $CH_2$ group.

vi. At any $T$, the order of $\Delta G^{\circ}_{mic}$, hence the micellization tendency is $C_{15}AEtBzMe_2Cl > C_{16}MeImCl > C_{16}PyCl$. The reason for this difference in micellar stability is the structure of the head-group, because the free energy of transfer of the methylene and terminal methyl groups is essentially independent of head-group structure [26,48]. In order to assess the importance to aggregation of the (attractive) electrostatic interactions between the counter-ion and the head-cation, we have calculated the atomic charges of monomers solvated in water, and the corresponding free energy of solvation, $\Delta G^{\circ}_{solv}$; these are reported in Table 3. As seen, all hydrogen atoms of the imidazolium ring are more positive than the corresponding ones for the pyridinium ring, this leads to stronger electrostatic interactions between the head-ions of the former surfactant. The hydrogens of the benzylic group are not particularly acidic, but the positive charge on amide hydrogen ***H***–N is the highest among all surfactants, reflecting the resonance in the amide group. The effect of this acidity on aggregation is most certainly enhanced in the aggregate because of hydrogen-bonding between neighboring monomers, via the amide group. The folding of the (hydrophobic) benzyl group backward toward the micellar interior also favors the aggregation of $C_{15}AEtBzMe_2Cl$. Based on three temperatures (15, 25, and 35 °C) there is an excellent linear correlation between $\Delta G^{\circ}_{mic}$ of two SAILs with the same alkyl tail, $C_{16}$, and different counter-ion: $\Delta G^{\circ}_{mic}$ ($C_{16}MeImCl$) = −5.16 + 0.853 $\Delta G^{\circ}_{mic}$ ($C_{16}MeImBr$), $r = 0.999$. Aggregation of $C_{16}MeImBr$ is more favorable because the less hydrophilic, and more polarizable bromide ion presumably interacts more strongly with the imidazolium ring than the chloride ion.

vii. Based on the fact that $D_2O$ is more structured than $H_2O$ [70], one expects (because of the hydrophobic hydration of the surfactant alkyl group) that surfactant aggregation should be more favorable in the former solvent, in agreement with the results of Table 4, and Fig. SM-4. Thus, in $H_2O$ the cmc is larger, $\Delta G^{\circ}_{mic}$ is smaller and the entropic term contributes more than $\Delta H^{\circ}_{mic}$ to the difference between $\Delta G^{\circ}_{mic}$ in both solvents.

viii. Knowledge of the properties of water at interfaces of organized assemblies, at the microscopic level, is a prerequisite for understanding micellar solubilization and catalysis. The reason is that interfacial water is involved in, *inter alia*, solvation of reactants and transition states, solvation of surfactant head-group and counter-ion, and in proton transfers [71–73]. An important property of interfacial water is its microscopic polarity, measured by the empirical $E_T$ scale, in kcal $mol^{-1}$. The latter is calculated from position of the (medium-sensitive) intra-molecular charge-transfer absorption band of a solvatochromic compound (hereafter denoted as "probe"). The corresponding polarity scale of the probe shown in Chart 2 is designated as $E_T$(QBS). Determination of this property allows the calculation of the effective concentration of interfacial water at the (average) solubilization site of the probe, as detailed elsewhere [22,74,75]. QBS is an appropriate probe because it behaves as a counter-ion, i.e., it is located in the outer part of the interfacial region of the micelle, as shown before for micellar alkyltrimethylammonium halides [22,74,75].

The dependence of $E_T$(QBS) on surfactant concentration is shown in Fig. 4, where an abrupt decrease of this property indicates a strong probe–surfactant interaction, as is expected for QBS. Because of this strong binding, the value of the polarity of interfacial water, $E_T^{mic}$, was taken as equal to the value of $E_T^{obs}$ in the plateau region. As shown by Eqs.(SM-1)–(SM-3) of Supplementary Information, the dependence of $E_T^{obs}$ on surfactant concentration is described by a second order exponential decay, with correlation coefficients ⩾0.995. The values of $E_T(QBS)^{mic}$ have been converted into interfacial water concentrations, these results are summarized in Table 5. The conversion is based on the response of this probe in binary mixtures of water and organic solvent *outside the micellar domain*, we have employed water/1-propanol [76] and water/1,4-dioxane [77].

The interfacial water concentration has some dependence on the reference aqueous mixture. This reflects the fact that the relationship between the $E_T$(QBS) scale and the mole fraction of water in the binary mixture (outside the micellar domain) is not ideal. The reason is preferential solvation of QBS by the organic component of the binary mixture [78]. Our approach gave [interfacial water] that is consistent with previously calculated values for $C_{16}Me_3ACl$, 37.9 and 42.2 mol $L^{-1}$, obtained by use of 1-propanol and 1,4-dioxane, respectively, as reference mixtures [22]. The present results are also consistent with those obtained by an independent approach, namely ion-trapping, [interfacial water] = 45 mol $L^{-1}$ for 0.6 mol $L^{-1}$ of $C_{16}Me_3ACl$ [23].

## 4. Conclusions

The micellar properties of the SAIL $C_{16}MeImCl$ have been calculated and compared to those of two series of cationic surfactants that carry a pertinent structural moiety; $C_{16}PyCl$ (a heterocyclic ring), and $C_{15}AEtBzMe_2Cl$ (benzyl moiety and a hydrogen-bond forming amide group). Data from conductivity measurements and ITC were employed in order to calculate the cmc, and the thermodynamic parameters of micellization. Frahm's equation is only an approximation because it ignores the contribution of the micelle to solution conductivity above the cmc; this contribution is not negligible. Evans equation should be employed in order to calculate $\alpha_{mic}$, especially because value of the latter property is negligibly dependent on $N_{agg}$. We describe a novel procedure to

**Table 3**
Theoretically calculated atomic charges for $C_{16}$MeImCl, $C_{16}$PyCl and $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl solvated monomers in water, and the corresponding free energy of solvation, $\Delta G^{\circ}_{solv}$ (kJ mol$^{-1}$).[a]

| Atom | $C_{16}$MeImCl | Atom | $C_{16}$PyCl | Atom | $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl |
|---|---|---|---|---|---|
| H 2 | 0.2368 | H 2 | 0.1642 | H 2 | 0.1383 |
| H 4 | 0.2119 | H 3 | 0.1508 | H 3 | 0.1117 |
| H 5 | 0.2177 | H 4 | 0.1248 | H 4 | 0.1141 |
| H 6 | 0.1279 | H 5 | 0.1579 | H 5 | 0.1154 |
| H 7 | 0.0788 | H 6 | 0.1820 | H 6 | 0.1211 |
| | | H 7 | 0.1241 | Ph-$\underline{CH_2}$ | 0.1741 |
| | | | | H–N | 0.4097 |
| | | | | H8 | 0.0823 |
| *Free energy of monomer solvation in water, $\Delta G^{\circ}_{solv}$ (kJ mol$^{-1}$)* | | | | | |
| $C_{16}$MeImCl | −109.29 | $C_{16}$PyCl | −50.48 | $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl | −111.89 |

[a] For atom numbering see Chart 1.

**Table 4**
Values of cmc and thermodynamic parameters of micellization of $C_{16}$MeImCl and $C_{16}$PyCl in $H_2O$ and $D_2O$ at 35 °C.

| | cmc-calorimetry/$10^{-3}$ mol L$^{-1}$ | cmc-conductivity/$10^{-3}$ mol L$^{-1}$ | $\alpha_{mic}$ | $\Delta G^{\circ}_{mic}$(kJ mol$^{-1}$) | $\Delta H^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) | $-T\Delta S^{\circ}_{mic}$ (kJ mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Surfactant $C_{16}$MeImCl* | | | | | | |
| $D_2O$ | 0.57 | 0.58 | 0.253 | −51.32 | −9.01 | −42.31 |
| $H_2O$ | 0.97 | 0.91 | 0.227 | −49.71 | −10.08 | −39.64 |
| *Surfactant $C_{16}$PyCl* | | | | | | |
| $D_2O$ | 0.83 | 0.81 | 0.232 | −50.45 | −6.34 | −44.11 |
| $H_2O$ | 1.12 | 0.97 | 0.254 | −48.32 | −6.92 | −41.40 |

calculate $N_{agg}$ at different temperatures, and corroborate our calculations by SLS-data. Conductivity and ITC are required in order to get reliable thermodynamic parameters of aggregation. The former technique provides $\alpha_{mic}$. The indirect, van't Hoff treatment, is deficient for the calculation of $\Delta H^{\circ}_{mic}$ for ionic micelles, because there is no provision for the changes (e.g., in the size, charge density, and hydration of the head-group) that accompany the increase in $T$. ITC is an appropriate technique to calculate reliable $\Delta H^{\circ}_{mic}$, hence free energy and entropy of micellization. Substitution of $D_2O$ for $H_2O$ as a solvent favors micellization, mainly due the entropic part of $\Delta G^{\circ}_{mic}$. The probe QBS is appropriate to determine [interfacial water] of cationic micelles because it behaves as a counter-ion.

The difference between the SAIL and conventional $C_{16}$PyCl is the head-group. Values of $\log P$ (=log ([substance]$_{1\text{-octanol}}$/[substance]$_{water}$) for the precursor heterocyclic compounds, 1-methylimidazole and pyridine, are −0.06, and 0.65, respectively [85]. That is $C_{16}$PyCl is more hydrophobic than the corresponding SAIL (pyridine is 5.1 more soluble in 1-octanol than 1-methylimidazole). Based on this criterion only, aggregation of $C_{16}$PyCl should have been more favorable than $C_{16}$MeImCl; this is not the case. Therefore, what distinguishes imidazole-based SAILs from other conventional cationic surfactants is the strong hydrogen-bonding between the counter-ion and the relatively acidic H2 of the imidazolium ring. More importantly, however, is the structural versatility of SAILs, with practically unlimited combinations of counter-ions and substituted imidazolium rings. This offers exciting possibilities for applications, because the interactions, e.g., electrostatic and hydrophobic, in the interfacial region can be "fine-tuned" according to ones needs by a judicious combination of the head-cation (nature of the substituents introduced) and the counter-ion (charge density, hydration).

## 5. Calculations

### 5.1. Calculation of cmc, and $\alpha_{mic}$

As can be seen from Figs. SM-2 to SM-4 plots of solution conductivity versus [Surf] are composed of two straight lines intersecting at the cmc. We employed the following equation in order to improve the quality of calculation of the cmc [79].

$$\kappa_{Surf} = \kappa_0 + S_1[\text{Surf}] + dx(S_2 - S_1)\ln\left(\frac{1 + e^{\frac{([\text{Surf}]-\text{cmc})}{dx}}}{1 + e^{-\frac{\text{cmc}}{dx}}}\right) \quad (3)$$

where $\kappa_{Surf}$, $\kappa_o$, $S_1$, $S_2$, and $dx$ are the conductivity of the solution (i.e., at [Surf]) and that at infinite dilution, the slopes of the pre- and post-cmc regions of conductivity versus [Surf] plot, and the width of the cmc transition ($dx \approx 10\%$ of the cmc), respectively.

The cmc was calculated from ITC data by fitting the $\Delta H^{\circ}_{dil}$ versus [Surf] plot with a sigmoidal curve, according to [80]:

$$\Delta H^{\circ}_{dil} = \frac{a_1[\text{Surf}] + a_2}{1 + \exp\{([\text{Surf}] - a_3)/dx\}} + a_4[\text{Surf}] + a_5 \quad (4)$$

where $a_1$–$a_5$ are fitting parameters. The best fit was obtained by taking, as initial guesses, $a_1$, $a_4$, and $a_5$ = unity, $a_2 = \Delta H^{\circ}_{mic}$, $a_3$ = cmc and $dx$ = 10% of the cmc. In all computations, convergence was observed, and iteration-based $a_2$ and $a_3$ were in agreement with the values determined experimentally. The cmc values reported were taken as the maximum, or minimum of the first derivative of Eq. (4).

Evans method for calculating $\alpha_{mic}$ is given by [29]:

$$1000S_2 = \frac{\alpha^2_{mic}}{(N_{agg})^{-2/3}}(1000S_1 - \Lambda_{Cl^-}) + \alpha_{mic}\Lambda_{Cl^-} \quad (5)$$

where $S_1$ and $S_2$ are those defined in Eq. (3) and $\Lambda_{Cl-}$ refers to the equivalent conductivity of the surfactant counter-ion at infinite dilution. Frahm's method is given by Eq. (6) [28]:

$$\alpha_{mic} = (S_2/S_1) \quad (6)$$

where $S_1$ and $S_2$ are those defined above. Solving Eq. (5) requires knowledge of $N_{agg}$; this can be calculated from Eq. (7):

$$N_{agg} = \frac{v_{mic}}{v_{mon}} = \frac{4\pi l^3_{mon}}{3v_{mon}} \quad (7)$$

where $v_{mic}$, $v_{mon}$, $l_{mon}$ refer to micellar volume, that of the monomer, and its length, respectively. Using the Gaussian package software,

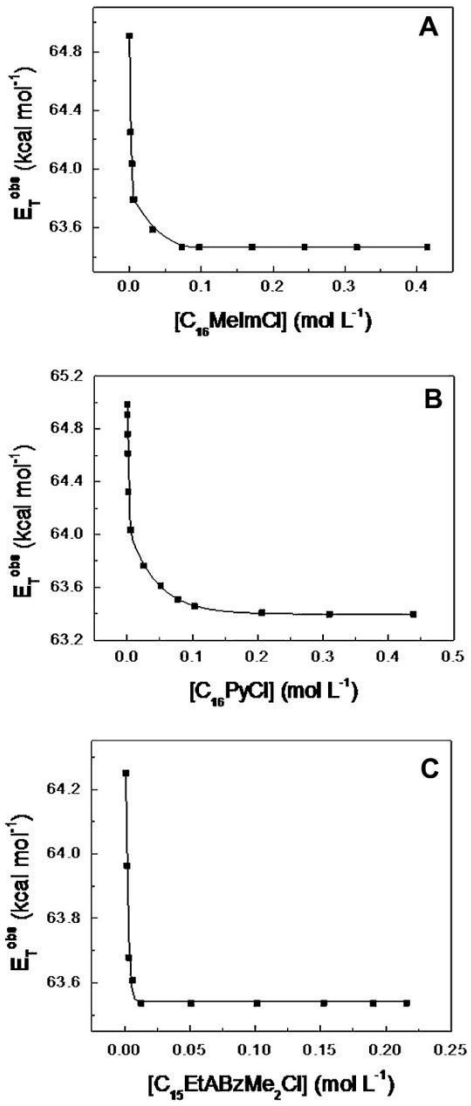



**Fig. 4.** Dependence of $E_T^{obs}$ on surfactant concentration for QBS. The points are experimental data, and the curves were generated by using a second order exponential decay equations (Eqs. (SM-1)–(SM-3)). The results for $C_{16}$MeImCl; $C_{16}$PyCl and $C_{15}$EtABzMe$_2$Cl are shown in parts A, B, and C, respectively.

**Table 5**
Dependence on surfactant structure of the observed interfacial water polarities measured by micelle-bound probes, $E_T^{mic}$, and the corresponding interfacial water concentration determined in binary mixtures water/1-propanol, and water/1,4-dioxane, respectively.

| Surfactant | $E_T^{mic}$ (kcal mol$^{-1}$) | $[Water]_{interfacial}$ (mol L$^{-1}$) | |
|---|---|---|---|
| | | 1-Propanol | 1,4-Dioxane |
| $C_{16}$MeImCl | 63.5 | 38.5 | 42.2 |
| $C_{16}$PyCl | 63.4 | 37.2 | 41.3 |
| $C_{15}$AEtBzMe$_2$Cl | 63.5 | 38.5 | 42.2 |

the geometry of each surfactant monomer was optimized in the gas phase (B3lyp/6–31G basis set), and its volume was calculated [81]. The value of $l_{mon}$ was calculated from the optimized geometry, by employing the Molden software [82]. The value of $V_{mic}$, hence $N_{agg}$, were calculated from Eq. (7) by assuming spherical micelles with radius = $l_{mon}$; this theoretical $N_{agg}$ was assumed to be valid for $T$ = 25 °C. The procedure for calculation of $N_{agg}$ at different $T$ was as follows: data were collected for the dependence of $N_{agg}$ on $T$ for the following ionic surfactants: $C_{16}$PyCl, $T$ = 20–60 °C [10]; $C_{16}$NMe$_3$Cl, $T$ = 25–60 °C [39,40]; $C_{12}$SO$_4$Na, $T$ = 20–51.4 °C [39]; $C_{14}$NMe$_3$Cl, $T$ = 15–49.5 °C [39]; $C_{14}$NMe$_3$Br, $T$ = 24.8–59.5 °C [39]; $C_{12}$NH$_2$MeCl, $T$ = 22.3–51.8 °C [39]; $C_{12}$NHMe$_2$Cl, $T$ = 15–55.1 °C [39]. This dependence was experimentally investigated by quenching of fluorescent probes and conductivity. For all these examples, the average value of $\delta N_{agg}/\delta T$ was found = $-0.84134$ °C$^{-1}$ ± 0.14. This average value was then employed in order to calculate $N_{agg}$ at $T$ different from 25 °C. For calculations in $D_2O$, the aggregation number was taken as 10% larger than the value in $H_2O$ [83].

SLS-based $N_{agg}$ was calculated from Eq. (8) [26]:

$$\frac{K([\text{Surf}]-\text{cmc})}{\Delta R_{90}} = \frac{1}{M_w} + 2B([\text{Surf}]-\text{cmc}) \tag{8}$$

where $\Delta R_{90}$ is the Rayleigh ratio of micellized surfactant, $\Delta R_{90} = R_{90(\text{surfactant solution})} - R_{90(\text{surfactant solution at cmc})}$, [Surf] and cmc are expressed in g L$^{-1}$, $B$ is the second virial coefficient, and the optical constant $K$ is expressed by:

$$K = \frac{4\pi^2 n_o^2 (\partial n/\partial[\text{Surf}])^2}{N_{gv}\lambda^4} \tag{9}$$

where $n_0$ is the refractive index of the solution at the cmc, $\partial n/\partial$[Surf] is the solution refractive index increment, and $\lambda$ is the wavelength of the laser light (488 nm). The value of $N_{agg}$ is obtained by dividing $M_w$ by the molecular weight of the monomer.

### 5.2. Thermodynamical parameters of micellization ($\Delta G^\circ_{mic}$, $\Delta H^\circ_{mic}$, $\Delta S^\circ_{mic}$ and $\Delta C_{p\,mic}$)$^\circ$

$\Delta G^\circ_{mic}$ was calculated from Eq. (10) [26,48]:

$$\Delta G^\circ{}_{mic} = (2-\alpha_{mic})RT\ln\chi_{cmc} \tag{10}$$

where $\chi_{cmc}$. is the cmc expressed on the molar fraction scale.

$\Delta H^\circ_{mic}$ was directly calculated from calorimetric data, as the difference between the two baselines, before and after the abrupt change of $\Delta H^\circ_{dil}$, as given by:

$$\Delta H^\circ_{mic} = (\Delta H^\circ_{dil})_{mic} - (\Delta H^\circ_{dil})_{demic} \tag{11}$$

$\Delta H^\circ_{mic,Cond}$ was calculated from conductivity data by applying van't Hoff equation:

$$\left[\frac{\partial\{(\Delta G^\circ_{mic})/T\}}{\partial(1/T)}\right]_p = \Delta H^\circ{}_{mic,Cond} \tag{12}$$

The latter is converted into Eq. (13) by substituting $(2-\alpha_{mic})$ RT ln $\chi_{cmc}$ for $\Delta G^\circ_{mic}$, and differentiation with respect to $1/T$ [14].

$$\Delta H^\circ{}_{mic} = -RT^2\left[(2-\alpha_{mic})\frac{d\ln\chi_{cmc}}{dT} + \ln\chi_{cmc}\frac{d(1-\alpha_{mic})}{dT}\right] \tag{13}$$

The values of $\Delta S^\circ_{mic}$ and $\Delta C^\circ_{p\,mic}$, were calculated from Eqs. (14) and (15), respectively:

$$\Delta G^\circ_{mic} = \Delta H^\circ_{mic} - T\Delta S^\circ_{mic} \tag{14}$$

$$\Delta C^\circ_{p_{mic}} = \frac{\partial\Delta H^\circ_{mic}}{\partial T} \tag{15}$$

The number of "dry" hydrogens, $n_H$, in the micelle of a surfactant with a straight-chain tail is given by [53,65–68]:

$$\Delta C^{\circ}_{p_{mic}} = -33 n_H \ [\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}] \quad (16)$$

### 5.3. Empirical polarity of interfacial water

The transition energy of the medium-sensitive intra-molecular charge transfer of QBS is calculated from Eq. (17) [84]:

$$E_T \ [\mathrm{kcal\,mol^{-1}}] = 28591.5/\lambda_{max} \ (\mathrm{nm}) \quad (17)$$

The transition energy was then converted into (interfacial) water concentration; this was carried out by using binary aqueous solvents, e.g., aqueous 1,4-dioxane and aqueous 1-propanol as models for interfacial water. The dependence of $E_T^{obs}$ on the mole fraction of water, $\chi_W$, is known for QBS in the above mentioned binary mixtures, Eqs. (18) and (19) [76,77]. The values of $\chi_W$ were converted into molarity of interfacial water from the weights of the two component solvents, and density of the binary mixture.

$$E_T(\mathrm{QBS})_{1\text{-propanol/water}} = 59.65 + 1.7(\chi_w) + 14.54(\chi_w)^2 - 29.32(\chi_w)^3 + 18.24(\chi_w)^4; r^2 = 0.9976 \quad (18)$$

$$E_T(\mathrm{QBS})_{1,4\text{-dioxane/water}} = 52.01 + 41.21(\chi_w) - 66.47(\chi_w)^2 + 38.08(\chi_w)^3; r^2 = 0.9991 \quad (19)$$

## Acknowledgments

We thank FAPESP (State of São Paulo Research Foundation) for financial support; the CNPq (National Council for Scientific and Technological Research) for a pre-doctoral fellowship to P.G., and a research productivity fellowship to OAES. We are indebted to Profs. Hernan C. Guralnik and Iolanda M. Cuccovia of this Institute for making the ITC equipment available to us. We thank Dr. Paulo A.R. Pires, and P.L. Silva for their help with theoretical calculations, and measurements of the solvatochromic probes, respectively, and the LCCA-USP for making the computing programs available to us. The help of Tayla C. Perfeito, Alannah S. Guerrero, and Cezar Guizzo is appreciated.

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jcis.2010.01.078.

## References

[1] T. Welton, Chem. Rev. 99 (1999) 2071.
[2] O.A. El Seoud, P.A. Pires, T. Abdel-Moghny, E.L. Bastos, J. Colloid Interface Sci. 313 (2007) 296.
[3] (a) C. Jungnickel, J. Luczak, J. Ranke, J.F. Fernández, A. Müller, J. Thöming, Colloids Surf. A 316 (2008) 278;
(b) F. Geng, J. Liu, L. Zheng, L. Yu, Z. Li, G. Li, C. Tung, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 147;
(c) H. Wang, Q. Feng, J. Wang, H. Zhang, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 1380.
[4] G. Bai, A.N. Lopes, M. Bastos, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 1509.
[5] L. Gaillon, J. Sirieix-Plenet, P. Letellier, J. Solution Chem. 33 (2004) 1333.
[6] S. Thomaier, W. Kunz, J. Mol. Liq. 130 (2007) 104.
[7] K. Dong, S. Zhang, D. Wang, X. Yao, J. Phys. Chem. A. 110 (2006) 9775.
[8] S. Shimizu, P.A. Pires, O.A. El Seoud, Langmuir 20 (2004) 9551.
[9] J. Oremusová, O. Greksakova, Tenside Surfactants Deterg. 42 (2005) 288.
[10] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, Thermochim. Acta 428 (2005) 147.
[11] S.K. Mehta, S. Chaudhary, K.K. Bhasin, J. Colloid Interface Sci. 321 (2008) 426.
[12] G.M. Rather, M.R. Islam, J. Surf. Sci. Technol. 14 (1998) 128.
[13] K.K. Ghosh, S. Roy, Indian J. Chem. B 37B (1998) 875.
[14] A. Chatterjee, S.P. Moulik, S.K. Sanyal, B.K. Mishra, P.M. Puris, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 12823.
[15] S.P. Moulik, M. Haque, P.K. Jana, A.R. Das, J. Phys. Chem. 100 (1996) 701.
[16] L. Marcotte, J. Barbeau, M. Lafleur, J. Colloid Interface Sci. 292 (2005) 219.
[17] A. González-Pérez, L.M. Varela, M. García, J.R. Rodríguez, J. Colloid Interface Sci. 293 (2006) 213.
[18] M.A. Bhat, A.A. Dar, A. Amin, P.I. Rashid, G.M. Rather, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1500.
[19] A.K. Bordbar, A. Taheri-Kafrani, S.H.-A. Mousavi, T. Haertle, Arch. Biochem. Biophys. 470 (2008) 103.
[20] L. García-Río, J.R. Leis, J.C. Mejuto, V. Mosquera, P. Rodríguez-Dafonte, Colloids Surf. A 309 (2007) 216.
[21] T.P. McGinnis, E.M. Woolley, J. Chem. Thermodyn. 29 (1997) 401.
[22] L.P. Novaki, O.A.E. Seoud, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 1957.
[23] L.S. Romsted, Langmuir 23 (2007) 414.
[24] W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, Purification of Laboratory Chemicals, fifth ed., Elsevier, New York, 2009.
[25] K. Negoro, N. Kinoshita, Nippon Kagaku Kaishi (1977) 1181.
[26] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, third ed., Marcel Dekker, New York, 1997.
[27] S.G. Cutler, P. Meares, D.G. Hall, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (74) (1978) 1758.
[28] J. Frahm, S. Diekmann, A. Haase, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 84 (1980) 566.
[29] H.C. Evans, J. Chem. Soc. (1956) 579.
[30] D. Varade, T. Joshi, V.K. Aswal, P.S. Goyal, P.A. Hassan, P. Bahadur, Colloids Surf. A 259 (2005) 95.
[31] P.C. Schulz, M.E. Hernandez-Vargas, J.E. Puig, Lat. Am. Appl. Res. 25 (1995) 153.
[32] T. Asakawa, H. Kitano, A. Ohta, S. Miyagishi, J. Colloid Interface Sci. 242 (2001) 284.
[33] S. Shimizu, O.A. El Seoud, Langmuir 19 (2003) 238.
[34] P. Mukerjee, Adv. Colloid Interface Sci. 1 (1967) 242.
[35] P. Mukerjee, K. J. Mysels, Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., Washington, 1971.
[36] N. Muller, Langmuir 9 (1993) 96.
[37] N. Muller, J. Solution Chem. 20 (1991) 669.
[38] N. Muller, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 23.
[39] A. Malliaris, A. Malliaris, J. Le Moigne, J. Sturm, R.. Zana, J. Phys. Chem. 89 (1985) 2709.
[40] E. Roelants, E. Gelade, J. Smid, F.C. De Schryver, J. Colloid Interface Sci. 107 (1985) 337.
[41] R.G. Alargova, I.I. Kochijashky, R. Zana, Langmuir 14 (1998) 1575.
[42] J.L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, A. González Pérez, J.R. Rodríguez, Colloids Surf. A 166 (2000) 161.
[43] A. González-Pérez, J.L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J.R. Rodríguez, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 1720.
[44] A. González-Pérez, J.L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J.R. Rodríguez, J. Chem. Eng. Data 46 (2001) 709.
[45] S.S. Shah, N.U. Jamroz, Q.M. Sharif, Colloids Surf. A 178 (2001) 199.
[46] J.R. Rodriguez, A. González-Pérez, J.L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, J. Colloid Interface Sci. 250 (2002) 438.
[47] M.H. Ropers, G. Czichocki, G. Brezesinski, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5281.
[48] M.J. Rosen, M. Dahanayake, A.W. Cohen, Colloids Surf. 5 (1982) 159.
[49] J. Lah, C. Pohar, G. Vesnaver, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2522.
[50] S. Dai, K.C. Tam, Langmuir 20 (2004) 2177.
[51] G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S. Moulik, Colloid Polym. Sci. 285 (2007) 457.
[52] P.R. Majhi, A. Blume, Langmuir 17 (2001) 3844.
[53] S. Paula, W. Sues, J. Tuchtenhagen, A. Blume, J. Phys. Chem. 99 (1995) 11742.
[54] J.J. Nusselder, J.B.F.N. Engberts, J. Colloid Interface Sci. 148 (1992) 353.
[55] N.R. Draper, H. Smith, Applied Regression Analysis, third ed., Wiley-Interscience, New York, 1998.
[56] G.C. Kresheck, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 6596.
[57] H. Naghibi, A. Tamura, J.M. Sturtevant, Proc, Natl. Acad. Sci. USA 92 (1995) 5597.
[58] S.P. Moulik, D. Mitra, J. Colloid Interface Sci. 8 (2009) 2269.
[59] Y. Liu, J.M. Sturtevant, Biophys. Chem. 64 (1997) 121.
[60] M.T. Bashford, E.M. Woolley, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3173.
[61] B. Faucompré, M. Bouzerda, M. Lindheimer, J.M. Douillard, S. Partyka, J. Therm. Anal. 41 (1994) 1325.
[62] C. Chachaty, T. Bredel, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88 (1992) 1893.
[63] R. Nagarajan, Theory of micelle formation: quantitative approach to predicting micellar properties from surfactant molecular structures, in: K. Esumi, M. Ueno (Eds.), Structure–Performance Relationships in Surfactants, Marcel Dekker, New Yok, 1997, p. 1.
[64] L. Grosmaire, M. Chorro, C. Chorro, S. Partyka, R. Zana, J. Colloid Interface Sci. 246 (2002) 175.
[65] R. Lumry, S. Rajender, Biopolymers 9 (1970) 1125.
[66] C. Jolicoeur, P.R. Philip, Can. J. Chem. 52 (1974) 1834.
[67] S.J. Gill, I. Wadso, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 73 (1976) 2955.
[68] T. Mehrian, A. De Keizer, A.J. Korteweg, J. Lyklema, Colloids Surf. A 71 (1993) 255.
[69] Y. Marcus, Ion Properties, Marcel Dekker, New York, 1997.
[70] K.B. Schowen, Solvent hydrogen isotope effects, in: R. Gandour, R.L. Schowen (Eds.), Transition States for Biochemical Processes, Springer, New York, 1978, pp. 225–283.
[71] C.A. Bunton, G. Savelli, Adv. Phys. Org. Chem. 22 (1986) 213.
[72] C.A. Bunton, F. Nome, F.H. Quina, L.S. Romsted, Acc. Chem. Res. 24 (1991) 357.
[73] C.A. Bunton, J. Mol. Liq. 72 (1997) 231.
[74] E. Tada, L.P. Novaki, O.A. El Seoud, Langmuir 17 (2001) 652.
[75] E. Tada, O. El Seoud, Prog. Colloid Polym. Sci. 121 (2002) 101.
[76] L.P. Novaki, O.A. El Seoud, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 101 (1997) 105.
[77] L.P. Novaki, O.A. El Seoud, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 101 (1997) 902.

[78] O.A. El Seoud, Pure Appl. Chem. 81 (2009) 697.
[79] P. Carpena, J. Aguiar, P. Bernaola-Galván, C.C. Ruiz, Langmuir 18 (2002) 6054.
[80] Z. Kiraly, I. Dekany, J. Colloid Interface Sci. 242 (2001) 214.
[81] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
[82] G. Schaftenaar, J.H. Noordik, J. Comput. Aided Mol. Des. 14 (2000) 233.
[83] S.S. Berr, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4760.
[84] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH, 2003.
[85] A.J. Leo, C. Hansch, Perspect. Drug Discovery Des. 17 (1999) 1.

Journal of Colloid and Interface Science 361 (2011) 186–194

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis

# Surface active ionic liquids: Study of the micellar properties of 1-(1-alkyl)-3-methylimidazolium chlorides and comparison with structurally related surfactants

Paula D. Galgano, Omar A. El Seoud *

*Institute of Chemistry, University of São Paulo, P. O. Box 26077, 05513-970, São Paulo, S.P., Brazil*

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 14 March 2011
Accepted 28 April 2011
Available online 10 May 2011

*Keywords:*
Surface active ionic liquids
1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides
1-Alkylpyridinium chlorides
Conductivity of micellar solutions
Isothermal titration calorimetry
Thermodynamic properties of micelle formation
Effect of temperature on micelle formation

ABSTRACT

The impetus for the increasing interest in studying surface active ionic liquids (SAILs; ionic liquids with long-chain "tails") is the enormous potential for their applications, *e.g.*, in nanotechnology and biomedicine. The progress in these fields rests on understanding the relationship between surfactant structure and solution properties, hence applications. This need has prompted us to extend our previous study on 1-(1-hexadecyl)-3-methylimidazolium chloride to 1-(1-alkyl)-3-methylimidazolium chlorides, with alkyl chains containing 10, 12, and 14 carbons. In addition to investigating relevant micellar properties, we have compared the solution properties of the imidazolium-based surfactants with: 1-(1-alkyl)pyridinium chlorides, and benzyl (2-acylaminoethyl)dimethylammonium chlorides. The former series carries a heterocyclic ring head-group, but does not possess a hydrogen that is as acidic as H2 of the imidazolium ring. The latter series carries an aromatic ring, a quaternary nitrogen and (a hydrogen-bond forming) amide group. The properties of the imidazolium and pyridinium surfactants were determined in the temperature range from 15 to 75 °C. The techniques employed were conductivity, isothermal titration calorimetry, and static light scattering. The results showed the important effects of the interactions in the interfacial region on the micellar properties over the temperature range studied.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ionic liquids, ILs, have generated an intense, and ever growing scientific and industrial interests because of their high polarity, chemical and thermal stability, and extremely low vapor pressure [1]. We concentrate here on imidazole-bearing ILs that carry long-chain alkyl groups. These are expected to be surface active (SAILs) this has been verified experimentally, *e.g.*, for 1,3-dialkylimidazolium chlorides, bromides, and tetrafluoroborates [2–6].

The above-mentioned favorable characteristics of ILs are carried over to SAILs, as shown by the following representative examples of the applications of 1,3-dialkylimidazolium salts in the biomedical and nano-technological fields: inhibitors for acetylcholinesterase [7]; antibacterial, antifungal, and anti-cancer agents [8–10]; components of nanostrucured particles [11–13]. These applications require understanding of the properties of their aqueous solutions, *vide* Tables SM-1 and SM-2 of Supplementary Material, as compared with those of "conventional" surfactants. Recently, we have investigated the micellar properties of the SAIL 1-(1-hexadecyl)-3-methylimidazolium chloride, $C_{16}$MeImCl, in the temperature, *T*, range 15–75 °C. We have also compared the properties of its micellar solution with those of two (conventional) cationic surfactants that carry related structural moieties. The first is 1-(1-hexadecyl)pyridinium chloride, $C_{16}$PyCl; this carries a heterocyclic head-group ($C_{16}$, Me, Im, Py refer to the 1-hexadecyl and methyl group, imidazolium, and pyridinium ring, respectively); the second is benzyl (3-1-hexadecanoylaminoethyl) dimethylammonium chloride, $C_{16}$AEtBzMe$_2$Cl, where A, Et, Bz stand for the acylamido group, CONH$(CH_2)_2N^+$, ethyl and benzyl group, respectively. This carries an aromatic ring; its micellar properties have been explained based on the formation of direct- or water-mediated hydrogen bonding between the amide groups, plus hydrophobic interactions between its benzyl and the alkyl groups [14]. The molecular structures of the three surfactant series are depicted in Fig. 1.

Hydrogen bonding between the counter-ion and the relatively acidic H2 of the imidazolium ring is known to affect the properties of ILs [15], and is expected to be important for the formation and properties of micellar SAILs. In order to investigate the effects of the chain-length of the alkyl group on the micellar properties, we have extended our study to the $C_{10}$, $C_{12}$, and $C_{14}$ members of the $C_n$MeImCl and $C_n$PyCl series, at $T = 15–75$ °C; the data for the corresponding amide group containing surfactants are published elsewhere [14]. This (comparative) approach had been employed before for the corresponding 1-hexadecyl surfactants [16] and

* Corresponding author. Fax: +55 11 3091 3874.
*E-mail address:* elseoud@iq.usp.br (O.A. El Seoud).

0021-9797/$ - see front matter © 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jcis.2011.04.108

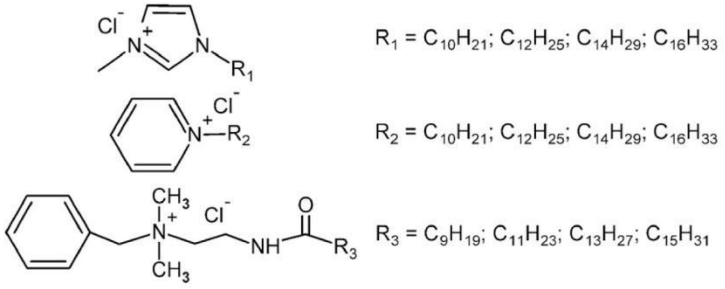



**Fig. 1.** Molecular structures of the surfactants employed in the present study.

has shown to be very useful in explaining the relationship between the structure and properties of their micellar solutions.

Using conductivity, we have calculated the critical micelle concentration, cmc, and the degree of counter-ion dissociation, $\alpha_{mic}$. Application of Evans equation for the calculation of the latter parameter requires knowledge of the micellar aggregation number, $N_{agg}$ [17], at different *T*. We have improved the relatively simple procedure employed before for carrying out this calculation [16], and demonstrate the validity of our approach by comparing theoretical and experimental results (static light scattering, SLS, measurements) in the temperature range from 15 to 45 °C. Values of the thermodynamic parameters of micellization, namely, the Gibbs free energy, $\Delta G^0_{mic}$; enthalpy, $\Delta H^0_{mic}$; entropy, $\Delta S^0_{mic}$, and heat capacity, $\Delta C^0_{p\,mic}$, were calculated for the $C_n$MeImCl and $C_n$PyCl series, and the results were compared to those of the corresponding $C_n$AEtBzMe$_2$Cl. The thermodynamic data of micellization are explained on the bases of effects on the micelle of the interactions in the interfacial region; the length of the alkyl group, and *T*.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

The reagents were purchased from Acros, Merck, or Tiririca Química (DF) and were purified as recommended elsewhere [18]. Repeated fractional distillation in a 50 cm long Vigreux column, under reduced pressure, was employed in order to purify 1-chloroalcanes; satisfactory purity was achieved (>99.9%) as shown by gas chromatographic analysis.

### 2.2. Equipment

The melting points were determined with IA 6304 apparatus (Electrothermal, London). For GC analysis we have employed Shimadzu 17A-2 gas chromatograph, equipped with an FID detector and Supelcowax 10 capillary column, or Shimadzu 14B/QP5050A GC/MS equipped with quadrupole analyzer. NMR spectra were recorded with Bruker DRX-500 NMR spectrometer (500.13 MHz for $^1$H); a Bruker Vector 22 spectrophotometer was employed for recording IR spectra. Elemental analyses were performed on Perkin-Elmer 2400 CHN apparatus at the Elemental Analyses laboratory of our Institute.

### 2.3. Surfactants

The surfactants $C_n$MeImCl ($n$ = 10, 12, 14, 16) and $C_{16}$PyCl were available from previous studies [3,16]. We synthesized and purified $C_n$PyCl ($n$ = 10, 12, 14) by reacting pyridine (8.1 mL; 0.1 mol) with the corresponding 1-chloroalkane (21.8, 25.9, and 29.8 mL, for 1-chlorodecane, 1-chlorododecane, and 1-chlorotetradecane respectively; 0.11 mol) in 25 mL of toluene in a PTFE-lined stainless steel reactor for 16 h, under nitrogen pressure (15 atm), at 110 °C. The volatiles were removed under reduced pressure, the solid products were recrystallized several times from acetone and dried under reduced pressure, over $P_4O_{10}$, for at least 24 h. IR analyses (KBr pellet) have shown that the products do not contain water of hydration, unlike the commercially available $C_{12}$PyCl and $C_{16}$PyCl, which are monohydrates.

1-(1-Decyl)pyridinium chloride: (53%) mp 38–39 °C (synthesis given in [19,20], no mp available); elemental analysis (Found: C, 70.70, H, 10.35, N, 5.50. Calc. for $C_{15}H_{26}ClN$: C, 70.55, H, 10.25, N, 5.50).

1-(1-Dodecyl)pyridinium chloride: (55%) mp 66–67.5 °C (lit. [10], 71 °C); elemental analysis (Found: C, 72.45, H, 10.90, N, 4.90. Calc. for $C_{17}H_{30}ClN$: C, 72.05, H, 10.70, N, 4.95).

1-(1-Tetradecyl)pyridinium chloride: (55%) mp 75–76.5 °C (lit., [19–22] 75–76 °C); elemental analysis (Found: C, 73.40, H, 11.00, N, 4.40. Calc. for $C_{19}H_{34}ClN$: C, 73.25, H, 11.00, N, 4.50).

### 2.4. Measurement of the properties of surfactant solutions

#### 2.4.1. Solution conductivity

Conductivity measurements were recorded at 15–75 (±0.1) °C with a PC-interfaced Fisher Accumet 50 ion-meter, provided with a DM-C1 ($k$ = 1.0 cm$^{-1}$) micro-conductivity electrode (Digimed, São Paulo) and Schott Titronic T200 programmed burette. Fig. SM-1 (Fig. 1 of Supplementary material) shows the home-built double-wall conductivity cell that we have employed. A home-developed software package was used for programmed dilution of the concentrated surfactant solution in $H_2O$, acquisition of conductivity data, and calculations. Double-distilled, deionized water was used for all the experiments.

#### 2.4.2. Isothermal titration calorimetry (ITC)

The experiments were carried out in the temperature range 15–75 (±0.1) °C. Heat flow was measured with a power-compensated VP-ITC microcalorimeter (Microcal, Northampton). The titrant, a concentrated surfactant solution (*ca.* 20 × cmc; value known from solution conductivity) was injected with a syringe into 1.4 mL of degassed, deionized water. The injections were maintained at adequate time intervals, *i.e.*, when the tracer of heat flow has dropped back to base line. Each injection resulted in a peak, whose corresponding area was calculated (Origin version 5.0 software, Microcal).

#### 2.4.3. Static light scattering, SLS

SLS measurements were recorded at 90° scattering angle, at 15, 25, 35, and 45 °C (±0.1 °C) by employing Malvern 4700 light-scattering system, operating with a tunable-power Ar ions laser source (Spectra Physics model 177, 488 nm). In order to attenuate

inter-micelle interactions, the "solvent" employed in these experiments was NaCl solution ([NaCl] = 8 × cmc for $C_{16}$MeImCl and $C_{14}$MeImCl and [NaCl] = 4 × cmc for $C_{12}$MeImCl); all solutions were filtered through 0.35 μm membrane. A home-developed software package was used for acquisition of the scattering data and calculation of the (weight-averaged) micellar molecular weight from the Debye plot [23]. Solution refractive indices at the above-listed temperatures were measured with J357-NDS digital refractometer operating at 470 nm (Rudolph Research Analytical, Hackettstown). Solution refractive index increments ($\partial n/\partial$[Surf]) were calculated from the slopes of the plots of refractive index versus [Surf], 2–40 g $L^{-1}$; these were strictly linear ($r \geqslant 0.997$).

## 3. Results and discussion

*Note*: Calculations of all micellar properties are detailed in the "Calculations" section of the Supplementary Material.

### 3.1. Calculation of the thermodynamic parameters of micellization from conductivity and ITC data

The only member of the $C_n$PyCl series that has been studied in detail is $C_{16}$PyCl [16,24–36]. As can be seen from the data of Table SM-3, the other members have not received much attention. In particular, they have been studied at a single temperature, *e.g.*, entry 22; over a rather narrow temperature range, *e.g.*, entry 9, or in temperature range smaller than the one employed in the present work, *e. g.*, entries 7 and 13 (all of Table SM-3). More importantly, however, is that the values of $\alpha_{mic}$ have been calculated by Frahm's approximation [37]. As discussed *in details* recently [16], the latter approach super-estimates the degree of counter-ion dissociation. The reason is that *it ignores the contribution of the micelle (a "macro-ion") to solution conductivity above the cmc*; this contribution is far from being negligible [38]. Super-estimation of $\alpha_{mic}$ leads to smaller $|\Delta G^0_{mic}|$, see Eq. (14) below; the error is then carried over to $\Delta S^0_{mic}$. In view of this fact; and the unavailability of $N_{agg}$ as a function of $T$ – both parameters are required for a correct comparison of this series with $C_n$MeImCl – we have synthesized and determined the micellar parameters of the $C_{10}$–$C_{14}$ members of $C_n$PyCl.

### 3.2. Procedures employed for the calculations of the micellar parameters

We have determined the cmc values from ITC and conductivity data; representative examples for both techniques are shown in Figs. 2 and 3 respectively, for the $C_n$MeImCl series. Figs. SM-2 and SM-3 present the corresponding plots for the $C_n$PyCl series, whereas Fig. SM-4 illustrates the manipulation of the ITC data in order to obtain the values of cmc and $\Delta H^0_{mic}$. The experimentally measured enthalpy is that of demicellization, $\Delta H^0_{demic}$. It is more convenient, however, to discuss $\Delta H^0_{mic}$, whose magnitude is equal to $\Delta H^0_{demic}$, but with an opposite sign. The value of $\Delta H^0_{mic}$, can be calculated either directly from the ITC curves, Fig. 3, or indirectly from the (approximately U-shaped) dependence of cmc on $T$ [39–41], according to van't Hoff treatment. The value of $\Delta G^0_{mic}$ is calculated from the values of cmc and $\alpha_{mic}$; $\Delta S^0_{mic}$ is then calculated from Gibbs free energy relationship.

The determination of the cmc of the $C_{10}$MeImCl surfactant by ITC proved to be difficult, because of the high values of heat involved. If a concentrated surfactant stock solution is employed, the generated heat pulse that is released on addition to water is outside the range of the calorimeter. On the other hand, if a more diluted solution is employed, the final solution volume required to carry out the experiment is larger than the volume capacity of the syringe. Therefore, we determined their enthalpograms in two steps, as follows: first we added surfactant solution (C ≅ 15 × cmc; value of cmc taken from conductivity data) to water until the syringe was empty. Then we refilled the syringe and added the (C ≅ 15 × cmc) solution to the solution of the first titration. We could not perform the titration at 75 °C because the heat evolved was too high, even by using this two-step procedure; the reported values of cmc and $\Delta H^0_{mic}$ at 75 °C were calculated by extrapolation. The combined results of the two additions were plotted together as a full titration curve. Although this should not affect the value of $\Delta H^0_{mic}$ it could, in principle, has some effect on the cmc, as a consequence of small variations of the heats of dilution in the cmc region. Because of the high viscosity of (relatively concentrated) $C_{10}$PyCl solution, and the small volume of the syringe, it was not possible to use ITC to determine its cmc and $\Delta H^0_{mic}$. These parameters were calculated by extrapolation from the data of the other members of the series, i.e., $C_{12}$PyCl, $C_{14}$PyCl and $C_{16}$PyCl.

As can be seen in Fig. 3, the plots can be subdivided into two concentration ranges, with a transition at the cmc region. Their shapes are clearly dependent on the length of the surfactant hydrophobic tail; this dependence has been discussed elsewhere in terms of cmc, $N_{agg}$ and $\alpha_{mic}$ [42–44]. Small cmc and $\alpha_{mic}$, and a large $N_{agg}$ result in an intense heat pulse, exothermic or endothermic, detected by the calorimeter. A small cmc also means that the solutions in both sample cell and the injection syringe are essentially ideal (concentrations are equal to activities), and that the parts of the plot before and after the cmc are independent of surfactant concentration, as shown for $C_{16}$MeImCl, and $C_{14}$MeImCl. Decreasing the length of the surfactant tail results in an increase of cmc and $\alpha_{mic}$, and a decrease of $N_{agg}$ [45–47]. Consequently, the surfactant solution in the syringe and, with increasing number of injections, in the sample cell, cannot be assumed to be ideal. This results in concentration-dependent heat evolution, and a smaller enthalpy variation at the cmc, as can be seen, especially for $C_{10}$MeImCl.

Whereas the ITC experiment allows accurate determination of cmc and $\Delta H^0_{mic}$, conductivity is an appropriate technique to determine cmc and $\alpha_{mic}$. We, and others have pointed out to the deficiency of the van't Hoff treatment for the determination of $\Delta H^0_{mic}$ [16,48]. From Gibbs free energy relationship, any uncertainty introduced in the calculation of $\Delta H^0_{mic}$ will be carried over to $\Delta S^0_{mic}$, so that $\Delta S^0_{mic,ITC} > \Delta S^0_{mic,Cond}$ [16]. For the present surfactant series, therefore, conductivity data does not offer reliable $\Delta H^0_{mic}$; this quantity has been calculated from ITC-data.

As mentioned above, Frahm's approximation leads to an overestimation of $\alpha_{mic}$; we used Evans equation [6,14]. As shown in Eq. (9) below, solving the latter requires knowledge of the values of $N_{agg}$ at different temperatures. These, in principle, can be determined from SLS experiments but the number of runs required is prohibitive (6 surfactants; 10 solutions each; 7 temperatures = 420 runs!). Recently, we have introduced a hybrid theoretical/experimental approach in order to calculate $N_{agg}$ of $C_{16}$MeImCl and $C_{16}$PyCl, at different $T$. Briefly, $N_{agg}$ was calculated from the (theoretically optimized) volume and length of the monomer, $V_{mon}$, $l_{mon}$, respectively; this was taken as the aggregation number at 25 °C. A value of $\partial N_{agg}/\partial T$ (=−0.84134 °$C^{-1}$ ± 0.14) was extracted from the literature data of seven (anionic and cationic) surfactant series, in the temperature range from 20 to 60 °C. This coefficient was then applied to $N_{agg}$, in order to calculate the corresponding aggregation numbers at other temperatures. In the present work, this approach gave good $N_{agg}$ for the $C_{16}$ and $C_{14}$ surfactants but not for their $C_{12}$ and $C_{10}$ counterparts. Namely a negative (!) aggregation number was calculated for $C_{10}$MeImCl surfactants at 75 °C. A collection of available literature data for ionic $C_{12}$ surfactants ($C_{12}SO_4Na$, $T$ = 20–51.4 °C [45]; $C_{12}NMe_3Cl$, $T$ = 15–45 °C [45]; $C_{12}NHMe_2Cl$, $T$ = 15–55.1 °C [45]; and $C_{12}NMe_3Br$, $T$ = 20–50 °C [45]) indicated a lower mean value of $\partial N_{agg}/\partial T$ = −0.6221 °$C^{-1}$ ± 0.17. Its use,

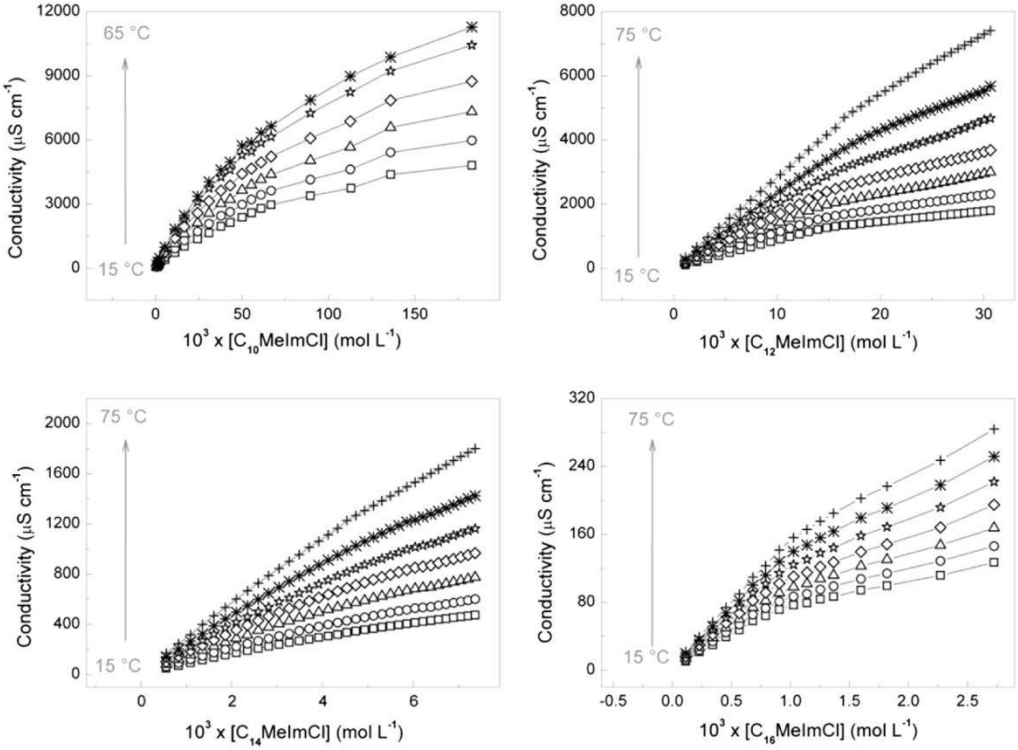



**Fig. 2.** Plots of solution conductivity versus [Surf] for $C_n$MeImCl, at 15–75 °C range. The following are the symbols employed and the corresponding temperatures: □ – 15 °C; ○ – 25 °C; △ – 35 °C; ◇ – 45 °C; ☆ – 55 °C; ∗ – 65 °C and + – 75 °C.

however, still gave unreasonable values of $N_{agg}$ at higher temperatures ($N_{agg}$ = 1, for $C_{10}$MeImCl at 75 °C), associated with an unacceptable standard deviation (±27%).

In order to solve this problem, we proceeded as follows: Values of $N_{agg}$ were theoretically calculated as given above, these were taken as valid at 25 °C. *For each surfactant*, the value of $\partial N_{agg}/\partial T$ was extracted from the corresponding SLS data, in the temperature range from 15 to 45 °C. The latter coefficients were then applied to (theoretically calculated) $N_{agg}$ in order to obtain the aggregation numbers at temperatures different from 25 °C. The previous approach can be tested by comparing the calculated and experimental $N_{agg}$; in the $T$ range from 15 to 45 °C. Eqs. (1)–(4) show excellent linear correlations with slope close to unity; this corroborates the validity of our procedure. For consistency, we have employed the same values of $\partial N_{agg}/\partial T$ in order to calculate $N_{agg}$ as a function of ($T$) for the $C_n$MeImCl and $C_n$PyCl series. Table 1 shows the properties of micellar solutions, calculated for $C_n$MeImCl and $C_n$PyCl. Eq. (5) shows the dependence of $\partial N_{agg}/\partial T$ on the number of carbon atoms in the surfactant hydrophobic tail ($n$).

$$N_{agg}(\text{calc};C_{10}\text{MeImCl}) = 10.36 + 0.95N_{agg}(\text{exp};C_{12}\text{MeImCl}),\quad r^2 = 0.962 \tag{1}$$

$$N_{agg}(\text{calc};C_{12}\text{MeImCl}) = 1.95 + 1.01N_{agg}(\text{exp};C_{12}\text{MeImCl}),\quad r^2 = 0.982 \tag{2}$$

$$N_{agg}(\text{calc};C_{14}\text{MeImCl}) = 7.10 + 0.98N_{agg}(\text{exp};C_{14}\text{MeImCl}),\quad r^2 = 0.988 \tag{3}$$

$$N_{agg}(\text{calc};C_{16}\text{MeImCl}) = 3.70 + 0.95N_{agg}(\text{exp};C_{16}\text{MeImCl}),\quad r^2 = 0.952 \tag{4}$$

$$\frac{\partial N_{agg}}{\partial T} = 1.38 - 0.165C_n,\quad r^2 = 0.943 \tag{5}$$

With regard to the results of Table 1, the following is relevant:

i. Except for the $C_{10}$ surfactants, there is an excellent agreement between the cmc values calculated from the data of both techniques; the differences vary between 0.3 and 39%. The reasons for the observed dependence of cmc on the technique employed have been discussed in details elsewhere [51]. The differences observed in the cmc values determined for the $C_{10}$ surfactants are acceptable because of procedure employed for the ITC experiment, as outlined above. Note that the break in the enthalpogram may affect the value of the cmc, but not that of $\Delta H^0_{mic}$ value. This is due to the fact that the break is located in the cmc region and does not interfere with the lines before and after micellization.

ii. Plots of cmc versus $T$ show approximate U-shape graphs, with minima between 25 and 35 °C. An increase in $T$ causes two interactions that affect the cmc in opposite directions: A decrease in hydrophilicty of the surfactant molecule (in particular, a decrease in the hydration of its head-group), this favors micellization, decreasing the cmc; a decrease in water structure, corresponding to a decrease in hydrophobic hydration of the alkyl group, this disfavors micellization, *i.e.*, increases the cmc. Therefore, as $T$ is increased, the

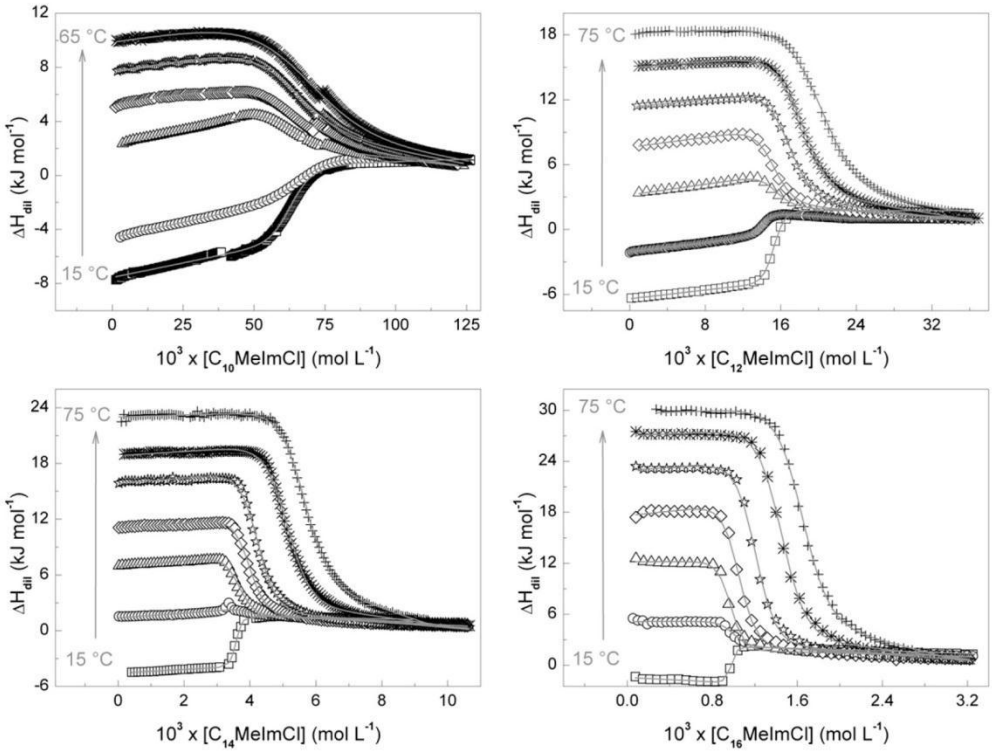



**Fig. 3.** Calorimetric titration curves for $C_n$MeImCl in the range 15–75 °C. The following are the symbols employed and the corresponding temperatures: □ – 15 °C; ○ – 25 °C; △ – 35 °C; ◇ – 45 °C; ☆ – 55 °C; ∗ – 65 °C and + – 75 °C.

contribution of the latter effect increases, and finally predominates as the cmc reaches a minimum value, increasing with temperature [41,52,53].

iii. As expected, $\alpha_{mic}$ was found to increase as function of decreasing the chain length, and of increasing *T*. Both effects are consequences of the larger surface area of the shorter-chain surfactants, and the decreased interaction of the head-ions as a function of increasing *T* [54].

### *3.3. Thermodynamic parameters of micelle formation: dependence on the length of alkyl chain and the temperature*

The thermodynamic data were calculated as follows: conductivity-based cmc and $\alpha_{mic}$ were employed in order to calculate $\Delta G^0_{mic}$; ITC-based $\Delta H^0_{mic}$ was employed; $T\Delta S^0_{mic}$ was calculated from Gibbs free energy equation; $\Delta C^0_{p\ mic}$ was calculated from the dependence of $\Delta H^0_{mic}$ on *T*. The results are presented in Table SM-4 and Figs. 4 and 5.

Regarding these data, the following can be concluded:

iv. Except for $C_{16}$AEtBzMe$_2$Cl, whose micellization enthalpy is always exothermic, in the temperature range studied, the values of $\Delta H^0_{mic}$ decrease as *T* increases, then change sign. That is the micellization enthalpy is endothermic at lower temperatures, turning exothermic at higher temperatures. On the other hand, $\Delta S^0_{mic}$ is always positive and decreases as a function of increasing *T*. Hydrophobic and electrostatic interactions contribute to $\Delta H^0_{mic}$ [23,39–41,55,56]. The main contribution to the enthalpy of micellization is associated with the transfer of the hydrocarbon chain of the surfactant monomer from the aqueous environment to the micelle, with concomitant release of solvating water molecules; this effect is expected to be exothermic [57,58]. Electrostatic interactions involve (exothermic) repulsion between the (similarly charged) head-ions, between the counter-ions, and (endothermic) attraction between the head-group and the counter-ion. Because electrostatic repulsive interactions involve a larger number of ions than the attractive counterpart, the net contribution of electrostatic interactions to $\Delta H^0_{mic}$ is expected, to a first approximation, to be exothermic. The $\Delta S^0_{mic}$ term, associated with the transfer of the surfactant monomers from the aqueous pseudo-phase to the micelle contains contributions from the following: Release of a substantial fraction of the water "frozen" around the surfactant hydrophobic tail; readjustment of hydration of the head-group according to the surface charge density, due to monomer association and counter-ion condensation; increase in the degrees of freedom of the surfactant molecules in the micelle; decrease in the degrees of freedom of the head-groups at the interface. The sum of these processes is an increase in the degrees of freedom of the system, *i.e.*, positive entropy. The same line of reasoning explains the change of $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$ to $\Delta G^0_{mic}$ as a function of increasing *T*. That is, the contribution of the entropic term that dominates the hydrophobic effect at room temperature is reduced and micellization may become (at high *T*) driven by an exothermic association enthalpy [50,59]. Although the contribution of alkyl group dehydration to $\Delta H^0_{mic}$ decreases at higher *T*, it is more than compensated for by increased (exothermic) head-group repulsion, and decreased (endothermic)

**Table 1**
Dependence of the aggregation number, $N_{agg}$, critical micelle concentration, cmc and degree of counter-ion dissociation, $\alpha_{mic}$, on the structure of the surfactant head-group, the length of the hydrophobic tail and the temperature.

| $T$ (°C) | Conductivity $10^3 \times$ cmc[a] (mol L$^{-1}$) | Calorimetry $10^3 \times$ cmc[b] (mol L$^{-1}$) | $N_{agg}$ calculated in vacuum | $N_{agg}$ experimental | $\alpha_{mic}$[c] |
|---|---|---|---|---|---|
| *$C_{10}$MeImCl* | | | | | |
| 15 | 61.04 | 62.12 | 34 | 25 | $0.23_8$ |
| 25 | 56.42 | 61.83 | 32 | 23 | $0.25_3$ |
| 35 | 55.07 | 61.54 | 30 | 20 | $0.26_8$ |
| 45 | 57.12 | 61.89 | 27 | 18 | $0.28_4$ |
| 55 | 56.83 | 69.16 | 24 | – | $0.29_9$ |
| 65 | 59.79 | 69.07 | 22 | – | $0.31_5$ |
| 75 | 69.02 | 70.12 | 19 | – | $0.33_0$ |
| *$C_{12}$MeImCl* | | | | | |
| 15 | 14.57 | 15.31 | 57 | 54 | $0.22_2$ |
| 25 | 14.14 | 14.23 | 50 | 48 | $0.23_6$ |
| 35 | 14.23 | 15.05 | 43 | 42 | $0.24_8$ |
| 45 | 15.00 | 14.51 | 37 | 34 | $0.26_7$ |
| 55 | 16.00 | 16.52 | 30 | – | $0.30_7$ |
| 65 | 17.58 | 17.87 | 24 | – | $0.30_9$ |
| 75 | 20.42 | 19.99 | 17 | – | $0.32_8$ |
| *$C_{14}$MeImCl* | | | | | |
| 15 | 3.64 | 3.59 | 84 | 79 | $0.24_4$ |
| 25 | 3.32 | 3.45 | 76 | 70 | $0.25_5$ |
| 35 | 3.70 | 3.62 | 68 | 61 | $0.24_3$ |
| 45 | 3.76 | 3.96 | 60 | 55 | $0.27_3$ |
| 55 | 3.83 | 4.21 | 51 | – | $0.27_1$ |
| 65 | 4.38 | 5.08 | 42 | – | $0.28_6$ |
| 75 | 5.53 | 5.42 | 34 | – | $0.29_0$ |
| *$C_{16}$MeImCl* | | | | | |
| 15 | 0.85 | 0.98 | 109 | 111 | $0.19_2$ |
| 25 | 0.86 | 0.99 | 96 | 97 | $0.20_6$ |
| 35 | 0.91 | 0.97 | 83 | 79 | $0.23_1$ |
| 45 | 1.01 | 1.05 | 70 | 73 | $0.24_7$ |
| 55 | 1.17 | 1.21 | 56 | – | $0.26_8$ |
| 65 | 1.40 | 1.44 | 43 | – | $0.28_8$ |
| 75 | 1.75 | 1.75 | 30 | – | $0.30_6$ |
| *$C_{10}$PyCl* | | | | | |
| 15 | 66.40 | 46.14 | 45 | – | $0.29_3$ |
| 25 | 63.51 | 46.51 | 42 | – | $0.31_2$ |
| 35 | 70.68 | 46.52 | 39 | – | $0.33_1$ |
| 45 | 74.67 | 49.30 | 37 | – | $0.35_1$ |
| 55 | 66.62 | 47.70 | 34 | – | $0.3_7$ |
| 65 | 75.66 | 49.37 | 32 | – | $0.38_9$ |
| 75 | 72.20 | 51.67 | 29 | – | $0.40_9$ |
| *$C_{12}$PyCl* | | | | | |
| 15 | 16.98 | 19.18 | 67 | – | $0.31_1$ |
| 25 | 16.44 | 18.45 | 60 | – | $0.30_0$ |
| 35 | 16.73 | 18.90 | 53 | – | $0.31_1$ |
| 45 | 17.43 | 20.60 | 47 | – | $0.32_1$ |
| 55 | 17.65 | 20.30 | 40 | – | $0.31_4$ |
| 65 | 19.72 | 21.53 | 34 | – | $0.34_3$ |
| 75 | 20.60 | 23.30 | 27 | – | $0.44_8$ |
| *$C_{14}$PyCl* | | | | | |
| 15 | 4.34 | 4.15 | 93 | – | $0.23_3$ |
| 25 | 4.01 | 3.22 | 85 | – | $0.23_9$ |
| 35 | 4.24 | 3.86 | 77 | – | $0.25_4$ |
| 45 | 4.51 | 4.55 | 69 | – | $0.2_6$ |
| 55 | 4.76 | 4.78 | 61 | – | $0.26_6$ |
| 65 | 5.45 | 5.47 | 53 | – | $0.27_7$ |
| 75 | 5.97 | 6.62 | 45 | – | $0.28_5$ |
| *$C_{16}$PyCl* | | | | | |
| 15 | 1.11 | 1.12 | 122 | 109 | $0.22_3$ |
| 25 | 1.07 | 1.22 | 109 | 94 | $0.22_4$ |
| 35 | 0.97 | 1.12 | 96 | 84 | $0.25_2$ |
| 45 | 1.00 | 1.23 | 83 | 75 | $0.27_6$ |
| 55 | 1.25 | 1.35 | 69 | – | $0.31_0$ |
| 65 | 1.38 | 1.52 | 56 | – | $0.32_5$ |
| 75 | 1.69 | 1.79 | 43 | – | $0.34_7$ |

[a] Cmc determined by conductivity by using Carpena's method [49].
[b] Cmc determined by calorimetry by using Király's approach [50].
[c] $\alpha_{mic}$ determined from conductivity data by using Evans equation [17].

head-group/counter-ion attraction, as a consequence of the concomitant increase of $\alpha_{mic}$. Another important factor that has to be taken into consideration for explaining the compensation of the $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$ terms are the London-dispersion forces, these influence $\Delta H^0_{mic}$, and can become important especially at high $T$ [42].

The preceding analysis can be corroborated by considering the effects of the surfactant discrete groups on the thermodynamic parameters of micelle formation. The general equation is, see also Eqs. (17)–(19):

$$\text{Thermodynamic parameter} = \text{Contribution from (terminal } CH_3 + \text{head-group)} + N(\text{contribution from each } CH_2) \quad (6)$$

Where "terminal $CH_3$", (N) and $CH_2$ refer to the methyl group of the hydrophobic chain, the number of methylene groups of the latter and each methylene group, respectively. The analysis is simplified because the contribution of the terminal $CH_3$ is independent of the chain length; hence it can be taken as constant along the surfactants series. Consequently, the intercept of Eq. (6) reflects essentially the effects of the transfer of the head-groups from bulk solution to the micelle, and the slope reflects the transfer for one methylene group [23,56].

Figs. SM-5 and SM-6 show the (linear) correlations between the thermodynamic parameters of micellization and $N_{CH2}$ for $C_n$MeImCl and $C_n$PyCl, respectively, in the $T$ range 15–75 °C; the results for the three surfactant series at 25 and 45 °C are shown in Table 2. The contribution of one methylene group to $\Delta G^0_{mic}$ is expected to be close to $-3$ kJ mol$^{-1}$ and is independent of the surfactant head-group structure [23]; Table 2 shows that this is indeed the case. At both temperatures, the $\Delta G^0_{CH3+HG}$ values show the order: $|C_nAEtBzMe_2Cl| \geqslant |C_nMeImCl| \geqslant |C_nPyCl|$. Whereas for the $C_nAEtBzMe_2Cl$ the $T\Delta S^0_{CH3+HG}$ term plays a major role, the $\Delta H^0_{CH3+HG}$ and $T\Delta S^0_{CH3+H}$ terms for $C_n$MeImCl and $C_n$PyCl almost compensate, resulting in small values of $\Delta G^0_{CH3+HG}$. The difference of $4.5 \pm 0.3$ kJ mol$^{-1}$ between $\Delta G^0_{CH3+HG}$ of $C_nAEtBzMe_2Cl$ and the other two surfactant series can be traced to direct, or water-mediated hydrogen-bonding between the amide groups in the interfacial region, probably coupled with hydrophobic interactions between the benzyl group and the alkyl chain because the latter "folds back" toward the micellar interior [14].

All $\Delta C^0_{p\,mic}$ are negative, see Table SM-4, in line with the transfer of surfactant molecules from their hydrophobically hydrated (ordered) state in the aqueous pseudo-phase to a more labile, water-free micellar interior [28,60–62]. At 25 °C we calculated $\Delta C^0_{p\,mic} = -269$, $-481$, $-595$, and $-775$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$, for $C_{10}$MeImCl, $C_{12}$MeImCl, $C_{14}$MeImCl, and $C_{16}$MeImCl, respectively. The corresponding values for the pyridinium series are $-330$, $-437$, $-598$, and $-677$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$, respectively. These results show that the effect of temperature on micellar properties is less influenced by the nature of the head-group than by the length of the alkyl chain [50]. At room temperature, the change in $\Delta C^0_{p\,mic}$ is a linear function of the hydrophobic surface that is not exposed to water in the micelle [63–66]. For example, $\Delta C^0_{p\,mic}$ at 25 °C for $C_{12}$MeImCl is $-551$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$, indicating that 17 hydrogen atoms are not in contact with water in the micelle; corresponding to the terminal methyl, plus seven methylene groups. Consequently, the remaining four $CH_2$ groups plus the head-group should be exposed to water in the surfactant aggregate. This calculation is an oversimplification, because the contribution of the counter-ion to $\Delta C^0_{p\,mic}$ should be also considered. This is calculated to be $\approx -54$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$, based on $\Delta C^0_p$ of hydration of the chloride ion,

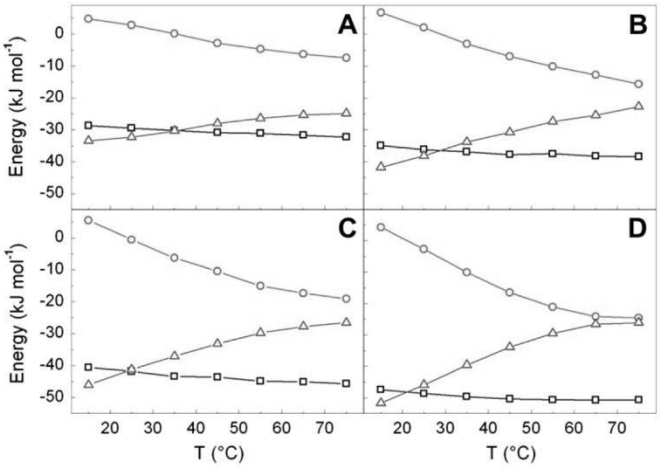



**Fig. 4.** Thermodynamic parameters of micellization of $C_n$MeImCl. The following are the symbols employed, the corresponding parameters and the techniques used to determine them: □ – $\Delta G^0_{mic}$, calorimetry-based cmc and conductivity-based $\alpha_{mic}$; ○ – $\Delta H^0_{mic}$, directly from calorimetry; and △ – $-T\Delta S^0_{mic}$, from the difference between $\Delta G^0_{mic}$ and $\Delta H^0_{mic}$. Part A: $C_{10}$MeImCl; Part B: $C_{12}$MeImCl; Part C: $C_{14}$MeImCl and Part D: $C_{16}$MeImCl.

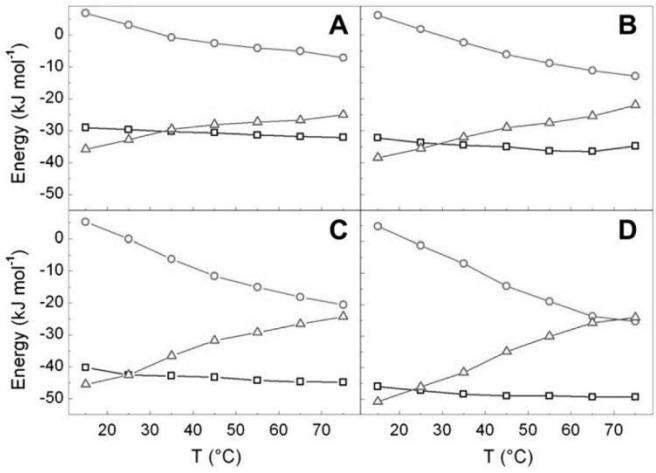



**Fig. 5.** Thermodynamic parameters of micellization of $C_n$PyCl. The following are the symbols employed, the corresponding parameters and the techniques used to determine them: □ – $\Delta G^0_{mic}$, calorimetry-based cmc and conductivity-based $\alpha_{mic}$; ○ – $\Delta H^0_{mic}$, directly from calorimetry; and △ – $-T\Delta S^0_{mic}$, from the difference between $\Delta G^0_{mic}$ and $\Delta H^0_{mic}$. Part A: $C_{10}$PyCl; Part B: $C_{12}$PyCl; Part C: $C_{14}$PyCl and Part D: $C_{16}$PyCl.

**Table 2**
Contribution of the discrete surfactant segments, $CH_2$ and $CH_3$ + head-group ($CH_3$ + HG), to the thermodynamic parameters of micellization, in the temperature range 15–75 °C.

| T (°C) | $\Delta G^0_{CH3+HG}$ | $\Delta G^0_{CH2}$ | $\Delta H^0_{CH3+HG}$ | $\Delta H^0_{CH2}$ | $T\Delta S^0_{CH3+HG}$ | $T\Delta S^0_{CH2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *$C_n$MeImCl*[a] | | | | | | |
| 25 | −1.08 ± 0.9 | −3.16 ± 0.08 | 12.03 ± 2 | −0.97 ± 0.1 | 13.10 ± 2 | 2.19 ± 0.2 |
| 45 | −1.99 ± 0.9 | −3.22 ± 0.07 | 17.43 ± 2 | −2.22 ± 0.2 | 19.41 ± 2 | 1.01 ± 0.2 |
| *$C_n$PyCl*[b] | | | | | | |
| 25 | −1.22 ± 4 | −3.09 ± 0.3 | 9.89 ± 0.5 | −0.74 ± 0.04 | 11.10 ± 3 | 2.35 ± 0.3 |
| 45 | −1.53 ± 3 | −3.17 ± 0.2 | 15.38 ± 2 | −1.99 ± 0.2 | 16.91 ± 2 | 1.17 ± 0.2 |
| *$C_n$AEtBzMe$_2$Cl*[c] | | | | | | |
| 25 | −5.8 ± 0.8 | −3.45 ± 0.07 | 13.3 ± 0.6 | −1.6 ± 0.1 | 19.1 ± 0.5 | 1.9 ± 0.1 |
| 45 | −6.3 ± 0.5 | −3.51 ± 0.04 | 13.8 ± 0.8 | −2.6 ± 0.1 | 20 ± 1 | 0.9± 0.1 |

[a] The correlation coefficients were ⩾0.998, 0.94, and 0.92 for plots of $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$, respectively. $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$ are in kJ mol$^{-1}$.
[b] The correlation coefficients were ⩾0.97, 0.97, and 0.93 for plots of $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$, respectively. $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$ are in kJ mol$^{-1}$.
[c] The correlation coefficients were ⩾0.9864. 0.9938. and 0.9963 for plots of $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$, respectively. $\Delta G^0_{mic}$, $\Delta H^0_{mic}$ and $T\Delta S^0_{mic}$ are in kJ mol$^{-1}$.

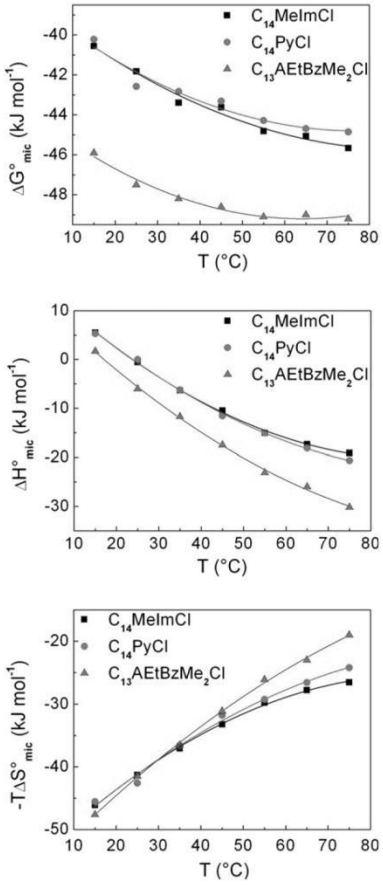



**Fig. 6.** Thermodynamical parameters of micellization dependence on $T$ for $C_{14}$MeImCl (■), $C_{14}$PyCl (●) and $C_{13}$AEtBzMe$_2$Cl (▲).

$-70$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ [67], and ($1 - \alpha_{mic} = 0.77$). The latter contribution reduces the number of exposed segments by one methylene group.

## 4. Conclusions

The micellar properties of the SAILs have been calculated and compared to those of two series of cationic surfactants that carry structurally-related moieties; $C_n$PyCl (a heterocyclic ring), and $C_n$AEtBzMe$_2$Cl (benzyl moiety and a hydrogen-bond forming amide group). Conductivity and ITC are complementary techniques; the former provides $\alpha_{mic}$; ITC provides reliable $\Delta H^0_{mic}$, hence the entropy of micellization. Frahm's approach is an approximation; Evans equation should be employed in order to calculate $\alpha_{mic}$; this requires information on $N_{agg}$ at different $T$. The literature-based values of $\partial N_{agg}/\partial T$ (extracted from the data of other ionic surfactants) are unwarranted for the present SAILs. The labor associated with the determination of $\partial N_{agg}/\partial T$ can be minimized by using a novel procedure, based on a combination of theoretical calculations and SLS-measurements.

The dependence of the thermodynamic parameters of micelle formation on the surfactant structure and $T$, shown in Fig. 6, can be traced to the interactions in the interfacial region. These are *enhanced* for $C_n$AEtBzMe$_2$Cl, because of the acidic character of the amide group hydrogen, and the hydrophobic interactions between the benzyl group and the micellar interior; *appreciable* for $C_n$MeImCl, because of the relatively acidic H2 of the imidazolium ring, and *normal* for pyridinium ring for a lack of relatively acidic hydrogens. This conclusion agrees with the partial atomic charges calculated, 0.410 (amide N–*H*), 0.237 (H2 of the imidazolium ring) and 0.182 (H6 of the pyridinium ring) [16].

A most important characteristic regarding SAILs is their structural versatility. Practically unlimited combinations of counter-ions and substituted head-groups can be envisaged. For example, using the same counter-ion and long-chain "tail", $C_n = 10$, 12, 14 and 16, it is possible to synthesize *four* pyridine-based surfactants and *16* imidazole-based counterparts, based on methyl to 1-butyl group attached to the second nitrogen atom of the imidazolium ring. This offers exciting possibilities for applications, because the interactions, *e.g.*, electrostatic and hydrophobic, in the interfacial region can then be "fine-tuned" according to one's needs by a judicious combination of the head-cation (nature of the substituents introduced) and the counter-ion (charge density, hydration). Another advantage is that SAILs share with ILs the same favorable characteristics, high polarity, thermal and chemical stability, low m.p., and negligible vapor pressure. Therefore, SAILs can be industrially used, *inter alia*, as "solvents" and in separation processes. Understanding their behavior in solution and the main forces driving micellization is important, therefore, in order to select the best structure(s) for the desired application.

## Acknowledgments

We thank FAPESP (State of São Paulo Research Foundation) for financial support; the CNPq (National Council for Scientific and Technological Research) for a pre-doctoral fellowship to P.D. Galgano, and a research productivity fellowship to O. A. El Seoud. We are indebted to Profs. Hernan C. Guralnik and Iolanda M. Cuccovia (IQ-USP) for making the ITC equipment available to us. We thank Dr. Paulo A.R. Pires (IQ-USP), and Prof. Kátia R.P. Daghastanli for their help with theoretical calculations, and interpretation of ITC data, respectively, and the LCCA-USP for making the computing programs available to us. The help of Tayla C. Perfeito, Alannah S. Guerrero, and Cezar Guizzo is appreciated.

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jcis.2011.04.108.

## References

[1] T. Welton, Chem. Rev. 99 (1999) 2071.
[2] L. Gaillon, J. Sirieix-Plenet, P. Letellier, J. Solution Chem. 33 (2004) 1333.
[3] O.A. El Seoud, P.A. Pires, T. Abdel-Moghny, E.L. Bastos, J. Colloid Interface Sci. 313 (2007) 296.
[4] S. Thomaier, W. Kunz, J. Mol. Liq. 130 (2007) 104.
[5] G. Bai, A.N. Lopes, M. Bastos, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 1509.
[6] C. Jungnickel, J. Luczak, J. Ranke, J.F. Fernández, A. Müller, J. Thöming, Colloids Surf. A 316 (2008) 278.
[7] J. Arning, S. Stolte, A. Böschen, F. Stock, W.R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Green Chem. 10 (2008) 47.
[8] L. Carson, P.K.W. Chau, M.J. Earle, M.A. Gilea, B.F. Gilmore, S.P. Gorman, M.T. McCann, K.R. Seddon, Green Chem. 11 (2009) 492.
[9] D. Demberelnyamba, K.S. Kim, S. Choi, S.Y. Park, H. Lee, C.J. Kim, I.D. Yoo, Bioorg. Med. Chem. 12 (2004) 853.
[10] S.V. Malhotra, V. Kumar, Bioorg. Med. Chem. Lett. 20 (2010) 581.
[11] K. Ding, Z. Miao, Z. Liu, G. An, Y. Xie, R. Tao, B. Han, J. Mater. Chem. 18 (2008) 5406.
[12] H. Kaper, S. Sallard, I. Djerdj, M. Antonietti, B.M. Smarsly, Chem. Mater. 22 (2010) 3502.
[13] J. Ma, X. Liu, J. Lian, X. Duan, W. Zheng, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 2522.
[14] S. Shimizu, P.A. Pires, O.A. El Seoud, Langmuir 20 (2004) 9551.
[15] K. Dong, S. Zhang, D. Wang, X. Yao, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 9775.
[16] P.D. Galgano, O.A. El Seoud, J. Colloid Interface Sci. 345 (2010) 1.
[17] H.C. Evans, J. Chem. Soc. (1956) 579.

[18] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, Purification of Laboratory Chemicals, 5th ed.; Elsevier: New York, 2009.
[19] M. Deetlefs, K.R. Seddon, Green Chem. 5 (2003) 181.
[20] N.P. Volynskii, V.V. Smolyaninov, Zh. Obshch. Biol. 33 (1963) 1461.
[21] G.A. Knight, B.D. Shaw, J. Chem. Soc. (1938) 682.
[22] R.S. Shelton, M.G. Campen, C.H. Tilford, H.C. Lang, L. Nisonger, F.J. Bandelin, H.L. Rubenkoenig, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 757.
[23] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed.; Marcel Dekker: New York, 1997.
[24] S.P. Moulik, M. Haque, P.K. Jana, A.R. Das, J. Phys. Chem. 100 (1996) 701.
[25] T.P. McGinnis, E.M. Woolley, J. Chem. Thermodyn. 29 (1997) 401.
[26] K.K. Ghosh, S. Roy, Indian J. Chem., Sect B 37B (1998) 875.
[27] G.M. Rather, M.R. Islam, J. Surf. Sci. Technol. 14 (1998) 128.
[28] A. Chatterjee, S.P. Moulik, S.K. Sanyal, B.K. Mishra, P.M. Puris, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 12823.
[29] L. Marcotte, J. Barbeau, M. Lafleur, J. Colloid Interface Sci. 292 (2005) 219.
[30] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, Thermochim. Acta 428 (2005) 147.
[31] J. Oremusová, O. Greksakova, Tenside, Surfactants, Deterg. 42 (2005) 288.
[32] A. González-Pérez, L.M. Varela, M. García, J.R. Rodríguez, J. Colloid Interface Sci. 293 (2006) 213.
[33] M.A. Bhat, A.A. Dar, A. Amin, P.I. Rashid, G.M. Rather, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1500.
[34] L. García-Río, J.R. Leis, J.C. Mejuto, V. Mosquera, P. Rodríguez-Dafonte, Colloids Surf. A 309 (2007) 216.
[35] A.K. Bordbar, A. Taheri-Kafrani, S.H.-A. Mousavi, T. Haertle, Arch. Biochem. Biophys. 470 (2008) 103.
[36] S.K. Mehta, S. Chaudhary, K.K. Bhasin, J. Colloid Interface Sci. 321 (2008) 426.
[37] J. Frahm, S. Diekmann, A. Haase, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 84 (1980) 566.
[38] P.C. Schulz, M.E. Hernandez-Vargas, J.E. Puig, Lat. Am. Appl. Res. 25 (1995) 153.
[39] N. Muller, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 23.
[40] N. Muller, J. Solution Chem. 20 (1991) 669.
[41] N. Muller, Langmuir 9 (1993) 96.
[42] J.J. Nusselder, J.B.F.N. Engberts, J. Colloid Interface Sci. 148 (1992) 353.
[43] K. Bijma, J.B.F.N. Engberts, M.J. Blandamer, P.M. Cullis, P.M. Last, K.D. Irlam, G. Soldi, Faraday Trans. 93 (1997) 1579.
[44] M.J. Blandamer, P.M. Cullis, J.B.F.N. Engberts, Faraday Trans. 94 (1998) 2261.
[45] A. Malliaris, J. Le Moigne, J. Sturm, R. Zana, J. Phys. Chem. 89 (1985) 2709.
[46] E. Roelants, E. Gelade, J. Smid, F.C. De Schryver, J. Colloid Interface Sci. 107 (1985) 337.
[47] R.G. Alargova, I.I. Kochijashky, R. Zana, Langmuir 14 (1998) 1575.
[48] S.P. Moulik, D. Mitra, J. Colloid Interface Sci. 8 (2009) 2269.
[49] P. Carpena, J. Aguiar, P. Bernaola-Galván, C.C. Ruiz, Langmuir 18 (2002) 6054.
[50] Z. Király, I. Dekány, J. Colloid Interface Sci. 242 (2001) 214.
[51] P. Mukerjee, Adv. Colloid Interface Sci. 1 (1967) 242.
[52] C. La Mesa, J. Phys. Chem. 94 (1990) 323.
[53] L.J. Chen, S.Y. Lin, C.C. Huang, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 4350.
[54] I. Chakraborty, S.P. Moulik, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 3658.
[55] D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, 2nd edn., Wiley-VCH: New York, 1999.
[56] M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd edn., Wiley-Interscience: New York, 2004.
[57] M.T. Bashford, E.M. Woolley, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3173.
[58] B. Faucompré, M. Bouzerda, M. Lindheimer, J.M. Douillard, S. Partyka, J. Therm. Anal. 41 (1994) 1325.
[59] L.J. Lah, C. Pohar, G. Vesnaver, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2522.
[60] H. Naghibi, A. Tamura, J.M. Sturtevant, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 92 (1995) 5597.
[61] S. Paula, W. Sues, J. Tuchtenhagen, A. Blume, J. Phys. Chem. 99 (1995) 11742.
[62] G.C. Kresheck, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 6596.
[63] R. Lumry, S. Rajender, Biopolymers 9 (1970) 1125.
[64] C. Jolicoeur, P.R. Philip, Can. J. Chem. 52 (1974) 1834.
[65] S.J. Gill, I. Wadso, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 73 (1976) 2955.
[66] T. Mehrian, A. De Keizer, A.J. Korteweg, J. Lyklema, Colloids Surf. A 71 (1993) 255.
[67] Y. Marcus, Biophys. Chem. 51 (1994) 111.

JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION

LABORATORY EXPERIMENT

pubs.acs.org/jchemeduc

# Have Biofuel, Will Travel: A Colorful Experiment and a Different Approach To Teach the Undergraduate Laboratory

Omar A. El Seoud,*,† Carina Loffredo,† Paula D. Galgano,† Bruno M. Sato,† and Christian Reichardt‡

†Institute of Chemistry, University of São Paulo, P.O. Box 26077, 05513-970 São Paulo, S.P., Brazil

‡Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, 35032 Marburg, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: The substitution of petroleum-based fuels with those from renewable sources has gained momentum worldwide. A UV−vis experiment for the quantitative analysis of biofuels (bioethanol or biodiesel) in (petroleum-based) diesel oil has been developed. Before the experiment, students were given a quiz on biofuels, and then they were asked to suggest a suitable UV−vis experiment for the quantification of biofuels in diesel oil. After discussing the results of the quiz, the experiment was conducted. This included the determination of $\lambda_{max}$ of the medium-dependent, that is, solvatochromic, visible absorption band of the probe 2,6-bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-4-{2,4,6-tris[4-(*tert*-butyl)phenyl]pyridinium-1-yl}phenolate as a function of fuel composition. The students appreciated that the subject was linked to a daily situation and that they were asked to suggest the experiment. This experiment served to introduce the phenomena of solvation and solvatochromism.

KEYWORDS: Second-Year Undergraduate, Upper-Division Undergraduate, Analytical Chemistry, Interdisciplinary/Multidisciplinary, Laboratory Instruction, Hands-On Learning/Manipulatives, Applications of Chemistry, Solutions/Solvents, UV−Vis Spectroscopy

The principles of green chemistry[1] have permeated our thinking; teaching chemistry is no exception.[2−7] Renewable alternatives to petroleum-based fuels have gained momentum worldwide.[8−10] Nowadays, alcohols and esters of fatty acids, the latter of which are produced by the transesterification of animal or vegetable triglycerides with short-chain alcohols, are almost always associated with biofuels. Carbohydrates are cited as the most prominent examples of renewable, biodegradable feed stocks.[11] Even before the term *biofuel* was coined, the gasoline sold in Brazil contained bioethanol (hereafter designed as "ethanol"). Mass-produced passenger cars have been running on hydrous ethanol for 32 years[12] (Figure 1). Since 2003, the cars sold in Brazil have been flexible-fuel vehicles; that is, they run on gasoline, ethanol, or any mixture of both. Since 2008, the petroleum-based diesel fuel contains biodiesel with a volume fraction of 2%;[13] this will be increased to 5% in 2013.[14] Ethanol-added diesel oil is being tested in some Brazilian metropolitan areas.[15]

An experiment on biofuels is included a spectroscopy course taught to chemistry-majors (fifth semester; 56 students), which includes a 4-h laboratory per week. Rather than giving a detailed "recipe" for this experiment, a different approach is used that is challenging to the students, interesting to do, and serves a purpose beyond the specific objectives of the experiment, for example, learning a practical skill. A week before the laboratory, a quiz is handed out in the classroom to evaluate the students' knowledge of the history and industrial processing of biofuels. The students are asked to suggest a simple UV−vis spectroscopic experiment to determine the content of ethanol or biodiesel in diesel oil. Before doing the experiment, the student quiz answers and suggested experiments are discussed in class, and the work that they are going to do is outlined.

A dye, 2,6-bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-4-{2,4,6-tris[4-(*tert*-butyl)phenyl]pyridinium-1-yl}phenolate ($t$-$Bu_5$RB) is added to various blends of biofuels. The visible absorption band, $\lambda_{max}$, of the medium-dependent, that is, solvatochromic, visible absorption band of $t$-$Bu_5$RB is used to determine the fuel composition. The laboratory is fun because of the range of vivid colors that solutions of the solvatochromic dye exhibit as a function of fuel composition. The experiment with a solvatochromic dye is also used to show how *solvatochromism* is relevant to understanding *solvation*.

## ■ PREPARATION BY THE STAFF BEFORE THE EXPERIMENT

### Purification of the Starting Materials

The following treatments of the commercial products were carried out by the staff before the student experiment. "Anhydrous" ethanol was stirred with anhydrous $K_2CO_3$ and then filtered. Commercial diesel oil (500 mL; purchased from a local gas station) was washed three times with 50 mL each of an aqueous solution of NaCl (10%), aqueous HCl (1%), and finally with water. The fuel was stirred overnight with basic alumina (45 g) and then filtered to give a pale-yellow liquid. The biodiesel employed was methyl dodecanoate (purity >99.5%; Dhaymers Química Fina, São Paulo) and was used as received.

Published: July 22, 2011

ACS Publications Copyright © 2011 American Chemical Society and Division of Chemical Education, Inc.

**Figure 1.** The first prototype of a commercial vehicle that runs on hydrous ethanol, on exhibition at the Brazilian Aerospace Memorial in São José dos Campos, São Paulo.[16]

### Synthesis of the Solvatochromic Dye

The solvatochromic dye, 2,6-bis[4-(*t*-butyl)phenyl]-4-{2,4,6-tris[4-(*t*-butyl)phenyl]pyridinium-1-yl}phenolate (*t*-$Bu_5$RB; Figure 2A)[17−21] is not commercially available and had to be synthesized. The procedure included condensation of a 2,4,6-trisarylsubstituted pyrylium salt with a 2,6-bisarylsubstituted 4-aminophenol and subsequent deprotonation of the *N*-(4-hydroxyphenyl)pyridinium salt formed by a base; see Scheme SI-1 in the Supporting Information.[19]

### Preparation of *t*-$Bu_5$RB Samples for Student Use

Aliquots (0.2 mL of $1.0 \times 10^{-3}$ M solution of *t*-$Bu_5$RB in purified ethanol) were pipetted into 2 mL volumetric flasks and the solvent was evaporated under reduced pressure. The flasks were stoppered and given to the students during the laboratory period.

## ■ STUDENT EXPERIMENT: SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE FUEL COMPOSITION

### Preparation of Fuel Samples

Eleven solutions of the dried ethanol (volume fraction 0−100%) in diesel oil and 10 solutions of biodiesel (volume fraction 4−100%) in diesel oil were directly prepared in the 2 mL volumetric flasks that contained the solid solvatochromic dye.

### Determination of $\lambda_{max}$ of the Dissolved Dye

The UV−vis spectra were recorded at 25 °C in the wavelength range of 400−900 nm with a scanning rate of 140 nm $min^{-1}$ with a Beckman DU-70 or a Shimadzu UV-2550 spectrophotometer. The spectrophotometer was equipped with thermostatted compartments that hold four 1 cm path stoppered cells. The values of $\lambda_{max}$ were calculated from the first derivative of the absorbance spectrum.

### Calculation of the Solvent Polarity of the Dissolved Dye

The values of $\lambda_{max}$ were used to calculate an empirical scale of solvent polarity that is based on the electronic transition energy, $E_T$, necessary to go from the ground state to the first excited state of the probe dye,

$$E_T(\text{probe})\ (\text{kcal mol}^{-1}) = hc\nu_{max}N_A = (2.8591 \times 10^{-3})\nu_{max}\ (\text{cm}^{-1}) = 28591/\lambda_{max}\ (\text{nm})$$

where $h$ is Planck's constant, $c$ the velocity of light, $N_A$ Avogadro's number, $\nu_{max}$ the wavenumber, and $\lambda_{max}$ the wavelength of the solvent-dependent visible absorption band. The use of the appropriate constants allows the calculation of the $E_T$(probe) in kcal $mol^{-1}$. Students plotted $E_T$(probe) versus the concentration of the added biofuel or biodiesel.

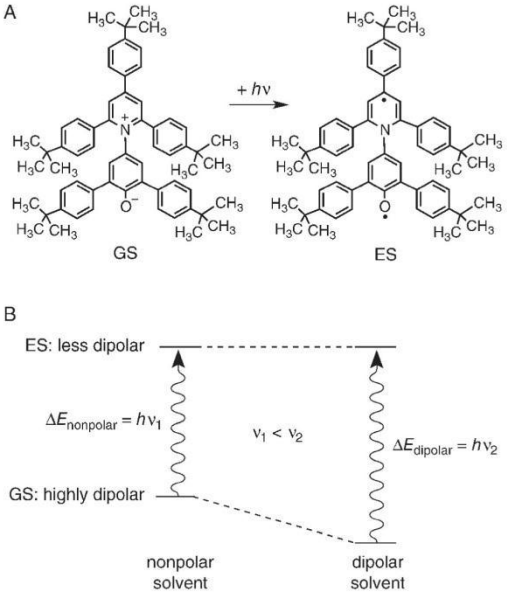



**Figure 2.** (A) The molecular structure of the solvatochromic indicator dye, *t*-$Bu_5$RB: a zwitterionic pyridinium-*N*-phenolate betaine dye with a highly dipolar electronic ground state (GS) and a much less dipolar first excited state (ES).[17,19] (B) A schematic qualitative representation of the solvent influence on the differences $\Delta E$ between the energies of the GS and ES of *t*-$Bu_5$RB, dissolved in a nonpolar and a dipolar solvent, respectively.[21]

### Treatment of the Generated Residues

The collected spent fuels were sent to the residue treatment unit for incineration.

## ■ HAZARDS

Although diesel fuel and biodiesel have low vapor pressure, their vapors should not be inhaled, as well as those of the other solvents employed such as ethanol, decalin, isooctane, and xylene, which are all flammable. The students should prepare all solutions in a fume hood. Filling the cuvettes and cleaning them should also be done in a fume cupboard. *t*-$Bu_5$RB may cause irritation to skin, eyes, and respiratory tract and may be harmful if swallowed or inhaled.

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

### Comments on the Experimental Preparation

The presence of certain impurities in commercial fuels, in particular acids and peroxides, leads to the disappearance of the long-wavelength solvatochromic visible absorption band. In the presence of acidic impurities, *t*-$Bu_5$RB and other zwitterionic probes are (reversibly) protonated at the phenolic oxygen, leading to suppression of the intramolecular charge transfer, vide infra; oxidizing agents cause color bleach of the probe solution. Stirring with anhydrous potassium carbonate leads to removal of acidic impurities

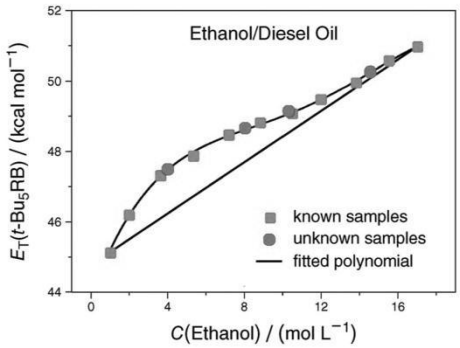



**Figure 3.** Dependence of $E_T(t\text{-Bu}_5\text{RB})$ on the composition of ethanol/diesel oil mixtures for known (red ■) and unknown samples (blue ●). The volume fraction of ethanol ranges from 5 to 100%.

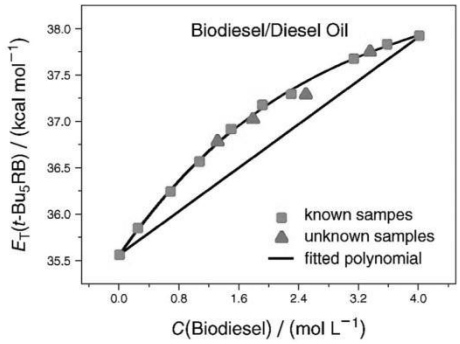



**Figure 4.** Dependence of $E_T(t\text{-Bu}_5\text{RB})$ on the composition of biodiesel/diesel oil mixtures for known (red ■) and unknown samples (blue ▲). The volume fraction of biodiesel ranges from 0 to 100%.

and further drying of the alcohol. The indicated treatment of diesel oil decomposes any peroxides present.

## Results of the Quiz

A quiz was given in two stages. Results of the first stage showed that all students were aware that some diesel oil employed in Brazil contained ethanol as additive, that biodiesel is being gradually introduced as additive to diesel oil, and that the terms B2 and B5 mean diesel oil with volume fractions of 2% and 5% of biodiesel, respectively. The methods suggested by the class (% of the class) for the industrial production of anhydrous ethanol included azeotropic distillation with benzene or toluene (10%); treatment with drying agents such as $MgSO_4$, CaO, and $H_2SO_4$ (65%), or with activated molecular sieves (25%). Most of the students (75%) knew that biodiesel is produced by transesterification of fats and oils.

Before giving the second part of the quiz, the use of UV−vis spectroscopy for the quantitative analysis of fuels was discussed. It was indicated that this can be done either directly, by measuring the absorbance of the fuel, or by using an (unspecified) probe or indicator dye that is sensitive to fuel composition. Most of the students (58%) realized that quantitative analysis by measuring the absorbance of the fuel would not work. Although ethanol and biodiesel do not absorb in the visible region, diesel oil is usually colored; this color is irreproducible because it depends on the precursor crude oil, as well as its distillation conditions. The students suggested the use of a probe dye that is soluble in one component only, for example, ethanol or biodiesel. After constructing the Beer−Lambert law plots, the concentration of the additives in diesel oil can then be determined from the absorbance of the added dye.

The phenomenon of *solvatochromism* (dependence of solute color on solvent polarity) was introduced; an explanation of the dependence of this property on the composition of solvent mixtures was given. Subsequently, the solvatochromic indicator $t\text{-Bu}_5\text{RB}$ was introduced.[19] Briefly, the reason for the observed negative solvatochromism of $t\text{-Bu}_5\text{RB}$ (a hypsochromic shift of the long-wavelength absorption band with increasing medium polarity) is that solvents stabilize the zwitterionic ground state much more than the diradical excited state (Figure 2A). The latter corresponds to a so-called Franck−Condon excited state: because the time scale of the electronic excitation (ca. $10^{-15}$ s) is much faster than that required for the solvent molecule to reorient to stabilize the above-mentioned excited state, the solvent shell of the latter is the same as that of the ground state. The corresponding excitation energy $E_T(t\text{-Bu}_5\text{RB})$, given in kcal mol$^{-1}$ ($E_T = 28591/\lambda_{max}$ in nm), is connected with the intramolecular charge-transfer from the phenolate to the pyridinium moiety. As shown in Figure 2B, the value of $E_T(t\text{-Bu}_5\text{RB})$ depends on the polarity of the surrounding medium, hence on its composition.[18,21]

## Performance of the Class

After the discussion, the laboratory work was started. The results obtained by the students, namely, the dependence of $E_T(t\text{-Bu}_5\text{RB})$ on the composition of known and unknown samples of ethanol/diesel oil and biodiesel/diesel oil mixtures, are shown in Figures 3 and 4, respectively. For both fuel mixtures, this dependence is not linear because of the *preferential solvation* of the probe dye by the more polar component of the fuel mixture (ethanol or biodiesel). This phenomenon is mainly due to nonspecific dipole−dipole and specific dye−solvent interactions, for example, hydrogen bonding between its phenolate oxygen and ethanol. It results in dye solvation shells whose composition is different (richer in ethanol or biodiesel) from that of the bulk solvent mixture.[21,22] In Figure 3, the point of pure diesel oil is left out. Its $E_T(t\text{-Bu}_5\text{RB})$ value, 35.9 kcal mol$^{-1}$, is small, which makes curve fitting with a simple-power polynomial difficult. The reason for this "surge" in $E_T(t\text{-Bu}_5\text{RB})$ is the strong preferential solvation of the probe dye already at very low concentrations of (polar component) ethanol.[23]

The students' results, including the determination of the composition of the unknown samples, were excellent, in view of the fact that this was their first experience with a UV−vis spectrophotometer and with derivative spectra. After reporting their results, the approach that they suggested was discussed. Congo Red, an alternative probe dye, is soluble in ethanol, but not in diesel oil. One group of students was asked to construct a Beer−Lambert law plot; this was not possible because the dye precipitated on addition of diesel oil.

Student feedback via an evaluation sheet was highly positive. The students appreciated that the subject is linked to a daily situation, and they liked the different approach that we employed, namely, asking them to suggest the experiment. The vivid colors that solutions of this betaine dye show as a function of fuel composition added to the enjoyment of the laboratory (Figure 5).

**Figure 5.** The continuous color variation of solutions of $t$-$Bu_5RB$ in going from pure diesel oil to pure ethanol as solvent. E refers to the volume fraction (%) of ethanol in diesel oil.

**Figure 6.** Dependence of the color of solutions of $t$-$Bu_5RB$ on the composition of a model fuel, composed of equal volumes of decalin, isooctane, and xylenes. E refers to the % volume fraction of ethanol.

## ■ A DIFFERENT APPROACH TO TEACHING THE UNDERGRADUATE LABORATORY

In addition to learning an experimental skill (how to operate a UV–vis spectrophotometer) and something about theory (solvation), involving the students in planning the experiment is highly motivating, especially if the experiment is linked to a timely subject (biofuels). An important outcome of this experiment is that students became aware that solvation can be easily measured experimentally. Additionally, solvation in mixtures is not straightforward because the composition of the solvation shell of a solute may not be equal to that of the bulk mixture.

This experiment is versatile. Its simplicity, safety, and low cost make it appropriate for undergraduate students of diverse backgrounds such as chemistry, pharmacy, engineering, as well as for high school students. It is expedient because the time-consuming construction of a Beer–Lambert law plot is not necessary: the value of $\lambda_{max}$, and not the dye absorbance, is required for the calculation of the fuel composition. Simpler equipment can be employed, for example, a colorimeter with a fiber optics absorbance accessory. This is possible because the difference between the measured visible absorption maxima is large ($\lambda_{max}$ = 796, 754, and 561 nm for diesel oil, biodiesel, and ethanol, respectively).

The experimental part can be further simplified in at least two ways: substitution of $t$-$Bu_5RB$ by a commercially available solvatochromic probe and use of a model fuel instead of diesel oil. The probe $t$-$Bu_5RB$ was employed because the introduction of five $t$-butyl groups in the peripheral phenyl groups makes it lipophilic enough to dissolve in nonpolar solvents, for example, hydrocarbons.[17,19,20] This renders the whole composition range from ethanol or biodiesel to diesel oil experimentally accessible. Other probe dyes can be employed to investigate at least certain fuel composition ranges, for example, the commercially available dye RB, that is, 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate;[17,24] see a representative result in Figure SI-1. Although diesel oil was used in the experiment, it is also possible to use any model fuel prepared from a mixture of hydrocarbons. This eliminates the labor involved in the purification of commercial fuel. The results obtained with $t$-$Bu_5RB$ in a mixture composed of equal volumes of decalin, isooctane, and xylenes (mixture of isomers) are shown in Figure 6. The colors observed for this model fuel are similar to those for ethanol/diesel oil mixtures because of the strong preferential solvation of the probe dye by the more polar solvent ethanol.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Demonstration of the continuous color change of solutions of $t$-$Bu_5RB$ in going from ethanol/diesel fuel mixtures (E25 and E75) to pure ethanol (E100) in Figure SI; synthesis of $t$-$Bu_5RB$ according to ref 19 in Scheme SI-1; CAS Registry Numbers of all chemicals used in Table SI-1; instructions for the instructor; protocol of the experiment; experimental details. This material is available via the Internet at http://pubs.acs.org.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

*E-mail: elseoud@iq.usp.br.

## ■ ACKNOWLEDGMENT

We thank the students of Chemistry 2144 for their participation in developing this experiment; the FAPESP research foundations for financial support and a research fellowship to B. Sato; and the CNPq for research fellowship to P. D. Galgano and research productivity fellowship to O. A. El Seoud; and Cezar Guizzo and Walter C. Martins for their help.

## ■ REFERENCES

(1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, NY, 2000.

(2) MacArthur, A. H. R.; Copper, C. L. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 1049–1050.

(3) Mascal, M.; Scown, R. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 546–548.

(4) Uffelman, E. S. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 220–222.

(5) Bucholtz, E. C. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 296–298.

(6) Clarke, N. R.; Casey, J. P.; Brown, E. D.; Oneyma, E.; Donaghy, K. J. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 257–259.

(7) Goheen, D. W. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 465–468.

(8) Hansen, A. C.; Zhang, Q.; Lyne Peter, W. L. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 277–285.

(9) Sahin, Z.; Durgun, O. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1707–1717.

(10) Bamgboye, A. I.; Hansen, A. *Int. Agrophys.* **2008**, *22*, 21–29.

(11) (a) Lichtenthaler, F. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 728–737.(b) Lichtenthaler, F. W.: Industrial Chemicals from Carbohydrate Feedstocks—Current Status and Challenges ahead. In *Fuels, Specialty Chemicals and Biobased Products from Agroindustrial Waste and Surplus*; Fava, F., Canepa, P., Eds.; INCA (Interuniversario Nazionale Chimica Ambiente): Venezia, Italy, 2008; pp 230–253.

(12) Wikipedia article on "Ethanol Fuel in Brazil". http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_fuel_in_Brazil (accessed May 2011).

(13) Rocha, D. de Q.; Barros, D. K.; Costa, E. J. C.; de Souza, K. S.; Passos, R. R.; da Veiga jr., V. F.; da Silva Chaar, J. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1062–1066.

(14) Biodiesel: see http://www.biodiesel.gov.br (accessed May 2011).

(15) Koike, G. H. A.; Dal Bem, A. J.; Passarini, L. C. *Minerva* **2006**, *3*, 141–149.

(16) Brazilian Aerospace Memorial: http://www.saojosedoscampos.com.br/class-cidades/index.php?id=23406&cat=14 (accessed May 2011).

(17) The commercially available solvatochromic probe dye RB (abbreviation derived from Reichardt's Betaine), that is, $t$-$Bu_5$RB without the five peripheral $t$-butyl groups, has been used as standard dye for the quantitative determination of solvent polarity by means of so-called $E_T(30)$ values (in kcal $mol^{-1}$) or normalized dimensionless $E_T^N$ values ($E_T^N$ = 0.0 for TMS and 1.0 for water); see refs 18, 19, and 21.

(18) (a) Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358. (b) Reichardt, C. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1415–1432.

(19) Reichardt, C.; Harbusch-Goernert, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721–743.

(20) Reichardt, C.; Loebbecke, S.; Mehranpour, A.-M.; Schäfer, G. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 686–694.

(21) Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010; Chapter 7.4, pp 448−481.

(22) (a) Ghoneim, N. *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57A*, 1877–1884. (b) Marcus, Y. *Solvent Mixtures—Properties and Selective Solvation*; M. Dekker: New York, Basel, 2002; Chapter 4.4, pp 167−176.

(23) El Seoud, O. A. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 697–707.

(24) (a) Johnson, D. A.; Shaw, R.; Silversmith, E. F. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 517. (b) Osterby, B. R.; McKelvey, R. D. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73* (260−261), 737. (c) Vitha, M. F. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 370–372. (d) Machado, C.; Machado, V. G. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 649–651.

View Online / Journal Homepage / Table of Contents for this issue
Dynamic Article Links

Chemistry Education Research and Practice

Cite this: *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2012, **13**, 147–153

www.rsc.org/cerp

**PAPER**

# Introducing education for sustainable development in the undergraduate laboratory: quantitative analysis of bioethanol fuel and its blends with gasoline by using solvatochromic dyes†

**Paula D. Galgano,[a] Carina Loffredo,[a] Bruno M. Sato,[a] Christian Reichardt[b] and Omar A. El Seoud*[a]**

***Received 24th April 2011, Accepted 13th December 2011***
**DOI: 10.1039/c1rp90061g**

Downloaded on 02 August 2012
Published on 23 January 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1RP90061G

The concept of *Education for Sustainable Development*, ESD, has been introduced in a period where chemistry education is undergoing a major change, both in emphasis and methods of teaching. Studying an everyday problem, with an important socio-economic impact in the laboratory is a part of this approach. Presently, the students in many countries go to school in vehicles that run, at least partially, on biofuels; it is high time to let them test these fuels. The use of renewable fuels is not new: since 1931 the gasoline sold in Brazil contains 20 to 25 vol-% of bioethanol; this composition is being continually monitored. With ESD in mind, we have employed a constructivist approach in an undergraduate course, where UV-vis spectroscopy has been employed for the determination of the composition of two fuel blends, namely, bioethanol/water, and bioethanol/gasoline. The activities started by giving a three-part quiz. The first and second ones introduced the students to historical and practical aspects of the theme (biofuels). In the third part, we asked them to develop a UV-vis experiment for the determination of the composition of fuel blends. They have tested two approaches: (i) use of a solvatochromic dye, followed by determination of fuel composition from plots of the empirical fuel polarity *versus* its composition; (ii) use of an ethanol-soluble dye, followed by determination of the blend composition from a Beer's law plot; the former proved to be much more convenient. Their evaluation of the experiment was highly positive, because of the relevance of the problem; the (constructivist) approach employed, and the bright colors that the solvatochromic dye acquire in these fuel blends. Thus ESD can be fruitfully employed in order to motivate the students; make the laboratory "fun", and teach them theory (solvation). The experiments reported here can also be given to undergraduate students whose major is not chemistry (engineering, pharmacy, biology, *etc.*). They are low-cost and safe to be introduced at high-school level.

## 1. Introduction

### 1.1. Education for Sustainable Development (ESD)

The importance of *Sustainable Development* is underlined by the fact that the United Nations declared the years 2005 through 2014 the "Decade of Education for Sustainable Development". During this decade, the goal is "to integrate the principles, values, and practices of sustainable development into all aspects of education and learning, in order to address the social, economic, cultural, and environmental problems we face in the 21st century" (UNESCO, 2005). This declaration comes in a period where chemistry education is being redesigned. *Inter alia*, this is due to the need of new ways of thinking the socio-economic issues that we are facing. These include the increased demand on natural resources, and the need to employ sustainable alternatives of production. In this context, chemists can play an important role by applying the concepts of Green Chemistry (Anastas and Warner, 1998) to the chain of production. This line of thinking should start at high-school and undergraduate levels, by implementing new syllabi, and introducing innovative methods that emphasize teaching through a problem-oriented approach. The latter dwells on current, socio-economically important issues, *e.g.*, the increased use of sustainable fuels, biodegradable polymers, and green solvents. An equally important issue is the necessity of moving teaching from a teacher- to a student-centered approach. The former (classic lecturing) amounts to a simple process of information transfer, good-humoredly represented by the

[a] *Institute of Chemistry, University of São Paulo, P. O. Box 26077, 05513-970, São Paulo, SP, Brazil. E-mail: elseoud@iq.usp.br*
[b] *Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, 35032 Marburg, Germany*
† This article is part of a themed issue on sustainable development and green chemistry in chemistry education.

Downloaded on 02 August 2012
Published on 23 January 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1RP90061G

so-called "Nürnberger funnel" method ("discharge" the information; presume the students absorb and understand them). In variance with the latter approach, the students work in groups to solve relevant problems and are encouraged to make- and interchange suggestions for possible solutions (Eilks and Byers, 2010). With the aim of applying ESD, we have introduced in 2010, an experiment on the analysis of blends of biodiesel-, ethanol- and (petroleum-based) diesel oil (El Seoud *et al.*, 2011). The constructivist teaching approach was a success, chemistry-majors determined the composition of mixtures of these fuels by using spectroscopy in the UV-vis region. This prompted us to increase the experiment's impact by analyzing more relevant fuel systems. The constructivist approach has been maintained, as well as the experiment's theme (biofuels) because of its socio-economic relevance in Brazil, *vide infra*.

### 1.2. Background of the experiment: an ESD approach to biofuels and solvatochromism

**1.2.1. Biofuels.** Bioethanol (hereafter designated as ethanol) and other biofuels (in particular biodiesel) are here to stay! From the socio-economic point of view, ethanol and its mixtures with gasoline are much more relevant because: (i) the content of biodiesel in diesel oil in Brazil is meager, currently at 5 vol-%; (ii) the use of ethanol–diesel oil blends is associated with a series of technical problems, including phase-separation – especially at low temperatures – and decreasing the cetane number; (iii) the use of "gasohol" (*gas*oline + alc*ohol*) has expanded to many countries (AIT/FIA Information Centre (OTA), 2007; Ethanol.org, State Legislation, 2008); (iv) a major issue, however, is that the use of ethanol is an important part of the history of the Brazilian car industry. The first car to run on 70 vol-% ethanol was tested in 1925 (Marcolin, 2008). Since 1931 the gasoline sold contains ethanol that has been employed, in part, in order to boost the octane rating with concomitant decrease in the use of anti-knocking additives (the octane number of ethanol is almost equal to that of isooctane, the "reference" fuel employed for octane rating). Mass-produced passenger cars have been running on (hydrated) ethanol for the last 32 years (Marcolin, 2008), see Fig. 1; since 2003 the cars sold in Brazil are flexible-fuel ones, *i.e.*, they run on gasoline, ethanol, or *any mixture of both* (Lemos, 2007).

**1.2.2. Education for Sustainable Development.** For the reasons listed above, it is not surprising that several articles appeared in science education journals for introducing ESD in the undergraduate laboratory. The environmental/sustainability issues have been a main concern. The following are some representative examples. Bullock showed that fermentation is an important anaerobic process to obtain ethanol from sugars and yeasts or bacteria (Bullock, 2002). Lancaster described the use of corn to produce detergents, fuels, biodegradable lubricants, and solvents (Lancaster, 2002). King reported that waste, ground coffee provides an inexpensive, environmentally friendly source of biodiesel fuel (King, 2010). Oliver-Hoyo and Pinto described how students employed simple chemical concepts, *e.g.*, stoichiometry, density, and combustion reactions in order to calculate the emission rates of $CO_2$, and to compare the $CO_2$ emission to the fuel consumption for gasoline and diesel engines (Oliver-Hoyo and Pinto, 2008). Apelian introduced a course on sustainable development with the general aim of letting the students "grapple real and messy problems of our world". (Apelian, 2010). Pietro described an undergraduate activity where freshmen chemistry students calculated the "corn-area-per-car" ratio using the first law of thermodynamics (Pietro, 2009). Problem-oriented lesson plans based on the use of ethanol as alternative fuel and energy source that specifically focus on handling the scientific and technological issues within society have been presented by Feierabend and Eilks (Feierabend and Eilks, 2011).

**Fig. 1** The first car to run on 70 vol-% ethanol was tested in Rio de Janeiro in 1925 (A); First vehicle that runs on hydrated ethanol, mass produced in 1978 (B) (Marcolin, 2008).

**1.2.3. Solvatochromism.** The term *solvatochromism* describes the change in position (sometimes also the intensity and shape) of a spectroscopic band, absorption or emission, of a dissolved compound caused by a change in polarity of the medium (Reichardt, 1994, 2008; Reichardt and Welton, 2010). A hypsochromic band shift with increasing solvent polarity is called *negative solvatochromism*, the corresponding bathochromic band shift is called *positive solvatochromism*. These shifts are caused by differential solvation of the electronic ground- and first excited state of solvatochromic dyes, thus changing the energy gap between the two states. Better solvation of a *more dipolar ground state*, relative to the less dipolar excited state leads, with increasing solvent polarity, to *negative solvatochromism*; the converse produces positive solvatochromism.

Provided that the absorption band of a solvatochromic dye is in the visible region, and the polarities of the components of the medium differ to some extent, then the dye solutions exhibit different colors which can be (hopefully) distinguished with the naked eye, and be correlated with the mixture composition. Although the approach of determining the composition of fuel-blends by solvatochromic dyes has been employed some years ago by Machado (Budag *et al.*, 2007), and more recently by this group to mixtures of ethanol and biodiesel (El Seoud *et al.*, 2011), it is in fact a recurring idea. It was introduced first by W. John who employed oxy-phenazine dyes for the analysis of fuels. An account of this work was published by K. Dimroth after John's death (John, 1947). Thus, there is a historical aspect to this application; it was first suggested during the Second World War!

### 1.3. The pre-lab activity

Although an important goal of the laboratory is to learn a practical skill (how can something be done?) and to organize, analyze and present the data obtained (what do these results mean?), the experiment should be linked to theory

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

Published on 23 January 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1RP90061G
Downloaded on 02 August 2012

(Boud *et al.*, 1980). Most importantly, however, the experiment should address, where possible, a real problem with an important socio-economic impact. These criteria are met in an experiment on the analysis of fuel blends that we gave in the UV-vis part of a spectroscopy course (Chem. 2144; fifth semester, 60 chemistry-major students). This analysis is important to consumers (the students) because fuel adulteration is a potential problem; typically by adding water to ethanol.

The activities were started by dividing the students into 8 groups; we asked them to read about biofuels; a week later we gave them a quiz that is divided into three parts. The objective of the first part was to evaluate their knowledge of the history of using ethanol as fuel, and the current use of fuel blends. After the first part, they discussed the consequences of fuel adulteration, and the importance of developing techniques that allow easy evaluation of fuel purity/quality. The second part was on the specifications and production of fuel blends. In part three, we asked them to suggest a simple UV-vis experiment in order to obtain information on the alcohol contents of hydrated ethanol and gasoline–ethanol blends (a copy of this quiz can be obtained from the correspondence author). Their answers were discussed in the class; we introduced the concept of solvatochromism; they went to the laboratory and tested the different procedures.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of the solvatochromic dye and purification of the fuels

The dye employed, 2,6-bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-4-{2,4,6-tris[4-(*tert*-butyl)phenyl]-pyridinium-1-yl}phenolate, $(t\text{-Bu})_5$RB, molecular structure shown in Fig. 2, has been synthesized as given elsewhere (Reichardt and Harbusch–Görnert, 1983; Reichardt, 1994; Reichardt *et al.*, 1998). Its UV-vis spectrum is sensitive to acids and oxidizing agents. Before the laboratory period, the staff did the following treatments of commercial products: "Anhydrous" ethanol was further dried with activated molecular sieves type 3 Å. Commercial gasohol, 500 mL, was washed, with 100 mL of an aqueous solution containing 10 mass-% NaCl, then with 1 mass-% HCl (in order to remove ethanol and the octane-number additive *tert*-butyl methyl ether), and finally with water. The fuel was stirred for 2 h with 5 g of activated charcoal and 10 g of anhydrous $MgSO_4$, filtered, and passed through a column containing 25 g of silica gel used in flash chromatography. Aliquots, each 0.2 mL of a $1.0 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$ solution of $(t\text{-Bu})_5$RB in acetone, were pipetted into 2 mL volumetric tubes, followed by solvent evaporation under reduced pressure. The tubes were stoppered and later they were given to the students.

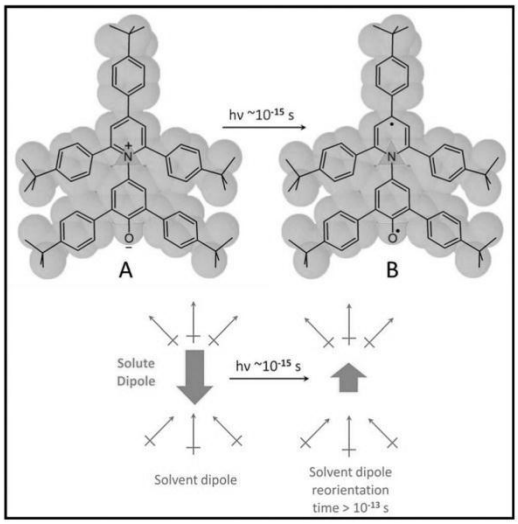



**Fig. 2** Molecular structure of the electronic ground (A) and first excited state (B) of the penta-*tert*-butyl-substituted pyridinium *N*-phenolate betaine dye $(t\text{-Bu})_5$RB.

### 2.2. UV-vis determination of the dependence of $E_T[(t\text{-Bu})_5\text{RB}]$ on fuel composition

The following steps were carried out by the students in a four-hour laboratory period:

**2.2.1. Preparation of the dye solutions.** Eleven solutions of $(t\text{-Bu})_5$RB in ethanol/water mixtures (90 to 100 vol-% ethanol) and eighteen solutions of $(t\text{-Bu})_5$RB in anhydrous ethanol/gasoline (alcohol-free) mixtures (10 to 100 vol-% ethanol) were prepared in 10 mL volumetric flasks.

**2.2.2. Determination of $\lambda_{max}$ of the solvatochromic dye.** The UV-vis spectra were measured with a Shimadzu UV-2550 spectrophotometer, equipped with a thermostatted cell-holder. The stoppered cells with 1 cm path-length, containing the dye solution, were thermostatted at 25 °C for 10 min and then the spectra were recorded with a scanning rate of 140 nm $min^{-1}$ in the range of 360 to 900 nm. Values of $\lambda_{max}$ were calculated from the first derivative of the absorption spectra.

### 2.3. Treatment of residues

All solvents and spent fuels were collected and sent to the residue treatment unit of Institute of Chemistry, USP, for proper disposal.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Results of the quiz

The answers of the students to the three parts of the quiz were as follows: The first part showed that all students knew when Brazil started producing cars that run on hydrated ethanol (1978); what the terms E10 and E25 mean (gasohol with 10 and 25 vol-% ethanol, respectively); one group was aware of the fact that ethanol has been used as additive for gasoline since 1931.

The second part showed that three groups knew that cars in Brazil run on 92.6–93.8 vol-% ethanol (Brazilian legislation); one group knew the boiling point and composition of the azeotropic ethanol/water mixture. The methods that they suggested for the industrial production of anhydrous ethanol included azeotropic distillation with a third component (toluene; one group), treatment with a drying agent ($CaCl_2$, $MgSO_4$, CaO, $H_2SO_4$; five groups) and treatment with activated

Published on 23 January 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1RP90061G
Downloaded on 02 August 2012

molecular sieves (two groups). Before handing out the third quiz sheet, we briefly discussed the use of UV-vis spectroscopy for the quantitative analysis of fuels. We indicated that, in principle, this can be done directly, by measuring the absorbance of the fuel itself, or by using an indicator dye.

The answers of the quiz showed that the students are aware of the historic background of the use of ethanol as fuel in Brazil. Except for high costs, most of their answers regarding the industrial production of anhydrous ethanol were correct. For determining fuel composition, they realized that measuring the fuel absorbance *directly* will not work because commercial gasoline has some color, hence its absorbance depends on the crude oil employed and the distillation conditions in the refinery. Instead, they suggested the use of a dye that is soluble in one component only, ethanol. The sequence that they suggested was: Add excess solid dye to the fuel mixture; dissolve; filter (the remaining dye); measure the absorbance of the filtrate; determine the composition from a Beer's law plot.

### 3.2. Linking the experiment to theory: solvatochromism

We have introduced the phenomenon of solvatochromism (dependence of solute color on solvent polarity); explained why this property is sensitively dependent on mixture composition, and then we introduced the indicator $(t\text{-Bu})_5$RB; see Fig. 2. The reason for the observed negative solvatochromism was briefly mentioned; the equation for calculating the corresponding transition energy was given: $E_T[(t\text{-Bu})_5\text{RB}]$ ($E_T$/kcal mol$^{-1}$ = 28591.5/$\lambda_{max}$ in nm). (Reichardt, 2005, 2008; El Seoud, 2007, 2009; Reichardt and Welton, 2010). After this discussion they went to the laboratory; Fig. 3 shows the students in "action".

### 3.3. The results obtained

Fig. 4 and 5 show the results obtained, namely the dependence of $E_T[(t\text{-Bu})_5\text{RB}]$ on the composition of authentic and unknown samples of ethanol/water and ethanol/gasoline mixtures, respectively.

This dependence is not linear because of *preferential solvation* of the dye by one component of the binary mixture (Marcus, 2002; (Reichardt, 2005, 2008; El Seoud, 2007, 2009; Silva *et al.*, 2009; Reichardt and Welton, 2010). In case of $(t\text{-Bu})_5$RB, the electronic ground state is highly dipolar and has a strong hydrogen-bond accepting (HBA) phenolate oxygen. Therefore, it is preferentially solvated by the more polar, hydrogen-bond donating (HBD) solvent ethanol, as depicted in Fig. 6. The students' results, including the determination of the composition of unknown samples, were excellent, in view of the fact that this was their first experience with a UV-vis spectrophotometer and derivative spectra.

After the laboratory work, the groups reported their results in a seminar. They exchanged their experimental data in order to construct a full analytical calibration curve (each group

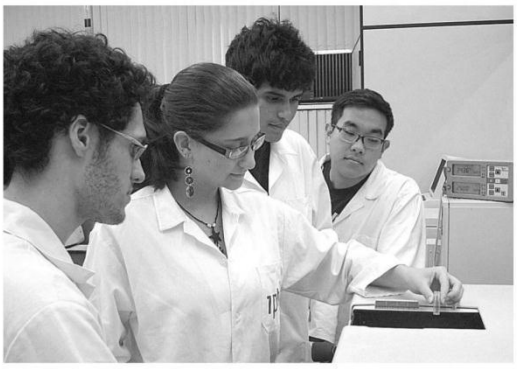


**Fig. 3** A group of students using the UV-vis spectrophotometer.

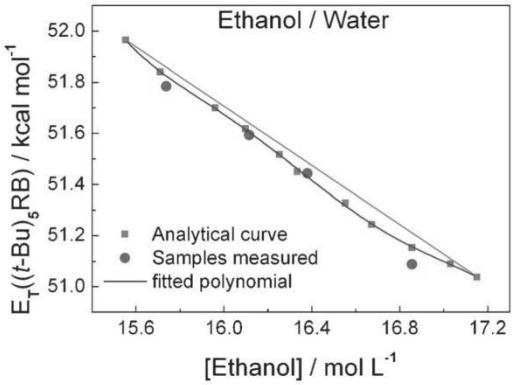



**Fig. 4** Analytical calibration curve (■) and unknown samples (●) measured for ethanol/water mixtures. The straight line is drawn in order to guide the eye. The volume fraction of ethanol is 90 to 100%. In this, and in Fig. 5, the polynomial fitting was made with a commercial software (Microcal Origin) that minimizes the nonlinear correlation coefficient, $r^2$.

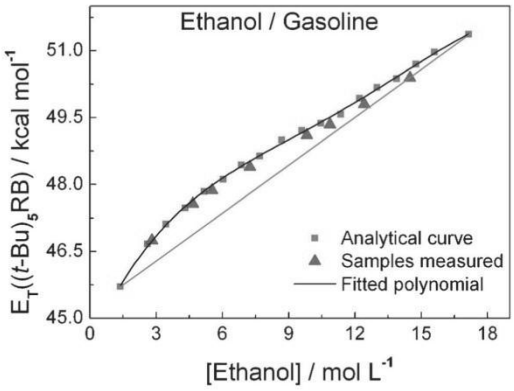



**Fig. 5** Analytical calibration curve (■) and unknown samples (▲) measured for ethanol/gasoline mixtures. The straight line is drawn in order to guide the eye. The volume fraction of anhydrous ethanol is 10 to 100%. The data point of pure gasoline, was omitted because the calculated $E_T$ is much lower than what would be expected from this curve. This is due to strong preferential solvation by ethanol, as discussed elsewhere (El Seoud, 2009).

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

Downloaded on 02 August 2012
Published on 23 January 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1RP90061G

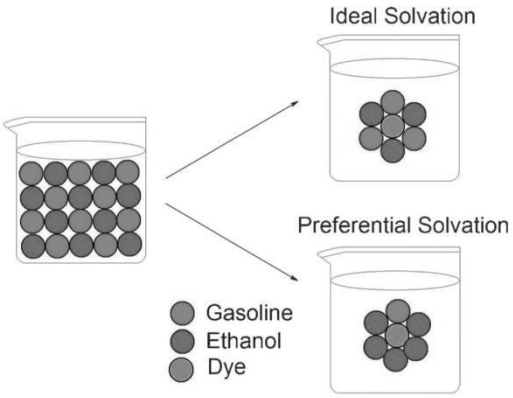



**Fig. 6** Schematic representation of the possibilities for the solvation of a dye (yellow), by an equimolar mixture of ethanol (blue) and gasoline (red). Ideal solvation: composition of the solvation shell corresponds to that of the bulk mixture; preferential solvation: the solvation shell is enriched in ethanol.

measured half of the samples) and determined the composition of one unknown sample. They discussed the results; the concepts involved, and decided to test the approach that they have suggested, *i.e.*, to use a dye that is soluble in ethanol. Two groups went again to the laboratory, did the experiment, and reported the results obtained. Their first choice was methylene blue. This dye is extremely soluble in ethanol, insoluble in gasoline, but becomes soluble in the presence of a small volume of ethanol, *e.g.*, 10 vol-%. The blue color developed was very intense; large amounts of solid dye should be added; several dilutions of the filtrate were required in order to give absorbance of *ca.* 1 (in 1 cm path-length cell). This dye was not further pursued because of the labor involved. Two additional compounds were then tested, Congo red and Indigo blue; both are very slightly soluble in gasoline and soluble in ethanol. The values of $\lambda_{max}$ of the former indicator increased from 469 to 500 nm as a function of increasing the volume fraction of ethanol from 20 to 90%. A Beer's law-type plot constructed from absorbance ($A$) at $\lambda_{max}$ *versus* ethanol vol-% is not linear, but is described by an exponential growth curve ($A = 0.1076 \times e^{0.0514\ \text{Ethanol vol-\%}}$; $r^2 = 0.995$, $n = 9$ samples). A similar curve (with $r^2 = 0.959$) was obtained when ($A$) at $\lambda$, arbitrarily fixed at 485 nm, was used instead. Interestingly, their results showed that the dependence of $\lambda_{max}$ on ethanol vol-% is reasonably linear ($\lambda_{max} = 462.24 + 0.405$ ethanol vol-%; $r^2 = 0.823$) and not curved, as expected for preferential solvation. Indigo blue was not convenient. The dye absorbance was low ($A = 0.126$ to 0.49, 1 cm path-length cell); plots of ($A$) or $\lambda_{max}$ *versus* ethanol vol-% showed scattering ($A = 0.157 + 0.0038 \times$ ethanol vol-%; $r^2 = 0.942$; $\lambda_{max} = 560 - 0.152 \times$ ethanol vol-%; $r^2 = 0.741$).

### 3.4. Evaluation

**3.4.1. The experiment.** The most fascinating aspect of this experiment is the color change as a function of fuel composition, as shown in Fig. 7 and Fig. 8. This connects an abstract phenomenon such as solvation to a real situation (the fuel of our cars) in a vivid way. The experiment introduces a *novel approach* for quantitative analysis: one determines the dependence of $\lambda_{max}$, not the absorbance, on the solution composition. We have employed ($t$-Bu)$_5$RB because of its appreciable solvatochromism [$\Delta\lambda = \lambda_{max}$(gasoline) – $\lambda_{max}$ (ethanol) = 70 nm!] and sufficient solubility in apolar media.

**3.4.2. The students' reaction.** Because the students' are not used to this (constructivist) approach, they reacted initially with some reserve to the idea of asking them to make the decision. Once the activities were started, they realized that it is "fun" to be in charge. The students' post-experiment evaluation showed that they have enjoyed several aspects of our approach: the way that we introduced the subject; the connection to a real problem; the visual vividness of the colors, and that the results explain the apparently abstract phenomenon of solvation. They have pointed out that this approach is challenging because they were not instructed on how to proceed; they had to find out. Although they are used to write reports on their experiments, they found the (alternative) presentation of a seminar "nice and fruitful". A few of their comments reflect how they reacted to this experiment: "We thought that the theme was very interesting and practical, showing applications of spectroscopy in an everyday situation. The approach employed was much more interesting since we had to find out how to do everything"; "I really liked the way the experiment was run; the quiz and the group work helped"; "this method holds your attention and induces you to think of a solution. I really liked discussing the material with my team-mates and I now think more about bioethanol".

**3.4.3. Final comments.** Although preparing for the experiment is time-consuming, the outcome is gratifying because of the introduction of ESD; the (constructivist) methodology employed, and the students' positive reaction. The labor involved, however, can be reduced, *e.g.*, by using: model fuel instead of commercial gasoline (we have successfully experimented a mixture of equal volumes of isooctane, decalines, and xylenes); the commercially available dye

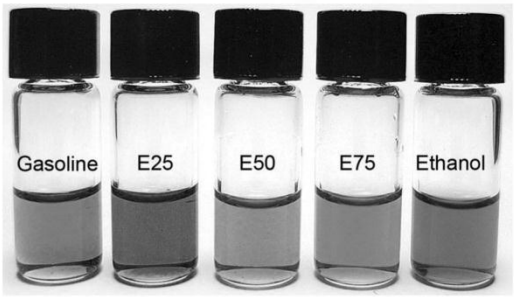



**Fig. 7** The continuous color variation of solutions of ($t$-Bu)$_5$RB in binary gasoline/ethanol mixtures from pure gasoline to pure ethanol; E refers to the volume percentage of ethanol in the mixture.

**Fig. 8** The continuous color variation of solutions of $(t\text{-Bu})_5$RB in binary ethanol/water mixtures from pure ethanol to 90% water in ethanol; W refers to the volume percentage of water in the mixture.

(2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl) phenolate), RB, or some other easily synthesized solvatochromic compounds, (Hubert *et al.*, 1995; Budag *et al.*, 2007) instead of $(t\text{-Bu})_5$RB. These indicators can be employed, provided that the blend contains > 5 vol-% ethanol.

## 4. Conclusions

A constructivist approach has been employed in order to introduce an ESD experiment on fuel analysis; the proposal was tested with 60 chemistry-major students in their fifth-semester. The theme chosen, blends of fuels, has proved interesting because of the long history of using ethanol as fuel in Brazil. The quiz given has been effective in bringing this important socio-economic subject into focus; in involving the students in the planning of the experiment, and in testing dyes whose responses to fuel composition have distinct origins (solvatochromism and simple solubilization, for $(t\text{-Bu})_5$RB and Congo red, respectively). We feel that the outcome of this ESD experiment is highly positive: the students acquired experimental skills; they enjoyed the constructivist approach and the nice, vivid colors of the dye in different blends; they determined the properties of mixtures by measuring the spectral response of an appropriate dye; they learned theory (solvation), and some history. This experiment is safe, low cost, and requires readily available apparatus. It can be employed with students of different backgrounds, including undergraduates whose major is not chemistry, and high-school students.

## Acknowledgements

We thank FAPESP (State of São Paulo Research Foundation) and the CNPq (National Council for Scientific Technological Research) for financial support and fellowships, Cezar Guizzo for his help; the students of Chem. 2144 for their enthusiasm.

## References

AIT/FIA Information Centre (OTA), (2007), *Sale of Biofuels around the World*. http://www.motormannen.se.

Anastas P. T. and Warner J. C., (2000), *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford.

Apelian D., (2010), Empowering first year students by immersion in a "grand challenges" course on sustainable development, *JOM*, **62**, 8–9.

Boud D. J., Dunn J., Kennedy T. and Thorley R., (1980), The Aims of Science Laboratory Courses: a Survey of Students, Graduates and Practicing Scientists, *Int. J. Sci. Educ.*, **2**, 415–428.

Budag R., Giusti L. A., Machado V. G. and Machado C., (2007), Quality Analysis of Automotive Fuel using Solvatochromic Probes, *Fuel*, **85**, 1494–1497.

Bullock C., (2002), Fermentation—what Future? *Educ. Chem.*, **39**, 160–163.

Eilks I., (2002), Teaching 'Biodiesel': a Sociocritical and Problem-Oriented Approach to Chemistry Teaching and Students' first Views on it, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **3**, 77–85.

Eilks I. and Byers B., (2010), The need for innovative methods of teaching and learning chemistry in higher education—reflections from a project of the European Chemistry Thematic Network, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **11**, 233–240.

El Seoud O. A. and Siviero F., (2006), Kinetics of the pH-independent hydrolyses of 4-nitrophenyl chloroformate and 4-nitrophenyl heptafluorobutyrate in water-acetonitrile mixtures: consequences of solvent composition and ester hydrophobicity, *J. Phys. Org. Chem.*, **19**, 793–802.

El Seoud O. A., (2007), Solvation in Pure and Mixed Solvents: Some Recent Developments, *Pure Appl. Chem.*, **79**, 1135–1151.

El Seoud O. A., (2009), Understanding Solvation, *Pure Appl. Chem.*, **81**, 697–707.

El Seoud O. A., Loffredo C., Galgano P. D., Sato B. M. and Reichardt C., (2011), Have Biofuel, Will Travel: A Challenging and Colorful Experiment for an Undergraduate Spectroscopy Course, *J. Chem. Educ.*, **88**, 1293–1297.

Feierabend T. and Eilks I., (2011), Teaching the Societal Dimension of Chemistry Using a Socio-Critical and Problem-Oriented Lesson Plan Based on Bioethanol Usage, *J. Chem. Educ.*, **88**, 1250–1256.

Hubert C., Fichou D., Valat P. and Garnier F., (1995), A Solvatochromic Dye-Developed Polymer for Detection of Polar Additivies in Hydrocarbon Blends, *Polymer*, **36**, 2663–2666.

John W., (1947), Die Anwendung der Solvatochromie organischer Farbstoffe zur colorimetrischen Analyse von Lösungsmittel- und insbesondere von Treibstoffgemischen. *Angew. Chem.*, **59**, 188–194; this paper was posthumously edited by Karl Dimroth, a close friend of Walter John (1910–1942) in Göttingen. W. John was killed in action during World War II near Stalingrad/Soviet Union.

King A., (2010), Research Advances: Fill'Er Up on Chicken, Shrimp, and Coffee? *J. Chem. Educ.*, **87**, 243–244.

Lancaster M., (2002), Chemistry on the Cob, *Educ. Chem.*, **39**, 129–130, 136.

Lemos W., (2007), Brazil's Flex-Fuel Car Production Rises, Boosting Ethanol Consumption to Record Highs, *ICIS Chemical Business*.

Marcolin N., (2008), http://revistapesquisa.fapesp.br., 145.

Marcus Y., (2002), *Solvent Mixtures—Properties and Selective Solvation*, M. Dekker, New York, Basel.

Pietro W. J., (2009), Ethanol as an Alternative Fuel for Automobiles: Using the First Law of Thermodynamics to Calculate the "Corn-Area-per-Car" Ratio, *J. Chem. Educ.*, **86**, 579–581.

Oliver-Hoyo M. T. and Pinto G., (2008), Using the Relationship between Vehicle Fuel Consumption and $CO_2$ Emission to Illustrate Chemical Principles, *J. Chem. Educ.*, **85**, 218–220.

Reichardt C. and Harbusch–Görnert E., (1983), Pyridinium *N*-Phenolate Betaines and Their Application to the Determination of Solvent Polaritites. X. Extension, Correction, and New Definition of the $E_T$ Solvent Polarity Scale by Application of a Lipophilic penta-*tert*-Butyl-Substituted Pyridinium *N*-phenolate Betaine Dye, *Liebigs Ann. Chem.*, 721–743.

Reichardt C., (1994), Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chem. Rev.*, **94**, 2319–2358.

Reichardt C., Löbbecke S., Mehranpour A.-M. and Schäfer G., (1998), Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes and Their Application to the Determination of Solvent Polarities. XXIV. Syntheses and UV-Vis Spectroscopic Properties of New Lipophilic *tert*-Butyl- and 1-Adamantyl-Substituted, Negatively Solvatochromic Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes, *Can. J. Chem.*, **76**, 686–694.

Downloaded on 02 August 2012
Published on 23 January 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1RP90061G



This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

Reichardt C., (2005), Polarity of Ionic Liquids Determined Empirically by Means of Solvatochromic Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes, *Green Chem.*, **7**, 339–351.

Reichardt C., (2008), Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes as Empirical Indicators of Solvent Polarity: Some New Findings, *Pure Appl. Chem.*, **80**, 1415–1432.

Reichardt C. and Welton T., (2010), *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany; Chapters 2.4 (p. 43ff.) and 7.4 (p. 448ff.).

Silva P. L., Trassi M. A. S., Martins C. T. and El Seoud O. A., (2009), Solvatochromism in Binary Mixtures: First Report on a Solvation Free-Energy Relationship between Solvent Exchange Equilibrium Constants and the Properties of the Medium, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9512–9519.

UNESCO, (2005), *Education for sustainable development*. http://www.unesco.org/new/en/education/themes/leading-the-international-agenda/education-for-sustainable-development/.

Downloaded on 02 August 2012
Published on 23 January 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1RP90061G

In: Handbook of Ionic Liquids: … ISBN: 978-1-62100-349-6
Editors: Jihoon Mun and Haeun Sim ©2011 Nova Science Publishers, Inc.

*Chapter 22*

# SURFACE-ACTIVE IONIC LIQUIDS: SYNTHESES, SOLUTION PROPERTIES, AND APPLICATIONS

***Paula D. Galgano, and Omar A. El Seoud****
Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, S.P., Brazil

## 1. ABSTRACT

The highly favorable properties of ionic liquids, ILs, *e.g.*, negligible vapor pressure; high polarity; high chemical and thermal stability, as well as molecular structural versatility are expected to be carried over to their surface-active counterparts, SAILs, (ILs with long-chain "tails"); this has been verified experimentally for several 1,3-dialkylimidazolium electrolytes (*e.g.*, chlorides, bromides, and tetrafluoroborates). The impetus for studying SAILs is the enormous potential for their applications, *e.g.*, in the nano-technological and biomedical fields. The progress in these applications rests on a clear understanding of the relationship between surfactant molecular structure and properties. This review article is focused on imidazole-based SAILs, including: syntheses, determination of the properties of their solutions; comparison between their micellar properties and those of "conventional" cationic surfactants, and their main applications. The most frequently employed schemes for the synthesis and purification of SAILs are given; the following micellar properties are listed, *where available*: the critical micelles concentrations, counter-ion dissociation constants; surfactant aggregation numbers; thermodynamic parameters of aggregation. Where possible, we compare the above-mentioned properties with those of "conventional" surfactants in order to show the relevance to aggregation of the imidazolium ring. The above-mentioned applications are briefly discussed.

## 2. ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

As the abbreviations used for the surfactants are explained in the Introduction section, along with representative examples; they will not be covered here.

* Institute of Chemistry, University of São Paulo, P. O. Box 26077, 05513-970, São Paulo, S.P., Brazil, Fax: 55-11-3091-3874; E-mail: elseoud@iq.usp.br