**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química**

BRUNO MAIKO SATO

**Síntese e Propriedades de Líquidos Iônicos e
Tensoativos**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/10/2011

BRUNO MAIKO SATO

Síntese e Propriedades de Líquidos Iônicos e Tensoativos

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Química Orgânica)*

Orientador: Prof. Dr. Omar A. El Seoud

São Paulo
2011

Bruno Maiko Sato

Síntese e Propriedades de Líquidos Iônicos e Tensoativos

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Química Orgânica)*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

***A Deus, que me permitiu a conclusão deste trabalho, e à
minha família, por todo o apoio, carinho e confiança.***

AGRADECIMENTO(S)

Ao Prof. Omar pelos ensinamentos, conselhos e atenção dedicada a mim e ao meu trabalho.

Aos meus pais, Mary e Maurício, pelo apoio, carinho e confiança. Aos meus irmãos Eduardo e Fernando, pela ajuda na conclusão deste trabalho e pelos momentos de distração.

Ao pessoal da L'Oréal, em especial ao M. Restlé, à Meg e ao Diego, por confiarem no meu potencial e pela paciência.

À Clarissa minha eterna co-orientadora e amiga.

À Fabiana pelos momentos de alegria e apoio nos momentos difíceis

Ao pessoal do laboratório, Priscilla, Carina, Haq, Ludmila, Paula, Romeu, Shirley, Valdinéia pela amizade e contribuições ao meu trabalho e, em especial ao Paulo e ao Cezar, pela ajuda com os aspectos técnicos do laboratório.

Ao pessoal da Seção de Pós-Graduação do IQ-USP pela dedicação com que desempenharam sua função.

À Fapesp e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Não basta conquistar a sabedoria, é preciso usá-la”

Cícero

RESUMO

Sato, B.M. **Síntese e Propriedades de Líquidos iônicos e Tensoativos**. 2011. 165p, Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O trabalho desenvolvido teve como objetivo estudar a solvatação em misturas binárias de água com líquidos iônicos, LIs, destacando a influência da lipofilicidade e estrutura deste últimos. Além disso, estudou-se uma série inédita de líquidos iônicos tensoativos, LITs, cujas propriedades em solução aquosa, foram determinadas através de diversas técnicas experimentais.

Em relação aos LIs, os estudo iniciou-se com a síntese, purificação e caracterização dos cloretos de 1-alil-3-alquilimidazólios, e posteriormente, analisou-se a solvatação pelas referidas misturas binárias. Para este estudo, foram utilizados compostos (sondas solvatocrômicas) cujos espectros Uv-Vis são sensíveis às propriedades do meio. Juntamente com tais sondas, aplicou-se um modelo de solvatação preferencial, proposto pelo grupo, que descreve a solvatação da sonda, considerando os dois solventes e um “complexo” água-LI. O estudo de solvatocromismo envolveu a utilização de três sondas, MePMB₂, OcPMB₂ e MeQMBr₂ e três líquidos iônicos, AlMelmCl, AlBulmCl e AlHxlmCl, visando a compreensão das interações hidrofóbicas, o efeito de anelação e o aumento da cadeia alquílica.

Os resultados mostraram a importância de várias interações sonda-LI, incluindo ligações de hidrogênio, eletrostáticas, e hidrofóbicas, para a solvatação das sondas.

Em relação aos LITs, a série estudada, cloretos de 1-metil-3(3-acilaminopropil) imidazólio, foi sintetizada, purificada e caracterizada. As propriedades das soluções de tensoativos em soluções aquosas foram determinadas através das técnicas de condutância, tensão superficial, espalhamento estático de luz e solvatocromismo. Os valores de concentração micelar crítica, cmc, e energia livre de Gibbs de micelização, ΔG_{mic} , obtidos através das três primeiras técnicas citadas, foram comparados com os valores dos cloretos de 1-metil-3-alquilimidazólio, (tensoativos análogos aos estudados, exceto pela ausência do

grupo propilamida) e mostraram que a presença da amida, favorece o processo de micelização, uma vez que os valores dos dois parâmetros citados foram menores para os tensoativos estudados.

No estudo de solvatocromismo em soluções micelares, foram utilizadas as sondas WB, 4-nitroanisol, 4-nitroanilina e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina. Com estas sondas foi possível estudar a acidez, α , basicidade, β , polarizabilidade, π^* e concentração da água interfacial, $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$. Notou-se que α , β , $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, diminuíram com o aumento da cauda hidrofóbica do tensoativo, devido a maior proximidade entre os grupos hidrofílicos diminuindo a área mínima das cabeças. Tal diminuição comprime as cabeças dos tensoativos, e atenua a disponibilidade do H2 ácido do imidazol, justificando a diminuição de α com o aumento da hidrofobicidade do tensoativo.

Palavras-chave: solvatocromismo; solvatação em misturas binárias; solvatação em soluções micelares; líquidos iônicos, tensoativos.

ABSTRACT

Sato, B.M. **Synthesis and Properties of Ionic Liquids and Surfactants**. 2011. 165p, Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry . Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The developed work focused the study of the solvation of binary mixtures among water and ionic liquids, ILs. Highlighting the influence of the lipophilicity and structure of the ILs. Moreover, it was studied a new series of surface active ionic liquids, SAILs, and the properties of these SAILs in water, was studied using many experimental techniques.

The ILs study started with the synthesis, purification and characterization of the 1-allyl-3-alkylimidazolium chlorides, and after, it was studied the solvation of the aqueous binary mixtures. In this study, they were utilized solvatochromic probes, these substances are sensitive to the medium properties, and can be analyzed using the Uv-Vis spectroscopy. In order to explain the obtained results, it was applied a solvation model, developed by the research group. This model describes the solvation considering the presence of the two solvents and a “complex” water-IL. The solvatochromic study was utilized three probes, MePMBBr₂, OcPMBBr₂ e MeQMBr₂ and three ILs, AlMeImCl, AlBuImCl e AlHxImCl.

The results showed the importance of probe-LI interaction, for example, hydrogen bond, electrostatic and hydrophobic interactions; that influences the solvation of the probe.

The SAILs studied series, was the 1-methyl-3(3-acylamino)propyl imidazolium chloride, this series was synthesized, purified and characterized. The properties of the surfactants aqueous solutions were investigated with conductance, surface tension, light scattering and solvatochromism. The values of critical micelle concentration, cmc, and Gibbs free energy, ΔG_{mic} , was obtained with the first three techniques, and these results were compared with the series 1-methyl-3-alkylimidazolium chlorides. The results showed that the presence of the amide functional group support the micellization process.

In the solvatochromic study of micellar solutions, they were utilized the probes WB, 4-nitroanisole, 4-nitroaniline e *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline. Using these probes, it

was possible to determine the acidity, α , basicity, β , polarizability, π^* and interfacial water concentration, $[\text{water}]_{\text{interfacial}}$. It was observed, that α , β and $[\text{water}]_{\text{interfacial}}$ decreased with the increase of the hydrophobic chain of the surfactant.

Keywords: solvatochromism; solvation in micellar solutions; solvation in binary mixtures, ionic liquids, surfactants.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Exemplos de tensoativos	33
Tabela 3.1.	Rendimentos obtidos e temperatura de ebulição de cada éster	64
Tabela 3.2.	Tabela de ponto de fusão dos ácido graxos	65
Tabela 3.3.	Resultado da análise elementar para o C ₁₀ AMelml	73
Tabela 3.4.	Resultado da análise elementar para o C ₁₂ AMelml	74
Tabela 3.5.	Resultado da análise elementar para o C ₁₄ AMelml	75
Tabela 3.6.	Resultado da análise elementar para o C ₁₆ AMelml	76
Tabela 4.1.	Valor das constantes de associação dos complexos LI-A a várias temperaturas	97
Tabela 4.2.	Dados de solvatocromismo para as sondas utilizadas nas misturas binárias aquosas de LIs. A dependência polinomial E _T (sonda) em função da fração molar analítica de água na mistura binária, $\chi_A^{Analítica}$, foi calculada de acordo com a equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{LI} + B (\chi_A) + C (\chi_A)^2 + D (\chi_A)^3 + E (\chi_A)^4 + F (\chi_A)^5 + G (\chi_A)^6.$	101
Tabela 4.3.	Análise da resposta solvatocrômica das sondas MePMBBr ₂ , OcPMBBr ₂ , and MeQMBr ₂ nas misturas de água com os ILs, 1-PrOH; BuOEtOH.	102
Tabela 4.4.	Desvios reduzidos da linearidade para as respostas solvatocrômicas das sondas MePMBBr ₂ , OcPMBBr ₂ , e MeQMBr ₂ em função da fração molar analítica da água χ_w das misturas binárias com os solventes empregados, onde $\chi_A = 0,80$	105
Tabela 4.5.	Análise da resposta termo-solvatocrômica da sonda MePMBBr ₂ nas misturas de água e LI	112
Tabela 4.6.	Resumo dos resultados obtidos por tensão superficial	116
Tabela 4.7.	Coeficiente angular, $\Delta G^\circ_{ads \text{ CH}_2}$, e linear, $\Delta G^\circ_{ads \text{ cabeça}} + \Delta G^\circ_{ads \text{ CH}_3}$ do gráfico de $\Delta G^\circ_{ads} \times N_{CH_2}$	118
Tabela 4.8.	Dados da literatura para as séries C _n MelmBr e C _n NHCOCH ₂ MelmBr	119
Tabela 4.9.	Resultados obtidos através da técnica de condutância e espalhamento estático de luz, para a série C _n AMelmCl.	120

Tabela 4.10.	Valores de cmc determinados por diferentes técnicas a 25°C	125
Tabela 4.11.	Valores de grau de dissociação, α_{mic} , calculados através de medidas de condutância	127
Tabela 4.12.	Valores do raio, R, e volume, $V_{grupo\ hidrofóbico}$, do grupo hidrofóbico ^a , volume do núcleo micelar, V_{micela}^b , e número de agregação, N_{ag}^c dos tensoativos sintetizados	130
Tabela 4.13.	Números de agregação obtidos através do espalhamento estático de luz	131
Tabela 4.14.	Dados comparativos entre a série $C_nAMelmCl$ e $C_nMelmCl$, a 25°C.	133
Tabela 4.15.	Contribuições dos segmentos do tensoativo na energia livre de micelização de Gibbs, ΔG°_{mic} , em H_2O a 25 °C	135
Tabela 4.16.	Concentração da água interfacial das micelas	139
Tabela 4.17.	Valores de $[água]_{interfacial}$ para outros tensoativos	141
Tabela 4.18.	Valores de $[água]_{interfacial}$ para a série brometo de dodeciltrialquilamônio.	142
Tabela 4.19.	Parâmetros das equações de decaimento exponencial de segunda ordem dos sistemas micelares estudados. A equação utilizada foi: $E_T^{obs} (sonda) = E_T^{obs} (platô) + Ae^{-[tens]/B} + Ce^{-[tens]/D}$.	149
Tabela 4.20.	Parâmetros físico-químicos dos sistemas micelares estudados, a 25°C.	150
Tabela 4.21.	Valores log P, α , β , e π de solventes moleculares	152
Tabela 4.22.	Parâmetros solvatocrômicos para as misturas binárias, a 25°C.	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- π^* . parâmetro solvatocrômico que indica a polarizabilidade / dipolaridade do solvente
- Γ . Concentração máxima de excesso de tensoativo na superfície
- Λ . Condutância equivalente
- κ . Condutividade específica
- χ . Fração molar
- γ . Medida de tensão superficial no equilíbrio
- δ . parâmetro solvatocrômico que corrige a polarizabilidade do termo π^*_{solv}
- α . Parâmetro solvatocrômico que indica a habilidade do solvente de doar ligações de hidrogênio
- β . parâmetro solvatocrômico que indica a habilidade do solvente de doar ligações de hidrogênio
- $\phi_{\text{A/Solv}}$. fator de fracionamento do solvente, referente à substituição do solvente orgânico pela água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica
- χ_{cmc} . Cmc expressa em fração molar
- $\beta_{\text{Estatístico}}$. Coeficiente obtido através da subtração dos coeficientes da regressão da equação de multi-correlação pela média e dividido pelo desvio padrão
- $\Delta G^\ddagger$. energia livre de ativação.
- $\Delta H^\ddagger$. entalpia de ativação
- λ_{max} . comprimento de onda de máxima absorbância da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ da sonda
- σ_{Mic} . Área mínima por molécula de tensoativo na superfície micelar
- α_{mic} . Grau de dissociação do contra-íon
- $\Delta S^\ddagger$. entropia de ativação
- $\phi_{\text{Solv-A/A}}$. fator de fracionamento do solvente, referente à substituição da água pelo “complexo” Solv-Água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica
- $\phi_{\text{Solv-A/Solv}}$. fator de fracionamento do solvente, referente à substituição do solvente orgânico pelo “complexo” Solv-Água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica
- σ_{Tens} . Área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar

1-PrOH. 1-propanol

AlBulmCl. Cloreto de 1-allil-3-butilimidazólio

AlHxlmCl. Cloreto de 1-allil-3-hexilimidazólio

AlMelmCl. Cloreto de 1-allil-3-metilimidazólio

A_{min}. área mínima disponível por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar

BuOEtOH. 2-(butóxi)-1-etanol

c. velocidade da luz no vácuo

C₂₀. Concentração de tensoativo que produz um valor de π igual a 20 mN.cm⁻¹

cmc. Concentração micelar crítica

C_nAlm. 1-(3-alquilamidapropil)imidazol

C_nAMelmCl. Cloreto de 1-metil-3-(3-dodecanamidapropil)imidazólio

C_nMelmCl. Cloreto de 1-metil-3-alquilimidazólio

COSY. “*Correlation spectroscopy*” (RMN)

CT. Banda de transferência intramolecular de carga

DMSO. dimetilsulfóxido

dn/dc. Incremento do índice de refração específico do soluto

E_T(sonda). escala de polaridade baseada na sonda discriminada.

EtOH. Etanol

f_±. Coeficiente de atividade médio (ânion/cátion)

h. constante de Planck

HETCOR. “*Heteronuclear correlation*” (RMN)

HMPA. Hexametilfosforamida.

I. Força iônica da solução

i_s. Intensidade de luz espalhada

J. Constante de acoplamento spin-spin (RMN)

k_{obs}. Constante de velocidade observada em condições de pseudo primeira ordem.

LI. Líquido iônico

Log P. coeficiente de partição água / 1-octanol.

m. Molalidade da solução

MeOH. Metanol

MePMB₂. Sonda solvatocrômica 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-*N*-metilpiridínio-4-il-etenil)]

MeQMBr₂. Sonda solvatocrômica 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-*N*-metilquinolínio-4-il-etenil)]

n. Índice de refração

N_{ag}. Número de agregação

N_{Av}. Número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol⁻¹)

N_{CH2}. Número grupos metileno na cadeia hidrofóbica do tensoativo

NN. sonda solvatocrômica N,N'-dimetil-4-nitroanilina

OcPMBr₂. Sonda solvatocrômica 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-*N*-octilpiridínio-4-il-etenil)]

P.E. Ponto de ebulição

P.F. Ponto de fusão

pAnisol. sonda solvatocrômica 4-nitroanisol

pC₂₀. Logaritmo negativo de C₂₀.

PDS. Propriedade dependente do solvente

pNH₂. sonda solvatocrômica 4-nitroanilina

QBS: sonda solvatocrômica 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio

QV. Química Verde

R_θ. Fator de Rayleigh

R. Constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

RB: sonda solvatocrômica de Reichardt

R_h. Raio hidrodinâmico

T. Temperatura

WB. sonda solvatocrômica 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Relevância dos LIs para a química verde.....	18
1.2. Líquidos iônicos: Uma classe principal de solventes “verdes”.....	21
1.1.1. Esquemas sintéticos gerais para a síntese de LIs	23
1.1.2. Solvatação por LIs e suas misturas binárias: Uso de sondas solvatocrômicas	27
1.3. Líquidos iônicos Tensoativos	31
1.3.1. Estrutura e classificação	32
1.3.2. Tensoativos: Histórico, importância e aplicações	34
1.3.3. Agregação de tensoativos em solução aquosa	37
1.3.3.1. Modelos termodinâmicos para o processo de micelização	41
1.3.4. Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa	44
1.3.4.1. Tensiometria	44
1.3.4.2. Condutância	46
1.3.4.3. Espalhamento estático de luz	48
1.3.5. Uso de Sondas Solvatocrômicas no Estudo de Soluções Micelares	50
2. OBJETIVOS	52
3. PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1. Solventes e reagentes	53
3.2. Equipamentos	54
3.3. Sondas solvatocrômicas	55
3.4. Líquidos iônicos	56
3.4.1. Síntese e caracterização do cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AlMelmCl)	58
3.4.2. Síntese e caracterização do cloreto de 1-alil-3-butilimidazólio (AlBulmCl)	59
3.4.3. Síntese e caracterização do cloreto de 1-alil-3-hexilimidazólio (AlHxlmCl)	60
3.4.4. Preparo das soluções binárias de líquido iônico e água para estudo solvatocrômico e medidas de densidade	61
3.4.5. Determinação do log P, o coeficiente de partição do LI entre a água e 1-octanol	62

3.5.	LITs: Síntese e caracterização da série Cloretos de 1-metil-3-(3-acilaminopropil) imidazólio	62
3.5.1	Purificação dos ácidos carboxílicos	62
3.5.1.1.	Análise cromatográfica dos ésteres etílicos dos ácidos graxos	64
3.5.1.2.	Hidrólise dos ésteres dos ácidos graxos	64
3.5.2.	Síntese de 1-(3-acilamidapropil)imidazóis	65
3.5.2.1.	Síntese e caracterização do 1-(3-decanamidapropil)imidazol (C ₁₀ Alm)	67
3.5.2.2.	Síntese e caracterização do 1-(3-dodecanamidapropil)imidazol (C ₁₂ Alm)	68
3.5.2.3.	Síntese e caracterização do 1-(3-tetradecanamidapropil)imidazol (C ₁₄ Alm)	68
3.5.2.4.	Síntese e caracterização do 1-(3-hexadecanamidapropil)imidazol (C ₁₆ Alm)	69
3.5.3.	Síntese dos LITs: cloretos de 1-metil-3-(3-acilaminopropil)imidazólio	70
3.5.3.1.	Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-decanamidapropil)imidazólio (C ₁₀ AMelmCl)	72
3.5.3.2.	Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-dodecanamidapropil)imidazólio (C ₁₂ AMelmCl)	73
3.5.3.3.	Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-tetradecanamidapropil)imidazólio (C ₁₄ AMelmCl)	75
3.5.3.4.	Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-hexadecanamidapropil)imidazólio (C ₁₆ AMelmCl)	76
3.5.4.	Determinação da cmc e da área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial	77
3.5.5.	Determinação da cmc e do grau de dissociação da micela, por condutância	78
3.5.6.	Determinação de números de agregação micelar por medidas de espalhamento estático de luz	80
3.6.7.	Determinação da polaridade microscópica da água interfacial por sondas solvatocrômicas	81
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1.	Síntese e caracterização dos líquidos iônicos estudados	83
4.2.	Solvatação por líquidos iônicos e suas misturas binárias com água	84
4.2.1	Medidas de log P: determinação e variação na série de LIs estudada	87
4.2.2.	Solvatocromismo em misturas binárias de água e LIs	89

4.2.2.1.	Extensão do modelo de solvatação empregado para solventes moleculares para LIs	91
4.2.2.2.	Determinação da constante de associação entre LIs e água	95
4.2.2.3.	Influência das interações solvofóbicas no solvatocromismo de misturas binárias de água e LIs ...	100
4.2.3.	Termosolvatocromismo de misturas binárias aquosas de líquidos iônicos	110
4.3.	Líquidos Iônicos Tensoativos: Cloretos de 1-metil-3(3-acilaminopropil)imidazólio	113
4.3.1.	Síntese e caracterização dos LITs estudados	113
4.3.2.	Estudos físico-químicos das soluções aquosas dos LITs sintetizados	115
4.3.2.1.	Estudo da adsorção na interface solução/ar	115
4.3.2.2.	Estudo do processo de micelização	119
4.3.2.2.1.	Concentração micelar crítica (cmc)	122
4.3.2.2.2.	Grau de Dissociação da Micela, α_{mic}	126
4.3.2.2.2.	Número de agregação, N_{ag}	129
4.3.3.	Termodinâmica da micelização	132
4.3.4.	Propriedades dos agregados micelares	137
4.3.4.1.	Concentração de água na região interfacial micelar	137
4.3.4.2.	Parâmetros físico-químicos da região interfacial	142
5.	CONCLUSÕES	154
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156
SÚMULA CURRICULAR		

1. INTRODUÇÃO

1.1. Relevância dos LIs para a química verde

Realizada em 1992 no Rio de Janeiro, a Conferência das Nações Unidas, reconhecendo a natureza integral e interdependente da Terra, proclamou como primeiro princípio da Declaração do Rio sobre o Ambiente e Desenvolvimento:

“Os seres humanos constituem o centro das preocupações relacionadas com o desenvolvimento sustentável. Têm direito a uma vida saudável e produtiva, em harmonia com a natureza.” (The United Nations Conference on Environment and Development, 1992)

A citação acima destacou não só a definição de metas para um desenvolvimento sustentável, mas também o desafio científico, tecnológico e social para atingir tais objetivos. Ciente destes desafios, a Química passou a desenvolver um papel essencial para garantir que as próximas gerações de agentes químicos, produtos e energia, fossem mais sustentáveis do que a geração atual. A partir desta necessidade de promover a sustentabilidade, surgiu o conceito da Química Verde, QV (Anastas & Eghbali, 2010).

O conceito da QV visa a sustentabilidade a nível molecular, através do desenvolvimento e utilização de novas substâncias químicas, processos, e da reciclagem de matérias primas. Baseado nesses valores estão os 12 princípios da Química Verde, citados abaixo:

1. Prevenção: prevenir a formação de resíduos para evitar seu posterior tratamento;

2. Economia de átomos: desenvolver métodos sintéticos com o objetivo de incorporar todos os reagentes empregados no processo para a obtenção do produto final, sem a geração de resíduos;
3. Sínteses químicas menos perigosas: sempre que possível, fazer o uso de reações que utilizem e gerem substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e para o meio ambiente;
4. Desenvolvendo produtos químicos mais seguros: desenvolver produtos químicos para realizar sua função sem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana;
5. Solventes e auxiliares mais seguros: o uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. Busca pela eficiência de energia: a utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
7. Uso de fontes renováveis de matéria-prima: a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis.
8. Evitar a formação de derivados: a derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada.
9. Catálise: reagentes catalíticos são melhores que reagentes estequiométricos.
10. Desenho para a degradação: Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.

11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.

12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: as substâncias, bem como a sua utilização em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndio.

Alinhado a esses 12 princípios, uma das áreas mais ativas da QV é a pesquisa de solventes. (Anastas 2002; DeSimone, 2002; Sheldon 2005; LI & Trost, 2008) Estes representam um importante desafio, uma vez que são responsáveis pela maior parte da massa desperdiçada em sínteses e processos. (Curzons et al., 2001; Constable et al., 2002) Além disso, uma parte dos solventes convencionais são tóxicos, inflamáveis, e/ou corrosivos; e sua volatilidade e solubilidade contribuem para a poluição do ar, água e terra. A recuperação e reuso destes solventes, quando possível, é frequentemente associada a processos que demandam gasto de energia, como por exemplo, a destilação. Ciente destes riscos e problemas, a comunidade científica deu início a pesquisas procurando soluções mais seguras e economicamente viáveis. Atualmente, como resposta aos solventes convencionais podem-se encontrar soluções como: sínteses sem solventes (Tanaka & Toda 2003), ou uso de solventes convenientes, incluindo água, CO₂ supercrítico (Arai et al. 2007), e líquidos iônicos (Himmler et al. 2007).

Dentre os solventes “verdes”, os LI se destacam, pois possuem pressão de vapor desprezível; estabilidade química e térmica; não são inflamáveis; e além

disso, dependendo da sua estrutura, são miscíveis, ou não em a água e solventes moleculares, facilitando a separação dos produtos, tanto principais, como secundários. (Hallet & Welton, 2011)

1.2. Líquidos iônicos: Uma classe principal de solventes “verdes”

Atualmente os LIs estão na cerne do meio científico e tecnológico, sendo que nos últimos 10 anos mais de 6000 artigos foram publicados contendo as palavras “líquido iônico” no título. (Hallet & Welton, 2011) O grande interesse nestas substâncias deve-se à suas propriedades, que estão de acordo com os princípios da química verde, destacando-se as seguintes características:

- 1) Os LIs possuem pressão de vapor extremamente baixa, fazendo com que, na prática, não haja perda para o meio ambiente por evaporação;
- 2) Suas propriedades físico-químicas podem ser adequadas para um uso específico, por exemplo, a troca do ânion pode determinar a miscibilidade do LI com água ou outros solventes.
- 3) A recuperação dos mesmos geralmente é alcançada através da separação de fases, ou extração que possibilita a sua reciclagem.
- 4) Possuem elevada estabilidade térmica (Ngo et al., 2000) e química, (Olivier-Bourbigou & Magna, 2002) além de alta condutividade (Mccewen et al., 2000) e larga janela eletroquímica (Olivier-Bourbigou & Magna, 2002).

Os LIs são definidos como sais compostos apenas de cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos, apresentando ponto de fusão abaixo de 100°C, a Figura 1.1 mostra alguns exemplos.

Cátions		
Amônio: $[NR_xH_{(4-x)}]^+$	Sulfônio: $[PR_xH_{(4-x)}]^+$	Fosfônio: $[SR_xH_{(3-x)}]^+$
Imidazólio:	Piridínio	Pirrolidínio
Tiazólio	Triazólio	Oxazólio
R, R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = H, alquil, alquenil, substituinte derivado de éter etc.		
Ânions		
Al ₂ Cl ₇ ⁻	Al ₃ Cl ₁₀ ⁻	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Sb ₃ F ₁₁ ⁻	ZnCl ₃ ⁻	trifluoracetato (CF ₃ CO ₂ ⁻)
SbF ₆ ⁻	SnCl ₃ ⁻	nonaflato (CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₂ ⁻)
SCN ⁻	NO ₃ ⁻	triflato (CF ₃ SO ₃ ⁻)
BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	bis(trifluorometanosulfonil)-amida (N(CF ₃ SO ₂) ₂ ⁻)
		dicianameto ((CN) ₂ N ⁻),

Figura 1.1. Exemplos de cátions e ânions comuns nas estruturas de LIs., (Olivier-Bourbigou & Magna, 2002)

A combinação de diferentes ânions e cátions proporciona diferentes propriedades, permitindo a criação de LIs para fins específicos. (Murugesan, Linhardt, 2005) Por exemplo, para os cloretos de 1-alkil-3-metil-imidazólio, o aumento da cadeia alquílica (de metil a 1-octil) confere diminuição do ponto de fusão. Analisando os derivados de cadeia metila a butila, observa-se que o LI resultante é sólido à temperatura ambiente, no entanto para cadeias maiores, o LI é líquido. O aumento da cadeia alquílica causa diminuição da densidade, (Poole, 2004) aumento de viscosidade e hidrofobicidade. Estas variações são bastante vantajosas, uma vez que é possível a dissolução de compostos com polaridades variadas através da mudança da estrutura (grupo alkila ou contra-íon, por exemplo) da molécula de LI.

Devido à sua versatilidade e propriedades interessantes do ponto de vista químico, tecnológico e ambiental, o estudo de rotas sintéticas eficientes para a produção dos LIs é extremamente importante; tais sínteses serão abordadas na seção seguinte.

1.2.1. Esquemas sintéticos gerais para a síntese de LIs

Com o aumento do interesse sobre os LIs, o desenvolvimento de rotas sintéticas eficientes e ambientalmente corretas tornou-se essencial. Atualmente, a maioria dos LIs são baseados em aminas alquiladas, sendo que o mecanismo dessa alquilação já foi bastante estudado. Os LIs são divididos em 2 grupos, os LIs de 1ª geração e de 2ª geração.

Nos LIs de 1ª geração o contra íon resulta da reação de S_N2 . A síntese destes LIs ocorre de acordo com o esquema da Figura 1.2.

Figura 1.2. Esquema geral de síntese de LIs de 1ª geração. R e R' representam as cadeias alquílicas e X o contra-íon, geralmente um haleto.

Para alguns haletos, a reação de substituição nucleofílica descrita acima é bastante exotérmica. (Waterkamp et al., 2007; Burrell et al. 2007). Devido à liberação de energia ocorrida nessas reações, o superaquecimento do meio reacional pode favorecer reações de eliminação, Figura 1.2, competindo assim com a formação do LI. Geralmente as sínteses de LIs são feitas em soluções, e a utilização de solventes apróticos favorece a reação. (Schleicher & Scurto, 2009) Em relação à adição dos reagentes, esta deve ser feita lentamente para evitar a formação de focos de calor, “hot spots”.

Recentemente, diferentes métodos para acelerar e melhorar o rendimento das sínteses dos LIs estão sendo pesquisadas. Do ponto de vista cinético, um meio eficiente para aumentar as colisões efetivas dos materiais de partida é fornecer energia, aquecendo o sistema. A partir dessa premissa, existe um crescente interesse na aplicação de radiação de baixa energia para o aquecimento de sistemas, tais radiações incluem: micro-ondas, MW, ultrassom ou uma combinação de ambos.

A velocidade e o rendimento de vários tipos de reações orgânicas têm sido aumentados por MW, incluindo substituições nucleofílicas e reações de transferência

de acila. (Bogdal, 2005) Devido ao fato do aquecimento por MW transferir energia diretamente às espécies reativas, denominado de “aquecimento molecular”, muitas reações que provavelmente não aconteceriam com aquecimento convencional, passam a ser possíveis por MW. Isto cria novas possibilidades na química orgânica sintética. (Collins, 2002)

O aquecimento por MW, por outro lado, é um processo muito diferente, pois elas atuam diretamente nas moléculas que estão presentes na mistura reacional, levando a um rápido aumento da temperatura. Pelo fato do processo ser independente da condutividade térmica do material com o qual é feito o recipiente, há um instantâneo superaquecimento localizado (Figura 1.3B) de qualquer espécie que apresente rotação de dipolo ou condução iônica, dois mecanismos fundamentais para transferir energia das MW à substância que está sendo aquecida. No primeiro caso, há uma interação na qual as moléculas polares tentam se alinhar à mudança rápida de campo elétrico proveniente das MW: o movimento rotacional da molécula, conforme ela tenta se alinhar ao campo elétrico, resulta em transferência de energia. Portanto, a suscetibilidade da molécula em sofrer alguma interação por esse mecanismo está relacionada à sua polaridade e a habilidade em se alinhar com o campo elétrico, ou seja, solventes ou substratos polares podem ser aquecidos pelo mecanismo de rotação de dipolo.

Figura 1.3. Esquemas de aquecimento: (A) convencional; (B) por micro-ondas

A segunda forma de transferência de energia é a condução iônica. Este mecanismo prevalece nos casos em que a substância a ser aquecida apresenta íons livres, por exemplo, LIs. As moléculas, ao tentarem se alinhar ao campo elétrico, geram uma movimentação iônica que, por sua vez, gera o instantâneo superaquecimento descrito acima. A condução iônica também é afetada pela temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura maior a transferência de energia. (Collins, 2002)

A utilização de micro-ondas permite que a síntese seja conduzida de forma bastante rápida (Varma & Namboodiri, 2001) e livre de solventes, no entanto, as dificuldades de controlar as condições de reação, especialmente na geração de focos de calor, pode levar a formação de LIs de baixa qualidade. (Leveque et al., 2007) Todavia, a utilização do ultrasom, previne a formação de “hot spots”, pois promove uma agitação mais eficiente, e, mesmo sendo menos eficaz que as micro-ondas no aquecimento, é possível obter bons rendimentos. (Namboodiri & Varma, 2002)

Em relação aos LIs de 2ª geração, estes diferem devido à uma etapa de troca iônica envolvida em sua síntese. Logo, os LIs de 2ª geração possuem ânions que foram substituídos através da troca iônica, resultado em produtos com

características diferentes; a síntese destes LIs pode ser exemplificada segundo a Figura 1.4.

Figura 1.4. Esquema geral de troca iônica para a formação de LIs de 2ª geração. R e R' representam as cadeias alquílicas, X e Y o ânion e M representa um metal

A troca iônica pode ser feita utilizando-se um sal metálico de haleto, um sal de amônio, um ácido conjugado do ânion de interesse ou uma resina de troca iônica. Nos três primeiros casos a troca pode ser feita em, (Wilkes & Zaworotko, 1992; Cammarata et al., 2001) seguida de uma extração para separar o produto. No caso da utilização da resina troca iônica, geralmente utiliza-se uma solução alcoólica do LI, seguida pela evaporação do solvente.

1.2.2- Solvatação por LIs e suas misturas binárias: Uso de sondas solvatocrômicas

Em relação às reações químicas que ocorrem em solução, é conhecido que a maioria é fortemente afetada pelo meio reacional, o qual pode ser representado por um solvente, uma mistura de solventes ou, até mesmo, um sistema organizado, tal como uma solução micelar ou um líquido iônico. Logo, é necessária a compreensão dos efeitos do meio sob os mais diversos processos químicos, além disso, o desenvolvimento de ferramentas eficazes na interpretação e quantificação dos

efeitos do meio, de forma a conduzir à escolha mais assertiva possível do solvente, também se torna essencial.

A literatura mostra inúmeros exemplos de como o meio pode afetar fenômenos químicos, uma vez que, muitas vezes, o solvente não é apenas “espectador” do processo, mas participa, como agente de transferência de massa e calor; na transferência de prótons (para reações catalisadas por ácido/base) e na estabilização dos estados de reagente e transição de maneira diferenciada por solvatação. Um exemplo claro desta influência, pode ser observada na reação de decomposição espontânea do carboxilato de 3-benzisoxasol, Figura 1.5. Os valores de tempo de meia vida são 36 horas e 0,0014 s, em água e hexametilfosforamida, HMPA. (Kemp & Paul, 1975) Isto se deve à estabilização pelo solvente (em particular os próticos) do reagente aniônico (via ligação de H) em relação ao complexo ativado, onde a carga negativa é dispersa.

Figura 1.5. Esquema da descarboxilação espontânea do carboxilato de 3-benzisoxasol. (Kemp & Paul, 1975)

Como observado na literatura, (El Seoud, 2010), a correlação do k_{obs} com uma propriedade do solvente, como por exemplo, constante dielétrica, fornece equações cujo coeficiente de correlação é muito baixo. Entretanto, utilizando-se uma abordagem multi-paramétrica é possível obter melhores resultados. Tal abordagem

visa quantificar a importância relativa de cada uma das interações soluto – solvente existentes no meio sob o processo químico analisado; atualmente, pode-se destacar a equação de Kamlet – Taft – Abboud:

$$\text{PDS} = \text{Constante} + s_{\text{KTA}} (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a_{\text{KTA}} \alpha_{\text{solv}} + b_{\text{KTA}} \beta_{\text{solv}} + h_{\text{KTA}} (\delta^2_{\text{H}})$$

Equação 1.1

Onde;

- π^*_{solv} : representa a dipolaridade/polarizabilidade do solvente, ou seja, indica a capacidade do solvente em estabilizar os dipolos do soluto, δ é termo de correção, sendo igual a 0 para solventes alifáticos não clorados, 0,5 para solventes alifático clorados e 1 para solventes aromáticos.

- α_{solv} : é a acidez do solvente, ou seja, a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio para o soluto.

- β_{solv} : é a basicidade do solvente, representa a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio do soluto.

- δ^2_{H} : é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, este parâmetro representa o trabalho necessário para criar-se uma cavidade no solvente de forma a abrigar o soluto.

Os parâmetros mencionados acima podem ser determinados através da técnica de solvatocromismo. Nesta, os espectros de absorção de alguns compostos, denominados sondas solvatocrômicas, são bastante influenciados pelo meio onde estão solubilizados (solventes, misturas de solventes, ou agregados micelares). Tal influência é refletida em alterações da forma, intensidade e posição da banda de absorção (Uv-vis) ou de emissão (fluorescência). Sendo este fenômeno conhecido por solvatocromismo. (Reichardt, 2003). A partir desse fenômeno, é possível obter

os valores de π^*_{solv} , α_{solv} , e β_{solv} utilizando diferentes sondas, além disso, segundo o Princípio de Franck-Condon, como o tempo de excitação da sonda é mais rápido do que o tempo de reorganização dos dipolos do solvente, não existe mudança do tamanho da cavidade / volume ocupado pela a sonda quando esta é excitada, logo é δ^2_{H} pode ser desprezado.

Uma das sondas mais estudada até momento é o 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), também denominada RB (Reichardt Betaine), em homenagem a C. Reichardt, que a sintetizou e que tem contribuído bastante para o desenvolvimento desta área de pesquisa. (Reichardt, 2003) Na Figura 1.6, estão representados os estados fundamental e excitado desta sonda.

Figura 1.6. Representação dos estados fundamental e excitado do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB. (Reichardt, 2003)

Baseado na diferença de energia entre os estados fundamental e excitado da sonda, é possível calcular uma escala empírica de polaridade do solvente, conforme a equação:

$$E_T = hc/\lambda_{\text{máx}} \text{ (nm)} = 28591.5/\lambda_{\text{máx}} \text{ (kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde, h = constante de Planck, c = velocidade da luz no vácuo e $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda da banda de transferência intramolecular de carga (CT) da sonda.

A equação 1.2 fornece a diferença entre as energias de interação do solvente com os estados fundamental e excitado. Como o último estado interage muito pouco com o solvente, a escala E_T reflete, essencialmente, a solvatação do estado fundamental, e quantifica a mesma, em termos de energia; quanto maior o valor de E_T , maior a polaridade na camada de solvatação da sonda.

Neste trabalho, com o intuito de estudar as misturas binárias de LI e água, a nível molecular, a aplicação do solvatocromismo será indispensável. Além disso, a utilização desta técnica na investigação da interface micelar de tensoativos, também trará importantes resultados, como por exemplo, informações sobre a água interfacial. A seguir, será discutido uma outra classe de LIs e suas propriedades tensoativas.

1.3. Líquidos iônicos tensoativos

Quando os LIs são modificados, adicionando-se uma ou mais cadeias alquílicas longas, adquire-se uma outra propriedade, tornando os LIs tensoativos. Tal mudança promove o surgimento de uma nova classe de compostos, os LITs (Líquidos Iônicos Tensoativos). Do ponto de vista químico, essa nova classe é bastante interessante, pois além de possuírem as vantagens dos LIs acima mencionadas, possuem também características de tensoativos, possibilitando a formação de estruturas organizadas, como, por exemplo, micelas. (Smirnova & Safonova, 2010)

A recente descoberta dos LITs despertou o interesse científico e tecnológico no estudo e aplicação destes novos compostos. Desde 2004, a micelização dos LITs em soluções é estudada, destacando-se as soluções aquosas de LIT derivados de 1,3-dialquilimidazóis. Tais estudos foram de extrema importância, pois possibilitaram a comparação direta entre os LITs e os tensoativos clássicos, promovendo assim, a melhor compreensão destes novos tensoativos. (Galgano & El Seoud, 2010; El Seoud SEOUD, 2007; Jungnickel et al, 2008; Bai et al, 2008; Inoue et al, 2007; Smirnova et al, 2009))

Do ponto de vista tecnológico, a aplicação dos LITs é bastante promissora, uma vez que apresentaram bons resultados na síntese de zeólitas, (Cooper et al, 2004) e sua combinação com nanotubos mostrou resultados interessantes em sistemas eletroquímicos. (Wei & Ivaska, 2008, Xu et al, 2009)

Tanto as aplicações tecnológicas, como o comportamento físico químico singular dos LITs despertam o interesse no meio científico, sendo de extrema importância os estudos destes novos compostos; a discussão a seguir aplica-se a todos os tensoativos, principalmente os LITs.

1.3.1. Estrutura e classificação

Tensoativo ou surfactante (“surfactant” contração do termo “surface-active agent”) é uma substância que possui a propriedade de se adsorver em interfaces reduzindo a energia interfacial. Como consequência desta característica, os tensoativos são aplicados como detergentes, umectantes, agentes condicionadores, entre outros, sendo utilizados em praticamente todas as classes de atividades e em

uma ampla gama de produtos, de “*commodities*” a produtos de química fina. (Attwood et al., 1983)

Os tensoativos possuem duas regiões de polaridades diferentes: uma polar e outra apolar (ou hidrofóbica). A “cabeça” polar é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares. A parte (ou cauda) hidrofóbica constitui-se normalmente de uma ou mais cadeias carbônicas, siloxânicas ou fluorocarbônicas, que contêm, normalmente, de oito a dezesseis átomos de carbono. A classificação dos tensoativos é baseada na carga do grupo hidrofílico (cabeça), caracterizando os tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos. Abaixo estão citados alguns exemplos, Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Exemplos de tensoativos

Classificação	Exemplos
Aniônicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{Na}^+$ <div>Dodecanoato de sódio (sabão)</div>
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ <div>Dodecilsulfato de sódio (SDS)</div>
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ <div>Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS)</div>
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{NCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3 \end{array}$ <div>N-lauroilsarcosinato de sódio (Gardol) ®</div>
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$ <div>Cloreto de Hexadecilbenzildimetil-amônio (CBzCl)</div>

Catiônicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	Cloreto de trimetilhexadecilamônio
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+ \text{ (ciclohexil)} \text{Cl}^-$	Cloreto de hexadecilpiridínio
Não-iônicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	Éter hexadecil (20)-polioxietilênico (Brij 58) ®
	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$	Éter 1,1,3,3-tetrametil-butil-fenil (9,5) - polioxietilênico (Triton X-100) ®
	$ \begin{array}{c} \text{HOCH}-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOC}_{12}\text{H}_{25} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \\ \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array} $	Monolaurato de sorbitol (Span 20) ®
Zwitteriônicos	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	Cocoamido propilbetaína (CAPB)
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato

1.3.2. Tensoativos: Histórico, importância e aplicações

Durante várias gerações, a aplicação mais difundida dos tensoativos foi na forma de sabões. Estes eram basicamente formados por sais de ácidos graxos, feitos pela saponificação de triglicerídeos, (Thomssen & McCutcheon, 1949) tendo sido os primeiros tensoativos a terem aplicação prática por volta de 600 A.C. Foram

utilizados pelos romanos, embora estes, provavelmente, tenham aprendido a sua manufatura com os celtas ou outro povo mediterrâneo como o Egito. Acredita-se, no entanto, que os sabões vinham sendo usados há mais de 2300 anos.

Durante a 1^a Guerra Mundial, foram introduzidos os primeiros tensoativos sintéticos que, entretanto, não se tornaram produtos comercialmente viáveis até a década de 40. Com a 2^a Guerra Mundial, devido à escassez de óleos e gorduras, os tensoativos sintéticos vieram a substituir os antigos sabões para a maioria das aplicações. (Smith & Mittal, 1979)

Logo após a guerra, o tetrâmero de propileno (TP, $C_{12}H_{25}$ ramificado) ligado ao benzeno tornou-se o material predominante e os TP-benzeno sulfonatos rapidamente superaram comercialmente todos os outros materiais detergentes. Durante o período de 1950 a 1965 eles corresponderam a mais da metade de todos os detergentes usados no mundo. A esta época foi observado que os efluentes de esgotos estavam produzindo maiores quantidades de espumas em rios e lagos por todo o mundo. Além disso, as águas retiradas de poços próximos aos pontos de dejetos domésticos tendiam a espumar. Tal fenômeno indesejado, após muita investigação, foi atribuído à lentidão de bio-degradação destes produtos nas estações de tratamento de esgoto. Foi verificado que era a cadeia alquílica ramificada que dificultava a ação dos microorganismos. Os álcoois e ácidos graxos sulfatados, por outro lado, possuíam alta biodegradabilidade, propriedade atribuída ao fato de serem produtos de cadeias lineares. Os fabricantes de detergentes voluntariamente, ou pela legislação, mudaram dos TP-benzeno para os alquilbenzeno lineares (LAB) como matéria-prima básica para a obtenção de moléculas detergentes, devido à maior biodegradabilidade e aceitação do ponto de vista de impacto ambiental destes últimos.

As vantagens apresentadas pelos tensoativos sintéticos, em relação aos sabões, são o seu custo inferior e a sua melhor tolerância à dureza da água (pois não sofrem precipitação em meio contendo íons de metais alcalino-terrosos) e à variação do pH do meio (Smith & Mittal, 1979). Atualmente, os tensoativos aniônicos e os não-iônicos correspondem aos grupos de tensoativos de maior consumo, como detergentes, emulsionantes, dispersantes e umectantes.

Os catiônicos, na maioria sais quaternários de amônio, possuem excelente atividade germicida e são empregados em composições anti-sépticas e desinfetantes de uso doméstico, industrial e hospitalar. Pode-se citar o cloreto de benzalcônio como exemplo. Trata-se de uma mistura de cloretos de *N*-benzil-*N,N*-dimetilalquilamônio em que o grupo alquílico é uma mistura de C_8H_{17} a $C_{18}H_{37}$. Soluções diluídas deste produto são usadas na desinfecção da pele e de membranas mucosas, em procedimento pré-operatório. (Attwood & Florence, 1983) Os catiônicos também são encontrados em formulações de amaciantes de roupas e de condicionadores de cabelos. (Attwood & Florence, 1983)

Os zwitteriônicos possuem a característica de baixo poder de irritação à pele e aos olhos e, portanto, têm um excelente campo de aplicação em formulações de xampus para cabelos e sabonetes para a pele (Smith & Mittal, 1979).

Dependendo da sua estrutura, da concentração e da composição do meio, os tensoativos podem se agregar em solução aquosa formando micelas, vesículas ou cristais líquidos liotrópicos, entre outros tipos de agregados. Alguns tensoativos se agregam em solventes orgânicos de baixa polaridade e constante dielétrica, formando micelas inversas. (Attwood & Florence, 1983; Hiemenz & Rajagopalan, 1986) A discussão a seguir se restringe apenas às micelas aquosas, assunto desta dissertação.

1.3.3. Agregação de tensoativos em solução aquosa

A dissolução de um tensoativo em água provoca o surgimento de interações desfavoráveis entre sua parte apolar e o solvente devido a: (i) alta tensão interfacial água/hidrocarboneto, (ii) estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica (“hidratação hidrofóbica”) e (iii) diminuição nos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica (Figura 1.7). (Moroi, 1992; Myers, 1999)

Figura 1.7. Solvatação da molécula de tensoativo pela água. (Myers, 1999)

Os monômeros do tensoativo se adsorvem na interface (líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido) para diminuir a energia livre do sistema. A energia diminui devido ao ganho na entropia pela liberação da água de hidratação. Nessa adsorção, as cadeias dos hidrocarbonetos ficam voltadas para fora da solução e os grupos hidrofílicos permanecem na interface aquosa. (Elworth et al., 1968)

O número de monômeros adsorvidos na superfície (ou excesso da superfície) determina a extensão do abaixamento da tensão superficial. A relação é expressa pela equação de adsorção de Gibbs. Com o aumento da concentração de tensoativo, os monômeros presentes no seio da solução começam a associar-se em dímeros, trímeros, tetrâmeros, o que elimina uma parte do contato água/óleo, diminuindo a energia livre do sistema. (Mukerjee, 1967) O posterior aumento da concentração do tensoativo produz acréscimos da energia livre do sistema. Para

reduzi-la novamente, ocorre a formação de agregados denominados micelas, nas quais as partes hidrofóbicas dos monômeros se agrupam formando o núcleo (ou miolo) micelar e a parte hidrofílica se dispõe na superfície voltando-se para o solvente (água). (Attwood & Florence, 1983; Elworth et al., 1968; Tanford, 1991) Atualmente, o modelo mais aceito para explicar as propriedades e características da micela é o de Gruen, (Gruen, 1985) representado para uma micela de dodecil-sulfato de sódio (SDS) na Figura 1.8.

Figura 1.8. “Modelo de Gruen” de uma micela globular de dodecil-sulfato de sódio (SDS). (Gruen, 1985) Para simplificar, os íons sódio não são mostrados.

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

- i) Geralmente, 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 dos n-alcanos líquidos.
- iv) A camada contendo os grupos polares é rugosa (alguns Å).

Através de estudos de dinâmica molecular para o SDS, Gruen mostrou que este modelo pode explicar todos os fatos experimentais relatados para sistemas micelares. A simulação mostrou que 94% do volume das cadeias hidrofóbicas estão

no núcleo hidrofóbico relativamente 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 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”. (Menger, 1979; Menger et al., 1978; 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. Essa camada é envolvida por uma dupla camada elétrica difusa, denominada de dupla camada de Gouy-Chapman, que contém o restante dos contra-íons (Figura 1.9). (Attwood & Florence, 1983) Os contra-íons contidos nesta e na camada de Stern podem trocar com os íons da solução, pois ambos se encontram em equilíbrio. (Fendler & Fendler, 1975)

Figura 1.9. Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico.

A concentração de tensoativo necessária para a formação das micelas é denominada concentração micelar crítica (cmc). Aumentando-se a concentração do tensoativo, ocorre uma variação brusca nas propriedades físico-químicas da

solução, quando esta atinge a cmc. O valor da mesma é determinado analisando-se a variação de propriedades físico-químicas da solução tais como: tensão superficial, condutividade, deslocamento químico dos vários núcleos da molécula do tensoativo, solubilização de corantes, entre outras, em função da concentração do tensoativo, Figura 1.10. (Ottwill, 1984; Candau & in Zana, 1987; Lindman et al., 1987; Zana, 2002)

Verificou-se, também, que a cmc determinada por qualquer método físico não se restringe a um único ponto, mas a sua ocorrência abrange uma faixa restrita de concentração. (Elworth et al., 1968) Portanto, a atribuição de um único valor a cmc é algo arbitrário. (Lindman et al., 1987; Hunter, 1986) Quando a concentração de tensoativo está próxima à cmc, de duas a dez vezes o seu valor, considera-se a geometria micelar como esférica ou elipsoidal. Contudo, esta faixa de concentração próxima à cmc e o formato micelar são alterados em função de vários fatores como temperatura, adição de eletrólitos, estrutura do tensoativo, etc. (Fendler & Fendler, 1975)

Figura 1.10. Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução aquosa em função da concentração de tensoativo. (Lindman et al., 1987)

As micelas constituem apenas uma das diversas possibilidades nas quais o tensoativo pode existir em solução. As possibilidades de arranjos das moléculas tensoativas variam, desde soluções molecularmente dispersas, até cristais líquidos liotrópicos (Figura 1.11). 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), porém, como fogem do propósito do projeto, tais arranjos não serão mais discutidos.

Figura 1.11. Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia livre de soluções aquosas de tensoativos. (Myers, 1999)

1.3.3.1. Modelos termodinâmicos para o processo de micelização

A termodinâmica da formação de micelas em solução aquosa tem sido explicada através de duas aproximações: (Myers, 1999; Lindman et al., 1987)

i) O modelo de separação de fases, no qual se considera que as micelas constituem uma nova fase formada no sistema, acima da cmc :

Sendo (m) é o número de moléculas de tensoativo livres em solução (não micelizadas), S representa o monômero do tensoativo, S_{Nag} , a micela e a seta ($\downarrow$) indica uma nova fase.

ii) o modelo de ação das massas, no qual considera-se que as micelas e as espécies monoméricas estão em equilíbrio químico, que pode ser representado como:

Ou em uma etapa global:

Em cada caso, aproximações termodinâmicas são usadas para descrever o processo de micelização. (Attwood & Florence, 1983)

Modelo de separação de fases

O modelo de separação de fases considera que, para a molécula de tensoativo em água, o estado padrão é usualmente definido como um monômero

solvatado na unidade de fração molar. Já no estado micelar, a micela é considerada o estado padrão. (Attwood & Florence, 1983) No equilíbrio, o potencial químico do tensoativo em solução é igual ao potencial do tensoativo na micela. Tal modelo, aplicado para tensoativos iônicos na ausência de eletrólito externo, considera que a energia livre de micelização é dada por:

$$\Delta G^0_{\text{mic}} = (2 - \alpha_{\text{mic}}) RT \ln (\chi_{\text{cmc}}) \quad \text{Equação 1.6}$$

Onde ΔG^0_{mic} é a energia livre de Gibbs de micelização, α_{mic} é o grau de dissociação do contra-íon e χ_{cmc} é a cmc expressa em fração molar. A principal crítica ao modelo de pseudo-fases para a formação de micelas é que ele prevê que a atividade das espécies monoméricas de tensoativos permanece constante acima da cmc. No entanto, muitos sistemas tensoativos têm mostrado que a atividade do monômero aumenta lentamente acima da cmc. (Attwood & Florence, 1983, Shimizu & El Seoud, 2003a, Shimizu & El Seoud, 2003b)

Modelo de ação de massas

A equação que descreve este modelo para tensoativos iônicos, considerando a presença dos contra-íons e sua associação às micelas, é dada por:

$$\Delta G^0_{\text{mic}} = (2 - \alpha_{\text{mic}}) RT \ln (\chi_{\text{cmc}}) \quad \text{Equação 1.7}$$

A única diferença entre essa equação e sua equivalente no modelo de pseudo-fases é a maneira de calcular a cmc em fração molar. No modelo de pseudo-fase o número total de moles presente na cmc é a soma do número de moles de água e tensoativo, enquanto no modelo de ação das massas é a soma do número de moles 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 monômeros com a concentração total do tensoativo, acima da cmc. No entanto, Attwood e Florence (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.

1.3.4. Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa

1.3.4.1. Tensiometria

A medida de tensão superficial no equilíbrio (γ) em função da concentração de tensoativo pode ser usada para calcular a concentração máxima de excesso de tensoativo na superfície (Γ), a área mínima disponível por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (A_{min}) e a cmc do tensoativo. (Rosen, 1989)

A cmc é o ponto onde se observa uma "quebra" (mudança brusca de coeficiente angular) no gráfico de γ em função de $\log[\text{tensoativo}]$ (Figura 1.10). A concentração máxima de excesso de tensoativos na superfície (Γ), por exemplo, para tensoativos catiônicos, pode ser calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\Gamma_{R_4N^+X^-,max} = \frac{1}{4,606RT} \left(\frac{d\pi}{d(\log C_{R_4N^+X^-} + \log f_{\pm})} \right) \quad \text{Equação 1.8}$$

Sendo: $\Gamma_{R4N^+X^-}$, máx = concentração de máxima de excesso na superfície para o tensoativo;

$C_{R4N^+X^-}$ = concentração molar do tensoativo

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade média do tensoativo

γ = valor da tensão superficial, no equilíbrio, da solução;

R = constante dos gases;

T = temperatura (K).

A área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar ($A_{\min}$), em nm², é calculada pela equação:

$$A_{\min} = \frac{10^{18}}{N_{AV} (\Gamma_{R4N^+X^-}, máx)} \quad \text{Equação 1.9}$$

Sendo: N_{AV} = Número de Avogadro.

A energia livre de adsorção do tensoativo, ΔG_{ads} , pode ser calculada através da equação:

$$\Delta G_{ads} = RT \ln a_{\pi} - \pi N_{AV} A_{\min} \quad \text{Equação 1.10}$$

Sendo: a_{π} = atividade do tensoativo na interface

Essa equação pode ser rearranjada considerando-se a concentração de tensoativo na qual a tensão superficial do solvente é reduzida em 20 mN.cm⁻¹, ou seja, de 73 mN.cm⁻¹ para 53 mN.cm⁻¹ dinas/cm, por exemplo. Substituindo-se a atividade por fração molar multiplicada pelos coeficientes de atividade, é obtida a seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{ads}} = 5705,8 (\log \chi_{20} + \log f_{\pm}) - (6,023 \times 20 \times A_{\text{min}}) \quad \text{Equação 1.11}$$

Sendo: χ_{20} = fração molar de tensoativo onde $\pi = 20 \text{ mN cm}^{-1}$.

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio (cátion e ânion).

O valor de $f_{\pm}$ é calculado pela equação estendida de Debye-Hückel:

$$-\log f_{\pm} = \frac{Az_+z_-I^{1/2}}{1 + Ba_iI^{1/2}} \quad \text{Equação 1.12}$$

Sendo: A e B = constantes dependentes da temperatura, assumindo os valores de 0,5092 e $0,3286 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$, 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 ($a_{\text{Cl}^-} = 0,3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ e $a_{\text{Tens}^+} = 0,6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ (a_{Tens^+} = raio do íon tensoativo)); (Rosen, 1989)

I = força iônica da solução, que é calculada pela equação abaixo:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Equação 1.13}$$

Sendo: c_i = concentração da espécie i na solução, em mol L^{-1}

z_i = carga da espécie i.

1.3.4.2. Condutância

Na condutimetria é medido o fluxo de corrente elétrica (através da condutividade específica, κ) de uma solução eletrolítica. A intensidade desse fluxo depende da tensão aplicada, da concentração, da carga e mobilidade dos íons presentes na solução. A mobilidade de um íon depende de seu volume hidrodinâmico, da viscosidade do solvente e da temperatura.

O gráfico de κ em função da [tensoativo] é composto por duas retas com intersecção na cmc. Em soluções aquosas, antes da cmc, κ aumenta linearmente com a [tensoativo]. Ao ser atingida a cmc, as moléculas de tensoativo, e a parte dos contra-íons, passam a agregar-se em micelas, que apresentam mobilidade (e, portanto, condutividade específica) menor que as moléculas de tensoativo livres. Desse modo, a condutividade específica da solução acima da cmc ainda aumenta linearmente com o aumento da concentração, mas numa taxa menor. Os dados de κ em função da concentração permitem a obtenção de α_{mic} , que pode ser calculado pelo método de Frahm (Frahm et al., 1980) ou Evans. (Evans, 1956) No primeiro, α_{mic} é calculado pela Equação 1.14:

$$\alpha_{mic} = \frac{\text{coeficiente angular da reta após a cmc}}{\text{coeficiente angular da reta antes da cmc}} \quad \text{Equação 1.14}$$

Neste tratamento, acima da cmc a condutividade é atribuída apenas aos contra-íons livres na solução, ou seja, a contribuição da micela é ignorada, superestimando o valor de α_{mic} . (Zana, 2002)

No método de Evans (Evans, 1956) (α_{evans}), α_{mic} é calculado pela Equação 1.15:

$$1000S_2 = \frac{\alpha_{mic}^2}{(N_{ag})^{-2/3}} (1000S_1 - \lambda_{X^-}) + \alpha_{mic} \lambda_{X^-} \quad \text{Equação 1.15}$$

Sendo: S_2 = coeficiente angular da reta após a cmc;

S_1 = coeficiente angular da reta antes da cmc;

N_{ag} = número de agregação;

λ_{χ^-} = condutância equivalente do contra-íon a diluição infinita;

Este método fornece um valor realista de α_{mic} , (Zana, 2002) mesmo quando se utilizam números de agregação estimados, uma vez que não é muito sensível a esse parâmetro. (Galgano & El Seoud, 2010)

1.3.4.3 Espalhamento estático de luz

O espalhamento estático de luz pode fornecer a massa molecular (M_m) e o coeficiente virial estático (B_{est}). (Hiemenz & Rajagopalan, 1986) Quando um feixe de luz atinge uma solução ou uma dispersão coloidal, parte da luz pode ser absorvida, parte sofre espalhamento e o restante é transmitido através da solução sem outras perturbações. No presente item, será considerada apenas a luz espalhada. A intensidade, polarização e distribuição angular da luz espalhada por uma dispersão coloidal dependem do tamanho e da forma das partículas que provocam o espalhamento, das interações entre essas partículas e da diferença entre os índices de refração das partículas e do meio.

Lord Rayleigh, em 1871, criou os fundamentos da teoria do espalhamento de luz. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma pequena partícula, induz a formação de dipolos oscilantes nesta. A partícula funciona então como fonte secundária para a emissão de radiação no mesmo comprimento de onda que a luz incidente. Para partículas pequenas, cujo raio é menor que $\lambda/20$ (31.6 nm, para o laser de He/Ne; $\lambda = 632$ nm), a intensidade de luz espalhada (i_s) em função da concentração da solução pode ser expressa através da Equação 1.16 (Hiemenz & Rajagopalan, 1986)

Normalmente, mede-se a intensidade da luz espalhada em diversas concentrações de tensoativo, obtendo-se um gráfico de $(K \times c)/R_\theta$ em função da concentração, o gráfico de Debye. A intersecção no gráfico de Debye, da reta extrapolada para a concentração tendendo a 0, é igual ao inverso da massa molecular (ponderada por massa), M_m^{-1} , do soluto e a inclinação da reta fornece o valor do segundo coeficiente virial, B_{est} (na realidade $2 \times B_{est}$), que é uma medida das interações soluto-solvente, soluto-soluto e solvente-solvente presentes no meio.

$$\frac{K.c}{R_\theta} = \frac{1}{M_m} + 2B_{est}c \quad \text{Equação 1.16}$$

Sendo:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_{AV} \lambda^4} \quad \text{Equação 1.17}$$

$$R_\theta = \frac{i_s r^2}{I_0} \quad \text{Equação 1.18}$$

c = concentração do soluto (em g/L);

M_m = massa molar média do soluto ponderada pelo peso;

B_{est} = coeficiente virial estático;

n_0 = índice de refração do solvente no comprimento de onda utilizado no experimento;

dn/dc = incremento do índice de refração específico do soluto;

N_{AV} = número de Avogadro;

λ = comprimento de onda, no vácuo, da luz incidente (neste trabalho, luz laser de He-Ne a 632,8nm);

θ = ângulo no qual se mede a intensidade da luz espalhada;

i_s = intensidade da radiação espalhada;

I_0 = intensidade da radiação incidente e

r = distância entre o fotodetector e a amostra

1.3.5. Uso de Sondas Solvatocrômicas no Estudo de Soluções Micelares

A região interfacial entre a água e a micela possui propriedades físico-químicas que, em geral, diferem tanto da água presente no seio da solução como do interior micelar. Por exemplo, sabe-se que a água interfacial é menos polar, mais estruturada que a água presente no seio da solução e, para micelas iônicas, é semelhante a uma solução de eletrólito (Bunton & Savelli, 1986; Bunton et al., 1991; Bunton, 1997; El Seoud, 1997).

A determinação da polaridade microscópica da água interfacial por sondas solvatocrômicas tem tido especial atenção, pois muitas reações mediadas por micelas são sensíveis à polaridade do meio. Uma abordagem que tem tido sucesso para a polaridade de solventes é a escala E_T . A energia de transição (E_T) intermolecular, em kcal mol^{-1} , é calculada através da Equação 1.2. Várias sondas solvatocrômicas têm sido utilizadas para esse tipo de estudo, tais como: 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio (QBS), 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato (WB), N,N'-dimetil-4-nitroanilina (NN), 4-nitroanilina ($p\text{NH}_2$), e 4-nitroanisol, ($p\text{OCH}_3$). As escalas solvatocrômicas correspondentes são, $E_T(\text{QBS})$, $E_T(33)$, $E_T(\text{NN})$, $E_T(p\text{NH}_2)$, $E_T(p\text{Anisol})$ (Tada et al, 2001). Na presente dissertação, foram utilizadas as cinco sondas citadas, as estruturas estão representadas abaixo:

Figura 1.12. Fórmula estrutural das sondas de polaridade utilizadas no trabalho.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho visa:

- (i) Estudar o comportamento da solvatação em relação à estrutura dos líquidos iônicos e suas misturas binárias aquosas.
- (ii) Estudar a dependência da solvatação sobre a lipofilicidade do soluto.
- (iii) Sintetizar uma nova série de LITs, funcionalizados com amida e com cadeia carbônica crescente, (C_{10} a C_{16})
- (iv) Determinar os efeitos do comprimento da cadeia hidrofóbica dos LITs sobre as propriedades das soluções micelares em água.

3. Parte experimental

3.1. Solventes e reagentes

Para a purificação dos solventes e reagentes utilizados (procedência Merck, Aldrich e Synth) seguiu-se os procedimentos recomendados na literatura (Armarego & Chai, 2003), pelo tratamento com agente adequado, seguido por destilação fracionada à pressão ambiente ou à pressão reduzida quando necessário. As peneiras moleculares foram ativadas por aquecimento a 300°C por 3 horas e resfriadas sob pressão reduzida. A seguir encontram-se os procedimentos adotados:

O metanol e etanol (Synth) foram tratados com sódio metálico, e destilados à pressão ambiente. Posteriormente foram mantidos sob peneira molecular 4A, previamente ativada. O tolueno (Synth) foi tratado com CaH_2 , destilado à pressão ambiente e mantido sob peneira molecular 3A, previamente ativada. A acetona (Synth) foi agitada com KMnO_4 e filtrada, em seguida foi tratada com o secante K_2CO_3 , filtrada e destilada a pressão ambiente. A acetonitrila foi tratada com CaH_2 , destilada à pressão ambiente e mantida sob peneira molecular 3A, previamente ativada. O Hexano foi tratado com sódio metálico, destilado à pressão ambiente e mantido sob peneira molecular 3A, previamente ativada.

O 1-(3-aminopropil)imidazol foi tratado com CaH_2 , destilado à pressão reduzida e mantido sob peneira molecular 3A, previamente ativada. O iodometano foi tratado com CaCl_2 , filtrado, destilado à pressão ambiente, e mantido ao abrigo da luz.

Os ácidos decanóico, dodecanóico, tetradecanóico e hexadecanóico, foram esterificados, destilados e posteriormente recristalizados duas vezes em etanol absoluto.

A água utilizada nas sínteses foi destilada uma vez em destilador de vidro usando resistência de vidro Vycor, enquanto que a utilizada nas medidas foi também destilada uma vez neste mesmo destilador e tratada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford) de deionização de água.

Foram utilizados conforme recebidos os seguintes solventes e reagentes: CDCl_3 contendo 0,03% TMS; D_2O ; $\text{DMSO-}d_6$; NaOH sólido; sódio metálico, H_2SO_4 concentrado; HCl concentrado, carbonato de potássio anidro, carbonato de cálcio, sulfato de magnésio anidro, sulfato de sódio, cloreto de sódio, e pentóxido de fósforo, P_4O_{10} .

3.2. Equipamentos

Os pontos de fusão (não corrigidos) foram determinados em um aparelho Electrothermal, modelo IA 6304 (Barnstead International, Dubuque). As cromatografias gás-líquido foram realizadas num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A. As análises elementares foram feitas num aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN; os espectros de IV de FT, empregando pastilhas de KBr, foram obtidos no espectrômetro Bruker Vector 22. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C 1- e 2-D (espectros de correlação heteronuclear, HETCOR) foram obtidos a 25°C no espectrômetro Varian-Gemini 200, operando a 199,73 MHz para ^1H , com resolução de 0,2 Hz/ponto.

As determinações de c.m.c. por condutância foram feitas utilizando um pH-metro/condutímetro Accumet pHmeter 50 (Fisher Scientific International, Hampton), equipado com microcela de condutância Digimed (Digimed, São Paulo) modelo DM-C1 (constante igual a $1,06384 \text{ cm}^{-1}$) e bureta automática Schott Titronic T200,

equipada com a unidade de adição Schott TA05, de 5 mL (Schott Geräte), controlados através de software desenvolvido em nosso laboratório.

As medidas de tensão superficial foram feitas com um tensiômetro de gota pendente, Lauda TVT 2 (Lauda-Königshofen), com aquisição e tratamento dos dados através de software do próprio fabricante.

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas no Sistema Malvern 4700MW de Espalhamento de Luz (Malvern, Worcestershire), equipado com laser Ar Spectra Physics (Spectra-Physics, Mountain View) com emissão de luz a 488 nm. Com o intuito de atenuar as interações intermicelares, as medidas foram realizadas na presença de NaCl ($[NaCl] = 8 \times cmc$), todas as soluções foram filtradas utilizando uma membrana de 0,35 μm . O índice de refração das soluções, foram medidos com o refratômetro digital Rudolph modelo J357, operando a 488 nm. Os valores de incremento de índice de refração (dn/dc) foram determinados através do coeficiente angular das regressões lineares de índice de refração versus [tensoativo]. Para a aquisição dos dados de espalhamento de luz, foi utilizado um software desenvolvido no laboratório.

3.3. Sondas Solvatocrômicas

As sondas solvatocrômicas MePMBR₂, OcPMBR₂, MeQMBR₂, WB e QBS, estavam disponíveis de estudos anteriores (Martins et al., 2008; Tada et al., 2001). Cada uma das sondas *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, 4-nitroanilina, e 4-nitroanisol foram recristalizadas três vezes em etanol, acetona, e hexano, respectivamente.

3.4. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos cloretos de 1-alil-3-alkylimidazólio foram sintetizados de acordo com o esquema a seguir, Figura 3.1:

Figura 3.1. Síntese dos cloretos de 1-alil-3-alkylimidazólio utilizando um reator de pressão

Foi adotado o seguinte procedimento:

A um copo de vidro com tampa de teflon foram adicionados 0,1 mol de *N*-alkylimidazol, 50 mL de MeCN e 0,125 mols de cloreto de alila. O copo foi introduzido em um reator de pressão de aço inox com tampa revestida com teflon, com o intuito de evitar contato dos reagentes com o metal. O reator foi colocado sob uma chapa de aquecimento com agitador magnético, introduziu-se N₂ até que a pressão atingisse 10 atm, a temperatura foi elevada até ± 85 °C. Após 6 horas de reação o reator foi resfriado e o conteúdo do copo transferido para um balão onde os componentes voláteis foram removidos por destilação ($T \pm 85$ °C, $P = 1-2$ mmHg). Análise RMN comprovou-se a ausência de *N*-metilimidazol. Após a etapa de síntese, o LI resultante foi submetido a uma etapa de purificação:

A 15 g de LI, adicionou-se 30 mL de metanol e 3 g de carvão ativo, agitou-se por 2 h. Posteriormente, efetuou-se filtração em uma coluna de 2 cm de diâmetro contendo 2,4 g de sílica e 1 g de Celite com o intuito de reter as partículas de

carvão. O eluente utilizado foi o metanol (~150 mL). Este foi removido por destilação e o LI resultante apresentou coloração bem clara.

No caso dos LIs AlBulmCl e AlHxlmCl, foi necessário sintetizar o *N*-alquilimidazólio correspondente, de acordo com o seguinte rota: (Khabnadideh et al., 2003)

Figura 3.2. Síntese do AlilBulmCl, através da formação do 1-butilimidazol, seguida de uma reação com cloreto de alila.

Para a realização da síntese acima se utilizou o seguinte procedimento:

A um balão de três bocas, protegido da luz, equipado com, agitador mecânico, condensador de refluxo, sob fluxo de N₂, foram adicionados 0,2 mols de imidazol, 0,28 moles (11,2 g) de NaOH pulverizado e 25 mL de acetonitrila. O balão foi colocado num banho sonicator, a mistura foi agitada por uma hora, a temperatura não ultrapassou 41°C. Em seguida uma solução contendo 0,25 mols do 1-cloroalquil correspondente (butila ou hexila), 0,02 mol de Aliquat336 (Cloreto de Tricaprilmetilamônio; catalisador) em 25 mL de acetonitrila foi adicionada lentamente com o auxílio de um funil de adição, a adição demorou aproximadamente três horas e trinta minutos. Após a adição dos reagentes a reação procedeu-se durante 6 horas com sonicação sendo que a temperatura máxima atingida foi de 62°C. Os voláteis (acetonitrila e água) foram removidos sob pressão reduzida, em seguida, para retirar

partículas sólidas como o NaOH, realizou-se uma filtração em uma coluna de 2 cm de diâmetro contendo 2,4 g de sílica, onde o eluente empregado foi o metanol (~150 mL); este último foi removido, e o produto foi destilado sob pressão reduzida.

Nas seções seguintes, são apresentados os detalhes da síntese de cada composto e a sua caracterização RMN de ^1H . As atribuições dos espectros de RMN de ^1H foram baseadas em valores de δ (deslocamento químico) e J (constante de acoplamento), integração dos picos, e simulação dos espectros (utilizando-se os softwares HNMR e CNMR da Advanced Chemistry Development Inc., Toronto).

3.4.1. Síntese e caracterização do cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AlMelmCl)

Foram utilizados 8,2g (0,1 mol) de 1-metilimidazol e 9,56g (0,125 mol) de cloreto de alila. Após a etapa de purificação o AlMelmCl apresentou-se, à temperatura ambiente, como um líquido viscoso, transparente e levemente amarelado. O rendimento final, síntese mais purificação, foi de 85%

Nas atribuições feitas dos espectros de RMN de ^1H , foi utilizada a numeração dos núcleos de H conforme a estrutura abaixo, figura 3.3:

Figura 3.3. Numeração utilizada na atribuição dos espectros de RMN ^1H

RMN de ^1H (em DMSO): 9,40 (singleto, 1H, H1, Não houve desdobramento do pico.); 7,79 (triplete, 1H, H2, $J_{2-3} = 1,5$); 7,81 (triplete, 1H, H3); 4,90 (duplete, 2H, H4, $J_{4-5} = 6,0$); 6,12 a 5,991 (multiplete, 1H, H5, $J_{5-6} = 10,2$); 5,36 (duplete de duplete, 1H, H6, $J_{6-7} = 1,2$); 5,32 (duplete de duplete, 1H, H7, $J_{5-7} = 15,0$); 3,90 (singleto, 3H, H8).

3.4.2. Síntese e caracterização do cloreto de 1-alil-3-butilimidazólio (AlBulmCl)

Na síntese do 1-butilimidazólio foram utilizados 13,6 g (0,2) de imidazol e 23,13g (0,25) de 1-clorobutano. Após a síntese o produto foi destilado duas vezes à pressão reduzida; à 1mmHg o composto foi destilado à 62°C. O produto purificado apresentou aparência líquida e transparente à temperatura ambiente. O rendimento após a síntese e purificação foi de 75%.

Na síntese do LI AlBulmCl foram utilizados 12,4g (0,1 mol) de 1-butilimidazol e 9,56g (0,125 moles) de cloreto de alila. Após a etapa de purificação o AlBulmCl apresentou-se, à temperatura ambiente, como um líquido viscoso, transparente e levemente amarelado. O rendimento final, síntese mais purificação, foi de 85%

As atribuições dos hidrogênios são mostrados na Figura 3.4:

Figura 3.4. Numeração utilizada na atribuição dos espectros de RMN ^1H

RMN de ^1H (em CDCl_3): 10,65 (singleto, 1H, H**1**, Não houve desdobramento do pico); 7,64 (singleto, 1H, H**2**, Não houve desdobramento do pico); 7,78 (singleto, 1H, H**3**, Não houve desdobramento do pico); 5,08 (duplete, 2H, H**4**, $J_{4-5} = 6,4$); 6,12 a 6,00 (multiplete, 1H, H**5**, $J_{5-6} = 10,0$); 5,44 (duplete de duplete, 1H, H**6**, $J_{6-7} = 2,6$); 5,48 (duplete de duplete, 1H, H**7**, $J_{5-7} = 16,7$); 4,39 (triplete, 2H, H**8**, $J_{8-9} = 7,3$); 1,93 (quintuplete, 2H, H**9**, $J_{9-10} = 7,3$); 1,39 (sexteto, 2H, H**10**, $J_{10-11} = 7,3$); 0,96 (triplete, 3H, H**11**)

3.4.3. Síntese e caracterização do cloreto de 1-alil-3-hexilimidazólio (AlHxImCl)

Na síntese do 1-hexilimidazólio foram utilizados 13,6 g (0,2) de imidazol e 30,13g (0,25) de 1-clorohexano. Após a síntese o produto foi destilado duas vezes à pressão reduzida; à 1mmHg o composto foi destilado à 82°C. O produto purificado apresentou aparência líquida e transparente à temperatura ambiente. O rendimento após a síntese e purificação foi de 67%.

Na síntese do LI AlHxImCl foram utilizados 15,2g (0,1 mol) de 1-hexilimidazol e 9,56g (0,125 moles) de cloreto de alila. Após a etapa de purificação o AlHxImCl apresentou-se, à temperatura ambiente, como um líquido bastante viscoso, transparente e levemente amarelado. O rendimento final, síntese mais purificação, foi de 80%

As atribuições dos hidrogênios são mostrados na Figura 3.5:

Figura 3.5. Numeração utilizada na atribuição dos espectros de RMN ^1H

RMN de ^1H (em CDCl_3): 10,83 (singleto, 1H, H1, Não houve desdobramento do pico); 7,47 (triplete, 1H, H2, $J_{2-3} = 1,4$); 7,51 (triplete, 1H, H3); 5,08 (duplete, 2H, H4, $J_{4-5} = 6,4$); 6,14 a 5,94 (multiplete, 1H, H5, $J_{5-6} = 7,6$); 5,55 (dublete de dublete, 1H, H6, $J_{6-7} = 0,6$); 5,51 (dublete de dublete, 1H, H7, $J_{5-7} = 13,2$); 4,35 (triplete, 2H, H8, $J_{8-9} = 7,4$); 1,93 (quintuplete, 2H, H9, $J_{9-10} = 7,3$); 1,32 (singleto largo, 8H, H10, $J_{10-11} = 6,8$); 0,96 (triplete, 3H, H11)

3.4.4. Preparo das soluções binárias de líquido iônico e água para estudo solvatocrômico e medidas de densidade

As misturas binárias LI – água foram preparadas em um tubo volumétrico de 2 mL por relação de massa entre os dois componentes. Para a realização das medidas de densidade foi utilizado o densímetro digital (Paar DM40), quanto ao solvatocromismo, foram preparadas soluções de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L da sonda em acetona, posteriormente a acetona foi evaporada numa estufa a 50°C , sob pressão reduzida. Alíquotas de 1mL das misturas binárias LI – água, anteriormente preparadas foram adicionadas aos tubos contendo as sondas sólidas e as mesma foram dissolvidas usando agitador tipo Vortex. Os espectros de Uv-Vis foram obtidos em triplicata com

o espectrômetro Shimadzu UV-2550, com controle de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ a uma velocidade de 140 nm/min. A partir do espectro de absorção, o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ foi calculado através da primeira derivada da banda de transferência de carga, ou seja de maior $\lambda_{\text{máx}}$. Com isso procedeu-se aos cálculos de polaridade, E_T , de acordo com a Equação (depende da introdução). As incertezas nos valores de E_T , calculados foram inferiores a $0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

3.4.5. Determinação do log P, o coeficiente de partição do LI entre a água e 1-octanol

Neste ensaio, volumes iguais de água deionizada e 1-octanol foram agitados durante três horas (em um agitador rotativo de tubos), em seguida esperou-se a separação das fases. Os dois solventes mutuamente saturados foram adicionados em um tubo contendo $1,67 \times 10^{-4} \text{ mol}$ do LI, o tubo foi agitado durante 12 horas a 25°C . Após a separação de fase, 3 mL da fase aquosa foi diluída com água deionizada até o volume final de 10 mL; a solução resultante foi titulada com uma solução de AgNO_3 padronizada. A titulação foi realizada a 25°C , usando o pHmetro Fisher Accumet 50 com o eletrodo DM-C1 ($k = 1,0 \text{ cm}^{-1}$) (Digimed, São Paulo).

3.5. LITs: Síntese e caracterização da série Cloretos de 1-metil-3(3-acilaminopropil) imidazólio

3.5.1. Purificação dos ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos foram purificados pelo esquema a seguir, figura 3.6:

Figura 3.6. Rota utilizada na purificação dos ácidos carboxílicos

Para a esterificação dos ácidos carboxílicos o seguinte procedimento foi adotado: Em um balão de 3 bocas equipado com condensador de refluxo, foi adicionado 1,0 mol de ácido carboxílico e 500 mL de etanol anidro. Após a dissolução do ácido, foi adicionado lentamente 15 mL de H_2SO_4 concentrado. A reação procedeu-se durante 6 horas, e observou-se a formação de duas fases líquidas. Esta mistura foi colocada em um funil de separação, e lavada com solução saturada de NaCl (para facilitar a separação de fases) até que a fase aquosa alcançasse a neutralidade. O éster resultante foi seco com MgSO_4 , e posteriormente destilado várias vezes sob pressão reduzida, até ser cromatograficamente puro; os rendimentos finais encontram-se na tabela 3.1 (Lide, 1992)

Tabela 3.1. Rendimentos obtidos e temperatura de ebulição de cada éster

Éster	Rendimento, %	Ponto de ebulição (p.e.), °C	p.e., °C (literatura)
Decanoato de etila	70	88-90 ^{2mmHg}	270 ^{760mmHg}
Dodecanoato de etila	75	110-111 ^{1mmHg}	298,9 ^{760mmHg}
Tetradecanoato de etila	73	140-141 ^{1mmHg}	250,5 ^{100mmHg}
Hexadecanoato de etila	76	162-163 ^{1mmHg}	215 ^{15mmHg}

3.5.1.1. Análise cromatográfica dos ésteres etílicos dos ácidos graxos

Utilizou-se o cromatógrafo equipado com detector FID (Flame Ionization Detector), e coluna capilar polar Supelcowax 10 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme), como gás de arraste utilizou-se o N₂ (1,5 mL/min, na coluna). As condições de análise empregadas foram: temperatura do injetor = 250°C; temperatura do detector = 280°C; Temperatura inicial da coluna = 50°C (4 min), 50 a 150°C (10°C/min), 150°C (10 min), 150 a 200°C (10°C/min), 200°C (15 min); volume injetado 3 µL, solução éster/ etanol.

3.5.1.2. Hidrólise dos ésteres dos ácidos graxos

A hidrólise dos ésteres ocorreu da seguinte maneira:

Em um balão de fundo redondo, equipado com condensador de refluxo adicionou-se 0,5 mol de éster, 250 mL de etanol e 200 mL de uma solução aquosa de NaOH 5M. Sob intensa agitação magnética a mistura reacional permaneceu sob refluxo durante 6 horas. O solvente foi evaporado e, ao resíduo fundido, foi adicionado lentamente 200 mL de solução de HCl 2M, a mistura resultante foi aquecida durante 20 minutos e posteriormente colocada em um Erlenmeyer, onde

foi resfriada a temperatura de 10°C. Para garantir a ausência de íons cloreto no ácido carboxílico adotou-se o seguinte procedimento: A um Erlenmeyer foram adicionados 0,5 mol de ácido carboxílico e 500 mL de água, sob agitação vigorosa, o sistema foi aquecido até 80°C e depois resfriado a 10°C, em seguida o ácido carboxílico foi filtrado; este procedimento foi efetuado até a ausência dos íons cloreto na água. Os produtos foram recristalizados e secos a pressão reduzida sob P₄O₁₀. Os valores de p.f. estão na tabela a seguir: (Lide, 1992)

Tabela 3.2. Tabela de ponto de fusão dos ácido graxos

Ácido carboxílico	Ponto de fusão, °C experimental	Ponto de fusão, °C literatura
Ácido decanóico	31-32	31,5
Ácido dodecanóico	42-44	44
Ácido tetradecanóico	57-58	58
Ácido hexadecanóico	62-63	63

3.5.2. Síntese de 1-(3-acilamidapropil)imidazóis

Os 1-(3-acilamidapropil)imidazóis foram sintetizados segundo o esquema:

Figura 3.7. Esquematização da síntese do 1-(3-alkilamidapropil)imidazol

Adotou-se o seguinte procedimento sintético geral:

A um balão de fundo redondo, equipado com um aparelho Dean-Stark, reagiram-se 0,5 mol do ácido carboxílico (1-decanóico, 1-dodecanóico, 1-tetradecanóico e 1-hexadecanóico) com 0,55 mol de 1-(3-aminopropil)imidazol, dissolvidos em 200 mL de tolueno, e mantidos sob atmosfera de N_2 . A desidratação do sal de amônio resultante foi provocada mediante remoção da água formada por destilação azeotrópica (com tolueno), até que não mais se observasse a presença de água no líquido condensado (ca. 12-16 h). Além disso, periodicamente, foram acrescentados 0,02 mol de 1-(3-aminopropil)imidazol para compensar a perda da amina arrastada junto à mistura azeotrópica. (Limanov et al., 1981) Após a evaporação do tolueno em evaporador rotativo, o produto foi purificado por recristalização em acetona.

A ausência de ácido carboxílico no produto foi verificada por IV, por inspeção da região próxima a 1715 cm^{-1} , devido ao $\nu_{C=O}$ de ácidos carboxílicos alifáticos. (Silverstein et al., 1994) Nas seções seguintes, são apresentadas as caracterizações por IV (pastilhas em KBr), e RMN de 1H e de ^{13}C (em $CDCl_3$, referência TMS). As atribuições dos hidrogênios são mostrados na Figura 3.8:

Figura 3.8. Numeração utilizada na atribuição dos espectros de RMN 1H

Enquanto que, para as atribuições dos espectros de RMN de ^{13}C , a numeração utilizada foi a seguinte, figura 3.9:

Figura 3.9. Numeração utilizada na atribuição dos espectros de RMN ^{13}C

As atribuições dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram baseadas em valores de δ (deslocamento químico) e J (constante de acoplamento), na integração dos picos, experimentos COSY, HETCOR e simulação dos espectros.

3.5.2.1. Síntese e caracterização do 1-(3-decanamidopropil)imidazol (C_{10}Alm)

Foram utilizados 86,02g (0,5 moles) de ácido 1-decanóico e 68,75g (0,55 moles) de 1-(3-aminopropil)imidazol. A C_{10}Alm sintetizada foi recristalizada três vezes em acetona tendo sido obtidos 97,66g (0,35 moles; 70 %) de sólido branco com p.f. 27°C .

IV, pastilha de KBr: 3306 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2847 e 2916 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1635 (banda amida I), 1547 (banda amida II, devido a $\nu_{(\text{O})\text{C-N}}$ acoplado com $\delta_{\text{N-H}}$ no plano).

RMN de ^1H (em CDCl_3) : 7,48 (singleto, 1H, H1, Não houve desdobramento do pico.); 6,57 (triplete, 1H, H2, $J_{2-3} = 1,3$); 7,04 (triplete, 1H, H3); 3,99 (triplete, 2H, H4, $J_{4-5} = 6,9$); 1,99 (quintupeto, 2H, H5, $J_{5-6} = 6,6$); 3,24 (quadrupeto, 2H, H6, $J_{6-7} = 5,2$); 6,57 (triplete, 1H, H7); 2,17 (triplete, 2H, H8, $J_{8-9} = 7,0$); 1,61 (quintupeto, 2H, H9, $J_{9-10} = 6,4$); 1,25 (singleto largo, 12H, H10); 0,89 (triplete, 3H, H11, $J_{10-11} = 6,8$).

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 137,15 (C1); 129,30 (C2); 119,11 (C3); 44,80 (C4); 31,37 (C5); 36,76 (C6); 173,97 (C7); 36,68 (C8); 25,93 (C9); 29,72 – 29,47 (C10); 32,00 (C11); 22,81 (C12); 14,23 (C13).

3.5.2.2. Síntese e caracterização do 1-(3-dodecanamidapropil)imidazol ($C_{12}Alm$)

Foram utilizados 100,16g (0,5 moles) de ácido 1-dodecanóico e 68,75g (0,55 moles) de 1-(3-aminopropil)imidazol. A $C_{12}Alm$ sintetizada foi recristalizada 3 vezes em acetona tendo sido obtidos 115,13 (0,375 moles) do produto, com rendimento de 75,0%. Essa substância é um sólido branco com ponto de fusão de 39°C.

IV, pastilha de KBr: 3307 (ν_{N-H} , amida secundária), 2848 e 2916 (ν_{C-H}), 1636 (banda amida I), 1547 (banda amida II, devido a $\nu_{(O)C-N}$ acoplado com δ_{N-H} no plano).

Os resultados de RMN 1H e ^{13}C encontram-se na tabela abaixo, tabela 3:

RMN de 1H (em $CDCl_3$) : 7,48 (singleto, 1H, H1, Não houve desdobramento do pico.); 6,57 (triplete, 1H, H2, $J_{2-3} = 1,3$); 7,04 (triplete, 1H, H3); 3,99 (triplete, 2H, H4, $J_{4-5} = 6,9$); 1,99 (quintupeto, 2H, H5, $J_{5-6} = 6,6$); 3,24 (quadrupeto, 2H, H6, $J_{6-7} = 5,2$); 6,57 (triplete, 1H, H7); 2,17 (triplete, 2H, H8, $J_{8-9} = 7,0$); 1,61 (quintupeto, 2H, H9, $J_{9-10} = 6,4$); 1,25 (singleto largo, 14H, H10); 0,88 (triplete, 3H, H11, $J_{10-11} = 6,8$).

RMN de ^{13}C (em $CDCl_3$): 137,14 (C1); 129,31 (C2); 119,11 (C3); 44,82 (C4); 31,37 (C5); 36,78 (C6); 173,98 (C7); 36,66 (C8); 25,93 (C9); 29,74 – 29,49 (C10); 32,03 (C11); 22,80 (C12); 14,24 (C13).

3.5.2.3. Síntese e caracterização do 1-(3-tetradecanamidapropil)imidazol ($C_{14}Alm$)

Foram utilizados 114,19g (0,5 moles) de ácido 1-tetradecanóico e 68,75g (0,55 moles) de 1-(3-aminopropil)imidazol. A $C_{14}Alm$ sintetizada foi recristalizada 3 vezes em acetona tendo sido obtidos 145,89 (0,435 moles) do produto, com rendimento de 87,0%. Essa substância é um sólido branco com ponto de fusão de 55°C.

IV, pastilha de KBr: IV: 3307 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2848 e 2917 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1637 (banda amida I), , 1547 (banda amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3) : 7,46 (singleto, 1H, H1, Não houve desdobramento do pico.); 6,95 (triplete, 1H, H2, $J_{2-3} = 1,3$); 7,05 (triplete, 1H, H3); 3,99 (triplete, 2H, H4, $J_{4-5} = 6,9$); 2,00 (quintupeto, 2H, H5, $J_{5-6} = 6,6$); 3,26 (quadrupeto, 2H, H6, $J_{6-7} = 5,2$); 6,07 (triplete, 1H, H7); 2,16 (triplete, 2H, H8, $J_{8-9} = 7,0$); 1,61 (quintupeto, 2H, H9, $J_{9-10} = 6,4$); 1,25 (singleto largo, 16H, H10); 0,88 (triplete, 3H, H11, $J_{10-11} = 6,8$).

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 137,09 (C1); 129,29 (C2); 119,06 (C3); 44,65 (C4); 31,27 (C5); 36,65 (C6); 174,01 (C7); 36,48 (C8); 25,90 (C9); 29,43 (C10); 31,94 (C11); 22,71 (C12); 14,14 (C13).

3.5.2.4. Síntese e caracterização do 1-(3-hexadecanamidapropil)imidazol (C₁₆Alm)

Foram utilizados 128,21g (0,5 moles) de ácido 1-hexadecanóico e 68,75g (0,55 moles) de 1-(3-aminopropil)imidazol. A C₁₂Alm sintetizada foi recristalizada 3 vezes em acetona tendo sido obtidos 172,62 (0,475 moles) do produto, com rendimento de 95,0%. Essa substância é um sólido branco com ponto de fusão de 71°C.

IV, pastilha de KBr: 3308 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2848 e 2917 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1637 (banda amida I), 1547 (banda amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3) : 9,85 (singleto, 1H, H1, Não houve desdobramento do pico.); 7,45 (triplete, 1H, H2, $J_{2-3} = 1,3$); 7,84 (triplete, 1H, H3); 3,43 (triplete, 2H, H4, $J_{4-5} = 6,9$); 2,22 (quintupeto, 2H, H5, $J_{5-6} = 6,6$); 3,30 (quadrupeto, 2H, H6, $J_{6-7} = 5,2$); 7,39 (triplete, 1H, H7); 2,30 (triplete, 2H, H8, $J_{8-9} = 7,0$); 1,61 (quintupeto, 2H, H9, $J_{9-10} = 6,4$); 1,25 (singleto largo, 18H, H10); 0,88 (triplete, 3H, H11, $J_{10-11} = 6,8$).

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 137,14 (C1); 123,38 (C2); 123,34 (C3); 47,68 (C4); 30,47 (C5); 36,78 (C6); 175,01 (C7); 36,49 (C8); 26,04 (C9); 29,82-29,47 (C10); 32,03 (C11); 22,79 (C12); 14,23 (C13).

Figura 3.10. Exemplo de espectro de RMN ^1H obtido para as amidas; neste caso está sendo mostrado o espectro obtido para a C_{14}Alm

Figura 3.11. Exemplo de espectro de RMN ^{13}C obtido para as amins; neste caso está sendo mostrado o espectro obtido para a C_{14}Alm

3.5.3. Síntese dos LITs: cloretos de 1-metil-3-(3-acilaminopropil)imidazólio

Os cloretos de 1-metil-3-(3-acilaminopropil)imidazólio foram sintetizados segundo o esquema da figura 3.12:

Figura 3.12. Síntese dos cloretos de 1-metil-3(3-acilaminopropil) imidazólio

Adotou-se o seguinte procedimento sintético geral:

A um balão de três bocas, equipado com condensador de refluxo, contendo 0,1 mol de 1-(3-acilamidapropil)imidazol (C_{10}Alm , C_{12}Alm , C_{14}Alm e C_{16}Alm) dissolvidos em 100 mL de acetona, adicionou-se lentamente 50 mL de uma solução de acetona contendo 0,11 mol de iodometano. A reação foi feita sob atmosfera de N_2 , a 70°C durante 6 horas. Produto foi purificado por recristalização, utilizando-se acetona.

O produto resultante, iodeto de 1-metil-3-(3-alkilamidapropil)imidazólio, foi submetido à troca iônica. Nesta etapa, Utilizou-se uma coluna preenchida com cerca de 200 mL de resina macro-porosa SGA550OH (Purolite; grupos $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$; 1,1 meq/mL), sendo a capacidade final de troca suficiente para aproximadamente 0,2 mol do tensoativo. A resina foi lavada com água deionizada, e neutralizada com HCl 1 mol/L; novamente lavada com água deionizada até se obter teste negativo para o cloreto, ($\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$). (Vogel, 1981) Em seguida, a coluna foi condicionada com metanol anidro (2 L). A solução com a amostra, na qual se queria fazer a troca iônica, foi adicionada à coluna e eluída com metanol (25 a 50 mL/min), até teste negativo para cloreto. Os sais de cloreto dos tensoativos foram cristalizados em acetona e secos sob pressão reduzida.

Nas seções seguintes são apresentados a caracterização de cada tensoativo, por RMN de ^1H e de ^{13}C (em CDCl_3 , referência TMS). Nas atribuições feitas dos espectros de RMN de ^1H , foi utilizada a numeração dos núcleos de H conforme a estrutura abaixo, figura 3.13:

Figura 3.13. Numeração utilizada na atribuição dos espectros de RMN ^1H

Enquanto que, para as atribuições dos espectros de RMN de ^{13}C , a numeração utilizada foi a seguinte, figura 3.14:

Figura 3.14. Numeração utilizada na atribuição dos espectros de RMN ^{13}C

As atribuições dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram como consta acima.

3.5.3.1. Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-decanamidapropil)imidazólio ($\text{C}_{10}\text{AMelmCl}$)

O rendimento obtido para a síntese do Iodeto de 1-metil-3-(3-decanamidapropil)imidazólio foi de 68%, obtendo-se um sólido branco, p.f. 40°C . A

pureza do iodeto de 1-metil-3-(3-decanamidapropil)imidazólio, $C_{10}AMelmI$ foi verificada por análise elementar, abaixo se encontra o resultado:

Tabela 3.3. Resultado da análise elementar para o $C_{10}AMelmI$

Iodeto de 1-metil-3-(3-decanamidapropil)imidazólio		
	Experimental	Calculado
% C	48,31	48,46
% H	7,58	7,66
% N	9,92	9,97

Este foi submetido à troca iônica. Obtendo-se $C_{10}AMelmCl$; rendimento de 92%; caracterizado por RMN 1H e ^{13}C . Os resultados encontram-se a seguir:

RMN de 1H (em $CDCl_3$) : 9,86 (singleto, 1H, **H1**, Não houve desdobramento do pico.); 7,59 (triplete, 1H, **H2**, $J_{2-3} = 1,8$); 7,84 (triplete, 1H, **H3**); 4,41 (triplete, 2H, **H4**, $J_{4-5} = 6,4$); 2,14 (quintupeto, 2H, **H5**, $J_{5-6} = 6,6$); 3,22 (quadrupeto, 2H, **H6**, $J_{6-7} = 5,4$); 8,31 (triplete, 1H, **H7**); 2,29 (triplete, 2H, **H8**, $J_{8-9} = 7,0$); 1,58 (quintupeto, 2H, **H9**, $J_{9-10} = 6,4$); 1,25 (singleto largo, 12H, **H10**); 0,87 (triplete, 3H, **H11**, $J_{10-11} = 6,8$); 4,05 (singleto, 3H, **H12**).

RMN de ^{13}C (em $CDCl_3$): 137,15 (**C1**); 123,30 (**C2**); 122,68 (**C3**); 47,25 (**C4**); 30,07 (**C5**); 36,41 (**C6**); 174,65 (**C7**); 36,20 (**C8**); 25,85 (**C9**); 29,54-29,14 (**C10**); 31,70 (**C11**); 22,51 (**C12**); 13,87 (**C13**); 35,24 (**C14**).

3.5.3.2. Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-dodecanamidapropil)imidazólio ($C_{12}AMelmCl$)

O rendimento obtido para a síntese do Iodeto de 1-metil-3-(3-dodecanamidapropil)imidazólio foi de 70%, obtendo-se um sólido branco com p.f. 50°C. A pureza do iodeto de 1-metil-3-(3-dodecanamidapropil)imidazólio, C₁₂AMelml foi verificada por análise elementar, abaixo se encontra o resultado:

Tabela 3.4. Resultado da análise elementar para o C₁₂AMelml

Iodeto de 1-metil-3-(3-dodecanamidapropil)imidazólio		
	Experimental	Calculado
% C	50,78	50,78
% H	8,02	8,07
% N	9,21	9,35

Este foi submetido à troca iônica. Obtendo-se C₁₂AMelmlCl; rendimento 92%; caracterizado por RMN ¹H e ¹³C; os resultados encontram-se a seguir:

RMN de ¹H (em CDCl₃) : 9,86 (singleto, 1H, H₁, Não houve desdobramento do pico.); 7,58 (triplete, 1H, H₂, J₂₋₃ = 1,8); 7,85 (triplete, 1H, H₃); 4,41 (triplete, 2H, H₄, J₄₋₅ = 6,4); 2,13 (quintupeto, 2H, H₅, J₅₋₆ = 6,6); 3,22 (quadrupeto, 2H, H₆, J₆₋₇ = 5,4); 8,30 (triplete, 1H, H₇); 2,27 (triplete, 2H, H₈, J₈₋₉ = 7,0); 1,58 (quintupeto, 2H, H₉, J₉₋₁₀ = 6,4); 1,24 (singleto largo, 14H, H₁₀); 0,87 (triplete, 3H, H₁₁, J₁₀₋₁₁ = 6,8); 4,04 (singleto, 3H, H₁₂).

RMN de ¹³C (em CDCl₃): 137,17 (C₁); 123,34 (C₂); 122,78 (C₃); 47,20 (C₄); 30,07 (C₅); 36,40 (C₆); 174,63 (C₇); 36,23 (C₈); 25,80 (C₉); 29,55-29,19 (C₁₀); 31,75 (C₁₁); 22,51 (C₁₂); 13,95 (C₁₃); 35,27 (C₁₄).

3.5.3.3. Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-tetradecanamidapropil)imidazólio (C₁₄AMelmCl)

O rendimento do iodeto de 1-metil-3-(3-tetradecanamidapropil)imidazólio foi de 86%; sólido branco; p.f. 65°C. os resultados da análise elementar foram:

Tabela 3.5. Resultado da análise elementar para o C₁₄AMelmI

Iodeto de 1-metil-3-(3-tetradecanamidapropil)imidazólio		
	Experimental	Calculado
% C	52,81	52,83
% H	8,24	8,44
% N	8,67	8,80

Este foi submetido à troca iônica; rendimento 90%; caracterizado por RMN ¹H e ¹³C; os resultados encontram-se a seguir:

RMN de ¹H (em CDCl₃) : 9,84 (singleto, 1H, H₁, Não houve desdobramento do pico.); 7,51 (triplete, 1H, H₂, J₂₋₃ = 1,8); 7,88 (triplete, 1H, H₃); 4,44 (triplete, 2H, H₄, J₄₋₅ = 6,4); 2,22 (quintupeto, 2H, H₅, J₅₋₆ = 6,6); 3,29 (quadrupeto, 2H, H₆, J₆₋₇ = 5,4); 7,33 (triplete, 1H, H₇); 2,31 (triplete, 2H, H₈, J₈₋₉ = 7,0); 1,62 (quintupeto, 2H, H₉, J₉₋₁₀ = 6,4); 1,25 (singleto largo, 16H, H₁₀); 0,88 (triplete, 3H, H₁₁, J₁₀₋₁₁ = 6,8); 4,08 (singleto, 3H, H₁₂).

RMN de ¹³C (em CDCl₃): 136,97 (C₁); 123,42 (C₂); 123,28 (C₃); 47,57 (C₄); 30,44 (C₅); 37,09 (C₆); 174,85 (C₇); 36,68 (C₈); 25,96 (C₉); 29,71-29,37 (C₁₀); 31,93 (C₁₁); 22,70 (C₁₂); 14,14 (C₁₃); 35,30 (C₁₄).

3.5.3.4. Síntese e caracterização do cloreto de 1-metil-3-(3-hexadecanamidapropil)imidazólio (C₁₆AMelmCl)

O rendimento obtido para a síntese do Iodeto de 1-metil-3-(3-hexadecanamidapropil)imidazólio foi de 97%; sólido branco; p.f. 80°C. Os resultados de análise elementar foram :

Tabela 3.6. Resultado da análise elementar para o C₁₆AMelmI

Iodeto de 1-metil-3-(3-hexadecanamidapropil)imidazólio		
	Experimental	Calculado
% C	54,37	54,65
% H	8,71	8,77
% N	8,26	8,31

Este foi submetido à troca iônica; rendimento de 91%; caracterizado por RMN ¹H e ¹³C; os resultados encontram-se a seguir:

RMN de ¹H (em CDCl₃) : 10,28 (singleto, 1H, H₁, Não houve desdobramento do pico.); 7,48 (triplete, 1H, H₂, J₂₋₃ = 1,8); 7,84 (triplete, 1H, H₃); 4,45 (triplete, 2H, H₄, J₄₋₅ = 6,4); 2,15 (quintupeto, 2H, H₅, J₅₋₆ = 6,6); 3,23 (quadrupeto, 2H, H₆, J₆₋₇ = 5,4); 8,39 (triplete, 1H, H₇); 2,30 (triplete, 2H, H₈, J₈₋₉ = 7,0); 1,60 (quintupeto, 2H, H₉, J₉₋₁₀ = 6,4); 1,24 (singleto largo, 18H, H₁₀); 0,88 (triplete, 3H, H₁₁, J₁₀₋₁₁ = 6,8); 4,06 (singleto, 3H, H₁₂).

RMN de ¹³C (em CDCl₃): 137,90 (C₁); 123,23 (C₂); 123,03 (C₃); 47,39 (C₄); 30,28 (C₅); 36,58 (C₆); 174,86 (C₇); 36,43 (C₈); 25,96 (C₉); 29,72-29,37 (C₁₀); 31,93 (C₁₁); 22,69 (C₁₂); 14,13 (C₁₃); 35,16 (C₁₄).

Figura 3.15. Exemplo de espectro de RMN ^1H obtido para as aminos; neste caso está sendo mostrado o espectro obtido para a $\text{C}_{14}\text{AlmCl}$

Figura 3.16. Exemplo de espectro de RMN ^{13}C obtido para as aminos; neste caso está sendo mostrado o espectro obtido para a $\text{C}_{14}\text{AlmCl}$

3.5.4. Determinação da cmc e da área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial

Para a determinação da cmc e da área mínima seguiu-se o seguinte procedimento:

Foram feitas diversas soluções aquosas de tensoativo, com concentrações crescentes. Essas soluções foram utilizadas para a determinação da tensão superficial utilizando o tensiômetro de gota pendente. A partir dos resultados obtidos

plotou-se γ em função de $\log [\text{tensoativo}]$ como mostra a figura 3.17. Tal gráfico é composto por duas retas que se interceptam na cmc.

Figura 3.17. Gráfico da variação da tensão superficial em função do $\log [\text{tensoativo}]$ para $\text{C}_{16}\text{AMelmCl}$.

Os valores de área mínima por molécula na interface solução/ar ($A_{\min}$) foram obtidos calculando-se a concentração do excesso na superfície do cátion e do ânion do tensoativo e, a partir desta, os valores de $A_{\min}$ (ver seção 1.3.4.1. da introdução).

As concentrações do excesso na superfície foram calculadas pela Equação 1.8, derivada da equação de adsorção de Gibbs (Rosen, 1989), sendo que o coeficiente de atividade, $f_{\pm}$, foi calculado pela equação estendida de Debye-Hückel (Equação 1.12).

Calculado o valor de $\Gamma_{\text{R4N}^+\text{X}^-}$, máx., $A_{\min}$ pode ser calculado pela Equação 1.9.

3.5.5. Determinação da cmc e do grau de dissociação da micela, por condutância

O procedimento adotado para as medidas de condutância foi o seguinte:

Com o auxílio de uma bureta automática adicionou-se, várias alíquotas de uma solução concentrada do tensoativo (ca. de 7 vezes a cmc estimada) sobre 10 mL de água deionizada, mantida em uma cela de titulação fechada e termostatzada na temperatura desejada, medindo-se o valor da condutividade às várias concentrações resultantes do tensoativo. Os volumes adicionados, o controle da temperatura, e a aquisição dos dados de condutância foram controlados por um computador. Foram feitas várias leituras, sendo a média e o inverso do desvio padrão (como peso do ponto) utilizados nos cálculos posteriores.

Plotou-se a variação da condutância em função da concentração do tensoativo, como mostrado na figura 3.18a. Tais gráficos são compostos por duas retas com intercessão na cmc. A cmc também pode ser determinada plotando-se a condutividade equivalente (condutividade específica por mol de soluto) em função da raiz quadrada da concentração, (Rosen, 1989) como mostrado na figura 3.18b. A cmc é o ponto onde ocorre uma quebra brusca na curva obtida.

Figura 3.18. a. Gráfico típico da variação da tensão da condutividade específica em função da concentração molar do tensoativo; **b.** Gráfico típico da variação da tensão

da condutividade equivalente em função da raiz quadrada da concentração molar do tensoativo, ambos para o tensoativo $C_{14}AMelmCl$

3.5.6. Determinação de números de agregação micelar por medidas de espalhamento estático de luz

As determinações de cmc do tensoativo em presença de sal ($[NaCl]=8 \times cmc$) e do número de agregação das micelas (N_{ag}) foram feitas simultaneamente medindo-se a intensidade de luz espalhada a 90° a diferentes concentrações de tensoativo. Os gráficos da variação da intensidade de luz espalhada (I_s) em função da concentração de tensoativo ($[Tensoativo]$) são compostos por duas partes com intercessão na cmc Figura 3.19.

Figura 3.19. Exemplo da variação da intensidade de luz espalhada em função da concentração de tensoativo, para $C_{14}AMelmCl$

Os valores de $(I_s - I_{s,cmc})$ em função de $(c_{Tens} - cmc)$ na faixa de concentração de 1 a 25 g/L foram utilizados para a obtenção da massa molar das micelas usando o tratamento de dados conforme proposto por Debye, (Hiemenz & Rajagopalan, 1997) e, o número de agregação (N_{ag}) foi obtido dividindo-se a massa molar da

micela pela massa molar do tensoativo (monômero). O valor do incremento de índice de refração em função da concentração da fase dispersa (dn/dc) foi determinado a 25°C, com as mesmas soluções acima, a partir da inclinação do gráfico de índice de refração versus concentração (em g/mL) da fase dispersa, como mostra a Figura 3.20.

Figura 3.20. Gráfico típico da variação do índice de refração versus [Tensoativo], para C₁₄AMImCl.

3.5.7. Determinação da polaridade microscópica da água interfacial por sondas solvatocrômicas

Preparou-se as soluções de tensoativo utilizando uma solução de NaOH 10^{-4} mol L⁻¹ ao invés de água. Foram preparadas as soluções de sonda com as seguintes concentrações: QBS = 0,002 mol L⁻¹, WB = 0,002 mol L⁻¹, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina = 0,006 mol L⁻¹, 4-nitroanilina = 0,013 mol L⁻¹, 4-nitroanisol = 0,003 mol L⁻¹. A concentração final da sonda na solução micelar foi de 2×10^{-4} mol L⁻¹ para a QBS; 1×10^{-4} mol L⁻¹ para a WB; 2×10^{-4} mol L⁻¹ para a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, 4×10^{-4} mol L⁻¹ para a 4-nitroanilina; e 5×10^{-5} mol L⁻¹ para a 4-nitroanisol.

Transferiu-se as soluções (sonda/tensoativo) para cubetas de quartzo com 1 cm de espessura; e termostatizando-as a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos. Os espectros de absorção foram adquiridos em triplicata numa velocidade de 140 nm/min; e calcularam-se os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ através da primeira derivada do espectro de absorção. As incertezas nos valores de E_{T} (sonda) foram menores que $0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Neste ensaio utilizou-se uma solução de NaOH ao invés de água com o intuito de evitar qualquer protonação das sondas, que resultaria na perda da banda de transferência de carga dependente da polaridade do meio. Em relação à cmc, o uso da solução de NaOH, na concentração utilizada, não provoca alterações significantes. (Cutler et al., 1978; Novaki & El Seoud 1999)

4. Resultados e discussão

Serão apresentados os resultados referentes às sínteses dos líquidos iônicos (LIs) abordando aspectos da síntese e determinação estrutural. Em seguida o estudo termosolvatocrômico das sondas em misturas binárias de água e LI será discutido, destacando as interações entre os dois componentes da mistura e entre estes e a sonda. Em relação a esse estudo, será aplicado ao sistema, o modelo de solvatação que foi utilizado pelo grupo de pesquisa para misturas água-solvente molecular.

Após a abosdagem dos LIs, a discussão irá prosseguir com os líquidos iônicos tensoativos, mostrando aspectos da síntese e determinação estrutural. Logo após, serão mostrados os resultados e discussões em relação à determinação dos parâmetros físico-químicos das soluções aquosas de LITs, por exemplo, a variação da cmc em relação ao tamanho da cadeia alquílica. Por fim, serão apresentados os resultados da aplicação do solvatocromismo no estudo da interface das micelas de LITs, destacando-se a determinação da polaridade e concentração da água interfacial e propriedades como acidez, basicidade e polarizabilidade.

4.1. Síntese e caracterização dos líquidos iônicos estudados

Dentre os LIs os mais estudados, encontram-se os derivados de 1,3-dialquilimidazólio. (Wilkes, 2002) Portanto, optou-se estudar esta classe de compostos neste trabalho. O primeiro LI sintetizado foi o cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio, entretanto a temperatura de fusão do mesmo é superior à temperatura ambiente, p.f. = 67-69 °C. Desta forma, os estudos de polaridade do mesmo só seriam possíveis em temperatura elevadas. Para contornar a situação, decidiu-se realizar a troca do

radical metila, pelo radical alila para obter o AlBulmCl que é líquido a temperatura ambiente. A síntese deste composto levou a rendimentos satisfatórios, veja Parte Experimental item 3.4, as principais fontes de perda foram a destilação do 1-butilimidazol e o tratamento do LI com carvão ativo; o mesmo ocorreu com o AlHxlmCl.

Foi possível trabalhar com AlMelmCl, mesmo não sendo líquido à temperatura ambiente (p.f. = 52-53°C). Uma vez que uma vez fundido, este LI demora várias horas para se solidificar à temperatura ambiente. No entanto, não foi possível trabalhar com este LI à temperatura de 10°C.

Tanto o AlMelmCl e AlBulmCl já são conhecidos de estudos anteriores (Martins et al., 2008), portanto somente o espectro de RMN de ^1H foi obtido para confirmar as estruturas dos 3 LIs sintetizados.

4.2. Solvatação por líquidos iônicos e suas misturas binárias com água

Para o estudo solvatocrômico das misturas binárias aquosas dos LIs, foram utilizadas sondas conhecidas, sendo elas: MePMB r_2 , OcPMB r_2 e MeQMBr r_2 , representadas na figura 4.1 (Martins et al. 2006, Martins et al. 2008).

Figura 4.1. Estrutura molecular das sondas utilizadas no estudo realizado, além dos respectivos valores de pK em água e log P

De estudos anteriores (Martins et al., 2006), sabe-se que a escala empírica de polaridade $E_T(\text{MePMBBr}_2)$ e $E_T(\text{OcPMBBr}_2)$ correlaciona de forma linear com a escala $E_T(30)$, sendo esta a escala empírica de polaridade mais estudada. Os coeficientes de correlação, r , destas duas sondas foram calculadas a partir de um estudo envolvendo 34 solventes próticos e apróticos, obtendo-se $r = 0,9685$ para a MePMBBr_2 e $0,9691$ para o OcPMBBr_2 . (Martins et al., 2006) Além disso, a sonda MeQMBr_2 , correlaciona com $E_T(30)$ de acordo com um polinômio de segundo grau, essa correlação foi feita em 38 solventes e obteve-se um coeficiente de correlação $r^2 = 0,9626$. (Martins et al., 2008) Esta dependência não linear é atribuída às formas zwitteriônica e quinonóide da sonda MeQMBr_2 , a Figura 4.2 mostra estas duas formas e o estado fundamental e excitado da sonda. O fato observado deve-se ao efeito de anelação, que é a fusão do benzeno à piridina. Tal fusão, promove a existência de duas formas na sonda, a zwitteriônica e a quinonóide, que interferindo no estado fundamental e excitado da sonda.

Figura 4.2. Representação das duas formas limitantes (zwitterônica e quinonóide) da sondas baseadas respectivamente, na piridina e quinolina.

O estudo dessas três sondas em misturas binárias de LIs, visam investigar:

- I. O efeito do aumento do caráter hidrofóbico da sonda em misturas binárias aquosas de LI. Tal estudo será feito a partir de duas mudanças estruturais distintas: o aumento do tamanho da cadeia alquílica e o aumento do número de anéis aromáticos da sonda
- II. A influência do aumento da hidrofobicidade dos LIs
- III. As interações solvofóbicas das misturas aquosas de LI, comparando-as com solventes moleculares, no caso o 1-propanol, PrOH, e 2-1-butoxietanol, BuOEtOH.

De acordo com a Figura 4.1, pode-se dizer que o pKa das sondas MePMBBr₂ OcPMBBr₂ e MeQMBBr₂, são bastante próximos, todavia, são muito diferentes em relação à lipofilicidade do solvente, observado pela escala empírica log P. (Martins et al., 2006) Esta escala é bastante utilizada para a determinação do caráter lipofílico ou hidrofóbico de uma substância, e é dada pelo coeficiente de partição da

substância entre a água e o 1-octanol, ambos mutualmente saturados, sendo: $\log P = \log ([\text{substância}]_{1\text{-octanol}} / [\text{substância}]_{\text{água}})$ (Leo & Hansch, 1999); compostos hidrofílicos e hidrofóbicos estão associados a valores de $\log P$ negativos e positivos, respectivamente. Para possibilitar o estudo das interações hidrofóbicas entre as sondas e os LIs, foi necessário determinar o $\log P$ dos LIs, tornando possível uma correlação direta entre a lipofilicidade das sondas e dos LIs. A seguir será mostrado e discutido os resultados do ensaio de determinação do $\log P$ dos LIs.

4.2.1. Medidas de $\log P$: determinação e variação na série de LIs estudada

Com o objetivo de determinar $\log P$ dos LIs, optou-se pela titulação por precipitação (Svehla 1979), sendo esta, acompanhada com um condutivímetro. Esta titulação forneceu resultados bastante precisos, uma vez que o ponto de viragem foi bastante claro; além disso, a formação do sal de AgCl é bastante conhecida; e, sendo sua constante de produto de solubilidade $1,8 \times 10^{-10}$, (Lide 1992) as incertezas geradas pela presença de cloretos dissociados são desprezíveis. Abaixo se encontra o gráfico da titulação, a condutância está em escala reduzida para tornar possível uma comparação entre os LIs.

Figura 4.3. Determinação do log P dos LIs através da titulação condutimétrica dos íons cloreto utilizando uma solução padrão de AgNO₃. Os símbolos ▲, ●, ■ representam o AIMeImCl, AlBuImCl e AlHxImCl respectivamente.

Os valores de log P encontrados foram -1,467, -1,080 e -0,858 para o AIMeImCl, AlBuImCl, e AlHxImCl, respectivamente, isso mostra que os LIs são mais solúveis em água do que em 1-octanol. E como esperado, a lipofilicidade aumenta em função do aumento do número de átomos de carbono, N_C, do grupo (variável) R do AIRImCl. Esse aumento pode ser representado por uma equação de reta: $\log P = 1.583 + 0.122 N_C$; $r = 0.9968$. Esta correlação linear indica uma resposta linear da hidrofobicidade dos LIs estudados

Os LIs estudados diferem em sua solubilidade em 1-octanol por um fator de 4,1. Comparando com solventes clássicos como o PrOH, a lipofilicidade deste solvente é 52,1, 21,4 e 12,8 vezes maior que do AIMeImCl, AlBuImCl, and AlHxImCl, respectivamente.

4.2.2. Solvatocromismo em misturas binárias de água e LIs.

A partir dos ensaios realizados, foi possível observar as respostas solvatocrômicas das sondas MePMB₂, OcPMB₂, MeQMBr₂ nas misturas de LIs-água. Além disso, com o intuito de comparar os LIs com solventes moleculares, também foram realizados ensaios em misturas de água com PrOH, e BuOEtOH; a Figura 4.4 mostra os resultados obtidos. Para possibilitar a comparação das respostas solvatocrômicas em função da estrutura das sondas e dos solventes foi utilizada uma escala reduzida de polaridade, $E_T(\text{sonda})^r$, calculada pela equação 4.1. Sendo assim, o gráfico abaixo mostra a variação do $E_T(\text{sonda})^r$ em função da fração molar analítica de água, χ_A , a 25°C.

$$E_T(\text{Sonda})^r = \frac{E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente ou mistura binária}} - E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}}{E_T(\text{Sonda})_{\text{água}} - E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}} \quad \text{Equação 4.1}$$

Figura 4.4. Resposta solvatocrômica das sondas MePMB₂, OcPMB₂ e MeQMBr₂ nas misturas binárias de água e LI e nos solventes moleculares PrOH e BuOEtOH.

Os símbolos empregados são: ★, ◆, ■, ●, ▲ para PrOH, BuOEtOH, AlMeImCl, AlBulmCl, AlHxImCl, respectivamente. A linha reta que conecta as polaridades dos solventes puros representa a solvatação ideal da sonda na mistura binária.

Analizando os gráficos, é observada uma resposta não linear, tal fato é atribuído a solvatação não ideal da sonda, devido a diversos fatores e/ou mecanismos de interação soluto/solvente. Por exemplo, o enriquecimento da camada de solvatação da sonda no solvente com maior permissividade relativa, ϵ_r , leva a um “enriquecimento dielétrico”, e conseqüentemente a um comportamento não ideal, (Suppan & Ghoneim, 1997). Isso não ocorre no sistema estudado, pois como a ϵ_r da água é maior do que dos LIs (Wakai et al., 2005) e dos solventes moleculares estudados (Lide, 1992), se ocorresse o fenômeno de “enriquecimento dielétrico” da sonda, as curvas da Figura 4.4 deveriam estar acima da reta que conecta a polaridade da água e do LI; é observado o contrário.

O comportamento não ideal do sistema estudado pode ser explicado pela solvatação preferencial da sonda por um componente da mistura, a partir de interações específicas soluto/solvente e interações não específicas, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, e interações solvofóbicas. Como citado na literatura (El Seoud, 2009), muitas misturas binárias de água e solventes são micro-heterogêneas, havendo a possibilidade da solvatação preferencial da sonda pelo micro-domínios menos polares, ocasionando o desvio observado na Figura 4.4. Conseqüentemente, espera-se solvatação não ideal.

4.2.2.1. Extensão do modelo de solvatação empregado para solventes moleculares para LIs

Um dos principais objetivos deste trabalho é avaliar se o modelo de solvatação proposto pelo grupo, a partir de estudos passados com misturas binárias aquosas com solventes próticos e apróticos, consegue descrever o fenômeno não ideal observado nas misturas binárias de LI. O modelo se baseia no pressuposto que a mistura binária contém os dois solventes puros e um “complexo”, este constituído por espécies ligadas por ligações de hidrogênio. Sendo assim, nos sistemas estudados estariam presentes o solvente (Solv), LI ou solventes moleculares, água (A), e um complexo Solv-A. (El Seoud 2007, Martins et al., 2008)

Neste modelo, a água interage como o solvente para formar *explicitamente* a espécie mista solvente-água (Solv-A), de acordo com a equação 4.2.

Estas três espécies presentes no *meio* competem pela a camada de solvatação da sonda e são representados pelos equilíbrios descritos pelas equações 4.3 a 4.5.

Nestes equilíbrios, (m) representa o número de moléculas cuja troca na camada de solvatação afeta o valor de $E_T(\text{sonda})$, geralmente valor ≤ 2 . Este parâmetro não deve ser confundido com o número total de moléculas de solventes ao redor da sonda. Para as diferentes misturas estudadas, assumiu-se que a estequiometria de formação do complexo Solv-A é de 1:1. Essa simplificação tornou conveniente o tratamento dos dados de solvatocromismo, e proporcionou regressões com bons coeficientes de correlação, como podem ser vistos na Tabela 4.3. O modelo citado se mostrou válido para inúmeras sondas solvatcrômicas. (El Seoud, 2009)

Em relação aos complexos Solv-A, no caso dos LIs, a formação de espécies ligadas com a água através de ligações de hidrogênio já foi demonstrada por IV (Cammarata et al., 2001; Rebelo et al., 2004), RMN (Martins et al., 2008) e por cálculos teóricos. (Wang & Voth, 2006). Uma estrutura plausível para o complexo é a água interagindo por ligações de hidrogênio entre o cátion e o ânion, em particular com o C-H2 relativamente ácido do anel imidazólio do LI. A formação de complexos compostos por moléculas de LI interagindo com mais moléculas de água é possível. (Li et al. 2007). A utilização de espécies mistas com estequiometria diferentes de 1:1 podem ser tratadas como uma mistura da espécie 1:1 mais um excesso de água. (Bastos et al., 2006; Silva et al., 2007; Roses et al., 1995).

As constantes de equilíbrios, denominados “fatores de fracionamento de solvente”, ϕ , descrevem as trocas de solventes na camada de solvatação da sonda, e por isso devem ser expressos pelas frações molares *efetivas* ou locais e não analíticas, de acordo com as equações 4.6 a 4.8, obtidas a partir de 4.3-4.5, depois de manipulação algébrica.

$$\varphi_{A/Solv} = \frac{x_A^{Sonda} / x_{Solv}^{Sonda}}{(x_A^{Efetiva} / x_{Solv}^{Efetiva})^m} \quad \text{Equação 4.6}$$

$$\varphi_{Solv-A/Solv} = \frac{x_{Solv-A}^{Sonda} / x_{Solv}^{Sonda}}{(x_{Solv-A}^{Efetiva} / x_{Solv}^{Efetiva})^m} \quad \text{Equação 4.7}$$

$$\varphi_{Solv-A/A} = \frac{x_{Solv-A}^{Sonda} / x_A^{Sonda}}{(x_{Solv-A}^{Efetiva} / x_A^{Efetiva})^m} \quad \text{Equação 4.8}$$

Nestas equações, (4.6 a 4.8), $x_i^{Efetiva}$ refere-se à fração molar efetiva da espécie "i" em solução e x_i^{Sonda} representa a fração molar da espécie "i" na camada de solvatação da sonda.

Os valores de φ indicam, portanto, por qual componente da mistura a sonda é preferencialmente solvatada. No caso de $\varphi_{A/Solv} = 1$, a composição da camada de solvatação corresponde à composição do restante da solução e desta forma não existe solvatação preferencial. Ou seja, há dependência linear de $E_T(\text{sonda})$ sobre χ_A . No entanto, este comportamento nunca foi observado nos estudos de solventes moleculares com água (El Seoud, 2009). Para $\varphi_{A/Solv} > 1$, a camada de solvatação é mais rica em água do que o restante da solução, para $\varphi_{A/Solv} < 1$ observa-se o contrário, e a camada de solvatação é mais rica de solvente. O mesmo raciocínio pode ser usado para a interpretação dos resultados de $\varphi_{Solv-A/Solv}$ (espécie mista substituindo o solvente) e $\varphi_{Solv-A/A}$ (espécie mista substituindo a água).

Desta forma, considerando-se que a camada de solvatação seja composta pelas três espécies, A, Solv e Solv-A, pode-se descrever a E_T^{obs} como a somatória

da polaridade de cada um dos componentes, E_T^A , E_T^{Solv} e $E_T^{\text{Solv-A}}$, multiplicadas pelas frações molares de χ_A^{Sonda} , $\chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}}$ e $\chi_{\text{Solv-A}}^{\text{Sonda}}$, respectivamente, veja a equação 4.9.

$$E_T^{\text{obs}} = \chi_A^{\text{Sonda}} E_T^A + \chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Solv}} + \chi_{\text{Solv-A}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Solv-A}} \quad \text{Equação 4.9}$$

Através da equação de $\chi_A^{\text{Sonda}} + \chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}} + \chi_{\text{Solv-A}}^{\text{Sonda}} = 1$, e substituindo-se as equações 4.5 e 4.6 na equação 4.8, tem-se como resultante a equação 4.10:

$$E_T^{\text{obs}} = \frac{\left(\chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}}\right)^m E_T^{\text{Solv}} + \varphi_{A/\text{Solv}} \left(\chi_A^{\text{Efetiva}}\right)^m E_T^A + \varphi_{\text{Solv-A}/\text{Solv}} \left(\chi_{\text{Solv-A}}^{\text{Efetiva}}\right)^m E_T^{\text{Solv-A}}}{\left(\chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}}\right)^m + \varphi_{A/\text{Solv}} \left(\chi_A^{\text{Efetiva}}\right)^m + \varphi_{\text{Solv-A}/\text{Solv}} \left(\chi_{\text{Solv-A}}^{\text{Efetiva}}\right)^m}$$

Equação 4.10

Quando os fatores de fracionamentos são iguais a 1 não existe solvatação preferencial e a equação 4.10 é reduzida à 4.9 uma vez que o valor de (m) é praticamente 1, ou seja, este modelo também é capaz de descrever a solvatação ideal.

Os valores de φ são calculados por iteração através da dependência de E_T^{obs} sobre a composição do meio (equação 4.10) e os demais valores: (m) e $E_T^{\text{Solv-A}}$ são obtidos. No entanto, para o cálculo das constantes de fracionamento, é necessário o conhecimento das frações efetivas das três espécies presentes no meio que são obtidas através dos valores das constantes de associação, K_{assoc} , das espécies mistas. Estas constantes são obtidas através dos dados precisos de densidade das misturas binárias aquosas de solventes

4.2.2.2. Determinação da constante de associação entre LIs e água

A determinação do K_{assoc} a partir dos dados de densidade foi feita de acordo com os estudos anteriores do grupo, e seus detalhes encontram-se descritos na literatura (El Seoud 2007; El Seoud 2009). Neste ensaio, estudou-se a variação da densidade da mistura binária (ρ_{mixt}) em diferentes volumes de solvente (16 misturas); as medidas foram feitas a 25, 35, 40 e 45 °C. A Figura 4.5. ilustra um gráfico típico do comportamento observado.

Figura 4.5. Variação da densidade do sistema em relação à fração volumétrica de AlilBulmCl, ϕ_{LI} , mostrando o efeito sinérgico. As medidas foram realizadas a 25, 35, 40 e 45°C.

A partir dos resultados obtidos, calculou-se a constante de dissociação das espécies mistas, K_{dissoc} , de acordo com as equações 4.11 e 4.12.

$$K_{\text{dissoc}} = \frac{[\text{Solv}]_{\text{Bk; Efetiva}} [\text{A}]_{\text{Bk; Efetiva}}}{[\text{Solv} - \text{A}]_{\text{Bk; Efetiva}}} \quad \text{Equação 4.11}$$

$$\rho_{\text{mixt}} = \frac{[\text{A}]_{\text{Bk; Efetiva}} M_{\text{A}} + [\text{Solv}]_{\text{Bk; Efetiva}} M_{\text{Solv}} + [\text{Solv} - \text{A}]_{\text{Bk; Efetiva}} M_{\text{Solv-A}}}{[\text{A}]_{\text{Bk; Efetiva}} V_{\text{A}} + [\text{Solv}]_{\text{Bk; Efetiva}} V_{\text{Solv}} + [\text{Solv} - \text{A}]_{\text{Bk; Efetiva}} V_{\text{Solv-A}}} \quad \text{Equação 4.12}$$

Onde M e V representam, respectivamente, a massa molar e o volume molar das espécies. $V_{\text{Solv-A}}$ pode ser calculado pela equação 4.12 por iteração.

Nos ensaios realizados para os líquidos iônicos, os valores de K_{assoc} ($K_{\text{assoc}} = 1/K_{\text{dissoc}}$) a diferentes temperaturas estão listados na tabela 4.1. Analisando os valores de K_{assoc} segundo van't Hoff, observou-se que $\ln K_{\text{assoc}}$ em relação a $1/T$ é linear possuindo excelentes coeficientes de correlação, as equações 4.13, 4.14 e 4.15 mostram os resultados para os LIs AlMelmCl, AlBulmCl e AlHxlmCl, respectivamente:

$$\ln K_{\text{assoc}} = -0.490 + 1269.611 T^{-1} \text{ (K)}, r = -0.9996, \text{sd} = 0.0053 \quad \text{Equação 4.13}$$

$$\ln K_{\text{assoc}} = -4.661 + 2388.870 T^{-1} \text{ (K)}, r = -0.9985, \text{sd} = 0.0147 \quad \text{Equação 4.14}$$

$$\ln K_{\text{assoc}} = -5.731 + 2641.625 T^{-1} \text{ (K)}, r = -0.9999, \text{sd} = 0.0018 \quad \text{Equação 4.15}$$

Sendo a equação de van't Hoff (Atkins & de Paula, 2008):

$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Equação 4.16}$$

Onde ΔS corresponde à variação de entropia, ΔH a variação de entropia, R a constante universal dos gases perfeitos e T a temperatura.

A partir da equação 4.16 é possível calcular as entalpias de formação dos complexos LI-A, sendo -0,64, -1,20 e -1,33 kcal mol⁻¹, para o AlMeImCl, AlBuImCl, e AlHxImCl, respectivamente. Estes resultados mostram que a suposição feita sobre a estequiometria 1:1 dos complexos LI-A descreve adequadamente os dados de densidade, além disso, a formação do LI-A é exotérmica, sendo que a energia aumenta linearmente com o aumento do número de carbonos do grupo alquílico do LI (N_C); isto pode observado com o gráfico da Figura 4.6, cuja equação linear possui um excelente coeficiente de correlação, $r = 0,9930$.

Tabela 4.1. Valor das constantes de associação dos complexos LI-A a várias temperaturas

Mistura binária	Temperatura, °C	K _{assoc} , L mol ⁻¹
AlMeImCl/A	25	43.30
	35	37.73
	40	35.32
	45	33.15
	60 ^a	27.69
AlBuImCl/A	10 ^a	43.63
	25	28.55
	35	22.00
	40	19.44
	45	17.26
	60 ^a	12.30

AlHxImCl/A	10 ^a	36.54
	25	22.83
	35	17.16
	40	14.93
	45	13.09
	60 ^a	9.01

a- Valores calculados utilizando a equação de van't Hoff.

Figura 4.6. Dependência do $\ln K_{\text{assoc}}$ em relação ao N_c , número de átomos de carbono no grupo alquílico do LI. A equação correspondente é: $\ln K_{\text{assoc}} = 3.8882 - 0.1287 \cdot N_c$; $r = 0.9930$. Estudo realizado a 25°C

Tendo conhecimento dos valores de K_{assoc} a partir da equação 4.10 é possível calcular a concentração efetiva das espécies presentes em solução, a Figura 4.7

mostra a distribuição das espécies para os três ILs estudados à temperatura de 25°C.

Figura 4.7: Dependência da concentração das espécies nas misturas binárias de água e LI. Os dados representam a temperatura de 25°C, e os símbolos empregados ●, ■, ★ correspondem ao IL, à W, e ao complexo 1:1 IL-W, respectivamente.

A figura 4.7 mostra um resultado interessante, pois com o aumento do N_c , a fração máxima do complexo LI-A, $\chi_{\text{AlRImCl-A}}$, diminui de 0,110, 0,066 e 0,050, e muda para as regiões mais ricas em água, $\chi_A = 0,63$, 0,68 e 0,71, para AlMeImCl, AlBuImCl, AlHxImCl, respectivamente. Além disso, foi observada uma tendência similar para as mesmas misturas LI-A a diferentes temperaturas, tal comportamento pode ser observado na Figura 4.8. Este último resultado também é observado em misturas aquosas de solventes moleculares (El Seoud 2007), indicando que o aumento da temperatura desestabiliza as ligações de hidrogênio entre o LI e a água, como pode ser deduzido a partir dos valores de φ .

Figura 4.9: Dependência da concentração das espécies nas misturas binárias de água e LI em função da temperatura. Os gráficos representam o comportamento para o AlBulmCl, a 25, 40, e 60 °C, respectivamente. Os símbolos empregados são ●, ■, ▲ para o LI, A, e o complexo 1:1 LI-A, respectivamente.

4.2.2.3. Influência das interações solvofóbicas no solvatocromismo de misturas binárias de água e LIs.

Sabendo o modelo de solvatação aplicado, a seção seguinte irá focar na discussão do comportamento observado nos sistemas binários aquosos estudados.

A variação da $E_T(\text{sonda})$ em função do χ_A , obtido para as misturas binárias aquosas de LIs e solventes moleculares, pode ser ajustada com curvas polinomiais, cujos resultados estão expressos na tabela 4.2, juntamente com os coeficientes de

correlação, (r^2) e desvio padrão (sd). Os gráficos da Figura 4.4, são complexos, exigindo a utilização de polinômios de 6º grau para um bom ajuste. No entanto, como mostrado no rodapé da Tabela 4.2, foi necessário a utilização de polinômios de 8º grau para descrever melhor os dados do AlHxImCl e BuOEtOH; em relação aos dados do PrOH, estes já foram publicados em estudos anteriores (Martins et al., 2006; Martins et al., 2008). Baseado nos resultados e na fração molar efetiva de água, utilizando o modelo de solvatação discutido, foi possível calcular os fatores de fracionamento, que estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.2. Dados de solvatocromismo para as sondas utilizadas nas misturas binárias aquosas de LIs. A dependência polinomial $E_T(\text{sonda})$ em função da fração molar analítica de água na mistura binária, $\chi_A^{\text{Analítica}}$, foi calculada de acordo com a equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{LI} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$.

Solvente	Sonda	$E_T(\text{Sonda})_{LI}^a$	B	C	D	E	F	G	r^{2b}	sd ^b
AlMeImCl	MePMB ₂	55,95 [-0,02]	0,86	9,60	-34,34	87,84	-101,69	47,06	0,9999	0,0035
	OcPMB ₂	55,34 [-0,03]	1,48	-1,87	26,06	-46,52	35,06	-4,86	0,9982	0,1550
	MeQMB ₂	47,72 [0,16]	-6,94	110,07	-524,67	1160,13	-1164,36	436,43	0,9972	0,3401
AlBuImCl	MePMB ₂	55,60 [0,11]	-2,83	71,99	-355,99	803,34	-823,75	316,76	0,9999	0,0095
	OcPMB ₂	55,01 [0,20]	-6,30	121,53	-604,41	1353,57	-1378,88	524,81	0,9945	0,5191
	MeQMB ₂	47,19 [0,21]	-7,98	136,00	-673,53	1506,36	-1535,62	585,87	0,9941	0,6441
AlHxImCl ^c	MePMB ₂	54,64 [0,03]	-2,99	212,11	-2131,40	9799,97	-23682,65	31154,42	0,9957	0,3078
	OcPMB ₂	54,27 [0,05]	-10,50	385,87	-3785,88	17224,32	-41380,34	54199,45	0,9826	0,9890
	MeQMB ₂	46,62 [0,05]	-11,79	390,38	-3759,81	17007,55	-40758,08	53328,94	0,9890	0,8999
BuOEtOH ^p	MePMB ₂	55,08 [0,01]	-9,92	319,25	-2863,56	12629,16	-29945,77	39012,37	0,9957	0,3062
	OcPMB ₂	53,36 [0,02]	-8,95	342,59	-3099,13	13603,16	-32141,20	41800,56	0,9949	0,3535
	MeQMB ₂	46,17 [0,05]	-17,30	516,68	-4690,49	20698,31	-49033,58	63787,20	0,9872	0,9527

a- Os valores dentro das chaves correspondem a $E_T(\text{sonda, calculado}) - E_T(\text{sonda, experimental})$

b- Os símbolos (r^2) e (sd) se referem ao coeficiente de correlação e ao desvio padrão, respectivamente

c- Para um melhor ajuste dos dados do AlHxImCl foi necessário a utilização de um polinômio de 8° grau, segundo a equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{LI} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6 + H(\chi_A)^7 + I(\chi_A)^8$. Para MePMBBr₂ os coeficientes H e I são respectivamente, -21109.30 e 5770.29. Para OcPMBBr₂, os coeficientes H e I são respectivamente, -36588.20 e 9965.37; para MeQMBr₂ os coeficientes H e I são respectivamente, -35989.82 e 9804.32.

d- Para um melhor ajuste dos dados do BuOEtOH foi necessário a utilização de um polinômio de 8° grau, segundo a equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{LI} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6 + H(\chi_A)^7 + I(\chi_A)^8$. Para MePMBBr₂ os coeficientes H e I são respectivamente, -26304.49 e 7173.75. . Para OcPMBBr₂ os coeficientes H e I são respectivamente, -28172.18 e 7686.34; para MeQMBr₂ os coeficientes H e I são respectivamente, -42931.11 e 11682.53

Tabela 4.3. Análise da resposta solvatocrômica das sondas MePMBBr₂, OcPMBBr₂, and MeQMBr₂ nas misturas de água com os ILs, 1-PrOH; BuOEtOH.

AlHxImCl										
Sonda	T, °C	M	$\Phi(A/\text{Solv})$	$\Phi(\text{solv-A}/\text{A/solv})$	$\Phi(\text{Solv-A}/A)$	$E_T(\text{sonda})_{\text{Solv}}$	$E_T(\text{sonda})_A$	$E_T(\text{sonda})_{\text{Solv-A}}$	r^2	Chi ²
MePMBBr ₂	25	1,183	0,078	1,285	16,474	55,95 [±0,03]	65,26 [±0,04]	60,40 [±2,12]	0,9990	0,0117
OcPMBBr ₂	25	1,249	0,072	1,360	18,889	55,35 [±0,11]	64,64 [±0,03]	60,26 [±1,62]	0,9997	0,0008
MeQMBr ₂	25	1,205	0,040	1,120	28,000	47,47 [±0,10]	58,52 [±0,15]	54,68 [±3,21]	0,9998	0,0023

AlBulmCl										
Sonda	T, °C	M	$\Phi(A/Solv)$	$\Phi(solv-A/solv)$	$\Phi(Solv-A/A)$	$E_T(sonda)Solv$	$E_T(sonda)A$	$E_T(sonda)Solv-A$	r^2	χ^2
MePMBr2	25	0,973	0,075	1,428	19,040	55,54 [±0,10]	65,28 [±0,15]	61,56 [±0,12]	0,9997	0,0048
OcPMBr2	25	0,943	0,071	1,529	21,535	54,91 [±0,10]	65,63 [±0,15]	60,02 [±0,42]	0,9996	0,0038
MeQMBr2	25	1,032	0,036	1,330	36,940	47,09 [±0,03]	58,62 [±0,04]	53,54 [±1,41]	0,9998	0,0019
AlHxlmCl										
Sonda	T, °C	M	$\Phi(A/Solv)$	$\Phi(solv-A/solv)$	$\Phi(Solv-A/A)$	$E_T(sonda)Solv$	$E_T(sonda)A$	$E_T(sonda)Solv-A$	r^2	χ^2
MePMBr2	25	0,801	0,072	1,511	20,986	54,61 [±0,14]	65,23 [±0,17]	61,74 [±1,08]	0,9997	0,0092
OcPMBr2	25	0,759	0,069	1,621	23,493	54,22 [±0,03]	64,65 [±0,03]	57,37 [±0,42]	0,9999	0,0011
MeQMBr2	25	0,902	0,032	1,574	49,187	46,57 [±0,01]	58,56 [±0,20]	52,78 [±0,52]	0,9999	0,0007
1-Propanol										
Sonda	T, °C	M	$\Phi(A/Solv)$	$\Phi(solv-A/solv)$	$\Phi(Solv-A/A)$	$E_T(sonda)Solv$	$E_T(sonda)A$	$E_T(sonda)Solv-A$	r^2	χ^2
MePMBr2	25	1,359	0,215	32,546	151,377	54,95 [±0,08]	65,42 [±0,11]	59,68 [±0,25]	0,9990	0,0133
OcPMBr2	25	1,618	0,200	98,820	494,100	54,54 [±0,07]	64,71 [±0,09]	58,00 [±0,13]	0,9992	0,0093
MeQMBr2	25	1,594	0,144	53,580	372,083	47,44 [±0,07]	57,80 [±0,10]	51,08 [±0,19]	0,9992	0,0103
2-Butoxietanol										
Sonda	T, °C	M	$\Phi(A/Solv)$	$\Phi(solv-A/solv)$	$\Phi(Solv-A/A)$	$E_T(sonda)Solv$	$E_T(sonda)A$	$E_T(sonda)Solv-A$	r^2	χ^2
MePMBr2	25	1,100	0,121	34,505	285,165	54,87 [±0,02]	65,27 [±0,03]	59,62 [±0,13]	0,9999	0,0009
OcPMBr2	25	1,073	0,085	36,292	426,965	53,34 [±0,06]	64,64 [±0,07]	58,04 [±0,29]	0,9996	0,0045
MeQMBr2	25	1,181	0,076	42,433	558,329	46,85 [±0,02]	58,63 [±0,03]	50,24 [±0,09]	0,9999	0,0010

Como visto anteriormente, a comparação das respostas solvatocrômicas em função da estrutura das sondas e dos solventes foi simplificada utilizando uma escala reduzida de polaridade de acordo com a equação 4.1; além disso, para melhorar a visualização do desvio do comportamento ideal da solvatação, calcularam-se os desvios reduzidos $(Desvio)^f$, através da equação 4.17. Em relação a esta última equação, no caso de uma solvatação ideal, a correlação entre as duas espécies puras, A e Solv, deveria ser uma linha reta conectando os pontos 0 e 1;

sendo assim, sob estas condições, numa solvatação ideal qualquer valor de $E_T(\text{sonda})^r$ deveria ser igual ao valor correspondente de χ_w ; justificando assim a equação 4.17. Os valores calculados são mostrados na Figura 4.9 e na tabela 4.4, onde foi fixado um valor arbitrário de $\chi_A = 0.80$ para mostrar os valores de $(\text{Desvio})^r$.

$$(\text{Desvio})^r = \chi_A - E_T(\text{Sonda})^r$$

Equação 4.17

Figura 4.9. Desvios reduzidos da linearidade para as curvas de resposta solvatocrômica das sondas utilizadas em relação à χ_A , a 25 °C. A parte (A), (B), e (C), respectivamente mostra o desvio para a MePMBBr₂, OcPMBBr₂, e MeQMBBr₂

Tabela 4.4. Desvios reduzidos da linearidade para as respostas solvatocrômicas das sondas MePMBBr₂, OcPMBBr₂, e MeQMBBr₂ em função da fração molar analítica da água χ_w das misturas binárias com os solventes empregados, onde $\chi_A = 0,80$

Sonda/Solvente	AlMeImCl	AlBuImCl	AlHxImCl	PrOH	BuOEtOH
	Desvio da $E_T(\text{sonda})^r$ da linearidade				
MePMBBr ₂	0,34	0,41	0,47	0,28	0,40
OcPMBBr ₂	0,32	0,43	0,56	0,37	0,43
MeQMBBr ₂	0,39	0,50	0,56	0,39	0,48

Analizando todos os resultados obtidos, mostrados principalmente na tabela 4.3, pode-se dizer que a qualidade do ajuste do modelo de solvatação discutido

anteriormente é muito boa, justificado pelos valores de (r^2) e (χ^2), além disso, há uma excelente concordância entre os valores de $E_T(\text{sonda})_{\text{solv}}$ e $E_T(\text{sonda})_A$ experimental e calculado. Logo, o pressuposto 1:1 Solv-A, aparenta ser um caso geral, abrangendo as soluções aquosas de LIs e solventes moleculares.

Os valores obtidos de (m) estão de acordo com os resultados de solvatação por solventes moleculares aquosos obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa, uma vez que foram encontrados valores de (m) entre 1 e 2. (El Seoud, 2009). Além disso, uma recente simulação de dinâmica molecular sobre a solvatação da sonda 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenilpiridínio-1-il) fenolato em etanol mostrou que a camada de solvatação do oxigênio fenolato é formado por cerca de 1,2 moléculas de etanol. (Fidale, 2010) Logo, os valores de (m) encontrados, concordam com os reportados na literatura.

De acordo com os resultados, os valores de $\phi_{A/LI}$ são muito menores que 1, indicando que a água não é eficiente em deslocar o LI da camada de solvatação da sonda, como já foi discutido anteriormente, seção 4.2.2.1. Tal fato pode ser explicado devido às interações entre o LI e a sonda, sendo elas: combinação de ligações de hidrogênio, especialmente entre o H2 ácido do anel imidazólio e o oxigênio fenolato da sonda; (Dawber & Williams, 1986; Kolle & Dronskowski, 2004) interação entre o Cl^- e o nitrogênio positivamente carregado da sonda, e interações solvofóbicas. Tais interações fazem com que o LI se ligue mais fortemente à sonda do que a água.

Pode-se observar que todos os valores de $\phi_{LI-A/LI}$ e $\phi_{LI-A/A}$ são > 1 , indicando que todas as sondas são mais eficientemente solvatadas pela espécie LI-A do que pelos solventes precursores. Além disso, todos os $\phi_{LI-A/A}$ são maiores que os correspondentes $\phi_{LI-A/LI}$ indicados, estando de acordo com os valores baixos de $\phi_{A/LI}$;

isso mostra que o complexo LI-A é mais eficiente em deslocar a água da camada de solvatação da sonda do que o LI. Pois, enquanto que a água solvata a sonda por um simples mecanismo (ligações de hidrogênio com o oxigênio fenolato); (Dawber & Williams, 1986) ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações solvofóbicas estão presentes nas interações tanto do LI como do complexo LI-W. Além disso, em contraste com a solvatação por solventes moleculares aquosos, ver Tabela 4.3 e outros dados publicados, (El Seoud 2009; Sato et al., 2010) a faixa de $\phi_{LI-A/LI}$ calculado não está longe de 1, indicando que a solvatação pelo complexo LI-A é dominado pelos componentes do LI, em parte devido à eficiente interação por ligações de hidrogênio mencionada acima e interações dipolares com o imidazólio.

Ao analisar o comportamento de uma sonda em diferentes solventes, e o comportamento de um solvente em diferentes sondas, a dependência dos dados de solvatocromismo em relação à estrutura da sonda e dos solventes fica clara, mostrando a importância das interações da sonda e LI, incluindo fracas ligações de hidrogênio entre grupos CH_2 do LI e os elétrons- π da sonda; (Takahashi et al., 2010) interações eletrostáticas entre o cátion do LI e os elétrons- π da sonda, observado a partir dos dados de solubilização de componentes aromáticos em LIs, (D'Anna et al., 2010) e estudos de dispersão de nêutrons em misturas binárias de LI e benzeno; (Deetlefs et al., 2005) e as interações dos íons do LI entre si e com a água, de acordo com os resultados obtidos por estudos calorimétricos de misturas de LI e água. (Ficke & Brennecke, 2010).

Analisando os valores de $\phi_{LI-A/LI}$ e $\phi_{LI-A/A}$ da sonda OcPMB r_2 em diferentes LI, observa-se que o aumento da hidrofobicidade do LI está ligado ao aumento dos valores de ϕ ; pois variando o comprimento do grupo alquil do líquido iônico na ordem (metil $\rightarrow$ 1-butil $\rightarrow$ 1-hexil) os valores $\phi_{LI-A/LI}$ aumentam na ordem (1.36 $\rightarrow$ 1.529 $\rightarrow$

1.621) e $\phi_{(LI-A/A)}$ aumentam ($18.889 \rightarrow 21.535 \rightarrow 23.493$). Um caso similar é mostrado na Figura 4.9 e na Tabela 4.4, onde o desvio da linearidade aumenta na ordem: $0.32 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.56$ na mesma direção. O fato observado, não pode ser justificado por Hammett uma vez que o σ_{para} de grupos alquil são similares, sendo, -0.17, -0.16, -0.15, para o metil, 1-butil e 1-hexil, respectivamente, (Hansch et al., 1991), além disso, esses grupos não têm grande influência na alteração da acidez do anel imidazólio. Sendo assim, uma explicação plausível para a dependência da resposta solvatocrômica da mesma sonda em diferentes LIs aquosos, está fundamentada na crescente importância das interações solvofóbicas entre a sonda e o LI. Neste sentido, vale ressaltar que a maioria dos desvios de linearidade relatados na Tabela 4.4 são maiores para misturas de LI e água do que para os solventes moleculares, embora estes últimos sejam mais lipofílicos, como mostrados pelo log P correspondente, ver Figura 4.1. Isso está ligado ao fato de que os LIs puros são mais estruturados, com o íon cloreto ligado a diversos anéis imidazólio, através de seus hidrogênios relativamente ácidos, em particular C2-H. (Dong et al. 2006; Urahata & Ribeiro, 2005; Lopes & Padua, 2006; Wang & Voth, 2006) Vários estudos provam esta evidência, por exemplo, RMN, (Mele et al. 2005; Zhao et al. 2008) e simulações de dinâmica molecular, (Bernardes et al., 2011) que mostraram que os LIs em água, mesmo aqueles com pequenas cadeias alquílicas, formam estruturas organizadas em todo intervalo χ_A . Esta estruturação resulta em interações solvofóbicas relativamente eficientes entre a sonda e os grupos alquila do LI. Os dados apresentados na dissertação indicam que essa estruturação é mais relevante para interações solvofóbicas do que para valores de log P.

Em relação aos solventes moleculares, o mesmo raciocínio discutido anteriormente pode ser aplicado, pois o BuOEtOH além poder formar agregados em

água, pode apresentar uma interação solvofóbica mais acentuada do que o propanol. Esta expectativa está de acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.4. Assim, para cada sonda, os desvios de linearidade e os valores de $\phi_{(\text{Solv-A/A})}$ seguem a ordem: BuOEtOH > PrOH. Exceto para um caso único com a sonda MePMB₂, cujos os valores de $\phi_{(\text{Solv-A/Solv})}$ mostram a ordem inversa (PrOH > BuOEtOH), indicando que é mais fácil deslocar o PrOH da camada de solvatação da sonda do que o BuOEtOH.

Ao analisar o comportamento de um solvente em diferentes sondas, observa-se que os valores de ϕ , e os desvios de linearidade (exceto para um único caso, de acordo com a tabela 4.3, são maiores para a sonda OcPMB₂ do que para a sonda MePMB₂; isso ocorre pois quanto mais hidrofóbica a sonda, maior a interação com a mistura binária, devido às interações solvofóbicas. No entanto, os resultados da sonda baseada na quinolina, são exceção, uma vez que, exceto para um único caso, todos os valores de $\phi_{(\text{LI-A/A})}$ e todos os desvios da linearidade, são maiores para a sonda MeQMBr₂ do que para a sonda OcPMB₂. Tal fato pode ser atribuído ao efeito de anelação, que influencia a energia de transição, pois no estado fundamental a sonda MeQMBr₂ possui 2 formas canônicas, a zwitteriônica e a quinonóide. A contribuição desta última é maior, fazendo com que a sonda seja mais suscetível a interações solvofóbicas, independente do seu log P. A solvatação da MeQMBr₂ nos diferentes solventes mostrou a mesma dependência da lipofilicidade, sendo que em todos os LIs e solventes moleculares, a ordem dos fatores de fracionamento, e dos desvios da idealidade foi o mesmo das outras sondas, isto é, AlHxImCl > AlBulmCl > AlMelmCl; BuEtOH > PrOH;

Por último, pode-se observar que todos os valores de $\phi_{(\text{Solv-A/Solv})}$ e $\phi_{(\text{Solv-A/A})}$ são muito maiores para as misturas aquosas de alcoóis do que para as misturas

aquosas de LI, isso pode ser explicado devido à interação relativamente forte do LI com a água, atenuando a eficiência de solvatação do complexo. Atualmente, há inúmeras evidências mostrando que as interações LI-A são mais fortes do que as interações A-A, como por exemplo, cálculos teóricos e determinação de excessos de entalpia de misturas de LIs com água. (Ficke & Brennecke, 2010) O fenômeno observado também pode ocorrer em misturas de água com solventes moleculares que interagem fortemente com água, em particular DMSO. (Martins et al. 2008; Martins et al., 2006)

4.2.3. Termosolvatocromismo de misturas binárias aquosas de líquidos iônicos

Os resultados anteriores mostraram a atuação e importância das interações solvofóbicas nas misturas binárias de LIs e solventes moleculares. Com o intuito de tornar o trabalho mais completo, foi realizado um estudo sobre a influência da temperatura na solvatação das misturas binárias aquosas de LIs e misturas binárias de água e PrOH; utilizando a sonda MePMB₂. Os resultados obtidos estão expressos graficamente na Figura 4.11, optou-se por utilizar $E_T(\text{MePMB}_2)$ reduzida para possibilitar uma comparação direta entre os sistemas estudados.

Figura 4.10. Termo-solvatocromismo da sonda MePMBr₂ em misturas binárias de água com LIs e água com PrOH, os símbolos empregados são □, ■, ▲, ● para o PrOH, AlMeImCl, AlBulImCl, AlHxImCl, respectivamente

A partir dos dados de termosolvatocromismo acima, foi calculado a dependência polinomial da $E_T(\text{MePMBr}_2)$ em função da fração molar analítica de água, numa faixa de temperatura de 10 a 60°C; os resultados estão mostrados na tabela 4.5, juntamente com os valores de (r^2) e (sd). Observa-se que a qualidade deste ajuste é muito boa, devido aos valores de (r^2) e (sd), mostrando uma boa concordância com os dados calculados e experimentais.

A Figura 4.11 mostra os gráficos de contorno, polaridade do solvente/temperatura/composição da mistura, da sonda MePMBr₂ nas três misturas binárias de LI. Analisando os dados presentes nesses gráficos e aplicando o modelo de solvatação discutido anteriormente na seção 4.2.2.1, obteve-se os resultados apresentados na tabela 4.5. Nesta tabela, os dados foram organizados em função da lipofilicidade do LI em cada temperatura, além disso, os dados das misturas binárias aquosas de PrOH, obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa, (Martins et al., 2006) também foram adicionados.

Figura 4.11. Gráficos de contorno, polaridade do solvente /temperatura/composição da mistura, da sonda MePMBr₂ nas misturas binárias de AlMeImCl, AlBuImCl, e AlHxImCl, respectivamente.

Tabela 4.5. Análise da resposta termo-solvatocrômica da sonda MePMBr₂ nas misturas de água e LI

Solvente	T, °C	m	$\varphi_{A/Solv}$	$\varphi_{Solv-A/Solv}$	$\varphi_{Solv-A/A}$	$E_T(\text{sonda})_{Solv}$	$E_T(\text{sonda})_A$	$E_T(\text{sonda})_{Solv-A}$	r^2	χ^2
AlBulmCl	10	0,998	0,066	1,486	22,398	55,66 [± 0,03]	65,87 [± 0,05]	60,61 [± 0,08]	0,9998	0,0024
AlHelmCl		1,000	0,062	1,524	24,589	54,98 [± 0,02]	65,87 [± 0,03]	59,70 [± 0,06]	0,9999	0,0012
PrOH ^a		1,580	0,211	71,138	337,147	55,45 [± 0,06]	66,00 [± 0,08]	59,76 [± 0,11]	0,9995	0,0069
AlMeImCl	25	1,183	0,078	1,285	16,474	55,95 [± 0,02]	65,26 [± 0,05]	60,40 [± 0,04]	0,9994	0,0015
AlBulmCl		0,973	0,075	1,428	19,040	55,54 [± 0,07]	65,28 [± 0,02]	61,56 [± 0,03]	0,9995	0,0036
AlHelmCl		0,858	0,070	1,468	20,954	54,86 [± 0,02]	65,27 [± 0,03]	61,16 [± 0,04]	0,9999	0,0006
PrOH ^a		1,359	0,215	32,546	151,377	54,95 [± 0,08]	65,42 [± 0,11]	59,68 [± 0,25]	0,999	0,0133
AlMeImCl	40	1,091	0,087	1,182	13,586	55,77 [± 0,05]	65,17 [± 0,04]	60,74 [± 0,05]	0,9989	0,0080
AlBulmCl		0,907	0,084	1,314	15,703	55,34 [± 0,01]	65,16 [± 0,02]	62,72 [± 0,07]	0,9999	0,0006
AlHelmCl		0,711	0,078	1,358	17,383	54,68 [± 0,01]	65,16 [± 0,01]	61,42 [± 0,03]	0,9999	0,0001
PrOH ^a		1,300	0,233	27,653	118,682	54,34 [± 0,09]	65,21 [± 0,12]	59,35 [± 0,33]	0,999	0,0142
AlMeImCl	60	1,066	0,099	1,128	11,394	55,64 [± 0,04]	64,83 [± 0,05]	60,93 [± 0,04]	0,9998	0,0024
AlBulmCl		0,917	0,095	1,254	13,195	55,24 [± 0,02]	64,89 [± 0,05]	62,10 [± 0,05]	0,9997	0,0027
AlHelmCl		0,669	0,089	1,301	14,629	46,42 [± 0,03]	57,50 [± 0,05]	53,21 [± 0,15]	0,9997	0,0022
PrOH ^a		1,110	0,239	13,105	54,833	53,70 [± 0,10]	64,88 [± 0,13]	59,60 [± 0,70]	0,9989	0,0166

a- Dados extraídos da literatura (Martins et al., 2006)

A partir dos dados obtidos, pode-se dizer novamente que a qualidade do ajuste do modelo de solvatação discutido anteriormente é muito boa, justificado pelos valores de (r^2) e (χ^2), mostrando também uma excelente concordância entre os valores de $E_T(\text{sonda})_{\text{soliv}}$ e $E_T(\text{sonda})_A$ experimental e calculado.

Em relação aos valores de (m), estes estão próximos de um e decrescem em função do aumento da temperatura. Seguem esta tendência também, todos os valores de $E_T(\text{MePMBR}_2)_{\text{LI}}$ e $E_T(\text{MePMBR}_2)_A$, mostrando que o aumento da temperatura muda a solvatação da a sonda, uma vez que quanto maior a temperatura maior a energia cinética das moléculas; levando ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio e interações dipolares. (Marcus 2001). Já os valores dos fatores de fracionamento, ϕ , levam às mesmas observações discutidas na seção 4.2.2.3.

4.3. Líquidos Iônicos Tensoativos: Cloretos de 1-metil-3(3-acilaminopropil)imidazólio

4.3.1. Síntese e caracterização dos LITs estudados

Em relação à purificação dos ácidos carboxílicos, devido à experiência anterior de nosso grupo de pesquisa, optou-se por realizar a purificação através dos ésteres correspondentes. A pureza “tensoativa” (surface-active pure) do tensoativo é necessária para a determinação da área de superfície pela isoterma de adsorção de Gibbs.

As rotas sintéticas empregadas mostraram ser bastante eficientes, alcançando rendimentos de até 97%. Ao comparar o rendimento obtido com o tamanho da cadeia do tensoativo, observa-se que o rendimento aumenta com o crescimento da cadeia. Uma explicação plausível para este fato, é que com o

aumento da cadeia, a hidrofobicidade do tensoativo aumenta, deixando-o menos solúvel no solvente da recristalização, no caso a acetona.

A atribuição dos espectros de RMN ^1H para as amidas, obtidas pela reação dos ácidos com o 1-(3-aminopropil)imidazol, foi relativamente simples, pois mesmo com o aparelho com frequência de 200 MHz (campo de 4,70 tesla), foi possível observar quase todos os desdobramentos e deslocamentos dos hidrogênios, com exceção do hidrogênio C2-H do imidazol. Este é relativamente ácido, e troca com facilidade, por exemplo, com D_2O . Para não cometer nenhum equívoco foram realizadas experiências de 2D-COSY e 2D-HETCOR. Ambos os espectros são mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13.

Figura 4.12. Exemplo de espectro 2D-COSY para o tensoativo $\text{C}_{14}\text{AMImCl}$.

Figura 4.13. Exemplo de espectro 2D-HETCOR para o tensoativo C₁₄AMelMCl.

4.3.2. Estudos físico-químicos das soluções aquosas dos LITs sintetizados

4.3.2.1. Estudo da adsorção na interface solução/ar

Os estudos da adsorção dos tensoativos na interface solução-ar, na presente Dissertação, foram feitos medindo-se a tensão superficial, γ em N m^{-1} , das soluções, em função da concentração do tensoativo, utilizando-se um tensiômetro de gota. Na Figura 4.14 é apresentado um exemplo típico dos resultados obtidos.

Figura 4.14 - Dependência da tensão superficial, γ , em função da concentração do tensoativo, $C_{14}\text{AMelmCl}$ a 25 °C.

Essas medidas fornecem: concentração micelar crítica, cmc ; tensão superficial na cmc , γ_{cmc} ; área mínima ocupada na interface solução-ar por molécula de tensoativo, A_{min} ; concentração necessária para reduzir a tensão superficial da água em 20 mN/m, C_{20} ; energia livre de adsorção de Gibbs, ΔG_{ads} . Estas grandezas foram calculadas utilizando-se as Equações 1.6 a 1.11 (item 1.3.4.1). Na Tabela a seguir são apresentados os valores obtidos.

Tabela 4.6. Resumo dos resultados obtidos por tensão superficial.

Tensoativo	$10^3 \times \text{cmc}, \text{mol L}^{-1}$	$\gamma_{\text{cmc}}, \text{mN m}^{-1}$	$10^3 (C_{20}), \text{mol L}^{-1}$	$\text{p}C_{20}$	$A_{\text{min}}, \text{nm}^2$	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}, \text{kJ mol}^{-1}$
$C_{10}\text{AMelmCl}$	36,05	43,2	6,61	2,18	0,65	-26,2
$C_{12}\text{AMelmCl}$	8,87	43,5	2,95	2,53	0,63	-29,5
$C_{14}\text{AMelmCl}$	2,75	43,9	1,17	2,93	0,62	-33,7
$C_{16}\text{AMelmCl}$	0,70	44,2	0,40	3,4	0,59	-36,5

O negativo do logaritmo da concentração de tensoativo necessária para reduzir a tensão superficial de um solvente em 20 dyn/cm ($-\log C_{20} = pC_{20}$) é uma medida da eficiência da adsorção. Quanto maior o valor de pC_{20} , maior a adsorção do tensoativo na interface, e maior a redução da tensão superficial. Para uma série homóloga de tensoativos, os valores de pC_{20} aumentam linearmente com o aumento da cadeia hidrofóbica, (Rosen, 1989; Myers, 1999) como pode ser observado na tabela 4.6.

Em relação à energia livre de adsorção de Gibbs, ΔG°_{ads} , esta pode ser considerada como uma soma de contribuições dos seus segmentos:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{ads \text{ cabeça}} + \Delta G^{\circ}_{ads \text{ CH}_3} + N_{CH_2} \cdot \Delta G^{\circ}_{ads \text{ CH}_2} \quad \text{Equação 4.18}$$

Sendo: $\Delta G^{\circ}_{ads \text{ cabeça}}$: contribuição do grupo polar;

$\Delta G^{\circ}_{ads \text{ CH}_3}$: contribuição do grupo metila terminal da cadeia hidrofóbica;

$\Delta G^{\circ}_{ads \text{ CH}_2}$: contribuição de cada grupo metileno da cadeia hidrofóbica;

N_{CH_2} : número de grupos metileno na cadeia hidrofóbica (8, 10, 12 e 14 para os tensoativos sintetizados).

O gráfico de ΔG°_{ads} em função de N_{CH_2} é uma reta (Figura 4.16). O coeficiente angular dessa reta fornece a energia livre de Gibbs para a transferência de um grupo CH_2 do seio da solução aquosa para a interface solução-ar, $\Delta G^{\circ}_{ads \text{ CH}_2}$, enquanto o coeficiente linear fornece as contribuições de $\Delta G^{\circ}_{ads \text{ cabeça}}$ mais $\Delta G^{\circ}_{ads \text{ CH}_3}$. Note que numa série homóloga de tensoativos, $\Delta G^{\circ}_{ads \text{ CH}_3}$ é independente de comprimento da cadeia carbônica, ou seja, sua contribuição é constante. Assim, o

coeficiente linear desta reta reflete, principalmente, o efeito da transferência do grupo polar do seio aquoso para a interface solução-ar. (Tanford, 1991)

Figura 4.16. Relação entre ΔG_{ads}° e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos sintetizados

Tabela 4.7. Coeficiente angular, $\Delta G_{ads}^{\circ} CH_2$, e linear, $\Delta G_{ads}^{\circ} \text{ cabeça} + \Delta G_{ads}^{\circ} CH_3$ do gráfico de $\Delta G_{ads}^{\circ} \times N_{CH_2}$

Tensoativo	$\Delta G_{ads}^{\circ} \text{ cabeça} + \Delta G_{ads}^{\circ} CH_3$, KJ mol ⁻¹	$\Delta G_{ads}^{\circ} CH_2$, KJ mol ⁻¹	Coeficiente de correlação
C _n AMelmCl	-12,17 ± 1,01	-1,75 ± 0,09	-0,99208

É possível encontrar na literatura resultados de tensão superficial para outros LITs, como por exemplo, dados da série de tensoativos brometos de 1-alkil-3-metilimidazólio (C_nMelmBr, onde n corresponde a 10, 12 e 14), e da série de

tensoativos brometos de 1-alkil-3-metilimidazólio ($C_n\text{NHCOCH}_2\text{MelmBr}$, onde n corresponde a 10, 12 e 14); a tabela abaixo mostra os valores encontrados para as séries: (Kanjilal et al., 2008)

Tabela 4.8. Dados da literatura para as séries $C_n\text{MelmBr}$ e $C_n\text{NHCOCH}_2\text{MelmBr}$

Tensoativo	$10^3 \times \text{cmc},$ mol L^{-1}	$\gamma_{\text{cmc}}, \text{mN m}^{-1}$	$A_{\text{min}}, \text{nm}^2$	$\Delta G^\circ_{\text{ads}},$ kJ mol^{-1}
$C_{10}\text{MelmBr}$	14,51	29,3	0,38	-20,54
$C_{12}\text{MelmBr}$	7,42	30,0	0,39	-22,39
$C_{14}\text{MelmBr}$	0,77	34,3	0,44	-27,61
$C_{10}\text{NHCOCH}_2\text{MelmBr}$	4,11	34,3	0,41	-23,74
$C_{12}\text{NHCOCH}_2\text{MelmBr}$	0,34	34,1	0,36	-30,11
$C_{14}\text{NHCOCH}_2\text{MelmBr}$	0,058	32,0	0,50	-34,38

Observando os dados da literatura, pode-se dizer que os valores encontrados para a série estudada estão condizentes com os valores encontrados por outros pesquisadores, além disso, observa-se que a presença da amida favorece a adsorção, devido aos menores valores de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$.

4.3.2.2. Estudo do processo de micelização

O processo de agregação, da série de tensoativos sintetizados foi estudado pela técnica de espalhamento de luz, condutimetria e tensão superficial, os dados estão expressos na Tabela 4.9. Foi necessária a utilização dessas técnicas, pois elas se complementam resultando em um estudo mais preciso e detalhado das

soluções. A discussão a seguir será organizada em função da propriedade micelar, comparando os resultados obtidos pelo uso das diversas técnicas. Além disso, quando possível, alguns resultados serão comparados com a série de tensoativos cloretos de 1-metil-3-alkylimidazólio, $C_n\text{MelmCl}$, onde n varia de 10 a 16, Figura 4.16. (Galgano, P. D., El Seoud, 2011) A escolha desta série se justifica devido à ausência do grupo propilamida presente no tensoativo abordado nesta Dissertação.

Figura 4.16 Representação da série $C_n\text{MelmCl}$.

Tabela 4.9. Resultados obtidos através da técnica de condutância e espalhamento estático de luz, para a série $C_nAMelmCl$.

T, °C	Tensoativo	$10^3 \times \text{cmc, mol L}^{-1} \text{ }^a$	A_{Evans}	α_{Frahm}	$\Delta G_{\text{mic}}, \text{ kJ mol}^{-1}$	N_{ag}
15	C ₁₀ AMelmCl	36,60	0,30	0,36	-29,86	26
	C ₁₂ AMelmCl	9,30	0,28	0,35	-35,79	46
	C ₁₄ AMelmCl	2,62	0,24	0,29	-41,89	67
	C ₁₆ AMelmCl	0,67	0,21	0,27	-48,60	85
25	C ₁₀ AMelmCl	35,90	0,31	0,38	-30,80	25
	C ₁₂ AMelmCl	8,71	0,29	0,35	-37,10	42
	C ₁₄ AMelmCl	2,52	0,26	0,30	-42,53	59
	C ₁₆ AMelmCl	0,69	0,22	0,27	-49,68	80

35	C ₁₀ AMeImCl	36,06	0,32	0,40	-31,59	23
	C ₁₂ AMeImCl	8,77	0,31	0,39	-37,95	39
	C ₁₄ AMeImCl	2,84	0,27	0,33	-43,66	52
	C ₁₆ AMeImCl	0,73	0,24	0,29	-50,74	76
45	C ₁₀ AMeImCl	36,41	0,33	0,40	-32,42	21
	C ₁₂ AMeImCl	9,10	0,32	0,39	-38,81	34
	C ₁₄ AMeImCl	3,13	0,28	0,35	-44,42	47
	C ₁₆ AMeImCl	0,81	0,25	0,32	-51,44	71
55	C ₁₀ AMeImCl	36,90	0,33	0,40	-33,22	-
	C ₁₂ AMeImCl	9,49	0,33	0,40	-39,53	-
	C ₁₄ AMeImCl	3,36	0,30	0,36	-45,01	-
	C ₁₆ AMeImCl	0,92	0,27	0,33	-51,87	-
65	C ₁₀ AMeImCl	38,01	0,34	0,41	-33,86	-
	C ₁₂ AMeImCl	10,24	0,34	0,42	-40,18	-
	C ₁₄ AMeImCl	3,70	0,31	0,38	-45,62	-
	C ₁₆ AMeImCl	1,04	0,29	0,35	-52,26	-
75	C ₁₀ AMeImCl	39,29	0,36	0,43	-34,39	-
	C ₁₂ AMeImCl	11,20	0,35	0,42	-40,70	-
	C ₁₄ AMeImCl	4,31	0,33	0,40	-45,79	-
	C ₁₆ AMeImCl	1,36	0,31	0,38	-51,86	-

a- Incertezas: $\leq 0,5\%$ (Condutância, calculados através de quadruplicata das medidas);

4.3.2.2.1. Concentração micelar crítica (cmc)

Sabe-se que a micelização não é uma transição abrupta no sistema e sim um processo de associação que ocorre numa *faixa* finita de concentração, portanto, a atribuição de um único valor à cmc é algo arbitrário. (Evans & Wennerström, 1999; Hunter, 1989) A concentração em que as micelas tornam-se detectáveis depende da sensibilidade da técnica usada. Uma regra geral diz que quanto maior o valor da cmc, mais larga a faixa de concentrações no qual a transição ocorre. (Mukerjee & Mysels, 1971) Como diferentes métodos podem refletir essa transição em diferentes extensões, algumas variações sistemáticas são esperadas nos valores de cmc. Mukerjee e Mysels (1971) fizeram uma compilação retratando diferenças nos valores de cmc determinados por diferentes técnicas. Por exemplo, nesta compilação estão presentes 54 valores de cmc para dodecilsulfato de sódio a 25 °C, que diferem entre si em até 100%.

A cmc dos LITs estudados foi determinada por duas técnicas diferentes e independentes (citadas anteriormente). A curva de condutividade versus a concentração de tensoativo consiste de duas retas com intersecção na cmc, exemplo na Figura 4.17. Tal quebra pode ser explicada pela diferença de condutividade das espécies presentes na solução abaixo e acima da cmc. Abaixo da cmc, os monômeros dos tensoativos se comportam como eletrólitos fortes. Acima da cmc a condutividade da solução diminui, pois além de parte dos contra-íons estarem associadas às micelas, estas são espécies de baixa mobilidade, que, portanto, possuem uma condutividade menor que os monômeros.

Figura 4.17. Gráfico típico da variação da tensão da condutividade específica em função da concentração molar do tensoativo, no exemplo é mostrado o C₁₄AMelmCl

Embora a experiência de condutância conte com um número relativamente grande de pontos experimentais, os valores de cmc variam, de acordo com a faixa de pontos escolhida para fazer as duas regressões lineares, antes e depois da cmc. Para resolver este problema, foi escrito um programa, similar ao de Carpena et al. (2002). A cmc foi calculada a partir do ajuste dos dados de condutividade versus concentração de tensoativo na equação 4.19.

$$\kappa(c) = \kappa(0) + a_1 c + dx(a_2 - a_1) \ln \left(\frac{1 + e^{(c-cmc)/dx}}{1 + e^{-cmc/dx}} \right) \quad \text{equação 4.19}$$

Levando-se em consideração as variações nos valores de cmc determinados por técnicas diferentes, como explicadas anteriormente, há uma excelente concordância entre os valores de cmc da Tabela 4.10. Além disso, os valores de cmc diminuem com o aumento da cadeia carbônica do tensoativo, devido ao

aumento na hidrofobicidade do monômero. (Attwood & Florence, 1983; Lindman & Wennerstrom, 1980)

Com os resultados obtidos, descritos na Tabela 4.9, em relação ao tensoativo $C_{10}AMelmCl$ e $C_{12}AMelmCl$ é possível observar uma parábola descrevendo a variação da cmc com a temperatura, sendo que com o aumento da cadeia alquílica do tensoativo, o mínimo da cmc aparece em temperaturas menores, de acordo com a Figura 4.18. Tal dependência entre o mínimo da cmc e o comprimento de cadeia hidrofóbica dos tensoativos já foi citada na literatura. (Gonzalez-Perez et al., 2001) Como observado para brometos de alquiltrimetilamônio (Zielinski et al., 1989) e para alguns tensoativos não-iônicos, (Chen et al., 1998) o mínimo da cmc desloca-se para temperaturas menores à medida que se aumenta o comprimento da cadeia alquílica.

Figura 4.18. Variação da cmc dos tensoativos estudados com a temperatura

Uma regra geralmente obedecida pelos tensoativos diz que quanto mais hidrofóbicos são o íon tensoativo e o contra-íon, menor é a temperatura do mínimo da cmc. (Chen et al., 1998) Uma explicação para o deslocamento do mínimo da cmc para menores temperaturas com o comprimento da cadeia alquílica foi dada por Mehrian, (1993). Este realizou estudos por titulação calorimétrica isotérmica sobre o efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos de micelização de uma série homóloga de cloretos de n-alkilpiridínios. Observou que, com o aumento da temperatura, a micelização muda de endotérmica para exotérmica e que, sendo a entalpia de micelização composta de uma contribuição dependente da temperatura dos grupos metilenos e uma contribuição independente da temperatura do grupo hidrofílico, pode-se esperar que a temperatura de transição venha a diminuir com o aumento do comprimento da cadeia alquílica.

A Tabela 4.10 é uma compilação dos valores de cmc dos tensoativos estudados, obtidos pela condutância e tensão superficial. Além disso, com o intuito de analisar a influência do grupo propilamida, nesta tabela estão presentes também os valores de cmc dos tensoativos cloretos de 1-metil-3-alkilimidazólio, obtidos da literatura. (Galgano & El Seoud 2011)

Tabela 4.10. Valores de cmc determinados por diferentes técnicas a 25°C

Tensoativo/ Técnica	$10^3 \times \text{cmc, mol L}^{-1}$	
	Tensão Superficial ^a	Condutância ^a
C ₁₀ AMeImCl	36,05	35,90
C ₁₂ AMeImCl	8,87	8,71

C ₁₄ AMelmCl	2,75	2,52
C ₁₆ AMelmCl	0,70	0,69
Tensoativo/ Técnica	Tensão Superficial ^a	Condutância ^a
C ₁₀ MelmCl	-	56,42 ^b
C ₁₂ MelmCl	-	14,14 ^b
C ₁₄ MelmCl	-	3,32 ^b
C ₁₆ MelmCl	-	0,86 ^b

a- Incertezas: $\leq 0,5\%$ (Condutância, calculados através de quadruplicata das medidas);

b- Dados obtidos da literatura (Galgano & El Seoud 2011)

Analisando as duas séries, C_nAMelmCl e C_nMelmCl, observa-se que os tensoativos com o grupo amida apresentam valores de cmc menores que os tensoativos sem tal grupo, indicando que esses tensoativos agregam com maior facilidade, este fato será discutido adiante, no [item 4.3.3.3](#).

4.3.2.2.2. Grau de Dissociação da Micela, α_{mic}

O grau de dissociação das micelas, α_{mic} , foi determinado através de medidas de condutância. Sendo que a partir destas é possível calcular os valores do grau de dissociação, tanto pelo método de Evans, Equação 1.13 (Evans 1956) como pelo de Frahm, Equação 1.12 (item 1.3.4.2). (Frahm 1980)

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores de α_{mic} , calculados através de medidas de condutância, a 25°C, além disso, encontram-se também, os valores da série (C_nMelmCl), obtidos da literatura. (Galgano & El Seoud 2011)

Tabela 4.11. Valores de grau de dissociação, α_{mic} , calculados através de medidas de condutância

Tensoativo	A_{Evans}	α_{Frahm}
C ₁₀ AMeImCl	0,31	0,36
C ₁₂ AMeImCl	0,29	0,35
C ₁₄ AMeImCl	0,26	0,29
C ₁₆ AMeImCl	0,22	0,27
C ₁₀ MeImCl	0,25	-
C ₁₂ MeImCl	0,23	-
C ₁₄ MeImCl	0,25	-
C ₁₆ MeImCl	0,21	-

Para a série estudada, os valores de α_{mic} calculados pelo método de Frahm são maiores que os calculados pelo método de Evans, pois o primeiro assume que as condutividades acima da cmc são causadas exclusivamente pelos contra-íons do tensoativo, não levando em consideração a contribuição da micela (um macro-íon) (Zana 2002). O método de Evans leva em consideração a contribuição (i) do íon do tensoativo, na forma monomérica e os correspondentes contra-íons; (ii) da micela como um macro-íon e (iii) dos contra-íons em excesso devido à ionização parcial da micela. Essa abordagem leva a valores mais realistas do grau de dissociação (Zana 2002; Galgano & El Seoud 2010)

No método de Evans é necessário conhecer o valor do N_{ag} , no entanto, a equação correspondente não é muito sensível a este valor, uma vez que, de acordo com a literatura (Galgano & El Seoud 2010), uma variação de 12% no número de

agregação resulta em uma diferença de apenas 0,01 nos valores de α_{Evans} , logo, o N_{ag} não é um fator crítico para o cálculo do α_{Evans} . Na discussão, a seguir, foram usados valores de α_{mic} calculados pela equação de Evans.

O grau de dissociação diminui com o aumento do número de carbonos da cadeia hidrofóbica dos tensoativos, este comportamento tem sido observado para muitas séries homólogas de tensoativos iônicos (Zana, 1980; Evans, 1956; Vikingstad & Hoeiland, 1978; Vikingstad & Saetersdal, 1980). Isso ocorre porque α_{mic} depende da densidade de carga superficial da micela. Quanto menor a área superficial ocupada por grupo polar na interface, menor a densidade de carga superficial, e menor o valor de α_{mic} . (Rosen, 1989)

O aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica leva a uma maior proximidade entre os grupos hidrofílicos. Zana (1980) realizou cálculos teóricos de raio micelar, número de agregação e área superficial disponível por grupo polar, a partir, do comprimento da cadeia carbônica e dos volumes dos grupos polar e apolar de tensoativos catiônicos. Os resultados dos cálculos mostraram que a área deve diminuir com o aumento da cadeia alifática do tensoativo, variando entre 75,3 e 74,0 Å²/molécula para o cloreto de trimetiltetradecilamônio e para o cloreto de trimetilhexadecilamônio, respectivamente. A diminuição da área superficial disponível por grupo polar diminui a densidade de carga superficial, ou seja, diminui o grau de dissociação micelar. (Rosen, 1989)

Comparando os resultados das séries $C_n\text{AMelmCl}$ e $C_n\text{MelmCl}$, observa-se que os valores de α_{mic} da primeira série são maiores, indicando que a densidade de carga superficial dos tensoativos desta série é maior, devido, provavelmente a maior área/ cabeça polar, o que pode estar atrelado à presença do grupo amida; logo, isso aumentaria a área superficial.

4.3.2.2.2. Número de agregação, N_{ag}

O número de agregação, isto é, o número médio de monômeros por agregado foi obtido através de dois métodos diferentes:

A – Cálculo teórico

B – Espalhamento estático de luz

A – Cálculo teórico do N_{ag}

A primeira indicação da localização da interface micelar baseia-se no cálculo dos números de agregação dos tensoativos, dependentes da localização da interface. Estes números foram calculados a partir do volume da molécula do tensoativo, utilizando-se a Equação 4.20: (Leibner & Jacobus, 1977)

$$N_{ag} = V_{micela} / V_{monômero} \quad \text{Equação 4.20}$$

Sendo, V_{micela} e $V_{monômero}$ os volumes da micela e do monômero, respectivamente. O primeiro volume foi calculado considerando a micela esférica (Attwood & Florence, 1983), com raio (R) igual ao comprimento da cadeia alquílica, assumindo que a referida está completamente esticada dentro da micela, Equação 4.21:

$$V_{micela} = 4/3 \pi R^3 \quad \text{Equação 4.21}$$

Para o cálculo do volume do monômero, $V_{monômero}$, utilizou-se o software Gaussian 03, (Frisch et al., 2003) que, a partir da otimização da geometria do

tensoativo, possibilitou o cálculo do $V_{\text{monômero}}$. O valor do raio, R , foi obtido utilizando o software Molden. Sendo assim, estes valores foram calculados para as duas possibilidades de localização, *média*, da interface, conforme a Figura 4.19.

Figura 4.19. Prováveis localizações médias da interface micelar para a série $C_n\text{AMelmCl}$

Tabela 4.12. Valores do raio, R , e volume, $V_{\text{grupo hidrofóbico}}$, do grupo hidrofóbico^a, volume do núcleo micelar, V_{micela} ^b, e número de agregação, N_{ag} ^c dos tensoativos sintetizados

nC _a	Interface no N do grupo amida				Interface no imidazólio			
	$R, \text{\AA}^b$	$V_{\text{grupo hidrofóbico}}, \text{\AA}^3^b$	$10^3 \times V_{\text{micela}}, \text{\AA}^3^c$	N_{ag}^d	$R, \text{\AA}^b$	$V_{\text{grupo hidrofóbico}}, \text{\AA}^3^b$	$10^3 \times V_{\text{micela}}, \text{\AA}^3^c$	N_{ag}^d
10	13,42	447	10,10	23	17,27	447	21,58	48
12	16,01	469	17,20	37	19,70	469	32,02	68
14	18,65	496	27,19	55	22,27	496	46,26	93
16	21,22	514	40,02	77	24,79	514	63,81	124

a – Número de carbonos da cadeia acílica b- Calculados pelo software Molden ; c-

Calculados pela equação 4.2; d – Calculado pela equação 4.20

B – Espalhamento estático de luz

Os N_{ag} também foram obtidos através da técnica de espalhamento estático de luz, sendo que utilizando as equações 1.14 a 1.16, seção 1.3.4.3, foi possível obter a massa molar média da micela, e dividindo esta pela massa molar do monômero, foi possível obter N_{ag} . O experimento foi realizado em 4 temperaturas, os resultados encontram-se expressos na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Números de agregação obtidos através do espalhamento estático de luz

Temperatura	Tensoativo	N_{ag}
15	C ₁₀ AMeImCl	26
	C ₁₂ AMeImCl	46
	C ₁₄ AMeImCl	67
	C ₁₆ AMeImCl	85
25	C ₁₀ AMeImCl	25
	C ₁₂ AMeImCl	42
	C ₁₄ AMeImCl	59
	C ₁₆ AMeImCl	80
35	C ₁₀ AMeImCl	23
	C ₁₂ AMeImCl	39
	C ₁₄ AMeImCl	52
	C ₁₆ AMeImCl	76

45	C ₁₀ AMeImCl	21
	C ₁₂ AMeImCl	34
	C ₁₄ AMeImCl	47
	C ₁₆ AMeImCl	71

Comparando os resultados obtidos através de espalhamento de luz e cálculo teórico, observa-se que há uma concordância de resultados, se for considerando a interface micelar no nitrogênio da amida. Isso é uma indicação sobre a possibilidade da interface da micela estar situada nessa região, como citado na discussão sobre os valores de α_{mic} . Tal fato já foi observado no estudo de tensoativos derivados de sais quaternários de amônio, onde se observou a presença da interface micelar no grupo amida, sendo este fato confirmado através de experimentos de espectroscopia de infravermelho. (Shimizu & El Seoud, 2003b)

4.3.3 Termodinâmica da micelização

Nesta seção, será discutida a termodinâmica de micelização da série sintetizada, além disso, com o intuito de avaliar o efeito do grupo amida sobre a micelização, será feita uma comparação, à temperatura de 25°C, de alguns parâmetros físico-químicos, como cmc, α_{Evans} , N_{ag} e ΔG_{Mic} , entre os tensoativos da série C_nAMeImCl e C_nMeImCl. A Tabela 4.14 resume os dados obtidos:

Tabela 4.14. Dados comparativos entre a série $C_nAMeImCl$ e $C_nMeImCl$, a 25°C.

	$10^3 \times cmc, mol L^{-1} a$	A_{Evans}	$\Delta G_{mic}, KJ mol^{-1}$	N_{ag}
$C_{10}AMeImCl$	35,90	0,305	-30,80	25
$C_{12}AMeImCl$	8,71	0,289	-37,10	42
$C_{14}AMeImCl$	2,52	0,256	-43,17	59
$C_{16}AMeImCl$	0,69	0,224	-49,68	80
$C_{10}MeImCl$	56,42	0,253	-29,45	32
$C_{12}MeImCl$	14,14	0,236	-36,15	50
$C_{14}MeImCl$	3,32	0,255	-41,82	70
$C_{16}MeImCl$	0,86	0,206	-48,63	97

Analisando os dados obtidos, pode-se dizer que ($cmc_{C_nAMeImCl} < cmc_{C_nMeImCl}$), indicando que o grupo amido interfacial favorece a agregação. Tal fato, é melhor explicado utilizando os parâmetros termodinâmicos de micelização, como energia livre de Gibbs, ΔG°_{mic} , entalpia, ΔH°_{mic} , e entropia, ΔS°_{mic} .

A formação das micelas está associada a uma variação grande e negativa da energia livre de Gibbs, ΔG°_{mic} . (Paula et al., 1995) Os valores negativos de ΔG°_{mic} (a 25 °C) se devem, principalmente, aos valores grandes e positivos da entropia de micelização, ΔS°_{mic} . Portanto, o processo de micelização é governado principalmente pelo ganho de entropia associado a ele. (Rosen, 1989)

Em meio aquoso, esse aumento da entropia na micelização pode ser explicado por: (a) liberação das moléculas de água que estavam solvatando as cadeias hidrofóbicas dos monômeros; (b) aumento dos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica no interior apolar das micelas. (Rosen, 1989)

A partir dos valores de cmc e α_{mic} é possível calcular a energia livre de Gibbs no processo de micelização e a contribuição dos segmentos do tensoativo nesta energia. Para tensoativos iônicos, ΔG°_{mic} é calculado pela equação 4.22: (Attwood & Florence 1983)

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = (2 - \alpha_{mic})RT \ln \chi_{c.m.c.} \quad \text{Equação 4.22}$$

Sendo:

α_{mic} : grau de dissociação

R: constante universal dos gases

T: temperatura em K

χ_{cmc} : cmc expressa em fração molar

Como mostrado para a adsorção na superfície, a energia livre de micelização pode ser considerada uma soma de contribuições dos diferentes segmentos do tensoativo, semelhante a Equação 4.18 de tensão : (Hiemenz & Rajagopalan, 1986; Rosen, 1989; Tanford, 1991)

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = \Delta G^{\circ}_{cabeça} + \Delta G^{\circ}_{CH_3} + N_{CH_2} \Delta G^{\circ}_{CH_2} \quad \text{Equação 5.4}$$

Sendo:

$\Delta G^{\circ}_{cabeça}$: contribuição do grupo polar

$\Delta G^{\circ}_{CH_3}$: contribuição do grupo metila terminal

$\Delta G^{\circ}_{CH_2}$: contribuição dos grupos metilenos da cadeia hidrofóbica

N_{CH_2} : número de CH_2 da cadeia hidrofóbica

Os gráficos de $\Delta G^\circ_{\text{mic}}$ em função do N_{CH_2} dos tensoativos estudados são lineares (Figura 4.20). O coeficiente linear desta reta fornece a energia livre de Gibbs para a transferência do grupo metila terminal, $\Delta G^\circ_{\text{CH}_3}$, e do grupo polar, $\Delta G^\circ_{\text{cabeça}}$, do seio da solução aquosa para a micela. O coeficiente angular fornece a contribuição dos grupos metilenos da cadeia hidrofóbica, $\Delta G^\circ_{\text{CH}_2}$. Os valores destas contribuições para os tensoativos estudados e para os tensoativos análogos são listados na Tabela 4.15.

Figura 4.20. Relação entre $\Delta G^\circ_{\text{mic}}$ e o número de grupos metileno da cadeia hidrofóbica do tensoativo

Tabela 4.15. Contribuições dos segmentos do tensoativo na energia livre de micelização de Gibbs, $\Delta G^\circ_{\text{mic}}$, em H_2O a 25 °C

Tensoativo	$\Delta G^\circ_{\text{CH}_2}$, kJ/mol	$\Delta G^\circ_{\text{g polar}} + \Delta G^\circ_{\text{CH}_3}$, kJ/mol	r^a
$C_n\text{AMelCl}$	$-3,14 \pm 0,03$	$-5,7 \pm 0,3$	-0,9997
$C_n\text{AMelCl}$	$-3,16 \pm 0,05$	$-4,2 \pm 0,8$	-0,9982

a- Coeficiente de correlação

Os valores de $\Delta G^\circ_{\text{CH}_2}$ das duas séries de tensoativos estão na faixa de 3 kJ mol⁻¹, semelhante aos valores encontrados para outros tensoativos iônicos (Rosen, 1989). Entretanto, os valores de ($\Delta G^\circ_{\text{CH}_3} + \Delta G^\circ_{\text{cabeça}}$) dos tensoativos contendo o grupo propilamida são mais favoráveis ($|\Delta G^\circ|_{\text{CH}_3+\text{cabeça}} (\text{CnAMelmCl}) > |\Delta G^\circ|_{\text{CH}_3+\text{cabeça}} (\text{CnMeImCl})$). Como $\Delta G^\circ_{\text{CH}_3}$ é independente do comprimento da cadeia carbônica do tensoativo, sua contribuição pode ser considerada constante e as diferenças nos valores de ($\Delta G^\circ_{\text{CH}_3} + \Delta G^\circ_{\text{cabeça}}$), refletem *principalmente* mudanças nos valores de $\Delta G^\circ_{\text{cabeça}}$.

Esta diferença indica que a transferência do grupo polar dos tensoativos contendo o espaçador (propilamida) é mais favorável que a dos demais tensoativos catiônicos. Isto ocorre devido à maior hidrofobicidade do grupo polar destes tensoativos e a formação de ligações de H entre os monômeros do tensoativo na micela. Tal fato também foi observado em tensoativos clássicos como a série dos Cloretos de (2-Acilaminoetil) trimetilamônio. (Shimizu & El Seoud, 2003a)

Além disso, o que se observa dos valores da Tabela 4.15 é uma pequena dependência de ΔG_{mic} em função da temperatura. Isso acontece, pois a entropia e a entalpia de micelização variam com a temperatura de maneira competitiva, a variação observada na energia livre é pequena. (Evans & Wennerström, 1999) Aumentando-se a temperatura, enquanto que os valores de ΔS_{mic} caem rapidamente, observa-se também uma diminuição do valor de ΔH_{mic} que, a altas temperaturas, se torna o principal contribuinte para ΔG_{mic} .

Essa observação tem sido explicada em termos da estrutura da água. Com o aumento da temperatura, as redes de ligações de hidrogênio das moléculas de água se quebram e a água se torna um solvente menos estruturado. Os efeitos entrópicos

que dominam o efeito hidrofóbico à temperatura ambiente são reduzidos a altas temperaturas. A micelização, nessas condições, é dirigida por uma entalpia exotérmica de associação. (Paula et al., 1995; Galgano e El Seoud, 2010; Galgano e El Seoud, 2011)

4.3.4. Propriedades dos agregados micelares

4.3.4.1. Concentração de água na região interfacial micelar

Uma sonda amplamente utilizada para a determinação da concentração da água interfacial é a QBS, sendo que recentemente, esta sonda foi utilizada pelo grupo de pesquisa no estudo de LITs. (Galgano e El Seoud, 2010) No presente trabalho, utilizou-se esta sonda, e a dependência do $E_T(\text{QBS})$ em relação à concentração dos tensoativos estudados, encontra-se na [Figura 4.21](#). Nesta figura, a queda abrupta na polaridade indica uma interação forte entre a sonda e o tensoativo. Devido a esta interação os valores da polaridade interfacial, E_T^{mic} , foram considerados os mesmos valores de $E_T(\text{QBS})^{\text{obs}}$ da região do platô.

Figura 4.21. Variação da $E_T(QBS)$ em relação à concentração dos tensoativo estudados, realizado à 25°C

O comportamento da sonda QBS, mostrado na Figura 4.21, pode ser descrito utilizando uma equação de decaimento exponencial de segunda ordem; as Equações 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27, descrevem, respectivamente, o comportamento dos tensoativos C₁₀AMelMCl, C₁₂AMelMCl, C₁₄AMelMCl e C₁₆AMelMCl.

$$E_T^{obs} \text{ C}_{10}\text{AMelMCl} = 63,9339 + 0,4678e^{-[\text{tens}]/0,0035} + 0,5436e^{-[\text{tens}]/0,1639}; r^2 = 0,9975$$

Equação 4.24

$$E_T^{obs} \text{ C}_{12}\text{AMelMCl} = 63,7462 + 0,5657e^{-[\text{tens}]/0,0321} + 0,5657e^{-[\text{tens}]/0,0321}; r^2 = 0,9914$$

Equação 4.25

$$E_T^{\text{obs}}_{\text{C14AMelmCl}} = 63,5455 + 1,3883e^{-[\text{tens}]/0,0012} + 0,3612e^{-[\text{tens}]/0,0301}; r^2 = 0,9988$$

Equação 4.26

$$E_T^{\text{obs}}_{\text{C16AMelmCl}} = 63,2955 + 0,2008e^{-[\text{tens}]/0,0278} + 1,5920e^{-[\text{tens}]/0,0018}; r^2 = 0,9982$$

Equação 4.27

Utilizando a resposta da sonda QBS em misturas binárias de água e solventes orgânicos (na ausência de LITs) (Novaki & El Seoud, 1997), é possível converter os valores da $E_T(\text{QBS})$ em concentrações de água da região interfacial da micela. Logo, empregaram-se as misturas água/1-propanol e água/1,4-dioxano, obtendo-se os resultados mostrados na Tabela 4.16:

Tabela 4.16. Concentração da água interfacial das micelas

Tensoativo	$E_T^{\text{mic}}, \text{kcal mol}^{-1} \text{ a}$	[água] _{interfacial} , mol L ⁻¹	
		PrOH	1,4-dioxano
C ₁₀ AMelmCl	63,93	43,43	45,70
C ₁₂ AMelmCl	63,75	41,19	43,71
C ₁₄ AMelmCl	63,56	38,44	42,02
C ₁₆ AMelmCl	63,30	34,72	39,64

De acordo com a Figura 4.22, observa-se que a concentração interfacial de água decai linearmente com o N_{CH_2} . O fato observado também ocorre com a área mínima ocupada na interface solução-ar por molécula de tensoativo, tabela 4.6,

indicando que quanto maior a área superficial, maior a concentração de água na interface.

Figura 4.22. Relação entre $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ e N_{CH_2} dos tensoativos sintetizados.

As equações de reta que descrevem o comportamento acima são:
 $[\text{água}]_{\text{interfacial}} = 55,33 - 1,44 N_{\text{CH}_2}$, $r^2 = 0,9802$, quando misturas água-1-propanol foram empregadas como modelo para água micelar; e $[\text{água}]_{\text{interfacial}} = 53,69 - 0,99 N_{\text{CH}_2}$, $r^2 = 0,9934$, quando empregou-se misturas água-1,4-dioxano para a mesma finalidade.

A partir dos resultados obtidos, pode-se comparar os valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ com os valores de outras micelas, tanto LITs, como as de tensoativos convencionais (sais quaternários de amônio). A partir da literatura, é possível encontrar valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ para os LITs, C₁₆MelmCl e cloreto de 1-hexadecilpiridínio (C₁₆PiCl), (Galgano, P. D., El Seoud, O. A., 2010) além disso, também é possível encontrar valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ para tensoativos derivados de sais quaternários de amônio,

por exemplo, cloreto de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}Me_3ACl$) e cloreto de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}Me_3ACl$). Abaixo se encontra uma tabela com os valores de $[água]_{interfacial}$ para os tensoativos citados:

Tabela 4.17. Valores de $[água]_{interfacial}$ para outros tensoativos

Tensoativo	$[água]_{interfacial}, \text{mol L}^{-1}$	
	PrOH	1,4-dioxano
$C_{16}MeImCl$	38,5	42,2
$C_{16}PiCl$	37,2	41,3
$C_{12}Me_3ACl$	40,6	44,2
$C_{16}Me_3ACl$	37,9	42,2

Comparando as tabelas 4.17 e 4.16 percebe-se que os valores de $[água]_{interfacial}$ estão próximos, indicando que os resultados obtidos para a série estudada são coerentes. Além disso, em relação aos tensoativos $C_{16}AMeImCl$ e $C_{16}MeImCl$ se observa que os valores de $[água]_{interfacial}$ são menores para o $C_{16}AMeImCl$, tal fato ocorre devido ao tamanho da cabeça do tensoativo, uma vez que o aumento da cabeça, desloca a água da região interfacial, diminuindo assim, sua concentração (Tada et al., 2001). Isso já foi observado em diversos tensoativos derivados de sais quaternários de amônio, como por exemplo, os tensoativos derivados da série brometo de dodeciltrialquilamônio ($C_{12}R_3ABr$, onde (R) foram os grupos metila, Me; etila, Et; 1-propila, Pr; e 1-butila, Bu), os resultados desta série estão na tabela 4.18:

Tabela 4.18. Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ para a série brometo de dodeciltrialquilamônio.

Tensoativo	$[\text{água}]_{\text{interfacial}}, \text{mol L}^{-1}$	
	PrOH	1,4-dioxano
$\text{C}_{12}\text{Me}_3\text{ABr}$	44,5	46,9
$\text{C}_{12}\text{Et}_3\text{ABr}$	40,6	44,0
$\text{C}_{12}\text{Pr}_3\text{ABr}$	37,9	42,1
$\text{C}_{12}\text{Bu}_3\text{ABr}$	33,8	39,4

Os valores acima mostram claramente que o aumento do volume da cabeça diminui os valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ reforçando assim, a explicação dada anteriormente.

Comparando os valores obtidos de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ através de uso de sondas solvatocromicas ,com os valores obtidos através de uma técnica completamente diferente, como a ion-trapping (Romsted, 2007), observa-se que os resultados são consistentes, uma vez que a $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ obtida através desta última técnica, foi de 45 mol L^{-1} para o $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{ACl}$ a uma concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.4.2. Parâmetros físico-químicos da região interfacial

Atualmente, para a determinação dos parâmetros de Taft-Kamlet-Abboud, isto é, α , β , π^* , utiliza-se as sondas RB, 4-nitroanisol (pAnisol), 4-nitroanilina (pNH₂), *N,N*-dimetil-4-nitroanilina (pNN) (Prause et al., 2005). O conjunto dessas quatro sondas já foi utilizado no estudo de superfícies, como por exemplo, filmes de celulose, (Spange et al. 2003).

No presente trabalho, as quatro sondas acima citadas foram aplicadas na determinação dos parâmetros α , β e π^* da região interfacial. No entanto, como o teste foi realizado em meio aquoso, a sonda WB foi utilizada, uma vez que a sonda RB é insolúvel em água. Em relação à sonda WB, sabe-se que sua escala empírica de polaridade, $E_T(33)$ correlaciona linearmente com a escala da sonda RB, $E_T(30)$; logo a substituição da sonda RB para WB envolve apenas uma equação de conversão, mostrada abaixo:

$$E_T(30) = \frac{E_T(33) - 7,261}{1,021} \quad \text{Equação}$$

4.24

A determinação dos parâmetros α , β , e π^* se dá a partir do $\tilde{\nu}$ (número de onda da banda intermolecular de transferência de carga) oriundo do comportamento solvatocrômico das sondas acima mencionadas; as correlações utilizadas para o cálculos são mostradas a seguir.

Os valores de π^* foram calculados pela sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, conforme a Equação 4.25, tendo-se como referência os valores de $\tilde{\nu}$ em DMSO e ciclohexano: (Prause et al., 2005)

$$\pi^* = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\text{Ciclohexano}} / \tilde{\nu}_{\text{DMSO}} - \tilde{\nu}_{\text{Ciclohexano}} = (\tilde{\nu} - 28.18) / -3.52 \quad \text{Equação 4.25}$$

Os valores de β foram calculados pelo uso das sondas 4-nitroanilina e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, conforme equações 4.26 e 4.27, tendo-se como referência os valores de $\tilde{\nu}$ em hexametilfosforamida (HMPA): (Prause et al., 2005)

$$\beta_{BM} = \Delta\Delta\tilde{\nu} / \Delta\Delta\nu_{(HMPA)} = \Delta\Delta\tilde{\nu}_{BM} / 2.759 \quad \text{Equação 4.26}$$

$$\Delta\Delta\nu = 0.9841 \tilde{\nu} (N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina}) + 3.49 - \tilde{\nu} (4\text{-nitroanilina}) \quad \text{Equação 4.27}$$

Em relação aos valores de α , estes foram calculados pelo uso das sondas 4-nitroanisol e RB, conforme equações 4.28 e 4.29, tendo-se como referência os valores de $\tilde{\nu}$ em metanol. No entanto como foi utilizada a sonda WB, foi necessário calcular os valores de $\tilde{\nu}_{(RB)}$ a partir da Equação 4.24. (Prause et al., 2005)

$$\alpha_{BM} = \Delta\Delta\tilde{\nu}_{BM} / \Delta\Delta\tilde{\nu}_{(methanol)} = \Delta\Delta\tilde{\nu}_{(RB - 4\text{-nitroanisole})} / 6.24 \quad \text{Equação 4.28}$$

$$\Delta\Delta\tilde{\nu}_{BM} = 1.873\tilde{\nu}_{(4\text{-nitroanisol})} - 74.58 + \tilde{\nu}_{(RB)} \quad \text{Equação 4.29}$$

A dependência das sondas 4-nitroanisol, 4-nitroanilina, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e WB, em relação à concentração dos tensoativos estudados pode ser observada nas figuras abaixo:

Figura 4.23. Variação da $E_T(WB)$ em relação à concentração dos tensoativo estudados, realizado à 25°C

Figura 4.24. Variação da $E_T(pNH_2)$ em relação à concentração dos tensoativo estudados, realizado à 25°C

Figura 4.25. Variação da $E_T(\text{pAnisol})$ em relação à concentração dos tensoativo estudados, realizado à 25°C

Figura 4.26. Variação da $E_T(pAnisol)$ em relação à concentração dos tensoativo estudados, realizado à 25°C

O comportamento da E_T (sonda) em relação à concentração dos tensoativo estudados pode ser descrito segundo uma equação de decaimento exponencial de segunda ordem, os parâmetros estão mostrados na Tabela 4.19

Tabela 4.19. Parâmetros das equações de decaimento exponencial de segunda ordem dos sistemas micelares estudados. A equação utilizada foi: $E_T^{obs}(\text{sonda}) = E_T^{obs}(\text{platô}) + Ae^{-[tens]/B} + Ce^{-[tens]/D}$.

Sonda	Tensoativo	E_T^{obs} (platô)	A	B	C	D	r^2
WB	C ₁₀ AMelmCl	63,90	4,2895	0,0039	4,2895	0,0069	0,9783
	C ₁₂ AMelmCl	63,41	4,2663	0,0105	4,2663	0,0105	0,9916
	C ₁₄ AMelmCl	62,88	0,6257	0,0079	7,4951	0,0019	0,9999
	C ₁₆ AMelmCl	62,34	8,1091	0,0009	1,3212	0,0101	0,9945
pNH ₂	C ₁₀ AMelmCl	71,36	0,8864	0,0030	0,2113	0,0583	0,9922
	C ₁₂ AMelmCl	74,46	0,3897	0,0235	0,3898	0,0235	0,9920
	C ₁₄ AMelmCl	74,52	0,0811	0,1244	0,6513	0,0106	0,9956
	C ₁₆ AMelmCl	74,60	0,5485	0,0039	0,0755	0,0223	0,9951
pAnisol	C ₁₀ AMelmCl	93,56	-2,1506	0,3436	-0,9470	0,0182	0,9986
	C ₁₂ AMelmCl	92,66	-1,1089	0,0723	-1,1246	0,7515	0,9943
	C ₁₄ AMelmCl	91,90	-1,2349	0,1954	-0,3784	0,0101	0,9962
	C ₁₆ AMelmCl	90,78	-0,3736	0,0389	-1,6517	1,0277	0,9973
pNN	C ₁₀ AMelmCl	69,79	-2,5539	0,0029	-0,5350	0,2166	0,9168
	C ₁₂ AMelmCl	69,81	-2,2970	0,0140	-0,5557	0,3848	0,9988
	C ₁₄ AMelmCl	69,79	-1,3194	0,0151	-1,2182	0,0018	0,9968
	C ₁₆ AMelmCl	69,80	-1,4469	0,0025	-0,8204	0,0256	0,9947

A partir dos valores de E_T^{obs} (platô) das sondas utilizadas nos sistemas, os valores de α , β e π da região interfacial das micelas, foram calculados através das Equações 4.24 a 4.29, e encontram-se na tabela abaixo, Tabela 4.20.

Tabela 4.20. Parâmetros físico-químicos dos sistemas micelares estudados, a 25°C.

Tensoativo	Acidez, α	Basicidade, β	Polarizabilidade/ dipolarizabilidade, π^*	$E_T(30)$, kcal mol ⁻¹
C ₁₀ AMelmCl	0,960	0,545	1,071	55,12
C ₁₂ AMelmCl	0,828	0,535	1,069	54,64
C ₁₄ AMelmCl	0,730	0,525	1,071	54,12
C ₁₆ AMelmCl	0,582	0,515	1,010	53,59

De acordo com a tabela acima, os valores de α diminuem com o aumento da cadeia alquílica. Ao plotar-se a acidez e basicidade contra N_{CH_2} , observa-se que a diminuição é linear, Figura 4.27. O mesmo comportamento ocorre com outros parâmetros como A_{min} e $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$; mostrado nas Tabelas 4.6 e 4.16, respectivamente. Tal fato levanta a hipótese que esses quatro parâmetros α , A_{min} e $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ estão correlacionados. Esta afirmação é válida, pois com o aumento da cadeia hidrofóbica há uma maior proximidade entre os grupos hidrofílicos, diminuindo A_{min} . Esta diminuição comprime as cabeças dos tensoativos, diminuindo a disponibilidade do H2 ácido do imidazol, justificando a diminuição de α com o aumento da hidrofobicidade do tensoativo. Em relação à β e π^* não há tendência clara para a variação.

Figura 4.27. Relação da acidez e basicidade contra N_{CH_2} , a 25°C

As equações de reta que descrevem o comportamento acima são: $\text{Acidez} = 1,45 - 0,06 N_{CH_2}$, $r^2 = 0,9918$, no caso da acidez; e $\text{Basicidade} = 0,58 - 0,01 N_{CH_2}$, $r^2 = 0,9999$, no caso da basicidade.

Comparando os valores de alfa e beta dos sistemas micelares estudados, com os valores de solventes moleculares, tabela 4.21, observa-se que com o aumento de N_{CH_2} , a acidez da região interfacial diminui, o mesmo ocorre com os alcoóis, uma vez que o aumento da cadeia carbônica destes solventes está acompanhado por aumento de seu pKa (Silva, 2011). No entanto, esse fenômeno não é observado para a basicidade

Tabela 4.21. Valores log P, α , β , e π de solventes moleculares

Tensoativo	Acidez, α	Basicidade, β	π
Metanol	0,98	0,66	0,60
Etanol	0,86	0,75	0,54
1-propanol	0,82	0,78	0,78
1-butanol	0,79	0,82	0,47

Considerando que os modelos para a água interfacial são descritos invariavelmente como misturas binárias aquosas, como realizado na determinação da $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, é possível fazer uma comparação com os parâmetros físico-químicos estudados com os valores de misturas binárias de água e solventes moleculares. Na literatura (Silva, 2011) podem-se encontrar diversas misturas binárias aquosas de alcoóis, como mostrado na tabela 4.22:

Tabela 4.22. Parâmetros solvatocrômicos para as misturas binárias, a 25°C.

Solvente	$\chi_A, \text{mol L}^{-1}$	α	β	π
MeOH	0,2	0,95	0,69	0,76
	0,4	0,96	0,61	0,88
	0,6	0,98	0,53	0,99
	0,8	1,03	0,50	1,10
EtOH	0,2	0,76	0,93	0,61
	0,4	0,78	0,81	0,76

	0,6	0,83	0,70	0,89
	0,8	0,91	0,64	0,97
PrOH	0,2	0,73	0,55	0,93
	0,4	0,75	0,52	0,98
	0,6	0,77	0,50	1,01
	0,8	0,78	0,47	1,06

Comparando os valores encontrados para as interfaces micelares com os valores dos parâmetros das misturas binárias de alcoóis, observa-se que a mistura binária água e metanol com concentração molar de água de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ descreve melhor a interface da micela do tensoativo $\text{C}_{10}\text{AMelmCl}$. Em relação à interface micelar com o tensoativo $\text{C}_{12}\text{AmelmCl}$ observa-se que a mistura binária que mais se aproxima é a mistura aquosa de 1-propanol com concentração molar de água de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$.

5. Conclusões

Visando compreender as interações envolvidas na solvatação por misturas binárias de líquidos iônicos, e o comportamento das soluções micelares de LITs, foram utilizadas sondas solvatocrômicas. Tais compostos permitiram investigar de forma conveniente a contribuição da estrutura dos LIs no fenômeno de solvatação, além disso, possibilitaram também o estudo de parâmetros físico-químicos das superfícies micelares.

A solvatação das misturas binárias aquosas de LIs foi estudada utilizando-se três sondas; com os dados obtidos, foi possível deduzir informações importantes sobre as interações soluto-solvente, destacando-se as pontes de hidrogênio e as interações solvofóbicas, sendo que este último aumentou de acordo com o aumento do caráter lipofílico da sonda e do LI. Observou-se também que o desvio da idealidade da solvatação das misturas binárias aquosas de LIs foi mais acentuado do que das misturas aquosas de solventes moleculares, tal fato foi bastante interessante, uma vez que, os solventes moleculares utilizados, são mais lipofílicos que os LIs estudados. O ocorrido foi justificado devido à maior organização das estruturas dos LIs que promoveram uma interação solvofóbica soluto-solvente mais eficiente.

O ensaio de termosolvatocromismo mostrou que, com o aumento da temperatura, ocorre uma desolvatação gradual da sonda, uma vez que a estabilização do estado fundamental pelas espécies A, LI e LI-A diminui

Os LIs sintetizados foram estudados através das técnicas de tensão superficial, condutância, espalhamento estático de luz e solvatocromismo. Os resultados obtidos além serem inéditos, proporcionaram informações importantes

sobre a região interfacial das micelas, sua agregação e a influência do grupo amida da cadeia hidrofóbica.

Houve uma boa convergência entre os valores de cmc encontrados por condutância e tensão superficial. Ao comparar os diversos parâmetros físico-químicos estudados com a série $C_n\text{MelmCl}$ ficou claro que a presença do grupo amida exerce uma grande influência na micelização, favorecendo-a. Isso foi justificado principalmente pelos menores valores de cmc, N_{ag} e ΔG_{mic} . O experimento de solvatocromismo de micelas mostrou importantes resultados da região interfacial. E mostrou a importância da cadeia hidrofóbica dos LITs na acidez, basicidade, polarizabilidade e concentração de água na região interfacial das micelas.

6.Referências

- Anastas, P. T., 2002. Green chemistry as applied to solvents. ACS Symposium Series 819, 1-9
- Anastas, P., Eghbali, N., 2010. Green Chemistry: Principles and Practice. Chemical Society Reviews, 39, 301–312
- Arai, Y., Sako, T., Takebayashi, Y., 2002. Supercritical Fluids Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications. Materials Processing, Springer. Verlag
- Armarego, W. L. F., Chai. C. L. L., 2003. In Purification of Laboratory Chemicals. 5. ed.; Elsevier; New York.
- Atkins, P., de Paula, J., 2006. Physical Chemistry. 8. Ed. Oxford University Press
- Attwood,D., Florence, A. T, 1983. Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology. 1. ed. London: Chapman & Hall, p. 72.
- Bai, G., Lopes, A., Bastos, M., 2008. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. Journal of Chemical Thermodynamics 40, 1509-1516.
- Bastos, E. L., Silva, P. L., El Seoud, O. A., 2006. Thermosolvatochromism of betaine dyes revisited: Theoretical calculations of the concentrations of alcohol-water hydrogen-bonded species and application to solvation in aqueous alcohols. Journal of Physical Chemistry A 110, 13122.
- Bernardes, C. E. S., Minas da Piedade, M. E., Canongia Lopes, J. N., 2011. The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Water. Journal of Physical Chemistry B 115, 2067-2074.
- Bogdal, D., 2005. Microwave-assisted Organic Synthesis – One hundred reaction procedures, Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol. 25, Elsevier, London.
- Bunton, C. A., 1997. Reactivity in aqueous association colloids. Descriptive utility of the pseudophase model. Journal of Molecular Liquids 72, 231-249.
- Bunton, C. A., Nome, F. , Quina, F. H., Romsted, L. S., 1991. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. Accounts of Chemical Research 24, 357-363.
- Bunton, C. A., Savelli, G., 1986. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. Advances in Physical Organic Chemistry 22, 213-309.
- Burrell, A. K., Del Sesto, R. E., Baker, S. N., McClesky, T. M., Baker, G. A., 2007. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. Green Chemistry 9, 809

Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A., Welton, T., 2001. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 5192-5200.

Candau, S. J., in Zana, R., 1987. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*. Marcel Dekker, New York.

Carpena, P., Aguiar, J., Bernaola-Galvan, P., Ruiz, C. C., 2002. Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. *Langmuir* 18, 6054-6058.

Chen, L., Lin, S., Huang, C., 1998. Effect of Hydrophobic Chain Length of Surfactants on Enthalpy-Entropy Compensation of Micellization. *Journal of Physical Chemistry B* 102, 4350-4356.

Collins, M.J., 2002. *Microwave Synthesis – Chemistry at the Speed of the Light*. CEM Publishing, Matthews.

Constable, D. J. C., Curzons, A. D., Cunningham, V. L., 2002. Metrics to 'green chemistry' - which are the best? *Green Chemistry* 4, 521-527.

Cooper, E. R., Andrews, C. D., Wheatley, P. S., Webb, P. B., Wormald, P., Morris, R. E., 2004. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature* 430, 1012-1016.

Curzons, A. D., Mortimer, D. N., Constable, D. J. C., Cunningham, V. L., 2001. So you think your process is green, how do you know? - Using principles of sustainability to determine what is green - a corporate perspective. *Green Chemistry* 3, 1-6.

Cutler, S G., Meares, P., Hall, D. G., 1978. Ionic activities in sodium dodecyl sulfate solutions from electromotive force measurements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 74, 1758-67.

D'Anna, F., Marullo, S., Vitale, P., Noto, R., 2010. Electronic and Steric Effects: How Do They Work in Ionic Liquids? The Case of Benzoic Acid Dissociation. *Journal of Organic Chemistry* 75, 4828-4834.

Dawber, J. G., Williams, R. A., 1986. A nuclear magnetic resonance study of the solvatochromism of a pyridinium betaine. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1: *Physical Chemistry in Condensed Phases* 82, 3097-112.

Deetlefs, M., Hardacre, C., Nieuwenhuyzen, M., Sheppard, O., Soper, A. K., 2005. Structure of Ionic Liquid-Benzene Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 1593-1598.

DeSimone, J. M., 2002. Practical approaches to green solvents. *Science* 297, 799-803.

Dong, K., Zhang, S., Wang, D., Yao, X., 2006. Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 9775-9782.

El Seoud, O. A., 1997. Use of NMR to probe the structure of water at interfaces of organized assemblies. *Journal of Molecular Liquids* 72, 85-103.

El Seoud, O. A., 2007. Solvation in pure and mixed solvents: some recent developments. *Pure and Applied Chemistry* 79, 1135-1151.

El Seoud, O. A., 2009. Understanding solvation. *Pure and Applied Chemistry* 81, 697-707.

El Seoud, O. A., 2010. Solvation Simplified. *Quim. Nova* 33, 2187-2192.

Elworth, P. H., Florence, A. T., Macfarlane, C. B., 1968. *Solubilization by Surface Active Agents*. London: Chapman & Hall.

Evans, D.F., Wennerström, H., 1999. *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. 2.ed., Willey-VCH, New York.

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

Fendler, J.H., Fendler, E. J., 1975. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York.

Ficke, L. E., Brennecke, J. F., 2010. Interactions of Ionic Liquids and Water. *Journal of Physical Chemistry B* 114, 10496-10501.

Fidale, L. C. Ph.D. Thesis, University of São Paulo, São Paulo, 2010.

Frahm, J., Diekmann, S., Haase, A., 1980. Electrostatic properties of ionic micelles in aqueous solutions. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 84, 566-571.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Laham, A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2003. *Gaussian 03*, Revision C.02

Galgano, P. D., El Seoud, O. A., 2010. 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* 345, 1-11.

Galgano, P. D., El Seoud, O. A., 2011. 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* 361, 186-194.

Gonzalez-Perez, A., Czapkiewicz, J., Del Castillo, J. L., Rodriguez, J. R., 2001. Micellar properties of long-chain alkyl dimethylbenzylammonium chlorides in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 193, 129-137.

Gruen, D. W. R., 1985. The standard picture of ionic micelles. *Progress in Colloid & Polymer Science* 70, 6-16.

Hallett, J. P., Welton, T., 2011. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical Reviews* 111, 3508-3576.

Hansch, C., Leo, A., Taft, R. W., 1991. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical Reviews* 91, 165-195.

Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R., 1986. *Principles of colloid and surface chemistry*. 2.ed., Marcel Dekker, New York,.

Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R., 1997. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd Ed., Marcel Dekker, New York.

Himmler, S., Koenig, A., Wasserscheid, P., 2007. Synthesis of [EMIM]OH via bipolar membrane electrodialysis - precursor production for the combinatorial synthesis of [EMIM]-based ionic liquids. *Green Chemistry* 9, 935-942.

Hunter, R. J., 1986. *Foundations of Colloid Science*. 1.ed., Oxford University Press, Oxford.

Inoue, T., Ebina, H., Dong, B., Zheng, L., 2007. Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 236-241.

Jungnickel, C., Luczak, J., Ranke, J., Fernandez, J. F., Mueller, A., Thoeming, J., 2008. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 316, 278-284.

Kanjilal, S., Sunitha, S., Reddy, P. S., Kumar, K. P., Murty, U. S. N., Prasad, R. B. N., 2009. Synthesis and evaluation of micellar properties and antimicrobial activities of imidazole-based surfactants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111, 941-948.

Kemp, D. S., Paul, K. G., 1975. Physical organic chemistry of benzisoxazoles. III. Mechanism and the effects of solvents on rates of decarboxylation of benzisoxazole-3-carboxylic acids. *Journal of the American Chemical Society* 97, 7305-7312

Khabnadideh, S., Rezaei, Z., Khalafi-Nezhad, A., Bahrinajafi, R., Mohamadi, R., Farrokhrooz, A. A., 2003. Synthesis of N-alkylated derivatives of imidazole as antibacterial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 13, 2863-2865.

Kolle, P., Dronskowski, R., 2004. Hydrogen bonding in the crystal structures of the ionic liquid compounds butyldimethylimidazolium hydrogen sulfate, chloride, and chloroferrate(II,III). *Inorganic chemistry* 43, 2803-1809.

Leibner, J. E., Jacobus, J., 1977. Charged micelle shape and size. *Journal of Physical Chemistry* 81, 130-135.

Leo, A. J., Hansch, C., 1999. Role of hydrophobic effects in mechanistic QSAR. *Perspectives in Drug Discovery and Design* 17, 1-25.

Leveque, J., Estager, J., Draye, M., Cravotto, G., Boffa, L., Bonrath, W., 2007. Synthesis of ionic liquids using non conventional activation methods. An overview. *Monatshefte fuer Chemie* 138, 1103-1113.

Li, C. J., Trost, B. M., 2008. Green chemistry for chemical synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105, 13197-13202.

Li, W. J. et al., 2007. Effect of water and organic solvents on the ionic dissociation of ionic liquids. *J.Phys. Chem. B* 111, 6452.

Lide, D. R., 1992. *Handbook of Chemistry and Physics*. 73. ed.; Boca Raton; CRC Press.

Limanov, V. E., Epshtein, A. E., Yakushkin, M. I., Telegin, M. Yu., Kotov, V. I., Fedorova, T. A., Skvortsova, E. K., 1981. Synthesis and bactericidal activity of quaternary (N-acylaminoethyl)ammonium salts. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal* 15, 28-30.

Lindman, B., Söderman, O., Wennerström, H., in ZANA, R., 1987. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*. Marcel Dekker, New York.

Lindman, B., Wennerstrom, H., 1980. *Topics in Current Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag.

Lopes, J. N. A. C.; Padua A. A. H., 2006. Using Spectroscopic Data on Imidazolium Cation Conformations To Test a Molecular Force Field for Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 7485-7489.

Manov, G. G., Bates, R. G., Hamer, W. J., Acree, S. F., 1943. Values of the constants in the Debye-Hückel equation for activity coefficients. *Journal of the American Chemical Society* 65, 1765-1767.

Marcus, Y., 2001. Preferential solvation in mixed solvents, X. Completely miscible aqueous co-solvent binary mixtures at 298.15 K. *Monatshefte fuer Chemie* 132, 1387-1411.

Martins, C. T., Lima, M. S., Bastos, E. L., El Seoud, O. A., 2008. Thermo-solvatochromism of merocyanine polarity probes - what are the consequences of increasing probe lipophilicity through annelation? *European Journal of Organic Chemistry* 7, 1165-1180.

Martins, C.T., Lima, M. S., El Seoud, O. A., 2006. Thermosolvatochromism of merocyanine polarity indicators in pure and aqueous solvents: Relevance of solvent lipophilicity. *Journal of Organic Chemistry* 71, 9068-9079.

McEwen, A. B., Goldman, J. L., Wasel, D., Hargens, L., 2002. Imidazolium ionic liquids: the non-haloaluminates imide, beti, and methide anions. *Proceedings - Electrochemical Society* 99, 222-227.

Mele, A., 2005. Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities). *ACS Symposium Series*. 901, 2.

Menger, F. M., 1979. The structure of micelles. *Accounts of Chemical Research* 12, 111-117

Menger, F. M., Doll, D. W., 1984. On the structure of micelles. *Journal of the American Chemical Society* 106, 1109-1113.

Menger, F. M., Jerkunica, J. M., Johnston, J. C., 1978. The water content of a micelle interior. The fjord vs. reef models. *Journal of the American Chemical Society* 100, 4676-4678.

Moroi, Y., 1992. *Micelles: Theoretical and applied aspects*. 1.ed.; Plenum Press; New York.

Mukerjee, P., 1967. Nature of the association equilibriums and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids. *Advances in Colloid and Interface Science* 1, 241-75.

Mukerjee, P., Mysels, K. J., 1971. *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. Washington, D.C. : U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards

Murugesan, S., Linhardt, R. J., 2005. Ionic liquids in carbohydrate chemistry - current trends and future directions. *Current Organic Synthesis* 2, 437-451.

Myers, D., 1999. *Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications*. 2.ed. New York: Wiley-VCH, p. 179, 214, 358.

Namboodiri, V. V., Varma, R. S., 2002. Solvent-Free Sonochemical Preparation of Ionic Liquids. *Organic Letters* 4, 3161-3163.

Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., McEwen, A. B., 2000. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* 357, 97-102.

Novaki, L. P., El Seoud, O. A., 1997. Solvatochromism in binary solvent mixtures. Effects of the molecular structure of the probe. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 101, 902-909.

Novaki, L. P., El Seoud, O. A., 1999. Solvatochromism in aqueous micellar solutions: effects of the molecular structures of solvatochromic probes and cationic surfactants. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 1957-1964.

Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., 2002. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182, 419-437.

Ottwill, R. H., 1984. *Surfactants*. Academic Press, London.

Paula, S., Sues, W., Tuchtenhagen, J., Blume, A., 1995. Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study. *Journal of Physical Chemistry* 99, 11742-11751.

Poole, C. F., 2004. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography, A* 1037, 49-82.

Prause, S., Spange, S., Barthel, H., 2005. Surface polarity of dimethylsiloxane-grafted silica particles. *Macromolecular Chemistry and Physics* 206, 364-371.

Rebelo, L. P. N., Najdanovic-Visak, V., Visak, Z. P., Nunes da Ponte, M., Szydlowski, J., Cerdeirina, C. A., Troncoso, J., Romani, L., Esperanca, J. M. S. S., Guedes, H. J. R., de Sousa, H. C., 2004. A detailed thermodynamic analysis of [C4mim][BF4] + water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions. *Green Chemistry* 6, 369-381.

Reichardt, C., 2003. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. CVH, Weinheim, p. 147

Romsted, L. S., 2007. Do Amphiphile Aggregate Morphologies and Interfacial Compositions Depend Primarily on Interfacial Hydration and Ion-Specific Interactions? The Evidence from Chemical Trapping. *Langmuir* 23, 414-424.

Rosen, M. J., 1989. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2.ed., John Wiley & Sons, New York.

Roses, M., Rafols, C., Ortega, J., Bosch, E., 1995. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 1. A comparison of several preferential solvation models for describing ET(30) polarity of dipolar hydrogen bond acceptor-cosolvent mixtures. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry* (8), 1607-1615.

Sato, B. M., de Oliveira, C. G., Martins, C. T., El Seoud, O. A., 2010. Thermo-solvatochromism in binary mixtures of water and ionic liquids: on the relative importance of solvophobic interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 1764-1771.

Schleicher, J. C., Scurto, A. M., 2009. Kinetics and solvent effects in the synthesis of ionic liquids: imidazolium. *Green Chemistry* 11, 694-703.

Sheldon, R. A., 2005. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chemistry* 7, 267-278.

Shimizu, S., El Seoud, O. A., 2003a. 2-(Acylamino)ethyltrimethylammonium chloride surfactants: synthesis and properties of aqueous solutions. *Colloid and Polymer Science* 282, 21-31.

Shimizu, S., El Seoud, O. A., 2003b. Synthesis and Aggregation of Benzyl(2-acylaminoethyl)dimethylammonium Chloride Surfactants. *Langmuir* 19, 238-243.

Silva, P. L., Ph.D. Thesis, University of São Paulo, São Paulo, 2011.

Silva, P. L., Bastos, E. L., El Seoud, O. A., 2007. Solvation in Binary Mixtures of Water and Polar Aprotic Solvents: Theoretical Calculations of the Concentrations of Solvent-Water Hydrogen-Bonded Species and Application to Thermosolvatochromism of Polarity Probes. *Journal of Physical Chemistry B* 111, 6173-6180.

Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., 1994. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5. Ed, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro.

Smirnova, N. A., Safonova, E. A., 2010. Ionic liquids as surfactants. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 84, 1695-1704.

Smirnova, N. A., Vanin, A. A., Safonova, E. A., Pukinsky, I. B., Anufrikov, Y. A., Makarov, A. L., 2009. Self-assembly in aqueous solutions of imidazolium ionic liquids and their mixtures with an anionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 793-802.

Smith, G. D., Mittal, K. L., 1979. *Solution Chemistry of Surfactants*. 1.ed. New York: Plenum Press.

Spange, S., Fischer, K., Prause, S., Heinze, T., 2003. Empirical Polarity Parameters of Celluloses and Related Materials.

Suppan, P., Ghoneim, N., 1997. *Solvatochromism*. The Royal Society of Chemistry: Cambridge 21.

Svehla, G., 1979. *Vogel's Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. 5th Ed.

Tada, E. B., Novaki, L. P., El Seoud, O. A., 2001. Solvatochromism in Cationic Micellar Solutions: Effects of the Molecular Structures of the Solvatochromic Probe and the Surfactant Headgroup. *Langmuir* 17, 652-658.

Takahashi, O., Kohno, Y., Nishio, M., 2010. Relevance of Weak Hydrogen Bonds in the Conformation of Organic Compounds and Bioconjugates: Evidence from Recent

Experimental Data and High-Level ab Initio MO Calculations. *Chemical Reviews* 110, 6049-6076.

Tanaka, K., Toda, F., 2003. *Solvent-Free Organic Synthesis*. Wiley-VCH.

Tanford, C., 1991. *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes*. 2.ed. Florida: Krieger.

The United Nations Conference on Environment and Development, 1992. *THE RIO DECLARATION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT*.

Thomssen, E. G., McCutcheon, J. W., 1949. *Soaps and Detergents*. MacNair-Dorland Company.

Urahata, S. M., Ribeiro, M. C. C., 2005. Single particle dynamics in ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations. *Journal of Chemical Physics* 122, 024511/1-024511/9.

Varma, R. S., Namboodiri, V. V., 2001. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. *Chemical Communications* 7, 643-644.

Vikingstad, E., Hoiland, H., 1978. Partial molal volumes and partial molal compressibilities of n-alkanes in sodium dodecanoate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 64, 522-525.

Vikingstad, E., Saetersdal, H., 1980. Partial molal volumes and compressibilities of the homologous series of long-chained sodium alkylmalonates in aqueous solution at 25 °C. *Journal of Colloid and Interface Science* 77, 407-412.

Vogel, A. I., 1981. *Química Analítica Qualitativa*. 1. ed.; Mestre Jou.

Wakai, C., Oleinikova, A., Ott, M., Weingaertner, H., 2005. How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 17028-17030.

Wang, Y., Voth, G. A., 2006. Tail Aggregation and Domain Diffusion in Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 18601-18608.

Waterkamp, D. A., Heiland, M., Schlueter, M., Sauvageau, J. C., Beyersdorff, T., Thoeming, J., 2007. Synthesis of ionic liquids in micro-reactors - a process intensification study. *Green Chemistry* 9, 1084-1090.

Wei, D., Ivaska, A., 2008. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Analytica Chimica Acta* 607, 126-135.

Wilkes, J. S., 2002. A short history of ionic liquids -from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry* 4, 73-80.

Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J., 1992. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chemical Communications* 13, 965-967.

Xu, H., Xiong, H., Zeng, Q., Jia, L., Wang, Y., Wang, S., 2009. Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme proteins immobilized in single-wall carbon nanotubes-surfactant films in room temperature ionic liquids. *Electrochemistry Communications* 11, 286-289.

Zana, R., 1980. Ionization of cationic micelles: Effect of the detergent structure. *Journal of Colloid and Interface Science* 78, 330-337.

Zana, R., 2002. Alkanediyl- α , ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 246, 182-190.

Zhao, Y., Gao, S., Wang, J., Tang, J., 2008. Aggregation of Ionic Liquids [Cnmim]Br ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) in D₂O: A NMR Study. *Journal of Physical Chemistry B* 112, 2031-2039.

Zielinski, R., Ikeda, S., Nomura, H., Kato, S., 1989. Effect of temperature on micelle formation in aqueous solutions of alkyltrimethylammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science* 129, 175-84.