Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

MAIDILEYVIS CASTRO CABELLO

**Estudos da Eficiência da Reação Peroxioxalato em Meios
Aquosos contendo Líquidos Iônicos**

Versão corrigida da Dissertação

São Paulo

Data de depósito na SPG:

5/07/2016

MAIDILEYVIS CASTRO CABELLO

**Estudos da Eficiência da Reação Peroxioxalato em Meios
Aquosos contendo Líquidos Iônicos**

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para a obtenção do Título de Mestrado
em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo

2016

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

Castro Cabello, Maidileyvis
C355e Estudos da eficiência da reação peroxioxalato em meios aquosos
contendo líquidos iônicos / Maidileyvis Castro Cabello. --
São Paulo, 2016.
90p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Baader, Josef Wilhelm

1. Quimiluminescência : Físico-química orgânica 2. Líquidos
iônicos I. T. II. Baader, Josef Wilhelm, orientador.

547.135 CDD

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader por ter me recebido em seu grupo de pesquisa, pela orientação e confiança depositada em mim.

Aos meus colegas do laboratório Glalci, Panda, Pooria, André, Sandro e Thaís pela amizade, ajuda e convivência.

Ao Luis e Susana que também colaboraram com desenvolvimento do meu trabalho no laboratório.

Ao pessoal da seção de pós-graduação, em especial para Milton e Marcelo, por todo tipo de ajuda prestada.

Aos meus pais por terem me dado todo seu apoio nesta jornada, apesar de estar longe de casa.

Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa.

Resumo

Castro. M. **Estudos da eficiência da reação peroxioxalato em meios aquosos contendo líquidos iônicos**. 2016. P. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A reação peroxioxalato está sendo amplamente utilizada para as mais variadas aplicações analíticas e bioanalíticas, porém, esta transformação é pouco estudada em meios aquosos, importantes principalmente para aplicações bioanalíticas.

Neste trabalho foi estudada a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em 1,2-dimetoxietano e em água, catalisada por 2,6-lutidina (2,6-dimetilpiridina). Observou-se que a reação ocorre com essa base agindo como um catalisador não-nucleofílico.

A reação peroxioxalato foi realizada também em tampão borato onde a espécie reativa é a base conjugada do H_2O_2 . A partir da dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) com a concentração de peróxido de hidrogênio e do tampão borato se obtiveram evidências que a reação neste meio ocorre por catálise básica específica.

Por último, a reação foi estudada em meio tampão borato contendo os líquidos iônicos (LIs) tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (**bmimBF₄**), cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (**AmimCl**) e acetato de 1-alil-3-metilimidazólio (**AmimAc**). A presença dos LIs no tampão resulta em um aumento dos rendimentos de formação de estados excitados singlete (Φ_s). Contrariamente, o aumento da concentração de sais comuns, como cloreto e acetato de tetrabutilamonio e NaCl, causou a diminuição dos valores dos rendimentos quânticos de quimiluminescência. As constantes de velocidade observadas aumentaram tanto com a concentração dos LIs quanto dos sais comuns. Os valores dos rendimentos quânticos de quimiexcitação obtidos foram correlacionados com os parâmetros de viscosidade e polaridade das misturas. De maneira geral, foi mostrado neste trabalho que a reação peroxioxalato pode ser conduzida em meios essencialmente aquosos e a presença de LIs leva a um aumento do rendimento quântico de emissão, fatos importantes para potenciais aplicações analíticas.

Palavras chave: quimiluminescência, peroxioxalato, líquidos iônicos.

Abstract

Castro. M. **Studies on the efficiency of the peroxyoxalate reaction in aqueous media containing ionic liquids.** 2016. P. Master Dissertation - Graduate Program in Chemistry. Institute de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The peroxyoxalate reaction is being widely used for a variety of analytical and bioanalytical applications, however, this transformation is very little studied in aqueous media, important mainly for bioanalytical applications.

In this work the reaction of bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate (TCPO) with hydrogen peroxide (H_2O_2) in 1,2-dimethoxyethane and water catalyzed by 2,6-lutidine (2,6-dimethylpyridine) was studied and it is observed that it occurs with this base acting as a non-nucleophilic catalyst.

The peroxyoxalate reaction was also performed in aqueous borate buffer where the reactive species is the conjugate base of H_2O_2 . Evidence is obtained that this reaction occurs through specific base catalysis from the dependence of the emission decay rate constant (k_{obs}) with the hydrogen peroxide and borate buffer concentration.

Finally, the reaction was studied in borate buffer media containing the ionic liquids (ILs) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmimBF₄), 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) and 1-allyl-3-methylimidazolium acetate (AmimAc). The presence of ILs in the buffer results in a concentration dependent increase of the yields of excited state formation (Φ_s). In contrast, the increase of the concentration of common salts, such as tetrabutylammonium chloride, tetrabutylammonium acetate and NaCl, caused a decrease in the emission quantum yields. The observed rate constants increased with both, the concentration of ILs and common salts. The chemiexcitation quantum yields values obtained were correlated with the viscosity and polarity parameters of the mixtures.

In conclusion, it was shown in this work that the peroxyoxalate reaction can be conducted in essentially aqueous media and the presence of ILs leads to an increase in the emission quantum yields, important facts for potential analytical applications.

Keywords: chemiluminescence, peroxyoxalate, ionic liquids.

Sumário

1 Introdução	9
1.1 Aspectos gerais da quimiluminescência	9
1.2 Quimiluminescência de peroxioxalato	11
1.2.1 Mecanismo de luminescência quimicamente induzida por intercambio de elétron (CIEEL)	12
1.2.2 Aplicações do sistema peroxioxalato	14
1.3 Líquidos iônicos	15
1.3.1 Propriedades dos líquidos iônicos	17
1.3.2 Preparação dos líquidos iônicos	18
1.3.3 Aplicações dos líquidos iônicos	20
 2 Objetivos.....	 24
 3 Resultados	 25
3.1 Estudos cinéticos do sistema peroxioxalato com catalisadores não- nucleofílicos. .	25
3.1.1 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em 1,2-dimetoxietano	25
3.1.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em água	30
3.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6- triclorofenila) com H ₂ O ₂ em tampão borato	32
3.3 Caracterização das misturas de LI/ tampão borato	39
3.3.1 Estudos solvatocrômico.....	39
3.3.2 Determinação das densidades e viscosidades.....	40
3.3.3 Determinação do índice de refração	40
3.3.4 Determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{FL}).....	40
3.4 Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em meio de líquido iônico	41

3.4.1 Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em diferentes proporções de líquido iônico/ tampão borato	46
3.4.2 Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em meios de líquidos iônicos com a variação da concentração do ativador	51
4 Discussão	58
4.1 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H ₂ O ₂ com catalisadores não nucleofílicos	58
4.1.1 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em DME	58
4.1.2 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em água	60
4.2 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H ₂ O ₂ em tampão borato	62
4.3 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H ₂ O ₂ em meio de LI/tampão borato	64
5 Conclusões	73
6 Parte Experimental.....	74
6.1 Reagentes e solventes	74
6.1.1 Reagentes	74
6.1.2 Solventes	74
6.2 Procedimentos experimentais	75
6.2.1 Solução estoque de peróxido de hidrogênio.....	75
6.2.2 Determinação da concentração das soluções estoque de peróxido de hidrogênio.....	75
6.2.3 Medidas de pH e soluções tampão borato	76
6.2.4 Medidas da viscosidade e índice de refração	76
6.2.5 Medidas de densidades e estudo solvatocrômico	76

6.3 Síntese e caracterização dos líquidos iônicos	77
6.3.1 Síntese do cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio	77
6.3.2 Obtenção do acetato de 1-alil-3-metilimidazólio	79
6.4 Ensaios Cinéticos de emissão de luz	80
6.4.1 Calibração do fluorímetro para cálculos de rendimentos quânticos singletes (Φ_s)	81
6.4.2 Rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{FL})	83
7 Referências Bibliográficas	85

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais da quimiluminescência

A quimiluminescência é definida como a emissão de radiação eletromagnética (UV, visível e infravermelho próximo) por moléculas ou átomos, como resultado de transições de estados eletronicamente excitados ao estado fundamental.^[1] A principal característica deste processo é que a excitação ocorre através de uma reação química, e a intensidade de emissão é uma função da concentração das espécies químicas envolvidas na reação de quimiluminescência (QL), por conseguinte, as medidas da intensidade de emissão podem ser usadas para fins analíticos.

Em geral, uma reação quimiluminescente envolve três etapas principais^[2]: i) a geração de um intermediário de alta energia, em um ou mais passos, ii) a reação onde o intermediário, por meio unimolecular ou por interação com outro (s) reagente (s), leva à formação de uma espécie eletronicamente excitada, iii) a liberação desta energia de excitação sob a forma de emissão de luz. Uma molécula excitada pode emitir luz de duas formas diferentes, de modo direto ou indireto^[3]. Uma reação quimiluminescente direta é aquela onde o produto excitado, formado por uma reação química anterior, é o que emite luz, enquanto que na indireta há uma transferência de energia da espécie excitada a um aceptor (composto com altos rendimentos quânticos de fluorescência), sendo este agora responsável pela emissão de luz. Um exemplo de quimiluminescência direta e indireta é a decomposição térmica unimolecular de derivados de 1,2-dioxetano, onde são formados dois fragmentos carbonílicos, sendo um deles no estado excitado (**Esquema 1**).

Alguns fatores são determinantes para que ocorra uma reação quimiluminescente. Em primeiro lugar, a energia liberada no processo deve ser suficiente para gerar estados eletronicamente excitados. Esta energia em compostos orgânicos se encontra geralmente entre 40 e 120 kcal mol⁻¹. Outra característica importante é que o produto formado no estado excitado deve ser capaz de emitir sua energia de excitação na forma de luz, ao decair para o estado fundamental, ou transferir esta mesma energia para um aceptor, que emitirá a energia transferida na forma de luz.

QL Direta

QL Indireta

Esquema 1: Esquema simplificado de reações quimiluminescentes direta e indireta na decomposição térmica unimolecular de 3,4-tetrametil-1,2-dioxetano.

Além dos fatores energéticos, fatores geométricos são importantes para a eficiência da quimiexcitação. Baseado no princípio de Frank-Condon, pode-se afirmar que uma transformação química na qual a geometria do estado excitado é similar a do estado de transição e diferente do produto no estado fundamental tende a uma maior possibilidade de resultar em quimiluminescência.^[4]

A eficiência de emissão de luz em uma reação quimiluminiscente é medida pelo rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}), e se refere à razão entre o número de mols de fótons emitidos e o número de moléculas de reagente consumidas. Reações quimiluminescentes eficientes possuem rendimentos quânticos que variam entre 1 e 40%.^[2] A maioria de sistemas quimiluminescentes conhecidos envolve a formação de peróxidos, geralmente cíclicos e de quatro membros, cuja clivagem da ligação peroxídica destes, juntamente com a liberação da tensão do anel de quatro membros, satisfaz as exigências energéticas e geométricas necessárias para a formação de produtos no estado excitado.^[5] Foi observado que a presença de alguns hidrocarbonetos policondensados aromáticos - que posteriormente foram denominados ativadores (ACT) - acelera a velocidade de decomposição de peróxidos, como α -peróxilactonas e peróxi-ésteres acíclicos, e aumenta significativamente

os rendimentos quânticos de formação de produtos excitados.^[6, 7] A reação quimiluminescente com maior rendimento quântico conhecido é o sistema peroxioxalato.

1.2 Quimiluminescência de peroxioxalato

O sistema peroxioxalato despertou o interesse de muitos pesquisadores desde que Edwin Chandross observou que misturando cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio na presença de rubreno ocorria emissão de luz.^[8] Em trabalhos publicados por Rauhut *et al.* foi proposto pela primeira vez um mecanismo para a reação peroxioxalato.^[9-12] O sistema refere-se à emissão de radiação que ocorre quando o peróxido de hidrogênio reage com um derivado ativo do ácido oxálico, na presença de uma substância fluorescente e de uma base. A reação geral pode ser representada pelo **Esquema 2**.^[13]

Esquema 2: Equação da reação peroxioxalato de um éster oxálico aromático com peróxido de hidrogênio na presença de uma base e um ativador (ACT).

Como relatado acima a eficiência de uma reação quimiluminescente é medida por seu rendimento quântico, sendo que o sistema peroxioxalato constitui um dos poucos exemplos de quimiluminescência com alta eficiência com rendimentos quânticos de até 50%^[14].

Um exemplo do sistema peroxioxalato é a reação de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H₂O₂, catalisada por imidazol (IMI) e na presença de 9,10-difenilantraceno como ACT. Nesses estudos, foi possível se comprovar o papel de IMI como catalisador nucleofílico, pela observação da formação do intermediário de reação 1,1'-oxalildiimidazolidina. Através de estudos cinéticos, propôs-se um esquema mecanístico para racionalizar diversos passos dessa transformação e determinar o valor das constantes de velocidade envolvidas nestes. (**Esquema 3**).^[15, 16]

Esquema 3: Mecanismo simplificado das principais etapas da reação peroxioxalato com imidazol como catalisador nucleofílico.

No passo (I) e (II) da sequência mecanística ocorre a substituição consecutiva dos dois grupos fenólicos pelo imidazol e a formação da 1,1'-oxalildiimidazolida. No passo (III) ocorre o ataque do peróxido de hidrogênio à 1,1'-oxalildiimidazolida o que leva à formação de um derivado perácido oxálico. A ciclização deste derivado, catalisada por imidazol, forma o intermediário de alta energia (IAE), formulado aqui como sendo a 1,2-dioxetanodiona (passo IV). Na última etapa, este IAE interage com o ativador levando-o ao estado eletronicamente excitado que, ao voltar para o estado fundamental, emite luz.

1.2.1 Mecanismo de luminescência quimicamente induzida por intercambio de elétron (CIEEL)

A transferência de energia entre o intermediário e o ativador é o passo mais importante para obter uma emissão de utilidade analítica. Em vários estudos com certos peróxidos foi verificado que quanto menor for o potencial de oxidação do ACT, maior será a constante de velocidade da etapa de formação de estados excitados, e quanto menor a energia singlete do

ACT, maior o rendimento quântico de quimiluminescência.^[14, 17] De acordo com o mecanismo denominado *Luminescência Quimicamente Induzida por Intercambio de Elétron* (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence - CIEEL) proposto por Schuster, o ativador deve ceder um elétron ao intermediário.^[18] Tendo em vista este mecanismo e os resultados obtidos nos estudos relatados anteriormente, postulou-se que o sistema peroxioxalato envolve este mecanismo de excitação.^[14] Um dos principais problemas para propor o mecanismo exato da reação peroxioxalato tem sido a identificação dos possíveis intermediários responsáveis pela excitação do ativador. Supondo que este composto intermediário é a 1,2- dioxetanodiona o **Esquema 4** representa o mecanismo CIEEL para a decomposição catalisada da 1,2-dioxetanodiona no passo de quimiexcitação do sistema peroxioxalato.

Esquema 4: Mecanismo CIEEL para a decomposição catalisada da 1,2-dioxetanodiona.

O mecanismo CIEEL envolve os seguintes passos: i) primeiramente o ativador entra em contato com o peróxido formando um complexo de encontro do tipo transferência de carga (K_{TC}) dentro da cavidade de solvente, ii) ativação térmica do peróxido, levando a um alongamento da ligação fraca oxigênio-oxigênio e ao aumento da afinidade eletrônica do peróxido. Com isso ocorre a transferência de elétron do ativador para o peróxido (k_{TE}), formando um par de íons radicais, o que representa o passo limitante da reação, iii) clivagem da ligação carbono-carbono (k_{CLIV}) do radical ânion do peróxido gerando um novo ânion radical dentro da cavidade de solvente e um fragmento neutro (CO_2), iv) retro-transferência de elétron do ânion radical para o cation radical do ACT (k_{RTE}) liberando energia suficiente para

promover o ACT ao seu estado excitado singlete, v) decaimento do ACT no estado excitado para o fundamental, liberando energia na forma de luz.^[14]

O sistema peroxioxalato é a única reação intermolecular conhecida que envolve o mecanismo CIEEL com rendimento quântico singlete reconhecidamente alto. Em estudos de nosso grupo de pesquisa, obtiveram-se evidências da ocorrência de uma transferência de elétron na etapa de quimiexcitação a partir da correlação linear entre as constantes de velocidade relativas obtidas e o potencial de oxidação dos ACT.^[14] Através do estudo de efeitos de solvente para este sistema, também foi evidenciado que o mecanismo CIEEL é o operante. Nestes estudos, observou-se um aumento do rendimento quântico de formação de estados excitados singlete da reação peroxioxalato com o incremento da viscosidade do meio, demonstrando a importância da cavidade do solvente na formação de estados excitados.^[19]

1.2.2 Aplicações do sistema peroxioxalato

A primeira aplicação prática do sistema peroxioxalato foi à produção de "light stick". Este dispositivo é um bastão formado de um material flexível que contém dentro um segundo bastão facilmente quebrável. Dentro de um dos tubos encontra-se peróxido de hidrogênio e uma base forte que irá agir como catalisador. No outro tubo, encontra-se um éster oxálico e o ativador. Ao dobrar o bastão, o tubo em seu interior se quebra e as duas soluções se misturam, ocorrendo a reação que leva à emissão de luz.^[20]

A importância da reação peroxioxalato tem sido associada à sua aplicação analítica, que engloba a detecção de baixas concentrações de peróxido de hidrogênio, substâncias altamente fluorescentes (por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) ou compostos não fluorescentes que podem tornar-se fluorescente, por reação química com cloreto de dansila (amino ácidos, esteroides, aminas alifáticas, ácidos carboxílicos, etc.) ou fluorescamina (catecolaminas).^[21]

O sistema peroxioxalato pode ser aplicado em diferentes campos da farmacologia e de diagnóstico. Devido ao fato que as células malignas produzem quantidades acrescidas de peróxido de hidrogênio,^[22] formulações baseadas em oxalatos podem ser usadas para a exibição de focos de crescimento de tumores^[23-25] e outros processos inflamatórios.^[26] Além disso, a aplicação de porfirinas como fluoróforos permite a concepção de um sistema para a destruição seletiva do tumor,^[27-30] devido à capacidade de porfirinas, em um estado excitado,

de transferir energia para moléculas de oxigênio levando-os ao estado singlete. Finalmente, a geração de oxigênio singlete em endossomas celulares como um resultado da reação entre um oxalato, uma porfirina e peróxido de hidrogênio, são de interesse para aumentar a eficiência de transfecção de células, por exemplo, em vacinação de ADN ou luta contra doenças genéticas.

Compostos orgânicos também podem ser detectados através do sistema peroxioxalato, entre eles destacam-se colesterol, lactose, bilirrubina, oxalato, catecomalinas, formaldeído, ácido fórmico, L-aminoácido, poliaminas e acetilcolina.^[31-33]

O sistema peroxioxalato também foi usado na determinação de N-metilcarbamatos em sucos de frutas,^[34] isto representa um potencial perigo para os consumidores. Este sistema é usado na detecção de drogas em amostras de cabelo humano e de estradiol em amostras de plasma.^[32] Também é aplicado em sistemas de fluxo para análise de proteínas.^[35, 36] Um exemplo de aplicação específica deste sistema foi a determinação de butil rodamina B, com limites de detecção de nmol L^{-1} , usando oxalato de bis (2-carbo-pentiloxi-3,5,6 triclofenila) em 2-octanona.^[37]

Foi também utilizada na determinação simultânea de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em amostras ambientais.^[38] A reação do TCPO com H_2O_2 tem sido aplicada à determinação quantitativa e screening de NH_4 em amostras de água mediante HPLC. Através da derivatização do amônio com cloreto de dansila forma-se um derivado que passa a atuar como ativador na reação quimiluminescente.^[39]

A limitação mais importante desta reação é a sensibilidade à água, alcoóis primários e outros solventes nucleofílico, que podem atacar e degradar o éster oxálico afetando negativamente a emissão quimiluminescente.

1.3 Líquidos iônicos

Nos últimos anos a busca por tecnologias mais limpas nas atividades industriais tem recebido merecido destaque. Um conjunto de diretrizes foi introduzido com o objetivo de diminuir o impacto ambiental, particularmente nas sínteses orgânicas e inorgânicas e essa nova abordagem tem recebido o nome de "green chemistry" ou química verde.^[40] A toxicidade e a periculosidade dos solventes orgânicos voláteis, principalmente os hidrocarbonetos clorados, é responsável não somente por acidentes, mas também são prejudiciais à saúde humana.^[41]

Para contornar esta questão, pesquisadores têm se dedicado à busca de solventes alternativos (solventes verdes) para substituir os convencionais, reduzindo assim a quantidade de resíduos orgânicos e diminuindo o impacto ambiental. Os novos meios reacionais incluem o uso de sistemas aquosos, fluídos supercríticos, hidrocarbonetos perfluorados e líquidos iônicos (LI) à temperatura ambiente.^[42, 43]

Em especial um líquido iônico à temperatura ambiente se destaca não somente pelo potencial como solvente verde, por não ser inflamável, praticamente não ter pressão de vapor, ser facilmente reciclado e solubilizar tanto compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros, mas também pela possibilidade de ser "criado e/ou modulado" para desempenhar o papel desejado no processo.^[44]

Os líquidos iônicos são eletrólitos formados pela combinação de um cátion não simétrico volumoso com um ânion fracamente coordenante, e pertencem a uma classe de solventes com pontos de fusão abaixo de 100 °C. As propriedades físicas e químicas destes podem variar tanto quanto as possíveis combinações entre os cátions e ânions (**Figura 1**).

Figura 1: Exemplos dos cátions e ânions comumente usados na formação dos líquidos iônicos.

Os cátions comumente utilizados nos líquidos iônicos possuem anéis aromáticos que dispersam a carga positiva. Assim, o cátion apresenta uma baixa polarização em sua densidade de carga na superfície do cátion. Os ânions empregados nos LI devem ter uma alta simetria e sua carga negativa é dispersa sobre os átomos ligados ao átomo central ou por conjugação. Essas condições são necessárias para que tanto o cátion como o ânion não

apresentem forte polarização de carga na superfície, não havendo assim a agregação dos íons e, conseqüentemente, a formação do cristal.^[43]

1.3.1 Propriedades dos líquidos iônicos

Como discutido anteriormente, os LI, em particular os derivados do cátion dialquilimidazólio, apresentam uma grande variação nas suas propriedades físicoquímicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio e também das interações fracas presentes. Tais LI não podem ser vistos como espécies iônicas isoladas: a estrutura destes compostos é dominada basicamente por ligações de hidrogênio fracas entre cátion e ânion, interações do tipo empilhamento π entre os anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre as cadeias alifáticas.

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:^[45, 46]

- Os LI possuem pressão de vapor praticamente nula - ou seja, não evaporam, portanto não há emissão de poluentes voláteis durante o seu uso.

Ao contrário dos sais fundidos, os líquidos iônicos apresentam débil interação coulômbica entre íons, limitando a formação de pares iônicos necessários para que ocorra a volatilização dos sais. Esta é a vantagem mais importante dos líquidos iônicos, uma vez que não evaporam, tornam-se substitutos atraentes dos solventes orgânicos voláteis.

- Possuem uma elevada estabilidade térmica e química, além de alta polaridade.

Normalmente, o limite superior de temperatura encontra-se entre 350-400 °C dependendo da natureza dos íons que compõem os LI. São compostos não inflamáveis e quimicamente inertes.

- São facilmente reciclados.
- Baixo ponto de fusão.

Normalmente possuem ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente. Depende do tamanho do LI, sua simetria, sua carga e da distribuição da mesma. Os LI tendem a apresentar um ponto de fusão decrescente quanto maior for o tamanho e a assimetria do cátion,

resultando em uma melhor distribuição da carga, diminuindo a atração entre os íons e diminuindo a interação intermolecular do cristal.^[43]

- Solubilizam tanto compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros.

Os líquidos iônicos podem ser considerados solventes polares, podendo ser comparados a álcoois de cadeia curta ou a solventes apróticos (ex. DMSO, DMF), ficando entre a água e solventes orgânicos clorados, dependendo da natureza de seus íons.^[43] Estudos mostraram que líquidos iônicos baseados nos íons imidazólio e piridínio são mais polares que a acetonitrila e menos polares que o metanol.^[47]

- As propriedades físico-químicas dos LI, tais como hidrofobicidade, viscosidade, densidade e miscibilidade em água e solventes podem ser facilmente modificadas para um uso específico, apenas pela troca do ânion ou aumento/diminuição das cadeias dos grupos alquílicos do cátion.

A viscosidade dos líquidos iônicos é comparada mais aos óleos do que aos solventes orgânicos convencionais, e é determinada principalmente pela tendência de formação de ligações de hidrogênio e interações de van der Waals.^[48] Verificou-se que o aumento das cadeias dos grupos alquílicos aumenta a viscosidade dos mesmos. Os ânions influenciam na viscosidade interagindo com o cátion através de ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals.^[49]

A densidade dos líquidos iônicos diminui quanto mais volumoso for o cátion.^[43] Foi observada para o cátion imidazólio uma linearidade entre o aumento no número de carbonos da cadeia alquílica com o decréscimo da densidade.

Devido à possibilidade de variação na estrutura iônica dos LI, suas propriedades podem ser ajustadas de acordo com a necessidade a qual o líquido iônico será aplicado. Por essa razão, em muitas publicações encontra-se o termo "*designer solvents*".^[43, 50, 51]

1.3.2 Preparação dos líquidos iônicos

O primeiro passo na síntese dos líquidos iônicos é protonação ou quaternização de uma amina ou fosfina para a formação do cátion. O segundo passo ocorre quando não há formação do ânion desejado na reação de quaternização, ou quando este se torna instável. Este processo ocorre através da reação do haleto do cátion orgânico com um ácido de Lewis, ou através da

troca de um ânion por outro.^[50] A quaternização de uma amina ou fosfina por um agente alquilante é atualmente o método mais empregado para a formação do cátion.

O 1-metilimidazol é o material de partida mais utilizado na preparação dos LI. Diferentes 1-alkilimidazóis podem ser obtidos pela desprotonação do imidazol por sódio ou etanoato de sódio, seguida pela alquilação em etanol ou acetonitrila (**Esquema 5**).^[52]

Esquema 5: Síntese dos N-alkilimidazóis.

Métodos alternativos foram desenvolvidos para obtenção do cátion imidazólio, como a síntese em um único frasco reacional a partir do formaldeído, metilamina, oxaldeído, n-butilamina e ácido tetrafluoroborato, levando a uma mistura de LI como mostrado no (**Esquema 6**).^[53]

Esquema 6: Síntese em um único frasco reacional do cátion dialquilimidazólio.

Uma alternativa na troca do ânion do LI é o uso de uma resina de troca iônica. Um exemplo deste é a troca do ânion cloreto por acetato como mostrado no **Esquema 7**.

Esquema 7: Troca do ânion Cl^- por H_3COO^- .

Entretanto, os protocolos usuais para a preparação de líquidos iônicos demandam grandes volumes de solventes orgânicos voláteis e alto consumo de energia, o que não está em acordo com o princípio de Química Verde. Em vez de solventes alternativos, a principal estratégia consiste na substituição do aquecimento convencional por métodos de ativação que promovam a redução do tempo de reação sem perda de rendimento como, por exemplo, o

aquecimento dielétrico por radiação de micro-ondas (MW), largamente utilizada na aceleração de reações em síntese orgânica.^[54] 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.^[55] Isto cria novas possibilidades na química orgânica sintética.

1.3.3 Aplicações dos líquidos iônicos

Desde sua implementação inicial, em 1970, como eletrólitos em baterias,^[56] os líquidos iônicos tornaram-se compostos com grande potencial para uso em diversas aplicações industriais e científicas, tais como solventes, catalisadores e eletrólitos. Até o momento, os líquidos iônicos têm sido aplicados em quase todos os ramos da química, incluindo química orgânica, inorgânica, bioquímica, físico-química e química analítica. Além disso, a sua utilização também se espalhou para biocatálise, biopolímeros, sensores, células solares, processamento de biomassa e como fluidos térmicos, entre outras aplicações.^[57] A seguir, uma revisão das aplicações gerais de líquidos iônicos é apresentada.

Líquidos iônicos como solventes na absorção de gás

Há cada vez mais interesse no estudo de líquidos iônicos como solventes em processos de separação por absorção de gás e de captura de compostos poluentes. Assim, está sendo amplamente estudada a absorção de solutos gasosos, tais como CO₂, H₂, O₂, SO₂, H₂S, N₂, etc.^[58] Uma peculiar característica dos líquidos iônicos é a sua elevada capacidade para absorver grandes quantidades de CO₂ e SO₂, pelo que numerosos estudos focam-se na aplicação desses solventes na captura de gases ácidos gerados em processos de combustão.^[59-62] É especialmente promissor o desenvolvimento de processos baseados em líquidos iônicos para a captura em pós-combustão de CO₂ de usinas de combustíveis fósseis.^[63, 64]

Líquidos iônicos como solventes de extração

LI são propostos como uma alternativa aos solventes orgânicos no desenvolvimento de novos processos de extração menos prejudiciais para o meio ambiente. Devido à sua elevada capacidade de dissolver as moléculas orgânicas e os íons metálicos, estão sendo investigados para extrair poluentes em amostras de água e solo.^[65, 66] Eles também estão sendo usados em

destilação extrativa e separações azeotrópicas.^[67, 68] Os LI estão sendo estudados para a utilização na dessulfurização de gasolina^[69] Outra aplicação é a utilização destes como solventes de extração de compostos bioativos de fontes naturais para reduzir o impacto ambiental e melhorar a seletividade e o rendimento de processos tradicionais à base de compostos orgânicos voláteis.^[70] É promissor o uso destes para extração de celulose em processos de biorrefinaria.^[71, 72] A extração líquido-líquido iônico também está sendo estudada para a separação de hidrocarbonetos aromáticos a partir de outros hidrocarbonetos não aromáticos na utilização de gasolina de pirólise.^[73, 74]

Membranas suportadas em líquidos

As membranas líquidas suportadas (SLMS) em solventes orgânicos não são estáveis devido à perda do composto orgânico imobilizado. No entanto, devido à volatilidade desprezível do líquido iônico e sua imiscibilidade com alguns solventes orgânicos, é possível resolver os problemas associados com as SLMS tradicionais utilizando membranas suportadas em líquidos iônicos (SILMs). Uma aplicação importante das SILMs é seu uso em sistemas de separação de gás, especialmente de CO₂/N₂ e CO₂/CH₄.^[75-77]

Líquidos iônicos em cromatografia

Os líquidos iônicos podem ser usados como aditivos na fase móvel em cromatografia líquida para reduzir o alargamento da banda e aumentar a resolução; por exemplo, pela adição de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmimBF₄], como modificador da fase móvel metanol/água na separação de ácidos nucleicos e de aminoácidos, uma melhor resolução é conseguida, os cromatogramas são registrados mais simétricos e é necessário menos tempo para análise.^[78] Além disso, os líquidos iônicos estão sendo utilizados no desenvolvimento de novos materiais absorventes para substituir fases estacionárias convencionais de sistemas cromatográficos a fim de aumentar a eficiência da coluna de tais sistemas. Por exemplo, foi observada uma alta eficiência da coluna e boa resolução na utilização de absorventes de sílica modificados com imidazóis como fase estacionária em cromatografia de intercâmbio iônico para a separação de uma variedade de íons orgânicos, inorgânicos e amostras biológicas.^[79]

Aplicações de líquidos iônicos na indústria

O processo BASIL (“Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids”) desenvolvido pela empresa BASF é implementado em sua planta Ludwigshafen (Alemanha) desde 2002, é

o exemplo mais significativo de processo industrial operando com líquidos iônicos. Este processo é utilizado para obtenção de alcoxifenilfosfinas, precursores utilizados na produção de fotoiniciadores. No processo original foi usado trietilamina para sequestrar o ácido formado durante a reação, resultando em um subproduto, cloreto de etilamônio, que formava uma pasta insolúvel e tornava a reação mais difícil. No novo processo, a trietilamina é substituída por 1-metil-imidazol, resultando em um líquido iônico como um subproduto, cloreto de 1-metilimidazólio, que é facilmente separado da mistura de reação como uma fase discreta. O rendimento do processo é de 98%.

Outros processos desenvolvidos pela empresa BASF incluem a utilização de líquidos iônicos para a separação de misturas azeotrópicas (água/etanol ou água tetrahydrofurano). Além disso, a empresa trabalhar no desenvolvimento de diferentes processos com base em líquidos iônicos, como a dissolução da celulose ou a galvanização de alumínio.^[80, 81]

Outras empresas que desenvolvem processos baseados em líquidos iônicos são as seguintes:

- **Eli Lilly** estuda o desenvolvimento de processos industriais baseados em líquidos iônicos para a produção de produtos farmacêuticos.
- **Scionix** desenvolve aplicações de líquidos iônicos em indústria de galvanoplastia.
- **IoLiTec** (Ionic Liquid Technologies) é especializada na síntese e comercialização destes compostos e do estudo de possíveis aplicações.
- **Air Products** tem comercializado um produto para armazenamento de gases tóxicos como BF_3 e PH_3 com base na absorção química com líquidos iônicos.

Outras aplicações dos líquidos iônicos

Recentemente, várias aplicações estão sendo desenvolvidas dos líquidos iônicos como eletrólitos em sistemas eletroquímicos.^[82] Especificamente, eles podem ser usados em células eletrolíticas pela sua baixa volatilidade, uma vez que proporcionam baterias mais seguras, e pela sua elevada condutividade à temperatura ambiente, o que aumenta o poder das baterias à base de lítio. Além disso, outras aplicações referem-se a sua utilização em células de combustível com membranas eletrolíticas poliméricas, células solares, solvente em eletrodeposição de metal ou supercapacitores.^[83, 84]

Atualmente, os LI são utilizados nos processos bioquímicos, como extração de proteínas, produção de biocombustíveis, biotransformação e polimerização, estabilização e ativação enzimática.^[85, 86] Além disso, a aplicação dos LI como meios de reação oferece

vantagens, tais como um maior controle da distribuição do produto, reação mais rápida, imobilização de catalisadores ou reciclagem.^[87]

Também tem sido proposta a utilização dos LI como plastificantes, devido a sua elevada estabilidade térmica e baixa volatilidade. Além disso, podem ser usados como lubrificantes pela sua capacidade de reduzir a fricção no contacto com os materiais metálicos e cerâmicos. Também tem sido relatado a sua aplicação como agentes dispersantes secundários em tintas. Alguns LI também agem como surfactantes^[88] e possuem a habilidade de solubilizar substâncias hidrofílicas, como os carboidratos.^[89]

Pode-se verificar a importância dos líquidos iônicos vistos o grande número de exemplos de aplicações descritas, especialmente nos últimos 10 anos. De especial interesse é o uso destas novas espécies em síntese orgânica, as quais podem atuar tanto como solvente, como catalisador, ou ambos, possibilitando a otimização dos procedimentos clássicos de síntese orgânica, tornando-os mais simples e rápidos, com ganhos de rendimentos e/ou seletividade.

2 Objetivos

O primeiro objetivo desse trabalho é a adaptação do sistema peroxioxalato em meios aquosos para futuras aplicações analíticas e bioanalíticas. Para caracterizar a reação em meio aquoso, será estudada a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com peróxido de hidrogênio na presença do catalisador básico 2,6-lutidina, em 1,2-dimetoxietano, bem como em água. Para a adaptação da reação ao meio exclusivamente aquoso escolheu-se o tampão borato como meio de reação.

O segundo objetivo é a utilização de soluções aquosas de líquidos iônicos como meios de reação para verificar a possibilidade de se obter condições experimentais que favorecem a quimiexcitação eficiente. Irá se investigar o comportamento do sistema peroxioxalato em diferentes proporções de tampão borato e os líquidos iônicos cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (**AmimCl**), acetato de 1-alil-3-metilimidazólio (**AmimAc**) e 1-butil-3-metilimidazólio (**bmimBF₄**). Os resultados obtidos serão comparados aos dados experimentais medidos nas mesmas condições que com líquidos iônicos, porém, usando sais comuns tais como cloreto e acetato de tetrabutilamonio e cloreto de sódio para se averiguar se os resultados em LI resultam de um simple efeito salino ou um efeito específico do LI.

3 Resultados

3.1 Estudos cinéticos do sistema peroxioxalato com catalisadores não- nucleofílicos.

3.1.1 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H₂O₂ catalisada por 2,6-lutidina em 1,2-dimetoxietano

De forma a se testar a viabilidade de 2,6-lutidina como catalisador não nucleofílico para a reação peroxioxalato, foram conduzidos experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6- triclorofenila) (TCPO) e H₂O₂ catalisada por 2,6-lutidina (Lut, 2,6-dimetilpiridina) em 1,2-dimetoxietano (DME).

Foram feitos estudos preliminares até definir as concentrações iniciais padrão de Lut e H₂O₂ em que se obtiveram perfis temporais os quais poderiam ser ajustados por uma equação de decaimento exponencial de primeira ordem (**Figura 2**), permitindo que se determinasse a constante de velocidade observada (k_{obs}) e o rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) do sistema. Variou-se a [Lut] em uma faixa extensa de concentrações, indo de 5×10^{-3} a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ (**Tabela 1**).

Figura 2: Perfil cinético da intensidade de emissão para a reação peroxioxalato com Lut em DME. [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; [H₂O₂] = 100 mmol L^{-1} ; [DPA] = $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; [Lut] = 5 mmol L^{-1} .

Tabela 1: Efeito da [Lut] na constante de velocidade do decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO com H_2O_2 em DME.

[Lut] (mol L^{-1})	k_{obs} (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^4$ (E mol^{-1})
0,0050	$0,0010 \pm 0,0001$	7 ± 1
0,010	$0,0020 \pm 0,0002$	$3,4 \pm 0,5$
0,050	$0,010 \pm 0,001$	$1,1 \pm 0,2$
0,10	$0,024 \pm 0,001$	$0,8 \pm 0,2$
0,5	$0,09 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,002$
1,0	$0,127 \pm 0,005$	$0,003 \pm 0,002$
2,0	$0,18 \pm 0,01$	$0,005 \pm 0,001$
3,0	$0,18 \pm 0,02$	$0,009 \pm 0,002$
4,0	$0,17 \pm 0,01$	$0,011 \pm 0,003$
6,0	$0,170 \pm 0,004$	$0,013 \pm 0,004$

Condições experimentais: [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$,
[DPA] = $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, [H_2O_2] = 100 mmol L^{-1} .

Figura 3: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com [Lut] na reação de TCPO ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) com H_2O_2 (100 mmol L^{-1}) usando DPA ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) em DME.

O incremento da [Lut] faz com que os valores de k_{obs} aumentassem até atingir um valor máximo, mostrando uma curva de saturação. Em baixas concentrações foi observada uma dependência linear de k_{obs} com [Lut], obtendo-se uma constante bimolecular $k_1 = 0,213 \pm 0,008 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Figura 3**). Em relação à variação do Φ_{CL} com a [Lut] foi observado uma diminuição drástica dos valores em toda faixa de concentrações estudadas (**Figura 3**).

Foram repetidos os experimentos descritos acima com a concentração de peróxido mantida em 10 mmol L^{-1} a fim de verificar se há mudança na região de saturação. Dos perfis de emissão foram obtidos os parâmetros cinéticos (**Tabela 2**).

Tabela 2: Efeito da [Lut] na constante de velocidade do decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO com H_2O_2 em DME.

[Lut] (mol L^{-1})	k_{obs} (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol^{-1})
0,010	$0,00109 \pm 0,00007$	$2,0 \pm 0,1$
0,10	$0,00242 \pm 0,00004$	$1,2 \pm 0,3$
0,50	$0,0070 \pm 0,0004$	$0,89 \pm 0,02$
1,0	$0,0124 \pm 0,0006$	$0,53 \pm 0,03$
1,5	$0,0143 \pm 0,0007$	$0,44 \pm 0,06$
2,0	$0,0149 \pm 0,0004$	$0,36 \pm 0,07$
3,0	$0,0138 \pm 0,0008$	$0,25 \pm 0,02$
4,0	$0,0144 \pm 0,0004$	$0,14 \pm 0,04$
6,0	$0,014 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,04$
8,0	$0,0014 \pm 0,0007$	$0,15 \pm 0,02$

Condições experimentais: [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, [DPA] = $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, [H_2O_2] = 10 mmol L^{-1} .

Figura 4: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com [Lut] na reação de TCPO ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) com H_2O_2 (10 mmol L^{-1}) usando DPA ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) em DME.

Em baixas concentrações de peróxido a constante de velocidade em função da [Lut] também mostra dependência linear obtendo-se uma constante bimolecular $k_1 = 0,0122 \pm 0,0004 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, seguida de uma região de saturação (**Figura 4**). Novamente se observou uma diminuição significativa dos valores de Φ_{CL} com o incremento da [Lut], entretanto, neste caso muito menos acentuado do que nos experimentos com 100 mmol L^{-1} de peróxido (**Figura 4**).

Foram realizados experimentos cinéticos da intensidade de emissão da reação peroxioxalato com TCPO na presença de Lut, variando-se a concentração de H_2O_2 . O decaimento da intensidade de emissão de todos os perfis temporais obtidos foi ajustado

segundo uma equação exponencial de ordem um, fornecendo os parâmetros cinéticos correspondentes (**Tabela 3**).

Tabela 3: Efeito da $[H_2O_2]$ na constante de velocidade do decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da sua reação com TCPO em DME, usando DPA como ativador.

$[H_2O_2]$ (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^4$ (E mol ⁻¹)
0,0050	$0,0014 \pm 0,0001$	$1,1 \pm 0,2$
0,010	$0,0017 \pm 0,0001$	$1,1 \pm 0,1$
0,050	$0,005 \pm 0,001$	$1,3 \pm 0,2$
0,10	$0,011 \pm 0,002$	$1,4 \pm 0,3$
0,20	$0,0201 \pm 0,0005$	$1,4 \pm 0,1$
0,40	$0,036 \pm 0,003$	$1,5 \pm 0,1$
0,50	$0,041 \pm 0,002$	$1,6 \pm 0,3$

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹,
[DPA] = 1,0 mmol L⁻¹, [Lut] = 50 mol L⁻¹.

Figura 5: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[H_2O_2]$ na reação com TCPO (0,1 mmol L⁻¹) e Lut (50 mol L⁻¹) usando DPA (1 mmol L⁻¹) como ativador em DME.

Os valores de k_{obs} se mostraram linearmente dependentes da $[H_2O_2]$ para toda faixa de concentrações. Da regressão linear traçada pode-se obter a constante bimolecular $k_1 = 0,090 \pm 0,002$ L mol⁻¹ s⁻¹ (**Figura 5**). Observou-se que há um ligeiro aumento dos valores de Φ_{CL} com o incremento da $[H_2O_2]$. É importante resaltar que os valores de Φ_{CL} não têm uma alteração significativa dentro da faixa de concentrações estudada, sendo que para uma $[H_2O_2]$ cem vezes maior, foram obtidos rendimentos Φ_{CL} de só 1,45 vezes maiores (**Tabela 3, Figura 5**).

Foram realizados experimentos onde se variou a concentração do DPA usado como ativador nestes estudos. As curvas cinéticas obtidas foram ajustadas fornecendo k_{obs} e os

rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_s) (Tabela 4).

Tabela 4: Efeito da [DPA] sobre a constante de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_s) na reação de TCPO com H_2O_2 em DME.

[DPA] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^4$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^4$ (E mol ⁻¹)
0,10	0,02621 ± 0,0004	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01
0,50	0,026 ± 0,001	0,47 ± 0,08	0,50 ± 0,09
1,0	0,026 ± 0,002	0,78 ± 0,05	0,80 ± 0,05
3,0	0,0266 ± 0,0004	3,62 ± 0,08	3,80 ± 0,05
5,0	0,027 ± 0,003	4,1 ± 0,2	4,3 ± 0,2
8,0	0,028 ± 0,002	11 ± 2	11 ± 2

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mmol L⁻¹, [Lut] = 100 mol L⁻¹.

Figura 6: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) com a [DPA] na reação de TCPO com H_2O_2 em DME.

Não foi observada dependência de k_{obs} com a [DPA], obtendo-se um valor médio de $k_{obs} = 0,0267 \pm 0,0006 \text{ s}^{-1}$ (Figura 6). Os valores de rendimentos quânticos de quimi-excitação Φ_s foram relacionados com a concentração do ACT através de uma relação de duplo recíproco (Figura 7). Do coeficiente linear do ajuste foi obtido o valor do rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita do ACT, $\Phi_s^\infty = (2,1 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ (E mol}^{-1}\text{)}$, mostrando a baixa eficiência de formação de estados excitados emissores, do coeficiente angular, foi determinada a relação entre as constantes de velocidade bimolecular catalisada (k_{CAT}) e unimolecular (k_D) da decomposição do intermediário de alta energia (IAE), $k_{CAT}/k_D = (50 \pm 18) \text{ L mol}^{-1}$.

Figura 7: Gráfico duplo-recíproco $1/\Phi_s$ vs. $1/[DPA]$, para a reação de TCPO ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) com H_2O_2 (100 mmol L^{-1}) em DME. Valores ajustados linearmente: intercepto = $(0,5 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ mol E}^{-1}$, coeficiente angular = $(9,6 \pm 0,1) \text{ mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$, $R = 0,999$.

3.1.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 catalisada por 2,6-lutidina em água

Ensaio cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e H_2O_2 catalisada por Lut em água foram feitos de forma a se testar a viabilidade deste sistema peroxioxalato em meio exclusivamente aquoso. Como ativador para esses experimentos foi utilizado fluoresceína (Flu), um dos fluoróforos mais utilizados em pesquisas bioquímicas e médicas, dadas as suas excelentes propriedades fotofísicas em solução aquosa. A solução estoque da Flu foi preparada diretamente em uma solução de Lut e a solução estoque de TCPO foi preparada em DME.

A variação da concentração de Lut em água forneceu perfis temporais de emissão similares aos obtidos em meio exclusivamente orgânico dos quais foram obtidos os parâmetros cinéticos a partir do ajuste com uma equação monoexponencial (**Tabela 5**).

Tabela 5: Efeito da [Lut] na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), na reação de TCPO com H_2O_2 em H_2O .

[Lut] (mol L^{-1})	k_{obs} (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^6$ (E mol^{-1})
0,010	$0,071 \pm 0,008$	6 ± 1
0,030	$0,11 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,1$
0,05	$0,143 \pm 0,003$	$1,5 \pm 0,7$
0,10	$0,18 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,2$
0,20	$0,277 \pm 0,001$	$0,7 \pm 0,1$

Condições experimentais: [TCPO] = $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 100 mmol L^{-1} , [Flu] = $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 8: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [Lut] na reação de TCPO (0,10 mmol L⁻¹) com H₂O₂ (100 mmol L⁻¹), usando Flu (0,10 mmol L⁻¹) como ativador em H₂O.

Os valores de k_{obs} mostraram dependência linear com [Lut] fornecendo uma constante bimolecular $k_1 = 0,93 \pm 0,02$ L mol⁻¹ s⁻¹. O aumento da concentração de Lut provocou uma redução dos valores do rendimento de emissão (**Figura 8**).

Analogamente às cinéticas com variação de [Lut], as reações com variação de [H₂O₂] também apresentaram perfis de emissão típicos. O ajuste de tais perfis cinéticos por uma equação de decaimento exponencial de ordem um forneceu os parâmetros cinéticos k_{obs} e Φ_{CL} (**Tabela 6**).

Tabela 6: Efeito da [H₂O₂] na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), na reação de TCPO com Lut em H₂O.

[H ₂ O ₂] (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,010	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,5
0,050	0,6 ± 0,2	1,6 ± 0,5
0,10	0,8 ± 0,3	2,7 ± 0,6
0,30	1,5 ± 0,1	4,1 ± 0,3
0,50	2,2 ± 0,7	4,7 ± 0,1
k_{hydr} (s ⁻¹)	0,4 ± 0,1	
k_{per} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3,7 ± 0,4	

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [Lut] = 500 mmol L⁻¹, [Flu] = 0,10 mmol L⁻¹. O ajuste foi feito usando regressão linear $k_{obs} = k_{hydr} + k_{per}[H_2O_2]$.

Figura 9: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) a $[H_2O_2]$ na reação de TCPO ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) com Lut (500 mmol L^{-1}), usando Flu como ativador.

Os valores de k_{obs} se mostraram linearmente dependentes da concentração de H_2O_2 , sendo que do ajuste se obteve uma constante de hidrólise e uma de peridrólise. O aumento da concentração de H_2O_2 causou um incremento dos valores de Φ_{CL} (**Figura 9**).

3.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6- triclorofenila) com H_2O_2 em tampão borato

De forma a se averiguar a possibilidade de se utilizar borato como catalisador do sistema peroxioxalato, foram conduzidos experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e H_2O_2 em soluções aquosas de tampão borato. As cinéticas apresentaram um aumento abrupto da intensidade de luz seguido de um decaimento de emissão (**Figura 10**), o qual foi ajustado por uma equação monoexponencial fornecendo os parâmetros cinéticos correspondentes. Deve se especificar que ao se fazer menção a alguma [borato] qualquer, na verdade, está fazendo referência à concentração total de espécies de borato presentes no meio, sejam elas dihidrogenoborato ($H_2BO_3^-$), hidrogenoborato (HBO_3^{2-}) ou borato (BO_3^{3-}).

Figura 10: Perfil cinético da intensidade de emissão para a reação peroxioxalato em tampão borato (50 mmol L^{-1}) $\text{pH} = 9,2$. $[\text{TCPO}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Flu}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

Estudou-se o efeito do pH na reação do TCPO com H_2O_2 neste meio tamponado usando Flu como ativador. A partir dos perfis cinéticos de emissão se obtiveram os parâmetros k_{obs} , Φ_{CL} e Φ_{s} (Tabela 7).

Tabela 7: Efeito do pH na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_{s}) na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato 50 mmol L^{-1} .

pH	k_{obs} (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol^{-1})	$\Phi_{\text{s}} \times 10^5$ (E mol^{-1})
8,2	$0,017 \pm 0,003$	$5,8 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,4$
8,7	$0,039 \pm 0,007$	$3,7 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,3$
9,2	$0,053 \pm 0,005$	$0,84 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,04$
10,2	$0,25 \pm 0,09$	$0,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
10,8	$1,0 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,07$	$0,19 \pm 0,07$

Condições experimentais: $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Flu}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Observou-se uma dependência não linear de k_{obs} com o pH do meio (Figura 11). Os valores de k_{obs} aumentaram quase 15 vezes dentro da faixa onde o tamponamento é efetivo ($\text{pH} = 1 \pm \text{pK}_{\text{a1}}$) e neste caso o pK_{a1} do borato é igual à 9,236. Notou-se que em $\text{pH} = 10,8$ a k_{obs} foi bem maior do que nos outros meios. Também se observou que os Φ_{s} diminuíram com a crescente alcalinidade do meio. Portanto, optou-se por conduzir os experimentos de emissão do sistema peroxioxalato em meio aquoso com um $\text{pH} = 8,2$ e $\text{pH} = 9,2$, exatamente dentro da região de tamponamento do tampão borato sempre se medindo o pH da solução na cubeta antes e depois da aquisição do perfil cinético de emissão.

Figura 11: Dependência da constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e do rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_s) com o pH.

Estudou-se inicialmente o efeito da concentração do tampão borato na reação de TCPO com H_2O_2 no meio tamponado em $pH = 8,2$ usando fluoresceína e rodamina 6G como ativadores. A partir das curvas cinéticas se obtiveram os valores de k_{obs} e das áreas de emissão total os rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_s) (Tabela 8 e 9). Observou-se que a concentração do borato do tampão não influenciou na constante de velocidade, mesmo com o aumento de 10 vezes na concentração de borato, podendo-se extrair uma média de $k_{obs} = 0,0125 \pm 0,0004$ e $0,0149 \pm 0,0003 \text{ s}^{-1}$ usando Flu e Rod respectivamente. Da mesma forma, o rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_s) pareceu não variar com a [borato] do meio, fornecendo uma média de $\Phi_s = (4,48 \pm 0,07) \times 10^{-5}$ e $(5,20 \pm 0,07) \times 10^{-5} \text{ E mol}^{-1}$ usando Flu e Rod respectivamente (Figura 12 e 13).

Tabela 8: Efeito da [borato] na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_s) na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato ($pH = 8,2$), usando-se fluoresceína como ativador.

[borato] (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,010	$0,01230 \pm 0,0005$	$4,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$
0,020	$0,0121 \pm 0,0018$	$4,2 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,3$
0,030	$0,01221 \pm 0,0007$	$4,3 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$
0,050	$0,0128 \pm 0,0015$	$4,2 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$
0,10	$0,01299 \pm 0,0007$	$4,18 \pm 0,02$	$4,41 \pm 0,02$

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [Flu] = 0,10 mmol L⁻¹, [H_2O_2] = 10 mmol L⁻¹.

Figura 12: Dependência da constante de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [borato], usando-se fluoresceína como ativador.

Tabela 9: Efeito da [borato] na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_s) na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato (pH = 8,2), usando-se rodamina 6G como ativador.

[borato] (mol L ⁻¹)	k _{obs} (s ⁻¹)	Φ _{CL} x 10 ⁵ (E mol ⁻¹)	Φ _s x 10 ⁵ (E mol ⁻¹)
0,010	0,01514 ± 0,0008	4,8 ± 0,5	5,1 ± 0,5
0,020	0,01534 ± 0,0004	4,9 ± 0,6	5,2 ± 0,5
0,030	0,01451 ± 0,00003	4,8 ± 0,2	5,1 ± 0,2
0,050	0,01488 ± 0,0008	5,0 ± 0,3	5,3 ± 0,4
0,10	0,0147 ± 0,0006	4,9 ± 0,4	5,2 ± 0,5

Condições experimentais: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹, [Rod] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹.

Figura 13: Dependência da constante de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_s) com a [borato], usando-se rodamina 6G como ativador.

Também se estudou o efeito da concentração de H_2O_2 na sua reação com TCPO em $\text{pH} = 9,2$ (pK_a do tampão) em concentrações de 20 e 50 mmol L^{-1} usando Flu como ativador (**Tabela 10**). Os valores de pH do meio de reação foram verificados sempre antes e após os ensaios cinéticos. Dos estudos realizados com Lut em DME e água foram obtidas evidências de que a base conjugada HO_2^- do peróxido seria a responsável por efetuar um ataque nucleofílico no éster oxálico, o que levaria a formação de um perácido intermediário.

De forma a se calcular a quantidade de espécies desprotonadas de H_2O_2 , na forma da base conjugada (**Equação 1**), neste sistema, foi considerado o equilíbrio das espécies envolvidas na formação da mesma. O valor de $K_a = 2,51 \times 10^{-12}$ é obtida a partir do pK_a do mesmo e a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a partir do pH do meio no qual se realizou os estudos cinéticos (**Equação 2**):

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{Equação 2})$$

Considerando-se que a concentração de peróxido no equilíbrio, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, equivale à concentração inicial total de H_2O_2 adicionado ao meio ($[\text{H}_2\text{O}_2]_i$) subtraindo-se $[\text{HO}_2^-]$, obtém-se que $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_i - [\text{HO}_2^-]$ e, portanto, substituindo-se os termos e se isolando $[\text{HO}_2^-]$, calcula-se a concentração dessa base conjugada (**Tabela 10**).

Tabela 10: Efeito da concentração de peróxido sobre a constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e o rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_s), da sua reação com TCPO em tampão borato ($\text{pH}=9,2$).

[borato] (mmol L^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L^{-1})	$[\text{HO}_2^-] \times 10^4$ (mol L^{-1})	k_{obs} (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol^{-1})	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol^{-1})
20	5,00	0,20	$0,036 \pm 0,007$	$0,82 \pm 0,06$	$0,87 \pm 0,06$
	10,0	0,40	$0,04 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,05$
	30,0	1,19	$0,06 \pm 0,01$	$1,11 \pm 0,05$	$1,17 \pm 0,05$
	50,0	1,98	$0,104 \pm 0,006$	$1,14 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,07$
	100	3,96	$0,12 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
	200	7,92	$0,19 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,02$
50	5,00	0,20	$0,041 \pm 0,003$	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
	10,0	0,40	$0,045 \pm 0,001$	$0,6 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,3$
	30,0	1,19	$0,063 \pm 0,008$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
	50,0	1,98	$0,08 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,03$	$1,27 \pm 0,03$
	100	3,96	$0,11 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$
	200	7,92	$0,17 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$

Condições experimentais: $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Flu}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão $\text{pH} = 9,2$.

Figura 14: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs}) e do rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_s) em função da concentração de HO_2^- em tampão borato a $\text{pH}=9,2$. O ajuste foi feito usando regressão linear $k_{\text{obs}} = k_{\text{hidr}} + k_{\text{per}} [\text{HO}_2^-]$. $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Flu}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Foi observada uma dependência linear de k_{obs} com a $[\text{HO}_2^-]$ para todas as concentrações de borato. Os ajustes forneceram constantes de velocidade unimoleculares e constantes bimoleculares para cada concentração (**Tabela 11**).

Tabela 11: Valores dos coeficientes lineares e angulares obtidos dos ajustes de k_{obs} em função da $[\text{HO}_2^-]$ em diferentes [tampão] em $\text{pH}=9,2$.

[tampão] (mmol L ⁻¹)	k_{hidr} (s ⁻¹)	$k_{\text{per}} \times 10^2$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
50	$0,038 \pm 0,002$	$1,9 \pm 0,3$
20	$0,044 \pm 0,005$	$2,2 \pm 0,2$

Da dependência do rendimento de emissão Φ_s com $[\text{HO}_2^-]$, observou-se que os valores de Φ_s primeiramente aumentaram com o incremento da $[\text{HO}_2^-]$ até um ponto em que começaram a diminuir (**Figura 14**), sugerindo que outro processo em competição ao caminho que leva à quimiluminescência passa a ser o principal em maiores $[\text{HO}_2^-]$.

Também se estudou o efeito da concentração de fluoresceína (Flu, utilizada como ativador) na reação de TCPO com H_2O_2 em $\text{pH} = 9,2$. Foram registrados os perfis cinéticos de emissão dos quais se obtiveram as k_{obs} e os Φ_s (**Tabela 12**).

Tabela 12: Efeito da [Flu] na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e nos rendimentos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato 50 mmol L⁻¹ (pH = 9,2)

[Flu] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,1	$0,049 \pm 0,001$	$1,5 \pm 0,3$
0,2	$0,048 \pm 0,001$	$2,9 \pm 0,2$
0,4	$0,049 \pm 0,001$	$4,0 \pm 0,7$
0,6	$0,050 \pm 0,002$	$6,5 \pm 1,1$
0,8	$0,047 \pm 0,001$	$9,2 \pm 1,3$

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹, [tampão] = 50 mmol L⁻¹.

Figura 15: Dependência da constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) com [FLU], na reação de TCPO (0,10 mmol L⁻¹) com H_2O_2 (10 mmol L⁻¹) em tampão borato (50 mmol L⁻¹) a pH 9,2.

Foi observado que a variação da [Flu] não teve influência sobre os valores de k_{obs} (**Figura 15**) obtendo-se um valor médio de $k_{\text{obs}} = 0,049 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$.

Os valores de rendimentos quânticos de quimi-excitação Φ_s foram relacionados com a concentração do ACT através de uma relação de duplo recíproco (**Figura 16**). Do coeficiente linear do ajuste foi obtido o valor do rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita do ACT, $\Phi_s^\infty = (2,89 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ (E mol}^{-1}\text{)}$, mostrando a baixa eficiência de formação de estados excitados emissores, e do coeficiente angular, a relação entre as constantes de velocidade bimolecular catalisada (k_{CAT}) e unimolecular (k_{D}) da decomposição do intermediário de alta energia (IAE), $k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}} = (5,7 \pm 1,2) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.

Figura 16: Gráfico duplo-recíproco $1/\Phi_s$ vs. $1/[FLU]$, para a reação de TCPO ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) com H_2O_2 (10 mmol L^{-1}) em tampão borato (50 mmol L^{-1}) a pH 9,2. Valores ajustados linearmente: intercepto = $(0,34 \pm 0,06) \times 10^4 \text{ mol E}^{-1}$, coeficiente angular = $(6,1 \pm 0,2) \text{ mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$, $R = 0,982$.

3.3 Caracterização das misturas de LI/ tampão borato

Os líquidos iônicos utilizados nos experimentos cinéticos da reação peroxioxalato foram o cloreto de 1-alil-3- metilimidazólio (**AmimCl**), acetato de 1- alil-3-metilimidazólio (**AmimAc**) e tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (**bmimBF₄**) (**Figura 17**)

Figura 17: Estrutura dos líquidos iônicos.

3.3.1 Estudos solvatocrômico

Foi investigado o efeito da variação na proporção entre LI e tampão sobre a polaridade do meio a partir de medidas do parâmetro de polaridade empírica $E_T(33)$ (**Tabela 13**).

Tabela 13: Valores de $E_T(33)$ para as misturas binárias LI/ tampão a 25°C .

LI/tampão (v/v)	bmimBF ₄	AmimCl	AmimAc
	$E_T(33) \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$		
0/100	69,90	69,90	69,90
10/90	68,08	68,56	68,56
20/80	67,59	67,91	68,23
30/70	66,64	67,12	67,91
50/50	65,56	65,72	66,33

Com a adição do LI ocorre um deslocamento batocrômico da banda de transferência de carga indicando que a polaridade diminui com o incremento da proporção do LI. Foi observado que os valores de $E_T(33)$ em meio contendo AmimAc resultaram maiores do que em meio AmimCl do que em bmimBF₄. Destes experimentos pode-se dizer que o meio contendo AmimAc é mais polar que o meio contendo AmimCl e este último é mais polar que bmimBF₄.

3.3.2 Determinação das densidades e viscosidades

Foram determinadas também as densidades e viscosidades nas proporções de LI/tampão borato (**Tabela 14**).

Tabela 14: Densidades e viscosidades das misturas LI/tampão a 25 °C

LI/tampão (v/v)	bmimBF ₄	AmimCl	AmimAc	bmimBF ₄	AmimCl	AmimAc
	ρ (g/cm ³)			η (cP)		
0/100	1,008	1,008	1,008	1,027	1,027	1,027
10/90	1,027	1,010	1,008	1,212	1,311	1,278
20/80	1,044	1,024	1,018	1,357	1,558	1,503
30/70	1,060	1,038	1,028	1,670	2,274	1,976
50/50	1,096	1,068	1,050	2,688	3,397	3,320

3.3.3 Determinação do índice de refração

O índice de refração foi determinado tanto para os solventes puros quanto para as misturas binárias LI/tampão (**Tabela 15**).

Tabela 15: Índice de refração dos solventes puros y das misturas binárias.

LI/tampão (v/v)	bmimBF ₄	AmimCl	AmimAc
	n		
0/100	1,333	1,333	1,333
10/90	1,347	1,350	1,345
20/80	1,352	1,368	1,358
30/70	1,359	1,388	1,370
50/50	1,375	1,426	1,395
100/0	1,423	1,544	1,459

3.3.4 Determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{FL})

Foram determinados os rendimentos quânticos de fluorescência da rodamina usada como ativador nos estudos em meios contendo LI (**Parte experimental**) (**Tabela 16**).

Tabela 16: Rendimentos quânticos de fluorescência da rodamina nas diferentes proporções de LI.

LI/tampão (v/v)	bmimBF ₄	AmimCl	AmimAc
	Φ_{FL}		
0/100	0,94	0,94	0,94
10/90	0,93	0,84	0,86
20/80	0,85	0,72	0,81
30/70	0,83	0,73	0,70
50/50	0,74	0,68	0,65

3.4 Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em meio de líquido iônico

Foram realizados experimentos cinéticos de emissão de luz em meio tampão borato contendo os líquidos iônicos cloreto de 1-alil-3- metilimidazólio (**AmimCl**), acetato de 1- alil-3-metilimidazólio (**AmimAc**) e tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (**bmimBF₄**) (**Figura 17**) em uma proporção de LI/tampão borato 20/80 (v/v) em pH 9,2. Os ensaios foram feitos na presença de TCPO, Rod e H₂O₂ em um espectrofluorímetro com agitação magnética. Foi acertado o valor do pH do meio da reação em cada mistura com soluções concentradas de ácido bórico ou sal de borato, mas de forma a não se variar o volume da solução significativamente. Também se tomou o cuidado de manter constante a força iônica do meio fazendo uso de NaCl. A partir do ajuste das curvas cinéticas foram obtidos os valores das constantes k_{obs} as quais foram correlacionadas com a concentração de H₂O₂ na presença da cada um dos líquidos iônicos (**Tabela 17, Figura 18**).

Tabela 17: Efeito da [H₂O₂] nas constantes de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) da sua reação com TCPO em meio LI/borato (50 mmol L⁻¹) 20/80 (v/v) em pH = 9,2.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	bmimBF ₄	AmimCl	AmimAc
	k_{obs} (s ⁻¹)		
5	0,17 ± 0,02	0,059 ± 0,008	0,057 ± 0,006
10	0,28 ± 0,02	0,099 ± 0,004	0,064 ± 0,003
20	0,55 ± 0,02	0,18 ± 0,06	0,072 ± 0,008
30	0,69 ± 0,06	0,30 ± 0,02	0,088 ± 0,008
50	0,90 ± 0,04	0,51 ± 0,04	0,113 ± 0,006

Condições experimentais. [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [Rod] = 0,10 mmol L⁻¹ em meio LI/tampão borato (50 mmol L⁻¹) 20/80 (v/v) pH = 9,2.

Figura 18: Dependência da constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) com a $[H_2O_2]$ na sua reação com TCPO. $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Rod] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio LI/tampão borato (50 mmol L^{-1}) 20/80 (v/v) pH = 9,2. O ajuste foi feito usando regressão linear $k_{obs} = k_{hid} + k_{per}[H_2O_2]$.

A constante de velocidade k_{obs} mostrou uma dependência linear com a concentração de H_2O_2 na presença dos três líquidos iônicos. Notou-se um aumento da k_{obs} em toda faixa de concentrações estudadas. Observa-se valores maiores de k_{obs} na presença de $bmimBF_4$ do que na presença de $AmimCl$ e em $AmimAc$. Em meio contendo $AmimAc$ não foi observado um incremento significativo nos valores de k_{obs} quando se variou 10 vezes a concentração de H_2O_2 (o incremento foi apenas em torno de 2 vezes). Na presença deste LI as k_{obs} foram bem menores do que as constantes na presença dos outros dois líquidos iônicos. Nota-se que, na concentração maior do H_2O_2 , os valores de k_{obs} em meios contendo $bmimBF_4$ e $AmimCl$ foram 10 e 5 vezes maiores, respectivamente, do que na presença de $AmimAc$.

Para esses experimentos também se determinou os rendimentos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) a partir das áreas abaixo de cada curva cinética, do fator de calibração realizada com luminol, do fator de sensibilidade da fotomultiplicadora, do número de mols de TCPO e dos rendimentos quânticos de fluorescência. A partir do ajuste das curvas cinéticas foram obtidos os valores de Φ_s e correlacionados com a concentração de H_2O_2 no meio de $bmimBF_4$, $AmimCl$ e $AmimAc$ (**Tabela 18, Figura 19**).

Tabela 18: Efeito da $[H_2O_2]$ nos rendimentos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) da sua reação com TCPO em meio LI/borato (50 mmol L^{-1}) 20/80 (v/v) em pH = 9,2.

$[H_2O_2]$ (mmol L^{-1})	bmimBF₄	AmimCl	AmimAc
	$\Phi_s \times 10^5 (\text{E mol}^{-1})$		
5	$4,4 \pm 0,6$	$1,12 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,02$
10	$8,1 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$
20	$14,3 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$
30	$20,7 \pm 0,8$	$6,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$
50	28 ± 2	12 ± 1	$3,0 \pm 0,4$

Condições experimentais. [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; [Rod] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio LI/tampão borato (50 mmol L^{-1}) 20/80 (v/v) pH = 9,2.

Figura 19: Dependência do rendimento quântico de emissão com a $[H_2O_2]$ na sua reação com TCPO. [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; [Rod] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio LI/tampão (50 mmol L^{-1}) 20/80 (v/v) a pH = 9,2.

Foi observada uma dependência linear aparente entre os rendimentos de formação de estados excitados singlete e a concentração de H_2O_2 em todos os meios. Na comparação entre os três líquidos iônicos notou-se também que os rendimentos na presença de bmimBF_4 foram maiores do que na presença de AmimCl e do que em AmimAc . Observou-se um aumento de 6, 11 e 3 vezes do rendimento quântico com o incremento da concentração de H_2O_2 de 5 para 50 mmol L^{-1} na presença de bmimBF_4 , AmimCl e AmimAc respectivamente.

Devido ao fato que os perfis temporais de emissão da reação peroxioxalato em meio contendo AmimAc apresentaram um aumento inicial da intensidade de emissão seguido por um decréscimo da intensidade (**Figura 20**) foi possível ajustar tais perfis por uma equação biexponencial (**Equação 3**) onde atribui-se que k_{obs} é a constante de velocidade observada do processo de decaimento da intensidade de emissão, enquanto k_{obs}^2 é a correspondente ao aumento da intensidade. De forma a se estudar melhor a reação peroxioxalato neste meio

foram realizados experimentos cinéticos onde se estudou o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na sua reação com TCPO em proporções de AmimAc/tampão 20/80 e 10/90 (v/v) a pH = 9,2. Nestes experimentos também se tomou o cuidado de manter constante o pH (9,2) e a força iônica. Foram registrados os perfis cinéticos de emissão dos quais se obtiveram as k_{obs} , k_{obs}^2 e os Φ_{CL} e Φ_s (Tabela 19).

$$y = y_0 + A_1 e^{-k_{obs} x} - A_2 e^{-k_{obs}^2 x} \quad (\text{Equação 3})$$

Figura 20: Exemplos dos perfis cinéticos de emissão para a variação da $[H_2O_2]$ em meio de AmimAc/tampão 20/80 (esquerda) e de AmimAc/tampão 10/90 (direita). $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Rod] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[tampão] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ a pH = 9,2.

Tabela 19: Efeito da $[H_2O_2]$ nas constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_s) da sua reação com TCPO em meio AmimAc/borato (50 mmol L^{-1}) em pH = 9,2

Proporções AmimAc/tampão (v/v)	$[H_2O_2]$ (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	k_{obs}^2 (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
20/80	0,0050	$0,062 \pm 0,001$	$0,085 \pm 0,003$	$0,83 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,02$
	0,010	$0,066 \pm 0,002$	$0,0957 \pm 0,0002$	$1,0 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
	0,020	$0,079 \pm 0,008$	$0,140 \pm 0,008$	$1,33 \pm 0,05$	$1,64 \pm 0,06$
	0,030	$0,090 \pm 0,001$	$0,168 \pm 0,006$	$1,481 \pm 0,008$	$1,83 \pm 0,01$
	0,050	$0,11 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,5$
10/90	0,0050	$0,020 \pm 0,001$	$0,028 \pm 0,004$	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
	0,010	$0,022 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,001$	$1,02 \pm 0,08$	$1,2 \pm 0,1$
	0,020	$0,024 \pm 0,001$	$0,052 \pm 0,005$	$1,22 \pm 0,08$	$1,4 \pm 0,1$
	0,030	$0,027 \pm 0,002$	$0,063 \pm 0,003$	$1,46 \pm 0,09$	$1,7 \pm 0,1$
	0,050	$0,036 \pm 0,001$	$0,09 \pm 0,02$	$1,66 \pm 0,08$	$1,9 \pm 0,1$

Condições experimentais: $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Rod] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[tampão] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH = 9,2.

Figura 21: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs}) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão e do rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_s) com a $[H_2O_2]$. [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [Rod] = 0,10 mmol L⁻¹ em meio AmimAc/tampão (50 mmol L⁻¹) pH = 9,2.

As constantes k_{obs} e k_{obs}^2 mostraram uma dependência linear com a concentração de H_2O_2 . Notou-se um aumento de 3 vezes dos valores de ambas constantes com o incremento da proporção de líquido iônico em cada uma das concentrações de H_2O_2 estudadas.

Os rendimentos de formação de estados excitados singlete aumentaram no intervalo de concentração de H_2O_2 utilizado (de 5 a 50 mmol L⁻¹). Observou-se que os valores de Φ_s foram similares em ambas às proporções de líquido iônico. Apenas na concentração mais alta de H_2O_2 houve uma diferença significativa dos valores de Φ_s este sendo maior na proporção AmimAc/borato 20/80 (v/v) (**Figura 21**).

3.4.1 Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em diferentes proporções de líquido iônico/ tampão borato

Realizaram-se experimentos cinéticos de emissão de luz onde se variou a proporção de líquido iônico/tampão borato. Esse estudo foi feito no sentido de verificar a influência que o líquido iônico exerce sobre a velocidade e sobre o rendimento de quimiluminescência da reação peroxioxalato. O primeiro líquido iônico a ser utilizado nesse estudo foi o AmimCl. Variou-se a proporção de líquido iônico/tampão borato na faixa de 0/100 à 50/50 % (v/v). A constante de velocidade k_{obs} e os rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_s) foram relacionados com a concentração do LI em cada ralação (**Tabela 20, Figura 22**). Os experimentos foram feitos em pH = 8,2 com o fim de obter cinéticas mais lentas, ademais tomou-se o cuidado de trabalhar dentro da faixa de tamponamento, o qual é efetivo quando o pH = $1 \pm pK_a$ e neste caso o pK_{a1} do borato é igual à 9,236.

Tabela 20: Efeito da proporção de AmimCl/borato sobre a constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_s) na reação de TCPO com H_2O_2 .

LI/borato	[AmimCl] (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0/100	0	0,010 ± 0,001	4,5 ± 0,2	4,8 ± 0,2
10/90	0,68	0,011 ± 0,009	5,2 ± 0,6	6,2 ± 0,6
20/80	1,35	0,044 ± 0,005	6,3 ± 0,5	8,8 ± 0,5
30/70	2,00	0,11 ± 0,04	9,9 ± 0,2	14 ± 0,2
50/50	3,36	0,61 ± 0,1	4,7 ± 0,5	6,9 ± 0,5

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [Rod] = 0,10 mmol L⁻¹ [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ em meio AlMeImCl/tampão (50 mmol L⁻¹) (v/v) a pH = 8,2.

Da relação de k_{obs} com [AmimCl] notou-se um aumento nos valores de k_{obs} com o incremento da proporção do líquido iônico. Da dependência de Φ_{CL} com [AmimCl] verificou-se que os rendimentos de formação de estados excitados singlete aumentaram quase 3 vezes entre as proporções de 0/100 à 30/70 (v/v) (**Figura 22**). Na relação 50/50 (v/v) observou-se um decréscimo dos valores de Φ_s .

Figura 22: Dependência da constante de velocidade (k_{obs}) e do rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_s) com a $[AmimCl]$. $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Rod] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[tampão] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ a $pH = 8,2$.

Foram realizado também este mesmo experimento usando um sal de cloreto de tetrabutilamonio (tbaCl) e NaCl ao invés do LI de forma a se verificar se os resultados obtidos em LI resultam de um simples efeito salino. As soluções foram preparadas com as mesmas concentrações correspondentes ao AmimCl nas diferentes proporções do liquido iônico. Neste caso também se tomou cuidado de manter o pH do meio constante em cada mistura. As [sal] foram relacionadas com as k_{obs} e com os Φ_{CL} (**Tabela 21**).

Tabela 21: Efeito da [sal] sobre a constante de velocidade (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato (50 mmol L^{-1}) $pH = 8,2$.

[Sal] (mol L ⁻¹)	NaCl	tbaCl	NaCl	tbaCl
	k_{obs} (s ⁻¹)		$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	
0	0,012 ± 0,001	0,013 ± 0,001	5,1 ± 1,2	4,5 ± 0,2
0,68	0,016 ± 0,002	0,044 ± 0,003	2,1 ± 0,9	3,7 ± 0,2
1,35	0,055 ± 0,003	0,08 ± 0,01	1,0 ± 0,2	3,2 ± 0,4
2,00	0,26 ± 0,09	0,14 ± 0,02	0,9 ± 0,3	1,8 ± 0,7
3,36	1,07 ± 0,06	0,5 ± 0,2	0,27 ± 0,01	0,9 ± 0,1

Condições experimentais: $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Rod] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$
 $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio tampão (50 mmol L^{-1}) $pH = 8,2$.

Figura 23: Dependência da constante de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [NaCl] e [tbaCl] na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato (50 mmol L^{-1}) pH = 8,2.

Embora os valores de k_{obs} se mostrassem semelhantes em todos os meios, o comportamento dos Φ_{CL} em meios contendo NaCl e tbaCl foi diferente ao observado em AmimCl. Nestes casos observou-se um decréscimo dos rendimentos quânticos de quimiluminescência em toda faixa de concentrações estudadas (**Figura 23**).

A mesma série de experimentos foi realizada, mas agora em meio de acetato de 1-alil-3 metilimidazólio (**AmimAc**). Igualmente ao caso anterior, variou-se a proporção de líquido iônico/ tampão borato de 0/100 à 50/50 (v/v). A constante de velocidade k_{obs} e os rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_{s}) também foram relacionados com a [AmimAc] em cada ralação do LI/tampão borato (**Tabela 22**, **Figura 24**).

Tabela 22: Efeito da proporção de **AmimAc/ borato** sobre a constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_{s}) na reação de TCPO com H_2O_2 em pH = 8,2.

LI/borato	[AmimAc] (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_{\text{s}} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0/100	0	$0,012 \pm 0,001$	$4,0 \pm 0,3$	$4,25 \pm 0,3$
10/90	0,62	$0,013 \pm 0,004$	$4,2 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,4$
20/80	1,21	$0,029 \pm 0,001$	$5,1 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,6$
30/70	1,87	$0,07 \pm 0,01$	$5,5 \pm 0,6$	$7,9 \pm 0,9$
50/50	2,95	$0,014 \pm 0,004$	$7,4 \pm 0,6$	$11,4 \pm 1,0$

Condições experimentais: [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, [Rod] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ [H_2O_2] = 10 mmol L^{-1} em meio AmimAc/tampão (50 mmol L^{-1}) (v/v) em pH = 8,2.

Figura 24: Dependência da constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e do rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_s) com a [AmimAc] em pH = 8,2.

A constante de decaimento da intensidade de emissão mostrou um aumento de quase 6 vezes com o incremento da proporção de 0/100 à 30/70. Na relação 50/50 (v/v) observou-se um decréscimo dos valores de k_{obs} . Além disso, neste meio de reação os valores de Φ_s aumentaram com o incremento da proporção de AmimAc em toda faixa estudada.

Foram realizadas também estes mesmos experimentos usando um sal de acetato de tetrabutílamônio (tbaAc) em vês do LI. As soluções foram preparadas com as mesmas concentrações correspondentes as diferentes proporções de liquido iônico. Neste caso também se tomou cuidado de manter o pH do meio constante em cada mistura. As [tbaAc] foram relacionadas com as k_{obs} e com os Φ_{CL} (**Tabela 23**).

Tabela 23: Efeito da [tbaAc] sobre a constante de velocidade (k_{obs}) e o rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato (50 mmol L^{-1}) e pH = 8,2.

[tbaAc] (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0	0,012 ± 0,001	4,2 ± 0,2
0,62	0,040 ± 0,001	0,42 ± 0,08
1,21	0,100 ± 0,006	0,376 ± 0,005
1,87	0,5 ± 0,1	0,19 ± 0,06
2,95	1,68 ± 0,08	0,017 ± 0,007

Condições experimentais: [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$,
[Rod] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, [H_2O_2] = 10 mmol L^{-1} .

Figura 25: Dependência da constante de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [tbaAc]. [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [Rod] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹.

Foi observado um aumento significativo da k_{obs} com o incremento da concentração do sal (**Figura 25**). Comparando estes resultados com os obtidos em meio contendo líquido iônico, para uma mesma variação de concentração (de 0 à 1,87 mol L⁻¹), k_{obs} aumenta 42 vezes. Em meio contendo AmimAc esta variação foi de apenas 6 vezes.

Os rendimentos quânticos de quimiluminescência também mostraram um comportamento diferente ao observado na presença de AmimAc. Os valores de Φ_{CL} decresceram umas 247 vezes com o incremento da [tbaAc] de 0 à 2,95 mol L⁻¹.

Por fim, realizou-se a mesma serie de experimentos onde se utilizou bmimBF₄. Igualmente aos casos anteriores variou-se a proporção de líquido iônico/ tampão borato de 0/100 à 50/50 (v/v). Foi determinada a concentração do LI em cada relação a qual foi relacionada com as k_{obs} e com os Φ_{CL} e Φ_s (**Tabela 24**).

Tabela 24: Efeito da proporção de cloreto de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio sobre a constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) na reação de TCPO com H_2O_2 .

LI/borato	[bmimBF ₄] (mol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0/100	0	0,011 ± 0,001	4,20 ± 0,02	4,47 ± 0,02
10/90	0,53	0,030 ± 0,001	7,28 ± 0,06	7,83 ± 0,06
20/80	1,06	0,180 ± 0,006	14,2 ± 0,1	16,7 ± 0,1
30/70	1,59	0,252 ± 0,003	34 ± 4	41 ± 5
50/50	2,65	0,320 ± 0,006	13 ± 1	18 ± 1

Condições experimentais: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹, [Rod] = 0,1 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ em meio bmimBF₄/tampão (50 mmol L⁻¹) (v/v) a pH = 8,2.

Figura 26: Dependência da constante de velocidade (k_{obs}) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [bmimBF₄]. [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [Rod] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹, [tampão] = 50 mmol L⁻¹ a pH = 8,2.

Da relação de k_{obs} com [bmimBF₄] notou-se um aumento nos valores de k_{obs} com o incremento da proporção do líquido iônico. Da dependência de Φ_s com [bmimBF₄] verificou-se que os rendimentos de formação de estados excitados singlete aumentaram 9 vezes entre as proporções de 0/100 à 30/70 (v/v) (**Figura 26**). Na relação 50/50 (v/v) observou-se um decréscimo dos valores de Φ_s . Este comportamento foi semelhante à observado em meio contendo AmimCl (**Figura 22**).

3.4.2 Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em meios de líquidos iônicos com a variação da concentração do ativador

Foram realizados experimentos cinéticos de emissão de luz da reação peroxioxalato no meio de LI/tampão borato (50 mmol L⁻¹) 10/90 % (v/v) em pH = 8,2 onde se variou a

concentração da rodamina (Rod), utilizado como ativador nestes estudos. As curvas cinéticas foram ajustadas através de uma equação monoexponencial fornecendo os valores de k_{obs} , os quais foram correlacionados com a [Rod] (**Tabela 25, Figura 28**).

Tabela 25: Efeito da concentração de Rod sobre a constante de velocidade de decaimento (k_{obs}) na reação de TCPO com H_2O_2 , em meio LI/ tampão 90/10 (v/v) pH = 8,2.

[Rod] (mmol L ⁻¹)	bmimBF ₄	AmimCl
	k_{obs} (s ⁻¹)	
0,1	0,031 ± 0,008	0,0103 ± 0,0002
0,2	0,031 ± 0,002	0,0096 ± 0,0005
0,5	0,030 ± 0,001	0,0089 ± 0,0008
0,8	0,030 ± 0,003	0,0086 ± 0,0004
1	0,032 ± 0,006	0,010 ± 0,002

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H_2O_2] = 10 mmol L⁻¹, LI/ tampão (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) pH 8,2.

Figura 27: Dependência da constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) com [Rod], na reação de TCPO (0,1 mmol L⁻¹) com H_2O_2 (10 mmol L⁻¹) em LI/ tampão borato (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) pH 8,2.

Também foram calculados os rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de quimiexcitação (Φ_s) (**Tabela 26**). Os valores de Φ_s foram relacionados com a concentração do ativador através de uma relação duplo-recíproco (**Figura 28**).

Tabela 26: Efeito da concentração de Rod sobre os rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete na reação de TCPO com H_2O_2 , em meio LI/ tampão 10/90 (v/v) a pH = 8,2.

[Rod] (mmol L ⁻¹)	bmimBF ₄ $\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	AmimCl $\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	bmimBF ₄ $\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	AmimCl $\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,1	5,7 ± 0,1	5,4 ± 0,7	6,1 ± 0,1	6,5 ± 0,5
0,2	7,6 ± 0,2	6,6 ± 0,8	8,1 ± 0,2	7,9 ± 0,4
0,5	9,3 ± 0,1	8,3 ± 0,3	9,8 ± 0,1	9,8 ± 0,9
0,8	9,8 ± 0,5	8,7 ± 0,9	10,4 ± 0,5	10,4 ± 0,4
1	10,4 ± 0,3	9,0 ± 0,7	11,1 ± 0,3	10,8 ± 1,1

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹, LI/ tampão (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) pH 8,2.

Figura 28: Gráfico duplo-recíproco $1/\Phi_s$ vs. $1/[Rod]$, para a reação de TCPO (0,10 mmol L⁻¹) com H_2O_2 (10 mmol L⁻¹) em LI/tampão borato (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) pH 8,2.

O efeito da variação do ativador foi estudado também na relação AmimAc/tampão borato (50 mmol L⁻¹) 10/90 % (v/v) a pH = 8,2. Foram registrados os perfis cinéticos de emissão dos quais se obtiveram os parâmetros k_{obs} , k_{obs}^2 e das áreas de emissão total Φ_{CL} (Tabela 27). Neste meio foram determinados os valores de Φ_s que também foram relacionados com a concentração do ativador através de uma relação duplo-recíproco (Figura 30).

Tabela 27: Efeito da concentração de Rod sobre a constante de velocidade de decaimento (k_{obs}) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_s) na reação de TCPO com H_2O_2 , em meio AmimAc/tampão 10/90 (v/v) a pH = 8,2.

[Rod] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	k_{obs}^2 (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,05	0,0044 ± 0,0003	0,014 ± 0,004	2,5 ± 0,2	2,9 ± 0,2
0,1	0,0108 ± 0,0004	0,017 ± 0,002	3,8 ± 0,3	4,4 ± 0,3
0,5	0,026 ± 0,002	0,0427 ± 0,0007	6,6 ± 0,4	7,7 ± 0,3
0,8	0,036 ± 0,006	0,062 ± 0,001	7,2 ± 0,2	8,4 ± 0,1
1	0,044 ± 0,007	0,072 ± 0,007	7,4 ± 0,3	8,6 ± 0,4

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ em meio AmimAc /tampão (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) a pH = 8,2.

Figura 29: Dependência das constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade com [Rod], na reação de TCPO (0,10 mmol L⁻¹) com H₂O₂ (10 mmol L⁻¹) em tampão AmimAc/borato (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) pH 8,2.

Figura 30: Gráfico duplo-recíproco $1/\Phi_s$ vs. $1/[Rod]$, para a reação de TCPO (0,10 mmol L⁻¹) com H₂O₂ (10 mmol L⁻¹) em AmimAc/tampão borato (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) pH 8,2. Valores ajustados linearmente: intercepto = $(1,0 \pm 0,9) \times 10^4$ mol E⁻¹, coeficiente angular = $(1,27 \pm 0,07)$ mol² L⁻¹ E⁻¹, R = 0,991.

Na comparação entre os três líquidos iônicos notou-se que a variação da [Rod] não teve influência sobre os valores de k_{obs} em meios contendo AmimCl e bmimBF₄ obtendo-se um valor médio de $k_{obs} = (0,0095 \pm 0,0007)$ e $(0,0308 \pm 0,0008)$ respectivamente. Foi observado que k_{obs} em meio contendo bmimBF₄ apresentou valores cerca de 3 vezes maiores que em AmimCl, enquanto que em meio contendo AmimAc se observou uma dependência linear entre os valores de k_{obs} , k_{obs}^2 e a concentração do ativador (**Figura 29**).

As relações de duplo recíproco entre os valores de Φ_s e a [Rod] na presença de bmimBF₄, AmimCl e AmimAc mostraram uma dependência linear. Do coeficiente linear do ajuste foi obtido o valor do rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita do ACT nos três meios respectivamente, $\Phi_s^\infty = (1,17 \pm 0,02)$, $(1,15 \pm 0,07) \times 10^{-4}$ e $(9,5 \pm 0,8) \times 10^{-5}$ ($E \text{ mol}^{-1}$), e do coeficiente angular, a relação entre as constantes de velocidade bimolecular catalisada (k_{CAT}) e unimolecular (k_D) da decomposição do intermediário de alta energia (IAE), $k_{CAT}/k_D = (10,9 \pm 0,8)$, $(12,2 \pm 4,5)$, $(8,2 \pm 1,0) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$.

De forma a se estudar se há decomposição da Rod em meio contendo AmimAc foram registrados os espectros de absorção do mesmo antes e depois da reação em diferentes concentrações (**Figura 31**).

Figura 31: Espectros de absorção da Rod em meio contendo AmimAc antes (-) e após (--) a reação. [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ em meio AmimAc/ tampão (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) pH = 8,2.

Os espectros de absorção anterior e posterior à cinética, demonstraram a preservação da integridade da Rodamina no meio contendo AmimAc, sendo que não houve diminuição da sua concentração.

Foram repetidos os experimentos variando a concentração do ativador em meio contendo AmimAc, mais neste caso foi usada a fluoresceína (Flu) como ativador. As curvas cinéticas obtidas foram ajustadas a partir de uma equação monoexponencial das quais foram obtidos os valores de k_{obs} , Φ_{CL} e Φ_S (**Tabela 28**).

Tabela 28: Efeito da concentração de Flu sobre a constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) na reação de TCPO com H_2O_2 , em meio tampão/AmimAc 90/10 (v/v) a pH = 8,2.

[Flu] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,1	0,010 ± 0,001	1,8 ± 0,2	3,0 ± 0,3
0,5	0,011 ± 0,001	3,06 ± 0,07	5,0 ± 0,1
0,8	0,011 ± 0,003	3,5 ± 0,2	5,8 ± 0,4
1	0,011 ± 0,001	3,7 ± 0,3	6,1 ± 0,4

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H_2O_2] = 10 mmol L⁻¹ em meio AmimAc/tampão (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) a pH = 8,2.

Figura 32: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) com [Flu], na reação de TCPO (0,1 mmol L⁻¹) com H_2O_2 (10 mmol L⁻¹) em AmimAc/ tampão borato (50 mmol L⁻¹) 10/90 % (v/v) em pH 8,2.

Usando Flu como ativador foi observado que os valores de k_{obs} são independentes da concentração da Flu (**Figura 32**), obtendo-se um valor médio de $k_{obs} = 0,0107 \pm 0,0005$ s⁻¹.

Os valores de rendimentos quânticos de quimiexcitação foram relacionados com a concentração do ACT através de uma relação de duplo recíproco (**Figura 33**). Do coeficiente

linear do ajuste foi obtido o valor do rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita do ACT, $\Phi_s^\infty = (6,4 \pm 0,4) \times 10^{-5} (\text{E mol}^{-1})$, mostrando a baixa eficiência de formação de estados excitados emissores, e do coeficiente angular, a relação entre as constantes de velocidade bimolecular catalisada (k_{CAT}) e unimolecular (k_{D}) da decomposição do intermediário de alta energia (IAE), $k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}} = (7,7 \pm 1,0) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$.

Figura 33: Gráfico duplo-recíproco $1/\Phi_s$ vs. $1/[\text{Flu}]$ para a reação de TCPO ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) com H_2O_2 (10 mmol L^{-1}) em AmimAc/tampão borato (50 mmol L^{-1}) 10/90 (v/v) pH 8,2. Valores ajustados linearmente: intercepto = $(1,5 \pm 0,09) \times 10^4 \text{ mol E}^{-1}$, coeficiente angular = $(2,0 \pm 0,4) \text{ mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$, $R = 0,991$.

4 Discussão

4.1 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H_2O_2 com catalisadores não nucleofílicos

Estudos da reação peroxioxalato usando imidazol como catalisador tem mostrado que esta base é capaz de catalisar a hidrólise de um éster oxálico em detrimento da peridrólise. Como o principal objetivo deste trabalho é estudar este sistema em meios aquosos, tornou-se necessário buscar outra base para catálise com o fim de obter maiores rendimentos quânticos em soluções aquosas. A 2,6-lutidina (Lut) foi escolhida para ser utilizada nestes estudos. Antes de ser estudado o mecanismo com essa base em sistemas aquosos se procedeu a caracterizar este primeiramente em solvente orgânico, no caso, 1,2-dimetoxietano (DME).

4.1.1 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H_2O_2 catalisada por 2,6-lutidina em DME

Inicialmente foram realizados alguns testes com combinações variadas de concentrações de Lut e de H_2O_2 . A partir desses estudos preliminares foram definidas as concentrações padrões em que se obtiveram perfis cinéticos simples ajustáveis por um decaimento exponencial de primeira ordem. O primeiro resultado obtido é a demonstração que a Lut catalisa a reação peroxioxalato uma vez que não se observou emissão de luz na ausência dessa base.

Variou-se a [Lut] fixando-se em duas concentrações de H_2O_2 diferentes, 10 e 100 mmol L^{-1} . A dependência da k_{obs} com a [Lut] apresentou uma curva de saturação a maiores concentrações de Lut. (**Figura 3**). Em baixas concentrações da base foi observada uma dependência linear de k_{obs} com [Lut], de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular (k_1). O valor de k_1 quando se utilizou uma $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ foi 17 vezes maior que o valor obtido quando se fixou a 10 mmol L^{-1} , sugerindo que a presença de peróxido no meio é determinante para que a reação ocorra. De fato, a mistura de TCPO e Lut sem H_2O_2 não levou à emissão de luz. Experimentos sem H_2O_2 foram feitos também a fim de verificar se há catalise nucleofílica pela base. Nestas condições não foi observada a liberação do fenol indicando que o processo de catalise nucleofílica não ocorre.

Os valores de k_{obs} se mostraram linearmente dependentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em toda faixa de concentrações estudada. (**Figura 5**). Esta dependência linear de k_{obs} tanto com a concentração

de H_2O_2 quanto da Lut sugere que ambos os reagentes participam do passo limitante da reação.

A dependência de k_{obs} com a $[\text{Lut}]$ mostrou uma curva de saturação para concentrações de Lut acima de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (**Figura 4**). Esta região de saturação pode ser explicada por uma catálise básica específica conforme o mecanismo mostrado no **Esquema 8**.

Esquema 8: Mecanismo para a reação peroxioxalato de TCPO e H_2O_2 em DME com catálise básica específica por Lut.

Neste mecanismo se idealiza um pré-equilíbrio ácido base rápido por catálise básica específica (CBE) entre H_2O_2 ($\text{pK}_a = 11,6$)^[90] e Lut ($\text{pK}_{\text{aH}} = 6,62$)^[91], o mesmo leva à formação do ânion peróxido HO_2^- , altamente nucleofílico, seguido de um ataque do mesmo ao éster oxálico formando um intermediário perácido. Na sequência, tal intermediário cicliza para o IAE numa etapa rápida e provavelmente catalisada por Lut.

Esse mecanismo proposto sugere que a curva de saturação ocorra numa concentração de Lut onde todo o peróxido adicionado ao meio é transformado na sua base conjugada, o seja onde a k_{obs} não é mais influenciada pela $[\text{Lut}]$. Isso explica os diferentes valores de $k_{\text{obs}}^{\text{max}}$ obtidos na variação da concentração de Lut nas diferentes concentrações de H_2O_2 utilizadas. Em menores concentrações de H_2O_2 um menor valor de $k_{\text{obs}}^{\text{max}}$ é observado devido ao fato que uma menor concentração de HO_2^- é formada.

Em altas [Lut], quando a quantidade adicionada de Lut ultrapassa a de DME, a base passa também a fazer o papel de solvente no meio. Entretanto, considerando as suas constantes dielétricas semelhantes de 7,3 e 7,2, respectivamente^[92], poderia se supor que tal efeito se solvente, se houve, deve ser pequeno.

Nas duas concentrações fixadas de peróxidos o rendimento quântico diminui substancialmente com o incremento da [Lut], o mesmo comportamento é observado no sistema peroxioxalato com TCPO e imidazol como base nucleofílica, sendo atribuída à decomposição do IAE pela base^[15]. Para a dependência com a [H₂O₂], Φ_{CL} demonstrou um leve aumento (**Figura 5**) contrariamente ao que havia sido observado nesses mesmos estudos com imidazol ^[15]. Esse aumento de Φ_{CL} pode ser entendido devido a uma maior formação de intermediário perácido e consequentemente uma maior quantidade de IAE é formada com o incremento da [H₂O₂]. Note-se que o efeito de redução de Φ_{CL} é mais pronunciado mesmo em baixas [Lut] quando se utilizou a menor concentração de peróxido.

4.1.2 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H₂O₂ catalisada por 2,6-lutidina em água

Experimentos de emissão também foram realizados para a reação de TCPO e H₂O₂ catalisada por Lut em água. A solução estoque de TCPO foi preparada em DME, mais a fração de solvente orgânico no meio ficou menor que 1 % do volume final. Dessa forma pode-se dizer que se trabalhou a reação peroxioxalato em um meio exclusivamente aquoso. O ativador utilizado nestes estudos foi a fluoresceína (Flu), umas das moléculas mais utilizadas como marcador biológico devido á seu elevado rendimento quântico de fluorescência e coeficiente de extinção a 490 nm^[93, 94]. Em solução aquosa a Flu é apresentada sob quatro formas prototrópicas dependendo do valor de pH. Em pH próximo do fisiológico só ocorre o equilíbrio entre suas formas monoânionica e diânionica e ambas as espécies apresentam espectros de absorção e fluorescência diferente (**Esquema 9**). O diânion tem maiores coeficientes de extinção e rendimentos quânticos do que o monoânion e tais propriedades dependem intimamente do pH do meio. Nestes estudos a Flu foi preparada diretamente em uma solução aquosa de Lut para garantir que a maior parte dela presente no meio estivesse na forma dianiônica fluorescente.

Esquema 9: Estrutura da fluoresceína (**1**), conversão entre suas formas monoânion (**2**) e diânion (**3**) em solução aquosa e algumas propriedades fotofísicas de ambas^[95].

A reação de oxalato de bis (2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 catalisada por Lut em água mostrou um comportamento análogo ao observado em DME puro. Foi observada para baixas concentrações de Lut uma dependência linear com a k_{obs} (**Figura 8**). Os valores de k_{obs} também se mostraram linearmente dependentes da concentração de H_2O_2 .

Em meio aquoso o aumento da concentração da base causou uma redução de duas ordens de grandeza dos valores de Φ_{CL} . Tal fato poderia ser devido, entre outros fatores, a um aumento da taxa de hidrólise. Entretanto, aparentemente a via de consumo não catalisada do TCPO por hidrólise é pouco eficiente se comparada com a peridrólise (**Tabela 6**). Note-se que o valor da constante bimolecular obtida a partir da dependência linear entre a $[\text{Lut}]$ e os valores de k_{obs} em meio aquoso ($k_1 = 0,93 \pm 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) é quase 5 vezes maior ao valor determinado para a mesma reação em DME puro ($0,213 \pm 0,008 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), o que indica que a etapa de peridrólise do TCPO é mais eficiente em meio aquoso do que em um meio orgânico polar. Pode-se concluir que neste meio a reação ocorre pelo mesmo mecanismo relatado em DME puro. Em um pré-equilíbrio rápido entre H_2O_2 e Lut há formação da espécie mais nucleofílica HO_2^- que reage com o TCPO formando um intermediário perácido. Tal intermediário, na etapa seguinte, cicliza para o IAE que na interação com Flu leva a estados excitados emissores (**Esquema 8**).

A reação peroxioxalato usando Lut como base, tanto em meio anidro quanto em H_2O , já foi estudada anteriormente por nosso grupo de pesquisa.^[96, 97] As constantes de velocidades

bimoleculares obtidas neste trabalho em DME a partir da dependência tanto da concentração de Lut ($k_1 = 0,213 \pm 0,008 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) quanto de H_2O_2 ($k_1 = 0,090 \pm 0,002 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) concordam com as obtidas por Bartolini ($k_1 = 0,189 \pm 0,002 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e ($k_1 = 0,095 \pm 0,002 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) respectivamente para este sistema.^[96]

4.2 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato

Foram realizados experimentos cinéticos em meio tampão borato de forma a se averiguar a possibilidade de se utilizar borato como catalisador do sistema peroxioxalato. Desta forma foi possível trabalhar com um meio exclusivamente aquoso, sendo que a única porção de solvente orgânico adicionado ao meio é a solução estoque de TCPO em DME, que corresponde a apenas 0,8 % do volume total. Flu foi utilizada como ativador nestes estudos e a solução estoque da mesma foi preparada diretamente em uma solução de tampão borato. Em experimentos onde se variou a concentração do tampão foi também usado a rodamina 6G como ativador devido a seu elevado rendimento quântico de fluorescência. A variação da [Flu] não teve influência sobre os valores de k_{obs} em tampão borato 50 mmol L^{-1} e $\text{pH} = 9,2$ (**Figura 15**). Este fato demonstra que neste meio de reação a etapa de quimiexcitação é mais rápida que as etapas anteriores, não consumindo o TCPO por alguma via paralela à reação peroxioxalato. O rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita do ACT (Φ_s^∞) é uma condição hipotética onde se assume que todo o IAE interage com o ACT. A partir da correlação linear (**Figura 16**) foi obtido um valor de $\Phi_s^\infty = (2,89 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ (E mol}^{-1}\text{)}$, mostrando a baixa eficiência de formação de estados excitados emissores.

Estudou-se o efeito do pH do meio e se observou valores maiores da constante de velocidade com o incremento do pH (**Figura 11**). Também se observou que os Φ_s diminuíram com a crescente alcalinidade do meio.

Variando-se a concentração do tampão borato na reação de TCPO com H_2O_2 no meio tamponado em $\text{pH} = 8,2$ usando fluoresceína e rodamina 6G como ativadores se observou que a concentração do borato não influenciou na constante de velocidade, mesmo com o aumento de 10 vezes na concentração de borato, podendo-se extrair uma média de $k_{\text{obs}} = 0,0125 \pm 0,0004$ e $0,0149 \pm 0,0003 \text{ s}^{-1}$ usando Flu e Rod respectivamente. Da mesma forma, o rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_s) pareceu não variar com a [borato] do meio, fornecendo uma média de $\Phi_s = (4,48 \pm 0,07) \times 10^{-5}$ e $(5,20 \pm 0,07) \times 10^{-5} \text{ E mol}^{-1}$ usando Flu e Rod respectivamente (**Figura 12 e 13**).

Dos estudos cinéticos com Lut em DME e água foram obtidas evidências de que a base conjugada HO_2^- seria a responsável por efetuar o ataque nucleofílico ao TCPO. Dessa maneira foi determinada a concentração do ânion peróxido a partir da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial, do valor de K_a e do pH do meio (**Equação 2**). Foi observada uma dependência linear em todo o intervalo de concentrações estudada de k_{obs} com a $[\text{HO}_2^-]$ para as duas concentrações de borato fixadas. Os valores das constantes de velocidade unimoleculares e constantes bimoleculares obtidas do ajuste de k_{obs} em função da $[\text{HO}_2^-]$ nas diferentes concentrações de borato foram muito próximas (**Tabela 11**). Esse resultado era esperado visto que a concentração de tampão não influencia na constante de velocidade, como mencionado acima.

Como a velocidade da reação neste meio dependente do pH, mas não sofre alteração com diferentes concentrações de tampão, pode se concluir que a reação ocorre por catálise básica específica (CBE). Da dependência do rendimento de emissão Φ_s com $[\text{HO}_2^-]$, observou-se que os valores de Φ_s primeiramente aumentaram com o incremento da $[\text{HO}_2^-]$ até um ponto em que começaram a diminuir (**Figura 14**), sugerindo que outro processo em competição ao caminho que leva à quimiluminescência passa a ser o principal em maiores $[\text{HO}_2^-]$.

Considerando-se que o TCPO pode ser consumido tanto por um processo de peridrólise por uma molécula de HO_2^- como pela hidrólise com OH^- dada a alcalinidade do meio, pode-se propor um mecanismo composto por estas duas reações concorrentes (**Esquema 10**).

Esquema 10: Mecanismo para as possíveis reações de TCPO com H_2O_2 em tampão borato.

Neste mecanismo o TCPO reage com a espécie nucleofílica HO_2^- na etapa lenta da reação, formando um intermediário perácido. Na sequência, tal intermediário cicliza intramolecularmente para o IAE, muito provavelmente com auxílio de base (**Esquema 10 A**). Observou-se que os valores de rendimento quântico de emissão Φ_{CL} aumentaram com a $[\text{HO}_2^-]$ até um valor máximo, nota-se que após esse valor máximo há uma diminuição dos valores de Φ_{CL} à medida que a $[\text{HO}_2^-]$ aumenta. Tal fato pode ser explicado se for assumido que o intermediário perácido pode sofrer um segundo ataque por uma molécula de HO_2^- em uma reação consecutiva, levando à formação do ácido peroxálico, em uma etapa mais rápida do que a ciclização do perácido para formar o IAE. O ácido peroxálico, por sua vez, pode não ciclizar para formar o IAE, evitando a possibilidade de interagir com o ACT e levá-lo ao estado excitado, o que reduz o rendimento de quimiluminescência da reação (**Esquema 10 A**). Em ensaios realizados por nosso grupo de pesquisa em carbonato 100 mmol L^{-1} foi observado o mesmo comportamento nos rendimentos quânticos de emissão. A partir de certa concentração do ânion peróxido há uma diminuição dos valores de Φ_s . Tal fato foi também atribuído à possível formação do ácido peroxálico em uma etapa concorrente à formação da 1,2-dioxetanodiona, como mencionado acima.^[96]

Na segunda reação o TCPO pode ser consumido pela hidrólise com OH^- formando um monoéster do ácido oxálico. Em seguida uma segunda hidrólise leva à formação do ácido oxálico provocando uma redução dos rendimentos de emissão do sistema (**Esquema 10 B**).

4.3 Estudos cinéticos da reação de TCPO com H_2O_2 em meio de LI/tampão borato

Da dependência entre a constante de velocidade observada e a concentração de H_2O_2 em meio de bmimBF_4 , AmimCl e AmimAc foi verificada uma relação linear em toda faixa de concentrações estudadas (**Figura 18**). Esta dependência linear é explicada mecanisticamente pelo ataque direto do peróxido de hidrogênio ao TCPO. Dessa forma pode-se sugerir que em meio de LI o H_2O_2 participa do passo lento da reação. Do ajuste linear se obtiveram os valores das constantes de hidrólise (k_{hidr}) e peridrólise (k_{per}) (**Tabela 29**).

Tabela 29: Constantes de velocidade de hidrólise (k_{hidr}) e de peridrólise (k_{hidr}) para a reação de TCPO com H_2O_2 em tampão borato contendo LI.

LI	$k_{\text{hidr}} (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{per}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\text{per-p}} (\text{s}^{-1})^a$
bmimBF_4	$0,12 \pm 0,02$	$17,7 \pm 0,9$	0,18
AmimCl	$0,003 \pm 0,007$	$9,8 \pm 0,6$	0,098
AmimAc	$0,051 \pm 0,003$	$1,2 \pm 0,1$	0,012

^a Constante de pseudo-primeira ordem esperada para uma $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Na comparação entre os três LI verificou-se valores maiores de k_{hidr} e k_{per} em meio contendo bmimBF₄. Esse resultado confirma que as reações de hidrólise e peridrólise são mais eficientes neste meio do que nos outros dois LI. Por outro lado, a hidrólise se mostrou muito mais lenta no meio contendo AmimCl, sendo que para uma concentração de peróxido de hidrogênio de 10 mmol L⁻¹, a hidrólise e peridrólise possuem velocidade similares com bmimBF₄, para AmimCl a peridrólise é 30 vezes maior enquanto que em AmimAc a hidrólise é favorecida por um fator de quatro (**Tabela 29**). Podendo-se concluir então que, por este parâmetro, o AmimCl é o melhor LI para o favorecimento da reação quimiluminescente sobre o processo de hidrólise.

Foi observada também uma dependência linear aparente entre os rendimentos de formação de estados excitados singlete e a concentração de H₂O₂ em todos os meios. Notou-se que os rendimentos na presença de bmimBF₄ foram maiores do que na presença de AmimCl e do que em AmimAc.

No sentido de verificar a influência que o líquido iônico exerce sobre a velocidade e sobre o rendimento de formação de estados excitados singlete da reação peroxioxalato, se realizaram experimentos cinéticos de emissão de luz onde se variou a proporção de líquido iônico/tampão borato. Estes resultados foram comparados usando sais comuns como cloreto e acetato de tetrabutilamonio e NaCl. Primeiramente pode-se verificar que os valores de k_{obs} aumentam com o aumento da concentração dos sais comuns, indicando comportamento análogo ao observado com os LI (**Figura 34**).

Figura 34: Dependência das constantes de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) com a concentração do LI e dos sais estudadas em tampão borato (50 mmol L⁻¹) pH = 8,2.

Porém, a comparação dos valores de Φ_{CL} mostra comportamento distinto dos LI em relação aos sais comuns, sendo que os rendimentos quânticos mostram aumento por um fator de até dois com o incremento da concentração de AmimCl até 2 mol L^{-1} , seguido por uma diminuição contrariamente os Φ_{CL} diminuem continuamente com a adição de concentrações crescentes dos sais tbaCl e NaCl (**Figura 35**). No caso do AmimAc ocorre um aumento contínuo de Φ_{CL} com a concentração do LI, enquanto que o aumento da concentração de tbaAc leva à diminuição do rendimento quântico (**Figura 35**).

Figura 35: Dependência dos rendimentos quânticos de quimiluminescência com a concentração do LI e dos sais estudados em tampão borato (50 mmol L^{-1}) pH = 8,2.

Os valores dos rendimentos de quimi-excitação aumentaram com o incremento da proporção de LI, salvo na maior concentração dos mesmos em meios contendo AmimCl e bmimBF₄, que diminuiram.

Na tentativa de explicar o comportamento da reação peroxioxalato em meio de LI foram determinados principalmente os parâmetros de viscosidade e a polaridade microscópica, os quais são fatores determinantes tanto para a cinética da reação quanto para os rendimentos quânticos de quimiexcitação. De forma a se compreender o comportamento dos rendimentos quânticos de quimiexcitação entre os diferentes líquidos iônicos é necessário considerar o mecanismo CIEEL (**Esquema 11**).

Os rendimentos de quimiexcitação aumentaram com o incremento da viscosidade em um mesmo LI exceto na maior proporção de AmimCl e bmimBF₄ que diminuíram. Comparando os rendimentos entre os três líquidos iônicos, nota-se que o meio menos viscoso (bmimBF₄) apresentou os maiores rendimentos, seguido de AmimCl e AmimAc. Note-se que para estes últimos a viscosidade de AmimCl é maior do que AmimAc. Para o mesmo cátion, a viscosidade do LI com um ânion simétrico (Cl) é maior do que para um assimétrico, pois o cloreto gera uma estrutura mais compacta e regular, oferecendo grande resistência ao escoamento.

Estes resultados levam a crer que a viscosidade do meio pode ter uma influencia determinante nos valores de rendimentos quânticos quando se trata de um mesmo LI e quando os líquidos iônicos tenham o mesmo cátion. Por outro lado, a queda do rendimento quântico para os LIs AmimCl e bmimBF₄ não pode ser relacionada com o efeito da viscosidade, já que este parâmetro do meio aumenta continuamente com o aumento da concentração dos LIs.

Como foi relatado acima, outro fator importante a considerar é a polaridade do meio. Espere-se que a variação deste fator tenha um impacto significativo na velocidade do passo limitante de transferência de elétron do mecanismo CIEEL, a polaridade poderá ainda influenciar o rendimento de formação de estados excitados na retro-transferência de elétron (**Esquema 11**). Além disso, deve-se destacar que, segundo o mecanismo CIEEL, a quimiexcitação é obtida só se o passo de retrotransferência de elétron também ocorre dentro da gaiola de solvente. Em solventes apróticos de baixa polaridade o par de íons radicais formados dentro da cavidade do solvente não é estabilizado e como resultado a formação de estados excitados por retro-transferência de elétron é menos eficiente obtendo-se menores rendimentos de quimiluminescência. Usando solventes apróticos muito polares se obtém menores valores de rendimentos quânticos de quimiexcitação devido ao fato que nestes meios ocorre a separação do par iônico formado entre o ACT e o IAE.^[98] Também o uso de solventes próticos diminuem os rendimentos devido ao fato que podem formar pontes de hidrogênio.^[99]

Os valores de E_T(33) determinados nestes estudos mostram que o AmimAc é mais polar que AmimCl e este último é mais polar que bmimBF₄ (**Tabela 13**). Os valores dos rendimentos de formação de estados excitados singlete determinados em meio contendo AmimAc foram menores do que nos outros dois meios. Este resultado pode ser explicado pela

descrição mencionada acima. Em solventes próticos pode ocorrer a separação do par iônico formado no passo de transferência de elétron.

Foi observado também que a polaridade do meio diminui com o incremento da proporção de LI (**Figura 37**). Os valores dos rendimentos quânticos singlete diminuíram com o incremento da polaridade em meio contendo AmimAc. Nos outros dois meios estes aumentaram até um valor máximo, a partir do qual diminuíram em função do incremento da polaridade (**Figura 37**).

Figura 37: Dependência dos rendimentos de formação de estados excitados singlete com a constante de polaridade do solvente [$E_T(33)$].

Uma possível explicação aos resultados acima pode ser dada supondo que com o aumento da polaridade do meio o par de íons radicais formados dentro da gaiola do solvente é estabilizado e a solvatação inicialmente contribui a manter estas espécies juntas até o passo de retrotransferência de elétron (responsável pela formação de estados excitados). A partir de certo valor limite de polaridade os íons radicais podem ser solvatados individualmente pelas moléculas do solvente evitando a possibilidade destas espécies se encontrarem novamente o que deve levar a uma diminuição dos rendimentos quânticos de quimi-excitação (**Esquema 12**).

Esquema 12: Processo de solvatação na decomposição catalisada pelo ACT da 1,2-dioxetanodiona.

Em estudos do sistema peroxioxalato em meios constituídos por tolueno e acetato de etila e acetato de etila e acetona, foi observado um comportamento dos rendimentos quânticos singlete similar ao obtido nestes meios de LI. Observou-se que os valores de Φ_s aumentaram com o incremento da polaridade do meio até um valor máximo a partir do qual começaram a diminuir.^[100]

Os valores de rendimentos quânticos de quimi-excitação Φ_s foram relacionados com a concentração do ACT através de uma relação de duplo recíproco. A partir do intercepto foi possível determinar o rendimento quântico de quimiexcitação na concentração infinita do ACT (Φ_s^∞ , rendimento em uma condição hipotética onde todo o IAE presente reage com o ativador) e a partir do coeficiente angular foi possível determinar a relação entre as constantes relativas (k_{CAT}/k_D) da interação entre o IAE e o ACT (k_{CAT} é a constante de velocidade que se refere à etapa de transferência de elétron do ativador para o IAE e k_D refere-se à decomposição unimolecular do IAE) (**Tabela 30**).

Tabela 30: Parâmetros de quimiluminescência (Φ_s^∞ e k_{CAT}/k_D) para a reação de TCPO com H_2O_2 em meio de bmimBF₄, AmimCl e AmimAc usando Rod como ACT.

LI	$\Phi_s^\infty \times 10^4$ (E mol ⁻¹)	$k_{CAT}/k_D \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)
bmimBF ₄	1,17 ± 0,02	10,9 ± 0,8
AmimCl	1,15 ± 0,07	12 ± 4
AmimAc	0,95 ± 0,04	8 ± 1

Condições experimentais: [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ em meio LI/tampão (50 mmol L⁻¹) 10/90 (v/v) a pH = 8,2.

Foi observado que em meio bmimBF₄ e AmimCl os valores de Φ_s^∞ e k_{CAT}/k_D se mostraram semelhantes mais em meio contendo AmimAc se obtiveram menores valores mostrando a baixa eficiência de formação de estados emissores neste meio.

Apesar de que no meio contendo AmimAc foi observado que a constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) aumentou linearmente com o incremento da [Rod], foi possível relacionar os valores de Φ_s com a concentração do ativador através de uma relação duplo-recíproco. Os espectros de absorção da Rod anterior e posteriormente à reação neste meio, demonstraram a preservação da integridade do mesmo (**Figura 31**). Além disso, esse resultado foi surpreendente e não foi possível encontrar uma resposta satisfatória. Usando a fluoresceína como ativador neste meio se observou que a k_{obs} é independente da concentração da Flu e os valores de Φ_s^∞ e k_{CAT}/k_D foram semelhantes aos obtidos usando rodamina como ativador [$\Phi_s^\infty = (0,64 \pm 0,04) \times 10^4$ E mol⁻¹, $k_{CAT}/k_D = (8 \pm 1) \times 10^{-3}$ L mol⁻¹].

Dos resultados obtidos nos estudos mecanísticos da reação peroxioxalato em meios aquosos pode-se resumir o comportamento desta nas diferentes condições (**Tabela 31**).

Tabela 31: Valores das constantes de velocidades bimoleculares (k_1) obtidos da dependência de k_{obs} com a [H₂O₂] na reação peroxioxalato em meios aquosos e rendimentos quânticos de quimiluminescência para uma [H₂O₂] de 50 mmol L⁻¹.

Meio aquoso de reação	k_1 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
Lut (50 mmol L ⁻¹)	3,7 ± 0,4	1,6 ± 0,5
Tampão borato	0,022 ± 0,002	1,21 ± 0,03
bmimBF ₄	17,7 ± 0,9	24 ± 2
AmimCl	9,8 ± 0,6	9 ± 1
AmimAc	1,2 ± 0,1	2,4 ± 0,4

[borato] = 50 mmol L⁻¹, LI/tampão 20/80 (v/v), pH = 9,2

Na comparação entre os valores das constantes de velocidade bimoleculares obtidas a partir da dependência entre k_{obs} e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ nos diferentes meios, verifico-se que nos LI AmimCl e bmimBF₄, o ataque nucleofílico do H₂O₂ ao TCPO é consideravelmente mais rápido que nos outros meios de reação. Note-se que para uma concentração de H₂O₂ de 50 mmol L⁻¹ se obtiveram também os maiores rendimentos quânticos de quimiluminescência nos meios contendo estes LIs.

5 Conclusões

Nos estudos mecanísticos da reação peroxioxalato em diferentes condições, verificou-se que a 2,6-lutidina age como catalisador básico não-nucleofílico na reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 em 1,2-dimetoxietano anidro e em água. Foi possível realizar a reação peroxioxalato em meios exclusivamente aquosos, utilizando o tampão borato como catalisador, apesar de ter obtido rendimentos quânticos de emissão consideravelmente menores que em meios anidros.

Mostrou-se também a viabilidade da reação peroxioxalato em meio aquoso com líquidos iônicos tais como bmimBF_4 , AmimCl e AmimAc , sendo observado um incremento dos rendimentos quânticos com a proporção de líquido iônico. Contrariamente, o incremento da concentração de sais comuns causou a diminuição dos rendimentos de formação de estados excitados singlete. Verificou-se ainda que os valores das constantes de velocidade de decaimento tanto em meio contendo LI quanto sais comuns tais como cloreto e acetato de tetrabutilamônio e NaCl apresentaram aumento com a concentração do aditivo.

6 Parte Experimental

6.1 Reagentes e solventes

6.1.1 Reagentes

Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) foi obtido comercialmente (Sigma $\geq 99\%$) e recristalizado em uma mistura 14:5 de clorofórmio: hexano (PF 189 a 191 °C, literatura: 190 °C).^[101]

2,6-dimetilpiridina (2,6-Lutidina, Lut, Sigma) foi purificada por destilação. Previamente, para se reduzir a grande quantidade de água na Lut, adicionou-se KOH à lutidina e deixou-se em refluxo por duas horas. Após o refluxo, filtrou-se a mistura e prosseguiu-se à destilação fracionada, obtendo-se o destilado em 60 °C a 40 mmHg.

Hemina bovina (cloreto de ferriprotoporfirina IX, Sigma), luminol (5-amino-2,3-diidro-ftalazina-1,4-diona, Sigma Aldrich), peroxidase de raiz forte HRP-VI (Sigma, hidrogen-peroxidase oxidoreductase, tipo VI-A), ácido bórico (H_3BO_3 , Reagens), tetraborato de sódio decaidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Merck), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (bmimBF₄, Sigma-Aldrich), os ativadores (**Figura 38**) 9,10-difenilantraceno (DPA), fluoresceína (Flu) e rodamina 6G (Rod) (todos Aldrich) foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação.

DPA

Flu

Rod

Figura 38: Estrutura dos ativadores utilizados.

6.1.2 Solventes

O 1,2-dimetoxietano foi submetido à destilação (83-85 °C) e ao destilado adicionaram-se fios de sódio, deixou-se o solvente refluxando e, posteriormente, adicionou-se benzofenona com o solvente a quente. Este foi submetido a novo a refluxo e, quando adquiriu uma

coloração azul intensa (meio anidro), destilou-se novamente. Este tratamento foi feito de modo a torná-lo anidro para evitar a hidrólise indesejada do éster oxálico.

6.2 Procedimentos experimentais

6.2.1 Solução estoque de peróxido de hidrogênio

Para os ensaios cinéticos, prepararam-se soluções estoques de peróxido de hidrogênio no solvente desejado através da diluição de uma solução aquosa de 60% (m/m). Para o preparo de soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, diluiu-se 1 mL de H_2O_2 em 20 mL do solvente. Após a diluição em solventes orgânicos, adicionou-se MgSO_4 à solução e deixou-se em repouso a 4°C durante 4h. Filtrando-se a solução, obteve-se uma solução anidra de peróxido de hidrogênio.

6.2.2 Determinação da concentração das soluções estoque de peróxido de hidrogênio

Para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio utilizou-se o ensaio iodométrico.^[102] Primeiramente diluiu-se a solução estoque do peróxido de hidrogênio preparado 100 vezes em água. Foram então transferidos para uma cubeta de quartzo de absorção (de volume máximo 3,0 mL e caminho óptico de 1,0 cm) 3,0 mL de uma solução de KI $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ em tampão HAc/Ac $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3,8 e 10 μL de uma solução de peroxidase de raiz forte (HRP-VI, 1 mg mL^{-1}) e então registrada a linha base da mistura. Logo após, adicionaram-se 5 μL da solução diluída de H_2O_2 , agitou-se a mesma e mediu-se a absorbância em 353 nm ($\epsilon_{353 \text{ nm}} = 25500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). As medidas foram realizadas em triplicata e a média das três absorbâncias foi utilizada para a obtenção da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ levando-se em conta as diluições realizadas. Neste método, a quantidade de iodeto oxidado é proporcional à concentração de peróxido, cuja concentração se obtém diretamente pela absorbância em 353 nm da espécie I_2 formada.

6.2.3 Medidas de pH e soluções tampão borato

Medidas de pH de soluções aquosas foram efetuadas em um pHmetro Corning 430 previamente calibrado com soluções padrão pH 4,0; 7,0 e 10,0; com agitação magnética e a 25°C. Tampão borato foi preparado a partir de uma solução de H_3BO_3 0,1 mol L^{-1} e uma solução de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L^{-1} . As soluções tampão foram preparadas no dia anterior dos experimentos e mantidas sob-refrigeração.

6.2.4 Medidas da viscosidade e índice de refração

Foi utilizado um viscosímetro capilar SCHOTT GERÄTE para as medidas de viscosidade a 25 °C. Foram determinadas as viscosidades dos tampões de borato y das misturas de tampão borato e líquido iônico. Os índices de refração foram determinados em um refratômetro WYA Abbe (2WA-J) a 25°C.

6.2.5 Medidas de densidades e estudo solvatocrômico

Para a realização das medidas de densidades foi utilizado o densímetro digital (Anton Paar modelo DMA 4500M), quanto ao solvatocromismo, foram preparadas soluções da sonda em acetona, posteriormente a acetona foi evaporada numa estufa a 50 °C à pressão reduzida. As soluções de tampões e das misturas binárias de LI/tampão foram adicionadas aos tubos contendo a sonda sólida e as mesmas foram dissolvidas. A concentração final da sonda nas soluções foi $1 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} . Os espectros de UV- VIS foram obtidos por triplicata. Com base nos dados de $\lambda_{\text{máx}}$ (da banda de transferência de carga intramolecular da sonda), calcula-se a escala empírica de polaridade, E_T (33) a partir da **Equação 4**

$$E_T(33), \text{ kcal/mol} = 28591,5 / \lambda_{\text{máx}} (\text{nm}) \quad (\text{Equação 4})$$

A sonda usada foi 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio)fenolato (**Figura 39**).

Figura 39: Estrutura de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridinio)fenolato.

6.3 Síntese e caracterização dos líquidos iônicos

6.3.1 Síntese do cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio

Em um balão de vidro com fundo chato e no formato cilíndrico, com boca alta específico para utilizar em micro-ondas (MO), foram adicionados 50 mL de 1-metilimidazol e 54 mL de cloreto de alila, com 10% de excesso, a mistura ficou sob agitação por 1h. Em seguida, a mistura reacional foi colocada no MO (CEM Discover) durante 2 h, a 70 °C e 50 W, sob agitação. Após o término do procedimento, o produto foi lavado com acetato de etila a fim de remover excesso de reagente até obter pH neutro. No fim o AmimCl foi caracterizado por RMN de ^1H (Tabela 32, Figura 40)

Rendimento: 97%

Tabela 32: Estrutura, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o AmimCl.

	δ/ppm	J/Hz
^2H	9,30 (s)	
^4H	7,70 (t)	$J_{4-5} = 6,0$
^5H	7,83 (t)	$J_{5-9} = 2,5$
^6H	4,88 (d)	$J_{6-7} = 6,1$
^7H	6,15-5,95 (m)	$J_{7-8} = 15$
^8H	5,33 (d)	$J_{8-9} = 1,5$
^9H	5,31 (d)	$J_{9-7} = 10,5$
^{10}H	3,88 (s)

Figura 40: Espectro de RMN ^1H de AmimCl(200 MHz, DMSO)

6.3.2 Obtenção do acetato de 1-alil-3-metilimidazólio

Para realizar a síntese do acetato de 1-alil-3-metilimidazólio, foi necessário produzir o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio. Após ter o LI de cloreto pronto, o produto foi pesado para que fosse feita uma solução metanólica de LI a 0,1 mol/L. A partir dessa molaridade, foi calculada a quantidade de resina de troca catiônica (Purolite SGA500OH, 1,1 eq/L), com 100% de excesso, necessária para o processo de troca entre o Cl^- e OH^- . A resina foi assentada em uma coluna, com auxílio de 3 a 5 lavagens de metanol. A seguir, a solução metanólica de LI foi vertida na coluna e permaneceu gotejando em um erlenmeyer. Ao finalizar esse processo, foi feito o teste de cloreto (gotas de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$) para verificar se a troca aniônica de Cl^- por OH^- havia sido satisfatória. Então foram eluidos 2x o volume da resina em metanol para lavagem da coluna. O gotejamento prosseguiu no mesmo erlenmeyer e, ao cessar, a coluna foi esvaziada e o produto recolhido no erlenmeyer foi neutralizado com ácido acético glacial em metanol. Essa adição foi feita aos poucos, medindo-se periodicamente o pH da solução. Após a neutralização, o metanol foi retirado com auxílio do rotaevaporador para que só restasse o LI. Então, o produto obtido sofreu os processos de secagem na bomba e estufa a vácuo. No fim o AmimAc foi caracterizado por RMN de ^1H (**Tabela 33**, **Figura 41**).

Rendimento: 89 %

Tabela 33: Estrutura, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o AmimAc.

	δ/ppm	J/Hz
^2H	9,30 (s)	
^4H	7,72 (t)	$J_{4-5} = 6,0$
^5H	7,74 (t)	$J_{5-9} = 2,0$
^6H	4,87 (d)	$J_{6-7} = 6,0$
^7H	6,12-5,95 (m)	$J_{7-8} = 18$
^8H	5,34 (d)	$J_{8-9} = 1,5$
^9H	5,32 (d)	$J_{9-7} = 10$
^{10}H	3,87 (s)	
^{11}H	1,67 (s)

Figura 41: Espectro de RMN ^1H de AmimAc(200 MHz, DMSO)

6.4 Ensaios Cinéticos de emissão de luz

As medidas cinéticas de emissão foram realizadas em cubetas de quartzo e feitas em um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse. O volume final de cada solução a ser analisada foi de 3,0 mL. As soluções de todos os reagentes foram preparadas, na medida do possível, no próprio solvente que estava sendo utilizado ou na mesma mistura de solventes. Para a transferência dos volumes adequados foram utilizadas pipetas de vidro graduadas e microseringas de injeção. Quando da utilização de ativadores hidrocarbonetos, as cubetas de fluorescência foram lavadas com tolueno (5x), etanol (5x), acetona (2x) e então secas com intenso fluxo de ar. Quando da utilização de solução de lutidina, tampão borato e misturas de tampão e líquido iônico as cubetas foram lavadas com etanol (5x), água (3x), etanol (3x), acetona (2x) e então secas com fluxo intenso de ar.

Um experimento típico foi a preparação de soluções estoque de TCPO (12 mmol L^{-1}), Lut ($8,6 \text{ mol L}^{-1}$), DPA (1 mmol L^{-1}), e H_2O_2 ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$), todas em DME anidro. Em uma cubeta de quartzo para fluorescência foram adicionados em torno de 2,5 mL de DME, 300 μL da solução estoque de DPA, 100 μL da solução de H_2O_2 e 15 a 500 μL da solução de lutidina nos ensaios em que se variou a [Lut].

As concentrações específicas de cada reagente no momento da medida são apresentadas nas seções referentes a cada estudo. Os resultados obtidos para estes experimentos são um perfil de emissão de luz em função do tempo que de maneira geral um aumento rápido da intensidade de emissão de luz no início, seguido por uma queda lenta da intensidade (**Figura**

42). Dependendo das condições experimentais, o aumento da intensidade de emissão ocorre de forma abrupta impedindo a atribuição do valor da constante de velocidade para esta fase da reação.

Figura 42: Perfil cinético da intensidade de emissão em função do tempo de reação entre TCPO ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), Lut (50 mmol L^{-1}), peróxido de hidrogênio (100 mmol L^{-1}) e 9,10-difenilantraceno (DPA, 1 mmol L^{-1}) em DME.

6.4.1 Calibração do fluorímetro para cálculos de rendimentos quânticos singletes (Φ_s)

A calibração da fotomultiplicadora do fluorímetro foi realizada utilizando-se solução de luminol como padrão. Inicialmente preparou-se uma solução estoque de luminol $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato de sódio pH = 11,6 . A concentração exata desta solução foi previamente determinada através de espectroscopia UV-Vis verificando-se a absorvância em 347 nm ($\epsilon_{347} = 7600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Uma solução estoque de H_2O_2 0,30% foi preparada diluindo-se 1,25 mL da solução aquosa de peróxido de hidrogênio 60% em 250 mL de água Milli-Q . Duas soluções de hemina, com absorvâncias em 414 nm próximas a 0,2 (solução diluída) e 0,6 (solução concentrada) foram preparadas a partir de diluições com água de uma solução de 2,5 mg de hemina em 5,0 mL de NaOH 1 mol L^{-1} e armazenadas a 0°C .

Em uma cubeta de quartzo de fluorescência foram colocados 2,8 mL de solução de luminol, 100 μL de H_2O_2 0,30%, iniciou-se aquisição de dados e adicionou-se 50 μL da solução diluída de hemina ($A_{414} = 0,2$), resultando em um pico de intensidade de luz emitida. Após este pico decair até próximo da linha base, acrescentou-se 50 μL de solução de hemina concentrada ($A_{414} = 0,6$), o que pode gerar um pico de pequena intensidade de emissão. O procedimento foi repetido até que todo luminol fosse consumido. Foi feita a calibração da

fotomultiplicadora em 600 V e fendas 10 e 20 nm, 800 V e fendas 10 e 20 nm e 1000 V e fendas 10 e 20 nm.

O fator de correção da calibração com luminol (f_{lum}) foi calculado a partir do rendimento quântico quimiluminescente do luminol (Φ_{lum}), igual a $(1,14 \pm 0,06) \times 10^{-2} \text{ E mol}^{-1}$, que não depende da concentração inicial de luminol quando esta estiver entre 10^{-9} e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. **(Equação 5).**¹⁹

$$f_{lum} = \frac{\Phi_{lum} n_{lum}}{Q_{lum}} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que:

f_{lum} : fator de calibração com luminol

Φ_{lum} : rendimento quântico de quimiluminescência do luminol

n_{lum} : número de mols do luminol na cubeta

Q_{lum} : quantidade total de luz emitida pelo luminol (área sob a curva).

Os cálculos dos fatores de calibração da fotomultiplicadora foram feitos a partir da área sob a curva obtida em cada ensaio **(Figura 43, Tabela 34)**.

Figura 43: Perfil temporal de uma curva de calibração da fotomultiplicadora utilizando-se o padrão luminol.

Tabela 34: Valores dos fatores de calibração (f_{lum}) para diferentes voltagens da fotomultiplicadora e fendas do espectrofluorímetro.

Fenda (nm)	Voltagem (V)	f_{lum} (E u.a. ⁻¹)
10	600	$1,05 \times 10^{-14}$
20	600	$5,09 \times 10^{-15}$
10	800	$9,99 \times 10^{-16}$
20	800	$4,84 \times 10^{-16}$
10	1000	$1,26 \times 10^{-16}$
20	1000	$6,05 \times 10^{-17}$

A determinação dos rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_s) foi feita através do cálculo da área sob a curva e utilizando-se os fatores de calibração calculados anteriormente (**Equação 6 e 7**).

$$\Phi_{CL} = \frac{Q_{em} f_{lum} f_{fot}}{n_{TCPO}} \quad (\text{Equação 6})$$

$$\Phi_s = \frac{\Phi_{CL}}{\Phi_{FL}} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

Q_e : área sob a curva

f_{lum} : fator de correção da calibração com luminol

f_{fot} : fator de calibração da fotomultiplicadora

n_{TCPO} : número de mols de TCPO na cubeta

Φ_{FL} : rendimento quântico de fluorescência do ativador (para o DPA= 0,95 em solventes polares)

6.4.2 Rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{FL})

O rendimento quântico de fluorescência dos ativadores foi determinado pelo método relativo (**Equação 8**),^[103, 104] utilizando-se padrões de fluorescência adequados. Em uma cubeta de quartzo para fluorescência foram adicionados 2 mL do solvente desejado purgado com nitrogênio. Obteve-se a linha base dos espectros do solvente puro. Em seguida foram registrados os espectros de absorção em um intervalo de comprimentos de onda que englobasse o máximo de absorção de soluções obtidas pela adição de pequenos volumes de soluções 0,1 mmol L⁻¹ dos ativadores até uma absorbância de 0,1 fosse obtida no comprimento de onda de máxima absorção acrescido de 10 nm (Abs_0). Esta cubeta contendo a mesma solução foi inserida no fluorímetro e se registrou o espectro de emissão de

fluorescência corrigido, em um intervalo de comprimentos de onda que se iniciasse 20 nm depois do comprimento de onda final do espectro de absorção obtido, com emissão no máximo de absorção. Calcularam-se as áreas em baixo das curvas de fluorescência obtidas para cada ativador (A_{FL}) e se obteve o valor de Φ_{FL} através da **Equação 8**, sendo que n é o índice de refração do meio para realizar a medida do padrão ou da mostra.

$$\Phi_{FL}^{ACT} = \Phi_{FL}^{padrão} \frac{Abs_0^{padrão}}{Abs_0^{ACT}} \frac{A_{FL}^{ACT}}{A_{FL}^{padrão}} \left(\frac{n^{ACT}}{n^{padrão}} \right)^2$$

(Equação 8)

7 Referências Bibliográficas

1. Burr, J.G., *Chemi-and Bioluminescence*. Marcel Dekker; New York (1985)
2. Baader, W.J., Stevani, C.V., Bastos. E.L., ed. Z. Rappoport, John Wiley and Sons, Chichester. Capter 16, p. 1211-1278 (2006)
3. García-Campaña, A.M., Baeyens, R. G., Marcel Dekker. 1st. Edition. New York, p. 621 (2001)
4. Turro, N.J., *Modern Molecular Photochemistry* (1978)
5. McCapra, F., Chem. Commun. 155 (1968)
6. Schuster, G.B., Schmidt, S. P., Adv. Phys. Org. Chem. 18, 187 (1982)
7. Turro N.J. , C.W., Chow M.-F. , J. Am. Chem. Soc. 102, 5058 (1980)
8. Chandross, E.A., Tetrahedron Letters, 4, 12, p. 761-765 (1963)
9. Rauhut, M.M., Sheehan, D., Clarke, R. A., Roberts, B. G., Semsel, A. M., J. Org.Chem., 30, 3587 (1965)
10. Rauhut, M.M., Semsel, A. M., Roberts, B. G., J. Org. Chem., 31, 2431 (1966)
11. Rauhut, M.M., Roberts, B. G., Semsel, A. M. J., Am. Chem. Soc., 88, 3604 (1966)
12. Rauhut, M.M., Bollyky, L. J., Roberts, B. G., Loy, M., Whitman, R. H., Iannotta, A. V., Semsel, A. M., Clarke, R. A. J. , Am. Chem. Soc., 89, 6515 (1967)
13. Catherall, C.L.R., Palmer, T.F., Cundall, R.B., J. Biolumin. Chemilumin., 3, 147 (1989)
14. Stevani, C.V., Silva, S. M., Baader, W. J. , Eur. J. Org. Chem., 4037-4046 (2000)
15. Stevani, C.V., Lima, D. F., Toscano, V. G., Baader, W. J., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 989 (1996)
16. Silva, S.M., Casallanovo Jr., F., Oyamaguchi, K. H., Ciscato, L. F. M. L., Stevani, C. V., Baader, W. J., Luminescence ,17, 313 (2002)
17. Rauhut, M.M., Acc. Chem. Res., 2, 80 (1969)
18. Schuster, G.B., Chemiluminescence, 12, 366-373 (1979)
19. Khalid M., O.M.A., Souza Jr. S. P., Ciscato L.F.M.L., Bartolini F.H., Baader J.W., J. Photochem. Photobio. Chemistry A, 312, 81-87(2015)
20. Pedersen, A.D., Nielsen, V., Feilberg, A., Hanse, P. L., Pommer, K., Danish Technological Institute (2003)
21. Kuroda, N., Nakashima, K., Toyo'oka, T., Ed. and Wiley:New York, Chapter 4 (1999)
22. Korbelik, M., Photochem. Photobiol. Sci. 10, 664 (2011)

23. D. Lee, S.K., J. C. VelasquezCastano, M. Dasari, C. Sun, J. Petros, W. R. Taylor, and N. Murthy, *Nat.Mater.* 6, 765 **(2007)**
24. M. Dasari, D.L., V. R. Erigala, and N. Murthy, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* 89(3), 561 **(2009)**
25. D. Lee, V.R.E., M. Dasari, J. Yu, R. M. Dickson, and N. Murthy, *Int. J. Nanomed.* 3 (4), 471 **(2008)**
26. Y. Lee, C.L., A. Singh, J. Koh, J. Kim, I. C. Kwon, and S. Kim, *ACS Nano* 6(8), 6759 **(2012)**
27. Phillip, M.J.a.M., P. P., *Oncology* 46 (4), 266 **(1989)**
28. R. Chen, L.Z., J. Gao, W. Wu, Y. Hu, and X. Jiang, *J. Biomed. Biotechnol.* 2011, 1 **(2011)**
29. R. Laptev, M.N., G. Siboni, Z. Malik, and M. A. Firer, *Br. J. Cancer* 95, 189 **(2006)**
30. S. Carpenter, M.J.F., G. A. Kraus, and J. W. Petrich, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 91, 12273 **(1994)**
31. Tsunoda, M., Imai, K. , *Analytica Chimica Acta* , 541, 13-23 **(2005)**
32. Gamiz-Gracia, L., Garcia-Campana, A. M., Huertas-Perez, J. F., Lara, F. J. *Analytica Chimica Acta*, 640, 7-28 **(2009)**
33. Emteborg, M., Irgum, K., Gooijer, C., Brinkman, U. A. T. *Analytica Chimica Acta*, 357, 111-118 **(1997)**
34. Liu, M., Lin, Z., Lin, J.-M., *Analytica Chimica Acta*, 670, 1-10 **(2010)**
35. Vallet-Regí, M., Pérez-Pariente, J., Izquierdo-Barba, I., Salinas, A.J, *Chemistry of Materials*, 12, 3770 **(2000)**
36. Castner, D.G., Ratner, B.D, *Surface Science*, 500, 28 **(2002)**
37. Shen, H., Fang, Q., Fang, Z.-L, *Lab Chip.* 6, 1387 **(2006)**
38. Carrasquero Durán, A., Tese de Doctorado: Detección quimioluminiscente acoplada a la cromatografía iónica y a sistemas de inyección en flujo para determinar iones metálicos y propiedades antioxidantes de productos naturales. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla La Mancha.Ciudad Real **(2010)**
39. Meseguer Lloret, S., Tese de doutorado. Departamento de Química Analítica. Universidade de Valencia **(2004)**
40. Lenardão, E.J., Freitag, R. A., Dabdoub, M. J., Batista, A. C. F., Silveira, C. C. *Química Nova*, 26, 123 **(2003)**

41. Pocket, N., Guide to Chemical Hazard-U.S. Departamento of Health and Human Services, Washington (1997)
42. Rayner, C., Clarke, Disponível: <http://www.chemsoc.org/networks/gcn>, Dezembro (2002)
43. Wasserscheid, P., Welton, T., VCH-Wiley, Weinheim (2002)
44. Freemantle, M., Chem. Eng. News, 78, 37 (2000)
45. Mäki-Arvela, P., Anugwom, I., Virtanen, P., Sjöholm, R., Mikkola, J.P., A review. Industrial Crops and Products 32: pp.175-201, (2010)
46. El Seoud, O.A.E., Koschella, A., Fidale, L. C., Dorn, S., Heinze, Biomacromolecules. 8 (9): pp. 2629-2647 (2007)
47. Aki, S.N.V.K., Brennecke, J.F., Samanta, A., Chem. Commun, 413 (2001)
48. Marsh, K.N., Boxall, J.A., Lichtenthaler, R., Fluid Phase Equilibria, 219, 93 (2004)
49. Consorti, C.S., Souza, R. F., Dupont, J., Quimica Nova, 24, 830 (2001)
50. Wasserscheid, P.K., W. Angew., Chem. Int. Ed., 39, 3772 (2000)
51. Earle, M.J., Seddon, K. R., Pure Appl.Chem., 72, 1391 (2000)
52. Bonhôte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M, Inorg. Chem. , 35, 1168 (1996)
53. Dupont, J., Souza, R. F., Suarez, P. A. Z, Chem. Rev., 102, 3667 (2002)
54. Kappe, C.O., Dallinger, D. Mol. Divers. , 13, 71 (2009)
55. Namboodiri., R.S.V.a.V.V., Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 8, pp. 1309–1313 (2001)
56. Tan, Z., Liu, J. y Pang, L. , Trends in Analytical Chemistry, 39 ,218-227 (2012)
57. Cornellas, A., Perez, L., Comelles, F., Ribosa, I., Manresa, A. y Garcia, M. , Journal of Colloid and Interface Science, 355, 164-171 (2011)
58. Jacquemin, J., Costa-Gomes, M.F., Husson, P., Majer, V., Journal of Chemical Thermodynamics, 38, 490-502 (2006)
59. Anthony, J.L., Aki, S., Maggin, E.J., Brennecke, J.F., International Journal of Environmental Technology and Management, 4 (1-2), 105-115 (2004)
60. Mc Ilvried, H., Srivastava, R.D. , International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (1), 9-20 (2008)
61. Bara, J.E., Carlisle, T.K., Gabriel, C.J., Camper, D., Finotello, A., Gin, D.L., Noble, R.D. , Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 2739-2751 (2009)
62. Huang, J.a.R., T. , Australian Journal of Chemistry, 62, 298-308 (2009)
63. Karadas, F., Atilhan, M., Aparicio, S. , Energy Fuels, 24, 5817–5828 (2010)

64. Ramdin, M., de Loos, T.W., Vlugt, T.H.J., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 8149–8177 **(2012)**
65. Pei, Y., Wu, K., Wang, J., Fan, J. , *Separation Science and Technology*, 43, 2090–2102 **(2008)**
66. Abulhassani, J., Manzoori, J.L., Amjadi, M. , *Journal of Hazardous Materials*, 81, 481–486 **(2009)**
67. Orchillés, A.V., Miguel, P.J, Vercher, E., Martínez-Andreu, A. , *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (1), 141–147 **(2007)**
68. Roughton, B.C., Christian, B., White, J., Camarda, K.V., Gani, R. , *Computers & Chemical Engineering*, 42, 248-262 **(2012)**
69. Alonso, L., Arce, A., Francisco, M., Rodríguez, O, Soto, A., *AIChE Journal*, 53 (12), 3108–3115, **(2007)**
70. Tang, B., Bi, W., Tian, M., Ho Row, K., *Journal of Chromatography B* , 904, 1–21 **(2012)**
71. Casas, A., Omar, S., Palomar, Jose, Oliet, M., Alonso, M.V., Rodriguez, F. , *RSC Advances*, 3 (10), 3453-3460 **(2013)**
72. Vancov, T., Alston, A.S., Brown, T., McIntosh., *Renewable Energy*, 45, 1-6 **(2012)**
73. Meindersma, G.W., Hansmeier, A.R., de Haan, A.B., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 7530–7540 **(2010)**
74. García, S.G., J., Larriba, M., Casas, A., Rodríguez, F. , *Fluid Phase Equilibria*, 337, 47-52 **(2013)**
75. Scovazzo, P., *Journal of Membrane Science*, 343 (1-2), 199-211 **(2009)**
76. Bara, J.E., Camper, D.E., Gin, D.L., Noble, R.D. , *Accounts of Chemical Research*, 43 (1), 152-159 **(2010)**
77. Han, D.a.R., K.H. , *Molecules*, 15, 2405-2426 **(2010)**
78. Polyakova, Y., Jin, Y.Z., Zheng, J.Z., Row, K.H. , *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 29, 1687–1701 **(2006)**
79. Van Meter, D.S., Stuart, O.D., Carle, A.B., Stalcup, A.M., *Journal of Chromatography A*, 1191, 67–71 **(2008)**
80. BASF, <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/ionic-liquids/processes> **(2013)**
81. Plechkova, N.V.y.S., K.R. , *Chemical Society Reviews*, 37, 123-150 **(2008)**
82. Pandey, S., *Analytica Chimica Acta*, 556 (1), 38-45 **(2006)**
83. Ohno, H., John Wiley & Sons, Inc. (Hoboken, NJ, USA), Second Edition **(2011)**

84. Patel, D.D.a.L., J.M. , The Chemical Record, 12, 329-355 **(2012)**
85. Lozano, P., Green Chemistry, 12, 555-569 **(2010)**
86. Moniruzzaman, M., Nakashima, K., Kamiya, N., Goto, M., Biochemical Engineering Journal, 48, 295-314 **(2010)**
87. Chowdhury, S., Mohan, R.S., Scott, J.L., Tetrahedron, 63, 2363-2389 **(2007)**
88. Baker, G.A., and Pandey, S., Ionic Liquids III A: Fundamentals, progress, challenges, and opportunities, 901, 234- 243 **(2005)**
89. Park, S., and Kazlauskas, R.J. J., Org.Chem., 66, 8395 **(2001)**
90. Ulanski, P., Von Sonntag, C. , J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 165 **(1999)**
91. Gero, A., Markham, J. J, J.Org.Chem, 16, 1835 **(1951)**
92. Matos, J.M.E., Lima-Neto, B.S., J. Mol. Catal. A : Chem. 240, 233 **(2005)**
93. Yguerabide, J., Talavera, E., Álvarez, J.M., Afkir, M., Anal. Biochem., 241, 238 **(1996)**
94. Talavera, E.M., Bermejo, R., Crovetto, L., Orte, A., Álvarez-Pez, J. M., Appl. Spectrosc. 57, 208 **(2003)**
95. Lavis, L.D., Rutkoski, T. J., Raines, R. T., Anal. Chem. 79, 6775 **(2007)**
96. Heering Bartoloni, F., Tese de Doctorado: Mecanismos do Sistema Peróxi-Oxalato em Meios Aquosos e da Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanonas. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo **(2010)**
97. Fileno, A.P., Tese de Doctorado: Estudos Cinéticos da Reação Peróxi-oxalato com Ésteres Oxálicos Assimétricos e Determinação dos Parâmetros de Ativação na Descomposição de 1,2-Dioxetanos. Intituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo **(2011)**
98. Koo, J.Y., Schuster, G.B, Journal of the American Chemical Society, 100, 4496-4503 **(1978)**
99. Adam W., M.M., Trofimov A. V. , J.Org.Chem, 65, 2078-2082 **(2000)**
100. Pereira de Souza Júnior, S., Tese de Doctorado: Influência dos Parâmetros de Solvente Sobre a Eficiência de Quimi-Excitação do Sistema Peroxi-Oxalato, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo **(2014)**
101. Mohan, A.G., Turro, N.J., J. Chem. Ed 51(8), 528 **(1974)**
102. Cotton, M.L., Dunford, H.B., Can. J. Chem., 51, 582 **(1973)**
103. Demas, J.N., Crosby, G. A., J. Phys. Chem.,76, 991 **(1971)**
104. Fery-Forgues, S., Lavabre, D., J. Chem. Ed., 76, 1260 **(1999)**

Súmula Curricular

Dados pessoais

Nome: Maidileyvis Castro Cabello

Local e data de nascimento: Artemisa/Cuba – 11/02/1991

Educación:

Licenciatura em Radioquímica – Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), Cuba (2009-2014)

Produção Científica:

Participação em congressos:

XV Workshop on Nuclear Physics WONP and IX International Symposium on Nuclear and Related Techniques in Agriculture, Industry and Environment NURT. Synthesis, characterization of pH and temperature responsive poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylamide) hydrogels by gamma radiation: doxorubicin release. **2015.**

Apresentações orais em fórum:

Fórum Científico del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas. Síntesis y caracterización de matrices poliméricas de metacrilato de 2 hidroxietilo y acrilamida obtenidas mediante síntesis inducida por radiación gamma. **2014.**

Fórum Científico del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas. Obtención de Hidrogeles polivinil alcohol y beta cara-genina mediante síntesis inducida por radiación gamma. **2013.**

Fórum Científico del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas. Obtención de Hidrogeles polivinil alcohol y beta cara-genina mediante síntesis inducida por radiación gamma. Estudio de hinchamiento. **2012.**

Fórum Científico del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas. Química de las Altas Energías. **2011.**