

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

GISELLE BACK

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS
LÍQUIDOS IÔNICOS ALCANOSULFONATOS DE INTERESSE AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2019**

GISELLE BACK

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS
LÍQUIDOS IÔNICOS ALCANOSULFONATOS DE INTERESSE AMBIENTAL**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW ENVIRONMENTAL
ALKANESULFONATE IONIC LIQUIDS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Medianeira.

Discente: Giselle Back

Orientadora: Profa. Dra. Michelle Budke Costa

Co-orientadora: Profa. Dra. Melissa Budke Rodrigues

**MEDIANEIRA
2019**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



GISELLE BACK

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS ALCANOSULFONATOS DE INTERESSE AMBIENTAL

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 31 de Outubro de 2019

Prof.a Michelle Budke Costa, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Cleber Andre Cechinel, Doutorado - Faculdade de Tecnologia e Ciências (Ftc Salvador)

Prof Daniel Walker Tondo, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/11/2020.

Dedico esta dissertação à minha família, pois sem eles eu não teria chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela saúde, e por todas as graças recebidas. Agradeço a Maria Santíssima e ao meu anjo da guarda, por sempre passarem à frente, me livrando de todo mal e colocando pessoas iluminadas em meu caminho.

Agradeço ao meu pai Pedro e minha mãe Rosângela, pela educação, pelo amor e pelos nãoos que me deram ao longo da vida, pois foram essenciais para meu crescimento. Com vocês aprendi princípios e valores que levarei sempre comigo. Aprendi também a perseverar e a me esforçar ao máximo, mas sem o apoio de vocês nada seria possível. Agradeço também a minha irmã Vitória, meu irmão Diego e minha cunhada Ketlin, por todas as vezes que precisei e vocês estiveram lá para me ajudar e me apoiar, fosse para me buscar na faculdade em pleno sábado às 21 horas, ou com uma palavra de incentivo ou devolvendo um livro na biblioteca para mim. Sem vocês eu não conseguiria nada, vocês são minha família, minha base, minha fortaleza e eu Amo vocês!

Ao meu namorado Rafael que foi essencial nessa reta final, obrigada por toda paciência, apoio e compreensão.

Agradeço de forma especial a minha orientadora, Professora Dra Michelle Budke Costa e a minha co-orientadora Professora Dra Melissa Budke Rodrigues. Por todos os ensinamentos repassados, por toda paciência e dedicação, meu muito obrigada!

Aos demais professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Medianeira, e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da UTFPR – Campus Medianeira, por todo conhecimento transmitido, em especial professor Dr Daniel Walker Tondo, professor Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt e professor Dr. Fernando Reinoldo Scremin, por toda paciência e atenção que tiveram.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Medianeira, professores, servidores e funcionários em geral, pela estrutura e atendimento fornecidos, pela colaboração e auxílio em geral.

Agradeço também aos colegas de turma, em especial aos amigos que fiz durante essa caminhada: Jéssica e Thais que foram minhas parceiras e meu apoio diário desde o início dessa empreitada, Nelsi e Fábio que sempre estiveram

dispostos a ajudar, dando aquele incentivo e dividindo um café. Com vocês compartilhei as alegrias e as tristezas do dia a dia no laboratório, os desesperos com os prazos e muitas risadas. Vocês foram essenciais para que eu aguentasse firme e não desistisse quando tudo parecia dar errado.

Aos meus colegas e amigos de laboratório: Nathieli, amiga da graduação que desde o início me apoiou e se dispôs a ajudar no que fosse preciso. Daniel, que se tornou um amigo, aliviando a pressão dos dias no laboratório e me ajudando no que fosse preciso. Jeiciane e Gabriel, que sempre me socorreram quando eu precisava de olhos e de conselhos nos experimentos. Ana Caroline e Juliana, pelos momentos e experiências compartilhadas. Vocês tornaram meus dias no laboratório mais leves e a caminhada mais agradável.

E a todos os demais amigos e familiares presentes em minha vida, por todo amor, amizade, apoio e atenção. Vocês são muito importantes e agradeço a Deus por tê-los em minha vida.

EPÍGRAFE

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

BACK, Giselle. **Síntese e caracterização de novos líquidos iônicos alcanosulfonatos de interesse ambiental**. 2019. 105f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

O século XX ficou marcado pelo rápido crescimento econômico, que provocou um grande aumento da poluição ambiental. Em resposta aos impactos ambientais negativos causados pelas atividades humanas, em especial as atividades industriais, alguns eventos começaram a surgir com objetivo de sensibilizar a população acerca das consequências de seus atos, e diversas medidas começaram a ser tomadas visando reduzir os danos ambientais. A preocupação com a questão ambiental serviu como um estímulo para o surgimento da chamada química verde, a qual busca a sustentabilidade através da síntese e do uso de produtos químicos menos nocivos ao meio ambiente. Um exemplo de aplicação destes produtos é, a substituição de solventes e catalisadores orgânicos comuns pelo uso de Líquidos Iônicos. Os líquidos iônicos são substâncias eletrolíticas líquidas, a temperaturas abaixo de 100 °C, e são compostos exclusivamente por íons. A síntese dos líquidos iônicos geralmente se divide em duas etapas, a primeira é a formação do zwitterion e a segunda é a troca aniônica, o líquido iônico pode ser moldado de acordo com as necessidades da reação. Neste trabalho foram sintetizados quatro diferentes zwitterions (**4,5a-b**) a partir da tributilamina e da triisooctilamina, com a 1,3-propanosulfona e a 2,4-butanosulfona. A partir deles foram sintetizados nove diferentes líquidos iônicos alcanosulfonatos derivados de alquilaminas (**6,7,8,9a-b**) de interesse ambiental. E a partir da troca aniônica dos LI's **8a-b,9b** com tetrafluoroborato de sódio (NaBF₄) foram sintetizados os LI's **10a-b,11b**. Para caracterização dos compostos foram realizadas análises de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho (IV) e análise de ressonância magnética nuclear (RMN). Através das análises foi possível observar a formação do produto desejado, de modo que os compostos apresentaram bons rendimentos.

Palavras-chave: Líquidos Iônicos, Meio ambiente, Zwitterion, Química verde, Alcanosulfonatos.

ABSTRACT

BACK, Giselle. **Synthesis and characterization of new environmental alkanesulfonate ionic liquids**. 2019. 105f. Dissertation (Post-Graduate Program in Environmental Technologies) Federal Technological University of Paraná. Medianeira, 2019.

Twentieth century was characterized by rapid economic growth, which caused a large increase in environmental pollution. In response to the negative environmental impacts caused by human activities, especially industrial activities, some events came as a way to raise people awareness about the consequences of their actions, and several actions began to be taken to reduce environmental damage. The with environmental pollution served as a stimulus for the advent of the so-called green chemistry, which seeks sustainability through the synthesis and use of less environmentally harmful chemicals. An example of the application of these products is the replacement of common organic solvents and catalysts by the use of Ionic Liquids. Ionic liquids (IL's) are liquid electrolyte substances at temperatures below 100 °C and are composed exclusively of ions. Synthesis of IL's is generally divided into two stages, the first is the formation of zwitterion and the second is anionic exchange, the ionic liquid can be shaped according to the needs of the reaction. In this work four different zwitterions (**4,5a-b**) were synthesized from tributylamine and triisooctylamine, with 1,3-propanosultone and 2,4-butanosultone. From these, nine different alkaline sulfonate ionic liquids derived from alkylamines (**6,7,8,9a-b**) of environmental interest were synthesized, and from anionic exchange of IL's **8a-b,9b** with sodium tetrafluoroborate (NaBF₄), IL's **10a-b,11b** were synthesized. To characterize the compounds, thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) analyses were performed. Through the analyses it was possible to observe the formation of the desired product, so that the compounds presented good yields.

Keywords: Ionic Liquids, Environment, Zwitterion, Green Chemistry, Alcanosulfonates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cronologia dos eventos mais importantes para meio ambiente.	22
Figura 2. Os 12 princípios da Química Verde.	24
Figura 3. Estrutura química dos líquidos iônicos sintetizados.	35
Figura 4. Espectro de RMN ¹ H do composto 4-Tributilamônio-butanosulfona (4b) registrado em DMSO-d ₆	42
Figura 5. Espectro de RMN ¹³ C do composto 4-Tributilamônio-butanosulfona (4b) registrado em DMSO-d ₆	42
Figura 6. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) dos compostos 4b	44
Figura 7. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 4b	45
Figura 8. Análise termogravimétrica (TGA) da tributilamina e da 1,4-butanosulfona.	46
Figura 9. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 4b	47
Figura 10. Espectro de RMN ¹ H do composto Tosilato de 4-Tributilamôniobutanosulfônico (6b) registrado em DMSO-d ₆	49
Figura 11. Espectro de RMN ¹³ C do composto Tosilato de 4-Tributilamôniobutanosulfônico (6b) registrado em DMSO-d ₆	50
Figura 12. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) dos compostos 6b	52
Figura 13. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 6b	53
Figura 14. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 6b	54
Figura 15. Espectro de RMN ¹ H do composto Tetrafluorborato de ácido 4-tributilamôniobutanosulfônico (10b) registrado em DMSO.	57
Figura 16. Espectro de RMN ¹³ C do composto Tetrafluorborato de ácido 4-tributilamôniobutanosulfônico (10b) registrado em DMSO.	58
Figura 17. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) dos compostos 10b	59
Figura 18. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 10b	61
Figura 19. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 10b	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Numeração, nomenclatura e estrutura química para os compostos 1-3.....	36
Tabela 2. Numeração, nomenclatura e estrutura química para os compostos 4-11 ..	36
Tabela 3. Análise espectroscópica dos espectros de RMN ¹ H e ¹³ C para os compostos 4,5a-b	42
Tabela 4. Principais bandas características para os compostos 4-5a-b	44
Tabela 5. Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos 4-5a-b	47
Tabela 6. Deslocamentos químicos de RMN ¹ H e ¹³ C para os compostos 6-9a-b	51
Tabela 7. Principais bandas características para os compostos 6-9a-b	52
Tabela 8. Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos 6-9a-b	54
Tabela 9. Deslocamentos químicos de RMN ¹ H e ¹³ C para os compostos 10a-b,11b	59
Tabela 10. Principais bandas características para os compostos 10a-b,11b	61
Tabela 11. Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos 10a-b,11b	62
Tabela 12. Reagentes utilizados na pesquisa	64

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mistura de cloreto de butilpiridínio e AlCl ₃ (67 mol% em Al), com p.f. = -40 °C.	17
Esquema 2. Síntese dos Zwitterions.	19
Esquema 3. Síntese dos Líquidos Iônicos a partir dos Zwitterions.	20
Esquema 4. Reação de troca aniônica.....	20
Esquema 5. Reação de formação do nitrato de etilamônio.	27
Esquema 6. Preparação de líquidos iônicos, a partir de sal de amônio.	29
Esquema 7. Síntese de TSILs Brønsted.	30
Esquema 8. Estrutura dos LI's de bis (trifluorometilsulfonil) imida de ácido propanossulfônico.	31
Esquema 9. Síntese do 1-n-butil-3-metil-imidazólio tetrafluoborato.	32
Esquema 10. Estrutura do líquido iônico ácido.	33
Esquema 11. Estrutura dos TSIL's (Líquidos Iônicos a Temperatura Ambiente) e Utilização de TSIL's como catalisadores para o Biginelli de três componentes.	33
Esquema 12. Síntese do LI TEA-PS.BF ₄	34
Esquema 13. Rota Sintética para obtenção dos compostos 4,5a-b	40
Esquema 14. Rota Sintética para obtenção dos compostos 6-9a-b	48
Esquema 15. Rota Sintética para obtenção dos compostos 10a-b,11b	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LI's	Líquidos Iônicos
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial
IV	Espectroscopia de Infravermelho
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
SAFILs	Líquidos Iônicos Funcionalizados com Ácido Sulfônico
TSILs	Líquidos Iônicos Ácidos Específicos de Tarefa
HTf2N	Ácido Bistriflimide
CA	Carvão Ativado
DMSO-d6	Dimetilsulfóxido deuterado
CO2	Dióxido de Carbono
HBr	Ácido Bromídrico
NaBF4	Tetrafluoroborato de Sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 CONTEXTO AMBIENTAL	21
3.2 QUÍMICA VERDE.....	23
3.3 LÍQUIDOS IÔNICOS	27
3.3.1 Líquidos Iônicos Alcanossulfonatos	30
3.3.2 Aplicações de Líquidos Iônicos	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 APRESENTAÇÃO DOS COMPOSTOS	36
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ZWITTERIONS	40
4.2.1 Identificação espectroscópica dos zwitterions 4,5a-b	40
4.2.2 Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos zwitterions 4,5a-b	44
4.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS 6-9a-b	48
4.3.1 Identificação espectroscópica dos Líquidos Iônicos 6-9a-b	48
4.3.2 Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos 6-9a-b	53
4.4 REAÇÕES DE TROCA DE ÂNION	55
4.4.1 Identificação espectroscópica dos Líquidos Iônicos 10a-b,11b	56
4.4.2 Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos Líquidos Iônicos 10a-b,11b	60
5 MATERIAIS E MÉTODOS	63
5.1 EQUIPAMENTOS	63
5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	63
5.1.2 Análises térmicas	63
5.1.3 Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	63
5.2 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	64
5.3 PROCEDIMENTOS eXperimentais.....	65
5.3.1 Síntese do zwitterion <i>N,N,N</i> -tributilamonium-alcanosulfonato (4a,b)	65
5.3.2 Síntese do zwitterion <i>N,N,N</i> -triisooctilamonium-alcanosulfonato (5a,b)	65
5.3.3 Síntese dos Líquidos Iônicos 6-9a-b	66
6 CONCLUSÃO	67

7 REFERÊNCIAS.....	69
APÊNDICE.....	73
APÊNDICE A – Análises Térmicas	74
APÊNDICE B – Espectroscopia de Infravermelho	85
APÊNDICE C – Ressonância Magnética Nuclear	93

1 INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da economia no século XX trouxe impactos ambientais negativos ao meio ambiente, principalmente o aumento da poluição. Vendo a necessidade de minimizar os impactos causados, a humanidade passou a ser alertada dos estragos ambientais.

Em 1972 ocorreu a Conferência de Estocolmo, na qual países se reuniram com o intuito de discutir a questão ambiental¹. A partir daí vários eventos importantes ocorreram no mundo ao longo dos anos e algumas medidas foram tomadas, como a definição de desenvolvimento sustentável, redução da emissão de gases de efeito estufa em diversos países, criação da Agenda 21, da carta da Terra e o acordo de Paris².

Todas essas preocupações ambientais serviram de estímulo para a projeção e uso de produtos químicos ambientalmente corretos¹, sendo que em 1991 foi criada uma política de controle de riscos de produtos tóxicos, visando evitar futuros danos³.

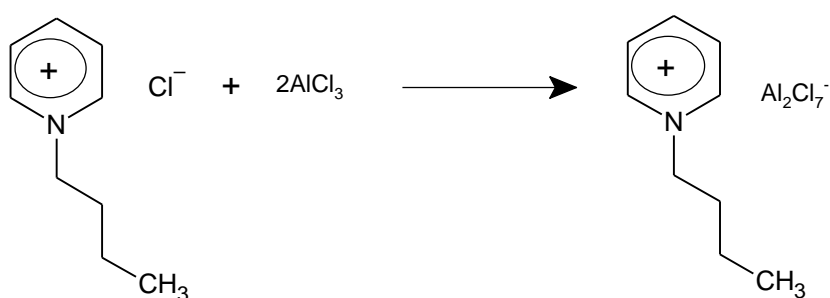
Através de todos estes eventos, surgiu o conceito de Química Verde, o qual aborda a síntese e uso de produtos químicos que sejam menos nocivos ambientalmente e que não gerem demasiados riscos para a população. A química verde surge como um estímulo para que os químicos busquem por processos, sínteses, condições reacionais e catalisadores que causem menos impacto ambiental⁴.

Os solventes orgânicos, por exemplo, são fundamentais como meio líquido em diversas reações químicas, formulação e extração, porém, seu uso contínuo e em grandes quantidades é uma grande preocupação na indústria de processamento químico. O conhecimento dos efeitos nocivos que essas substâncias têm sobre a saúde humana, o meio ambiente e a segurança, associados com sua inflamabilidade e volatilidade, levou a uma grande pressão para minimizar seu uso. Tendo ciência disso alguns químicos desenvolveram métodos para redução ou substituição de solventes orgânicos por solventes “mais verdes”, como o CO₂ supercrítico, líquidos iônicos e água^{5,6}.

Dentre os solventes e metodologias consideradas verdes encontram-se os processos envolvendo o uso de líquidos iônicos (LI), que são substâncias constituídas

exclusivamente por íons (cátions e ânions) e possuem a capacidade de moldagem conforme as necessidades da reação, possuindo características físico-químicas únicas⁷. Estes podem ser considerados como solventes verdes por não ser inflamável, facilmente reciclado, possuir alta solubilidade em solventes orgânicos e praticamente não possuir pressão de vapor^{8,9}.

Os Líquidos iônicos são comumente definidos como sais com temperaturas de fusão abaixo de 100 °C, eles se desenvolveram a partir de sais fundidos de alta temperatura, sendo que alguns destes foram notados em meados do século XIX⁵. O primeiro líquido iônico à temperatura ambiente conhecido foi descrito por Walden em 1914, que sintetizou o nitrato de etilamônio, com ponto de fusão de 12°C¹⁰. Em 1951 foi publicado por Hurley e Wier a preparação do primeiro líquido iônico contendo íons clooroaluminatos para fins eletroquímicos, através da mistura de cloreto de alquilpiridínio e cloreto de alumínio.



Esquema 1. Mistura de cloreto de butilpiridínio e AlCl_3 (67 mol% em Al), com p.f. = -40 °C. Fonte: Wasserscheid e Keim (2000)¹⁰.

Geralmente a síntese de líquidos iônicos é realizada em duas etapas, que são a formação do zwitterion desejado e a troca aniônica, respectivamente¹¹. A baixa pressão de vapor torna seu uso vantajoso na substituição de solventes orgânicos⁶.

De acordo com Plechkova e Seddon (2013)¹², a partir de 1992 foram desenvolvidos inúmeros líquidos iônicos incorporando muitos ânions diferentes: incluindo hexafluorofosfato, etanoato, trifluoroetanoato, sulfato, hidrogenossulfato, alquilsulfato, nitrato, biscianamida $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, trifluorometanossulfonato $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, bis{(trifluorometil)-sulfonil}amida $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ e tris{(trifluorometil)-sulfonil}metanido $[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]^-$. Um dos crescentes interesses em líquidos iônicos específicos se encontra na formação de líquidos iônicos ácidos para substituir ácidos tradicionais, tais como ácido clorídrico, em processos químicos¹³. As principais

classes de LI's ácidos de Brønsted são os LI's funcionalizados com ácido sulfônico (SAFILs) e os LI's funcionalizados com carboxila¹⁴.

Tendo os líquidos iônicos diversas vantagens e inúmeras aplicações como na captura de dióxido de carbono¹⁵, remoção de contaminantes ambientais como os metais pesados, controle de poluentes orgânicos em resíduos líquidos, gasosos e sólidos¹⁶, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar novos líquidos iônicos alcanossulfonatos com possíveis aplicações de interesse ambiental, buscando dessa forma contribuir para uma química ambientalmente correta.

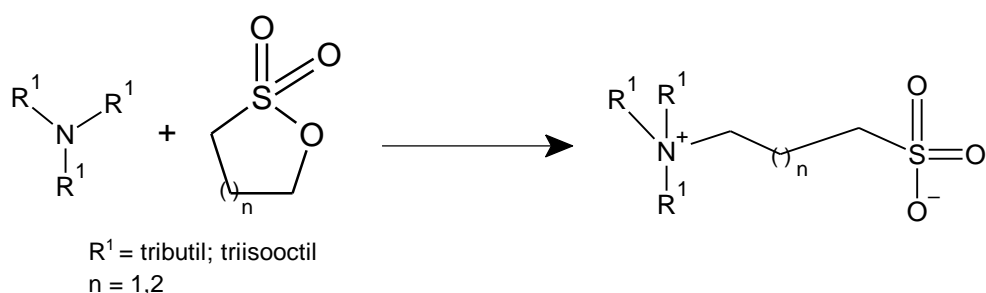
2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Considerando a importância do desenvolvimento de novos líquidos iônicos de interesse ambiental, bem como sua caracterização, o principal objetivo deste trabalho é descrever a síntese de zwitterions através do uso de aminas alquílicas e 1,3-propanosultona ou 1,4-butanosultona, e após sua aplicação na síntese de líquidos iônicos, utilizando ácido *p*-toluenossulfônico e ácido bromídrico. Posteriormente, realizar reações de troca iônica nos LI's sintetizados, bem como a caracterização dos compostos sintetizados.

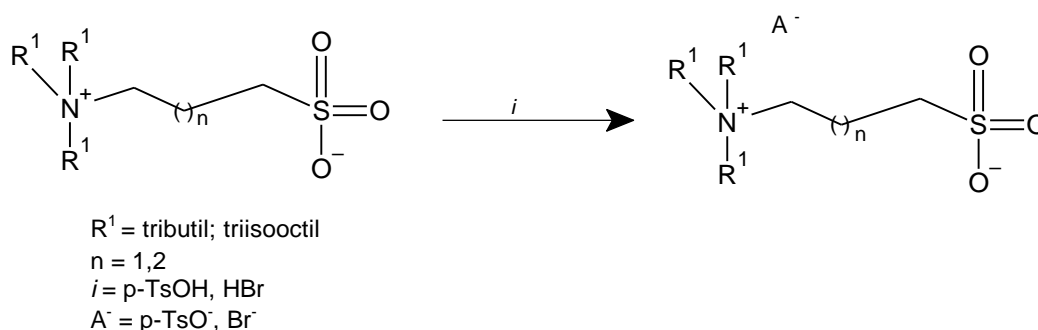
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar zwitterions a partir da reação de tributilamina e triisooctilamina com a 1,3-propanosultona e 1,4-butanosultona (Esquema 2).



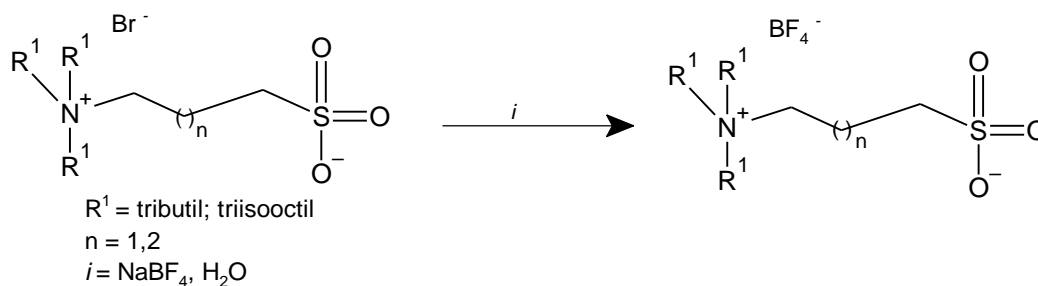
Esquema 2. Síntese dos Zwitterions.
Fonte: Autoria própria (2019).

- Utilizar ácido *p*-toluenossulfônico e ácido bromídrico para a obtenção dos LI a partir dos zwitterions (Esquema 3).



Esquema 3. Síntese dos Líquidos Iônicos a partir dos Zwitterions.
Fonte: Autoria própria (2019).

- Realizar reações de troca iônica adicionando diferentes ânions na estrutura dos LI (Esquema 4).



Esquema 4. Reação de troca aniônica.
Fonte: Autoria própria (2019).

- Caracterizar os zwitterions por meio de análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).
- Caracterizar os Líquidos Iônicos por meio de análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTEXTO AMBIENTAL

O século XX, especialmente a partir da década de 1940, ficou marcado pelo rápido crescimento das atividades industriais e o desenvolvimento do padrão de vida, porém, tais mudanças trouxeram impactos negativos ao meio ambiente¹.

O rápido crescimento populacional ocasionou o aumento da produção de alimentos com industrialização superabundante, o que levou ao acréscimo da poluição e consequente esgotamento de recursos¹.

Diante de problemas e preocupações ambientais, as empresas mudaram sua posição sobre a produção convencional e os hábitos de desenvolvimento de produtos por meio de conferências, acordos políticos e avanços em pesquisa química e engenharia ecológica, adotando processos sustentáveis até o presente¹⁷.

Alguns eventos (figura 1) começaram a surgir, com o intuito de conscientizar a população sobre as consequências das atividades humanas¹. Mas foi a partir da conferência de Estocolmo, que ocorreu na Suécia em 1972, que a humanidade começou a ser alertada sobre os impactos ambientais decorrentes do esgotamento do ecossistema¹⁸. Na figura 1 temos o resumo de alguns acontecimentos importantes para o meio ambiente.

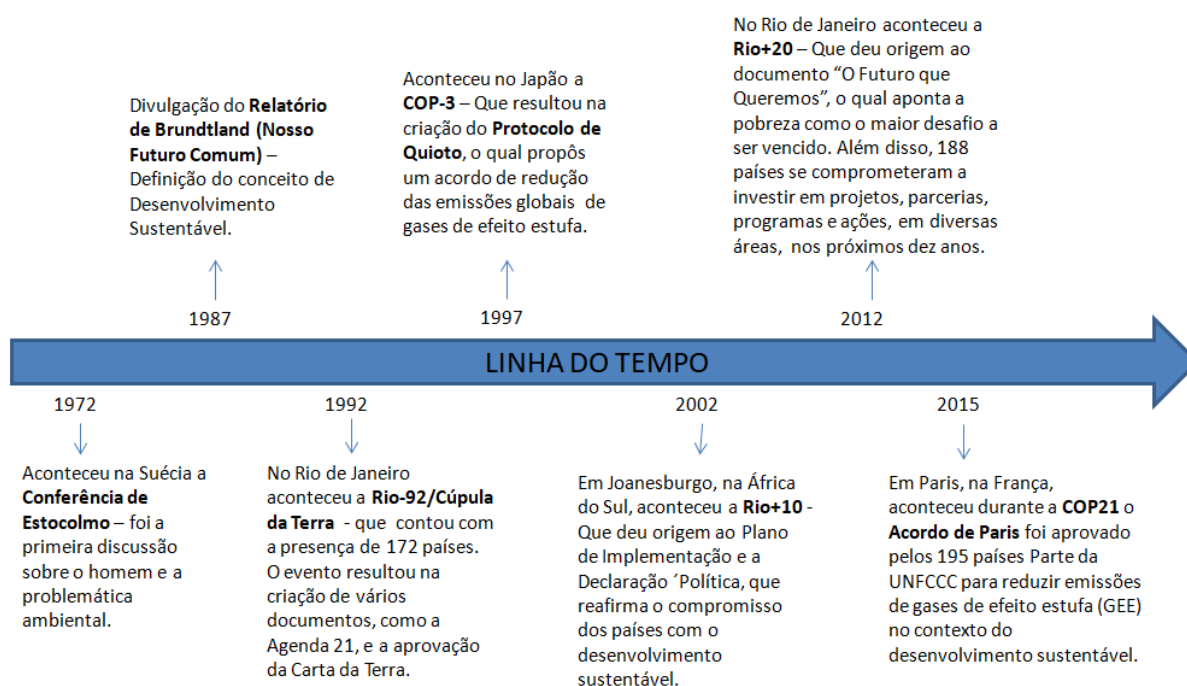


Figura 1. Cronologia dos eventos mais importantes para meio ambiente.
Fonte: Adaptado de Governo do Brasil (2018)².

Em 1985 a reunião dos Ministros do Meio Ambiente dos países da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), teve foco em três temas: Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente, Prevenção e Controle da Poluição e Informações Ambientais e Revisões Nacionais. Inúmeras decisões e recomendações do Conselho da OCDE foram redigidas entre esta reunião e 1990. Ações baseadas nesses temas foram importantíssimas para a redução de riscos de produtos químicos, prevenção e controle da poluição^{1,19}.

E em 1991 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) lançou seu programa "Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição", que nada mais é do que uma linha de financiamento para projetos de pesquisa, visando a prevenção de poluição em suas rotas sintéticas. Foi o surgimento de uma nova política de controle de riscos de produtos tóxicos, tendo em vista evitar danos futuros, causados por essas substâncias³.

¹Long, B.L.: International environmental issues and the OECD. 1950-2000. OECD, Paris (2000).

Todas as preocupações com essas questões ambientais forneceram incentivos para a projeção e uso de produtos químicos ambientalmente benignos¹.

Desde 1992, a inclusão de outros temas como solventes ambientalmente amigáveis e compostos químicos mais seguros tem sido a ampliação e renomeação desse programa, que desde então adotou oficialmente o nome de química verde^{2,17}.

3.2 QUÍMICA VERDE

A Química Verde funciona como uma abordagem para o processamento, síntese e uso de produtos químicos que amenizem os riscos para o meio ambiente e para a população⁴.

A Química Verde é o uso de técnicas e metodologias químicas que reduzem ou eliminam a geração ou o uso de matérias-primas, produtos, subprodutos, solventes e reagentes, durante o planejamento, fabricação e aplicação de produtos químicos, que são perigosos para a saúde humana ou para o meio ambiente⁴.

Segundo Hitce et al. (2018)²⁰, a química sustentável funciona como um estímulo científico. Os químicos “verdes” devem buscar por materiais de partida renováveis para produzir novos sistemas, e estes por sua vez precisam atender rigorosamente às restrições do regulamento e a carência do consumidor.

O conceito de design é o aspecto mais importante da Química Verde. Não se pode projetar um design acidentalmente, pelo contrário, o design é uma exposição da intenção humana, o que inclui inovação, organização e produção sistemática. Os Doze Princípios da Química Verde são "regras de design" para guiar os químicos na busca do objetivo intencional da sustentabilidade. A principal característica da Química Verde é o planejamento cauteloso da síntese química e do design molecular visando diminuir as consequências adversas. Adequando o design, é possível obter sistemas que possam contribuir em diversas aplicações, além de contribuir para uma química ambientalmente correta²¹.

O desenvolvimento de novos catalisadores, métodos sintéticos, processos, ferramentas analíticas e condições de reação, vêm sendo realizado por químicos de

²L.A. Farias, D.I.T. Fávoro. *New Chem.*, 34 (2011), pp. 1089-1093.

diversos lugares do mundo que usam da sua inovação e criatividade aliada ao modelo da química verde. No entanto, é importante lembrar que nada é totalmente considerado como ambientalmente correto. Toda atividade e toda substância por si só já causam algum impacto. Algumas substâncias são mais nocivas para o meio ambiente do que outras, assim como algumas substâncias são mais tóxicas para os seres humanos do que outras. O que de fato está sendo discutido é que a química ambientalmente correta vista como um ideal e os esforços são para torná-la com menores impactos sempre que possível²².

Ao decorrer dos anos foram produzidas e aperfeiçoadas diversas químicas inovadoras, que trazem como características eficácia e eficiência e recebem destaque por serem ambientalmente corretas²².

As reações químicas devem ser pensadas e elaboradas com o intuito de minimizar o impacto ambiental. Para isso devem-se seguir ao máximo os 12 princípios da química verde (figura 2), que foram introduzidos em 1998 por Paul Anastas e John Warner^{6,21}:

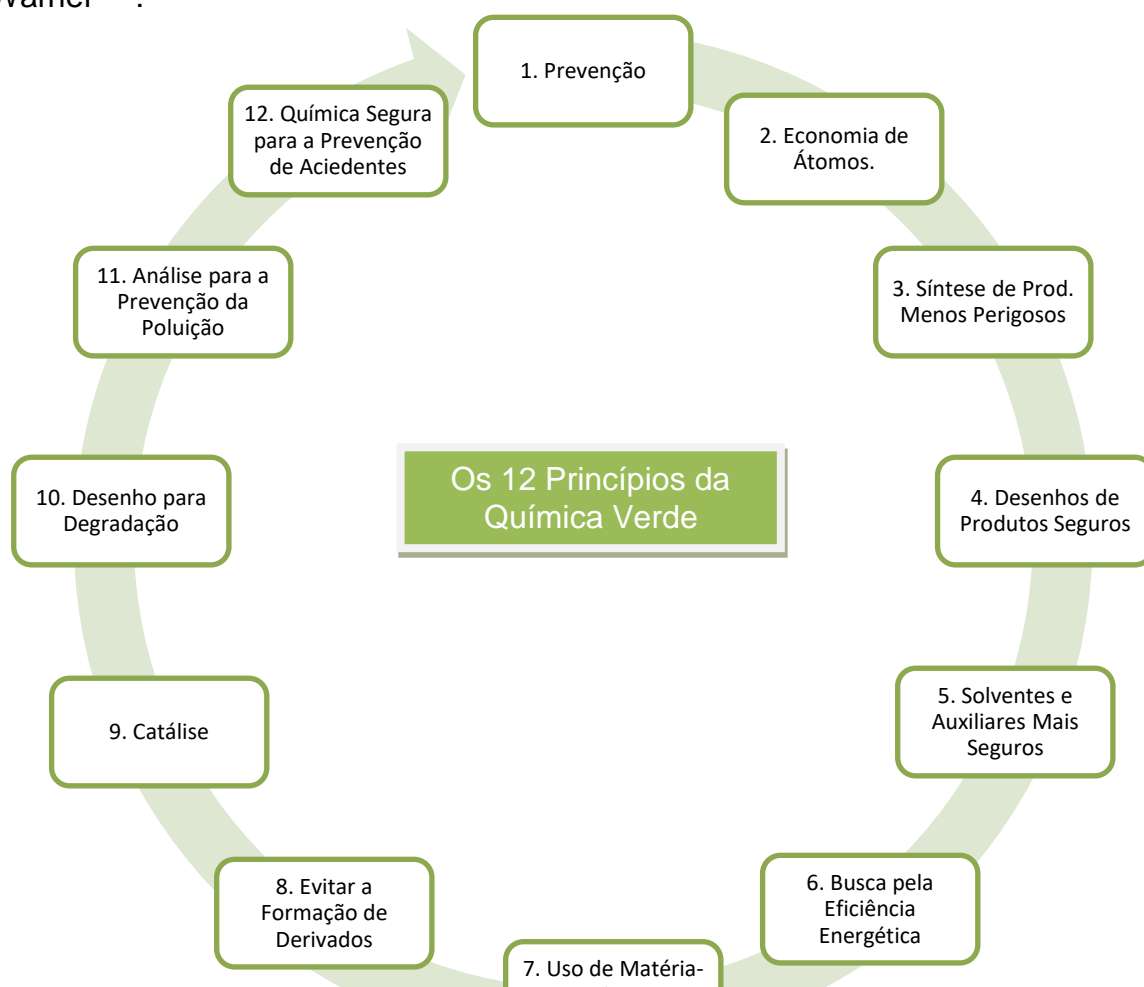


Figura 2. Os 12 princípios da Química Verde.
Fonte: Adaptado de Cordeiro *et al.* (2018)⁴³.

A seguir, serão apresentados, de forma resumida e geral, os 12 princípios da Química Verde.

1. *Prevenção*. Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.
2. *Economia de Átomos*. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
3. *Síntese de Produtos Menos Perigosos*. Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4. *Desenho de Produtos Seguros*. Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
5. *Solventes e Auxiliares mais Seguros*. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. *Busca pela Eficiência de Energia*. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
7. *Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima*. Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis.
8. *Evitar a Formação de Derivados*. A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. *Catálise*. Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
10. *Desenho para a Degradação*. Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11. *Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição*. Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento

e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes. As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Dentre as várias questões abordadas está a quantidade de resíduos produzidos. E em muitos casos a maior parte dos resíduos produzidos é formada pelos solventes utilizados na reação⁶.

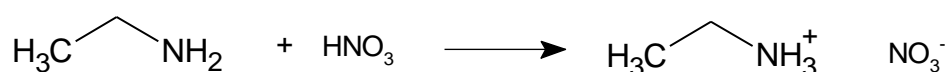
Os solventes são essenciais em diversas reações, pois contribuem na transferência de calor, ajudam na mistura e em alguns casos controlam a reatividade dos reagentes. Porém, a maioria dos solventes são compostos orgânicos voláteis, o que causa a poluição do ar, sua reutilização nem sempre é economicamente viável, além disso, alguns deles apresentam propriedades tóxicas ou inflamáveis⁶. Prat, Hayler e Wells²³, fizeram uma interessante comparação relacionada à toxicidade dos solventes, os quais foram divididos em seis categorias: 1. Recomendado; 2. Recomendado ou problemático; 3. Problemático; 4. Problemático ou Perigoso; 5. Perigoso e 6. Altamente Perigoso. Muitos desses solventes são utilizados em diversas reações químicas, porém, cada vez mais buscam-se maneiras para reduzir e substituir o uso dos solventes prejudiciais ao meio ambiente.

Existem alternativas que possibilitam a substituição dos solventes tradicionais, como por exemplo, o CO₂ supercrítico, líquidos iônicos e água. A utilização de água apresenta dificuldades em relação à solubilidade dos compostos em água e a recuperação dos produtos da reação. Enquanto que a grande vantagem da utilização dos líquidos iônicos é que eles são poucos voláteis, assim sendo, não são perdidos para a atmosfera⁶.

Tobiszewskiet al. (2009)¹, descreveram técnicas analíticas utilizadas para isolar e melhorar rastros de poluentes orgânicos a partir de amostras sólidas e aquosas, uma das técnicas descritas foi a substituição dos solventes orgânicos tradicionais por líquidos iônicos. Essas mudanças têm resultado em “procedimentos analíticos mais verdes, instrumentos analíticos miniaturizados e o conceito de laboratório sobre válvula”¹.

3.3 LÍQUIDOS IÔNICOS

O primeiro relato de preparação de um líquido iônico (LI) em temperatura ambiente se deu através da preparação do nitrato de etilamônio (esquema 5), o qual foi sintetizado em 1914, pelo químico russo Paul Walden¹¹. A formação do nitrato de etilamônio ocorreu através da adição de ácido nítrico concentrado a etilamina, em seguida removeu-se a água através de destilação, dando origem ao sal puro, que à temperatura ambiente era líquido¹¹.



Esquema 5. Reação de formação do nitrato de etilamônio.
 Fonte: Adaptado de Walden (1914)³ apud Wilkes (2002)²⁴.

Os Líquidos Iônicos estão sendo empregados na Indústria Química, visando promover processos que atendam os princípios da Química Verde. E mostram-se uma das classes de compostos mais promissoras uma vez que possuem a capacidade de moldagem conforme as necessidades da reação, o que tem os tornado ótimos substitutos para os solventes orgânicos tradicionais⁷. A associação dos Líquidos Iônicos à química verde ocorre em virtude de algumas propriedades apresentadas por essa classe²⁵.

Segundo Medeiros et al. (2013)⁷, LI são substâncias eletrolíticas líquidas, a temperaturas abaixo de 100 °C, constituídas exclusivamente por íons (cátions e ânions). Essas substâncias possuem características físico-químicas únicas^{7,26}, como:

- *Pressão de vapor desprezível:* Comparado aos solventes orgânicos clássicos os LI's são conhecidos por apresentar uma pressão de vapor extremamente baixa. Não contribuem para a poluição atmosférica da forma como contribuem os solventes clássicos, o que torna esses materiais muito atrativos ecologicamente, sendo considerados ambientalmente amigáveis;
- *São geralmente compostos por íons que são fracamente coordenantes:* Sendo assim são potencialmente solventes de polaridades ajustáveis e não coordenantes;

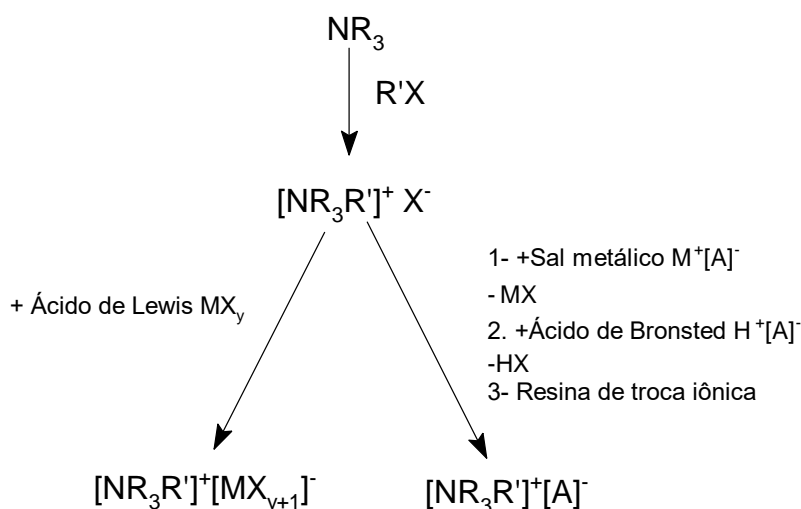
³ P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg), 1914, 1800.

- *São bons solventes para muitos materiais orgânicos e inorgânicos:*Essa característica os torna muito atrativos e viáveis, do ponto de vista industrial e tecnológico, pois isso permite que eles sejam utilizados em reações tanto com reagentes orgânicos como com reagentes inorgânicos;
- *Geralmente não são inflamáveis:* Devido a sua volatilidade desprezível e por geralmente não apresentarem capacidade de produzir fogo, podem ser utilizados em temperaturas elevadas, diminuindo os riscos;
- Algumas reações orgânicas têm sua seletividade e rendimentos melhorados quando realizadas na presença de LI e em muitos casos, os LI conseguem promover reações que são difíceis de serem realizadas em solventes orgânicos clássicos²⁷.

Durante um processo de transformação esses materiais são capazes de possibilitar o desenvolvimento e/ou estabilização de intermediários, especialmente os polares e iônicos. Este efeito é intitulado "efeito do líquido iônico" ("ionicliquid effect"), e ocorre através da formação de diversos pares iônicos agregados supramoleculares⁷.

Segundo Wasserscheid e Welton (2002)¹¹, o método mais fácil para a síntese dos LI's é a protonação dos materiais de partida, sendo utilizadas normalmente fosfinas e aminas. Entretanto, este método só pode ser aplicado para uma estreita gama de sais úteis, pois a decomposição por desprotonação limita rigorosamente a aplicação desses sais, o que acaba exigindo o emprego de métodos mais complexos.

A síntese de líquidos iônicos normalmente é dividida em duas etapas: a primeira é a formação do zwitterion desejado, e a segunda é a troca aniônica(exemplificado para os sais de amônio no esquema 6). Esta segunda etapa aplica-se apenas quando necessário, para formar o produto desejado. Em determinadas situações apenas o primeiro passo faz-se necessário, como por exemplo, na síntese do nitrato de etilamônio¹¹.



Esquema 6. Preparação de líquidos iônicos, a partir de sal de amônio.
Fonte: Wasserscheid e Welton (2002)¹¹.

O cátion pode ser formado através da protonação com um ácido livre ou por quaternização de uma fosfina ou de uma amina, normalmente com um haloalcano. A segunda etapa, que engloba as reações de troca iônica, é geralmente dividida em duas categorias: “tratamento direto de sais halogenados com ácidos de Lewis e a formação de líquidos iônicos por metátese aniônica”. Essas categorias necessitam de métodos experimentais bem diferenciados, por isso são particularmente tratadas¹¹.

A natureza do ânion é essencial na definição das propriedades de coordenação de um líquido iônico e de sua acidez. A escolha cautelosa do ânion pode gerar níveis intermediários entre “fortemente básico” e “fortemente ácido”¹⁰. Entretanto, não devemos ignorar que o cátion também exerce influência sobre a acidez do líquido iônico, como exemplo podemos citar o íon imidazólio, que apresenta uma acidez fraca de Lewis²⁸.

De acordo com Consorti et al. (2001)²⁹, alguns líquidos iônicos podem ser doadores ou receptores de pares de elétrons, é o caso dos LI's binários, como por exemplo, os cloroaluminatos. Conforme o equilíbrio formado pode atuar como base ou ácido de Lewis.

A classe de LI imidazólios é utilizada em diversas aplicações devido às suas propriedades físicas e químicas atraentes³⁰. E de acordo com Medeiros et al. (2013)⁷, eles estão entre os mais relevantes e utilizados na época atual. Pois, são estruturas devidamente ordenadas e criam vários canais iônicos, “vistas por difração de raio-x de monocristais”.

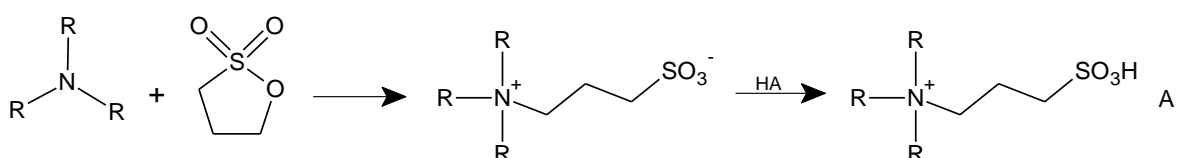
Porém, de acordo com Heet *al.* (2013)³¹, os líquidos iônicos com cátion imidazol são um tanto caros, o que entrava suas aplicações industriais. Faz-se então necessária a síntese de líquidos iônicos com um custo mais baixo.

Existe a necessidade de se olhar para todo o ciclo de produção dos LI's, discutindo inclusive, assuntos ambientais³². Geralmente na síntese dos líquidos iônicos são utilizados como solventes, compostos orgânicos voláteis e/ou tóxicos. No entanto existem algumas pesquisas que já propuseram a realização dessa síntese sem a utilização de solventes. Como é o caso do trabalho realizado por Varma e Namboodiri (2001), que sintetizaram haletos de 1-alkil-3-metilimidazol em recipientes abertos utilizando um banho de ultra-som, sem quaisquer solventes³³.

3.3.1 Líquidos Iônicos Alcanossulfonatos

Novos materiais que são considerados promissores são os Líquidos iônicos funcionalizados com ácido, essas boas perspectivas estão ligadas ao fato de combinar a vantagem de um líquido (grande área de contato), com as vantagens dos ácidos de estado sólido (pressão de vapor insignificante e reutilização)¹⁴.

Os líquidos iônicos ácidos específicos de tarefa (TSILs) de Brønsted combinando as características proveitosas de ácidos minerais e ácidos sólidos são preparados com a intenção de substituir os ácidos líquidos minerais tradicionais, em processos químicos³⁴. Fang et al. (2006)³⁴ sintetizaram alguns SO₃ TSILs ácidas Brønsted H-funcionais (esquema 7) que suportam um grupo de ácido sulfônico alcano em um cátion trialkanylammonium acíclico e exploraram seus usos como catalisadores duplos de solvente para reações de esterificação de Fischer.



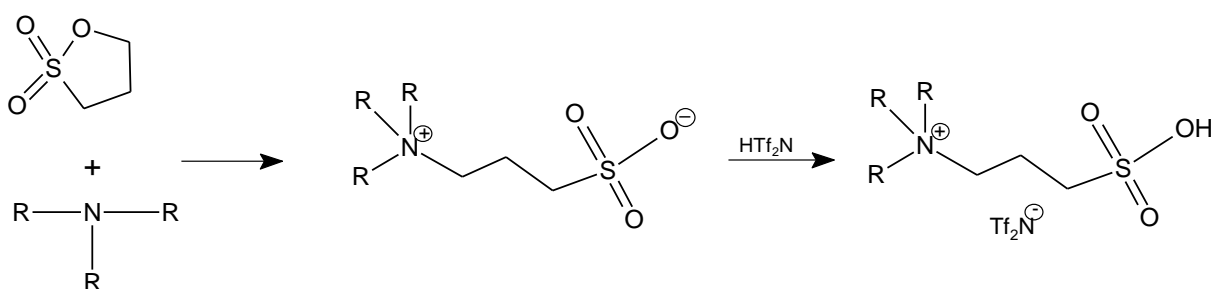
Esquema 7. Síntese de TSILs Brønsted.
Fonte: Fang et al. (2006)³⁴.

Essas TSILs acídicas têm potencial para serem utilizadas como catalisadores duplos de solvente em reações orgânicas, sendo essa considerada uma área de atividade contínua³⁴.

A versatilidade é outra vantagem dos LI's funcionalizados com ácido, pois inúmeros líquidos iônicos podem ser projetados utilizando diferentes cátions, ânions e grupos funcionais¹². As principais classes de LI's ácidos de Brønsted são os LI's funcionalizados com ácido sulfônico (SAFILs) e os LI's funcionalizados com carboxila¹⁴.

SAFILs têm sido empregados sobretudo na forma diluída como catalisador homogêneo para a hidrólise de carboidratos e em síntese orgânica, por causa de seus altos pontos de fusão e viscosidade, SAFILs com as propriedades físicas certas podem abrir portas para muitas outras aplicações utilizando os SAFILs em sua forma pura¹⁴.

Dupont, Raiguel e Binnemans (2015)¹⁴, sintetizaram líquidos iônicos funcionalizados com ácido sulfônico (SAFILs) com ânions bis (trifluorometilsulfonil) imida. Os SAFILs foram preparados fazendo reagir uma trialquilamina ou trialquilfosfina com 1,3-propanosulfona para formar zwitterions de sulfonato e em seguida, uma quantidade estequiométrica do ácido bistriflimide (HTf₂N) foi adicionada ao zwitterion para obter o líquido iônico em rendimento quantitativo (esquema 8). Os SAFILs sintetizados apresentaram excelentes propriedades físicas. Os SAFILs imiscíveis em água foram usados como fase orgânica em estudos de extração de solventes de íons metálicos. E os líquidos iônicos altamente ácidos também foram usados para a dissolução de óxidos metálicos.

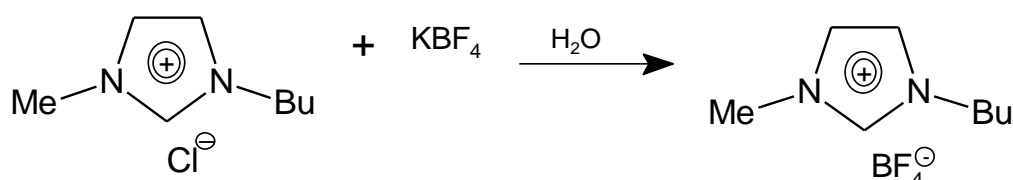


Esquema 8. Estrutura dos LI's de bis (trifluorometilsulfonil) imida de ácido propanossulfônico.
 Fonte: Dupont, Raiguel e Binnemans (2015)¹⁴.

3.3.2 Aplicações de Líquidos Iônicos

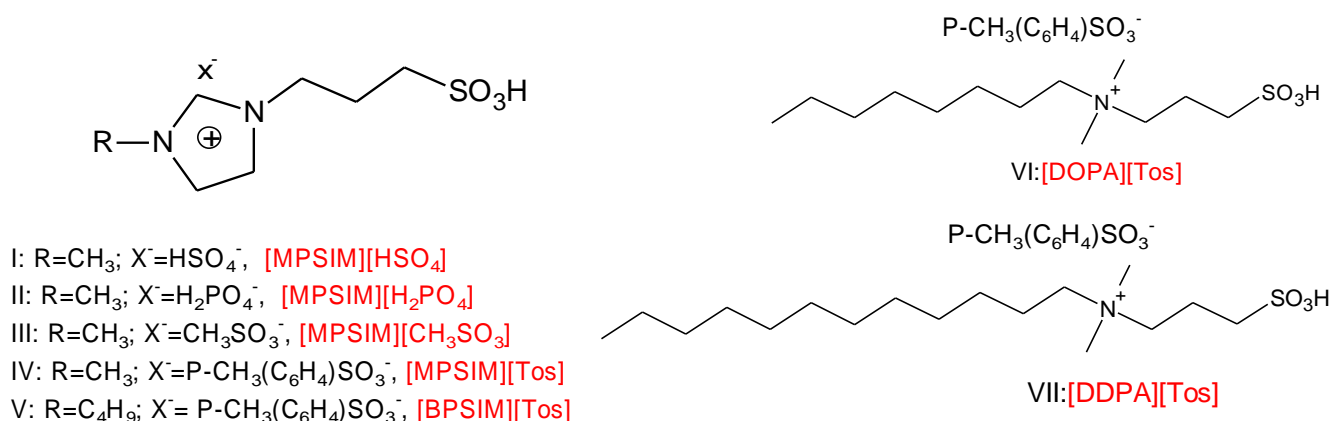
As áreas de pesquisas sobre os líquidos iônicos estão crescendo aceleradamente, líquidos iônicos estão sendo testados para diversas aplicações. Essa diversidade de aplicações está ligada às propriedades seletivas e específicas apresentadas por eles e acompanham o seu desenvolvimento histórico.

Souza, Scapin e Guarda (2012)³⁵, realizaram a síntese de biodiesel catalisada por líquido iônico, onde foi preparado um líquido iônico Brometo/Tetrafluoroborato/Acetato de 1-n-butil-3-metil-imidazol (bmim.Br⁻/bmim.BF₄⁻/bmim.H₃CCOO⁻) (esquema 9), e um líquido iônico Hidrogenossulfato/Dihidrogenofosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazol (bmim.HSO₄⁻/bmim.H₂PO₃⁻). A aplicação dos LIs como catalisadores para produção de biodiesel, foi satisfatória, podendo-se observar sua formação através de características visuais, após a reação. Porém, o bmim.hidrogenossulfato com características ácidas, retratou uma melhor atividade catalítica, apresentando uma conversão de 80,5 % de ácidos graxos livres (AGLs), para a esterificação.



Esquema 9. Síntese do 1-n-butil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato.
 Fonte: Dupont et al. (2002)³⁶ apud Souza, Scapin e Guarda (2012)³⁵.

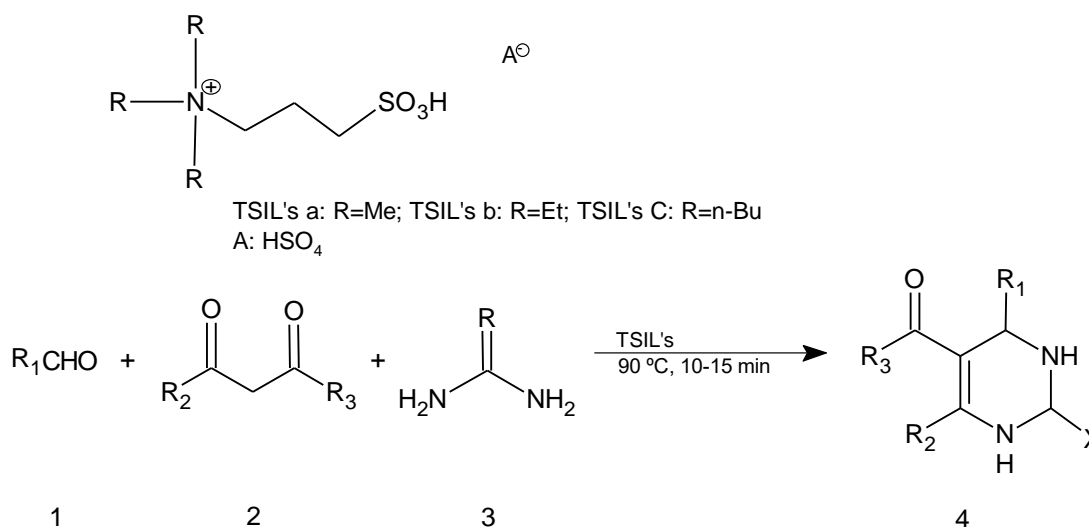
Líquidos iônicos (LI) foram aplicados como catalisadores à síntese de biodiesel em um caso estudado por He et al. (2013)³¹, onde foi preparado um líquido iônico ácido, 3-(N,N-dimetildodecilamônio)propanossulfônico ácido p-toluenossulfonato ([DDPA][Tos]), e caracterizado por FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-RMN, UV/vis e TGA (esquema 10). Os resultados indicaram que o LI 3-(N,N-dimetildodecilamônio)propanossulfônico ácido p-toluenossulfonato ([DDPA][Tos]), de cadeia longa apresentou alta atividade catalítica e reutilização adequada. O catalisador foi eficiente para a reação com um rendimento de 96,5% sob as melhores condições de reação, pode ser facilmente sintetizado, é termicamente estável e não volátil.



Esquema 10. Estrutura do líquido iônico ácido.

Fonte: HE; et. al., 2013³¹.

Dong et al. (2007)³⁷, sintetizou 3,4-dihidropirimidina-2-(1H)-onas (esquema 11) via reação Biginelli de um componente com três componentes, utilizando líquidos iônicos como catalisadores. Os LI's utilizados continham um grupo ácido alcanossulfônico em um cátion trialquilamônio acíclico. Os resultados obtidos foram satisfatórios e apresentaram bons rendimentos, facilidade no procedimento sintético, tempo de reação curto, alta pureza e capacidade de reciclagem e reutilização dos catalisadores.

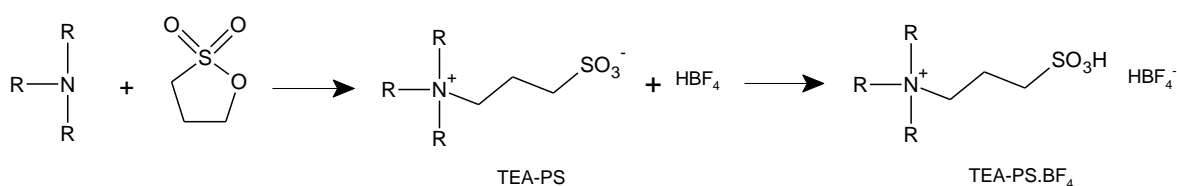


Esquema 11. Estrutura dos TSIL's e Utilização de TSIL's como catalisadores para o Biginelli de três componentes.

Fonte: Dong et al. (2007)³⁷.

Ashraf et al. (2018)³⁸, empregaram dois líquidos iônicos hidrofóbicos (dihexilsulfossuccinato de tetrahexilamônio e salicilato de trioctilmetilamônio) no tratamento de efluentes líquidos usados com cáusticos industriais. Após ter as condições do processo otimizadas, obteve-se eficiência de remoção de mais de 99% para os dois LI's, enquanto o uso de dois contadores sequenciais em batelada foi encontrado para aumentar ainda mais a eficiência de remoção para mais de 99,9%.

Fiegenbaum et al. (2013)³⁹, descreveram e sintetizaram LI's que apresentam características de acidez de Lewis e Brønsted, facilmente sintetizados a partir de reagentes baratos e que apresentam ótimas qualidades como eletrólitos na eletrólise de água. Um dos compostos preparados foi o tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-OS.BF₄) (Esquema 12), os experimentos de eletrólise realizados com esses novos eletrólitos podem operar em temperatura ambiente com altas eficiências (excedendo 93%) e altas densidades de corrente.



Esquema 12. Síntese do LI TEA-PS.BF₄.

Fonte: Fiegenbaum et al. (2013)³⁹.

Shahrom, Nordim e Wilfred (2019)⁴⁰, sintetizaram dois tipos de LI's (LI's próticos e LI's de aminoácidos) (figura 3) com diferentes ânions para analisar o efeito de LI's funcionalizados com aminas para adsorção de CO₂ após impregnação em carvão ativado. Após a impregnação de vários carregamentos de LI's, foi demonstrado que o carregamento ótimo de LI's de aminas monofuncionalizadas foi alcançado em 20% em peso e aumentado para 30% em peso e 40% em massa para LI's de aminas multifuncionalizadas para carvão ativado (AC), AC-[vtma] [arg] e AC-[vtma] [lys] respectivamente. Isto é devido aos maiores sítios ativos em [arg] e [lys] que fornecem mais atração de CO₂ para carvão ativado. Ao comparar os LI's aminoácidos com suas porcentagens ótimas, AC-[vtma] [gly] mostrou maior adsorção de CO₂ do que [vtma] [arg] e [vtma] [lys]. Isso se deve ao bloqueio da estrutura interna dos poros pela amina adicionada ao carbono, evitando assim que o CO₂ acesse a amina e diminuindo a sorção de CO₂. Quanto aos LI's próticos, a adsorção de CO₂ aumentou

com o aumento do comprimento da cadeia alquílica no ânion, o que foi atribuído ao aumento da hidrofobicidade das moléculas de PIL.

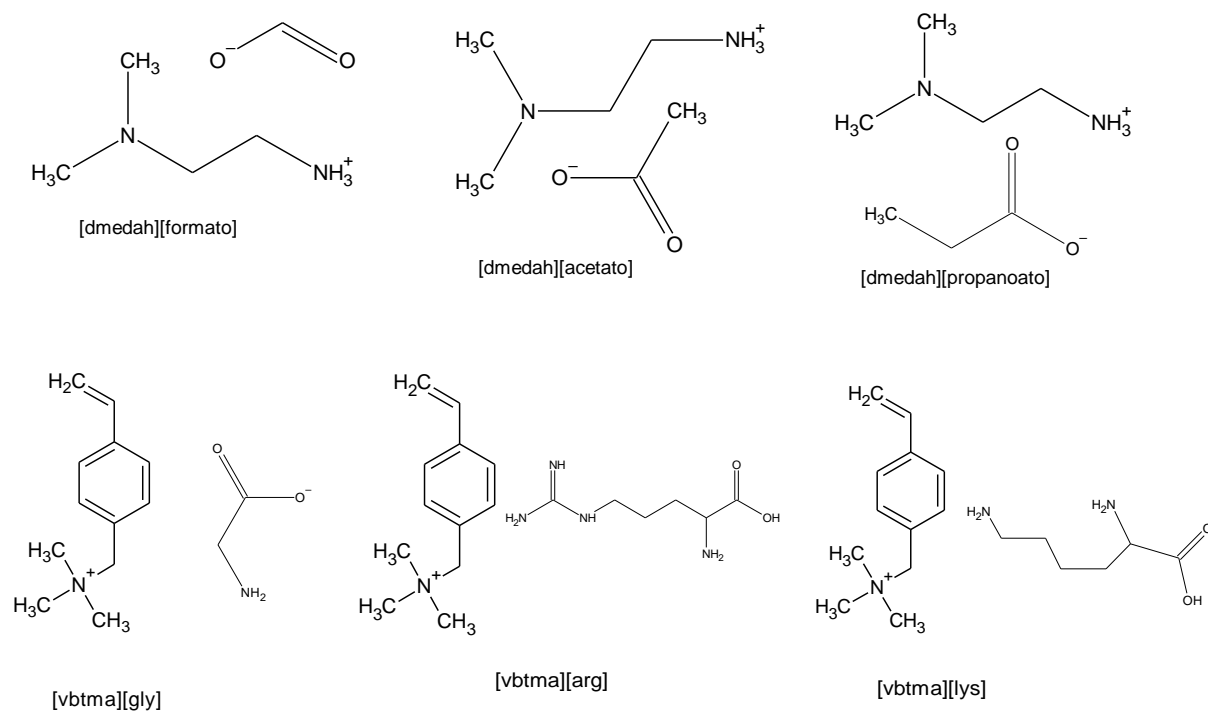


Figura 3. Estrutura química dos líquidos iônicos sintetizados.
Fonte: Shahrom, Nordim e Wilfred (2019)⁴⁰.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

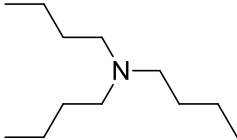
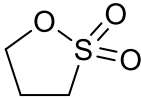
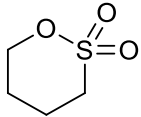
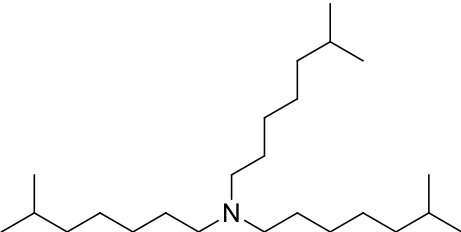
Foi realizada a síntese de 4 diferentes zwitterions derivados de alquilaminasultonas, e de 8 diferentes Líquidos iônicos, derivados desses zwitterions.

A seguir será apresentada a numeração e nomenclatura dos compostos sintetizados, bem como a discussão da otimização das condições reacionais, purificação e identificação destes compostos.

4.1 APRESENTAÇÃO DOS COMPOSTOS

A numeração e a nomenclatura dos compostos comparados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1. E dos compostos obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 1. Numeração, nomenclatura e estrutura química para os compostos 1-3

Numeração	Nomenclatura	Estrutura Química
1	Tributilamina	
2a	1,3-propanosultona	
2b	1,4-butanosultona	
3	triisooctilamina	

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 2. Numeração, nomenclatura e estrutura química para os compostos 4-11

Numeração	Nomenclatura	Estrutura Química
-----------	--------------	-------------------

4a	3-tributilamônio-propanosultona	
4b	4-tributilamônio-propanosultona	
5a	3-triisooctilamônio-propanosultona	
5b	3-triisobutilamônio-butanosultona	
6a	Tosilato de ácido 3-tributilamôniopropanosulfônico	

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 3. Numeração, nomenclatura e estrutura química para os compostos 4-11(Continuação)

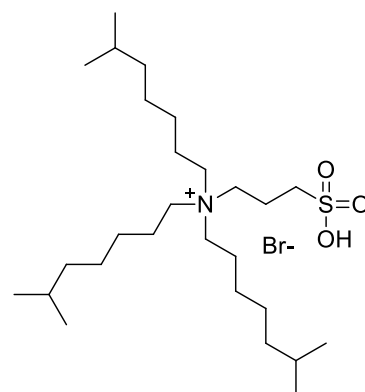
Numeração	Nomenclatura	Estrutura Química
6b	Tosilato de ácido 4-tributilamôniobutanosulfônico	
7a	Tosilato de ácido 3-triisooctilamôniopropanosulfônico	
7b	Tosilato de ácido 4-triisooctilamôniobutanosulfônico	
8a	Brometo de ácido 3-tributilamôniopropanosulfônico	
8b	Brometo de ácido 4-tributilamôniobutanosulfônico	

Fonte: Autoria própria (2019).

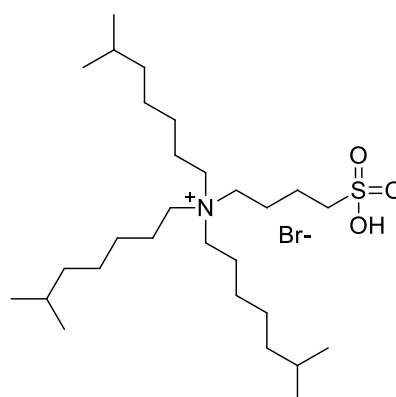
Tabela 4. Numeração, nomenclatura e estrutura química para os compostos 4-11(Continuação)

Numeração	Nomenclatura	Estrutura Química
-----------	--------------	-------------------

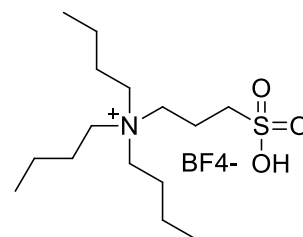
9a Brometo de ácido 3-
triisobutilamôniopropanosulfônico



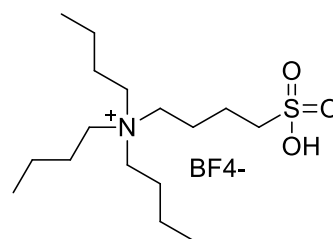
9b Brometo de ácido 4-
triisobutilamôniobutanosulfônico



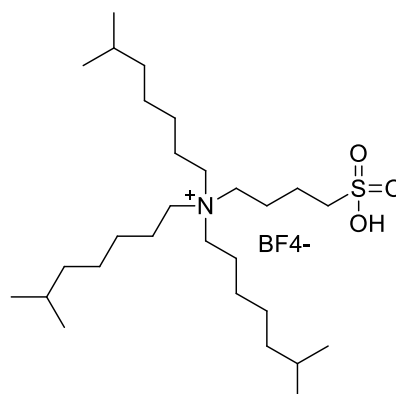
10a Tetrafluoroborato de ácido 3-
tributilamôniopropanosulfônico



10b Tetrafluoroborato de ácido 4-
tributilamôniobutanosulfônico

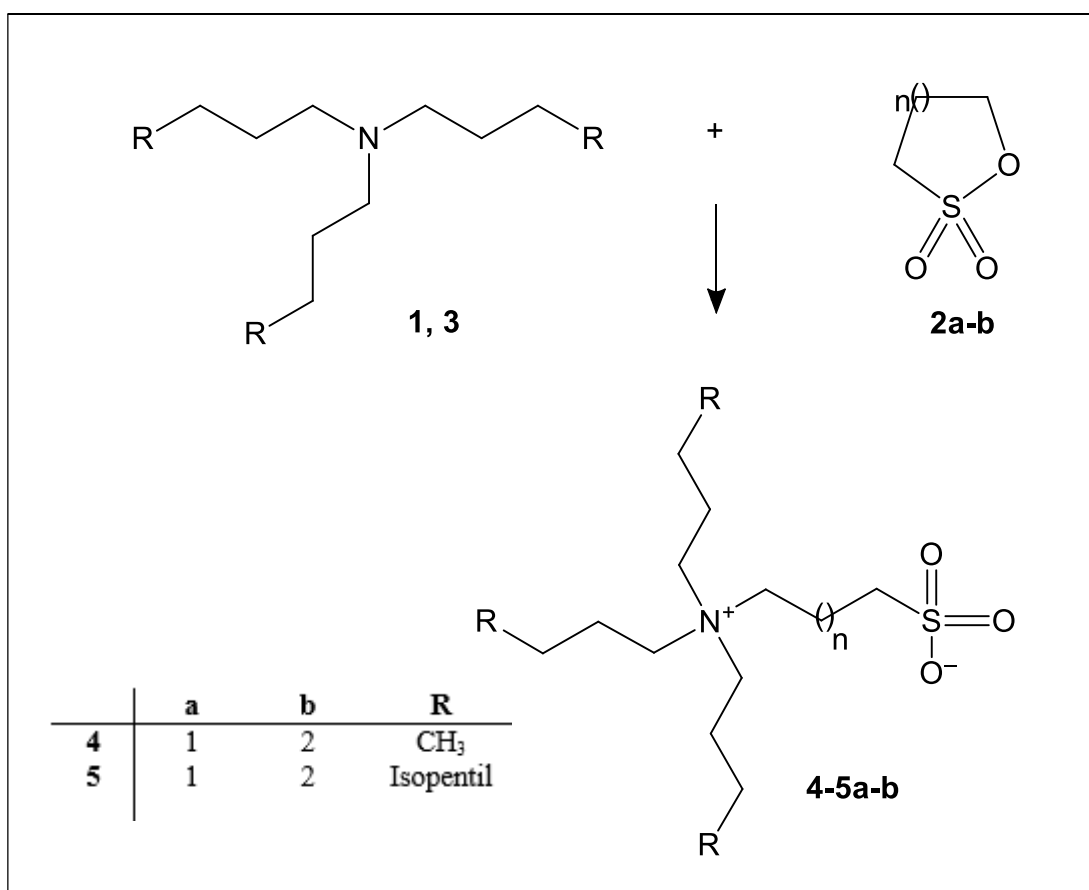


11b Tetrafluoroborato de ácido 4-
triisobutilamôniobutanosulfônico



4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ZWITTERIONS

Os compostos zwitteriônicos (cargas opostas na mesma estrutura) (**4a-b**) foram sintetizados a partir da amina tributilamina (**1**) e alcanosulfonas (**2a-b**)¹⁴ em acetonitrila. O tempo reacional foi de 72 horas sob agitação magnética, à temperatura de 82°C. Já os zwitterions (**5a-b**) foram sintetizados a partir da reação entre a triisooctilamina (**3**) e as alcanosulfonas (**2a-b**) em tolueno. O tempo reacional foi de 72 horas sob agitação magnética, à temperatura de 110°C (Esquema 13). Os produtos **4a,b** foram obtidos na forma de um sólido branco com rendimento de 95% (**4a**) e 60% (**4b**). Os compostos **5a e 5b** foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela, apresentando rendimento de 54% e 71% respectivamente.



Esquema 13. Rota Sintética para obtenção dos compostos 4,5a-b.
Fonte: Autoria própria (2019).

4.2.1 Identificação espectroscópica dos zwitterions 4,5a-b

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C para os compostos **4,5a-b** foram registrados em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. A Figura 4 mostra o espectro de RMN ^1H do composto 4-Tributilamônio-butanossulfato **4b**. O espectro para este composto apresenta multipletos referentes aos hidrogênios do carbono vizinho ao nitrogênio (C1' e 4) na região de 3,22 a 3,14 ppm e um triplete referente aos hidrogênios do carbono vizinho ao enxofre (C1) em 2,48 ppm. Os hidrogênios do carbono 3, 2 e 2', apresentaram-se na forma de multipletos na região de 1,77 a 1,69 ppm e 1,66 a 1,55 ppm respectivamente. Já os hidrogênios do carbono 3' apresentaram-se na forma de sexteto na região de 1,36 a 1,27 ppm e os hidrogênios do carbono 4' apresentaram-se na forma de triplete em 0,94 ppm. Todos estes sinais mostraram-se característicos para a série de zwitterions sendo que as variações nos deslocamentos químicos dos demais compostos foram atribuídos levando em consideração o tamanho da cadeia carbônica.

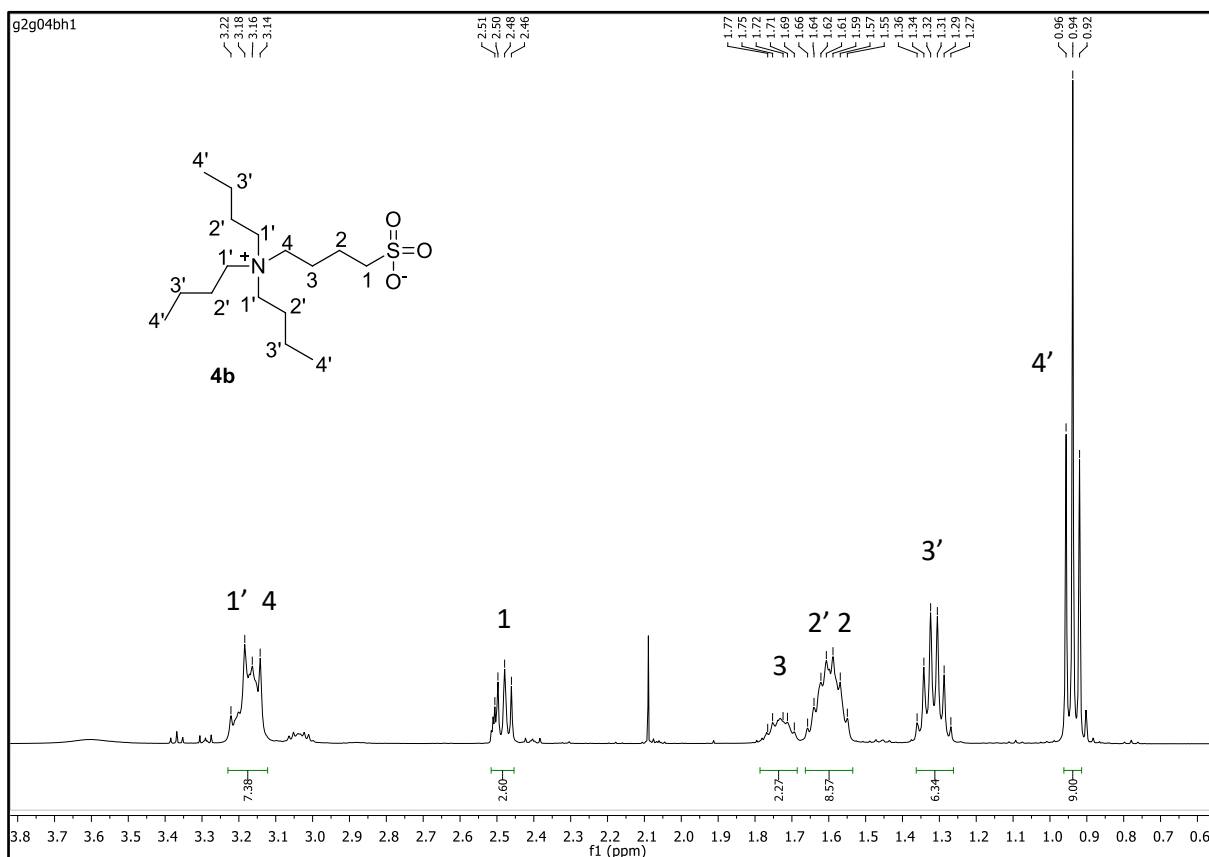


Figura 4. Espectro de RMN ^1H do composto 4-Tributilamônio-butanosulfona (**4b**) registrado em DMSO-d₆.

Fonte: Autoria própria (2019).

Para o mesmo composto **4b** pode-se analisar também o espectro totalmente desacoplado de RMN (Figura 5). Foi identificado na região de 57,57, 51,82 e 50,09 ppm sinais referentes aos carbonos 1', 4 e 1 respectivamente. Os demais carbonos 2', 3, 2, 3' e 4' foram observados na região de 22,98, 22,14, 20,07, 19,13 e 13,34 ppm.

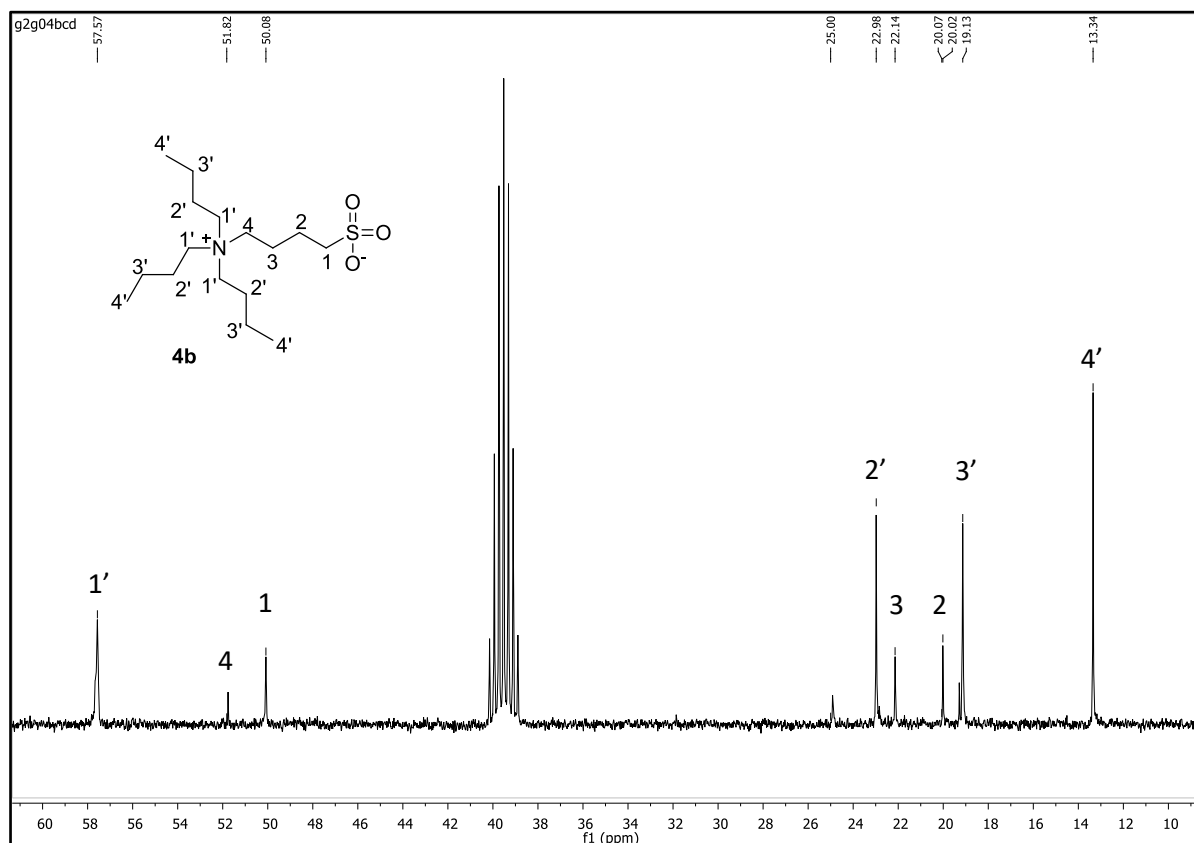


Figura 5. Espectro de RMN ^{13}C do composto 4-Tributilamônio-butanosulfona (**4b**) registrado em DMSO-d₆.

Fonte: Autoria própria (2019).

A tabela 3 apresenta os deslocamentos químicos para os demais compostos da série e os demais espectros desses compostos encontram-se no ApêndiceC desta dissertação.

Tabela 5. Análise espectroscópica dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C para os compostos 4,5a-b.

Composto	RMN ^1H		RMN ^{13}C
	δ (ppm)	J_{HH} (Hz)	δ (ppm)
4b	δ 3.22 - 3.14 (m, 8H, CH ₂), 2.48 (m, 2H, CH ₂), 1.77 - 1.69 (m, 2H, CH ₂), 1.66 - 1.55		δ 57.57, 51.82 50.08, 22.98, 22.14, 20.07 19.13, 13.34

	(m, 8H, CH ₂), 1.36 - 1.27 (sext, 6H, CH ₂), 0.94 (t, 9H, CH ₂).	
5a	δ 3.49 - 3.37 (m, 2H, CH ₂), 3.18 (m, 6H, CH ₂), 2.52-2.50 (m, 2H, CH ₂), 1.95 (m, 2H, CH ₂) 1.68 -1.56 (m, 4H, CH ₂) 1.33-1.18 (m, 8H, CH ₂), 1.09-1.06 (m, 4H, CH ₂), 0.93-0.80 (m, 18H, CH ₂)	δ 55.80, 48.31, 47.33, 30.31, 25.59, 24.46, 22.12, 18.23, 13.85, 13.56, 11.57.

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 3. Análise espectroscópica dos espectros de RMN ¹H e ¹³C para os compostos 4,5a-b (Continuação).

Composto	RMN ¹ H		RMN ¹³ C
	δ (ppm)	J_{HH} (Hz)	δ (ppm)
5b	δ 3.29 (m, 8H, CH ₂), 3.20 (m, 2H, CH ₂), 2.51-2.50 (m, 2H, CH ₂), 1.63-1.55 (m, 6H, CH ₂), 1.30-1.27 (m, 8H, CH ₂), 1.20-1.16 (m, 2H, CH ₂), 0.88-0.79 (m, 16H, CH ₂).		δ 60.59, 59.55, 56.11, 30.63, 24.61, 22.39, 22.03, 20.60, 14.08, 14.00.

Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 6 mostra o espectro de infravermelho do composto **4b**. Foram observadas várias bandas de absorção, sendo as bandas em número de ondas de em 2961 cm⁻¹ foram atribuídos a estiramento C-H característico do grupo alcano, o dobramento de CH₂ em 1464 cm⁻¹ característico também dos alcanos, o estiramento de S=O em 1348 e 1175 cm⁻¹ e o estiramento de C-N em 1033 cm⁻¹ que é característico das aminas⁴¹.

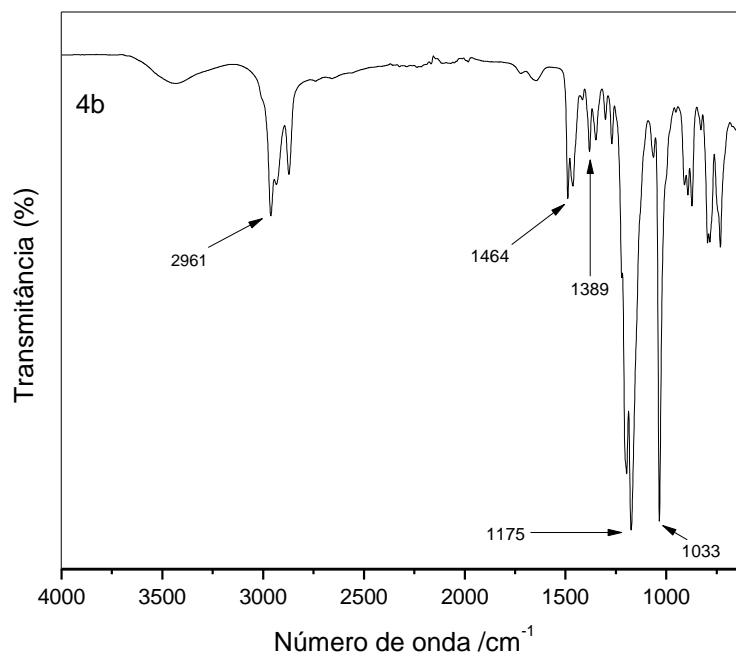


Figura 6. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) dos compostos 4b.
 Fonte: Autoria própria (2019).

Todos os espectros de Infravermelho mostraram-se característicos para a série de zwitterions, havendo algumas variações devido ao tamanho da cadeia carbônica. A tabela 4 apresenta as bandas para os demais compostos da série e os demais espectros desses compostos encontram-se no Apêndice B desta dissertação.

Tabela 6. Principais bandas características para os compostos 4-5a-b

Composto	Estiramento δ CH	Dobramento ν CH ₂	Estiramento δ S=O	Estiramento δ S=O	Estiramento δ C-N
4a	2961-2871	1459	1348	1175	1033
4b	2961-2871	1464	1389	1175	1033
5a	2955-2870	1462	1377	1172	1030
5b	2955-2870	1462	1377	1172	1030

Fonte: Autoria própria (2019).

4.2.2 Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos zwitterions **4,5a-b**

A análise termogravimétrica (TGA) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC) das amostras foi realizada sob atmosfera de N_2 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

O perfil termogravimétrico dos compostos (**4b**) está representado na Figura 7. Foram observadas cinco regiões de perda de massa significativa entre 50°C e 800°C . De 50°C à 200°C , a perda de peso foi de cerca de 6% o que geralmente é atribuído à remoção da água e solvente orgânico. De 200°C à 320°C , a perda de peso foi de 72%, de 320°C à 330°C a perda de peso foi de 6%, de 330°C à 375°C a perda de peso foi de 10% e de 375°C à 670°C a perda de peso foi de 6%. A massa do LI decresceu acentuadamente acima de 200°C . Portanto, a temperatura de decomposição térmica do composto **4b** foi de 200°C .

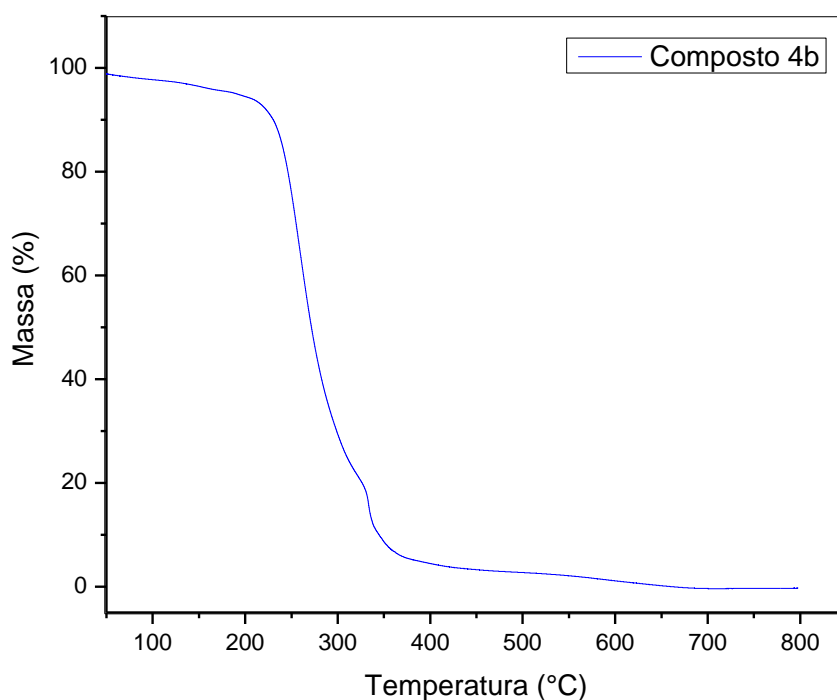


Figura 7. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 4b.
Fonte: Autoria própria (2018).

Comparando as análises termogravimétricas do composto **4b** com as análises dos reagentes 1,4-butanosultona e tributilamina é possível verificar que as perdas de massas e temperatura de decomposição não possuem semelhanças. Isso ratifica a formação do produto **4b**. Para ambos os reagentes 1,4-butanosultona e tributilamina,

duas regiões de perda de massa foram observadas entre 50 °C e 800 °C. Para a 1,4-butanosultona, de 50 °C à 127 °C, a perda de massa foi de 5%. De 127 °C à 220 °C, a perda de massa foi de 95%. Para a tributilamina de 50 °C à 85 °C, a perda de massa foi de 5%. De 85 °C à 157 °C, a perda de massa foi de 95%. A temperatura de decomposição térmica da 1,4-butanosultona foi de 127 °C e da tributilamina foi de 85 °C, temperatura inferior ao encontrado para o composto 4-Tributilamônio-butanosultona **4b**.

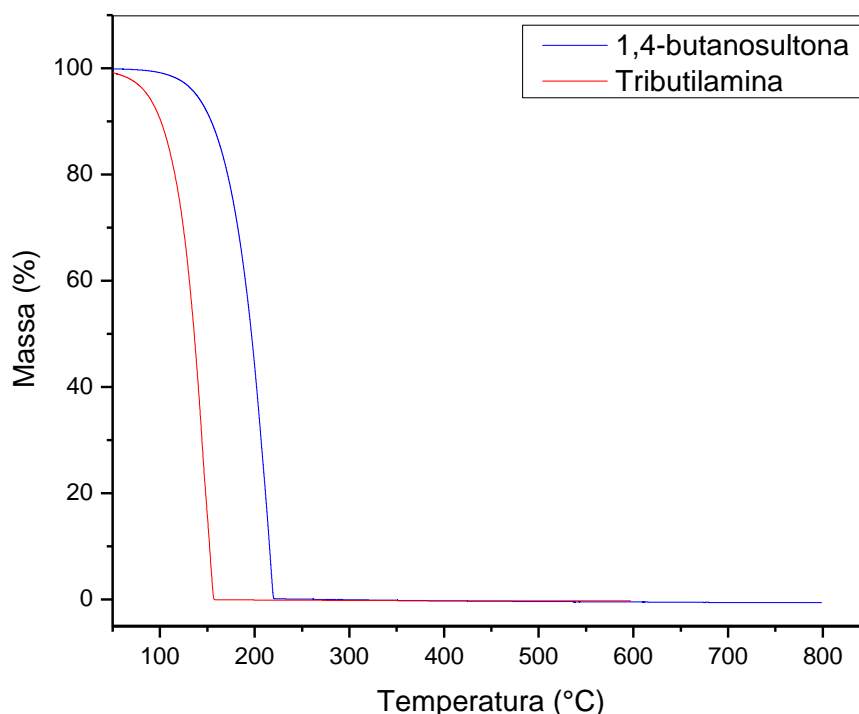


Figura 8. Análise termogravimétrica (TGA) da tributilamina e da 1,4-butanosultona.
Fonte: Autoria própria (2019).

Para a curva DSC, exibida na Figura 9, o composto **4b** apresentou um pico endotérmico na faixa de temperatura de 263 °C. A perda de massa e o pico endotérmico foram possivelmente atribuídos a temperatura de decomposição do zwitterion. O composto apresentou também um pico na faixa de temperatura de 135°C, o que pode ser atribuído ao ponto de fusão do zwitterion.

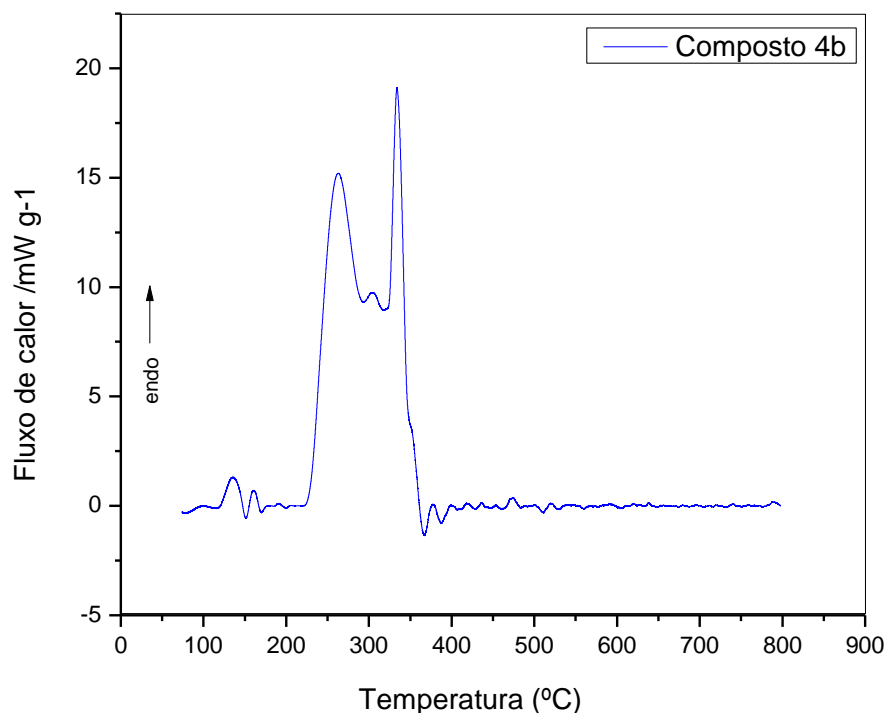


Figura 9. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 4b.
Fonte: Autoria própria (2018).

As análises térmicas (TGA, DSC) dos compostos **4-5a-b** apresentaram-se característicos para a série. Os dados dos demais compostos da série estão descritos na Tabela 5 e as análises estão no ApêndiceA desta dissertação.

Tabela 7. Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos 4-5a-b

Composto	PE	R1 %PM	R2 %PM	R3 %PM	R4 %PM	R5 %PM	TD
4a	273°C	50-220°C 10%	220-310°C 80%	310-375°C 10%	-	-	220°C
4b	263°C	50-200°C 6%	200-320°C 72%	320-330°C 6%	330-375°C 10%	375-670°C 6%	200°C
5a	258°C	50-190°C 5%	190-325°C 87%	325-380°C 8%	-	-	190°C
5b	255°C	50-125°C 3%	125-260°C 80%	260-340°C 12%	340-420°C 5%	-	125°C

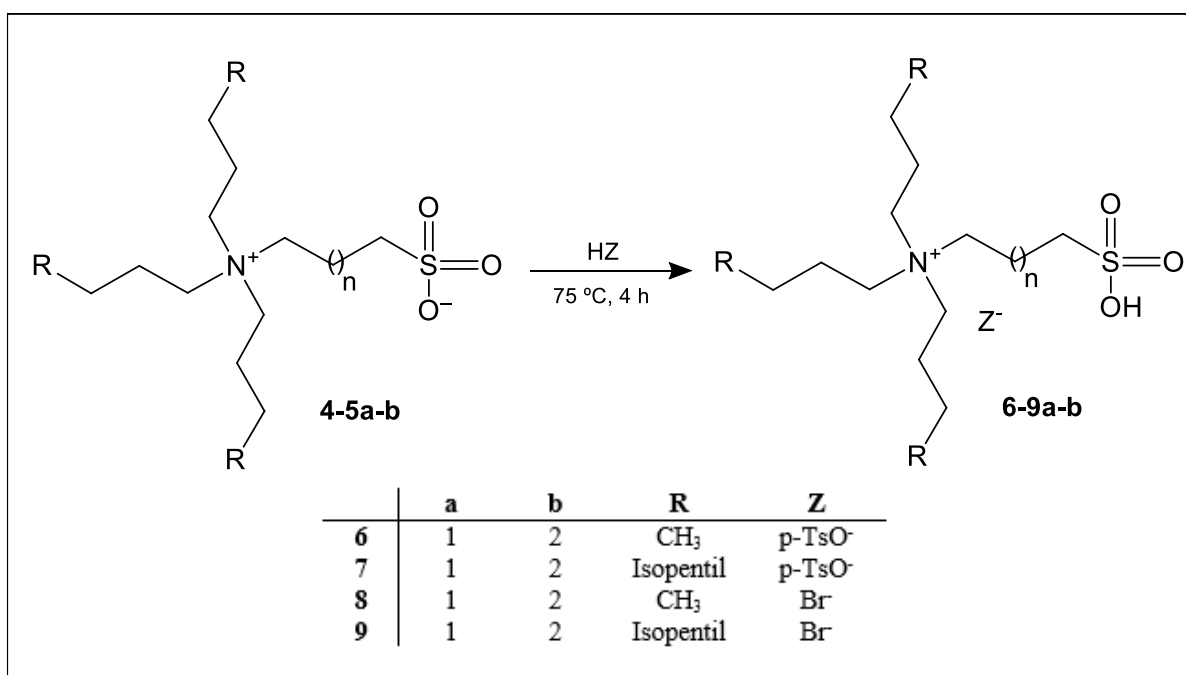
DSC - PE: Pico Endotérmico;

TGA - %PM: Perda de Massa; R1: Primeira Região de Perda de Massa; R2: Segunda Região de Perda de Massa; R3: Terceira Região de Perda de Massa; Temperatura de Decomposição Térmica.

Fonte: Autoria própria (2019).

4.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS 6-9a-b

Os LI's **6-9a-b** foram sintetizados a partir do zwitterion (**4,5a-b**), com ácido p-toluenossulfônico ($C_7H_8O_3S$) (**6-7a-b**) ou ácido bromídrico (HBr) (**8-9a-b**) em diclorometano. O tempo reacional foi de 4 horas sob agitação magnética, à temperatura de 75°C (Esquema 14).



Esquema 14. Rota Sintética para obtenção dos compostos 6-9a-b.
Fonte: Autoria própria (2019).

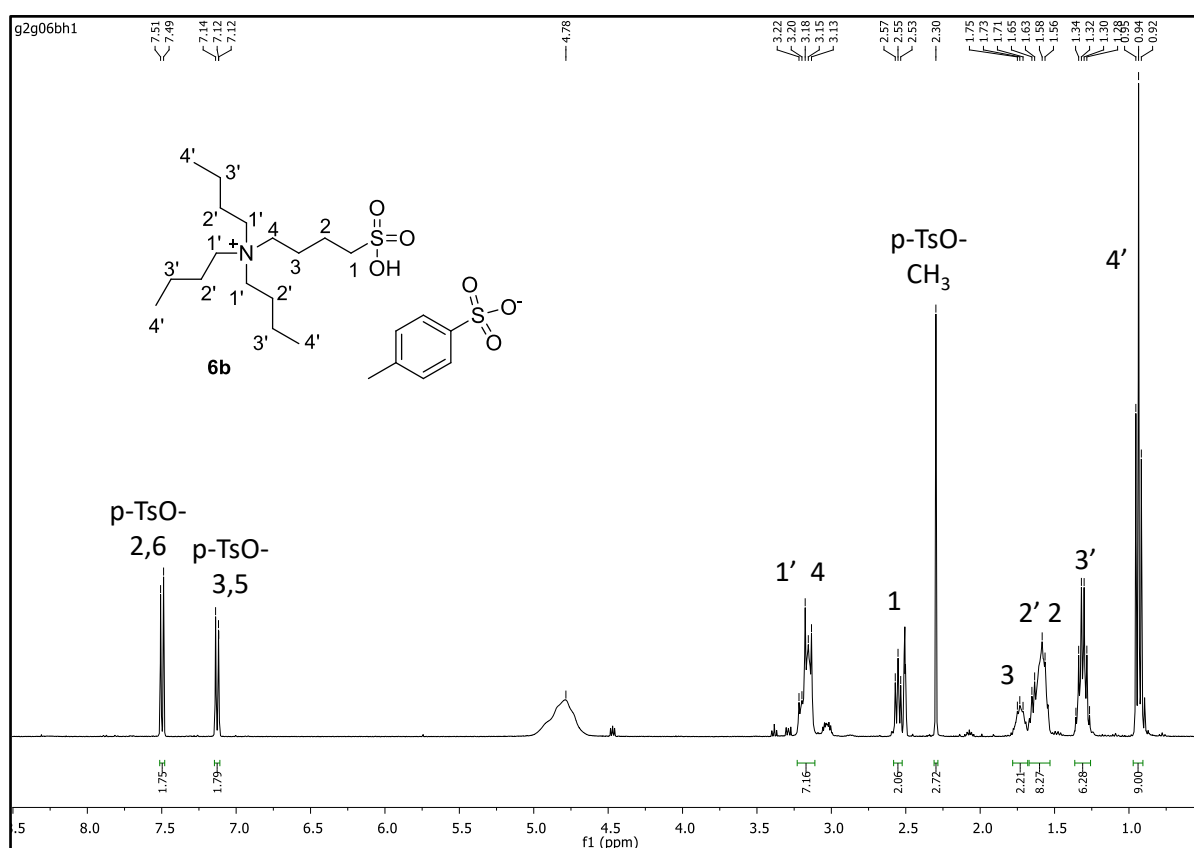
Os compostos **6-9a,b** apresentaram bons rendimentos de 83% a 89%. Todos foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela.

4.3.1 Identificação espectroscópica dos Líquidos Iônicos 6-9a-b

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C para os compostos **6-9a-b** foram registrados em DMSO-d₆, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. As atribuições dos sinais estão descritas na Tabela 5.

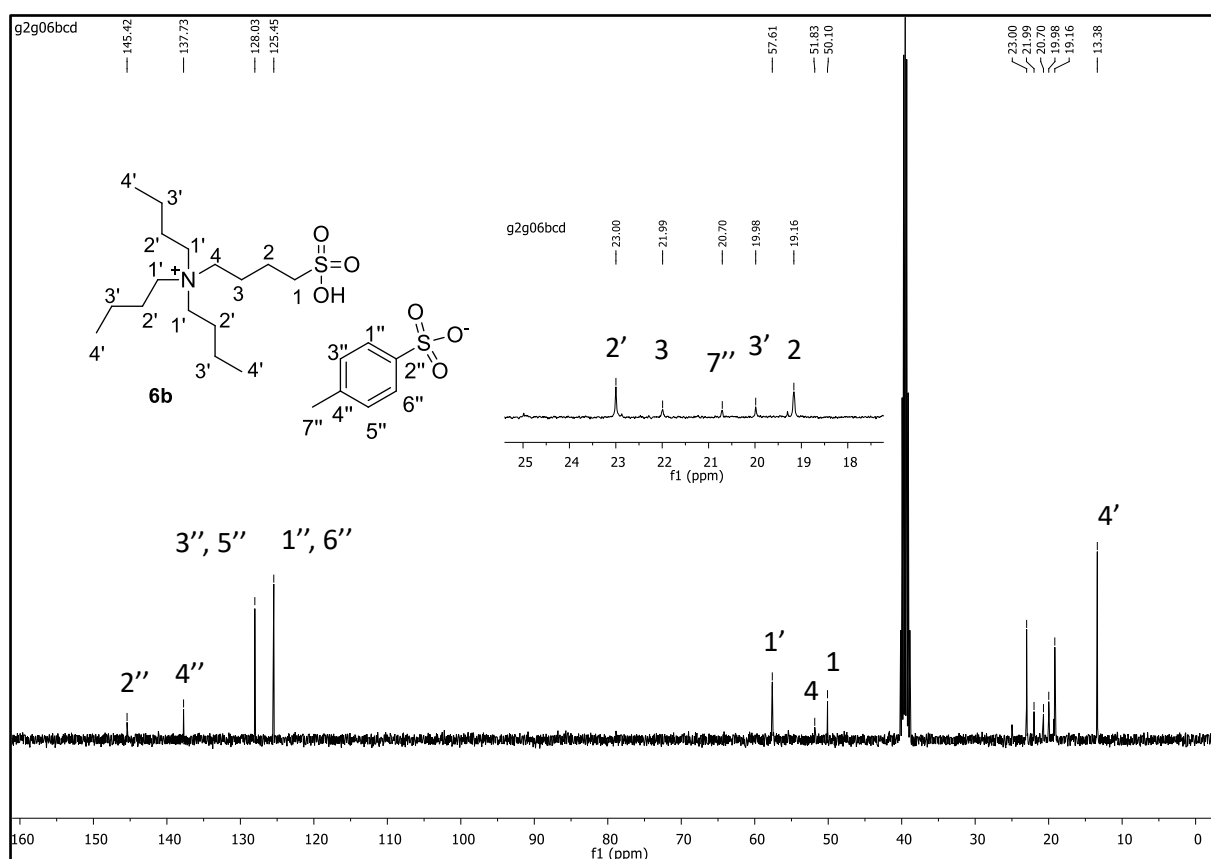
A Figura 10 mostra o espectro de RMN ¹H do composto Tosilato de 4-Tributilamôniobutanosulfônico **6b**. O espectro para este composto apresenta dois

dupletos referente aos hidrogênios do anel aromático do ânion (p-TSO-) na região de 7,50 e 7,13 ppm e o grupamento metila apresentou singleto em 2,30. O carbono vizinho ao nitrogênio (C1' e 4) apresentou sinais característicos na forma de um multiplete na região de 3,22 a 3,13 ppm e um tripleto referente aos hidrogênios do carbono vizinho ao enxofre (C1) em 2,55 ppm. Os hidrogênios do carbono 3, 2 e 2', apresentaram-se na forma de multipletos na região de 1,75 a 1,71 ppm e 1,65 a 1,53 ppm respectivamente. Já os hidrogênios do carbono 3' apresentaram-se na forma de sexteto na região de 1,34 a 1,28 ppm e os hidrogênios do carbono 4' apresentaram-se na forma de tripleto em 0,94 ppm. Todos estes sinais mostraram-se característicos para a série de Líquidos Iônicos sendo que as variações nos deslocamentos químicos dos demais compostos foram atribuídos levando em consideração o tamanho da cadeia carbônica.



**Figura 10. Espectro de RMN ¹H do composto Tosilato de 4-Tributilamôniobutanosulfônico (6b) registrado em DMSO-d₆.
Fonte: Autoria própria (2019).**

Para o mesmo composto **6b** pode-se analisar também o espectro totalmente desacoplado de RMN (Figura 11). Foi identificado na região de 145,42 a 137,73 sinais referente aos carbonos aromáticos C-1'' e C-4'' e em 128,03 e 125,45 ppm os sinais dos carbonos aromáticos C2''-C6'' e C3''-C5''. Em 20,70 ppm observa-se o sinal referente ao grupamento metila do ânion p-TsO⁻. O cátion apresentou em 57,61, 51,83 e 50,10 ppm sinais referentes aos carbonos 1', 4 e 1 respectivamente. Os demais carbonos 2', 3, 2, 3' e 4' foram observados na região de 23,00, 21,99, 19,98, 19,16 e 13,38 ppm.



**Figura 11. Espectro de RMN ¹³C do composto Tosilato de 4-Tributilamôniobutanosulfônico (6b) registrado em DMSO-d₆.
Fonte: Autoria própria (2019).**

A tabela 6 apresenta os deslocamentos químicos para os demais compostos da série e os demais espectros desses compostos encontram-se no Apêndice C desta dissertação.

Tabela 8. Deslocamentos químicos de RMN ^1H e ^{13}C para os compostos 6-9a-b.

Composto	RMN ^1H	RMN ^{13}C
6a	δ 7.75-7.73 (2H, d) 7.19-7.17 (2H, d) 3.21-3.17(6H, m), 3,07 (2H, m), 2.36 (3H, CH ₃), 1,63-1,61 (6H, m), 1.40-1,35 (6H, m), 0.96 (9H, t).	δ 57.57, 51.82, 50.08, 22.98, 22.14, 20.07, 19.13, 13.34.
6b	δ 7.51-7.49 (2H, d) 7.14-7.12 (2H, d) 3.22-3.13(8H, m), 2.57-2.53 (2H, m), 2,30 (3H, s), 1,75-1,71 (2H, m), 1.65-1,56 (8H, m), 1.34-1.28 (6H, m), 0.94 (9H, t).	δ 55.80, 48.31, 47.33, 30.31, 25.59, 24.46, 22.12, 18.23, 13.85, 13.56, 11.57.
7a	δ 7.55-7.53 (2H, d), 7.14-7.12 (2H, d), 3.45-2.50 (10H, m), 1,65-0.89 (39H, m).	δ 145.15, 137.65, 127.84, 125.32, 68.55, 48.27, 47.39, 28.57, 25.09, 24.49, 22.17, 22.04, 20.49, 19.78, 19.20, 19.04, 18.09, 14.85, 13.88, 13.59, 11.58.
7b	δ 7.54-7.52 (2H, d), 7.13-7.11 (2H, d), 3.25-3.06 (6H,m), 2.58-2.50 (4H, m), 1.67-0.83 (41H, m)	δ 145.40, 137.40, 127.70, 125.26, 24.47, 22.10, 20.41, 19.13, 15.18, 13.80, 13.49, 11.50, 10.64.
8a	δ 3.44-3.39 (2H, m), 3.21-3.17 (6H,m), 2.56-2.51 (2H, m), 1.98-1.94 (2H, m), 1.65-1.61 (6H,m), 1.38-1.29 (6H, m), 0.94 (9H, t)	δ 57.66, 57.01, 47.35, 22.86, 18.98, 18.07, 13.12.
8b	δ 3.25-3.16 (8H,m), 2.62-2.59 (2H, m), 1.77-1.76 (2H,m), 1.67-1.59 (8H, m), 1.36-1.30 (6H, m), 0.94 (9H, t).	δ 57.72, 51.82, 50.01, 24.79, 22.96, 21.79, 19.95, 19.19, 19.01, 13.14.
9a	δ 7.28 (1H, s), 3.83-2.91 (10H, m), 1.95-0.87 (39H,m).	^a
9b	δ 7.28 (1H, s), 3.66-3,05 (10H, m), 1.69-0.87 (41H,m).	^a

^a Espectro em fase de aquisição

Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 12 mostra o espectro de infravermelho do composto **6b**. As características mais importantes desses espectros são as bandas de estiramento C-H na frequência de onda de 2962 cm^{-1} característico do grupo alcano, o dobramento de CH_2 a 1465 cm^{-1} característico também dos alcanos, o estiramento de S=O em 1383 e 1118 cm^{-1} e o estiramento de C-N em 1030 cm^{-1} .

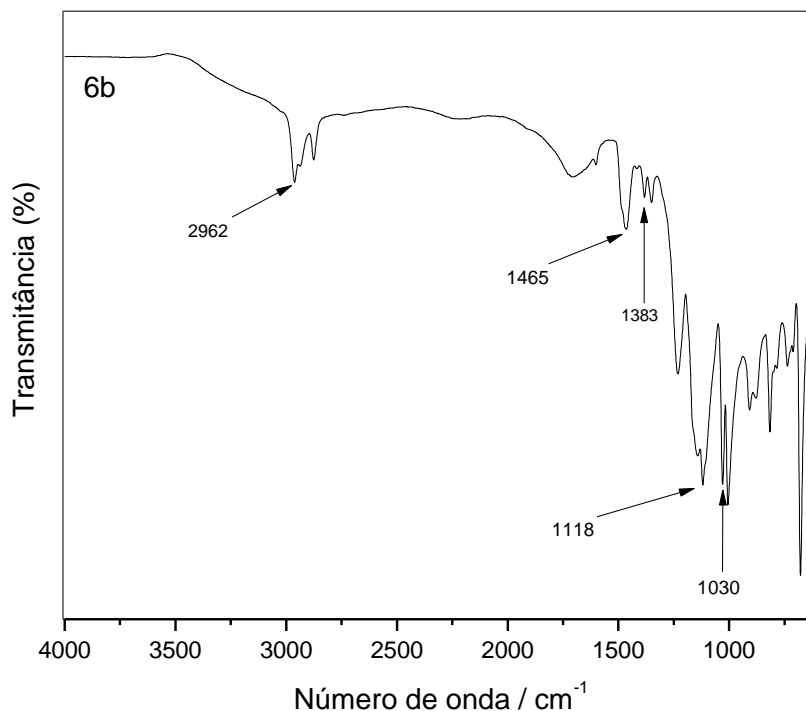


Figura 12. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) dos compostos 6b.
Fonte: Autoria própria (2019).

Todos os espectros de Infravermelho mostraram-se característicos para a série de Líquidos Iônicos **6-9a-b**, havendo algumas variações devido ao tamanho da cadeia carbônica. A tabela 7 apresenta as bandas para os demais compostos da série e os demais espectros desses compostos encontram-se no Apêndice B desta dissertação.

Tabela 9. Principais bandas características para os compostos 6-9a-b

Composto	Estiramento δ CH	Dobramento ν CH ₂	Estiramento δ S=O	Estiramento δ S=O	Estiramento δ C-N
6a	2962-2874	1465	1383	1118	1030
6b	2962-2874	1465	1383	1118	1030
7a	2954-2869	1465	1381	1164	1030
7b	2954-2869	1465	1381	1164	1030
8a	2961-2876	1469	1381	1144	1030
8b	2961-2876	1469	1381	1144	1030
9a	2954-2870	1465	1381	1159	1030
9b	2954-2870	1465	1381	1156	1030

Fonte: Autoria própria (2019).

4.3.2 Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos **6-9a-b**

Na Figura 13 podemos ver o perfil termogravimétrico do composto **6b**. Para o composto **6b** foram observadas também 3 regiões de perda de massa significativa entre 50 °C e 500 °C. De 50 °C à 250 °C, a perda de massa foi de cerca de 10% o que geralmente é atribuído à remoção da água e solvente orgânico. De 250 °C à 370°C, a perda de massa foi de 77%, de 370°C à 500 °C a perda de massa foi de 12%, de 340°C à 420°C a perda de massa foi de 6%. A massa do LI decresceu acentuadamente acima de 250°C. Portanto, a temperatura de decomposição térmica do composto **6b** foi de 250°C.

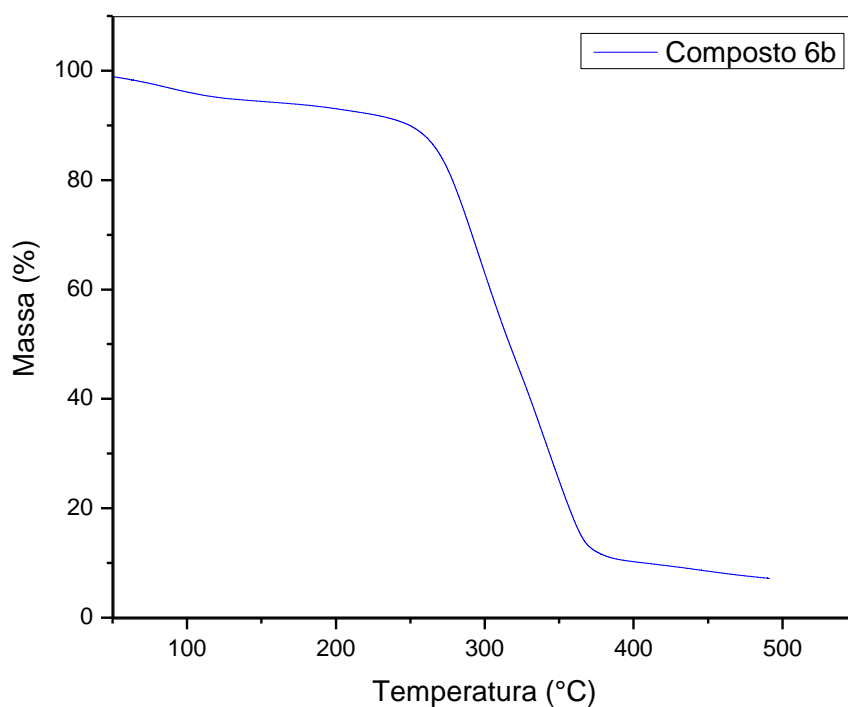


Figura 13. Análise termogravimétrica (TGA) do composto **6b**.
Fonte: Autoria própria (2019).

Para a curva DSC, exibida na Figura 14, o composto **6b** apresentou um pico endotérmico na faixa de temperatura de 363 °C. A perda de massa e o pico

endotérmico foram possivelmente atribuídos a temperatura de decomposição do Líquido Iônico.

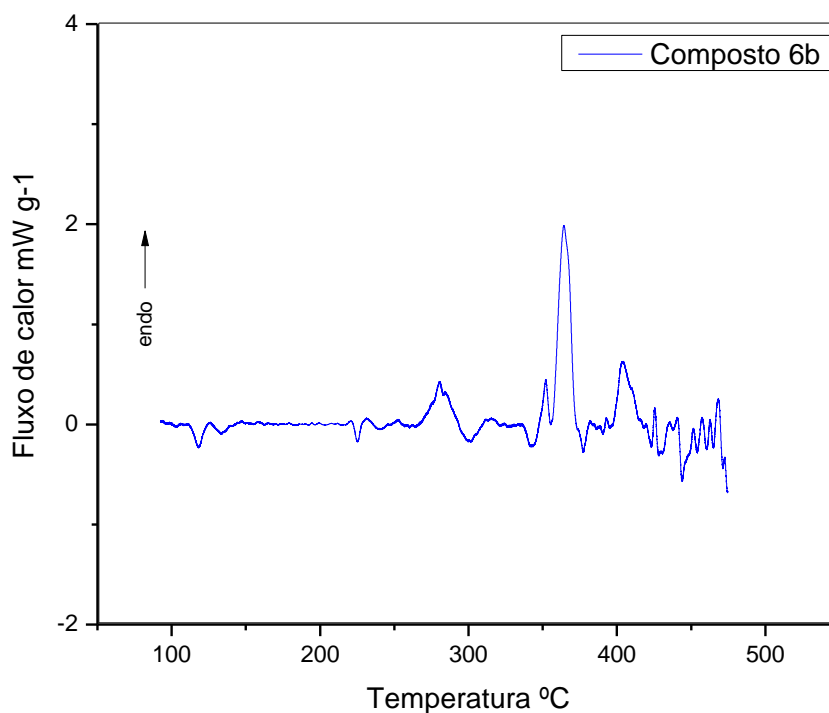


Figura 14. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 6b.
Fonte: Autoria própria (2019).

As análises térmicas (TGA, DSC) dos compostos **6-9a-b** apresentaram-se característicos para a série. Os dados dos demais compostos da série estão descritos na Tabela 8 e as análises estão no ApêndiceA desta dissertação.

Tabela 10. Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos 6-9a-b

Composto	PE	R1 %PM	R2 %PM	R3 %PM	R4 %PM	R5 %PM	TD
6a	361°C	50-250°C	250-390°C	390-500°C	-	-	250°C
		5%	78%	5%			
6b	363°C	50-250°C	250-370°C	370-500°C	-	-	250°C
		10%	77%	12%			

Tabela 8. Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos 6-9a-b (Continuação)

Composto	PE	R1 %PM	R2 %PM	R3 %PM	R4 %PM	R5 %PM	TD
7a	375°C	50-225°C 5%	225-376°C 92%	376-500°C 3%	-	-	225°C
7b	375°C	50-225°C 5%	225-376°C 90%	376-500°C 5%	-	-	225°C
8a	312°C	50-200°C 7%	200-375°C 89%	375-550°C 4%	-	-	200°C
8b	322°C	50-200°C 7%	200-375°C 87%	375-550°C 6%	-	-	200°C
9a	359°C	50-200°C 3%	200-370°C 94%	370-550°C 3%	-	-	200°C
9b	333°C	50-200°C 3%	200-370°C 93%	370-550°C 4%	-	-	200°C

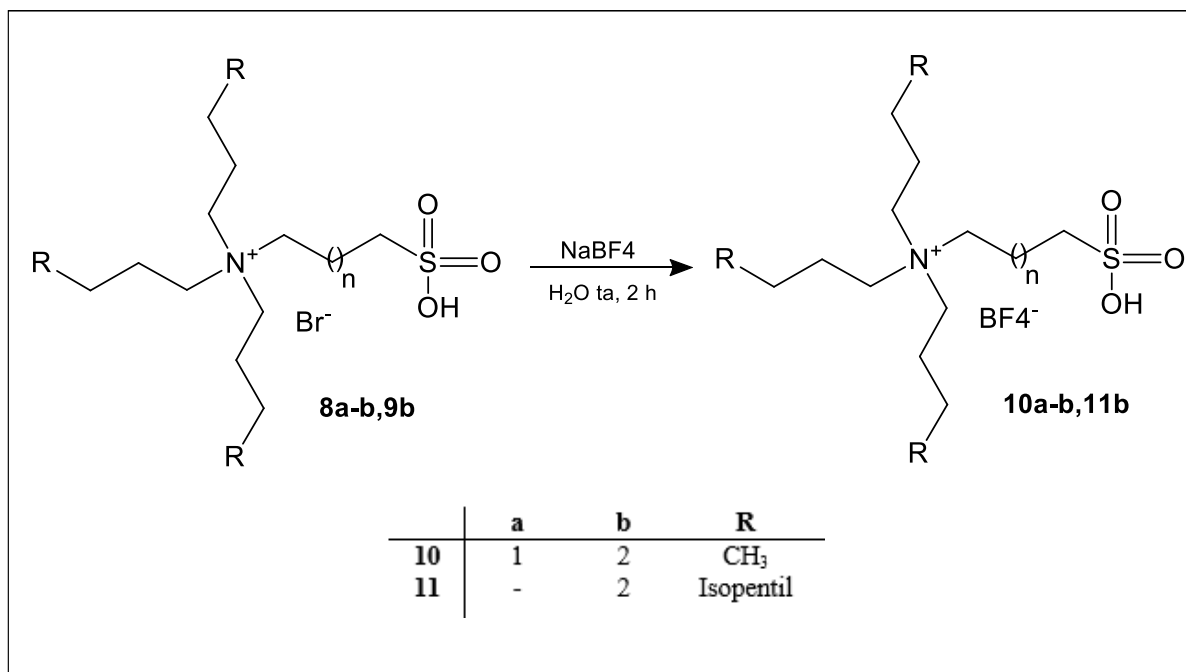
DSC - PE: Pico Endotérmico;

TGA - %PM: Perda de Massa; R1: Primeira Região de Perda de Massa; R2: Segunda Região de Perda de Massa; R3: Terceira Região de Perda de Massa; Temperatura de Decomposição Térmica.

Fonte: **Autoria própria (2019).**

4.4 REAÇÕES DE TROCA DE ÂNION

Os LI's (**10a-b,11b**) foram sintetizados a partir da troca do ânion dos LIs **8a-b,9b** com tetrafluoroborato de sódio (NaBF₄). O tempo reacional foi de 2 horas sob agitação magnética, à temperatura ambiente (Esquema 15).



Esquema 15. Rota Sintética para obtenção dos compostos 10a-b,11b.
Fonte: Autoria própria (2019).

O composto **10a**, foi sintetizado utilizando o **Li8a** etetrafluoroborato de sódio (NaBF_4), empregando como solvente água destilada por 2 horas a temperatura ambiente. Os compostos **10a** foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela, o composto **10a** apresentou um maior rendimento (66%) em relação ao composto **10b** (65%).

4.4.1 Identificação espectroscópica dos Líquidos Iônicos **10a-b,11b**

A Figura 15 mostra o espectro de RMN ^1H do composto Tetrafluoroborato de ácido 4-tributilamôniobutanosulfônico **10b**. O espectro para este composto apresenta sinal do carbono vizinho ao nitrogênio ($\text{C1}'$ e 4) apresentou sinais característicos na forma de um multipeto na região de 3,18 a 3,14 ppm e um tripleto referente aos hidrogênios do carbono vizinho ao enxofre (C1) em 2,54 ppm. Os hidrogênios do carbono 3, 2 e 2', apresentaram-se na forma de multipletos na região de 1,76 a 1,72 ppm e 1,64 a 1,57 ppm respectivamente. Já os hidrogênios do carbono 3' apresentaram-se na forma de sexteto na região de 1,36 a 1,27 ppm e os hidrogênios

do carbono 4' apresentaram-se na forma de tripleto em 0,94 ppm. Todos estes sinais mostraram-se característicos para a série de Líquidos Iônicos sendo que as variações nos deslocamentos químicos dos demais compostos foram atribuídos levando em consideração o tamanho da cadeia carbônica.

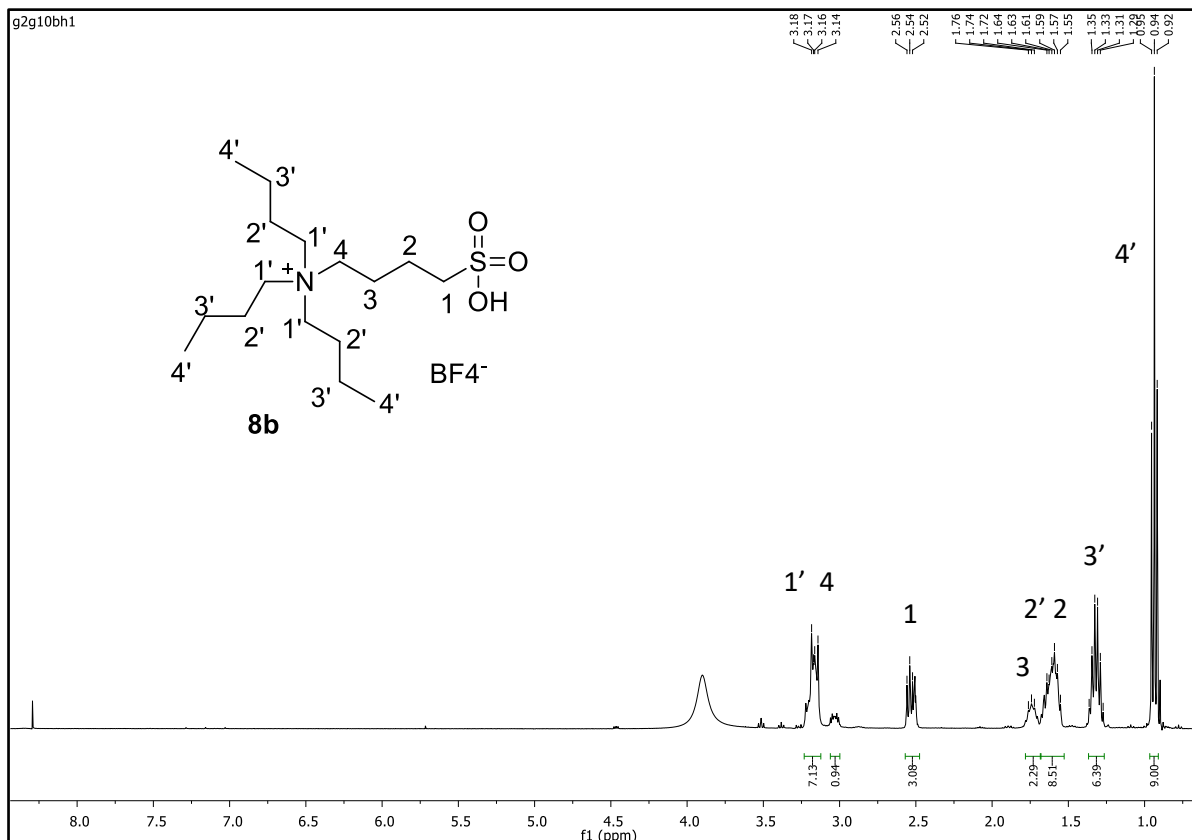


Figura 15. Espectro de RMN ^1H do composto Tetrafluorborato de ácido 4-tributilamôniobutanosulfônico (**10b**) registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

Para o mesmo composto **10b** pode-se analisar também o espectro totalmente desacoplado de RMN (Figura 16). Foi identificado na região de 57,69, 51,86 e 50,06 ppm sinais referentes aos carbonos 1', 4 e 1 respectivamente. Os demais carbonos 2', 3, 2, 3' e 4' foram observados na região de 23,01, 22,00, 20,04, 19,12 e 13,30 ppm.

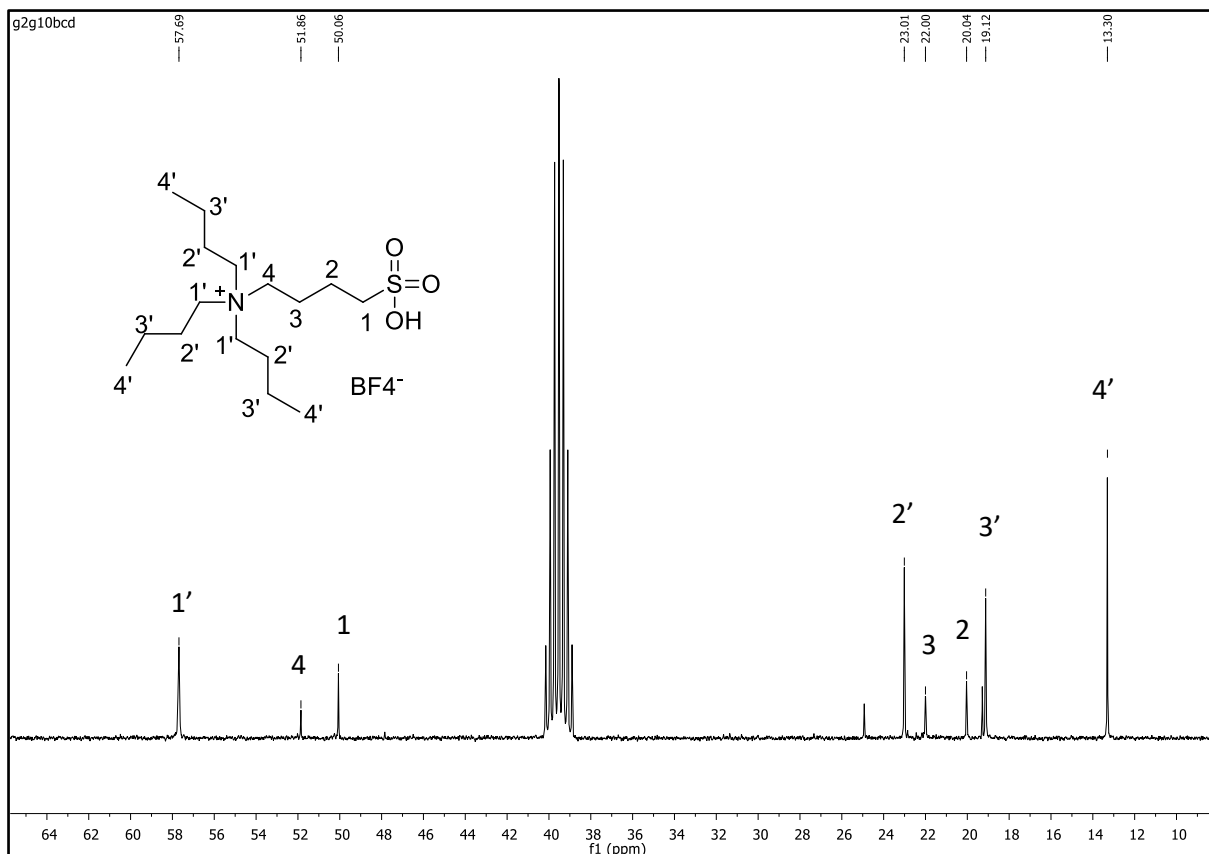


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C do composto Tetrafluorborato de ácido 4-tributilamôniobutanosulfônico (10b) registrado em DMSO.

Fonte: Autoria própria (2019).

A tabela 9 apresenta os deslocamentos químicos para os demais compostos da série e os demais espectros desses compostos encontram-se no ApêndiceC desta dissertação.

Tabela 9. Deslocamentos químicos de RMN ^1H e ^{13}C para os compostos 10a-b,11b.

Composto	RMN ^1H	RMN ^{13}C
10a	δ 3.21-3.16 (6H, m), 2.54-2.50 (4H, m), 1.99-1.94 (2H, m), 1.67-1.59 (6H, m), 1.37-1.31 (6H, m), 0.95 (9H, t)	δ 57.68, 57.09, 47.29, 30.28, 22.82, 18.93, 18.08, 13.04.
10b	δ 3.18-3.14 (8H,m), 2.56-2.52 (2H, m), 1.76-1.72 (2H,m), 1.64-1.54 (8H, m), 1.35-1.29 (6H,m), 0.94 (9H, t).	δ 57.69, 51.86, 50.06, 23.01, 22.00, 20.04, 19.12, 13.30.
11b	δ 7.28 (1H, s), 3.46-2,84 (10H, m), 1,92-0,85 (41H, m)	a

^a Espectro em fase de aquisição

Fonte: Autoria própria (2019).

A composição e formação dos LI's **10b** pode ser observada usando análise de espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV), como mostrado na figura 17. As características mais importantes desses espectros são o estiramento C-H na frequência de onda de 2964 característico do grupo alcano, o dobramento de CH₂ a 1469 cm⁻¹ característico também dos alcanos, o estiramento de S=O em 1381 e 1164 cm⁻¹ que é característica de sulfonas, cloretos de sulfonila, sulfatos e sulfonamidas, e o estiramento de C-N em 1037 cm⁻¹ que é característico das aminas⁴¹.

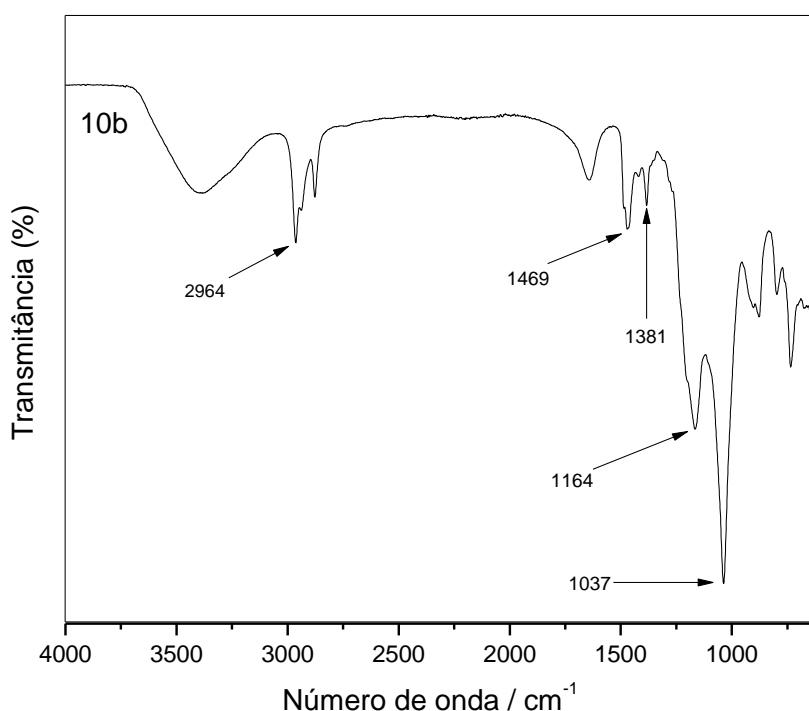


Figura 17. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) dos compostos 10b.
Fonte: Autoria própria (2019).

Todos os espectros de Infravermelho mostraram-se característicos para a série de Líquidos Iônicos **10a-b,11b** havendo algumas variações devido ao tamanho da cadeia carbônica. A tabela 10 apresenta as bandas para os demais compostos da série e os demais espectros desses compostos encontram-se no Apêndice B desta dissertação.

Tabela 10. Principais bandas características para os compostos 10a-b,11b

Composto	Estiramento δ CH	Dobramento ν CH ₂	Estiramento δ S=O	Estiramento δ S=O	Estiramento δ C-N
10a	2964-2877	1469	1381	1164	1037
10b	2964-2877	1469	1381	1164	1037
11a	2958-2870	1465	1381	1160	1034
11b	2958-2870	1465	1381	1160	1034

Fonte: Autoria própria (2019).

4.4.2 Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos Líquidos Iônicos **10a-b,11b**

Para o composto **10b** foram observadas 4 regiões de perda de massa significativas entre 50 °C e 600 °C. De 50 °C à 150 °C, a perda de massa foi de cerca de 17% o que geralmente é atribuído à remoção da água e solvente orgânico. De 150 °C à 225 °C, a perda de massa foi de 5%, de 225 °C à 375 °C a perda de massa foi de 63% e de 375 °C à 600 °C a perda de massa foi de 15%. A massa do LI decresceu acentuadamente acima de 225°C. Portanto, a temperatura de decomposição térmica do composto **10b** também foi de 225°C.

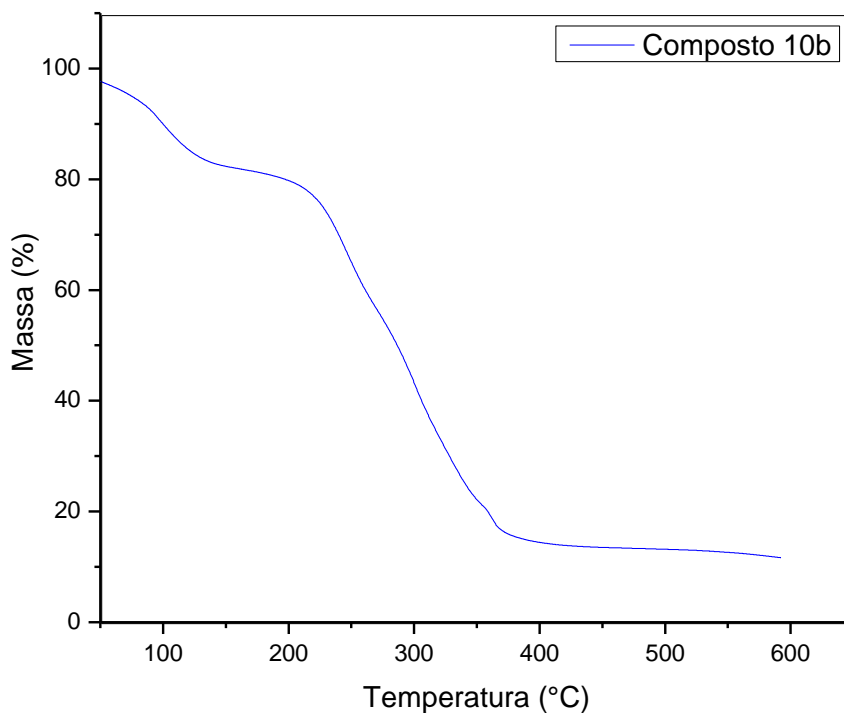


Figura 18. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 10b.
Fonte: Autoria própria (2019).

Para a curva DSC, apresentada na Figura 19, o composto **10a** apresentou um pico endotérmico na faixa de temperatura de 311 °C, enquanto o composto **10b** apresentou um pico endotérmico na região em torno de 304 °C. A perda de massa e o pico endotérmico foram possivelmente atribuídos à temperatura de decomposição dos compostos. A grande quantidade de ruídos presentes na análise são devidos a baixa energia da amostra.

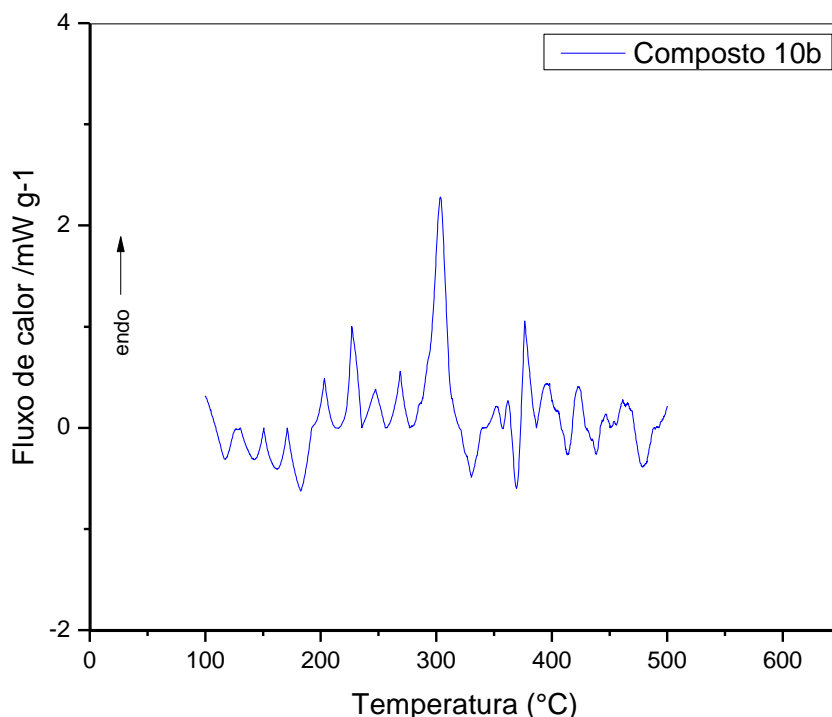


Figura 19. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 10b.
Fonte: Autoria própria (2019).

Os perfis termogravimétricos dos compostos **10a-b,11b** apresentaram-se característicos para a série. Os dados dos demais compostos da série estão descritos na Tabela 11 e os termogramas estão no ApêndiceA desta dissertação.

Tabela11.Caracterização Físico-Química por TGA e DSC dos compostos 10a-b,11b

Composto	PE	R1 %PM	R2 %PM	R3 %PM	R4 %PM	R5 %PM	TD
10a	311°C	50-75°C 2%	75-200°C 14%	200-325°C 65%	325-400°C 9%	400-600°C 10%	200°C
10b	304°C	50-150°C 17%	150-225°C 5%	225-375°C 63%	375-600°C 15%	-	225°C
11b	306°C	50-210°C 13%	210-330°C 72%	330-600°C 15%	-	-	210°C

DSC - PE: Pico Endotérmico;

TGA - %PM: Perda de Massa; R1: Primeira Região de Perda de Massa; R2: Segunda Região de Perda de Massa; R3: Terceira Região de Perda de Massa; Temperatura de Decomposição Térmica.

Fonte: Autoria própria (2019).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas do projeto foram executadas no Laboratório de Química orgânica e Materiais e no Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Câmpus de Medianeira. Sendo apenas realizadas as análises de RMN em equipamento do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LABRMN) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Diferentes metodologias foram testadas para a síntese dos líquidos iônicos, o qual foram embasadas no acompanhamento constante da literatura, necessário para a execução metodológica. A síntese emprega reagentes comerciais de fácil obtenção.

5.1 EQUIPAMENTOS

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O espectro de absorção na região do infravermelho médio do líquido iônico foi obtido em um espectrômetro, PerkinElmer, modelo Frontier FT-IR, acoplado a um Universal ATR Sampling Accessory, Perkin Elmer. Foi realizada uma varredura na região compreendida de onda entre 4000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de acumulações 4.

5.1.2 Análises térmicas

As análises de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram conduzidas em Analisador Térmico Simultâneo - STA 6000, PerkinElmer. A amostra (aproximadamente 12 mg) foi acondicionada em um cadinho de platina aquecida até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto e um fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} , sendo a temperatura inicial da análise de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.1.3 Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registrados nos Espectrômetros: BRUKER DPX-400 (400,13 MHz para ^1H e 100,62 MHz para ^{13}C) e Bruker Avance III (600 MHz para ^1H e ^{19}F e 151 MHz para ^{13}C). Os dados de ^1H e ^{13}C foram obtidos em tubos de 5 mm, temperatura de 300 K, em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) como solvente, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. As condições usadas no espectrômetro BRUKER DPX-400 foram: SF 400,13 MHz para ^1H e 100,61 MHz para ^{13}C ; *lock* interno pelo ^2D do solvente; largura de pulso 8,0 μs para ^1H e 13,7 μs para ^{13}C ; tempo de aquisição 6,5 s para ^1H e 7,6 s para ^{13}C ; janela espectral 2400 Hz para ^1H e 11500 Hz para ^{13}C ; número de varreduras de 8 a 32 para ^1H e 2000 a 20000 para ^{13}C ; dependendo do composto; número de pontos 65536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,677065 para ^1H e 0,371260 para ^{13}C . A reprodutibilidade dos dados de deslocamento químico é estimada ser de $\pm 0,01$ ppm.

5.2 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Os reagentes empregados durante a execução do projeto foram utilizados sem tratamento prévio, estão apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Reagentes utilizados na pesquisa

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante
1,3-propanosultona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$	Sigma-Aldrich
1,4-butanosultona	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$	Sigma-Aldrich
Tributilamina	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$	Sigma-Aldrich
Triisooctilamina	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$	Sigma-Aldrich
Toluol (Tolueno)	C_7H_8	Dinâmica
Acetonitrila	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Alphatec
Èter etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Alphatec
Acetato de Etila	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Dinâmica
Hexano	C_6H_{14}	Alphatec

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 13. Reagentes utilizados na pesquisa (Continuação)

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante
-----------	-------------------	------------

Propanona/Acetona	C ₃ H ₆ O	Alphatec
Éter dietílico	(C ₂ H ₅) ₂ O	Alphatec
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Vetec
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Anidrol
Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₄	Proquímicos
Ácido Bromídrico	HBr	Dinâmica
Ácido p-toluenossulfônico	C ₇ H ₈ O ₃ S	Resinac
Tetrafluoroborato de Sódio	NaBF ₄	Sigma-Aldrich

Fonte: Autoria própria (2019).

5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.3.1 Síntese do zwitterion *N,N,N*-tributilamonium-alcanosulfonato (**4a,b**)

O procedimento foi baseado na metodologia relatada por Dupont, Raiguel e Binnemans¹⁴.

Em um balão de vidro de uma boca com volume de 100 mL dissolveu-se a 1,3-propanosultona (0,010 mol, 1,22 g) em acetonitrila (5mL). A tributilamina (0,013 mol, 3,097 mL) foi dissolvida em acetonitrila (5mL) e lentamente adicionada a solução. A mistura foi refluxada e mantida sob agitação constante durante 72h, a 82 °C. Posteriormente, a acetonitrila foi removida utilizando o rotaevaporador, sob pressão reduzida. O zwitterion foi então lavado com tolueno e seco novamente sob pressão reduzida.

5.3.2 Síntese do zwitterion *N,N,N*-triisooctilamonium-alcanosulfonato (**5a,b**)

O procedimento foi baseado na metodologia relatada por Dupont, Raiguel e Binnemans¹⁴.

Em um balão de vidro de uma boca com volume de 100 mL dissolveu-se a 1,3-propanosultona (0,010 mol, 1,22 g) em tolueno (5mL). A triisooctilamina (0,013

mol, 5,63 mL) foi dissolvida em tolueno (5mL) e lentamente adicionada a solução. A mistura foi refluxada e mantida sob agitação constante durante 72h à 110 °C. Posteriormente, o tolueno foi removido utilizando o rotaevaporador, sob pressão reduzida. O zwitterion foi então lavado com éter dietílico e seco novamente sob pressão reduzida.

5.3.3 Síntese dos Líquidos Iônicos **6-9a-b**

Esta etapa foi baseada na metodologia relatada por Qin, *et al.* (2012)⁴².

Em um balão de vidro de uma boca com volume de 100 mL dissolveu-se 0,001 mol do zwitterion em 0,001 mol de ácido p-toluenossulfônico em diclorometano. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 4h, a 75 °C e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Os produtos (**4,5a-b**) foram submetidos a reação com ácido p-toluenossulfônico e ácido bromídrico obtendo os compostos (**6,7a-b**) e (**8,9a-b**).

5.3.4 Síntese dos Líquidos Iônicos **10a-b** e **11b**

Esta etapa foi baseada na metodologia relatada por Dupont, *et al.* (2004)³⁶.

Em um balão de vidro de uma boca com volume de 100 mL carregado com 0,001 mol do LI **8,9a-b**, equivalente a 0,001 mol de tetrafluoroborato de sódio em 0,001 mol de água destilada. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante durante 2h, a temperatura ambiente. A água foi removida sob pressão reduzida à 80 °C até peso constante. À suspensão restante foi adicionados 0,001 mol de diclorometano e 0,001 mol de sulfato de magnésio anidro. Após 1 h de repouso a suspensão foi filtrada e o material volátil foi removido sob pressão reduzida à 30 °C durante 2 h.

6 CONCLUSÃO

Os líquidos iônicos são uma alternativa mais verde para substituição de produtos químicos tóxicos. E cada vez mais busca-se a síntese de novos líquidos iônicos com características diferentes e que possam ter aplicações variadas.

Por meio do desenvolvimento deste trabalho foi possível buscar conhecimento teórico e prático da formação dos líquidos iônicos, aplicar tais conhecimentos por meio de experimentos laboratoriais e aperfeiçoar as reações, buscando e testando novas metodologias que resultem em rendimentos maiores e melhores.

Verificou-se que os zwitterions (**4,5a-b**), foram sintetizados em bons rendimentos. Ao comparar as análises termogravimétricas dos compostos (**4a,b**) com as análises dos reagentes 1,4-butanosulfona e tributilamina foi possível confirmar a formação dos produtos. Os produtos **4a,b** foram obtidos na forma de um sólido branco com rendimento de 95% (**4a**) e 60% (**4b**). Os compostos **5a e 5b** foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela, apresentando rendimento de 54% e 71% respectivamente.

Todas as análises de caracterização mostraram resultados característicos para a série de zwitterions **4,5a-b**, havendo algumas variações devido ao tamanho da cadeia carbônica.

Os líquidos iônicos **6-9a-b** foram sintetizados a partir do zwitterion (**4,5a-b**), com ácido p-toluenossulfônico ($C_7H_8O_3S$) (**6-7a-b**) ou ácido bromídrico (HBr) (**8-9a-b**) em diclorometano. Todos foram obtidos na forma de um produto ceroso de coloração amarela e apresentaram bons rendimentos entre 83% a 89%.

Os LI's **10a-b,11b** foram sintetizados a partir da troca do ânion dos LI's **8a-b,9b** com tetrafluoroborato de sódio ($NaBF_4$). Apresentaram bons rendimentos e foram obtidos também na forma de um produto ceroso de coloração amarela.

Todas as análises de caracterização mostraram resultados característicos para a série de Líquidos Iônicos **4,5a-b e 10a-b,11b**, havendo algumas variações devido ao tamanho da cadeia carbônica.

Dessa forma conclui-se que todas as sínteses propostas no início deste trabalho foram realizadas e apresentaram bons resultados, que comprovaram a formação dos produtos desejados. Estes Líquidos Iônicos poderão ser aplicados

futuramente e testados como substituintes ambientalmente mais corretos para a síntese de novos produtos.

7 REFERÊNCIAS

1. Tobiszewski M, Mechlin, Agata; Zygmunt, Bogdan; Namiesnik J. Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants. *Trends Anal Chem.* 2009;28(8):943-951.
2. Governo do Brasil. Acordos Globais. Disponível em <http://www.brasil.gov.br/noticias/me>. Acesso em: 20 Ago. 2018.
3. Lenardão EJ, Freitag RA, Dabdoub MJ, Batista ACF, Silveira C da C. “Green Chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quim Nova.* 2003;26(1):123-129.
4. Marco BA, Rechelo BS, Tótolí EG, Kogawa AC. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharm J.* 2019;27:1-8.
5. Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation Green Context. *R Soc Chem.* 2001;3:156-164.
6. Poliakov M, Licence P. Green chemistry. *Sustain Technol.* 2007;450:810-812.
7. Medeiros GA, Gonçalves SB, Rodrigues DS. Enzimas e Líquidos Iônicos : Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo Enzimas em Líquidos Iônicos : Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo. *Rev Virtual Química.* 2013;5(1):74-94.
8. Freemantle M. Chemical & Engineering News. 2000;78:37.
9. Freemantle M. Chemical & Engineering News. 2001;79:21.
10. Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquid-New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angew Chem.* 2000;39:3772-3789.
11. Wasserscheid, P; Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis.*; 2002.
12. Plechkova N V, Seddon KR. Applications of ionic liquids in the chemical industry.

- R Soc Chem.* 2008;37:123-150.
13. Xing H, Wang T, Zhou Z, Dai Y. Novel Brønsted-Acidic Ionic Liquids for Esterifications. *Am Chem Soc.* 2005;44:4147-4150.
 14. Dupont D, Raiguel S, Binnemans K. Sulfonic acid functionalized ionic liquids for dissolution of metal oxides and solvent extraction of metal ions. *Chem Commun.* 2015;51(43):9006-9009.
 15. Aquino A, Magalhães T, Pivatto B, Vecchia FD, Pelissoli N, Lemos T, Einloft S, Dullius J, Seferin M. Síntese de Líquidos Iônicos para Aplicação em Processos de Absorção de CO₂. *V Most Pesqui da Pós-Graduação – PUCRS.* 2010.
 16. Toledo F dos S. *Meio Ambiente Em Foco.* Vol 3. Editora Po. Belo Horizonte; 2019.
 17. Marco BA De, Rechelo BS, Tótolí EG, Kogawa AC, Regina H, Salgado N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts : A review. *Saudi Pharm J.* 2019;27:1-8.
 18. Jungstedt L. *Direito Administrativo: Legislação.*; 2002.
 19. Linthorst JA. An overview : origins and development of green chemistry. *Found Chem.* 2010;12:55-68.
 20. Hitce J, Xu J, Brossat M, Dublanquet A, Philippe M, Dalko-csiba M. UN Sustainable Development Goals: how can sustainable/green chemistry contribute? Green Chemistry as a source of sustainable innovations in the cosmetic industry. *Curr Opin Green Sustain Chem.* 2018;13:164-169.
 21. Anastas P, Eghbali N. Green Chemistry : Principles and Practice. *R Soc Chem.* 2010;39:301-312. doi:10.1039/b918763b
 22. Anastas PT. Green Chemistry and the role of analytical methodology development. *Crit Rev Anal Chem.* 1999;29(3):167-175.
 23. Prat D, Hayler J, Wells A. A survey of solvent selection guides. *Green Chem.* 2014.

24. Wilkes JS. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* 2002;4:73-80.
25. Earle MJ, Seddon KR. Ionic liquids . Green solvents for the future *. 2000;72(7):1391-1398.
26. Lozano P. Enzymes in neoteric solvents: From one-phase to multiphase systems. *R Soc Chem.* 2010;12:555-569.
27. Robello G, Camilo S, Dupont J, et al. Addition of activated olefins to cyclic N -acyliminium ions in ionic liquids. *R A Pilli al / Tetrahedron Lett* 47. 2006;47:1669-1672.
28. Howarth J, Hanlon K, Fayne D, McCormac P. Moisture stable dialkylimidazolium salts as heterogeneous and homogeneous Lewis acids in the Diels-Alder reaction. *Tetrahedron Lett.* 1997;38(17):3097-3100.
29. Consorti, CS, Souza, RFde, Dupont, J, Suarez, P. Estes compostos foram chamados de sais fundidos à temperatura ambiente ou, como são mais conhecidos atualmente, líquidos iônicos e foram empregados na reação de baterias e em eletroquímica. *Quím Nov.* 2001;24(6):830-837.
30. Schrekker HS, Silva DO, Gelesky MA, et al. Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids. *J Braz Chem Soc.* 2008;19(3):426-433.
31. He L, Qin S, Chang T, Sun Y, Gao X. Biodiesel synthesis from the esterification of free fatty acids and alcohol catalyzed by long-chain Brønsted acid ionic liquid. *Catal Sci Technol.* 2013;3(207890):1102-1107.
32. Renner R. An Industrial Cleanup Solution. *Environ Sci Technol.* 2001;October:411-413.
33. Namboodiri V V, Varma RS. Solvent-Free Sonochemical Preparation of Ionic Liquids. 2002;(10):2001-2003.
34. Fang D, Zhou X, Ye Z, Liu Z. Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as

- Dual Solvent - Catalysts for Fischer Esterifications. *Am Chem Soc.* 2006;45:7982-7984.
35. Souza DA De, Scapin E, Guarda EA. Síntese de biodiesel catalisada por líquido iônico utilizando óleos de soja e pinhão-manso como matéria-prima. *Semin iniciação científica UFT.* 2012:1-5.
 36. Dupont J; Consorti CS, Suarez PAZ, Souza RF de. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based. *Org Synth.* 2004;79:236-239.
 37. Dong F, Jun L, Xinli Z, Zhiwen Y, Zuliang L. One-pot green procedure for Biginelli reaction catalyzed by novel task-specific room-temperature ionic liquids. *J Mol Catal A Chem.* 2007;274(1-2):208-211.
 38. Ashraf M, Hassan T, Ibrahim M, Nancarrow P, Faheem M. Spent caustic treatment using hydrophobic room temperatures ionic liquids. *J Ind Eng Chem.* 2018;65:325-333.
 39. Fiegenbaum F, Martini EM, Souza MO De, Becker MR, Souza RF De. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. *J Power Sources.* 2013;243:822-825.
 40. Shahrom M, Shahrom R, Nordin AR, Wilfred CD. Journal of Environmental Chemical Engineering The improvement of activated carbon as CO₂ adsorbent with supported amine functionalized ionic liquids. *J Environ Chem Eng.* 2019;7:103319.
 41. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. *Introduction to Spectroscopy.* 5th ed.; 2013.
 42. Li XL, Ling QL, Liu ZL, Xing XD, Zhu XQ, Meng X. Reusable and Efficient Polystyrene-supported Acidic Ionic Liquid Catalyst for Mononitration of Aromatic Compounds. *Bull Korean Chem Soc.* 2012;33:3373-3377.
 43. Cordeiro YM, Azevedo BD De, Soares RM, Silva S. Aplicação do Polietileno no Contexto da Química Verde. 2018;8:26-33.

APÊNDICE

APÊNDICEA – ANÁLISES TÉRMICAS

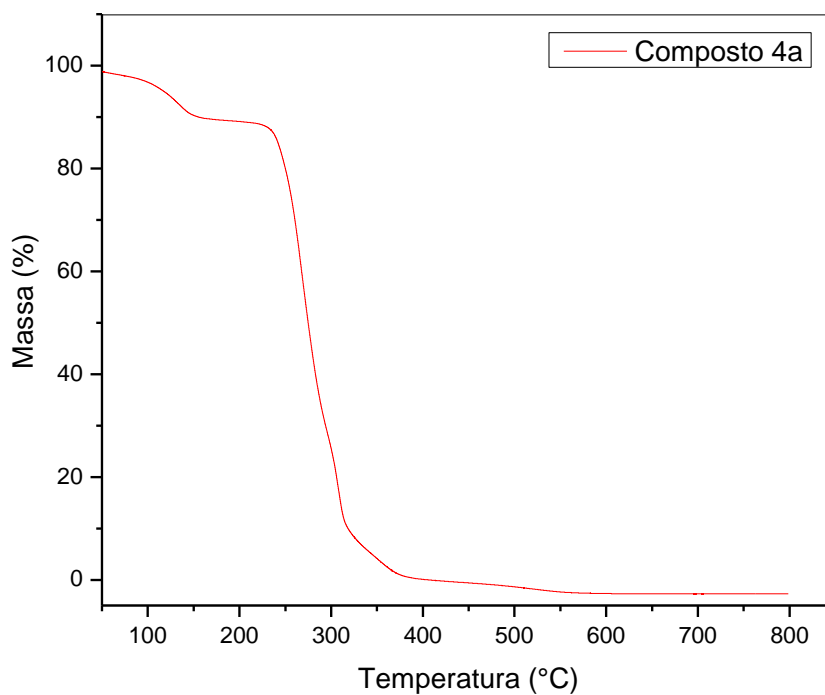


Figura 1. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 4a.
Fonte: Autoria própria (2019).

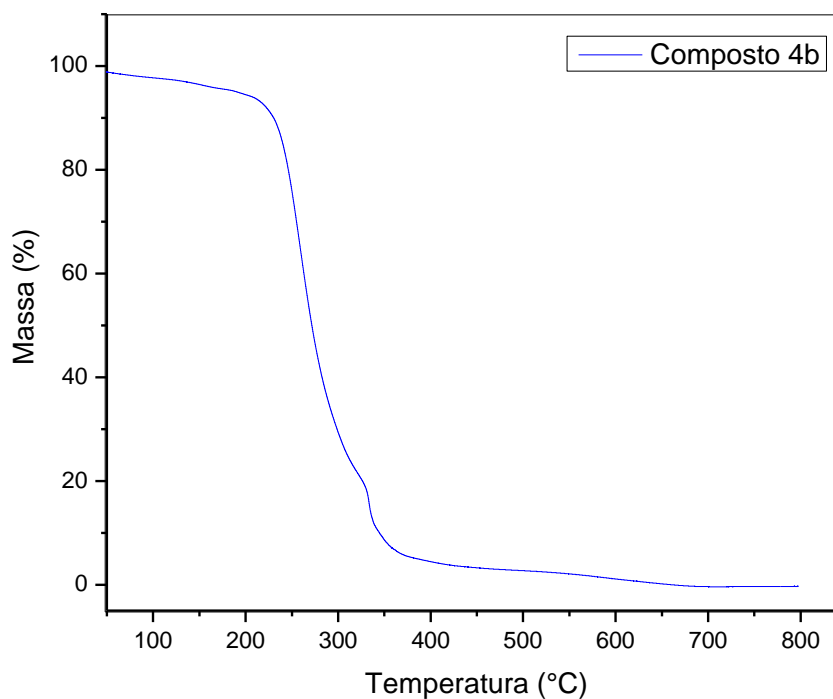


Figura 2. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 4b.
Fonte: Autoria própria (2019).

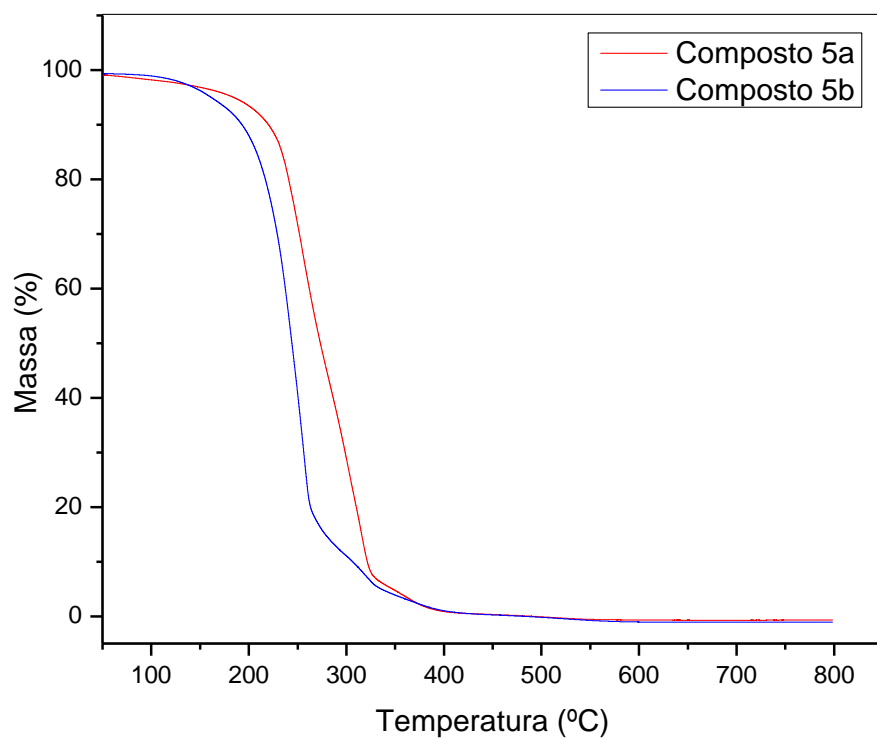


Figura 3. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 5a,b.
Fonte: Autoria própria (2019).

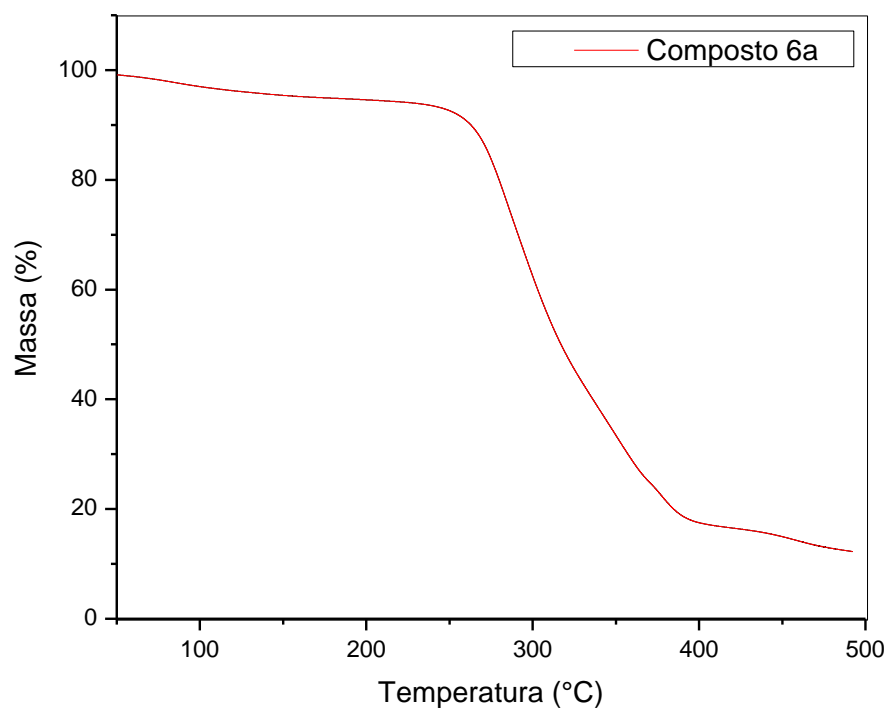


Figura 4. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 6a.
Fonte: Autoria própria (2019).

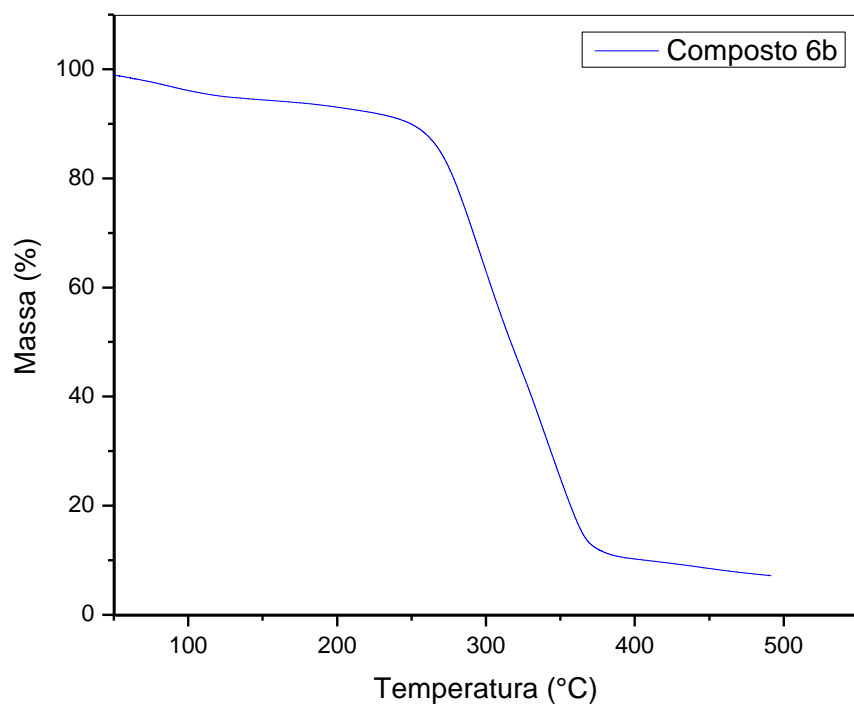


Figura 5. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 6b.
Fonte: Autoria própria (2019).

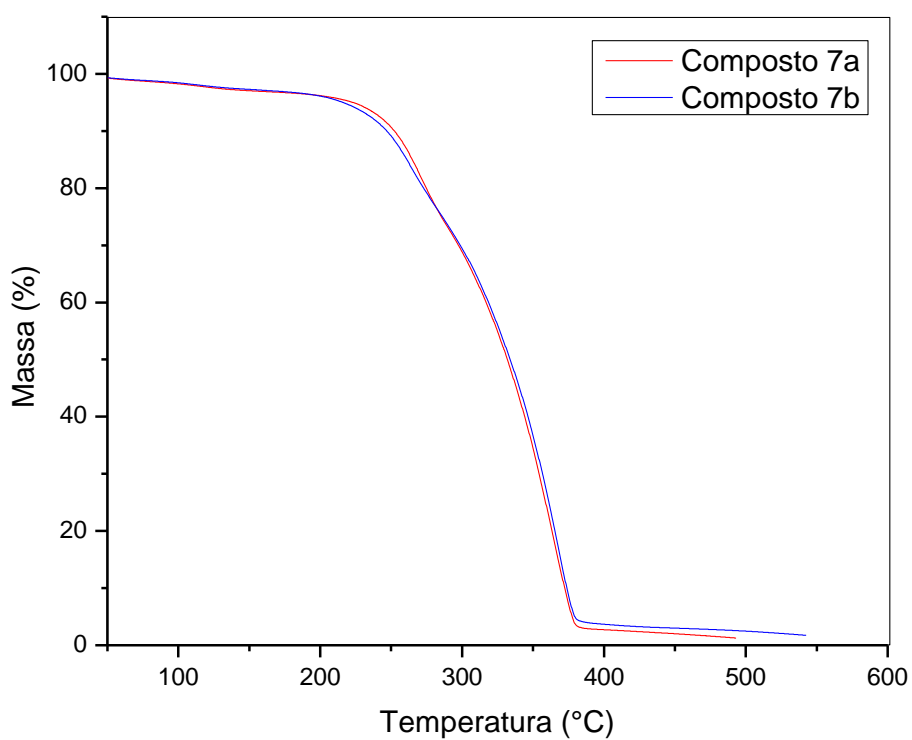


Figura 6. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 7a,b.
Fonte: Autoria própria (2019).

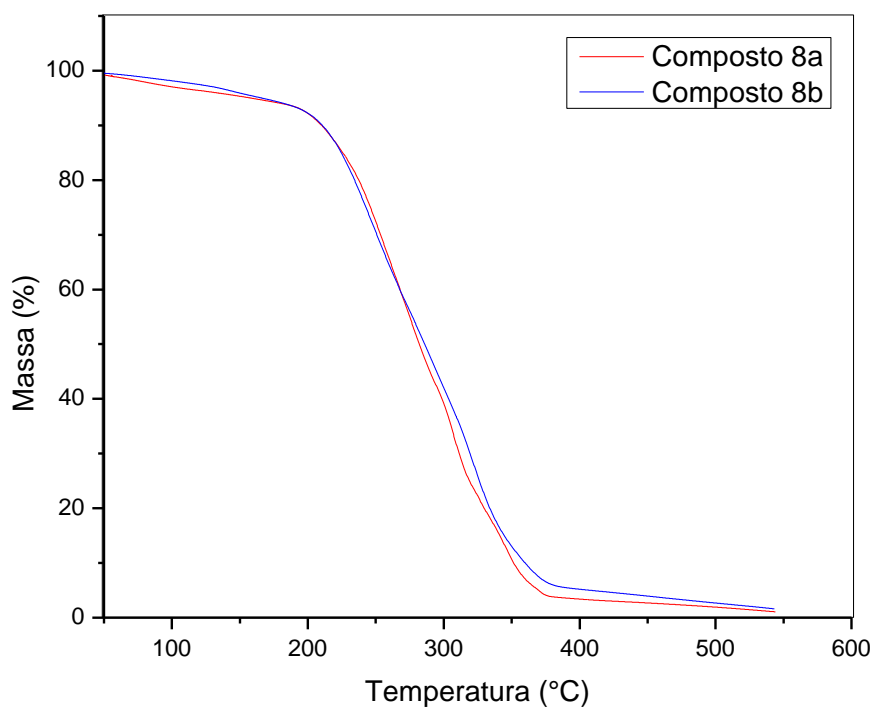


Figura 7. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 8a,b.
Fonte: Autoria própria (2019).

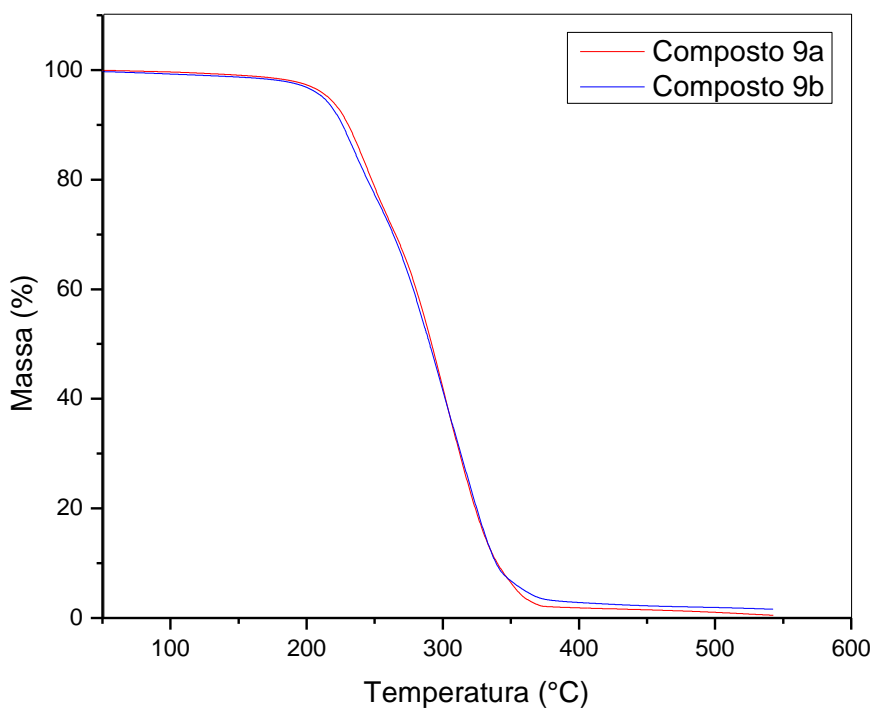


Figura 8. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 9a,b.
Fonte: Autoria própria (2019).

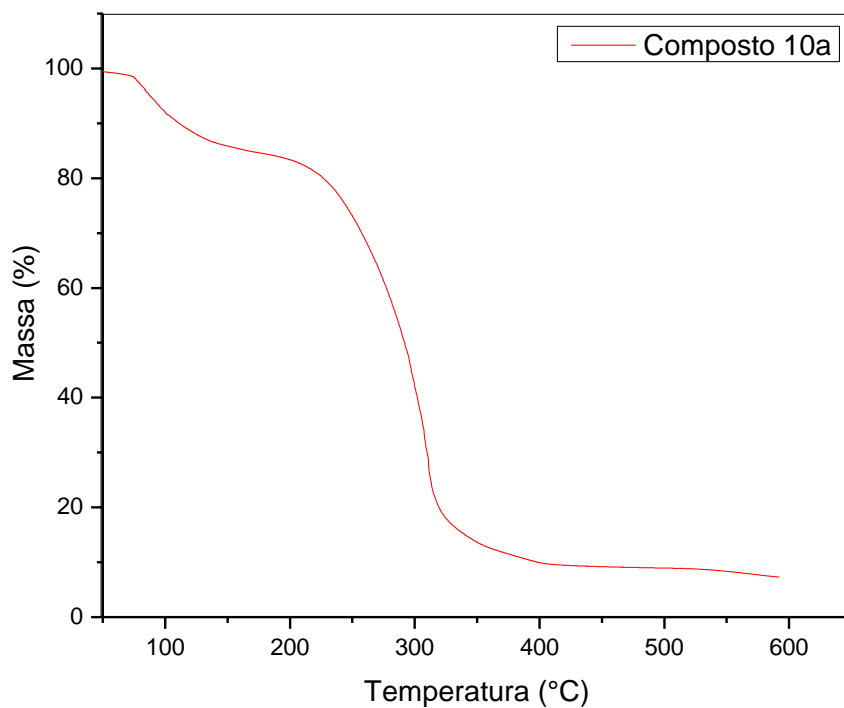


Figura 9. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 10a.
Fonte: Autoria própria (2019).

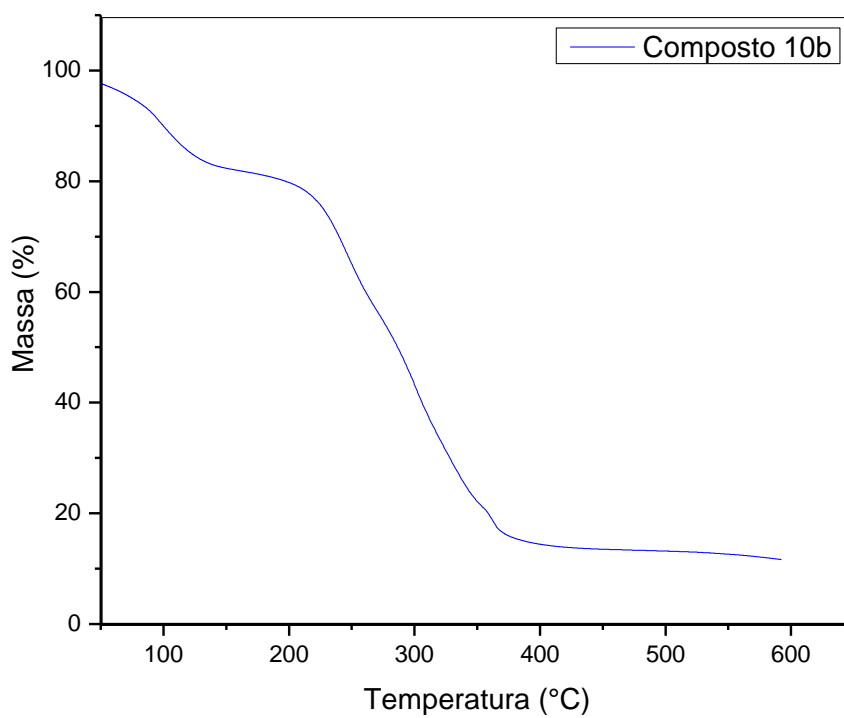


Figura 10. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 10b.
Fonte: Autoria própria (2019).

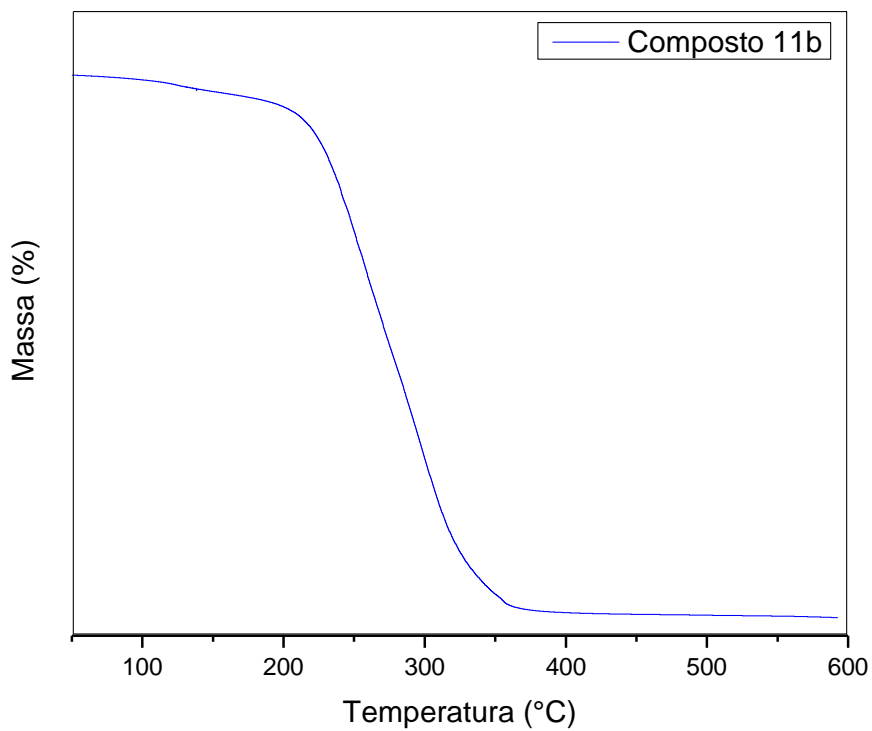
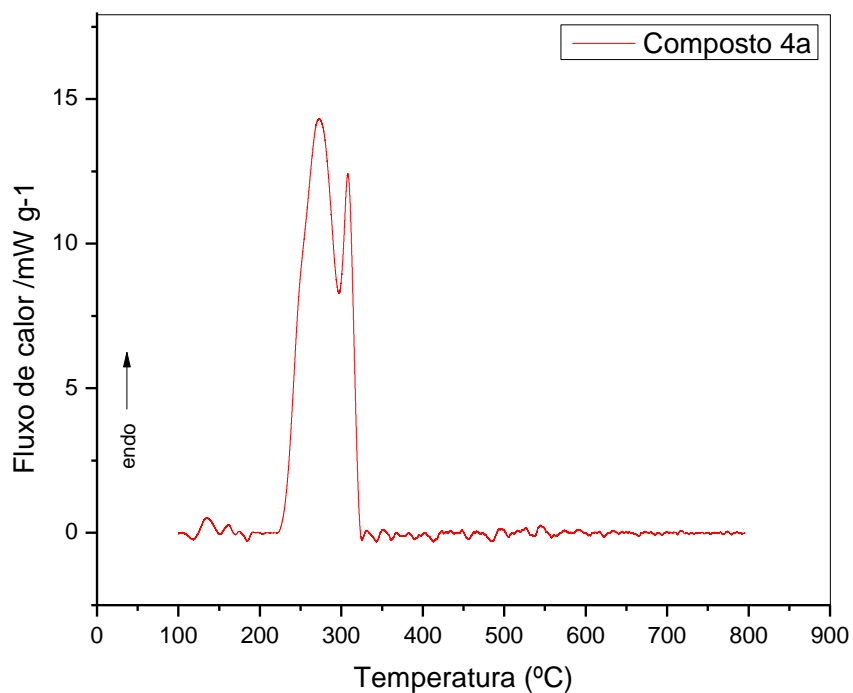


Figura 11. Análise termogravimétrica (TGA) do composto 11b.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 12. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 4a.

Fonte: Autoria própria (2019).

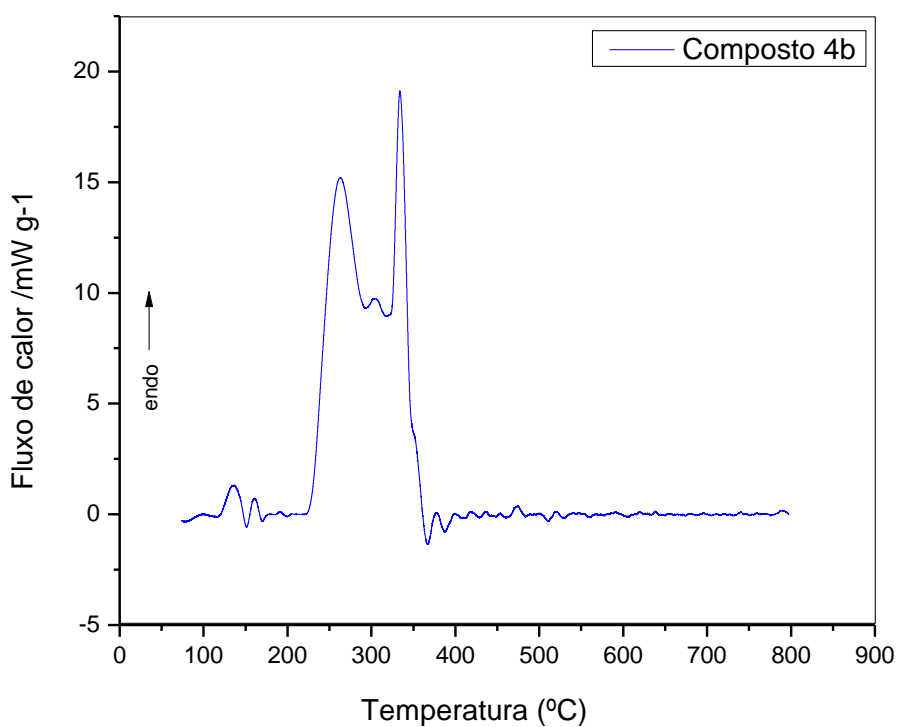


Figura 13. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 4b.
Fonte: Autoria própria (2019).

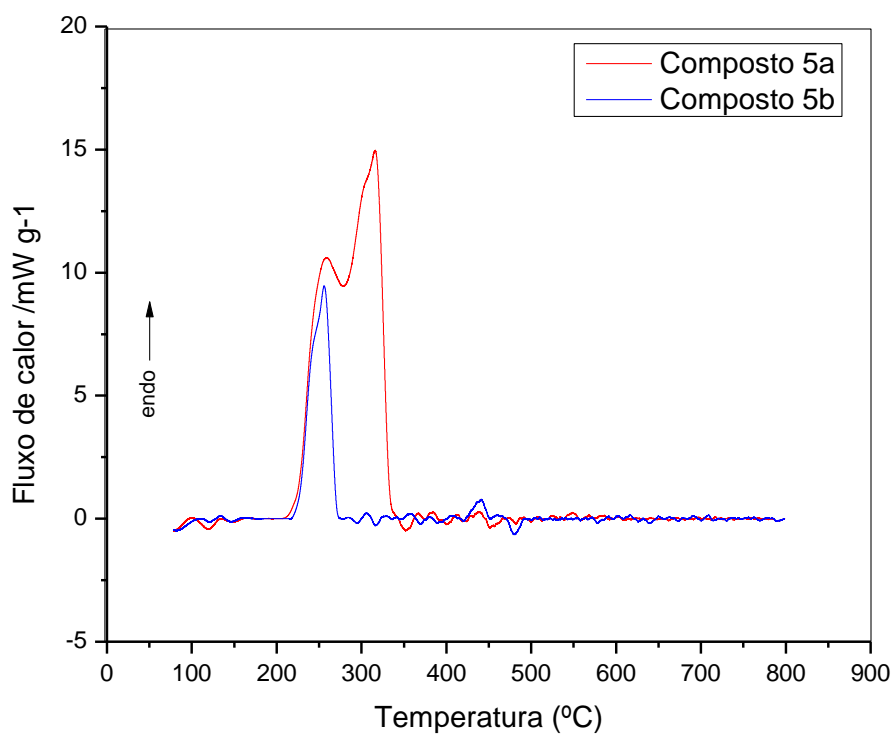


Figura 14. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 5a,b.

Fonte: Aatoria própria (2019).

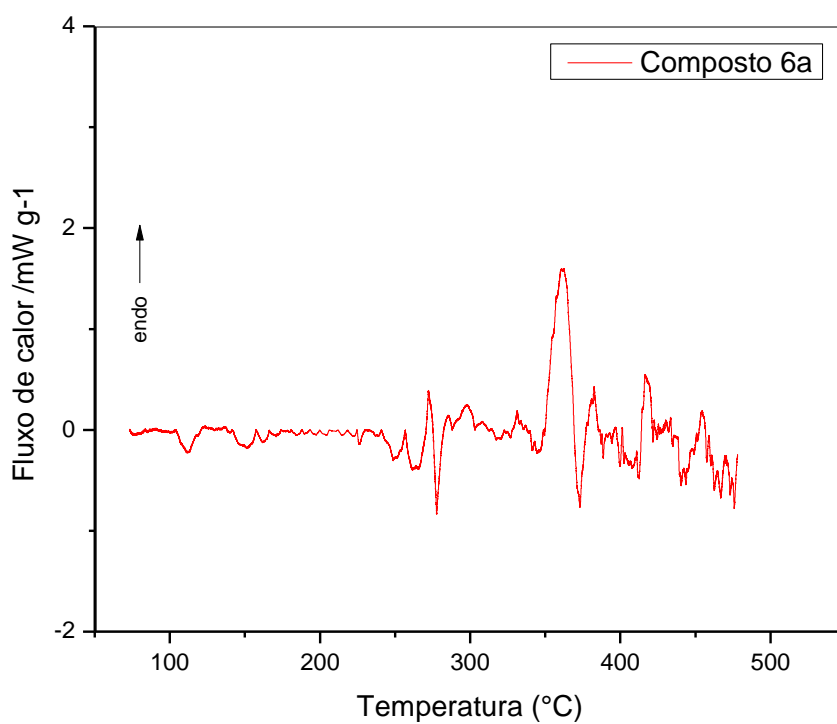


Figura 15. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 6a.
Fonte: Aatoria própria (2019).

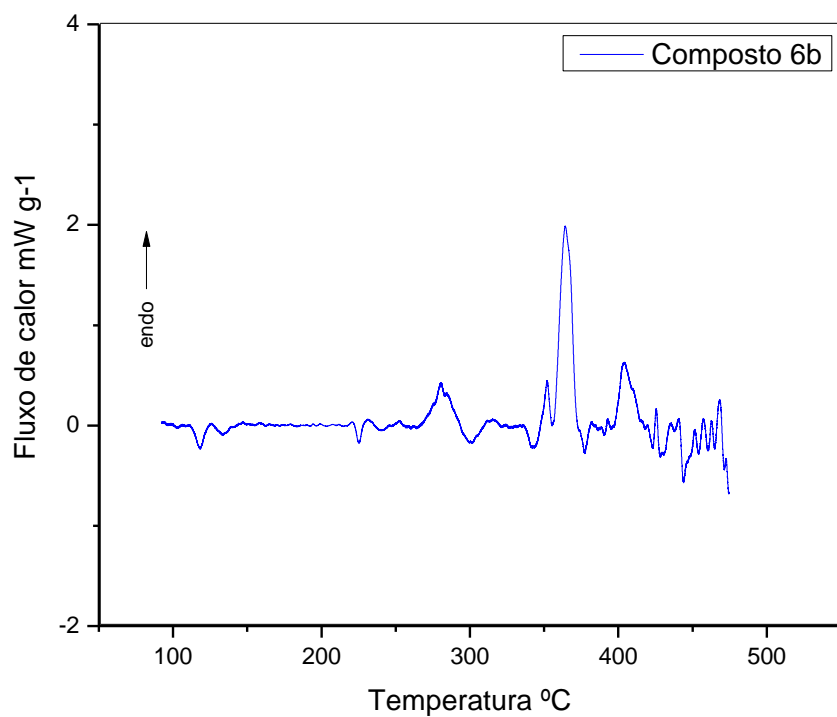


Figura 16. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 6b.
Fonte: Aatoria própria (2019).

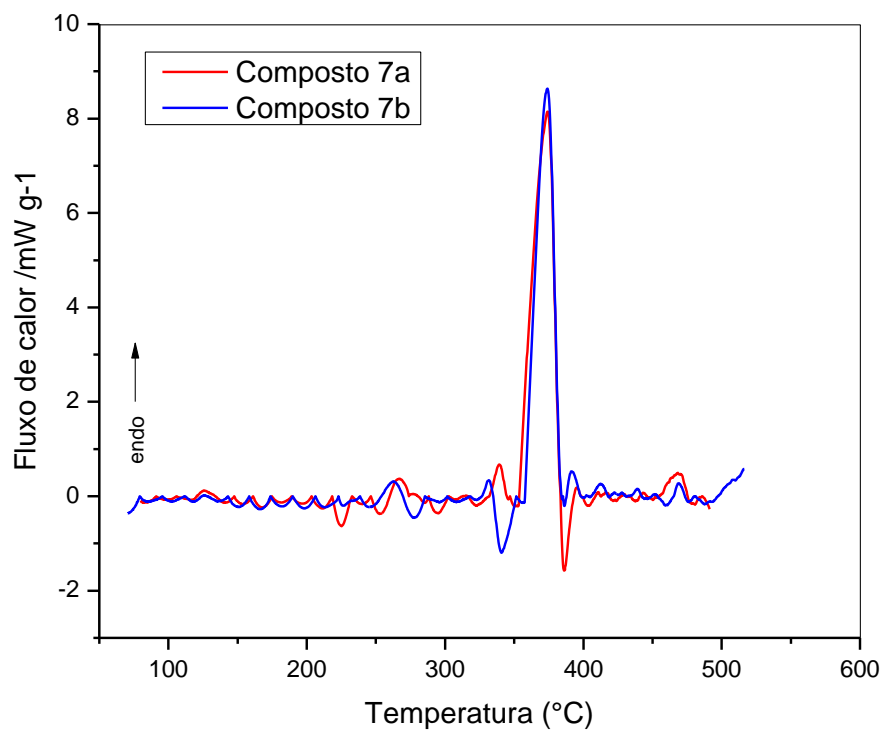
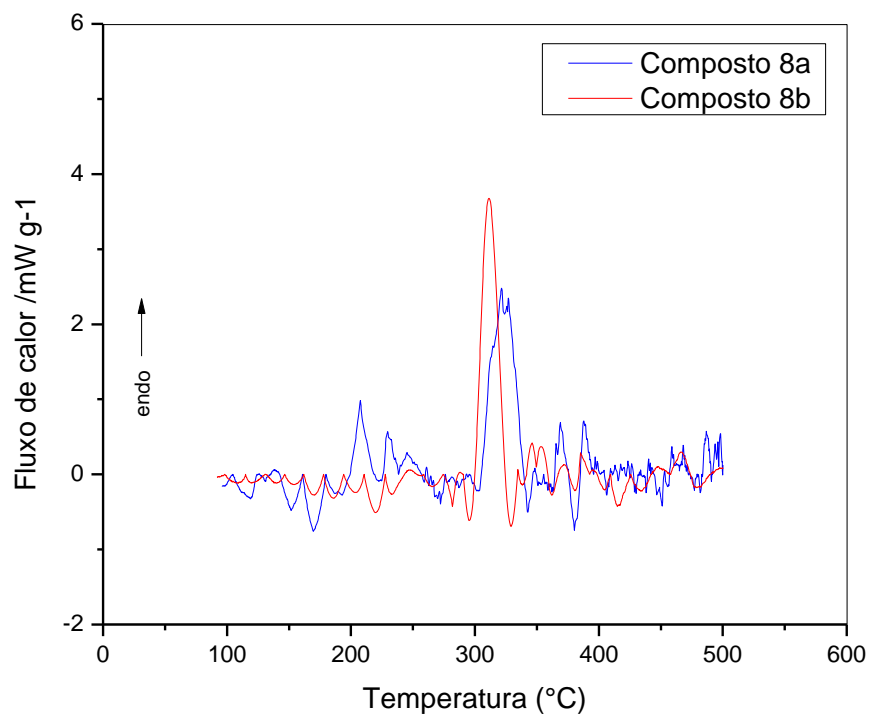


Figura 17. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 7a,b.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 18. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 8a,b.

Fonte: Autoria própria (2019).

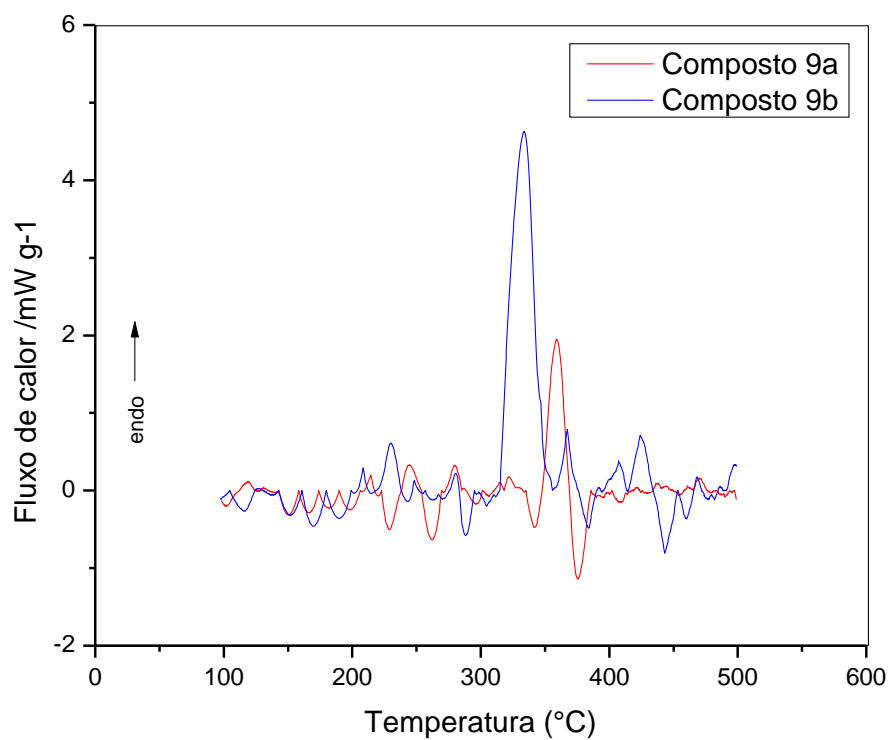


Figura 19. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 9a,b.
Fonte: Autoria própria (2019).

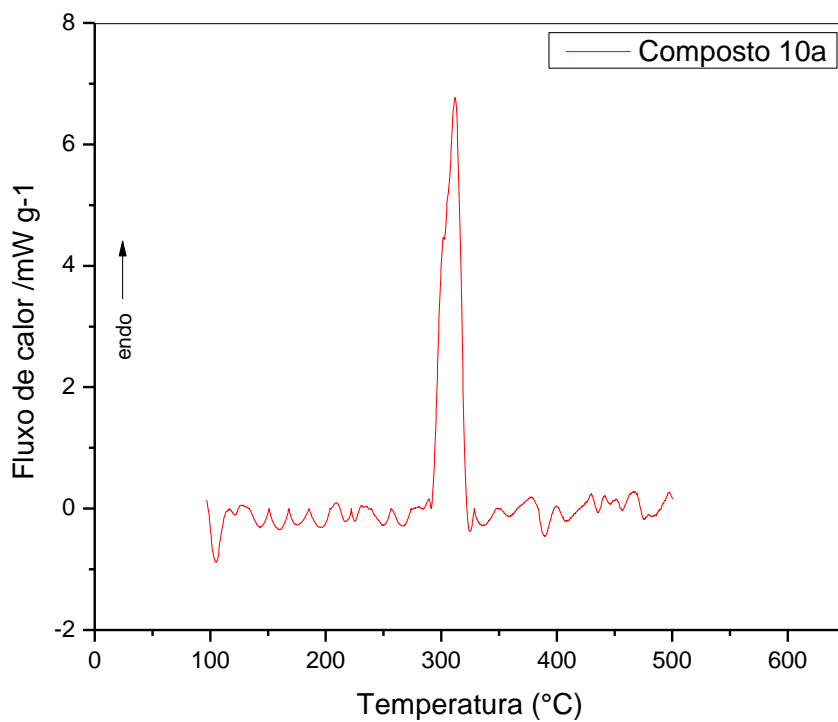


Figura 20. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 10a.

Fonte: Autoria própria (2019).

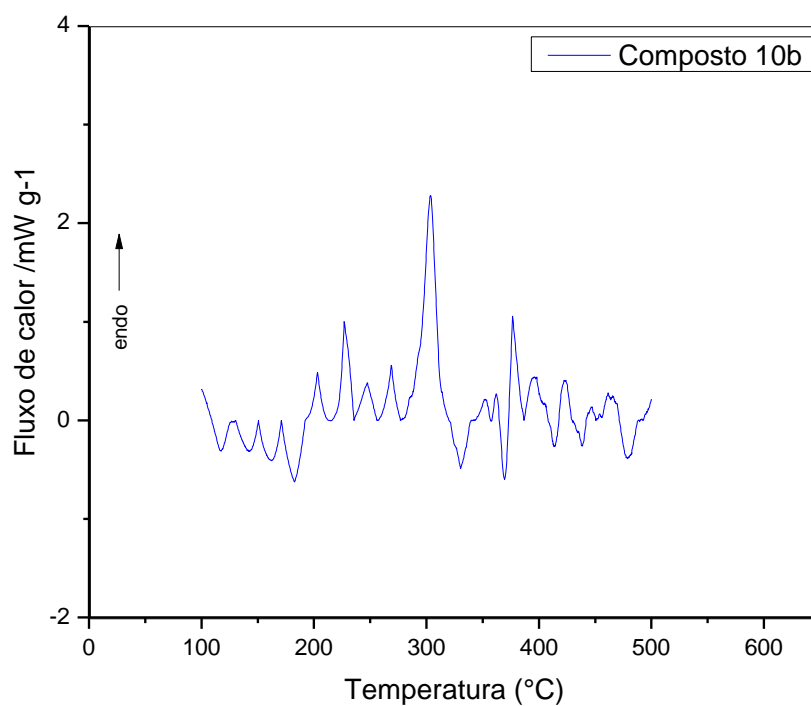


Figura 21. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 10b.
Fonte: Autoria própria (2019).

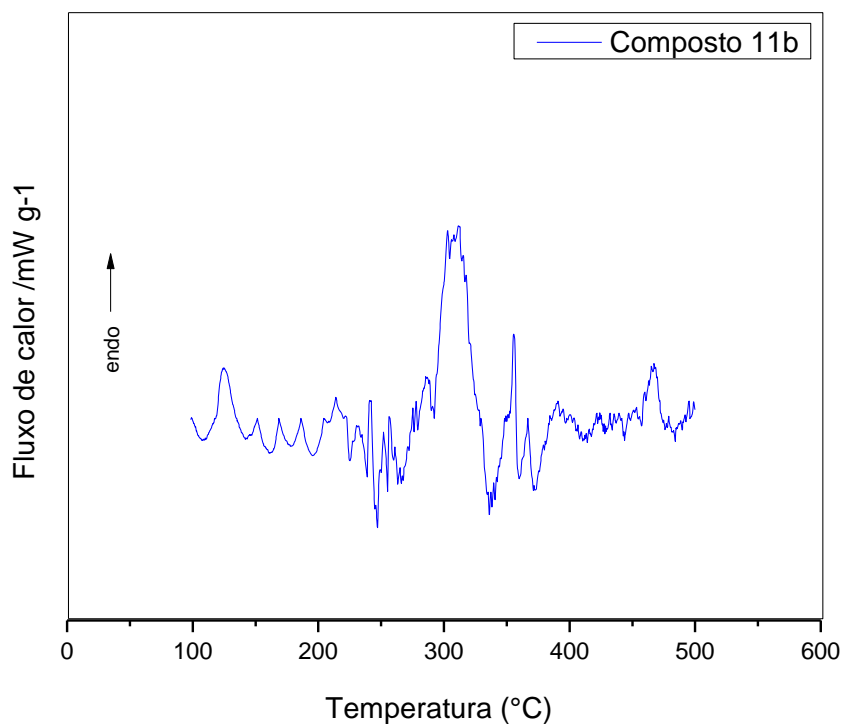


Figura 22. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto 11b.

Fonte: Autoria própria (2019).

APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

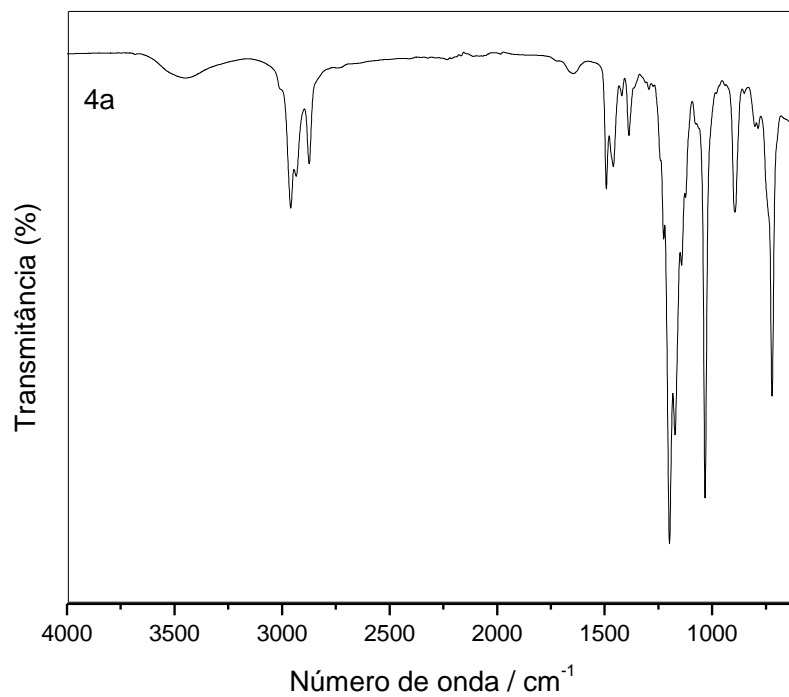


Figura 23. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 4a.
Fonte: Autoria própria (2019).

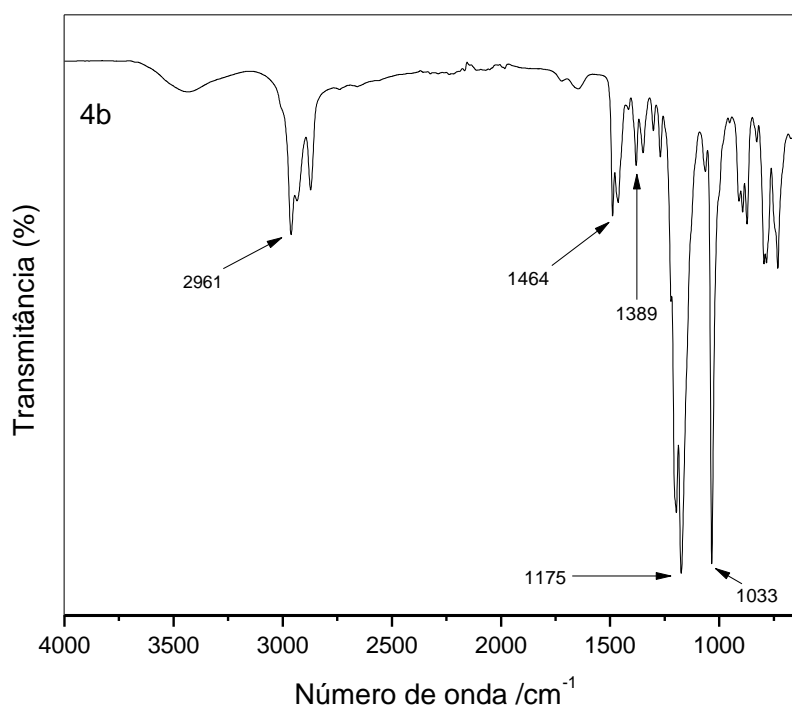


Figura 24. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 4b.
Fonte: Autoria própria (2019).

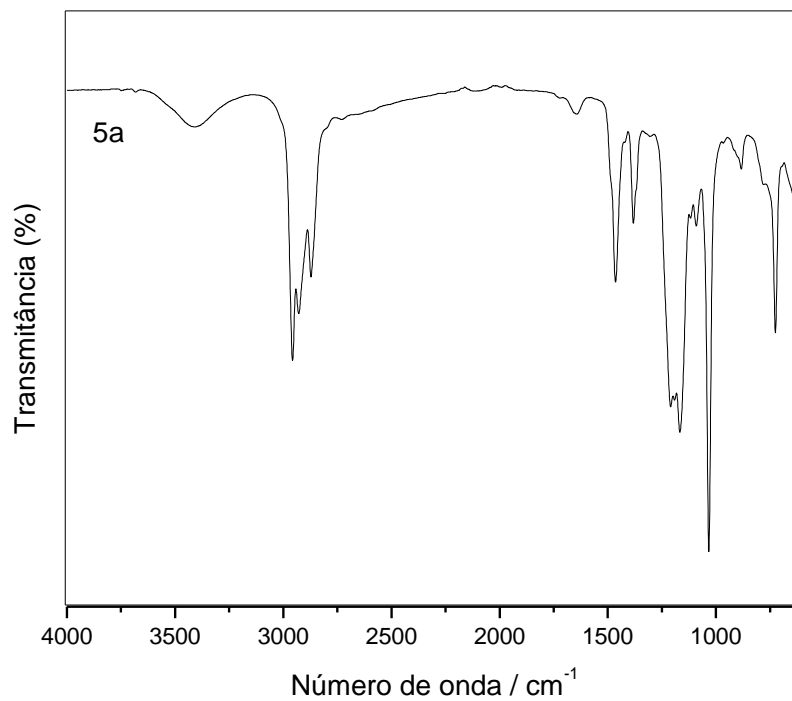


Figura 25. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 5a.
Fonte: Autoria própria (2019).

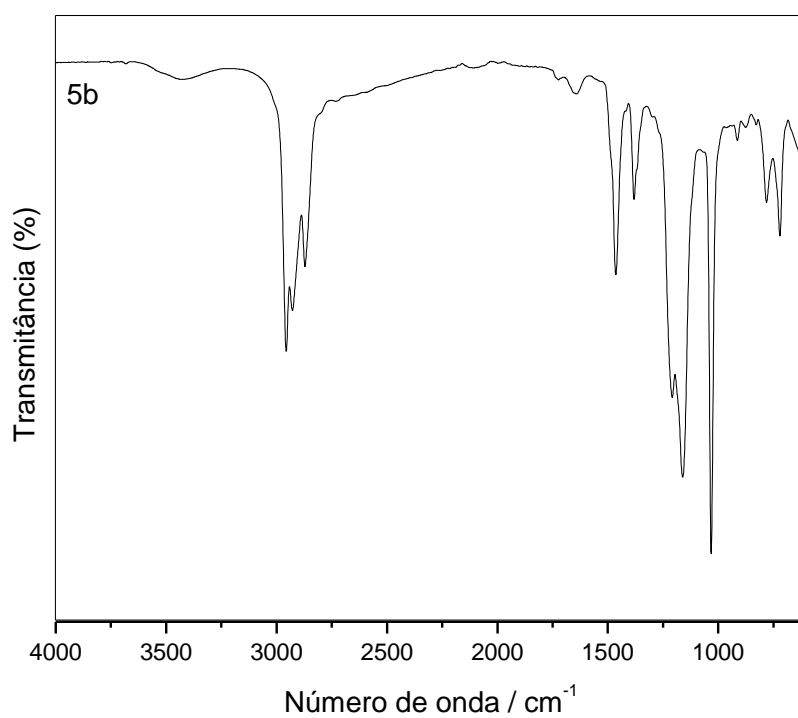


Figura 26. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 5b.
Fonte: Autoria própria (2019).

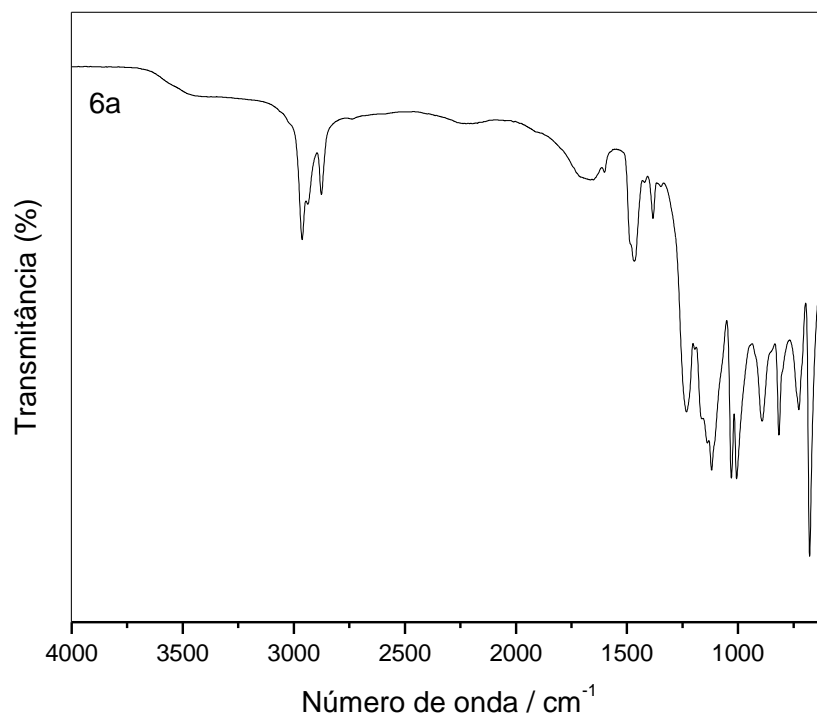


Figura 27. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 6a.
Fonte: Autoria própria (2019).

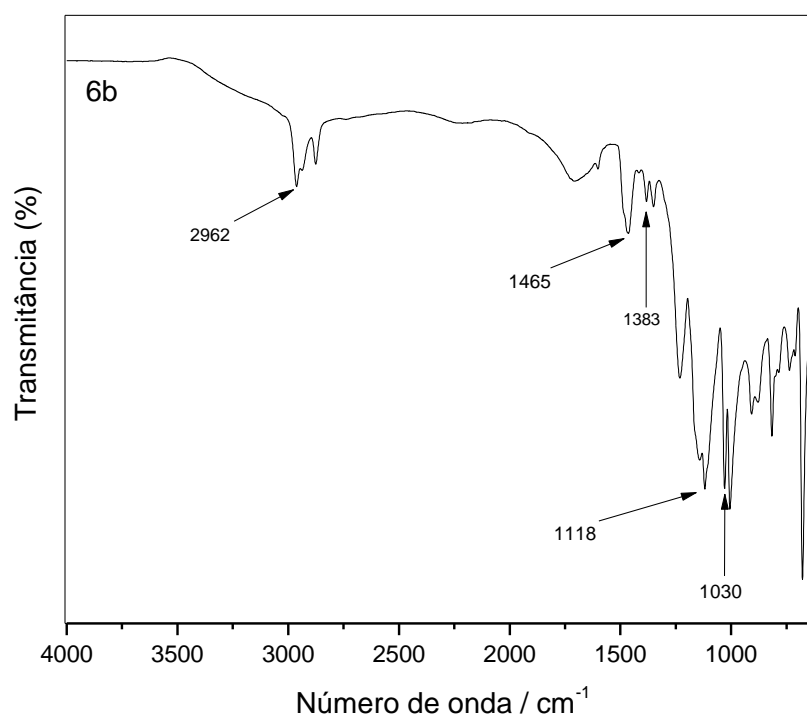


Figura 28. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 6b.
Fonte: Autoria própria (2019).

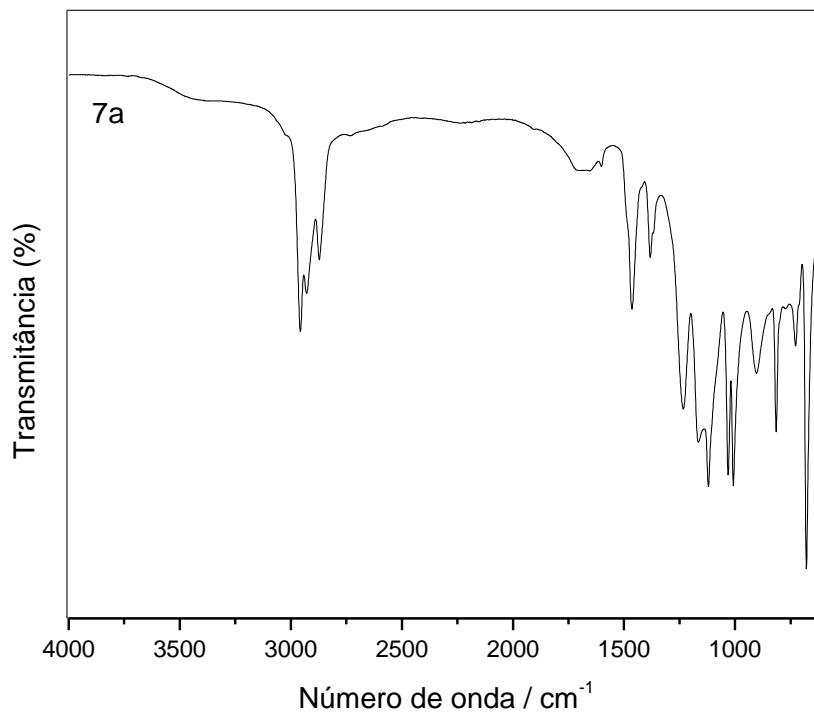


Figura 29. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 7a.
Fonte: Autoria própria (2019).

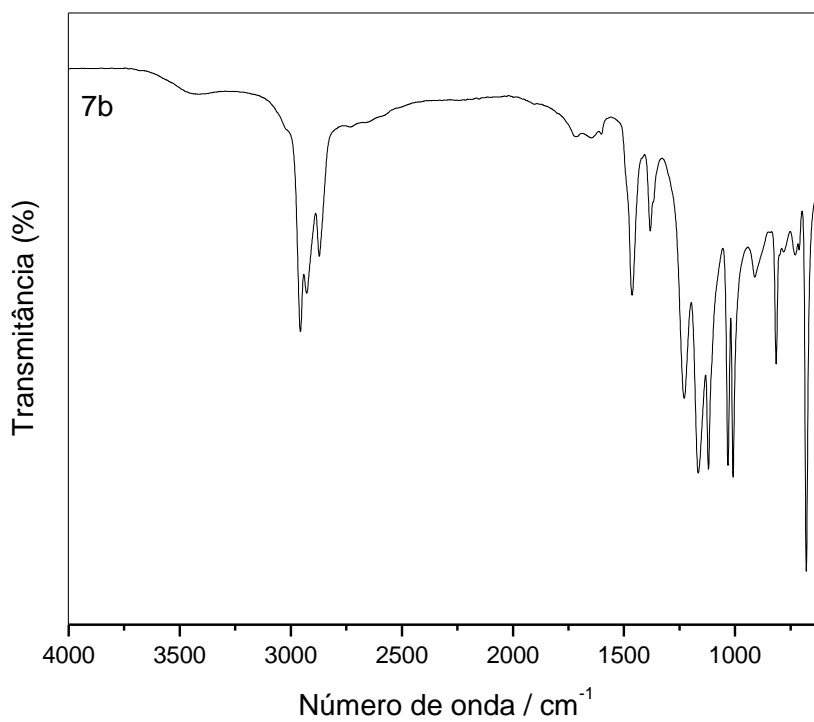


Figura 30. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 7b.
Fonte: Autoria própria (2019).

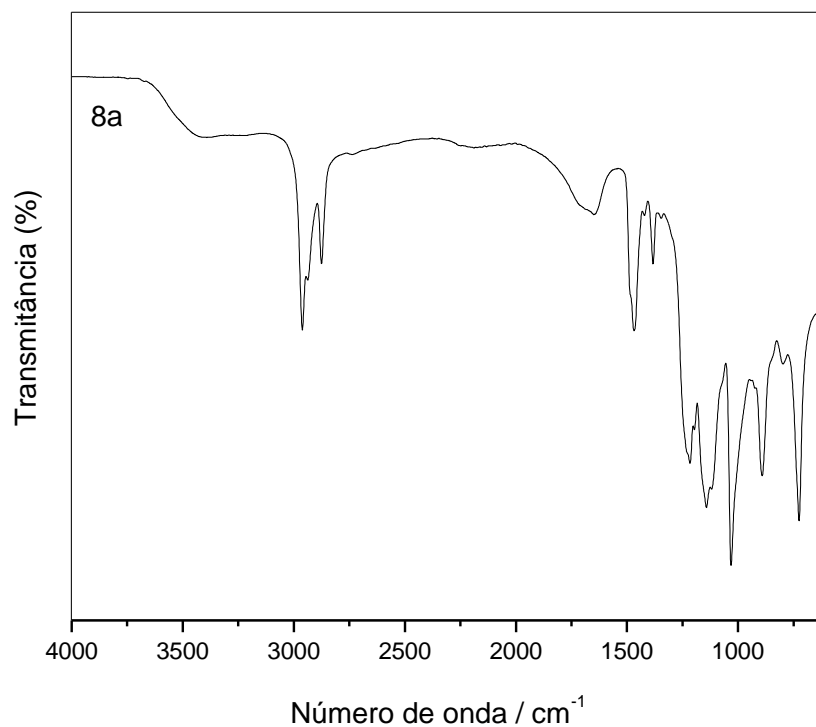


Figura 31. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 8a.
Fonte: Autoria própria (2019).

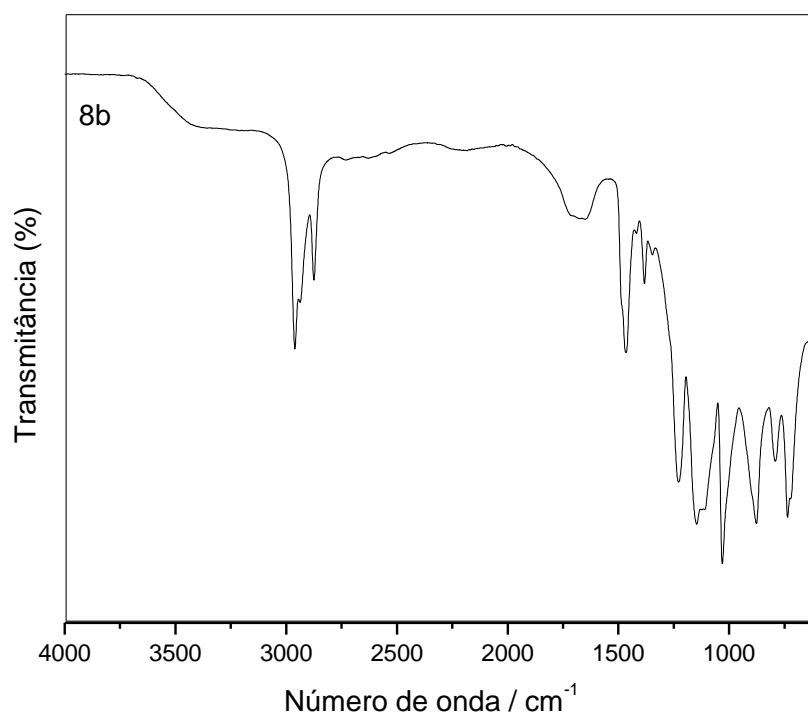


Figura 32. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 8b.
Fonte: Autoria própria (2019).

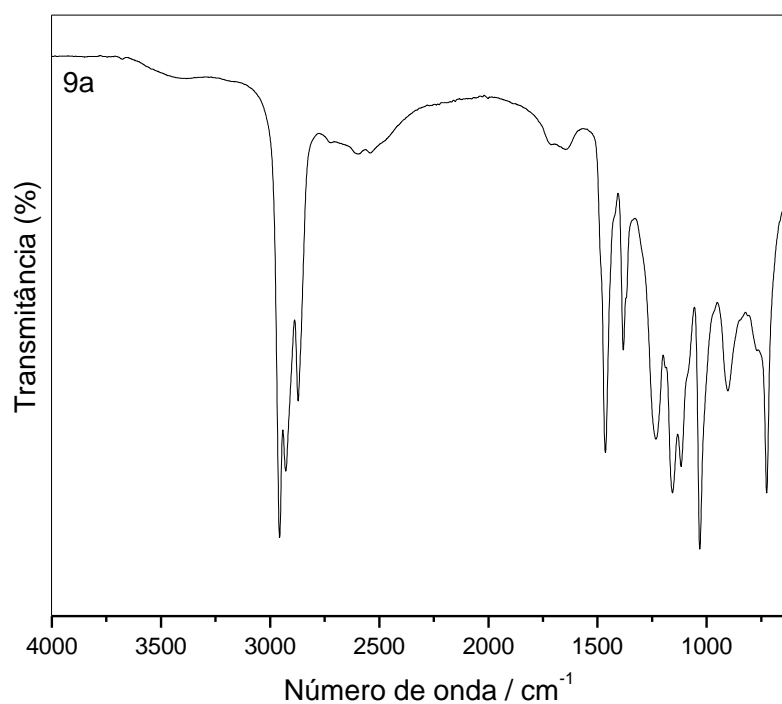


Figura 33. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 9a.
Fonte: Autoria própria (2019).

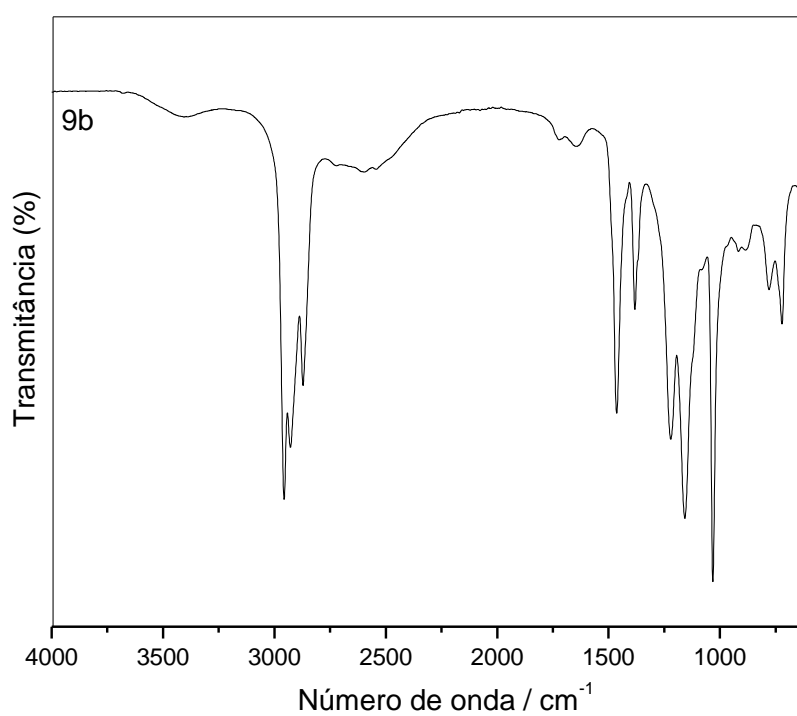


Figura 34. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 9b.

Fonte: Autoria própria (2019).

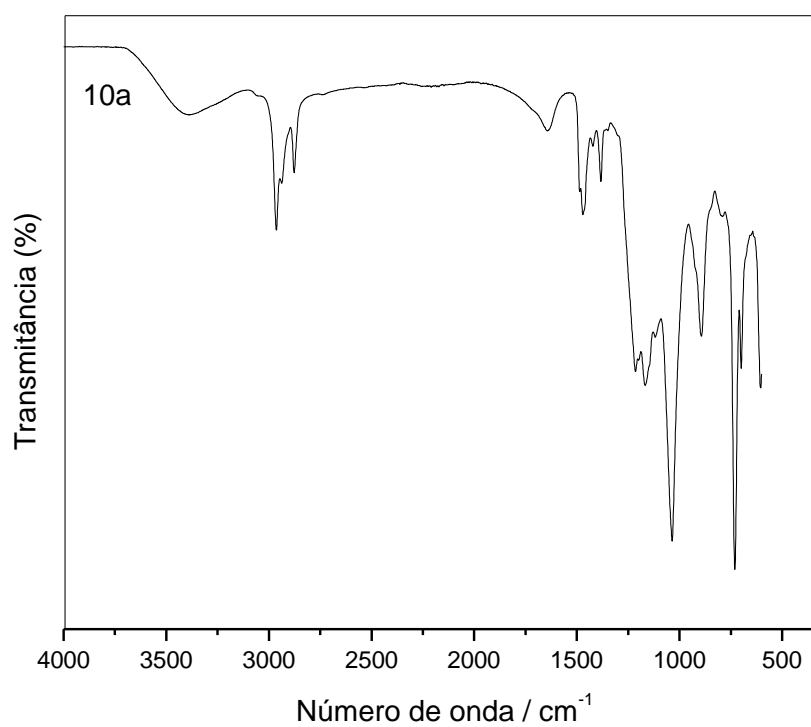


Figura 35. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 10a.
Fonte: Autoria própria (2019).

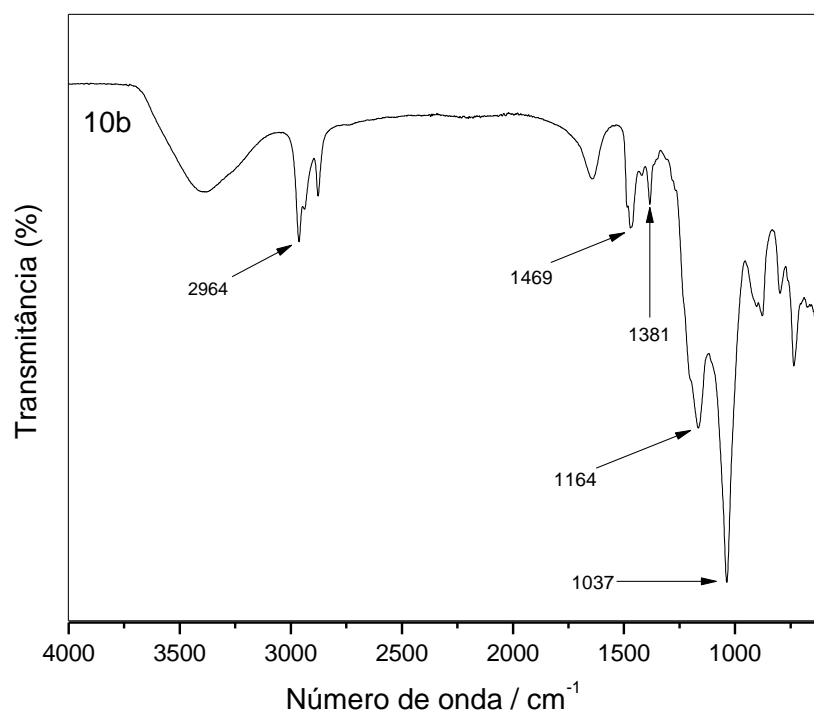


Figura 36. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 10b.

Fonte: Autoria própria (2019).

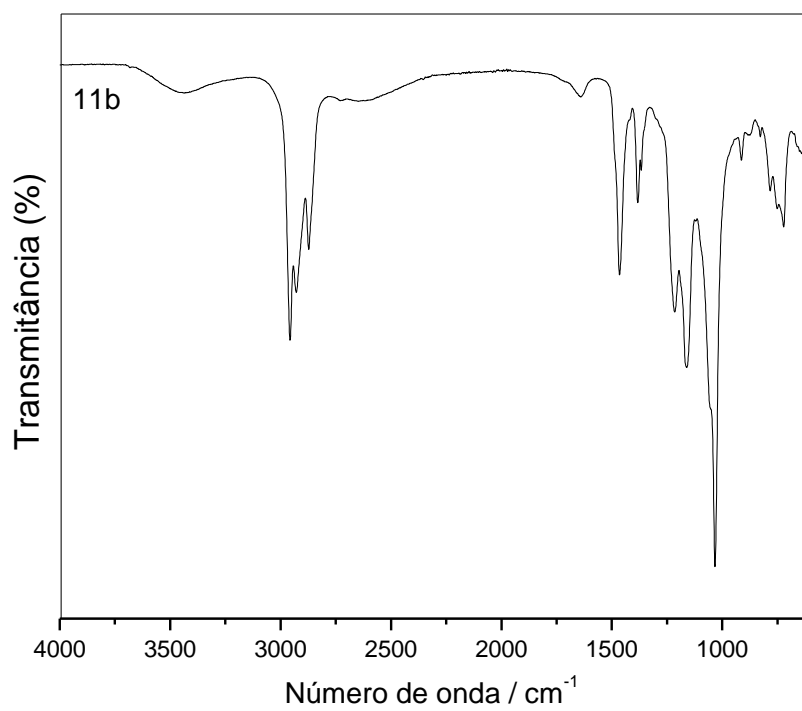


Figura 37. Análise de espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 11b.
Fonte: Autoria própria (2019).

APÊNDICE C – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

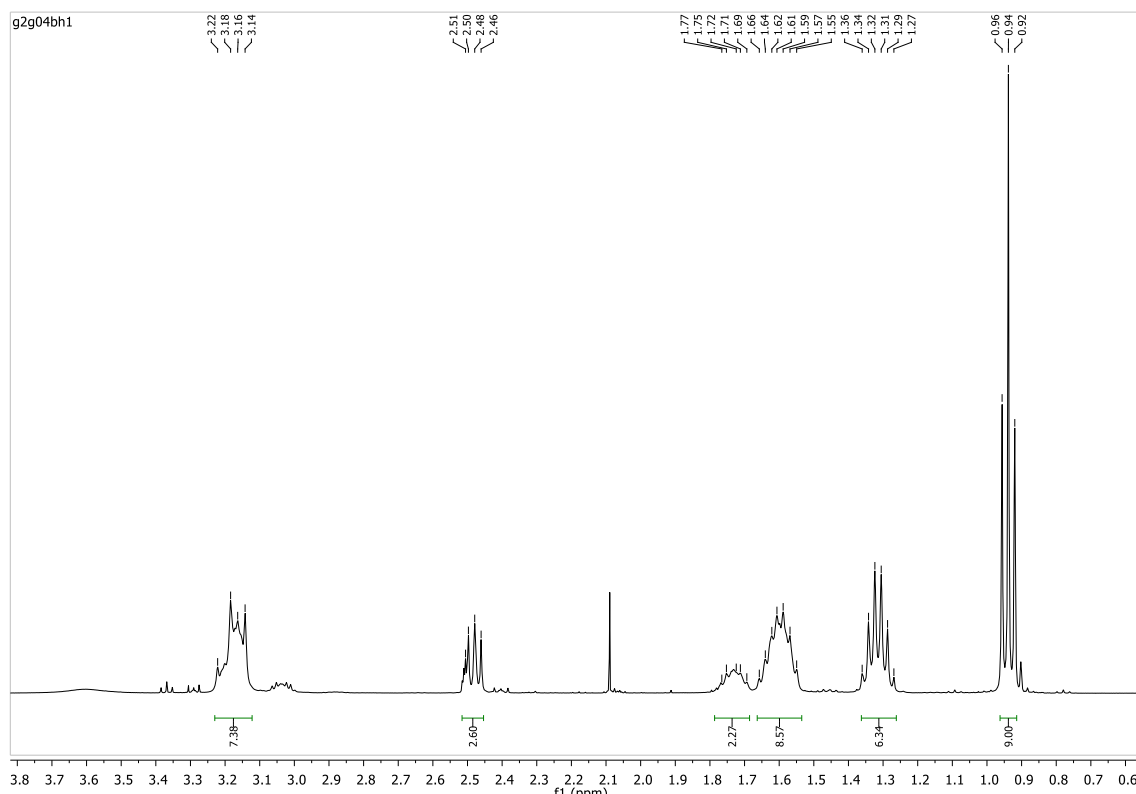


Figura 28. Espectro de RMN ^1H do composto 4b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

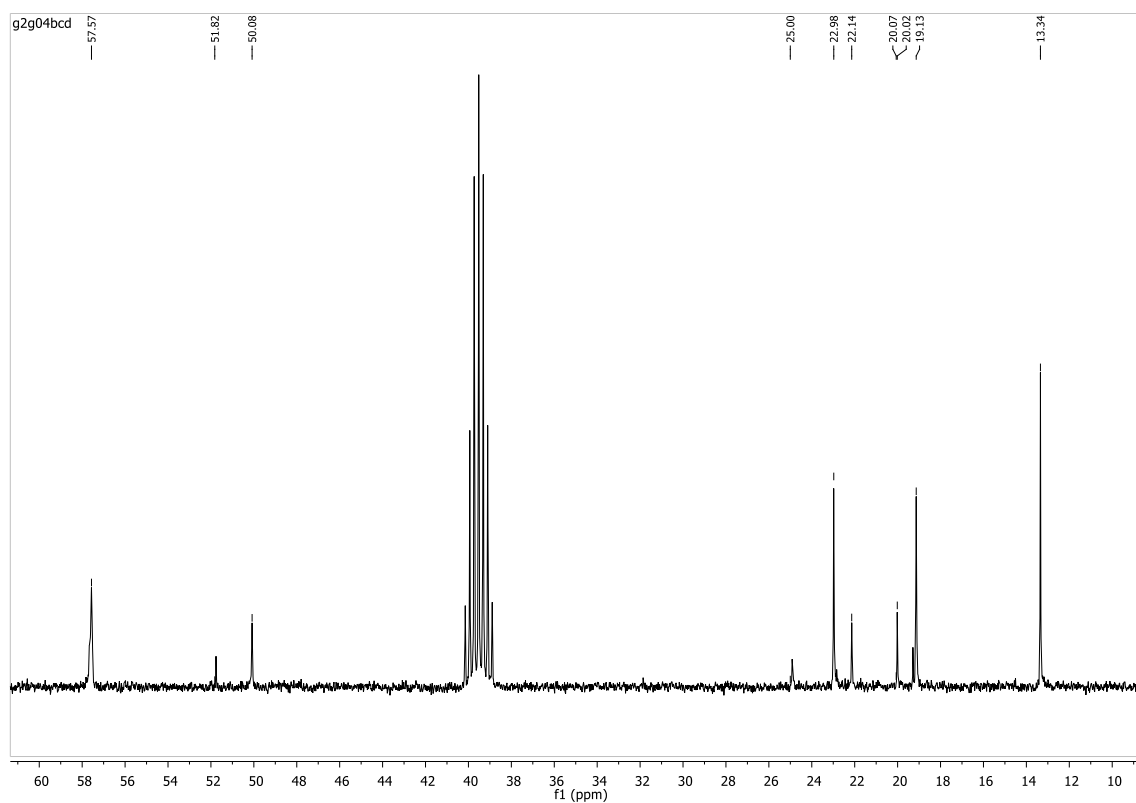


Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C do composto 4b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

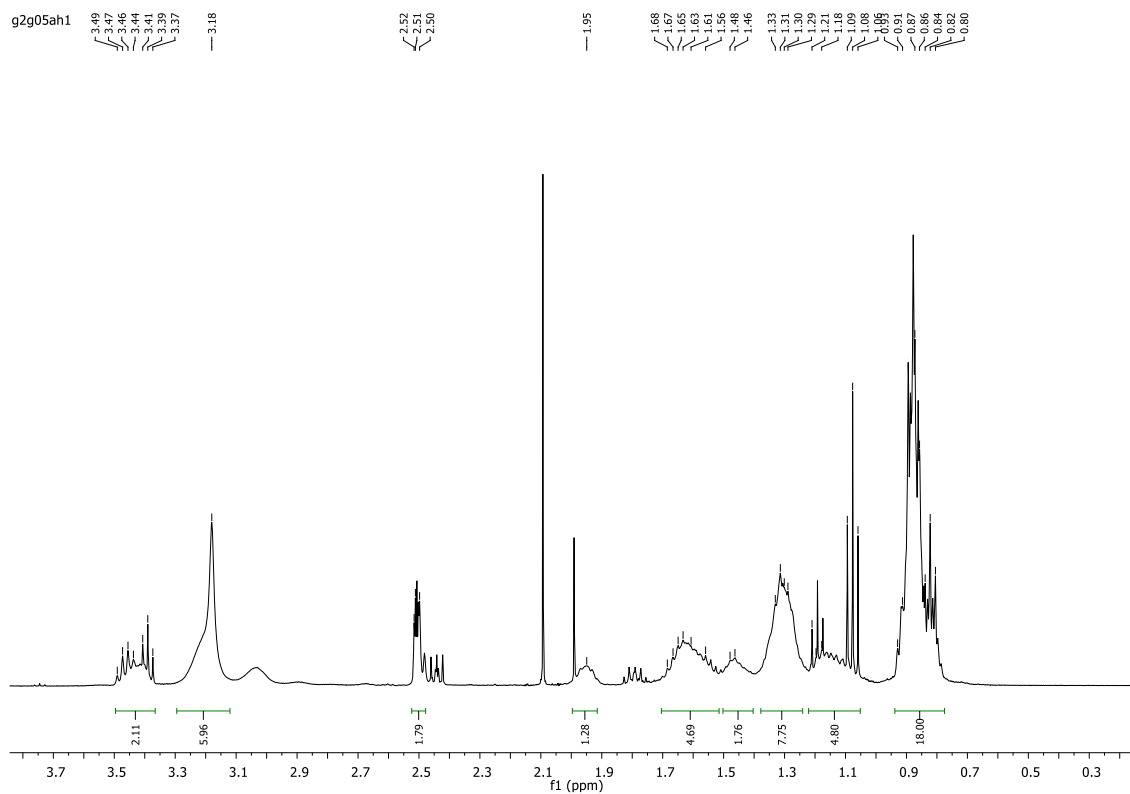


Figura 30. Espectro de RMN ^1H do composto 5a registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).

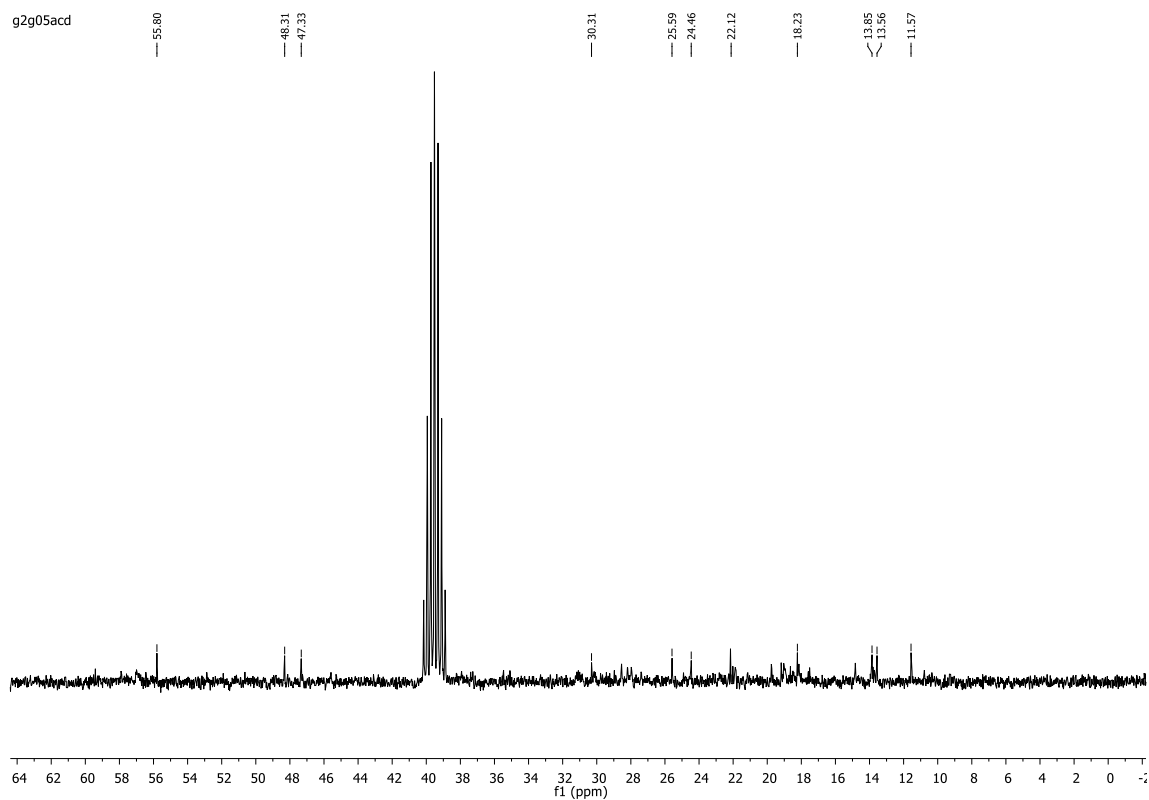


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C do composto 5a registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).

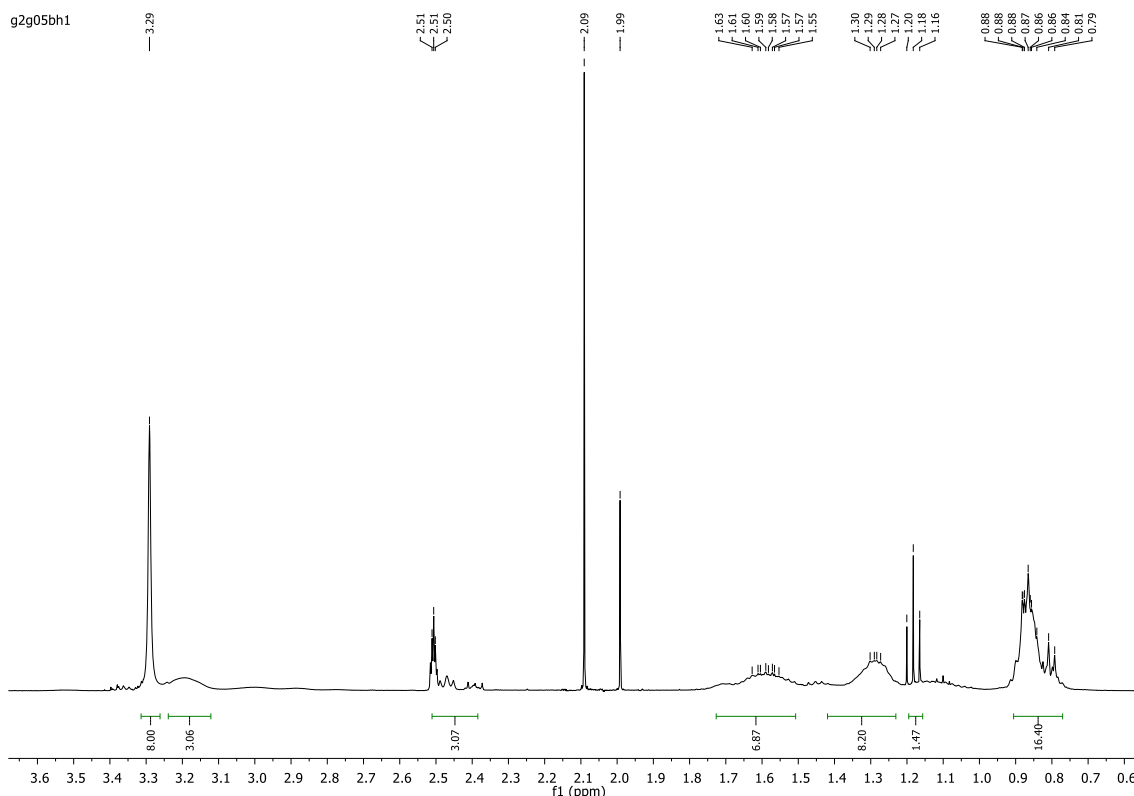


Figura 32. Espectro de RMN ^1H do composto 5b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

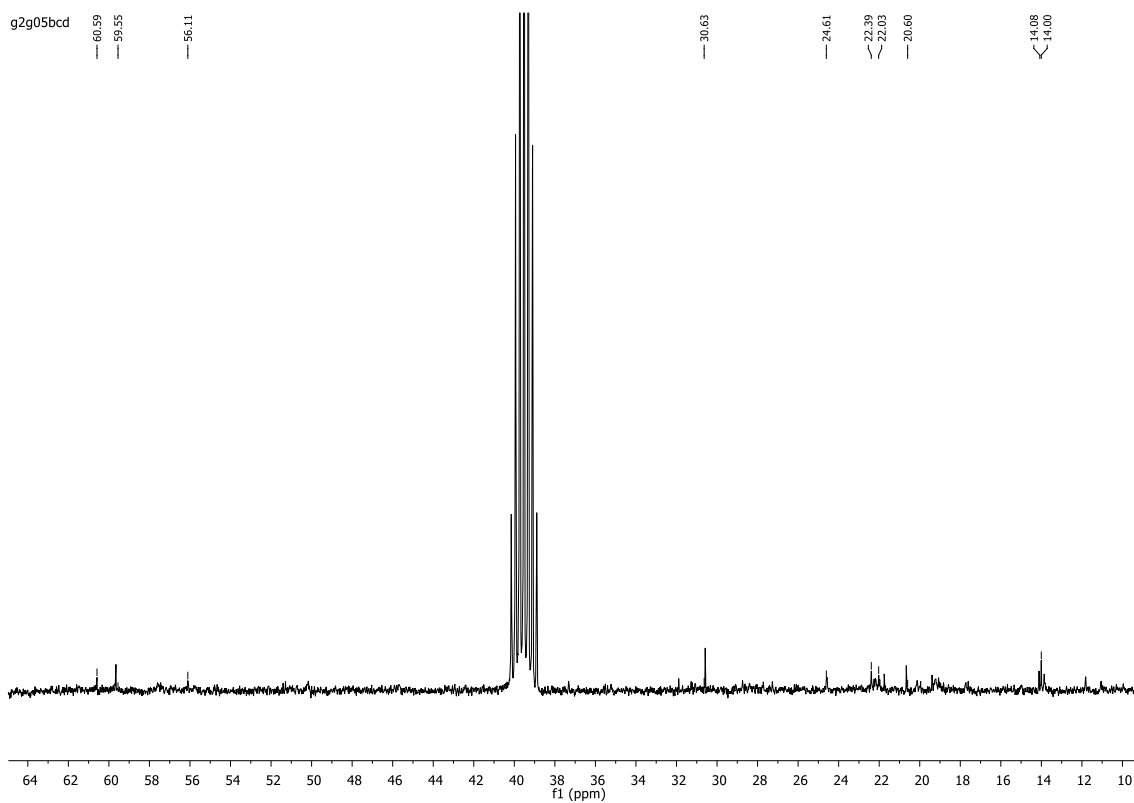


Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C do composto 5b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

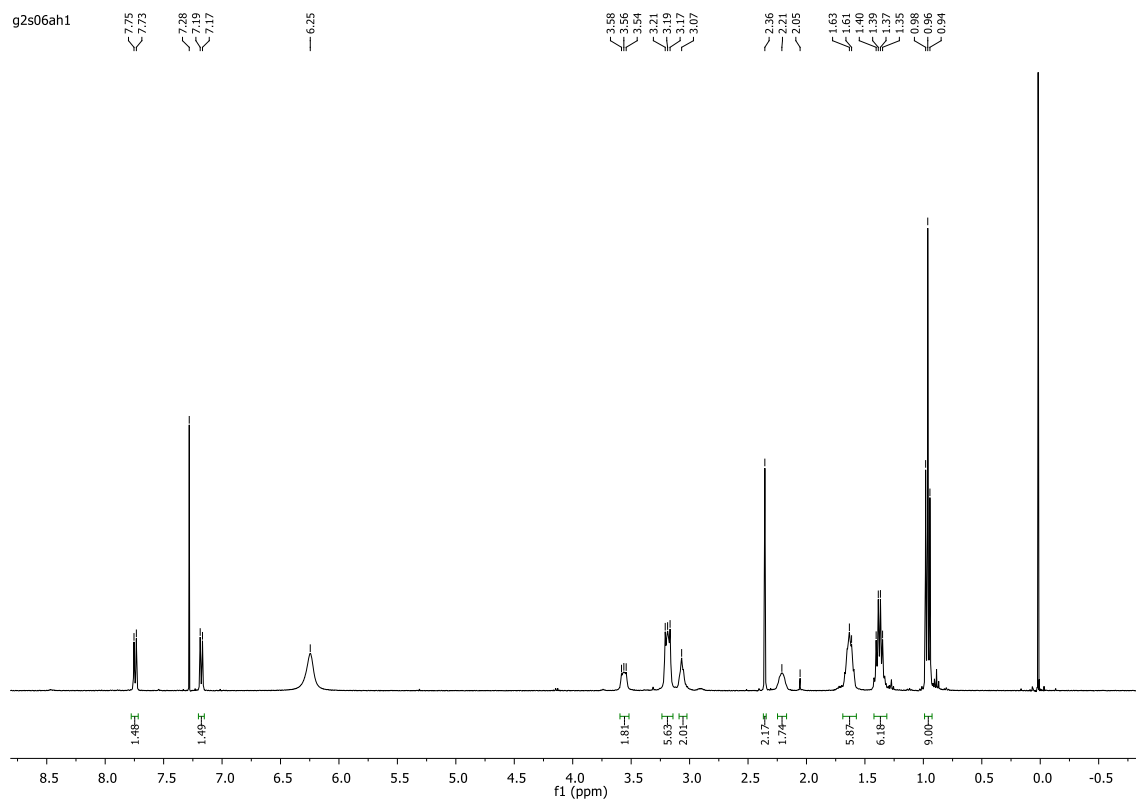


Figura 34. Espectro de RMN ^1H do composto 6a registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).

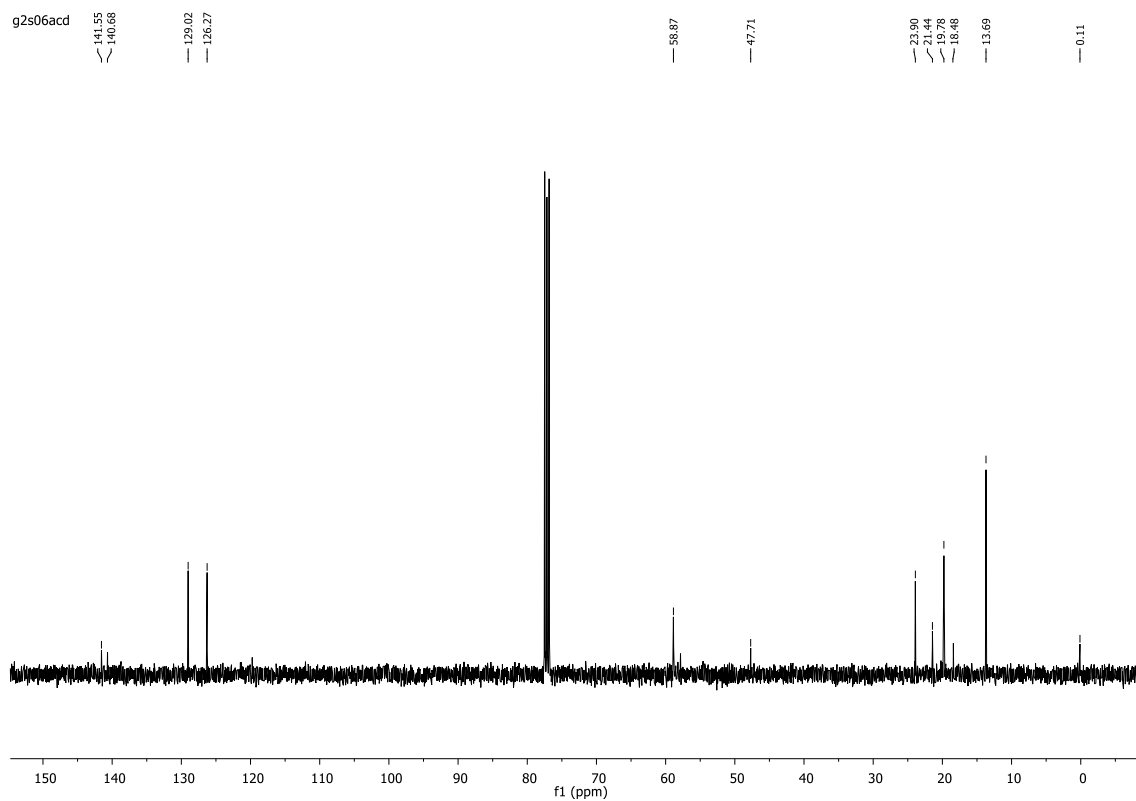


Figura 35. Espectro de RMN ^{13}C do composto 6a registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).

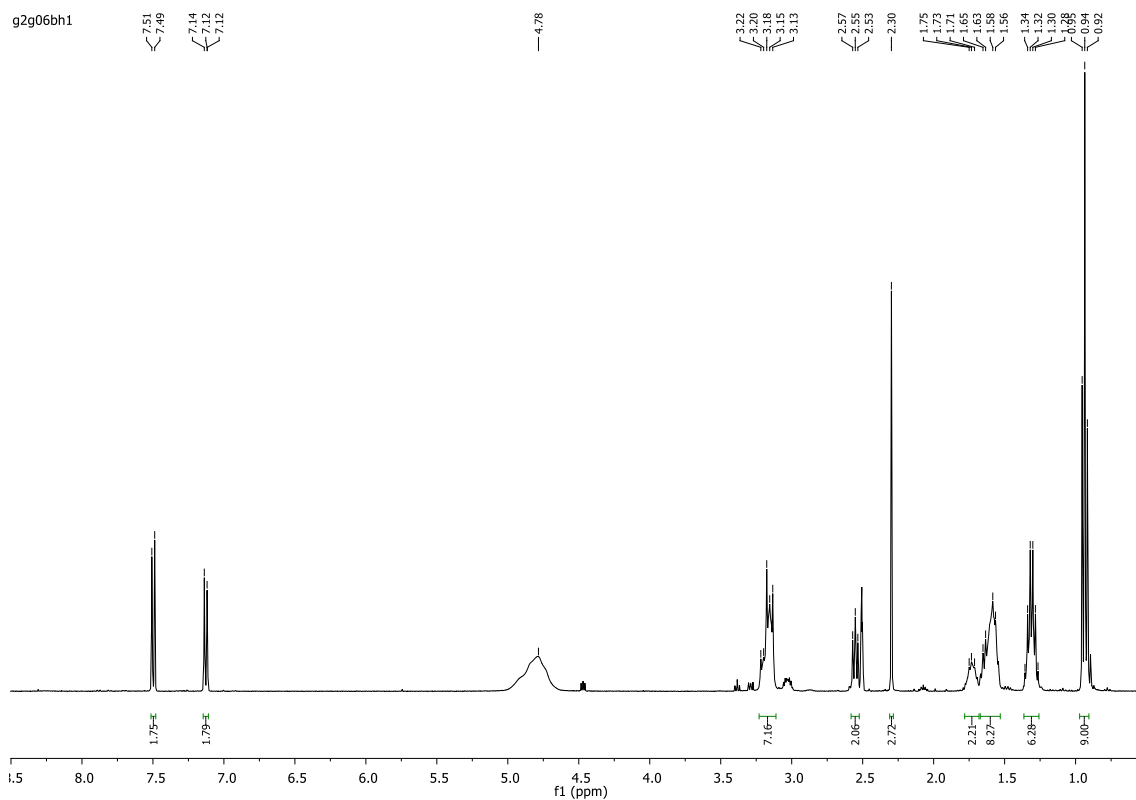


Figura 36. Espectro de RMN ^1H do composto 6b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

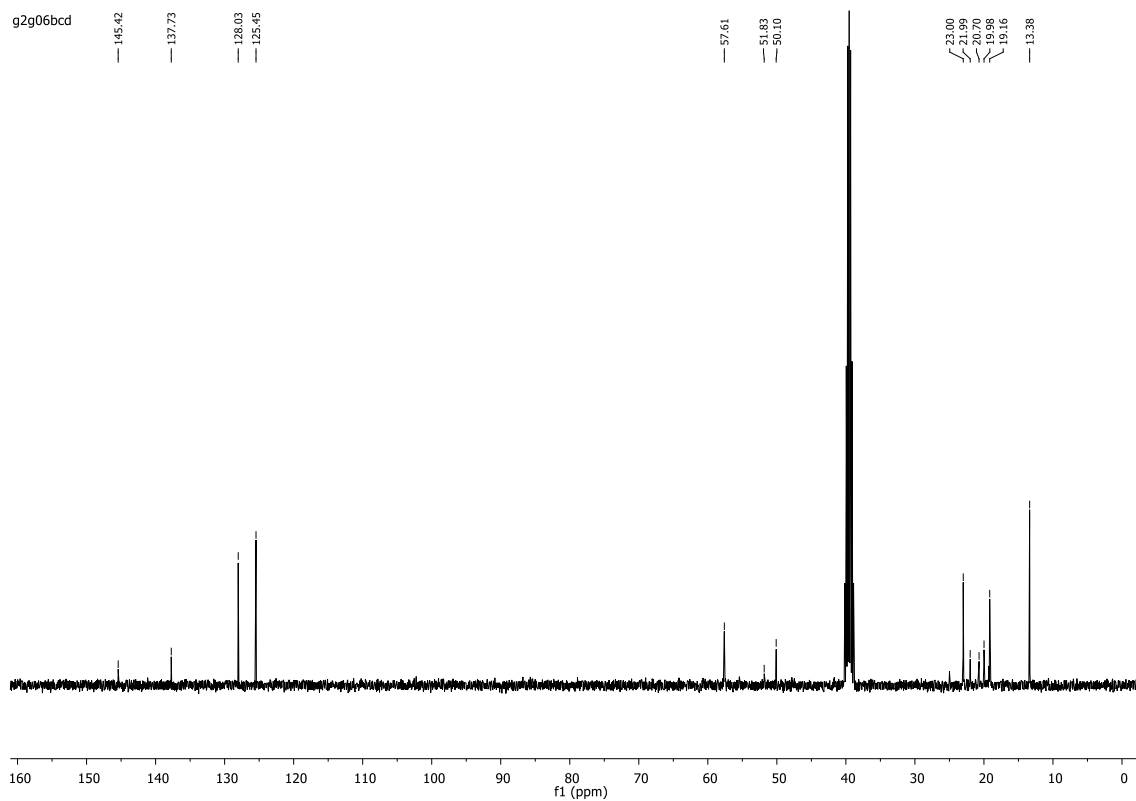


Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C do composto 6b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

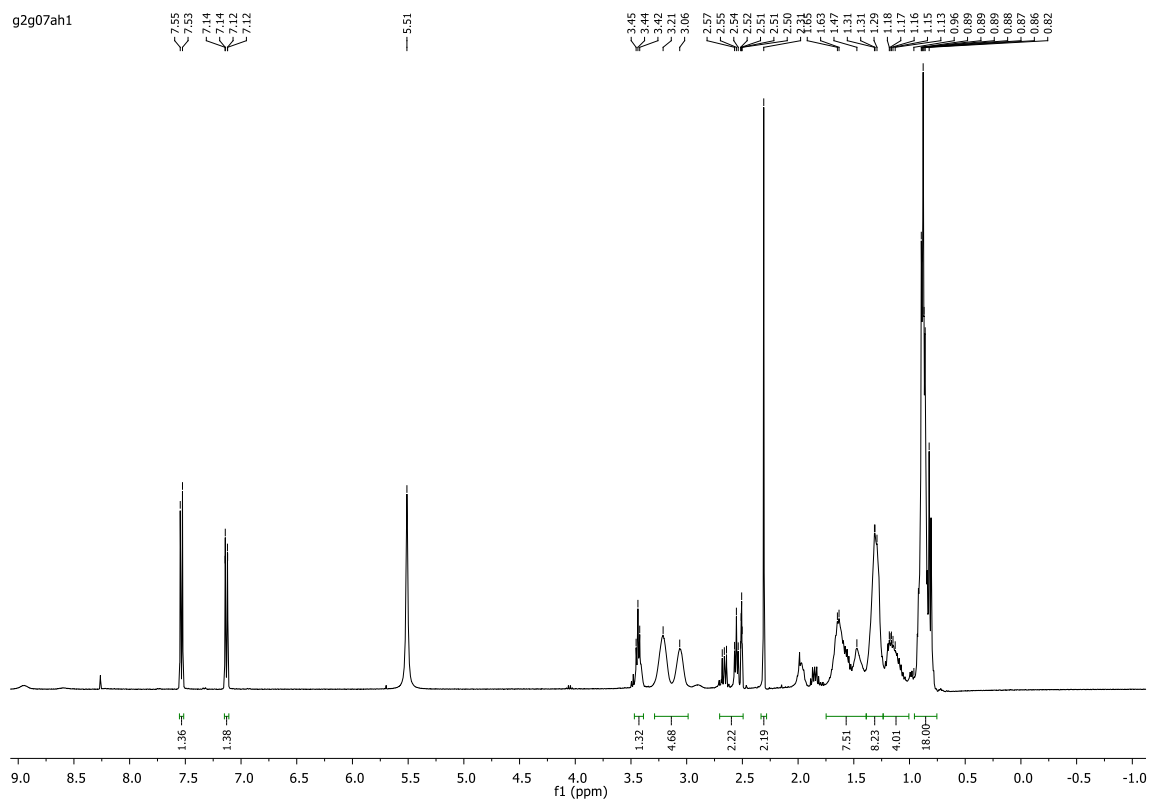


Figura 38. Espectro de RMN ^1H do composto 7a registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

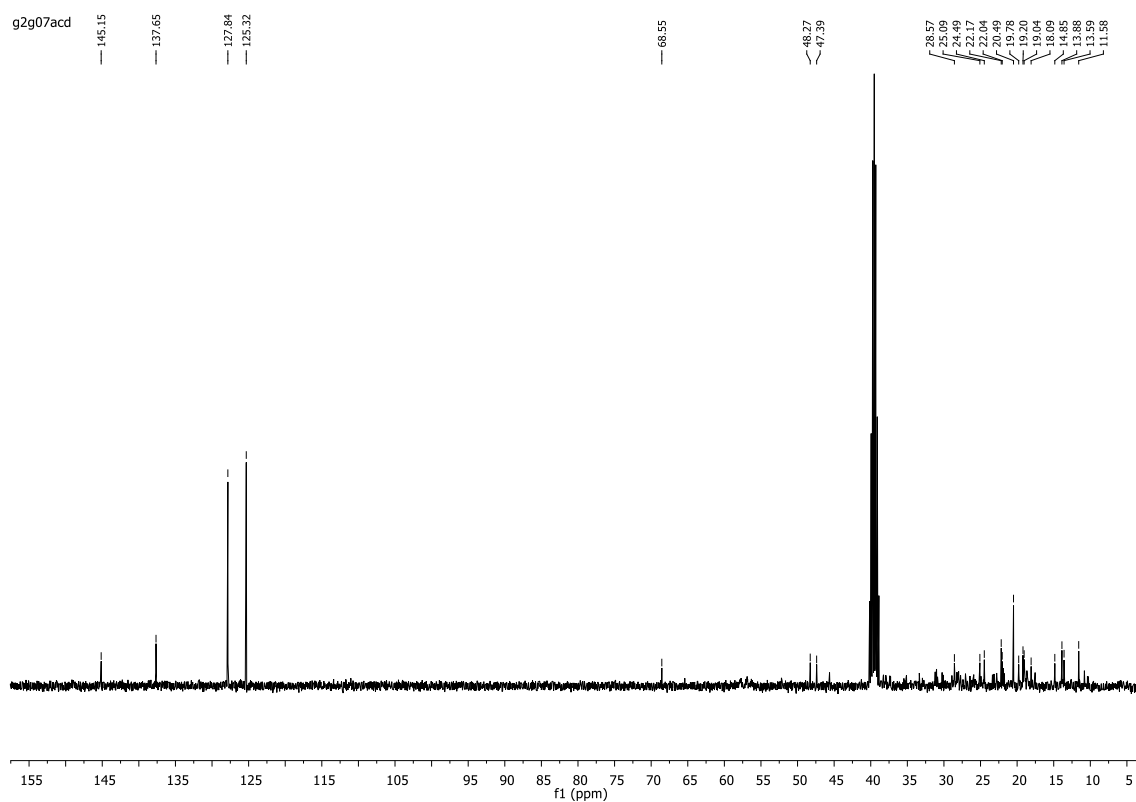


Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C do composto 7a registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

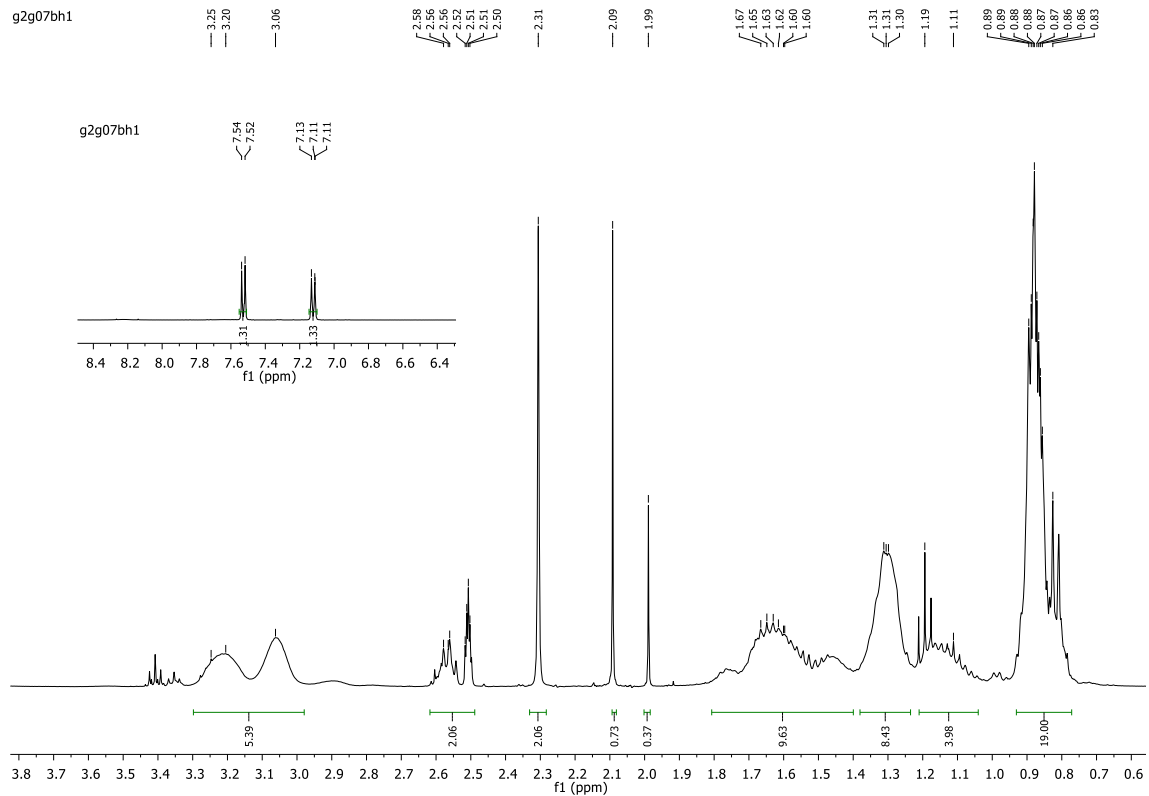


Figura 40. Espectro de RMN ^1H do composto 7b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

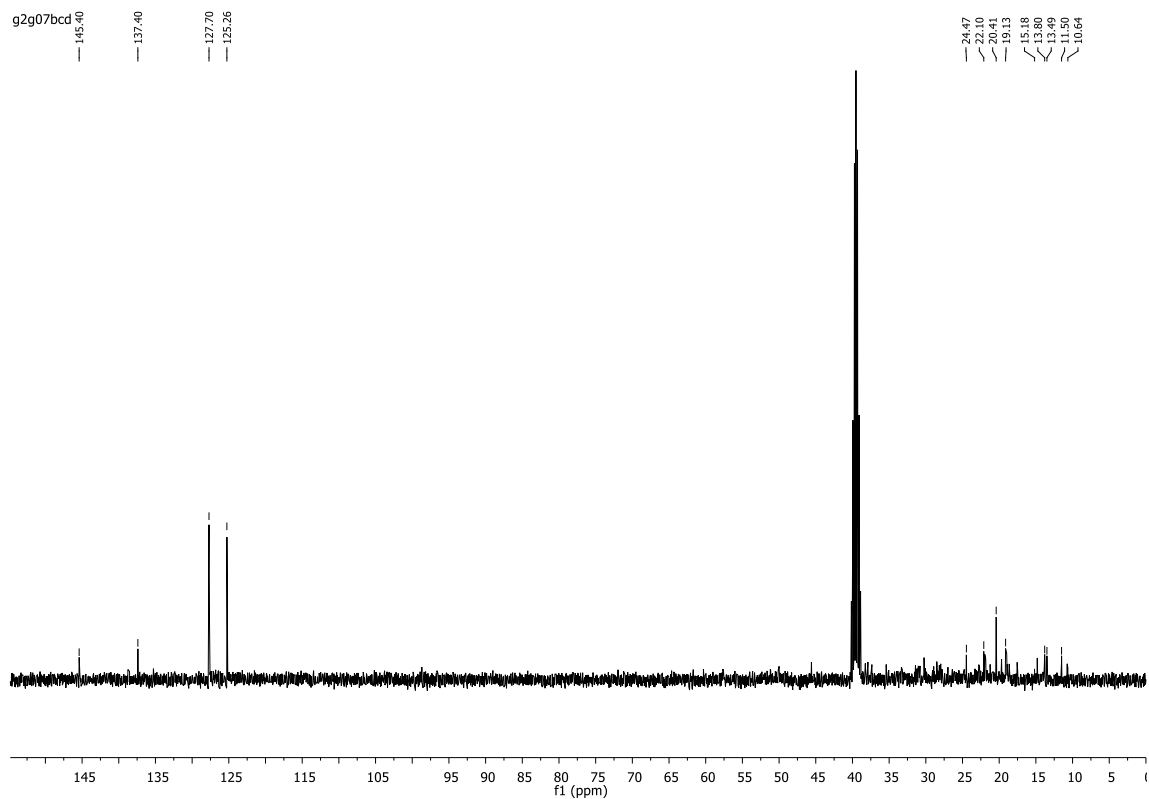


Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C do composto 7b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

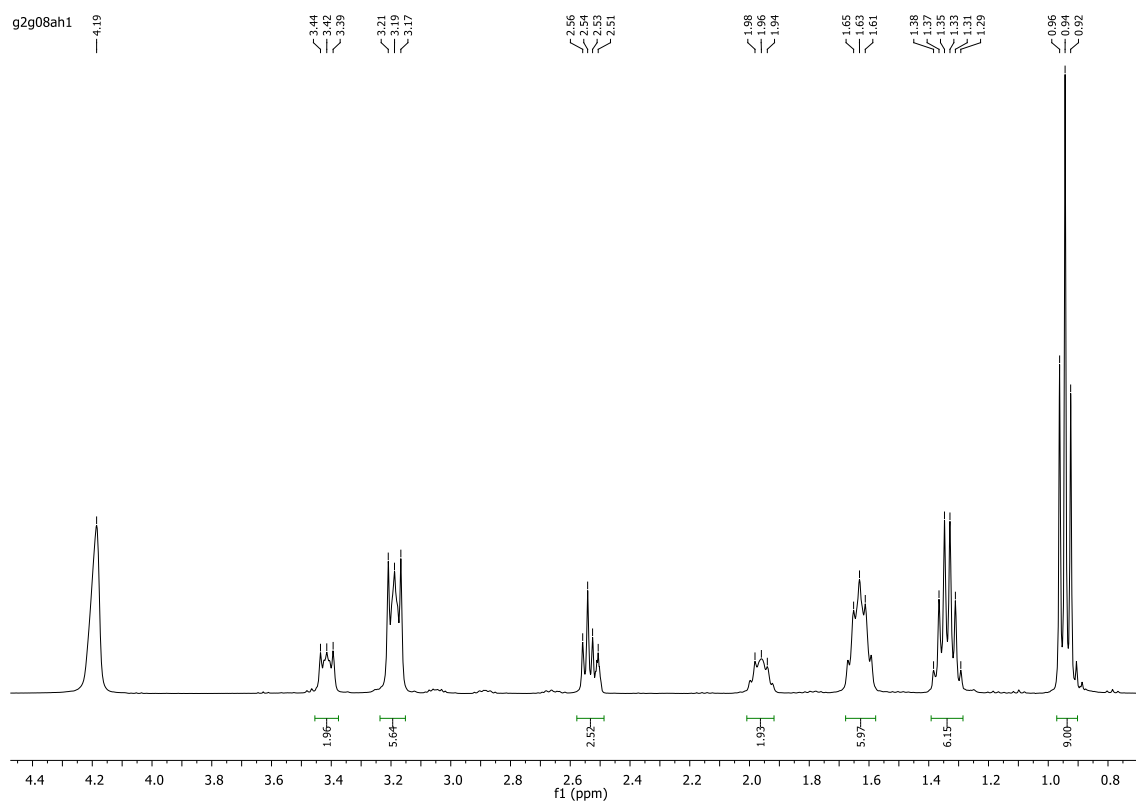


Figura 42. Espectro de RMN ^1H do composto 8a registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

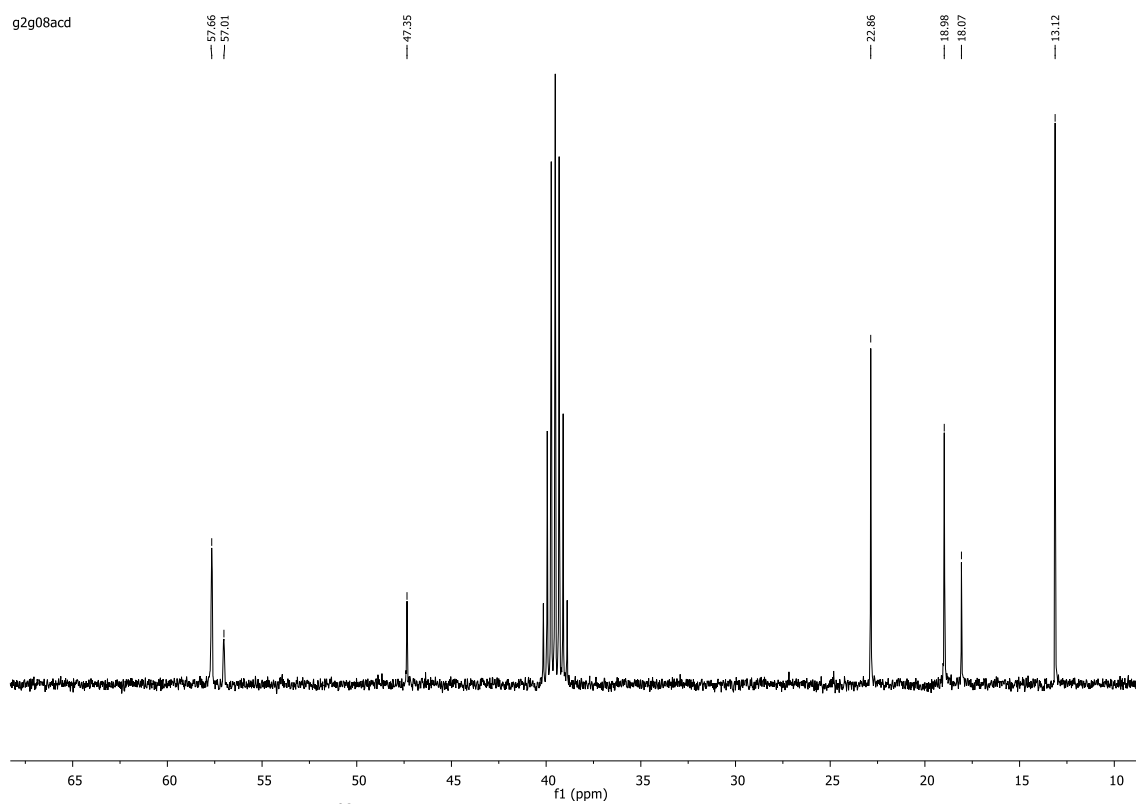


Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C do composto 8a registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

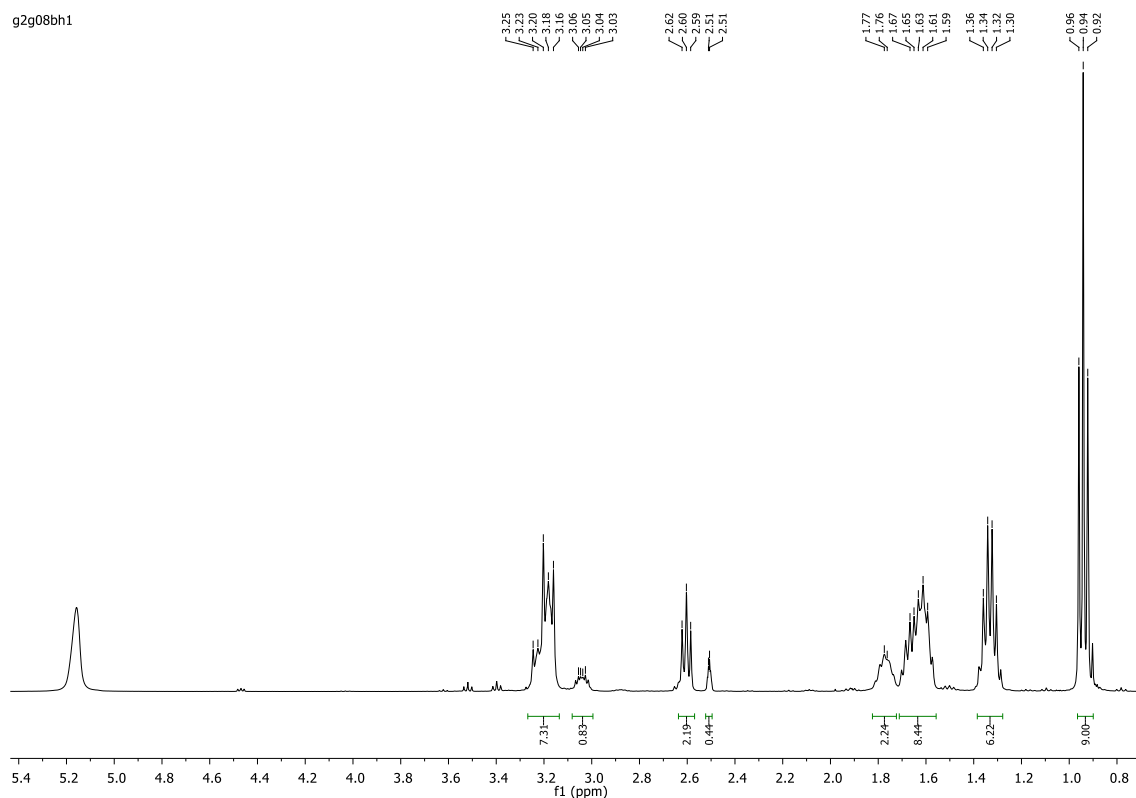


Figura 44. Espectro de RMN ^1H do composto 8b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

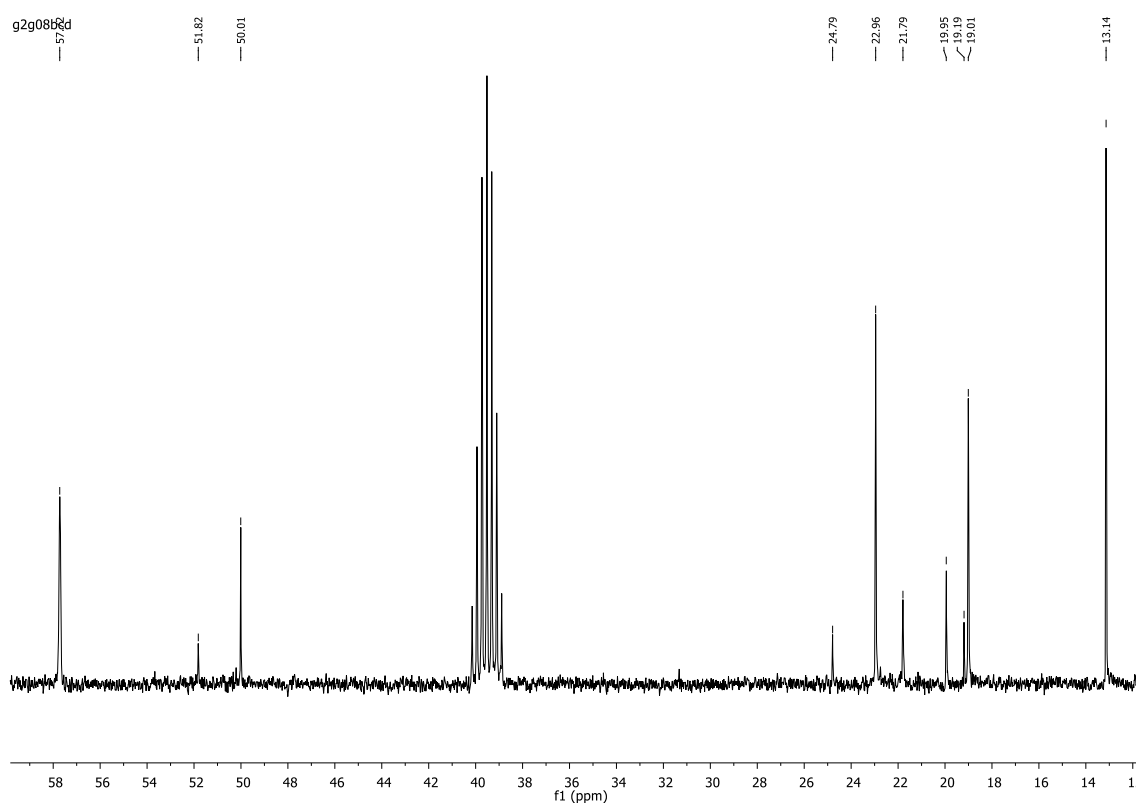


Figura 45. Espectro de RMN ^{13}C do composto 8b registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

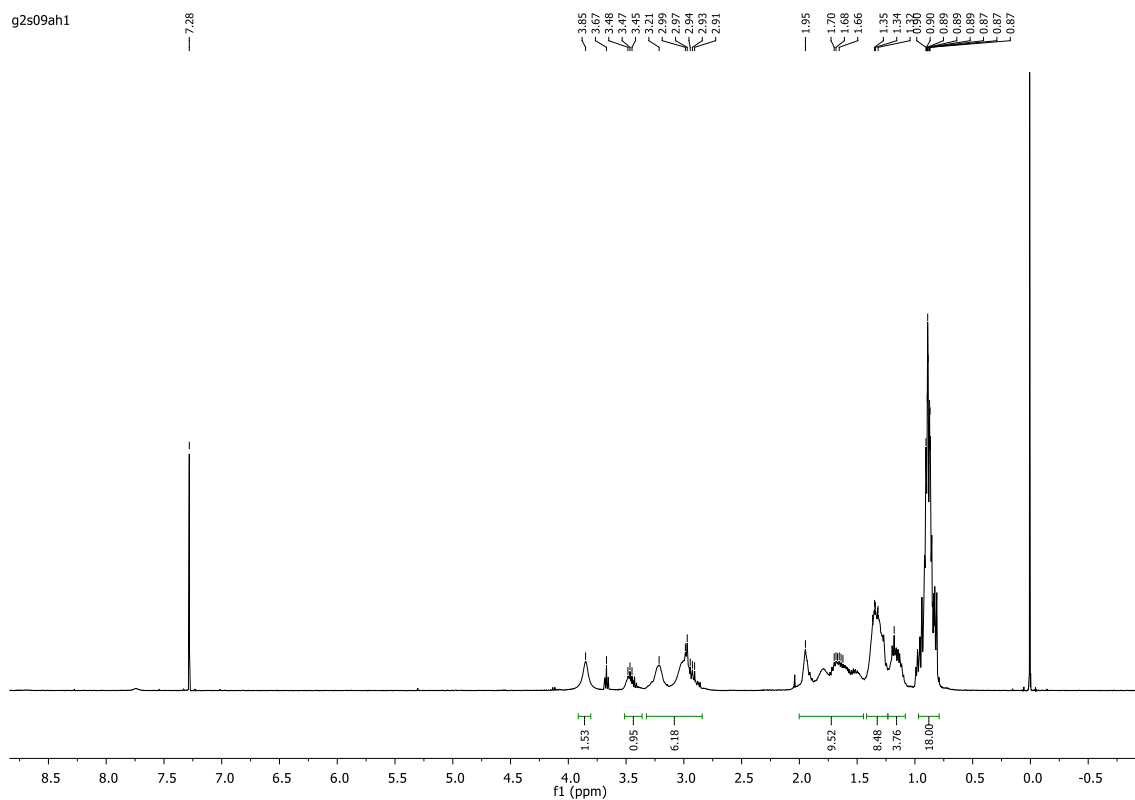


Figura 46. Espectro de RMN ^1H do composto 9a registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).

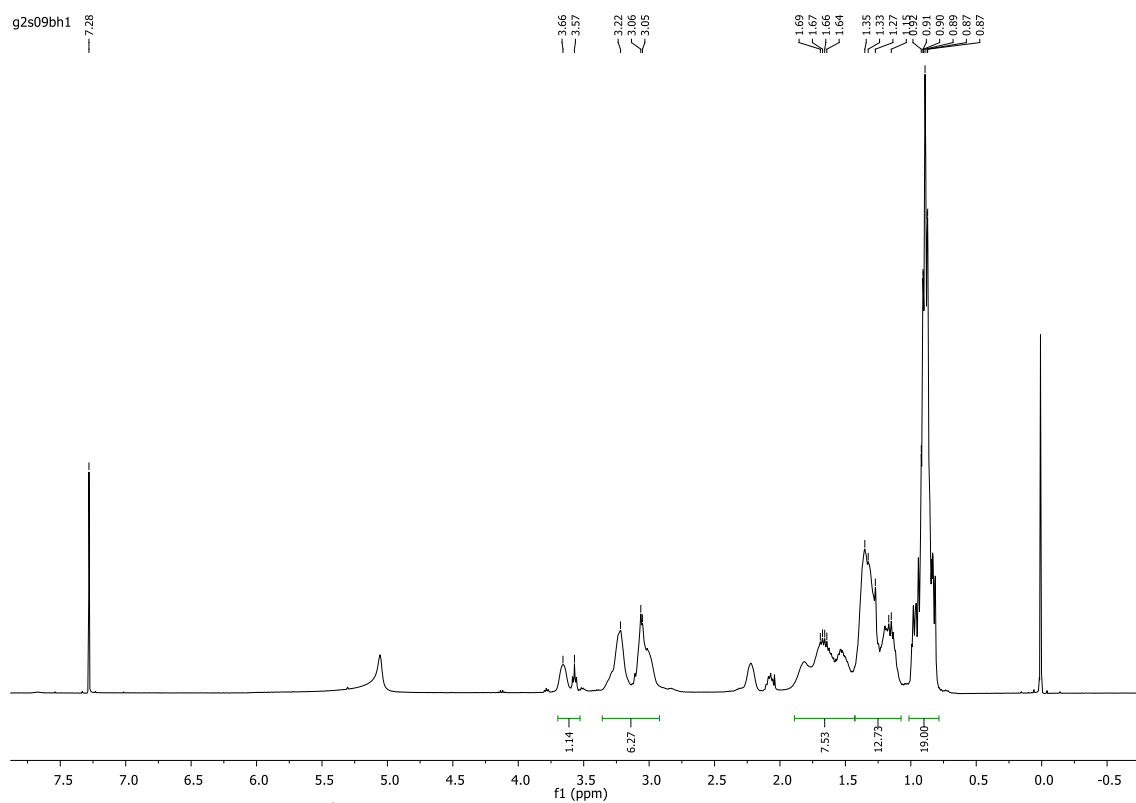


Figura 47. Espectro de RMN ^1H do composto 9b registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).

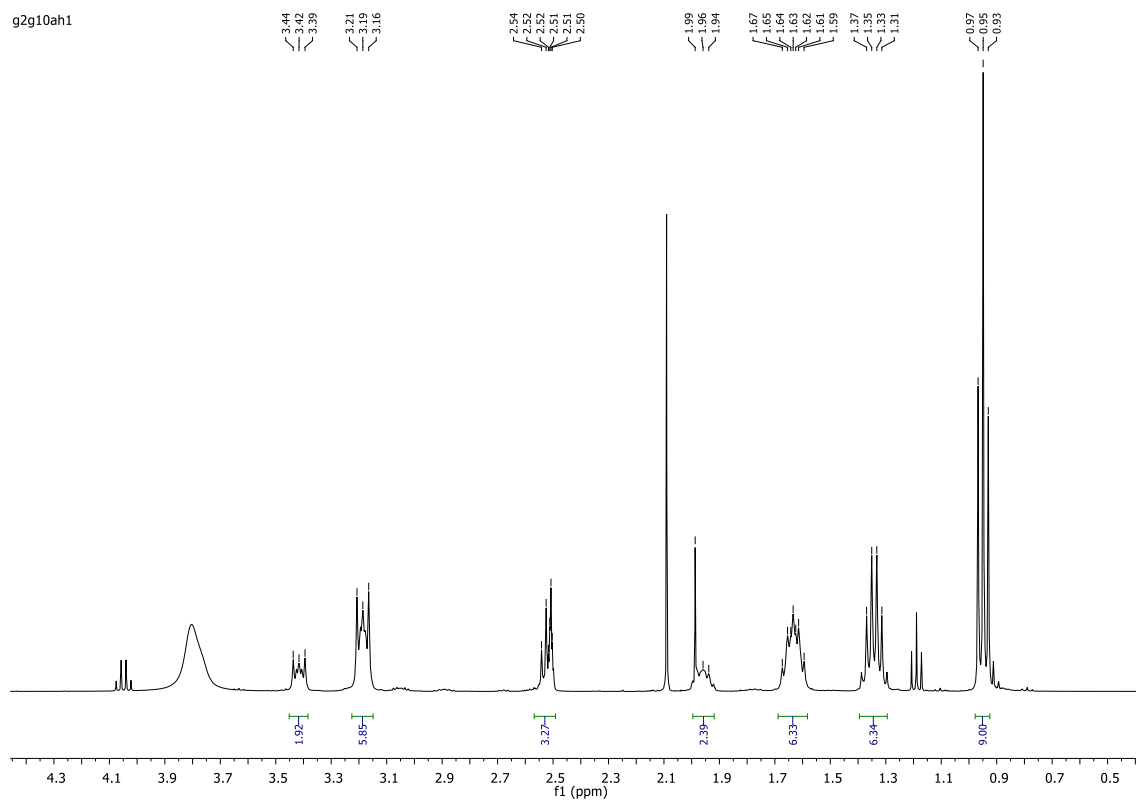


Figura 48. Espectro de RMN ^1H do composto 10a registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

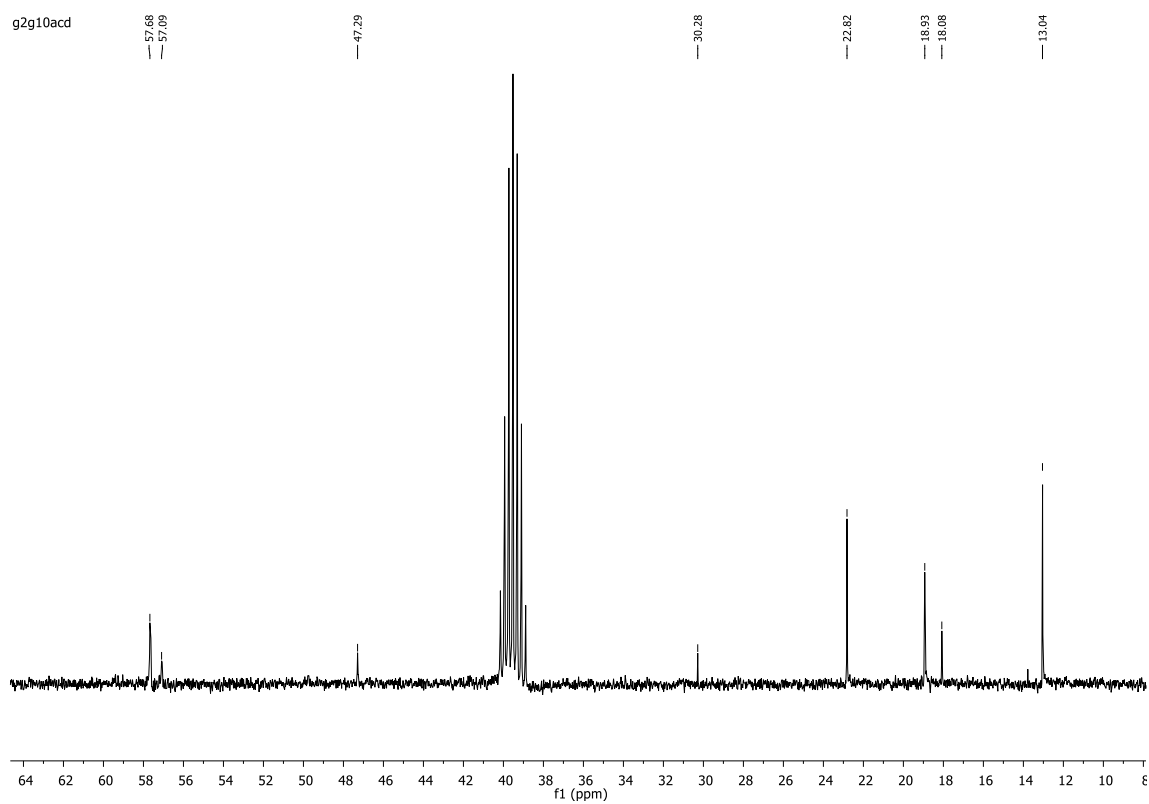


Figura 49. Espectro de RMN ^{13}C do composto 10a registrado em DMSO.
Fonte: Autoria própria (2019).

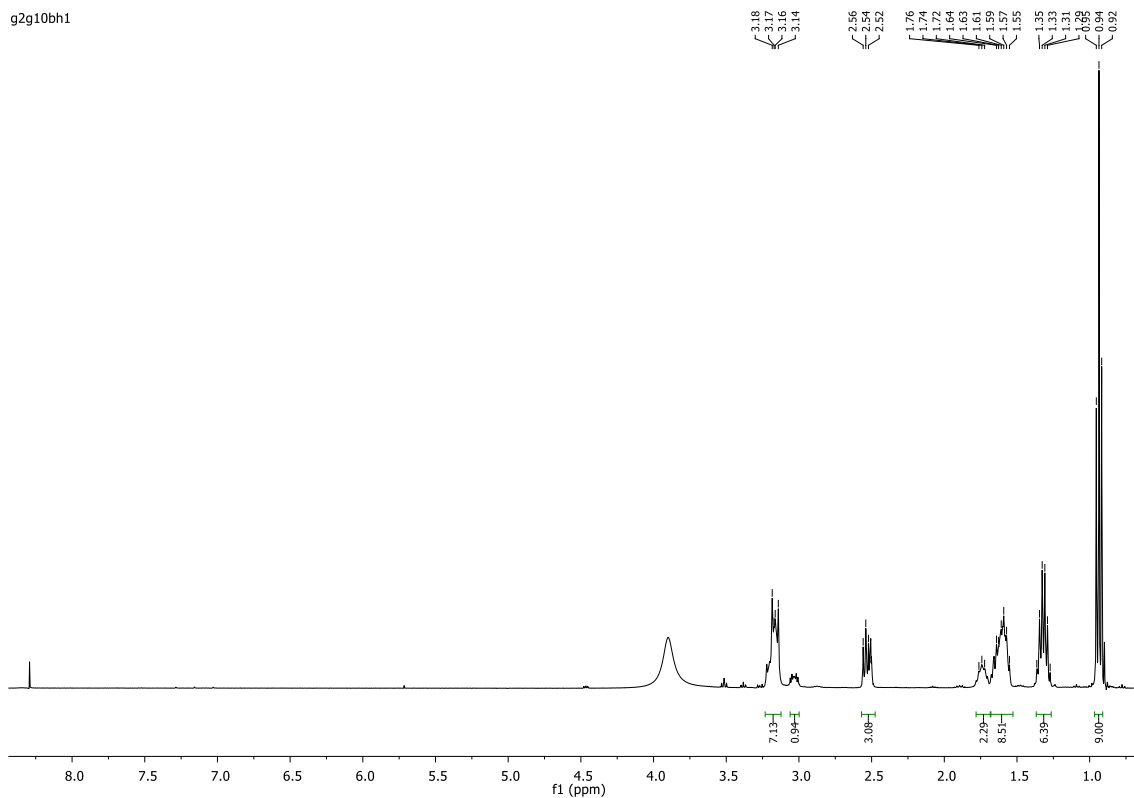


Figura 50. Espectro de RMN ^1H do composto 10b registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).

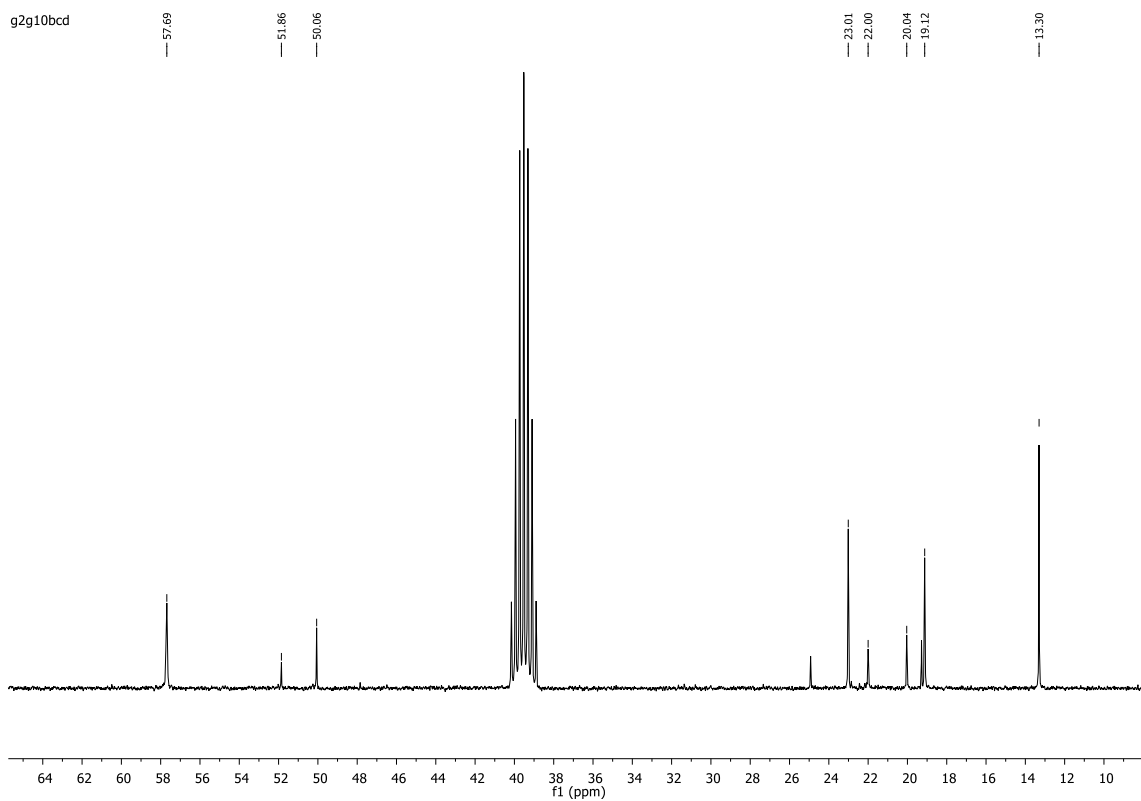


Figura 51. Espectro de RMN ^{13}C do composto 10b registrado em DMSO.
 Fonte: Autoria própria (2019).