

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
CURSO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

ANDREIA MARIA SOUSA FREITAS

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DE
ÂNIONS CARBOXILADOS E INTERAÇÕES COM A METILCELULOSE PARA
APLICAÇÕES EM ALIMENTOS**

**ITAQUI
2022**

ANDRÉIA MARIA SOUSA FREITAS

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DE
ÂNIONS CARBOXILADOS E INTERAÇÕES COM A METILCELULOSE PARA
APLICAÇÕES EM ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a. Dr^a. Caroline Raquel Bender.

Co-orientadora: Prof.^a. Dr^a. Clarissa P. Frizzo.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

F866s Freitas, Andréia Maria Sousa

Síntese e propriedades de novos líquidos iônicos
derivados de ânions carboxilados e interações com a
metilcelulose para aplicações em alimentos / Andréia Maria
Sousa Freitas. 68 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2022.

"Orientação: Caroline Raquel Bender".

1. Líquidos iônicos. 2. Caracterização. 3. Propriedades. 4.
Metilcelulose 5. Alimentos. I. Título.

ANDRÉIA MARIA SOUSA FREITAS

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DE
ÂNIONS CARBOXILADOS E INTERAÇÕES COM A METILCELULOSE PARA
APLICAÇÕES EM ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 08 de março de 2022.

Banca examinadora:

Caroline R. Bender

Prof^ª. Dra. Caroline Raquel Bender

Orientadora

UNIPAMPA

Caroline Jaskulski Rupp

Prof^ª. Dra. Caroline Jaskulski Rupp

UNIPAMPA

Documento assinado digitalmente

gov.br

MARCOS ANTONIO VILLETTI

Data: 14/03/2022 14:50:53-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti

UFSM

Aos meus pais, irmãs e irmão que sempre me apoiaram para que eu continuasse a sonhar com esse momento. Obrigada por todos os ensinamentos e por todo o amor a mim oferecido. Amo vocês infinitamente.

A família Monção, pelo acolhimento, ensinamentos e amor dedicado a mim durante todo o período da minha graduação. Em especial ao meu afilhado Gael, que me encanta com cada uma de suas novas descobertas. Amo muito todos vocês!

*Ao Junio, meu melhor amigo e namorado.
Obrigada por todo apoio, companheirismo e
palavras de incentivo. Com você cada
caminho percorrido se tornou mais leve. Te
amo!*

À minha querida professora Caroline, que me mostrou como o amor por uma profissão pode transbordar tanto, ao ponto de tocar a vida de outras pessoas. Obrigada pela amizade, orientação, paciência e os ensinamentos até aqui. Levarei cada um deles sempre comigo. Você é uma inspiração!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda a sua graça concedida a mim através do seu filho amado Jesus.

Aos meus pais, que desde pequena me guiaram pelos caminhos de Deus, me ensinaram valores e me incentivaram sempre a estudar. Tudo o que sou hoje, devo a eles.

As minhas irmãs e irmão, por sempre se preocuparem comigo nos momentos que estive distante fisicamente. Vocês são presentes de Deus na minha vida.

Ao Junio, por ser o meu melhor amigo desde o início dessa trajetória, e agora por ser o companheiro de vida que muitas vezes pedi a Deus em oração. Obrigada por todo teu amor e dedicação comigo.

Ao meu cunhado Akim e a minha cunhada Estela, por toda demonstração de carinho e apoio a mim.

A família Monção por me receberem como uma filha. Vocês me mostraram que Deus coloca as melhores pessoas no caminho daqueles que o temem.

A profa. Caroline, por toda credibilidade a mim depositada, por palavras de incentivo e por sempre me ouvir nos momentos de angústia.

A profa. Clarissa, por aceitar ser a minha co-orientadora, e por toda infraestrutura disponibilizada a mim para a realização desse trabalho.

Ao prof. Augusto Freitas, que foi o responsável pelos meus primeiros passos na iniciação científica. Obrigada por todo o conhecimento a mim repassado ao longo da minha graduação.

Ao prof. Marcos Villetti, por seu tempo e dedicação a contribuir com alguns estudos experimentais desde trabalho, e por aceitar participar como banca examinadora.

A profa. Caroline Rupp por aceitar se banca avaliadora desse trabalho.

A prof. Carmen Kloster, por se fazer presente nos meus períodos de análises experimentais e por compartilhar do seu conhecimento comigo. Com você por perto não tem como conter os sorrisos.

A Thaíssa, por todo o entusiasmo em compartilhar o seu conhecimento comigo. Serei eternamente grata por tudo o que aprendi com você.

Ao Jean, pela convivência no período experimental, pelos utensílios laboratoriais compartilhados, e por me ajudar sempre que precisei.

Aos meus colegas de graduação pela amizade e conhecimentos compartilhados.

A todos os professores do curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelos conhecimentos transmitidos.

A Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, excepcionalmente o Campus Itaqui, que me possibilitou uma formação gratuita e de qualidade.

A Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, pelas instalações e equipamentos utilizados na parte experimental desse trabalho.

*“Cada descoberta nova da ciência é
uma porta nova, pela qual, encontro
mais uma vez Deus, o autor dela”.*

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudo das propriedades de agregação dos líquidos iônicos (LIs) monocatiônicos com ânions derivados de ácidos carboxílicos (butanóico, crotônico e pentanóico) em solução aquosa, bem como, sua interação com a metilcelulose (MC) e seu efeito na geleificação do derivado de celulose. A caracterização dos LIs foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados mostraram que o $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ apresentou ser mais estável termicamente, com uma temperatura de decomposição próxima a $245\text{ }^\circ\text{C}$. O $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$ e $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$, se demonstraram estruturas predominantemente cristalinas, na faixa de temperatura monitorada. Já o $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{PENT}]$ sofreu amorfização após ao primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento. Os estudos de agregação foram realizados por Condutividade Elétrica, RMN de ^1H , DSC e espectrofotometria de UV-Visível. Os resultados mostraram que o processo de agregação LI/MC é termodinamicamente favorecido. Os dados de RMN mostraram que os núcleos de ^1H do $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{PEN}]$ e $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ apresentaram um efeito de desblindagem na presença da MC. O $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$ por sua vez, expressou dois comportamentos – desblindagem do H2 e demais H ligados a cabeça catiônica (com exceção do H4) e blindagem dos hidrogênios da cadeia alquílica e dos ânions – indicando diferenças nas interações intermoleculares com a MC. Os dados do estudo de geleificação mostrou que a adição do $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$ e $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ promovem um aumento na temperatura de transição sol-gel da MC em água.

Palavras-chave: Líquidos iônicos, caracterização, propriedades, Metilcelulose, alimentos.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, characterization and study of the aggregation properties of monocationic ionic liquids (ILs) with anions derived from carboxylic acids (butanoic, crotonic and pentanoic) in aqueous solution, as well as studies of aggregation and gelation properties of IL/methylcellulose (MC) systems. The characterization of ILs was performed by ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results showed that $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ was more thermally stable, with a decomposition temperature close to $245\text{ }^\circ\text{C}$. The $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$ and $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ had behavior of predominantly crystalline structures in the evaluated temperature range. The $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{PENT}]$ underwent amorphization after the first heating/cooling cycle. Aggregation studies were performed by Electrical Conductivity, ^1H NMR, DSC and UV-Visible Spectrophotometry. The results showed that the IL/MC aggregation process is thermodynamically favored. The NMR data showed that the ^1H nuclei of $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{PEN}]$ and $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ showed a deshielding effect in the presence of MC. On the other hand, $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$ demonstrated two behaviors – deshielding of H2 and other H bound to the cationic head (with the exception of H4) and shielding of the hydrogens of the alkyl chain and of the anions – indicating differences in the intermolecular interactions with MC. Data from the gelation study showed that the addition of $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$ and $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ increases the sol-gel transition temperature of the MC in water.

Keywords: Ionic liquids, characterization, properties, methylcellulose, food.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cátion imidazólico.....	21
Figura 2 - Esquema dos objetivos desse trabalho.....	22
Figura 3 - Esquema genérico da síntese de um monocatiônico.....	23
Figura 4 - Esquema genérico de síntese de LIs carboxilatos.....	24
Figura 5 - Estruturas dos cátions e ânions utilizados por Beck (BECK., 2020)	27
Figura 6 - Representação da metilcelulose	30
Figura 7 – Esquema para obtenção dos LIs precursores.....	39
Figura 8 - Esquema de síntese dos LIs estudados.	39
Figura 9 - Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo exemplificado pelo LI [C10MIM] [BUT].....	40
Figura 10 - Estrutura e nomenclatura IUPAC dos LIs estudados.....	40
Figura 11 - Espectro de RMN de ¹ H do [C10MIM][CRO] em DMSO à 25 °C	42
Figura 12- Espectro de RMN de ¹³ C do [C10MIM][CRO] em DMSO à 25 °C.....	43
Figura 13 - Termograma de TGA do [C10MIM][CRO] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	45
Figura 14 - Termograma de TGA do [C10MIM][PEN] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	46
Figura 15 - Termograma de DSC do [C10MIM][BUT] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	48
Figura 16 - Termograma de DSC do [C10MIM][CRO] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	48
Figura 17 - Termograma de DSC do [C10MIM][PEN] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	49
Figura 18 - Termograma de DSC da MC (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	49
Figura 19 - Gráficos da condutividade em função da concentração dos LI (a) [C10MIM][BUT] (b) [C10MIM][CRO] (c) [C10MIM][PEN] (d) MC/[C10MIM][BUT] (e) MC/[C10MIM][CRO] (f) MC/[C10MIM][PEN]. As linhas vermelhas e verdes correspondem aos ajustes das curvas através do método de Carpena.....	51
Figura 20 - Termograma de DSC da amostra [C10MIM][BUT] + MC em água (taxa de aquecimento: 5 °C/min).....	55

Figura 21 - Termograma de DSC da amostra [C10MIM][CRO] + MC em água (taxa de aquecimento: 5 °C/min).	55
Figura 22- Termograma de DSC da amostra [C10MIM][CRO] + MC em água (taxa de aquecimento: 5 °C/min).	55
Figura 23- Termograma de DSC da amostra MC em água (taxa de aquecimento: 5 °C/min).	56
Figura 24 - Solução de MC à 20 g L ⁻¹ : (a) estado gel à 80°C e (b) estado sol à 25°C	57
Figura 25 - Transmitância (%) em função da temperatura para MC PURA, MC+[C10MIM][BUT], MC+[C10MIM][CRO] e MC+[C10MIM][PEN], sendo (A) ciclo de aquecimento e (R) ciclo de resfriamento.	58
Figura 26 - Espectro de RMN de ¹ H do [C10MIM][BUT] em DMSO à 25.	66
Figura 27 - Espectro de RMN de ¹³ C do [C10MIM][BUT] em DMSO à 25 °C.	66
Figura 28 - Espectro de RMN de ¹ H do [C10MIM][PEN] em DMSO à 25 °C.	66
Figura 29 - Espectro de RMN de ¹³ C do [C10MIM][PEN] em DMSO à 25 °C	67
Figura 30 - Termograma de TGA do [C10MIM][BUT] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).	68
Figura 31 - Termograma de TGA do [C10MIM][PEN] (taxa de aquecimento: 10 °C/min). SECO.	68
Figura 32 - Termograma de TGA do MC (taxa de aquecimento: 10 °C/min.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Brometos de tetraalquilamônio e a mudança no ponto de fusão a partir do aumento da cadeia alquílica.....	25
Tabela 2 - Influência de diferentes ânions na temperatura de fusão.....	25
Tabela 3 - Temperaturas de transição vítrea (Tg) para LIs com ânions derivados de aminoácidos (FUKUMOTO et al.,2005).....	26
Tabela 4 - Temperaturas de transição vítrea (Tg) para os LIs derivados de aminoácidos estudados por Beck (BECK.,2020).....	28
Tabela 5 - Temperatura de decomposição de LIs mono e dicatiônicos (BECK.,2020)	29
Tabela 6 - LI estudados e suas respectivas aparências à 25°C.....	41
Tabela 7 - Dados de RMN de ¹ H dos compostos [C10MIM][BUT], [C10MIM][CRO] e [C10MIM][PEN].	43
Tabela 8 - Dados de RMN de ¹³ C dos compostos [C10MIM][BUT], [C10MIM][CRO] e [C10MIM][PEN].	44
Tabela 9 - Dados de TGA para os LIs.....	46
Tabela 10 - Dados de DSC para dos LIs puros.....	50
Tabela 11 - Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LIs em água.....	52
Tabela 12 - Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LIs na presença de MC	52
Tabela 13 - Diferença (Δ) de deslocamento químico (δ) dos sinais das misturas MC+[C10MIM][X] em relação aos componentes puros em D2O à 25 °C.....	53
Tabela 14 - Resultados de transmitância (%) e temperatura crítica inferior de solução (LCST), das transições sol-gel e gel-sol para MC na presença de diferentes LIs.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS e SÍMBOLOS

Lis	Líquidos iônicos
[BUT]	Butanólico,
[CRO]	Crotônico
[PENT]	Pentanólico
MC	Metilcelulose
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
mM	Milimolar
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
δ	Deslocamento químico
$\Delta\delta$	Varição do deslocamento químico
TGA	Análise Termogravimétrica
T_i	Temperatura inicial de decomposição
T_f	Temperatura final de decomposição
T_d	Temperatura de máxima decomposição
T	Transmitância
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
β	Proporção de íons ligados à superfície do agregado
α	Proporção de íons livres
cmc	Concentração micelar crítica
cm	Concentração de LI para formar micelas livres
cac	Concentração de agregação crítica
ppm	Partes por milhão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	22
3	REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1	Síntese de Lis	23
3.2	Propriedades física dos Lis.....	24
3.2.1	Temperatura de Fusão (T_f).....	24
3.2.2	Temperatura de transição vítrea (T_g).....	26
3.2.3	Temperatura de decomposição (T_d)	28
3.3	Comportamento de agregação dos Lis	29
3.4	Métodos experimentais de caracterização dos agregados de LI em solução.....	31
3.4.1	Condutividade	31
3.4.2	RMN.....	33
3.5	Estudos para aplicação de Lis na área de Alimentos	34
3.5.1	Aplicação em análises de alimentos	34
3.5.2	Aplicação dos Lis nos biofilmes	35
4	METODOLOGIA	36
4.1	REAGENTES	36
4.2	SÍNTESE DOS LIS DERIVADOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	36
4.3	PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS LIS/POLÍMERO	36
5	EQUIPAMENTOS	37
5.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	37
5.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	37
5.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	37
5.4	Condutividade	38
5.5	Agregação no RMN	38
5.6	Método Espectrofotométrico.....	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1	Numeração e nomenclatura dos líquidos iônicos	40

6.2	Caracterização dos LIs	41
6.2.1	Ressonância magnética nuclear	41
6.2.2	Análises térmicas	44
6.2.2.1	Análise termogravimétrica	45
6.2.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial	48
6.3	Caracterização dos agregados usando a técnica de condutividade	50
6.4	Caracterização dos agregados usando ¹H RMN.....	53
6.5	Caracterização das interações MC/LI por DSC.....	55
6.6	Estudo de transições de fases (sol-gel e gel-sol) da MC na presença de LI.	57
7	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

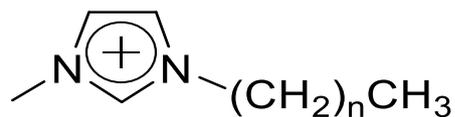
Ao longo da história, as embalagens apresentaram uma grande importância para o desenvolvimento do comércio de alimentos (LANDIM et al., 2016; MESTRINER, 2002). O seu grande objetivo é proteger o produto, com a finalidade de preservar as características do alimento, por meio das propriedades de barreiras aos fatores ambientais, tais como luz, umidade, oxigênio e microrganismos, mantendo o produto sem alterações indesejáveis durante o transporte e armazenamento (LANDIM et al., 2016). De acordo com a sua utilização as embalagens são classificadas em primárias, secundárias e terciárias. As que se apresentam em contato direto com o produto são classificadas como primárias, já as secundárias têm a função de agrupar, para facilitar a manipulação e a apresentação, podendo exercer também a função de proteger a embalagem primária. Para proteger o produto durante as fases do transporte se faz o uso das embalagens terciárias (LANDIM et al., 2016; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., COLTRO, L.; A. R. M., & CORRÊA, 2002). Diante disso, tem se aumentado o volume de materiais utilizados em um único produto, o que torna crescente a quantidade de resíduos sólidos referentes as embalagens (LANDIM et al., 2016). Os alimentos em geral são bastante perecíveis e, desenvolver formas eficientes, econômicas e não prejudiciais ao meio ambiente para a sua conservação, ainda é um grande desafio da indústria de alimentos (SILVA, 2011).

Nos últimos anos os líquidos iônicos (LIs) surgiram com um grande potencial para a aplicação na indústria em diferentes áreas tecnológicas. O grande interesse nesses compostos surgiu a partir da sua candidatura como composto com potencial para resolver algumas das principais questões que a sociedade enfrenta atualmente (e.g. ausência de sustentabilidade), pois emergem como recurso alternativo limpo, eficiente e ecologicamente correto (SINGH; SAVOY, 2020). Os LIs são sais orgânicos constituídos por íons, apresentam ponto de fusão próximo de 100°C, possuem propriedades como a baixa volatilidade, alta estabilidade térmica, baixa inflamabilidade e alta condutividade elétrica (FENG, 2010). Suas propriedades físicas são específicas da estrutura química e são ajustáveis pela combinação adequada de cátion e ânions (TAN et al., 2011).

Os cátions utilizados na síntese de LIs possuem anéis aromáticos que dispersam a carga positiva, já os ânions empregados podem ser monoatômicos ou poliatômicos, podendo ter sua carga negativa dispersa entre os átomos ligados ao

átomo central (SILVA, 2004). O cátion imidazolíneo é amplamente o mais utilizado na síntese de LIs (Figura 1), pois os reagentes não são voláteis, são mais baratos, mais fáceis de operar e quimicamente mais estáveis (LI et al., 2014). Quanto aos ânions utilizados, os mais frequentes na literatura são ânions inorgânicos, no entanto, há um grande interesse na utilização de ânions orgânicos. Dos ânions orgânicos, o que mais chama a atenção são os derivados de ácidos carboxílicos, pois na sua maioria são de fontes naturais (VIEIRA, 2020). Dentro dos grupos de LIs, podemos destacar os moncatiônicos, C_nMIMBr , onde o n é o comprimento da cadeia alquílica. Essas moléculas são organizadas por uma porção catiônica, chamada de “cabeça”, ligada à uma cadeia alquílica, denominada “cadeia lateral” (SHIROTA et al., 2011).

Figura 1 - Cátion imidazolíneo



Fonte: elaborada pela autora.

Os LIs são alvos de muitas pesquisas que visam a sua utilização como aditivos ou plastificantes de filmes provenientes de amido, como uma forma contribuir para a substituição de polímeros sintéticos não biodegradáveis (COLOMINES et al., 2016). As vantagens de se utilizar LIs em filmes biodegradáveis, está relacionada a consistência, a elevada variação na composição e nas propriedades físicas e químicas, capacidade de se solubilizar materiais orgânicos ou inorgânicos e estabilidade térmica. Esses fatores são levados em consideração na formação de solventes ou plastificantes (ARAÚJO, 2018). No estudo realizado por Araújo (2018), foram utilizados LIs como agentes plastificantes para a formulação de filmes de amido de mandioca. Os filmes formados apresentaram alto potencial de transparência quando comparados aos que utilizam a combinação glicerol+LI como plastificante. De acordo com o autor, estes resultados se deram em razão do potencial de solubilização dos LIs e sua interação com as cadeias poliméricas do amido. Em vista do exposto, os objetivos desse trabalho podem ser observados abaixo.

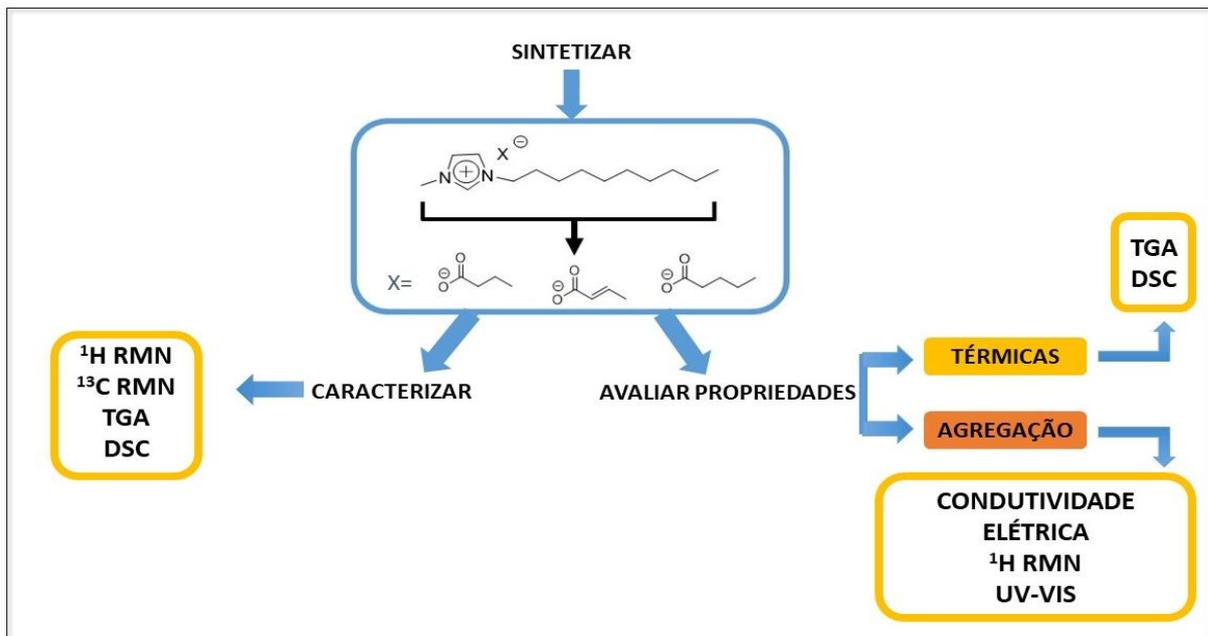
2 OBJETIVOS

Considerando a necessidade do desenvolvimento de novos materiais sustentáveis para a utilização na indústria de alimentos (e.g. embalagens), os objetivos gerais desse projeto compreendem: síntese e caracterização, estudos de propriedades de auto associação e interações com um polímero derivado de celulose. Os objetivos específicos são:

- (i) Sintetizar novos LIs a partir de ânions derivados de ácidos carboxilados;
- (ii) Caracterizar a estrutura dos LIs por técnicas espectroscópicas e determinar sua estabilidade térmica;
- (iii) Avaliar as propriedades físico-químicas dos LIs, com o intuito de obter diferentes informações termodinâmicas do processo de agregação dessas estruturas;
- (iv) Avaliar a ocorrência de heteroassociações com a metilcelulose (MC), possibilitando a geração de informações para a utilização de materiais LI/MC na formação de filmes, sendo eles industrialmente interessantes para o acondicionamento de produtos alimentícios.

A Figura 2 demonstra uma representação esquemática dos objetivos deste trabalho.

Figura 2 - Esquema dos objetivos desse trabalho



Fonte: a autora

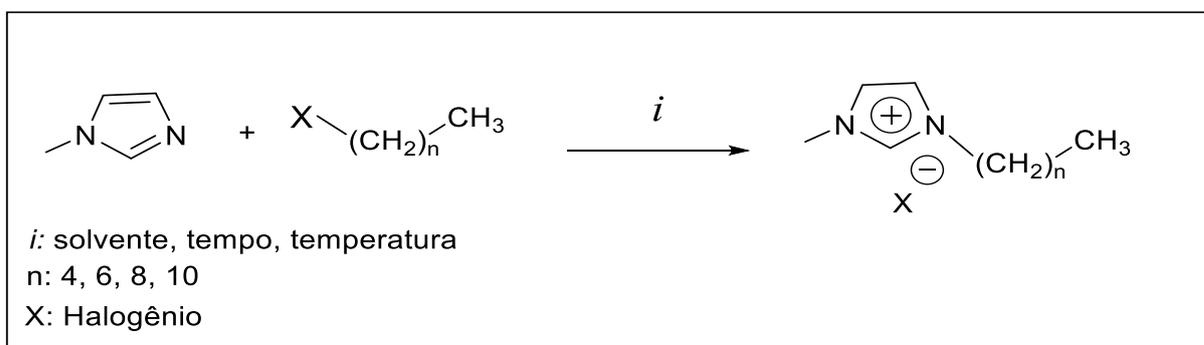
3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção serão apresentadas informações importantes sobre líquidos iônicos e os contraíons usados nesse estudo, bem como, algumas referências contendo estudos relacionados aos realizados nesse trabalho.

3.1 Síntese de LIs

Devido as mais diversas combinações que podem ser feitas com cátions e ânions para se obter LIs, os cátions imidazolíneos são os mais relatados na literatura devido a sua facilidade de síntese e ampla gama de aplicações (KUHN, 2018). A síntese de LIs derivados de imidazol são amplamente descritas na literatura (ANDERSON et al., 2005; BECK, 2020; BENDER, 2014). A reação de obtenção de LIs monocatiônicos, trata-se de uma reação de substituição nucleofílica, na qual, acontece o ataque do nitrogênio secundário do anel imidazolíneo ao haleto de alquila, o halogênio da cadeia é substituído, proporcionando a reação de N- alquilação. Para LIs monocatiônicos, a proporção em relação ao metilimidazol e o alquilante é de 1:1 (Figura 3).

Figura 3 - Esquema genérico da síntese de um monocatiônico.

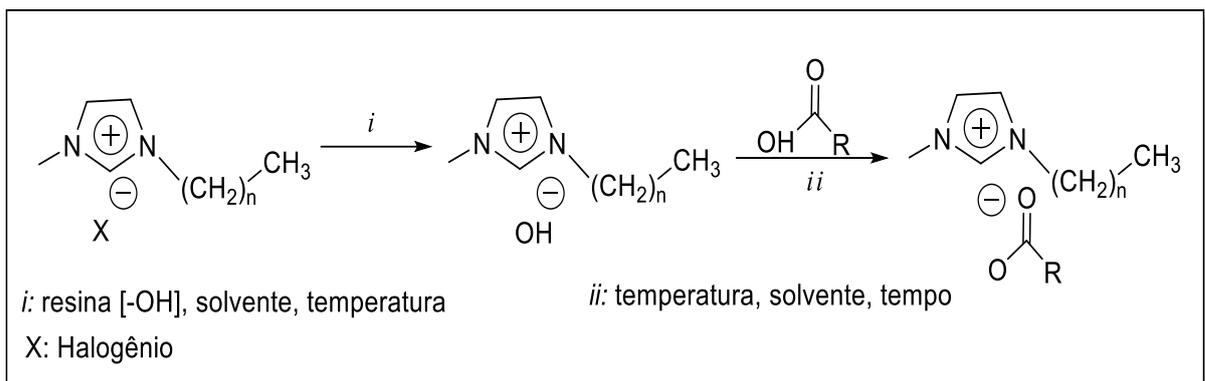


Fonte: autora.

Estas reações geralmente são realizadas em acetonitrila, sob aquecimento (70°C) e atmosfera inerte (WASSERSCHIED, P. WELTON, 2002). De acordo com Anderson (ANDERSON et al., 2005), essas condições podem sofrer alterações em conformidade com o tamanho ou tipo de haleto de alquila. Em estudo para se obter LIs menos tóxicos, Fukumoto (FUKUMOTO, K.; YOSHIZAWA, M.; OHNO, 2005), propôs uma metodologia na qual utilizou uma resina de troca iônica, os LIs derivados de aminoácidos sintetizados pelo autor, foram obtidos pela reação de troca iônica, seguida por uma etapa de neutralização. Solubilizado em um solvente polar (etanol

ou água), o LI precursor, comumente com o ânion haleto, é colocado em resina enriquecida com íons ^-OH , para que ocorra a troca dos íons hidroxila, pelo haleto presente no LI, que ficará retido na coluna. Seguidamente, a solução contendo o $[LI][^-OH]$ desejado é adicionada sobre uma solução equimolar do aminoácido de interesse. Com essa neutralização, haverá a formação do produto almejado, com o aminoácido como contraíon do LI (Figura 4).

Figura 4 - Esquema genérico de síntese de LIs carboxilatos.



Fonte: autora.

3.2 Propriedades física dos LIs

As possibilidades de aplicação dos LIs e o seu desempenho, dependem de suas propriedades físicas e químicas. Essas propriedades se transformam a partir de uma mudança feita na estrutura do LI, como a escolha de cátion, tamanho de cadeia alquílica, polaridade e a opção de ânion a se utilizar (BECK, 2020). Nesta seção, serão apresentadas as propriedades dos LI, que podem ser alteradas pelas combinações entre cátions e ânions das estruturas dos LIs.

3.2.1 Temperatura de Fusão (T_f).

Os fatores que influenciam o ponto de fusão de um composto são as distribuições de cargas nos íons, formação de ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e a simetria dos íons (SILVA, 2004). O comportamento térmico também é importante para se classificar um sal orgânico em LI. Temperaturas altas de fusão caracterizam sais inorgânicos (NaBr, KBr), já os sais orgânicos, formados por cátions e ânions orgânicos, apresentam a T_f em torno de $150^\circ C$ (BENDER.,2014). Os LIs tendem a apresentar um ponto de fusão declinante, quanto maior for a assimetria do cátion, resultando em uma espaçosa distribuição da carga, diminuindo a atração entre

os íons e diminuindo a interação intermolecular do cristal (WASSERSCHIED; WELTON.,2002). Na tabela 1, pode-se observar uma variação no ponto de fusão em relação ao tamanho dos grupos alquílicos dos LIs derivados do cátion tetraalquilamônio (em que: Me = metil, Et = etil, Bu = butil, Hex = hexil e Oct = octil). As cadeias alquílicas possuem livre rotação, o que pode resultar em estruturas sólidas diferentes e, por consequência, com diferentes pontos de fusão SILVA., 2004; WASSERSCHIED; WELTON.,2002).

Tabela 1 - Brometos de tetraalquilamônio e a mudança no ponto de fusão a partir do aumento da cadeia alquílica.

Cátion	T _f ^a (°C)
[NMe ₄] ⁺	>300
[NEt ₄] ⁺	284
[NBu ₄] ⁺	124 - 128
[NHex ₄] ⁺	99 - 100
[NOct ₄] ⁺	95 - 98

As diferenças entre os ânions também interferem na temperatura de fusão. Nos líquidos iônicos, geralmente quanto maior o ânion, menor será o ponto de fusão. Alguns estudos da literatura, demonstram que para um mesmo cátion, o uso de ânions diferentes faz com que a T_f sofra alteração (FANNIN, 1984; WILKES, 1982). Na tabela 2, pode se observar que as maiores T_f são dos compostos que possuem Cl⁻ e I⁻ como ânions. Isso é decorrente da polarização desses ânions que origina interações mais fortes quando comparados aos demais ânions poliatômicos. Já os íons AlCl₄⁻ e CF₃CO₂⁻, possuem uma maior flexibilidade em suas estruturas, levando a um declínio na T_f.

Tabela 2 - Influência de diferentes ânions na temperatura de fusão

Sais de [EtMIM]	T _f (°C)	Referências
[EtMIM][Cl]	89	NGO, et al.,2000
[EtMIM][I]	79	NGO, et al.,2000
[EtMIM][AlCl ₄]	7	WASSERSCHIED; KEIM.,2000
[EtMIM][CF ₃ CO ₂]	-14	WASSERSCHIED; KEIM.,2000

3.2.2 Temperatura de transição vítrea (T_g).

A temperatura de transição vítrea é a temperatura em que ocorre uma transição do estado vítreo (amorfo) para o estado viscoelástico. Caracterizando o estado em que o material não se encontra organizado como nos sólidos cristalinos. A transição vítrea envolve uma mudança na capacidade calorífica da amostra e pode ser medida utilizando o equipamento de DSC (BENDER.,2014).

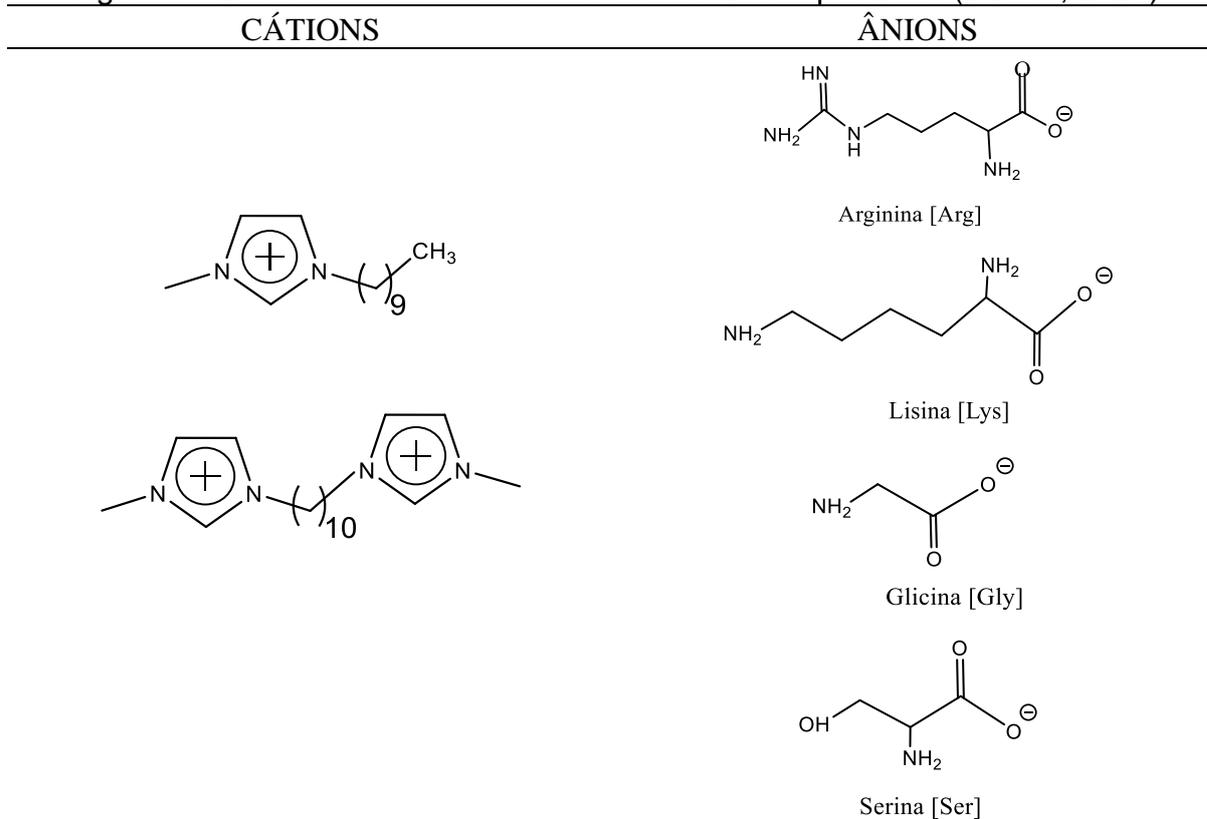
A maior parte dos LIs presentes na literatura, apresentam apenas T_g , sendo que essa informação caracteriza o LI como amorfo. No estudo de Fukumoto (et al.,2005), as propriedades térmicas de LIs com ânions derivados de aminoácidos foram investigadas, e os autores verificaram que os LIs não apresentaram T_f , apenas T_g , a qual teve variação de $-65\text{ }^\circ\text{C}$ a $6\text{ }^\circ\text{C}$. Contudo, concluíram que o aumento da cadeia alquílica presente no aminoácido levou a um aumento no valor da T_g , provavelmente devido ao aumento da força de van Der Waals presente na estrutura do LI. Outra observação dos autores, foi o aumento significativo na T_g , pela presença de um grupo carboxilado, quando comparado ao grupamento OH, como no caso da [Emim][Asp] e [Emim][Ser], respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) para LIs com ânions derivados de aminoácidos (FUKUMOTO et al.,2005)

LI	T_g ($^\circ\text{C}$)	LI	T_g ($^\circ\text{C}$)
[Emim][Gly]	-65	[Emim][Trp]	-31
[Emim][Ala]	-57	[Emim][His]	-24
[Emim][Met]	-57	[Emim][Tyr]	-23
[Emim][Val]	-52	[Emim][Cys]	-19
[Emim][Ile]	-52	[Emim][Arg]	-18
[Emim][Leu]	-51	[Emim][Asn]	-16
[Emim][Ser]	-49	[Emim][Gln]	-12
[Emim][Lys]	-47	[Emim][Asp]	5
[Emim][Thr]	-40	[Emim][Glu]	6
[Emim][Phe]	-36	[Emim][Pro]	-48

Beck (2020), sintetizou LIs monocatiônicos e dicatiônicos com cadeias alquílicas espaçadoras de 10 carbonos e identificou as transições de fases nesses LIs (BECK.,2020). A Figura 5 mostra as estruturas dos LIs utilizados nesse estudo.

Figura 5 - Estruturas dos cátions e ânions utilizados por Beck (BECK., 2020)



Fonte: (BECK.,2020).

As transições vítreas obtidas para os LIs monocatiônicos apresentaram valores de $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, e para os dicatiônicos os valores foram de $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela 4). Os LIs monocatiônicos utilizados por Beck (2020), chegaram a apresentar uma fusão no primeiro ciclo, no entanto, nos ciclos seguintes apresentaram apenas T_g , o que caracterizou eles como compostos amorfos na faixa de temperatura analisada. Já os LIs dicatiônicos apresentaram apenas T_g em todos os ciclos, exceto os LIs com o ânion derivado da serina que apresentou fusão no primeiro ciclo.

Tabela 4 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) para os LIs derivados de aminoácidos estudados por Beck (BECK.,2020).

LIs Monocatiônicos	T_g (°C)	LIs Dicatiônicos	T_g (°C)
[Dec(MIM)] [GLI]	-36	[BisDec(MIM) ₂] [2GLI]	-44
[Dec(MIM)] [SER]	-33	[BisDec(MIM) ₂] [2SER]	-36/-26/16 ^a
[Dec(MIM)] [LIS]	-21	[BisDec(MIM) ₂] [2LIS]	24
[Dec(MIM)] [ARG]	NA ^b	[BisDec(MIM) ₂] [ARG]	-31

^a T_g diferentes em cada ciclo. ^bNA = não apresentou T_g .

3.2.3 Temperatura de decomposição (T_d)

A temperatura de decomposição também revela dados importantes sobre a estabilidade térmica, faixa de temperatura de trabalho e aplicações de LIs (KUHN.,2020) a temperatura tem uma grande capacidade de influenciar o estado líquido, a emissão de vapores tóxicos e a degradação de LI. A temperatura pode ser afetada por diversos parâmetros, desde o tipo de cátion ou ânion, modificações estruturais, como o comprimento da cadeia alquílica e diferentes funcionalidades da cadeia alquílica (BENDER, 2014). Sabe-se também, que o tipo de ânion escolhido é um fator muito relevante na estabilidade térmica de um LI possuindo o mesmo cátion (FOX, 2005).

Beck (2020), estudou as propriedades térmicas de LIs mono e dicatiônicos derivados do anel imidazólico, combinados com quatro ânions derivados de aminoácidos. De acordo com os valores encontrados (tabela 5) os LIs dicatiônicos estudados apresentaram características de serem termicamente mais estáveis que os monocatiônicos com o mesmo ânion, com exceção do ânion derivado da glicina e serina. Contudo, nesse estudo foi analisado que o ânion pode interferir na estabilidade térmica dos LIs, pois os LIs com ânions derivados de lisina mostraram-se mais estáveis, e os derivados de serina menos estáveis.

Tabela 5 - Temperatura de decomposição de LIs mono e dicatiônicos (BECK.,2020)

LIs ^a	T _{d1} ^b	T _{d2} ^c
[Dec(MIM)][GLY]	255	-
[Dec(MIM)][SER]	217	-
[Dec(MIM)][LYS]	262	-
[Dec(MIM)][ARG]	220	256
[BisDec(MIM)2][2GLY]	217	275
[BisDec(MIM)2][2SER]	207	342
[BisDec(MIM)2][2LYS]	283	416
[BisDec(MIM)2][2ARG]	222	258

^aA taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de 600 °C. ^bTemperatura de decomposição máxima da primeira etapa (°C). ^cTemperatura de decomposição máxima da segunda etapa (°C).

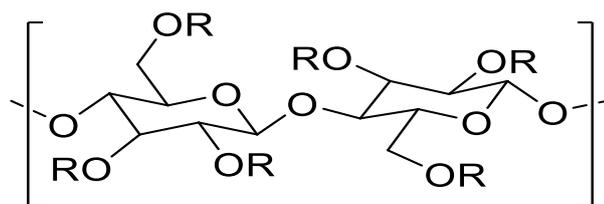
3.3 Comportamento de agregação dos LIs

Os LIs quando adicionados em solução aquosa, causam uma alteração na organização da água, a fim de acomodar as moléculas do soluto. Deste modo, a reorganização faz com que as moléculas de água se acomodem ao redor de toda a molécula do soluto, inclusive na porção hidrofóbica, proporcionando um aumento de energia livre do sistema (BECK, 2020). No entanto, as moléculas anfifílicas apresentam uma tendência bem-sucedida para assumir uma conformação de menor energia em solução, sendo proveniente de um equilíbrio entre as forças de interações entre si e com moléculas de solvente. A formação de agregados de LI em solução, é composta de duas interações diferentes, como, a repulsão eletrostática entre os grupos catiônicos, que desfavorecem o processo de agregação e a interação hidrofóbica atrativa envolvendo as cadeias alquílicas dos LIs, que favorecem a agregação (BENDER., 2014; WANG, et al., 2008). A adsorção dos ânions dos LIs na superfície do agregado, causa a redução da repulsão eletrostática, estabilizando assim os grupamentos catiônicos e favorecendo a agregação. O início do processo de agregação, ocasiona uma mudança nas características iniciais da solução. A concentração de agregação crítica (CAC) é um dos critérios mais importantes e estudados em relação ao estudo de agregados em solução, sendo definida como a concentração mínima a partir da qual as micelas ou outros agregados começam a se formar. O processo de agregação é iniciado por uma formação de agregados

menores, e com o aumento da concentração de LI na solução esses agregados tendem a se reorganizar, resultando em estruturas robustas e mais complexas (BENDER, 2014).

Alguns estudos também têm buscado investigar os mecanismos de interação de polímeros e surfactantes (LI), esse agrupamento é mostrado como um fenômeno induzido pelo polímero. Quando uma alta concentração de LI é adicionada a uma solução de polímero, a superfície do polímero tende a alcançar a saturação. Depois de alcançada, a atividade do LI volta a aumentar até um valor constante, onde as micelas de LI livres começam a se formar (HOLMBERG, et al., 2002). O agrupamento dos complexos polímeros/LI são formados através de forças eletrostáticas, interações hidrofóbicas entre moléculas de LI, moléculas de polímero, moléculas de polímeros e LI, bem como, interações cooperativas entre a estrutura do LI e do polímero (ISOGAI, et al., 1999). Os complexos de polímeros e LIs podem ter aplicações na indústria de alimentos (ZHAO, et al., 2005). O objetivo desse trabalho é elucidar se há interação dos LIs estudados com a MC. A metilcelulose é derivada da celulose, sendo um polímero neutro, barato e solúvel em água, e que pode interagir com diferentes substâncias. O estudo com MC é de grande interesse, pois a mesma possui várias aplicações na indústria, destacando-se a alimentícia, onde é bastante utilizada como espessante (ONODA-YAMAMURO, et al., 2007).

Figura 6 - Representação da metilcelulose



As técnicas utilizadas para investigar as propriedades de interação do sistema MC/LI em solução aquosa e sol-gel, podem ser Condutividade Elétrica, Ressonância Magnética Nuclear, Espectrofotometria UV-Visível, Titulação calorimétrica isotérmica (ITC), entre outras (BECK, 2020; BENDER, 2014; ZIEMBOWICZ, 2016).

3.4 Métodos experimentais de caracterização dos agregados de LI em solução.

3.4.1 Condutividade

A condutividade é a medida da capacidade de uma substância transportar cargas. Essa técnica mede a condutância elétrica das soluções iônicas, que é diretamente relacionada a quantidade de íons livres presentes na solução, visto que, a partir da migração de íons positivos e negativos no meio aquoso, é possível determinar a condutividade elétrica das soluções (BECK, 2020; BENDER, 2014).

A base da técnica de condutividade consiste no monitoramento da resistência (R) do meio, que é alcançado, através da aplicação de uma diferença de potencial (ΔV) entre duas placas de área (A), separadas por uma distância (d). A migração de íons é gerada pelas placas de cargas opostas, o que ocasiona o surgimento de uma corrente elétrica proveniente da diferença de potencial aplicada. A resistência é dada pela 2ª Lei de Ohm, conforme a equação 1:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (1)$$

onde ρ é a resistividade elétrica ($\Omega \cdot m$) associada ao material do condutor.

A condutância é o inverso da resistência (equação 2). Dados experimentais de LI, em geral, utilizam a unidade Siemens por centímetro ($S = \Omega^{-1}$; $S \text{ cm}^{-1}$).

$$\sigma = \frac{1}{R} \quad (2)$$

Através da combinação da equação de resistência (R) e da condutância (σ), obtém-se a **Eq. 3**, em que o K é a condutância específica ($\kappa = 1/\rho$).

$$\sigma = k \frac{A}{d} \quad (3)$$

A condutância específica representa a condutância de um volume de 1 cm^3 de solução situada entre dois eletrodos distanciados entre si por 1 cm de distância e área de 1 cm^2 . Diante disso, $\sigma = K$, ou seja, a condutância elétrica passa a ser a condutância específica (HARRIS, 2012; OHLWEILER, 1981).

O aumento da condutividade é proporcional ao aumento da concentração de eletrólitos fortes em uma solução aquosa. Contudo, pra eletrólitos fracos, o aumento da condutividade depende do seu grau de dissociação, ou seja, o aumento da condutividade será dependente do número de íons livres na solução, sendo assim, do grau de ionização do eletrólito (α) (HARRIS, 2012; OHLWEILER, 1981).

O LI quando em soluções aquosas comportam-se inicialmente como eletrólitos fortes, porém, com o aumento da concentração de LI, ocorre a formação de agregados (cac), e os mesmos passam a se comportar como eletrólitos fracos. Esse comportamento acontece após a cac, pois, ao serem adicionados a solução, os contraíons e os cátions contribuem fortemente na estabilização do agregado, através de interações atrativas e repulsivas, dessa forma, não permanecem livres para contribuírem com o aumento da condutividade como em concentrações diluídas (BENDER, 2014).

A curva resultante do gráfico condutividade *versus* concentração de LI, apresenta uma mudança na inclinação, na região que ocorre a cmc ou a cac. A cac ou cmc é determinada no ponto em que duas retas traçadas se interceptam. Em alguns casos pode ocorrer a formação de mais de uma cac, caracterizando duas mudanças na inclinação da curva, indicando assim, que o LI possui duas formas de agregação diferentes (BENDER, 2014). Através da relação entre o aumento da concentração do LI e a condutividade é possível calcular o grau de ionização dos contraíons (α), sendo obtido por meio da razão dos coeficientes angulares das retas traçadas após e antes da cac (α_2/α_1). Se o valor encontrado para α for alto, é indicativo de que os ânions não estão fortemente ligados a superfície do agregado. A proporção de contraíons ligados (β) é obtido pela relação $\beta = 1 - \alpha$ (VILLETTI, et al., 2011).

Determinar exatamente o ponto exato do acontecimento da cac é difícil, pois a mudança de inclinação da curva, muitas vezes, não é muito perceptível. Assim, métodos convencionais podem induzir ao erro, em virtude do ponto exato da cac depender da visão do observador. Dessa forma, o método mais confiável para se obter valores mais exatos de cac, como também, valores de α é o método proposto por Carpena (CARPENA, et al., 2002). O método é baseado na proposta de que a primeira derivada de uma curva de condutividade *versus* concentração – considerada como duas funções lineares acima e abaixo da CAC – resulta em uma sigmoide de Boltzmann. Portanto, se a derivada dos dados originais se comporta como uma sigmoide, o modelo matemático aplicado baseia-se na integral dessa sigmoide, que resulta nos dados originais e permite a obtenção de cac e α (CARPENA, et al., 2002).

A técnica de condutividade tem sido bastante empregada na determinação de parâmetros termodinâmicos de agregação de LI, pois através da mesma é possível conhecer o processo de micelização, que se baseia no modelo de ação das massas, considerando que os monômeros estão em equilíbrio com agregados em solução. No

caso do LI, o grau de associação do ânion com o monômero é um aspecto que deve ser levado em consideração, sendo representado pela **Eq. 4**:



Na **Eq. 4**, n é a concentração do monômero catiônico C, $(n-m)$ é a concentração dos ânions A, que se encontram firmemente ligados aos monômeros, sendo que, m é a concentração dos ânions livres, e $C_n m$ é a concentração de agregados ligados aos ânions. O grau de dissociação (α) dos monômeros de LI no agregado é $\alpha = m/n$. Com base na **Eq. 4**, a constante de equilíbrio (K) pode ser expressa (**Eq. 5**):

$$K = \frac{[C_n m]}{[C]^n \cdot A^{n-m}} \quad (5)$$

Logo, a energia livre de Gibbs no equilíbrio é dada pela (**Eq. 6**):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6)$$

O K (constante de equilíbrio) da **Eq. 6** pode ser substituído pelo K da **Eq. 5**. Deste modo, considerando-se que na cmc $[C]=[A]$ para um LI completamente ionizado, onde não se considera o termo $\ln [C_n m]$, é possível chegar na operação que determina a variação de energia livre para a formação de agregados (**Eq. 7**):

$$\Delta G_m^0 = RT(2 - \alpha) \ln cmc \quad (7)$$

Sendo o grau de contraions ligados ao agregado $\beta = 1 - \alpha$, a expressão pode ser reescrita como (**Eq. 8**):

$$\Delta G_m^0 = RT(1 + \beta) \ln cmc \quad (8)$$

Desta maneira, a **Eq. 8** é a equação aplicada para LI moncatiônicos, bem como, para os LI estudados nesse trabalho.

3.4.2 RMN

Modificações nos deslocamentos químicos (δ) dos diferentes núcleos de um composto, tem sido um parâmetro utilizado para a detecção de formação de agregados em solução. A magnitude do deslocamento químico é influenciada pelo ambiente químico no qual se encontra o núcleo (LI, et al., 2010). A partir da mudança do deslocamento químico (δ_{obsd}) de um núcleo específico de LI, em função da concentração, pode-se determinar a concentração de agregação crítica (cac). Conforme a concentração de LI aumenta, o núcleo avaliado passa a experimentar ambientes magnéticos diversos. O ambiente magnético, em que o núcleo está inserido

muda significativamente quando se tem a formação de agregados, promovendo, alterações no δ_{obsd} em função da concentração (BENDER et al., 2019; LI, et al., 2010).

A variação nos deslocamentos químicos fornece informações complementares em relação a interações intermoleculares que ocorrem no processo de agregação. A blindagem ou desblindagem dos núcleos da molécula, à medida que a concentração varia, indica efeitos de conformidades das moléculas no agregado, bem como, interações do tipo cátion-cátion, cátion-ânion, ânion-solvente (LI, et al., 2010). Adicionalmente, a mudança de ambiente magnético dos núcleos dos LIs na presença de polímeros também pode ser monitorada através da blindagem ou desblindagem em relação ao espectro na ausência de polímero. Neste caso, é possível verificar quais núcleos dos LIs estão interagindo mais fortemente na superfície do polímero e, a partir disso, inferir quais tipos de interações ocorrem (ZIEMBOWICZ et al., 2017).

3.5 Estudos para aplicação de LIs na área de Alimentos

Os LIs são compostos amplamente estudados para aplicações em diversas áreas, incluindo química e farmácia. No entanto, por apresentar alguns níveis de toxicidade, era prescindível o seu uso na indústria alimentícia. Diante disso, surgiu a necessidade de se utilizar biocompostos como aminoácidos, colina e ácidos orgânicos para a síntese de LI (TOLEDO HIJO et al., 2016). Em vista disso, vem crescendo os estudos para a aplicação de LIs no ramo alimentício. Portanto, nesse tópico, serão abordadas aplicações dos LIs na área de alimentos, encontradas na literatura.

3.5.1 Aplicação em análises de alimentos

No estudo de Chen et al., (2020), foram sintetizados polímeros de impressão molecular magnética com LIs para o reconhecimento do pesticida carbaril de metilcarbamato (CBR). O CBR é um inseticida utilizado para controlar pragas agrícolas em todo o mundo, devido a sua alta eficiência. Todavia, o CBR é considerado perigoso por causa da sua bioacumulação no corpo humano, pois o mesmo interage com nitrato em condições ácidas e produzem compostos mutagênicos, bem como, inibem a atividade da acetilcolina, afetando assim o sistema nervoso. Os experimentos realizados pelos autores mostraram que polímeros impressos com LI exibem boa seletividade, quando comparado com o método tradicional. Na pesquisa de Khaligh (2019), um novo LI foi utilizado para a separação de níquel e cádmio do óleo comestível, já que os mesmos ainda são um grande problema para a indústria alimentícia. Já no estudo de Gimenez-Campillo *et al.* (2019), o LI hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolíneo foi utilizado como solvente

extrator verde, na extração de cianotóxicas e ficotoxinas em água do mar e suplementos alimentares à base de algas. Para identificar as toxinas, foram utilizadas as técnicas de Cromatografia Líquida com Ionização por Eletrospray e Espectrometria de Massa por Tempo de Voo. Em outro trabalho, LIs magnéticos foram utilizados na extração e concentração de *Salmonella*, inoculada em água, leite a 2%, leite de amêndoa e amostras de ovo líquido. Contudo, o autor constatou que a preparação da amostra exigiu menos de 5 minutos para capturar e concentrar as células suficientes para a detecção, sugerindo que é muito eficaz a utilização de LIs magnéticos para uma rápida extração e concentração de microrganismos patogênicos em amostras de alimentos (HICE et al., 2019).

3.5.2 Aplicação dos LIs nos biofilmes

Nos últimos anos, os LIs foram estudados como novos plastificantes para o amido. Devido a sua alta capacidade de interagir por meio de ligações de hidrogênio, esses complexos são bastante eficientes durante o estágio de desestruturação do amido. Além disso, tem sido observado que a presença de LIs podem impedir a recristalização do amido durante o armazenamento, resultando em propriedades termomecânicas mais estáveis (ZDANOWICZ, et al., 2016).

No estudo realizado por Araújo (2018), foram utilizados LIs como agentes plastificantes para a formulação de filmes de amido de mandioca. Os filmes formados apresentaram alto potencial de transparência quando comparados aos que utilizam a combinação de glicerol+LI como plastificante. De acordo com o autor, estes resultados se deram em razão do potencial de solubilização dos LIs e sua interação com as cadeias poliméricas do amido. A utilização de LIs em filmes biodegradáveis tem como vantagens a consistência, a grande variação na composição das estruturas e suas propriedades físico-químicas, bem como, a alta capacidade de solubilização (Colomines *et al.*, 2016).

Películas ecológicas e aderentes para alimentos, utilizando gelatina e um novo LI derivado de matrinas e ácidos de coco ([Mat][Coc]) foram desenvolvidas no estudo efetuado por Wang et al., (2021). A película desenvolvida apresentou um alto desempenho antioxidante e antibacteriano, proveniente do LI produzido. A adição do LI ao filme à base de gelatina, proporcionou, uma melhora nas propriedades mecânicas e bioativas do filme. Além do mais, esses filmes possuem ligações de hidrogênio entre os grupos amino da gelatina e os oxigênios carboxílicos do [Mat][Coc].

Embora muitas aplicações têm surgido na literatura envolvendo LIs, ainda é bem pequena a quantidade de inovações relacionada a área de alimentos (Toledo Hijo *et al.*, 2016). Menor ainda, são os trabalhos que focam na determinação de propriedades fundamentais. Em vista disso, o presente estudo buscou investigar propriedades importantes de novos LIs, para uma futura aplicação na área de alimentos.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Resina de troca iônica AMBERLITE IRN-78 (forma ^{-}OH), ácido butanóico, ácido crotonóico, ácido pentanóico, metilcelulose (MC), etanol e acetonitrila foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Para a síntese dos brometos utilizou-se 1-metilimidazol e 1-bromodecano (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA). O brometo de (3-metilimidazol-1-il)decano, foi sintetizado de acordo com a literatura (SHIROTA *et al.*, 2011).

4.2 SÍNTESE DOS LIS DERIVADOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os LIS foram sintetizados usando a metodologia descrita por Fukumoto *et al.* (2005) com algumas modificações. O procedimento foi o mesmo para todos os LIs, seguidamente, a descrição utilizando o LI $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$ como exemplo.

O hidróxido de 1-decano-3-metilimidazolíneo foi preparado a partir de uma solução etanólica de brometo de 1-decano-3-metilimidazolíneo usando resina de troca aniônica – e a reação foi monitorada usando solução AgNO_3 1,0 mol/L. A solução etanólica 1-decano-3-metilimidazolíneo foi subsequentemente adicionada gota a gota a uma solução etanólica equimolar de ácido butanóico e a mistura foi agitada a 25 °C por 24 horas. O solvente foi então evaporado sob pressão reduzida e seco sob vácuo a 50°C, por 48 h.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS LIS/POLÍMERO

As soluções aquosas de LIs foram preparadas pesando-se o LI em um balão volumétrico, utilizado uma balança analítica com precisão de $\pm 0,001$ g (Marte AL 500, Brasil). O balão volumétrico foi completado com água destilada e deionizada (Elix-03, Barueri, Brasil; e Milli-Q, Molsheim, França). Para as análises de condutividade e RMN.

A solução para as medidas no UV-Vis foram preparadas a partir de uma solução mãe de MC. As soluções estoques de LI foram preparadas pesando o LI em um balão volumétrico, que foi aferido com a solução de MC.

5 EQUIPAMENTOS

5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE III equipado com uma unidade BCU II para aquecimento/resfriamento do probe (faixa de temperatura 193.15 – 333.15 K). As amostras foram analisadas em um tubo de 5 mm. O equipamento opera na frequência de 600,13 MHz para ^1H e 150,32 MHz para ^{13}C (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) demonstrados na discussão dos resultados, estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS). Os espectros foram realizados em DMSO para os LIs puros e em D_2O para LIs na presença de MC. Para as misturas, utilizou-se um capilar selado de CDCl_3 com TMS como padrão interno. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa. (Departamento de Química – UFSM).

5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos foi determinada por um equipamento TGA Q5000 (TA Instruments Inc., USA). A taxa de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera inerte de N_2 (50 ml min^{-1}). O equipamento foi calibrado com $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99,9%). As medidas das massas que foram utilizadas para a análise foram em torno de 1-6 mg. Os dados foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Instruments Inc., USA). O teor de água foi determinado pela perda de massa aparente na curva de TGA na faixa de temperatura de 40-100 $^\circ\text{C}$.

5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As transições de fase foram obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês: *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) em um equipamento DSC Q2000 (TA instruments, USA), que permite modular a temperatura, equipado com acessório de refrigeração RCS e como gás de purga N_2 (50 ml min^{-1}). A taxa de aquecimento foi de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para os LIs puros e misturas com a MC, respectivamente. O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com Índio (99,99%). As amostras foram fechadas em painéis de alumínio com tampa herméticas, com um furo nas mesmas para liberação de voláteis. As massas das amostras (1-6 mg) foram medidas em uma balança Sartorius (M500P). Os dados do ciclo 1, 2 e 3 de cada amostra foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Instruments Inc., USA). A faixa de análise foi de -80°C

até a temperatura inicial de decomposição de cada LI, observado no respectivo termograma de TGA. O equipamento de DSC está localizado no Departamento de Química – UFSM.

5.4 Condutividade

A condutividade foi medida utilizando um condutivímetro (DIGIMED CD-21, São Paulo, Brasil) calibrado com solução de KCl 0,01 mol L⁻¹, localizado no Departamento de Física – UFSM. Nos experimentos de condutividade dos LIs em água e na presença da MC, foram feitas soluções de 300 mM dos LIs. Para isto foi medida a massa correspondente do LIs em balões volumétricos de 10 mL, posteriormente aferidos com água destilada. As soluções de LIs foram progressivamente adicionadas em um recipiente com o volume de 7 mL de água, para a condutividade dos LIs puros, e 7 mL de solução aquosa de MC (1 g/L) para a condutividade dos LIs na presença do polímero.

5.5 Agregação no RMN

Os espectros de RMN de ¹H foram obtidos em um equipamento Bruker Avance III (¹H a 600,13 MHz) a 25°C em tubos de 5 mm contendo um tubo capilar selado de TMS diluído em CDCl₃, como referência (resolução digital de ± 0,01 ppm). Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão. O experimento foi realizado na concentração de 100 mM de LIs em D₂O pura ou em solução de MC (1 g/L) em D₂O. (Departamento de Química – UFSM).

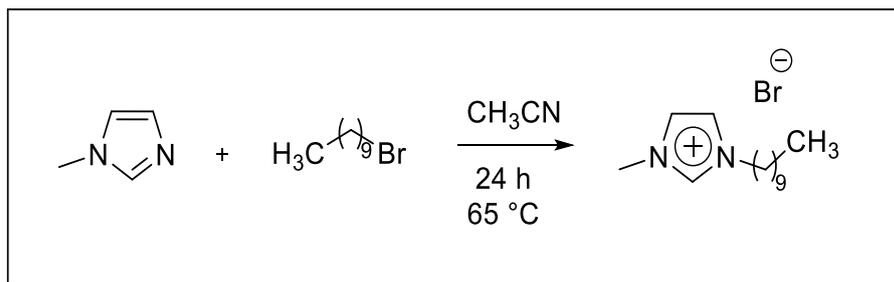
5.6 Método Espectrofotométrico

As medidas foram realizadas no espectrofotômetro de absorção ótica (Varian Cary 50 Bio UV/Visible Spectrophotometer) utilizando-se, cubeta de quartzo de 10 mm de espessura do caminho óptico. As medidas de absorbâncias foram realizadas no comprimento de onda de 500 nm. Para verificação do efeito da temperatura de geleificação da MC na presença dos diferentes LIs, varreu-se o espectro de aquecimento entre 25 °C a 85 °C e posteriormente, varreu-se um espectro de resfriamento entre 85 °C a 20 °C. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Polímeros (LEPOL), UFSM.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os LIs estudados neste trabalho foram sintetizados a partir da metodologia descrita na literatura (SHIROTA et al.,2011 & ALCALDE et al.,2011). Os LIs precursores (Brometo de metilimidazolíneo) foram obtidos a partir de uma reação de *N*-alquilação do 1-metilimidazol com 1-bromodecano em uma proporção de 1:1, sob condições de refluxo em acetonitrila por 24h (Figura 7).

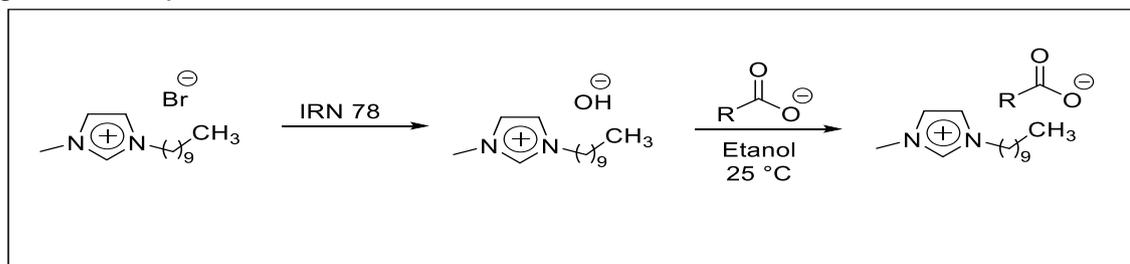
Figura 7 – Esquema para obtenção dos LIs precursores.



Fonte: a autora

Os LIs derivados de ácidos orgânicos foram obtidos através de uma reação de troca iônica dos LIs bromados por íons hidroxila, seguidos de neutralização pelos ácidos orgânicos, utilizando a metodologia descrita por Fukumoto et al em 2005 (FUKUMOTO; YOSHIZAWA; OHNO, 2005). A reação consiste na passagem do brometo de metilimidazolíneo previamente obtido, diluído em etanol, através de uma coluna empacotada com resina de troca iônica (IRN 78, ⁻OH), onde acontece a troca do íon brometo pelo íon hidroxila (Figura 8). Após ocorrer esta troca, a solução de [C₁₀MIM][OH] é adicionada lentamente sobre a solução do ácido orgânico, em uma proporção 1:1. A mistura é mantida a temperatura ambiente sob agitação constante durante 24h. Após este período é evaporado sob pressão reduzida. Seguidamente, o produto é seco sob vácuo, a 50°C.

Figura 8 - Esquema de síntese dos LIs estudados.

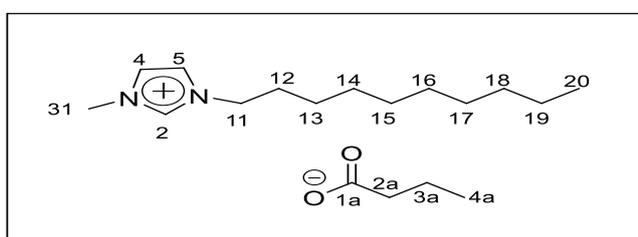


Fonte: a autora.

6.1 Numeração e nomenclatura dos líquidos iônicos

Os LIs derivados de ácidos orgânicos sintetizados neste estudo são chamados monocatiônicos, formados por uma cabeça catiônica derivada do anel imidazolíneo conectada a uma cadeia lateral de dez carbonos e um ânion como contraíon do cátion. Os diferentes ânions aplicados a estas estruturas são derivados de ácidos orgânicos (ácido butanóico, ácido crotonico e ácido pentanóico), propiciando a síntese de diferentes LIs. A Figura 9 exemplifica a numeração dada à estrutura dos LIs neste estudo. As estruturas correspondentes de cada LI e sua nomenclatura de acordo com a IUPAC estão dispostas na Tabela 10.

Figura 9 - Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo exemplificado pelo LI [C₁₀MIM][BUT].



Fonte: a autora

Figura 10 - Estrutura e nomenclatura IUPAC dos LIs estudados.

Estrutura	Nomenclatura	Abreviação
	Butirato de 1-decano-3-metilimidazolíneo	[C ₁₀ MIM][BUT]
	(E)-2-butenoato de 1-decano-3-metilimidazolíneo	[C ₁₀ MIM][CRO]
	Pentanoato de 1-decano-3-metilimidazolíneo	[C ₁₀ MIM][PEN]

Fonte: a autora

Tabela 6 - LI estudados e suas respectivas aparências à 25°C.

LI	Estado físico	Cor
[C ₁₀ MIM][BUT]	Líquido viscoso	Amarelado
[C ₁₀ MIM][CRO]	Líquido viscoso	Amarelado
[C ₁₀ MIM] [PEN]	Líquido viscoso	Amarelado

6.2 Caracterização dos Lis

Todos os Lis foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, e também por análises térmicas, utilizando técnicas de Análise Termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetry analysis*, TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, *differential scanning calorimetry*, DSC). A caracterização dos Lis utilizando cada uma das técnicas mencionadas, será discutida em detalhes a seguir. Os espectros de RMN e TGA podem ser observados no apêndice B.

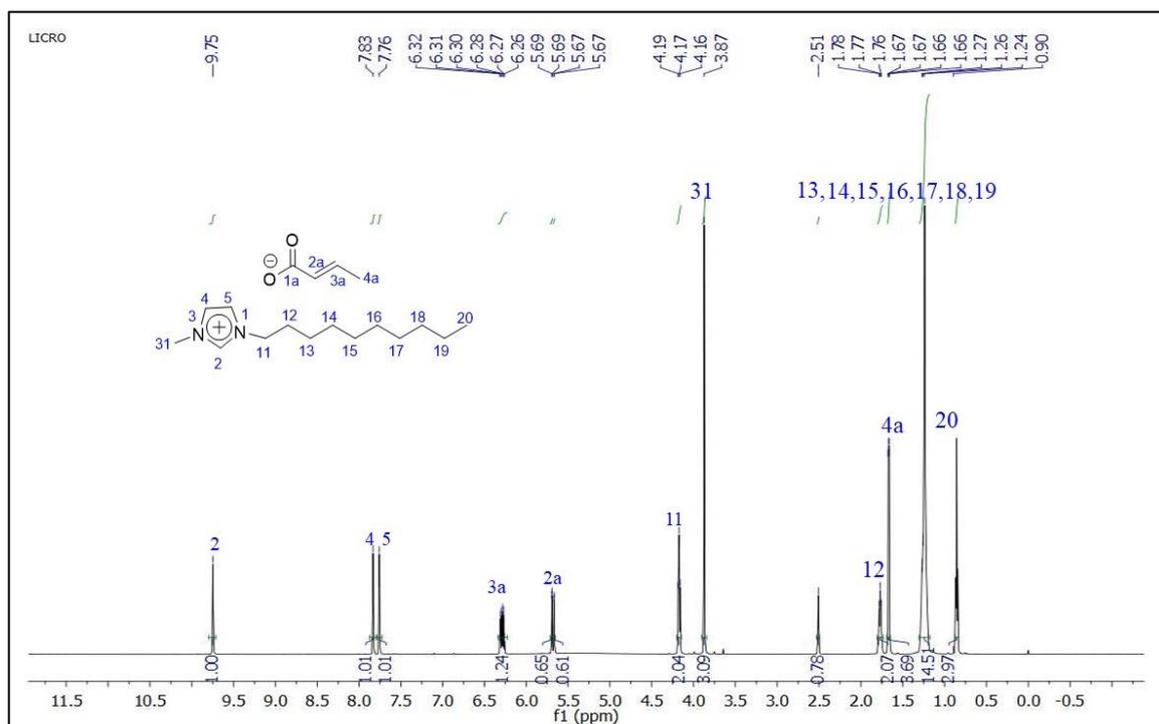
6.2.1 Ressonância magnética nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), é uma ferramenta importante na caracterização de LI, e por meio dos deslocamentos químicos dos núcleos de ¹H e ¹³C, caracterizam tanto o cátion, quanto os ânions que tiverem estes núcleos em suas estruturas (BECK, 2020; BENDER, 2014). Neste trabalho, os dados de deslocamento químico apresentados foram determinados a partir de experimentos realizados em DMSO. Os dados de RMN de ¹H e ¹³C foram descritos para os Lis [C₁₀MIM][BUT], [C₁₀MIM][CRO] e [C₁₀MIM][PEN]. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do [C₁₀MIM][CRO] foram designados e estão demonstrados nas figuras 11 e 12.

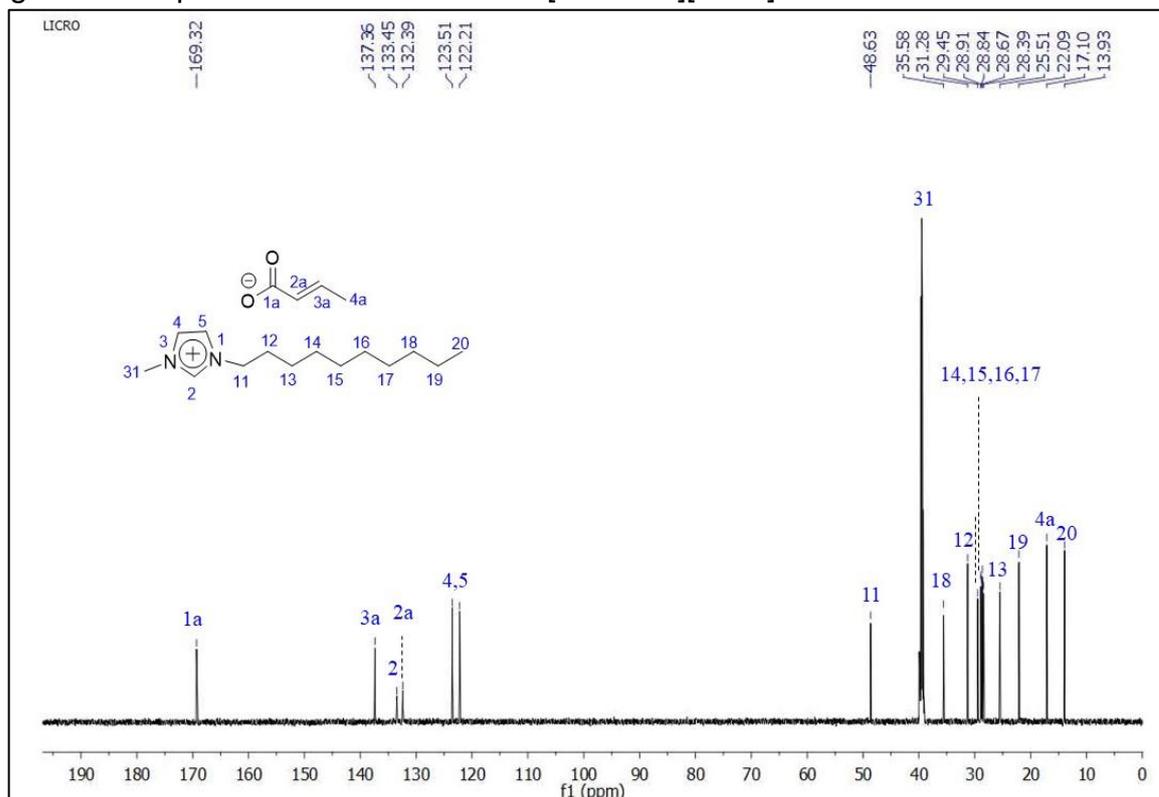
No espectro de RMN ¹H do [C₁₀MIM][CRO] em DMSO (Figura 10), observa-se na região entre 9,75-7,76 ppm, os sinais do anel imidazolíneo, sendo o sinal referente ao H2 o de maior deslocamento químico, em 9,75 ppm. Na sequência, dois simpletos podem ser observados, em 7,83 e 7,76 ppm com integral relativa ao H4 e H5. Na região entre 6,32-6,26 ppm é possível observar, um multipletto com integral relativa a um hidrogênio, correspondente ao H2a, que está ligado a carbonila do ânion. Na região 4,19-4,16 ppm, tem-se um tripleto de integral relativa a 2 hidrogênios, que faz parte da cadeia espaçadora do cátion e está ligado ao nitrogênio (N3) do anel imidazolíneo. Em seguida, observa-se, em 3,87 ppm, o simpleto de integral relativa a 3 hidrogênios correspondente ao grupamento metila (H31) do anel imidazolíneo. Na região 1,78-1,76 ppm, tem-se um multipletto de integral relativa a 2H, referente ao H12 da cadeia

alquílica espaçadora do cátion. Na faixa 1,67-1,66, tem-se 1 duplete de duplete (acoplamento vicinal; $J^3 = 1,66$ Hz), correspondente aos H da metila do ânion (4a) que acoplam com o H3a. Na zona de 1,27-1,24, tem-se um multiplete com integral relativa à 14 hidrogênios referente aos sinais H13, H14, H15, H16, H17, H18 e H19. O tripleto em 0,90 ppm corresponde a metila da cadeia alquílica lateral (H20).

Figura 11 - Espectro de RMN de ^1H do [C10MIM][CRO] em DMSO à 25 °C



Os espectros de RMN ^{13}C , juntamente com os espectros de RMN ^1H confirmaram a formação do LI esperado. Na Figura 12 está representado o espectro do carbono do [C₁₀MIM][CRO] em DMSO. É evidente o sinal do carbono carbonílico em 169,32 ppm, seguido pelo sinal do 3a em 137,36 ppm. Em seguida, em 133,45 ppm tem os sinais dos carbonos do anel imidazólico no C2, o C4 e C5 na região 123,51-122,21. Em 48,63 ppm, nota-se o sinal do C11, seguidamente, em 35,58 ppm o sinal referente a metila ligada à N3. Após, em 31,28 ppm está o sinal do C18. Entre 29,45-28,49 ppm, encontram-se os sinais dos C12, C14, C15, C16, C17, em 25,51 ppm o C13 e em 22,09 o C19, que são os carbonos referentes à cadeia alquílica do cátion. O sinal da metila (4a) do ânion está em 17,10 ppm e em 13,93 está o grupamento metila do cátion, confirmando que houve a formação do LI.

Figura 12- Espectro de RMN de ^{13}C do $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ em DMSO à 25 °CTabela 7 - Dados de RMN de ^1H dos compostos $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$, $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ e $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{PEN}]$.

Núcleo	δ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BUT}]$	δ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$	δ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{PEN}]$
H2	9,64 (s, 1H)	9,75 (s, 1H)	9,55-9,54 (d, 1H)
H4	7,81 (s, 1H)	7,83 (t, 1H)	7,80 (s, 1H)
H5	7,74 (s, 1H)	7,76 (t, 1H)	7,73 (s 1H)
H11	4,18-4,16 (t, 2H)	4,19-4,16 (t, 2H)	4,18-4,16 (t, 2H)
H31	3,87 (s, 3H)	3,87 (s, 3H)	3,87 (s, 3H)
H2a	1,92-1,89 (t, 3H)	5,69-5,67 (dd, 2H)	1,93 (s, 2H)
H12	1,80-1,75 (m, 2H)	1,78-1,76 (m, 2H)	1,80-1,75 (m, 2H)
H3a	1,46-1,40 (m, 3H)	6,32-6,26 (m, 1H)	1,43-1,38 (m, 2H)
H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19	1,24 (m, 14 H)	1,27-1,24 (m, 14H)	1,27-1,20 (m, 16H)
H4a	0,87-0,84 (t, 3H)	1,67-1,66 (dd, 3H)	- ^a
H20	0,83-0,80 (t, 4H)	0,90 (t, 3H)	0,87-0,82 (m, 6H)

^a Sinal sobreposto aos sinais dos H13, H14, H15, H16, H17, H18, H19.

Tabela 8 - Dados de RMN de ^{13}C dos compostos [C₁₀MIM][BUT], [C₁₀MIM][CRO] e [C₁₀MIM][PEN].

Núcleo	δ [C ₁₀ MIM][BUT]	δ [C ₁₀ MIM][CRO]	δ [C ₁₀ MIM][PEN]
C1a	175,45	169,32	137,11
C2	137,17	133,45	123,55
C4	123,46	123,51	122,23
C5	122,14	122,21	^b
C11	48,58	48,63	48,69
C31	35,54	35,58	35,65
C2a	31,21	132,39	31,29
C18	29,37	31,28	31,29
C14	28,83	28,91	28,85
C15	28,77	28,84	28,68
C16	28,59	28,67	28,41
C17	28,32	28,39	^c
C12	25,43	29,45	28,92
C13	^a	25,51	25,52
C19	22,02	22,09	22,11
C3a	19,26	137,36	^d
C20	14,21	13,93	13,96
C4a	13,87	17,10	22,37 ^f

^a Sinal sobreposto ao C12. ^b Sinal sobreposto ao C4. ^c Sinal sobreposto ao C16. Sinal sobreposto ao C13.

6.2.2 Análises térmicas 1

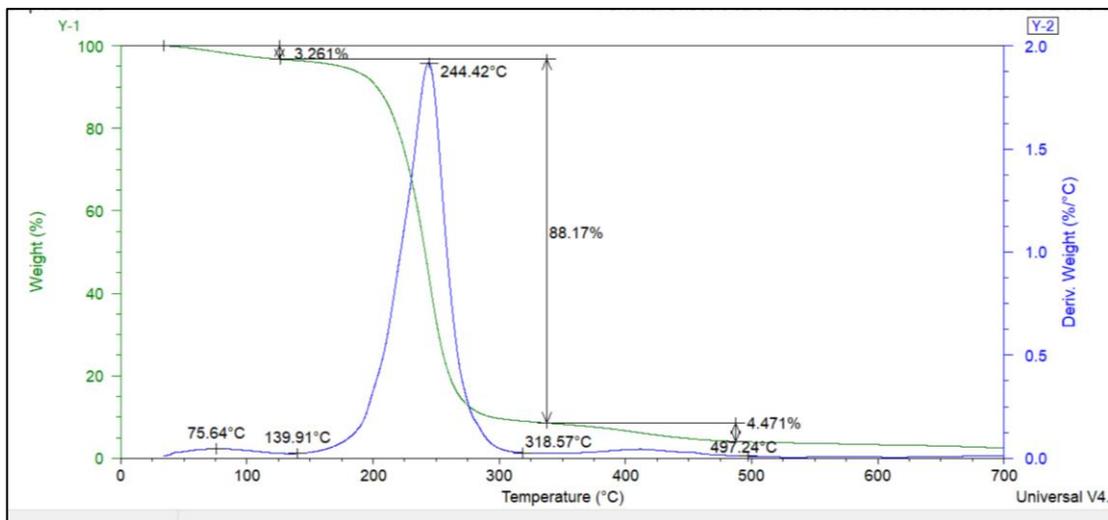
6.2.2.1 Análise termogravimétrica

A temperatura de decomposição revela dados importantes sobre a estabilidade térmica das estruturas, sendo uma propriedade essencial para determinar aplicações às estruturas de LI. Para se ter o conhecimento da estabilidade térmica dos LIs sintetizados, os mesmos foram submetidos a análise térmica de TGA, que fornece a temperatura inicial de decomposição (T_i), a temperatura de decomposição máxima (T_d) e a temperatura final de decomposição (T_f). O TGA faz o monitoramento das perdas de massa que decorrem em função da temperatura ou tempo. A derivada do termograma resultante da análise, possibilita conhecer, entre outras temperaturas, a temperatura em que ocorre à máxima velocidade de perda de massa ao longo da análise.

Para a determinação da estabilidade térmica dos LIs estudados, foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em uma faixa de 40-700 $^\circ\text{C}$. A Figura 13 demonstra o termograma referente ao [C₁₀MIM][CRO], onde os valores do eixo X indicam a variação de temperatura (T) e o eixo Y dispõe a porcentagem em massa

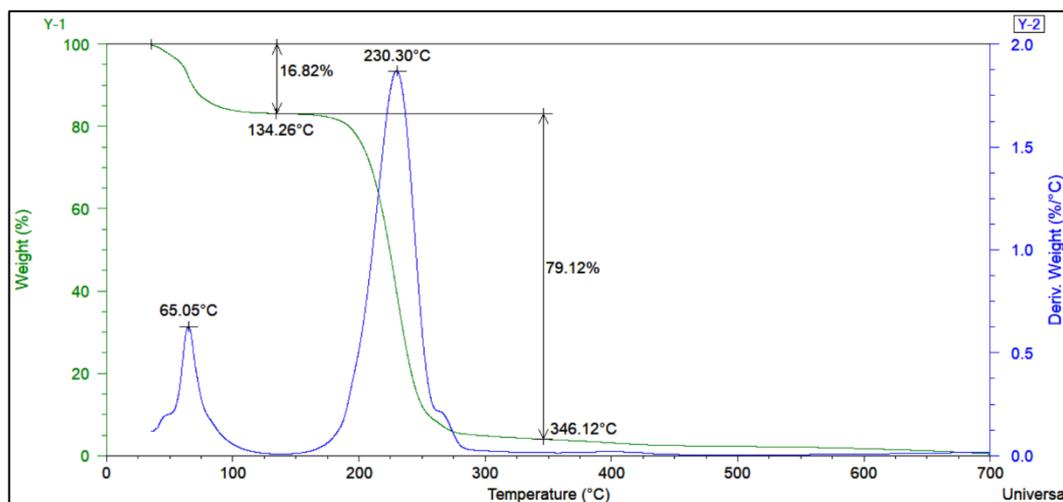
(%). A decomposição térmica desse composto ocorre em duas etapas de decomposição, iniciando a decomposição em $T_i = 126,49^\circ\text{C}$ e findando sua decomposição em $T_f = 487,36^\circ\text{C}$. O ponto máximo de decomposição para o $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$, ocorre em $244,42^\circ\text{C}$, representando 88,17% de perda de massa de amostra. A segunda etapa de decomposição, acima de $337,64^\circ\text{C}$, corresponde a perda de 4,471% de massa, que pode estar relacionada a carbonos amorfos restantes. Na faixa de temperatura entre 40 e 100°C , observou-se uma perda de massa de 3,261%, que está relacionada a porcentagem de água residual presente na amostra.

Figura 13 - Termograma de TGA do $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{CRO}]$ (taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).



Em alguns casos, os LIs ao serem manipulados absorvem uma grande quantidade água. Este fato é observado na curva de TGA do LI $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{PEN}]$ (Figura 14), onde se observa uma primeira perda de massa (16,82%) na curva, com a temperatura próxima a 100°C . Através dessa análise o LI pode ser caracterizado como um LI higroscópico. Esse termograma, assim como dos outros LIs estudados, podem ser observados no Apêndice B.

Figura 14 - Termograma de TGA do [C10MIM][PEN] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).



A tabela 9 mostra os valores para a % H₂O, T_{f1}, T_{d1} e porcentagem de perda de massa total de decomposição para todos os LIs sintetizados nesse trabalho.

Tabela 9 - Dados de TGA para os LIs

Amostra	%H ₂ O	T _{i1}	T _{f1}	T _{d1}	% _{od1}
[C ₁₀ MIM][BUT]	5,210	135,67 °C	317,87 °C	234,54 °C	96,89
[C ₁₀ MIM][CRO]	3,261	139,91 °C	497,24 °C	244,42 °C	92,64
[C ₁₀ MIM][PEN]	1,556	160,39 °C	306,57 °C	236,66 °C	94,88
MC	2,933	241,60 °C	429,45 °C	364,48 °C	87,83

Os valores de temperatura de decomposição para as estruturas estudadas, apresentados na tabela 9, revelam uma ordem para a temperatura de máxima decomposição, em que [C₁₀MIM][BUT] < [C₁₀MIM][PEN] < [C₁₀MIM][CRO]. Esta ordem indica que para os LI contendo o mesmo cátion, os diferentes ânions das estruturas possuem um efeito bastante acentuado no que se refere à estabilidade térmica destes compostos. De acordo com a literatura, os principais fatores que afetam a estabilidade térmica dos ânions, está relacionado com as ligações de hidrogênio e interações de van der Waals e os graus de liberdade da estrutura (FUKUMOTO, K.; YOSHIKAWA, M.; OHNO, 2005).

6.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Para o conhecimento do comportamento térmico de transição de fase dos LIs e a MC, os compostos foram submetidos à análise de DSC. Esta análise é importante para o conhecimento sobre as modificações químicas e físicas das amostras. Cada LI foi submetido a três ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura de -80 °C até antes da temperatura inicial de decomposição observada no termograma de TGA do LI. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹.

Com a análise de DSC, é possível identificar diferentes eventos térmicos. Os picos endotérmicos podem caracterizar processos de fusão, sinalizando que está ocorrendo a transição sólido-líquido, indicando que a energia que está sendo fornecida ao sistema, e está sendo utilizada para romper as interações intermoleculares entre as moléculas da amostra (BECK, 2020). Por outro lado, picos exotérmicos podem corresponder a processos de cristalização, onde há a formação de ligações intermoleculares provocando a liberação de energia, descrevendo assim uma transição líquido-sólido. As transições vítreas, decorrentes de modificações na estrutura da amostra, podem ser observadas como deslocamentos na linha de base. Eventos endotérmicos e exotérmicos são transições de fases apresentadas por compostos cristalinos, já transições vítreas caracterizam substâncias amorfas (BENDER, 2014).

Os LI puros e a MC foram analisados através do DSC e apresentaram comportamentos distintos. O [C₁₀MIM][BUT] apresentou temperatura de fusão e cristalização em todos os ciclos, indicando que o LI [C₁₀MIM][BUT] é cristalino na faixa de temperatura avaliada (Figura 15). Já o [C₁₀MIM][CRO] sofreu mudanças na sua organização cristalina, devido as mudanças nas temperaturas em que os eventos térmicos de fusão e cristalização foram observados (Figura 16). O LI [C₁₀MIM][PEN] apresentou ponto de fusão e cristalização somente no primeiro ciclo, (Figura 17). A MC apresentou apenas ponto de fusão no primeiro ciclo, e nos ciclos subsequentes ela se tornou amorfa (Figura 18).

Figura 15 - Termograma de DSC do [C10MIM][BUT] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

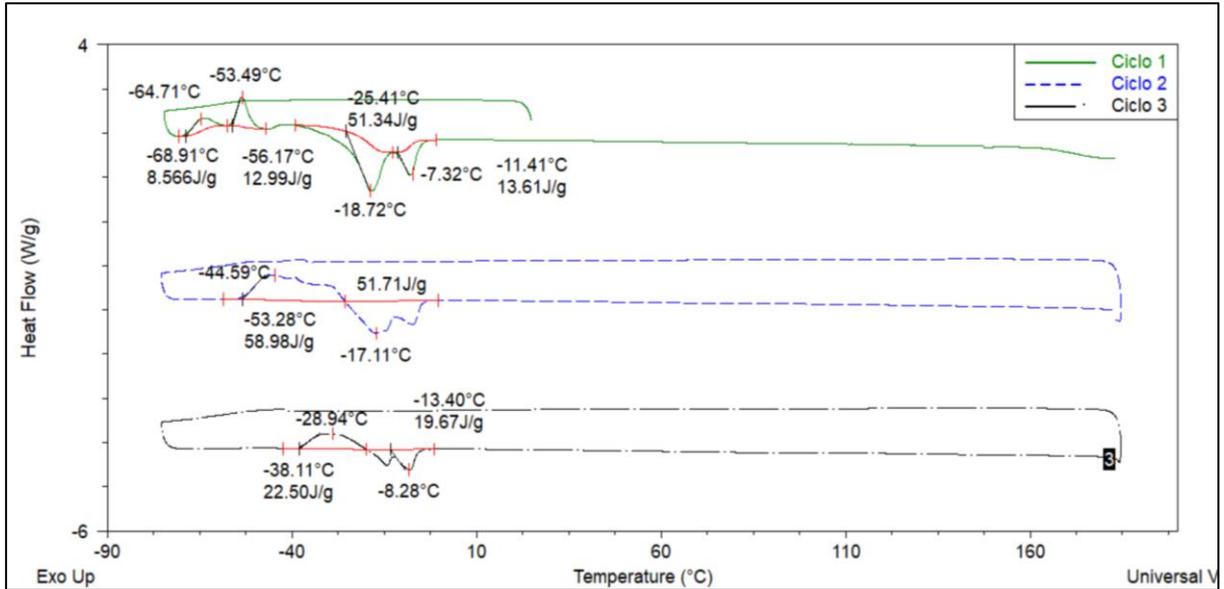


Figura 16 - Termograma de DSC do [C10MIM][CRO] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

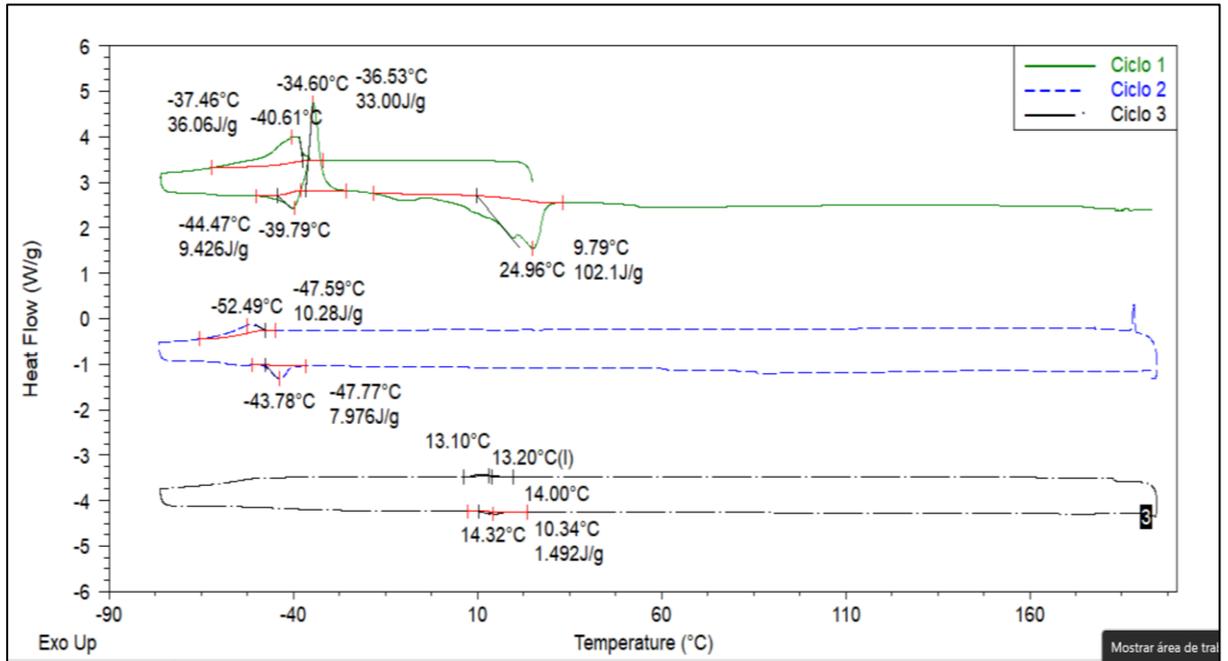


Figura 17 - Termograma de DSC do [C10MIM][PEN] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

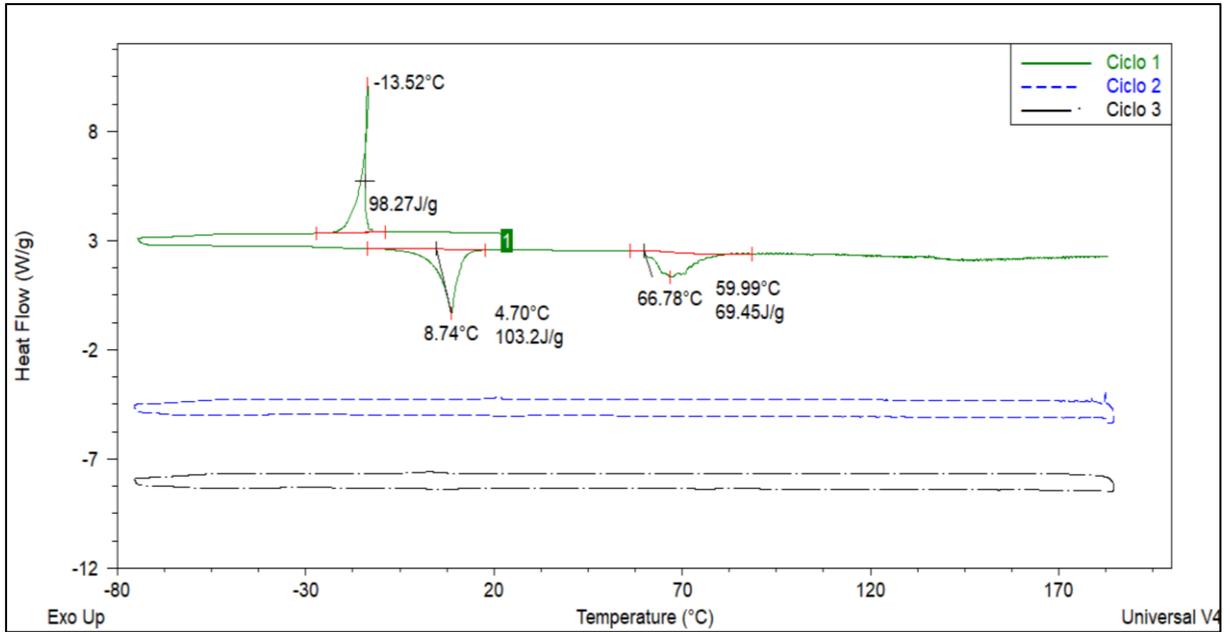


Figura 18 - Termograma de DSC da MC (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

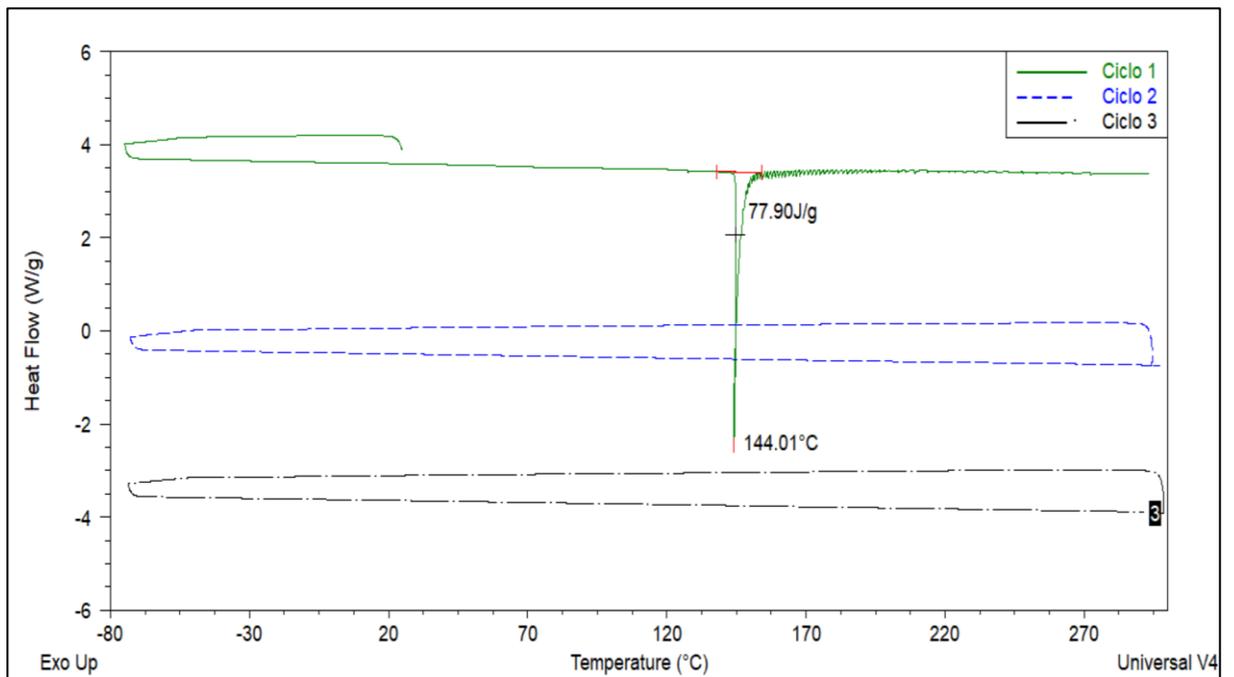


Tabela 10 - Dados de DSC para dos LIs puros

Amostra	T _{c1} ^a (°C)	ΔH _{c1} ^b (kJ/m)	T _{c2} ^a (°C)	ΔH _{c2} ^b (kJ/mol)	T _{f1} ^c (°C)	ΔH _{f1} ^d (kJ/mol)	T _{f2} ^c (°C)	ΔH _{f2} ^d (kJ/mol)
[C ₁₀ MIM][BUT]	-64,71	1,801	-53,49	2,731	-18,72	10,794	7,32	1,801
[C ₁₀ MIM][CRO]	-40,61	11,123	-34,6	10,179	-39,79	2,907	24,96	4,198
[C ₁₀ MIM][PEN]	-13,52	31,866	Na	Na	8,74	33,465	Na	22,521

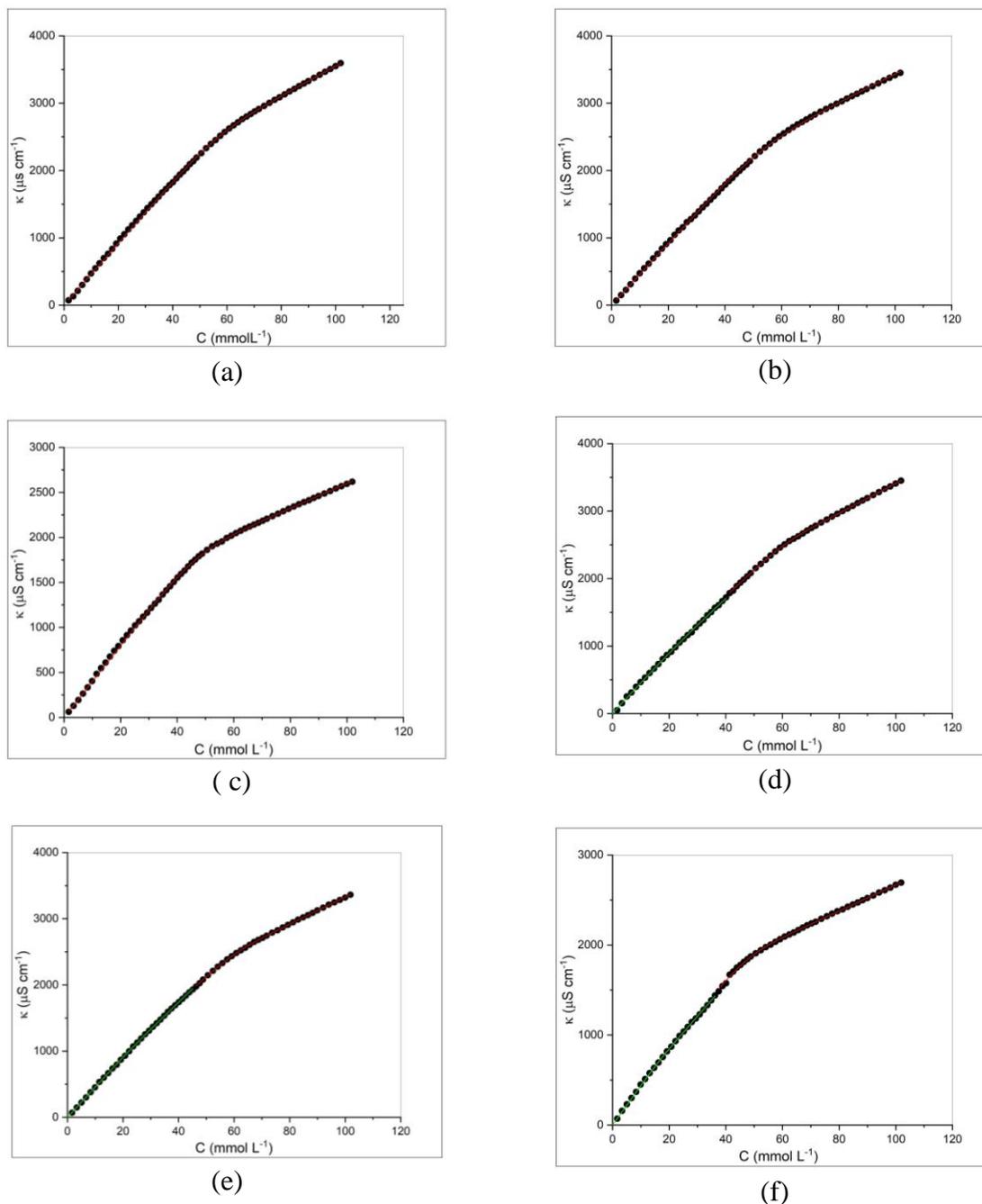
^aTemperatura de cristalização. ^bEntalpia de cristalização. ^cTemperatura de fusão. ^dEntalpia de fusão. ^{Na}Evento térmico não detectado.

6.3 Caracterização dos agregados usando a técnica de condutividade

A técnica de condutividade é utilizada para investigar a agregação de LIs em solução (FRIZZO et al, 2015). A partir do valor de cac descoberto é possível estabelecer a energia livre de agregação (ΔG°_a), que irá revelar informações sobre a estabilidade dos agregados formados em relação à forma monomérica, o grau de ionização dos agregados (α), que estima a proporção de íons livres em solução e, a constante de equilíbrio (K) do processo de agregação (BECK, 2020; BENDER, 2014).

Para este estudo, solução de LIs (300 mmol/L) e soluções de MC (1 g/L) foram previamente preparadas. Os gráficos de condutividade, foram obtidos através dos valores de condutividade *versus* a concentração de LI, com o intuito de revelar a cmc ou cac. Nesse estudo verificou-se que os LIs em solução na ausência e na presença de MC apresentaram um e dois valores de cac, respectivamente. O método de Carpena é uma abordagem para demarcar mais precisamente os valores de cmc ou cac, baseando-se no tratamento dos dados de uma função não linear obtida pela integração direta de uma função sigmoideal de Boltzmann, gerado pela derivada dos dados originais de condutividade (CARPENA et al, 2002). Além disso, foi utilizado o programa KaleidaGraph®, como uma ferramenta para a aplicação do método nas curvas de condutividade obtidas nesse trabalho.

Figura 19 - Gráficos da condutividade em função da concentração dos LI (a) [C10MIM][BUT] (b) [C10MIM][CRO] (c) [C10MIM][PEN] (d) MC/[C10MIM][BUT] (e) MC/[C10MIM][CRO] (f) MC/[C10MIM][PEN]. As linhas vermelhas e verdes correspondem aos ajustes das curvas através do método de Carpena.



A partir dos gráficos foi possível obter os valores para a cmc , cac , α , β , ΔG°_a e K para os LIs estudados. Os resultados encontrados estão demonstrados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 - Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LIs em água

LI	Cmc (mM)	α	β	ΔG°_a (KJ/mol)	K
[C ₁₀ MIM][BUT]	56,257	0,478	0,522	-10,855	79,782
[C ₁₀ MIM][CRO]	53,217	0,457	0,543	-11,223	92,537
[C ₁₀ MIM][PEN]	46,549	0,345	0,655	-12,583	160,180

Tabela 12 - Dados termodinâmicos do processo de agregação obtidos pela técnica de condutividade para os LIs na presença de MC

Sistema	cac (mM)	α	β	ΔG°_a (kJ/mol)	K
MC+[C ₁₀ MIM][BUT]	23,2	0,854	0,146	-10,695	74,767
MC+[C ₁₀ MIM][CRO]	23,124	0,870	0,130	-10,555	70,684
MC+[C ₁₀ MIM][PEN]	16,27	0,818	0,182	-12,065	129,961

Na tabela 11, pode se observar que a diferença entre os valores cmc dos LIs, sendo os valores de cmc menores para o LI mais hidrofóbico, o que já era esperado. Os valores de cmc encontrados dos LI neste trabalho são superiores em relação aos valores já descritos na literatura para LIs moncatiônicos com cadeia alquílica espaçadora de dez carbonos e ânions brometo (ZIEMBOWICZ, 2016). Estes resultados indicam que os ânions derivados de ácidos carboxilatos influenciam no processo de agregação destes LIs. Os ácidos orgânicos e o brometo apresentam diferenças estruturais, sendo o volume a mais evidente, pois os ácidos orgânicos são mais volumosos que o brometo.

Os valores de ΔG°_a fornecem uma estimativa termodinâmica da espontaneidade do processo. Os valores negativos encontrados indicam que a agregação dos LIs estudados é espontânea, quanto mais negativo é esse valor mais favorecido é o processo de agregação (maior o valor de K). A proporção de íons livres (α) é capaz de prever a habilidade que um ânion tem em promover a agregação. Sendo a diminuição na proporção dos íons livres (α), equivalente a maior proporção de íons ligados à superfície do agregado (β), maior é a tendência a agregação. Os

valores de α observados para os LIs estudados neste trabalho são baixos, o que indica que os ânions derivados de ácidos orgânicos têm uma grande tendência a se ligar à superfície dos agregados. O volume dos ânions é um fator que influencia fortemente o processo de agregação de LI, uma vez que vai haver uma maior estabilização das cargas na superfície do agregado (FRIZZO et al, 2015). Esse aspecto pode ser notado a partir dos dados obtidos para o [C₁₀MIM][PEN] em solução aquosa em relação aos outros dois LIs abordados neste estudo.

A partir da tabela 12, pode-se observar que os valores de cac são inferiores aos de cmc , indicando assim, que o processo de agregação MC/LIs é termodinamicamente favorecido e é tomado como uma forma de evidenciar a interação dos LIs na presença da MC. Ademais, os valores de β na presença da MC, a partir das inclinações das retas acima e abaixo da cac , são mais baixos quando comparados aos dos LIs em solução aquosa. Essa diminuição do grau de ligação do contraíon ao agregado, é possivelmente explicada através redução na densidade de carga na superfície da micela, proveniente da redução do número de agregação das micelas induzida pela presença do polímero. Além disso, ocorre a interação entre a cabeça catiônica dos LIs com o grupo OH da MC (interação ion-dipolo). Este comportamento também foi observado nos estudos entre a MC e o C₁₀MIMBr (ZIEMBOWICZ, 2016). Na presença da MC os valores de cac , também diminuem em função do aumento das características hidrofóbicas dos ânions.

6.4 Caracterização dos agregados usando ¹H RMN

O estudo das propriedades de agregação dos LIs também foi analisado por RMN de ¹H. O $\Delta\delta$, nesse trabalho, é dado por $\delta_{MC/LI} - \delta_{LI\text{ puro}}$, afim de verificar variações nos deslocamentos químicos dos núcleos dos LI, na presença da MC. Com a finalidade de identificar se há ocorrência de interações entre os núcleos de LI com a MC e quais os tipos de interação em cada caso. Os valores da diferença de deslocamento químico ($\Delta\delta$) estão demonstrados na tabela 13.

Tabela 13 - Diferença (Δ) de deslocamento químico (δ) dos sinais das misturas MC+[C₁₀MIM][X] em relação aos componentes puros em D₂O à 25 °C

LI	$\Delta\delta_{H2}$	$\Delta\delta_{H31}$	$\Delta\delta_{H4}$	$\Delta\delta_{H5}$	$\Delta\delta_{H11}$	$\Delta\delta_{H12}$	$\Delta\delta_{H13-H19}$	$\Delta\delta_{H2a}$	$\Delta\delta_{H3a}$	$\Delta\delta_{H4a}$	$\Delta\delta_{H5a}$
[C ₁₀ MIM][BUT]	0.021	0.004	-0.021	0.036	0.003	-0.004	-0.0045	-0.006	-0.003	-0.003	-
[C ₁₀ MIM][CRO]	0.021	0.012	0.013	0.015	0.01	0.008	0.009	0.008	0.008	0.0075	-
[C ₁₀ MIM][PEN]	0.038	0.032	0.033	0.033	0.032	0.031	0.0305	0.03	0.031	- ^a	0.030

^a Sinal se sobrepôs aos sinais dos H13-H19.

Na tabela 13, os valores encontrados para os núcleos do [C₁₀MIM][CRO] e [C₁₀MIM][PEN] indicam que os hidrogênios demonstraram um efeito de desblindagem na presença da MC. Esse efeito de desblindagem para os hidrogênios desses LIs está relacionado a uma diminuição na densidade eletrônica dos hidrogênios. Em vista disso, sugere-se que os hidrogênios devem estar interagindo com elementos eletronegativos da MC através de interações de ligação de hidrogênio (MEYER, 2017). Quando os valores de $\Delta\delta$ são comparados entre os dois LIs citados, o [C₁₀MIM][PEN] apresenta valores maiores, provavelmente em função do seu maior grau de hidrofobicidade. Isso pode ser relacionado com os resultados de condutividade, em que o LI [C₁₀MIM][PEN] agrega na superfície da MC em concentrações menores que os outros LIs.

O [C₁₀MIM][BUT] apresenta dois comportamentos como pode ser observado através dos valores positivos (desblindagem) e negativos (blindagem) de $\Delta\delta$ na tabela 13. O valor apresentado pelo H2 indica que esse Hidrogênio desblinda, isso ocorre devido a ele ser um hidrogênio ácido, com maior tendência a doar H em uma ligação de hidrogênio. Essa desblindagem também ocorre com os hidrogênios ligados a cabeça catiônica, com exceção do H4 que blinda. Todos os hidrogênios da cadeia alquílica lateral do LI [C₁₀MIM][BUT] e dos ânions tiveram o efeito de blindagem, esse efeito pode estar relacionado aos núcleos estarem no cone de blindagem da metoxila da MC, carbonila dos ânions e/ou dos anéis imidazolíneos (MEYER, 2017).

Experimentos semelhantes foram realizados por Ziembowicz *et al.* (2017), para o reconhecimento das interações intermoleculares entre MC/C₁₆MIMBr e MC/C₁₆(MIM)₂Br₂, usando diferentes concentrações dos LIs. O autor observou alterações de sinais tanto para a cadeia hidrofóbica como para a cadeia hidrofílica dos complexos MC/LI. Os átomos de hidrogênio Ha e Hb presentes na cadeia alquílica (região hidrofóbica) do C₁₆MIMBr, blindaram na presença da MC, supostamente pela interação entre a cadeia alquílica do C₁₆MIMBr com o grupo metoxila da MC na formação do complexo. Já átomos de hidrogênios da cadeia hidrofílica desblindaram. Essa desblindagem foi associada a interação eletrostática do cation com o ânion. Resultados semelhantes foram obtidos para o LI dicatiônico C₁₆(MIM)₂Br₂, onde os átomos de hidrogênio (Ha e Hb) da região hidrofóbica blindaram com o aumento na concentração do LI, e os átomos de hidrogênio (Hc, Hd, He e Hf) da região hidrofílica desblindaram.

6.5 Caracterização das interações MC/LI por DSC.

A ocorrência de interação polímero/LI foi investigada pela técnica de DSC utilizando solução de MC (20 g L^{-1}) + LI (100 mmol L^{-1}). A análise foi submetida a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ em uma faixa de temperatura de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, para se observar os eventos térmicos observados nas misturas MC/LI (Figuras 19, 20 e 21) em relação às transições observadas na solução de MC (Figura 22).

Figura 20 - Termograma de DSC da amostra [C10MIM][BUT] + MC em água (taxa de aquecimento: $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$).

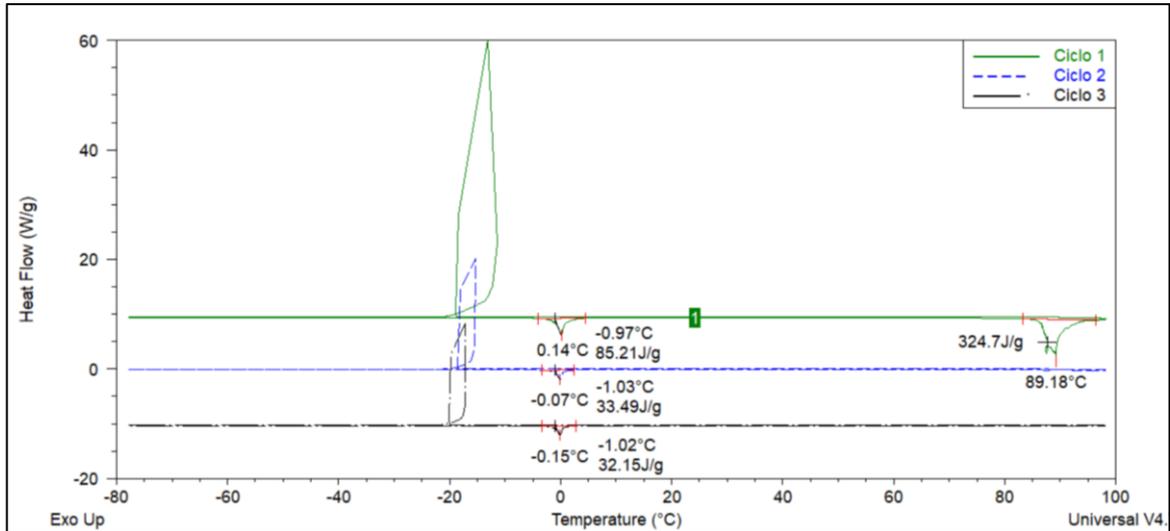


Figura 21 - Termograma de DSC da amostra [C10MIM][CRO] + MC em água (taxa de aquecimento: $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$).

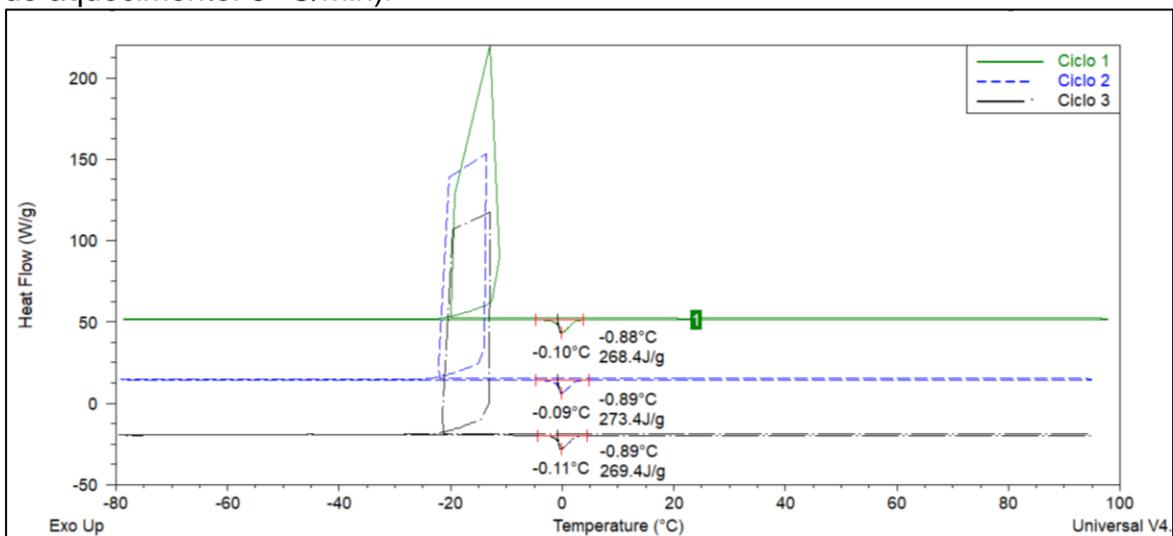


Figura 22- Termograma de DSC da amostra [C10MIM][CRO] + MC em água (taxa de aquecimento: $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$).

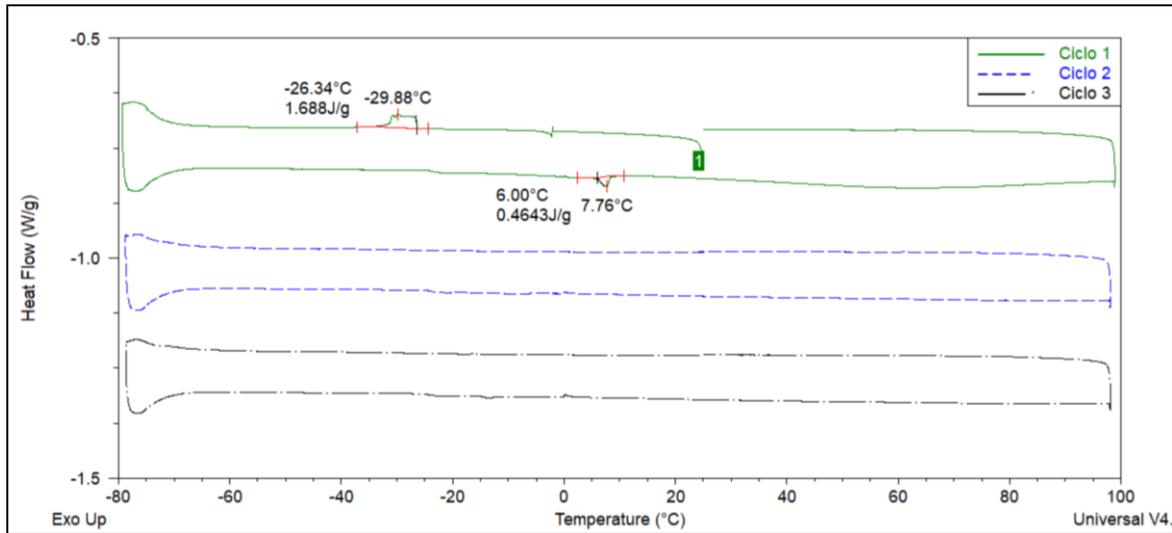
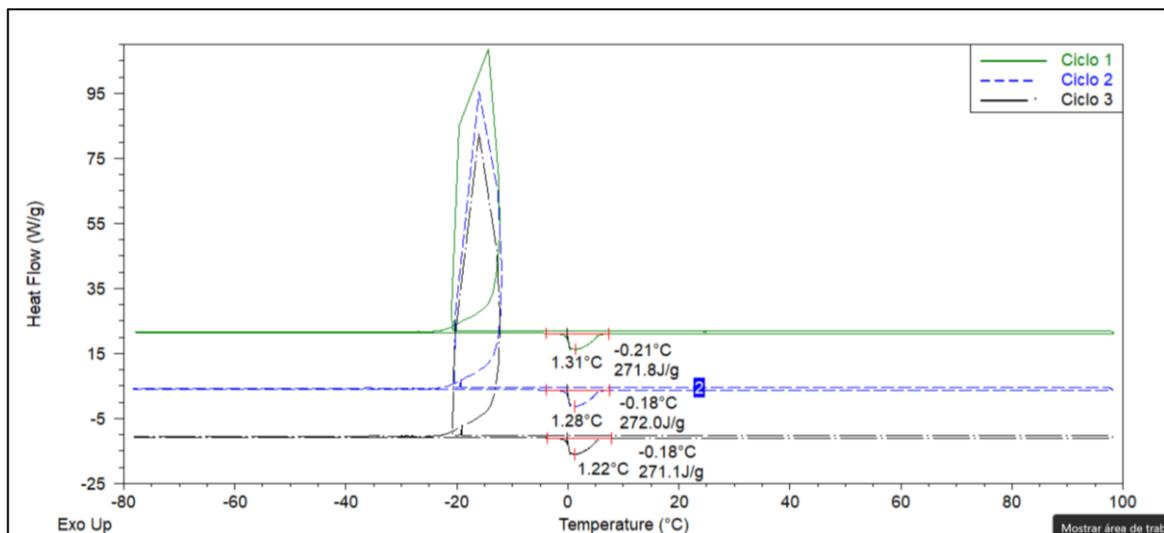


Figura 23- Termograma de DSC da amostra MC em água (taxa de aquecimento: 5 °C/min).



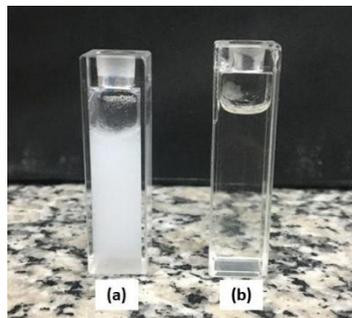
De acordo com as Figuras 19,20,21,22, observou-se que não houve transições térmicas (pontos de fusão, cristalização e transições vítreas). Em geral, somente a temperatura de fusão da água das amostras foi observada (em torno de 0 °C). Os LIs [C₁₀MIM][BUT] e [C₁₀MIM][CRO] apresentaram a temperatura de cristalização da MC. Entretanto, os sinais ficaram distorcidos e não puderam ser integrados.

O sistema [C₁₀MIM][BUT]+MC apresentou um ponto de evaporação de água em 89,18 °C, o que pode ter resultado na perda do gel. Por isso, não houve efetividade para detectar novas organizações no sistema MC/LI, utilizando a técnica de DCS na faixa de temperatura e condições avaliadas.

6.6 Estudo de transições de fases (sol-gel e gel-sol) da MC na presença de LI.

Soluções aquosas de MC são translúcidas e homogêneas à temperatura ambiente, no entanto, quando submetida ao aquecimento formam géis termorreversíveis. Devido as interações hidrofóbicas entre as cadeias, no momento que a amostra atinge uma determinada temperatura, ocorre uma concentração da mesma. A alta massa molar proveniente da reticulação física induz a separação de fase da MC, resultando em uma fase abundante em polímero e outra ausente de polímero. Após essa separação, em algum período a fase em abundância de MC começa a geleificar, resultando numa rede tridimensional infinita. O gel formado tem uma aparência opaca como mostra na Figura 23.

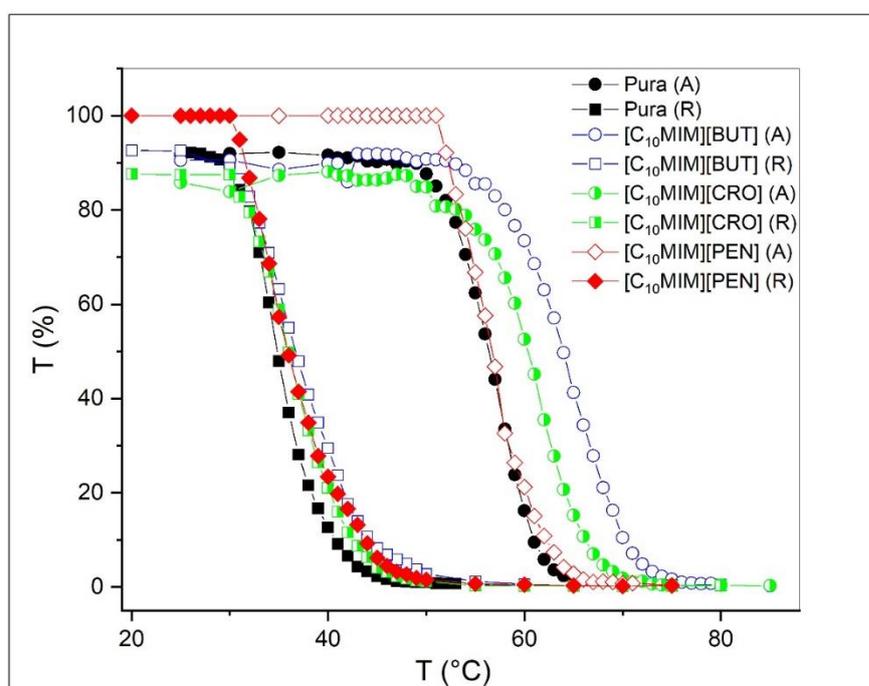
Figura 24 - Solução de MC à 20 g L⁻¹: (a) estado gel à 80°C e (b) estado sol à 25°C



A MC quando na presença de alguns aditivos, pode ter sua propriedade de geleificação alterada (XU, Y. et al., 2004). Quando se adiciona sais em uma solução de polímero, tem-se como consequência a desidratação do polímero. Isso ocorre pelo fato de os sais terem mais afinidade com a água do que a metilcelulose. A presença de Lis pode diminuir (efeito *salt-out*) ou aumentar (efeito *salt-in*) a temperatura de geleificação, esse aspecto depende se a concentração está acima ou abaixo da cmc (ZIEMBOWICZ, 2016). O aumento ou diminuição da temperatura pode ser explicado pela presença de interações entre polímeros e os Lis.

A fim de determinar a separação de fase e geleificação da MC, na presença dos diferentes Lis, na concentração de 100 mM, utilizou-se o método de espectrofotometria de UV-Vis. Em função da temperatura. As transmitâncias dos sistemas foram monitoradas no comprimento de onda de 500 nm (região visível), região na qual a MC e os Lis não absorvem radiação eletromagnética. As amostras passaram por um ciclo de aquecimento de 25 °C à 80 °C e, logo após, por um ciclo de resfriamento até 20°C. soluções. A temperatura consulta inferior (LCST) foi definida como a temperatura na qual ocorre um declínio de 50% da luz transmitida.

Figura 25 - Transmitância (%) em função da temperatura para MC PURA, MC+[C10MIM][BUT], MC+[C10MIM][CRO] e MC+[C10MIM][PEN], sendo (A) ciclo de aquecimento e (R) ciclo de resfriamento.



Na Figura 24 pode se observar, que a partir do momento em que começa ocorrendo a separação de fase no sistema, ocorre uma brusca diminuição na transmitância de luz, que corresponde a um aumento de turbidez. Para a solução de MC na ausência de LI é observado uma Temperatura Inferior Crítica de Solução – LCST (do inglês: *Lower Critical Solution Temperature*) de 56,75 °C (Tabela 14). Contudo, na presença dos LIs [C₁₀MIM][BUT] e [C₁₀MIM][CRO] ocorre um deslocamento da LCST para temperaturas mais altas, que pode ser decorrente das interações MC/LI em que o LI está na concentração acima do valor de cmc. Tal comportamento também foi observado na presença dos LIs C₁₀MIMBr, C₁₂MIMBr, C₁₄MIMBr, C₁₆MIMBr (ZIEMBOWICZ, 2016).

O valor LCST no ciclo de aquecimento e resfriamento, encontrado para o complexo MC+[C₁₀MIM][PEN] foi de 56,69 °C e 35,79°C, demonstrando uma proximidade com os valores das transições da MC pura. Isso indica que este LI não afeta significativamente os processos sol→gel e gel→sol da MC. Os demais LIs, ao se dissociarem, passam a interagir com as moléculas da MC, diminuindo a interação entre elas. Conseqüentemente, tem-se um aumento da solubilidade da MC, ocorrendo

o efeito *salt-in* e, conseqüentemente, um aumento da temperatura do processo de separação de fase da MC (ZIEMBOWICZ, 2016). A diferença das temperaturas de transições sol→gel e gel→sol são decorrentes do fenômeno de histerese já observado em trabalhos anteriores (MEYER, 2017; ZIEMBOWICZ et al., 2017) . Esse fenômeno indica que a geleificação e degeleificação dos sistemas ocorre por mecanismos diferentes.

Tabela 14 - Resultados de transmitância (%) e temperatura crítica inferior de solução (LCST), das transições sol-gel e gel-sol para MC na presença de diferentes LIs

Amostra	LCST Aquecimento (sol→gel)	T (%) _{Aq}	LCST Resfriamento (gel→sol)	T (%) _{Resf}
MC	56,75	45,84	35,24	46,32
MC+[C ₁₀ MIM][BUT]	64,45	45,26	37,20	46,30
MC+[C ₁₀ MIM][CRO]	61,29	42,92	36,61	43,80
MC+[C ₁₀ MIM][PEN]	56,69	50,0	35,79	50,0

7 CONCLUSÕES

Três novos LIs moncatiônicos com ânions derivados de ácidos orgânicos foram sintetizados e caracterizados com sucesso. A partir dos valores encontrados para a temperatura de decomposição dos LIs estudados, observou-se que o [C₁₀MIM][CRO] é a estrutura mais estável, com uma temperatura de decomposição de 244,42°C

Os LIs sintetizados apresentaram comportamentos de transições de fases diferentes entre si, observados por DSC. O [C₁₀MIM][BUT] apresentou temperatura de fusão e cristalização nos 3 ciclos de aquecimento/resfriamento, na faixa de temperatura monitorada, o que permite classificá-lo como uma estrutura majoritariamente cristalina. Já [C₁₀MIM][CRO] sofreu mudanças nas suas organização cristalina, apresentando no terceiro ciclo uma amorfização. O LI [C₁₀MIM][PENT] apresentou pontos de fusão e cristalização somente no primeiro ciclo.

O estudo de agregação mostrou que os LIs estudados formam agregados com a MC. Os valores de cac foram inferiores aos de cmc, indicando que o processo de agregação MC/LI é termodinamicamente favorecido. Os dados de ¹H RMN mostraram que os LIs [C₁₀MIM][PEN] e [C₁₀MIM][CRO] apresentaram um efeito de desblindagem na presença da MC. Esse resultado foi atribuído a uma interação dos hidrogênios dos LIs com elementos eletronegativos da MC. O LI [C₁₀MIM][BUT] por sua vez, expressou dois comportamentos, desblindagem do H2 e demais H ligados a cabeça catiônica (com exceção do H4) e blindagem dos hidrogênios da cadeia alquílica e dos ânions.

Por último, através do estudo de interação MC/LIs em gel, foi explícito que a adição dos LIs [C₁₀MIM][BUT] e [C₁₀MIM][CRO] alteraram significativamente a temperatura de transição sol-gel da MC, provocando um efeito *salt-in* e, conseqüentemente, alterando o mecanismo de geleificação.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, J. L. ET AL. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 593–604, 2005.
- ARAÚJO, A. C. DE L. Síntese de líquidos iônicos baseados em biomoléculas e sua aplicação na formulação de filmes de amido. **Universidade Federal da Paraíba**, p. 46, 2018.
- BECK, T. S. Síntese, caracterização e agregação de líquidos iônicos mono- e dicatiônicos derivados de aminoácidos. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 115, 2020.
- BENDER, C. R. Efeito dos ânions de líquidos iônicos dicatiônicos na formação de agregados em solução. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 1–175, 2014.
- BENDER, C. R. Líquidos iônicos dicatiônicos: Propriedades físico-químicas e interações com fármacos. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 258, 2018.
- BENDER, C. R. et al. Thermal stability and kinetic of decomposition of mono- And dicationic imidazolium-based ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 10, p. 2199–2209, 2019.
- BODO, E.; BONOMO, M.; MARIANI, A. Assessing the structure of protic ionic liquids based on triethylammonium and organic acid anions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 125, n. 10, p. 2781–2792, 2021.
- CAO, Y. et al. The physical and chemical properties of ionic liquids and its application in extraction. **Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards**, p. 145–172, 2012.
- CARPENA, P.; AGUIAR, J.; BERNAOLA-GALVÁN, P.; RUIZ, C. C. Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. **Langmuir**, v. 18, p. 6054–6058, 2002.
- CHEN, S. et al. Preparation and characterization of magnetic molecular imprinted polymers with ionic liquid for the extraction of carbaryl in food. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, n. 5, p. 1049–1062, 2020.
- COLOMINES, G. et al. Biofriendly ionic liquids for starch plasticization: A screening approach. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90331–90337, 2016.
- DINIZ, A. E.; CP, B. M. Universidade Federal de Uberlândia Universidade Federal de Uberlândia. **Corpus**, p. 2007–2008, 2008.
- FANNIN, A. A. E. AL. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 12, p. 2614–2621, 1984.

FENG, Q. ET AL. Aggregation behavior of 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid in non-aqueous solvents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 367, p. 7–11, 2010.

FLORINDO, C. ET AL. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, p. 2416–2425, 2014.

FOX, D. M. ET AL. TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, p. 900–905, 2005.

FRIZZO, CLARISSA P.; BENDER, C. R.; GINDRI, I. M.; SALBEGO, P. R. S.; VILLETTI, M. A. . Anion Effect on the Aggregation of the Long-Chain Spacers Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, p. 2901–2910, 2015.

FUKUMOTO, K.; YOSHIZAWA, M.; OHNO, H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 2398–2399, 2005.

GALAMBA, J. M. F. Desenvolvimento de líquidos iônicos antibacterianos e antimicrobianos para dissolução de biopolímeros. 2020.

GIMENEZ-CAMPILLO, C. et al. Seawater and Algae-Based Food Supplements Using. **Toxins**, v. 11, n. 610, p. 1–12, 2019.

GINDRI, I. M. Formação de Agregados de Líquidos Iônicos Dicatiônicos Derivados do Imidazolíneo em Água. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 1–145, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

HICE, S. A. et al. Capture, Concentration, and Detection of Salmonella in Foods Using Magnetic Ionic Liquids and Recombinase Polymerase Amplification. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 1, p. 1113–1120, 2019.

HOLMBERG, K.; JONSON, B ; KRONBERG, B.; MAN, B. L. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. **Chichester: J. Wiley**, 2002.

ISOGAI, N.; NARITA, T.; CHEN, L.; HIRATA M.; GONG, J. P.; OSADA, Y. Polymer-surfactant interactions: their cooperativity and stoichiometry. **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 147, p. 189–202, 1999.

KHALIGH, A. Food Analysis: Task specific ionic liquids for separation of nickel and cadmium from olive oil samples by thermal ultrasound-assisted dispersive multiphasic microextraction. **Analytical Methods in Environmental Chemistry**

Journal, v. 2, n. 2, p. 55–64, 2019.

KUHN, B. L. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DIANIÔNICOS DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 244, 2018.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82–92, 2016.

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

LI, Q. et al. Extraction of short-chain organic acids using imidazolium-based ionic liquids from aqueous media. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 6, n. 5, p. 374–381, 2014.

MARTINS, M. A. P. et al. Ionic liquids in heterocyclic synthesis. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2015–2050, 2008.

MESTRINER, F. **Design de embalagem: curso básico**. São Paulo: [s.n.].
MEYER, A. R. Química Supramolecular: Uma Jornada Através da cristalização de 1,3,5-Tris(Pirazolil)Benzens, Aminoisoxazóis e geleificação de N-Fenilestearamidas. p. 1–289, 2017.

NAME, C. et al. HOW TO DETERMINE IF YOU ARE BEING Medical Testing
HEALTH HAZARD INFORMATION Acute Health Effects Cancer Hazard
Reproductive Hazard Other Long-Term Effects. 2007.

OHLWEILER, O. A. Capítulo 13 - Condutometria. **Fundamentos de Análise Instrumental**, p. 327–345, 1981.

ONODA-YAMAMURO, N.; YAMAMURO, O.; INAMURA, Y.; NOMURA, H. QENS Study on thermal gelation in aqueous solution of methylcellulose. **Physica B: Condensed Matter**, v. 393, p. 158–160, 2007.

PAULO, U. D. E. S. Ã. O.; QUÍMICA, I. D. E. Estrutura , Cristalização e Transição Vítreas de Líquidos Iônicos Estrutura , Cristalização e Transição Vítreas de Líquidos Iônicos. 2015.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., COLTRO, L., V.; A. R. M., & CORRÊA, G. E. E. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. CETEA/ ITA ed. Campinas: [s.n.].

SHIROTA, H. et al. Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: Liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2453–2459, 2011.

SILVA, T. B. DA. Líquidos iônicos - Alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações. **Universidade federal de Pelotas**, p. 49, 2004.

SILVA, E. M. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão. **Food hydrocolloids**, v. 13, n. 1, p. 12–19, 2011.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, 2020.

SOROMENHO, M. R. C. Síntese, Purificação E Caracterização Físico-Química De Líquidos Iônicos Derivados Do Ião Colínio. p. 115, 2011.

SPEZIALI, M. G.; SINISTERRA, R. D. Technological information searching based on patent databank: Case study of ionic liquids in Brazil. **Quimica Nova**, v. 38, n. 8, p. 1132–1138, 2015.

TAN, Z.-C. ET AL. Thermodynamic Properties of Ionic Liquids - Measurements and Predictions. **Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches**, 2011.

TOLEDO HIJO, A. A. C. et al. Applications of Ionic Liquids in the Food and Bioproducts Industries. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5347–5369, 2016.

TSUBOKURA, K.; KOIDE, T.; ODA, S. Surface Durability of Ion-Nitrided Rollers. **Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, C Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part C**, v. 67, n. 658, p. 2000–2005, 2001.

VIEIRA, J. C. B. CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS COM ÂNIONS DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 151, 2020.

VILLETTI, M. A. E. AL. Physicochemical properties of methylcellulose and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous medium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 19, p. 5868–5876, 2011.

WANG, J.WANG, H.ZHANG, S.XUAN, X. Structural effects of anions and cations on the aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 51, p. 16682–16689, 2008.

WANG, H. et al. Preparation of eco-friendly composite food packaging films based on gelatin and a matrine coconut acids ionic liquid. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 37, p. 17222–17231, 2021.

WASSERSCHIED, P. WELTON, T. Eds. Ionic Liquids in Synthesis, Stuttgart: Wiley-VCH Verlag. 2002.

WILKES, J. S. ET AL. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room- Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263–1264, 1982.

XU, Y.; LI, L.; ZHENG, P.; LAM, Y. C.; HU, X. Controllable Gelation of Methylcellulose by a Salt Mixture. **Langmuir**, v. 20, p. 646–652, 2004.

ZDANOWICZ, M.; SPYCHAJ, T.; MAKHA, H. Solvent, Imiazole-based Deep eutectic solvents for starch dissolution and plasticization. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 416–423, 2016.

ZHAO, G.; KHIN, C. C.; CHEN, S. B.; CHEN, B. H. Nonionic Surfactant and Temperature Effects on the Viscosity of Hydrophobically Modified Hydroxyethyl Cellulose Solution. **Journal of physical chemistry. B**, v. 109, p. 14198–14204, 2005.

ZHAO, Q. et al. Organic acids can crosslink poly(ionic liquid)s into mesoporous polyelectrolyte complexes. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 8, p. 2432–2435, 2013.

ZIEMBOWICZ, F. I. INTERAÇÃO ENTRE LÍQUIDOS IÔNICOS MONO E DICATIÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOLÍNEO E METILCELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA E ESTADO GEL. **Universidade Federal De Santa Maria**, p. 1–172, 2016.

ZIEMBOWICZ, F. I. et al. Thermodynamic Insights into the Binding of Mono- and Dicationic Imidazolium Surfactant Ionic Liquids with Methylcellulose in the Diluted Regime. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 35, p. 8385–8398, 2017.

APÊNDICE A: ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C

Figura 26 - Espectro de RMN de ^1H do [C10MIM][BUT] em DMSO à 25.

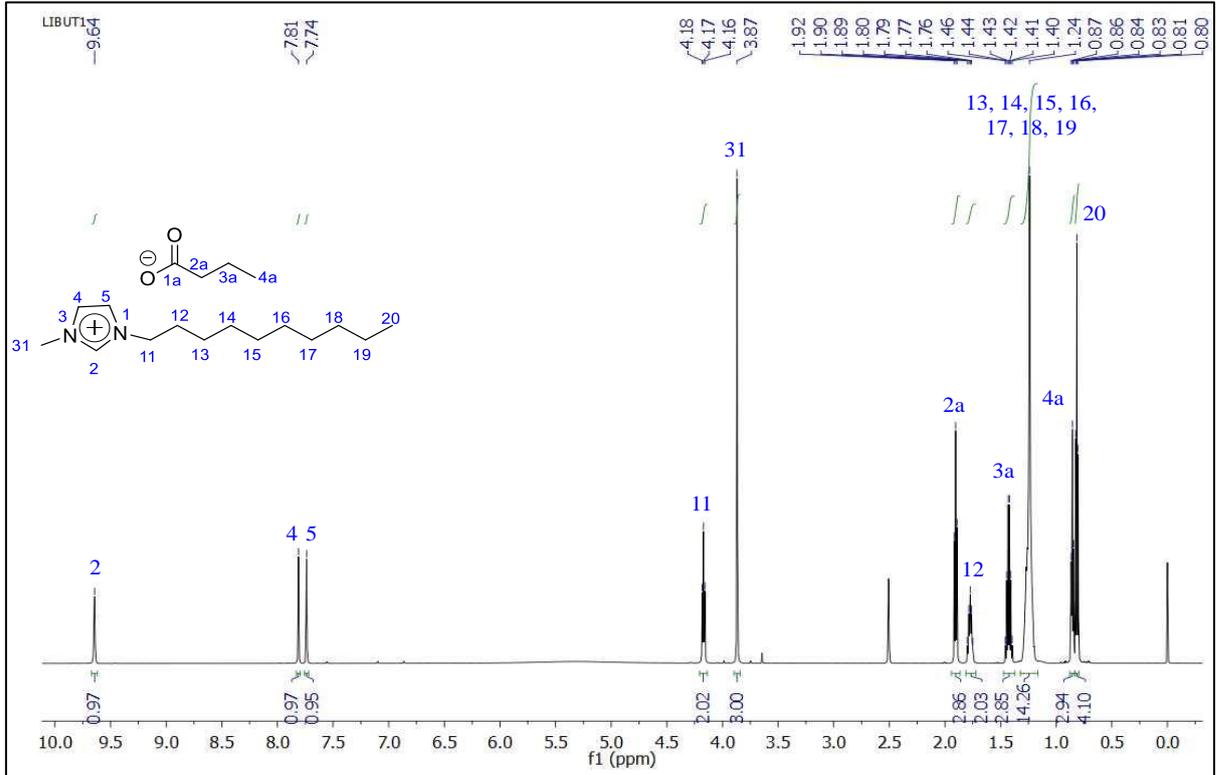


Figura 27 - Espectro de RMN de ^{13}C do [C10MIM][BUT] em DMSO à 25 °C.

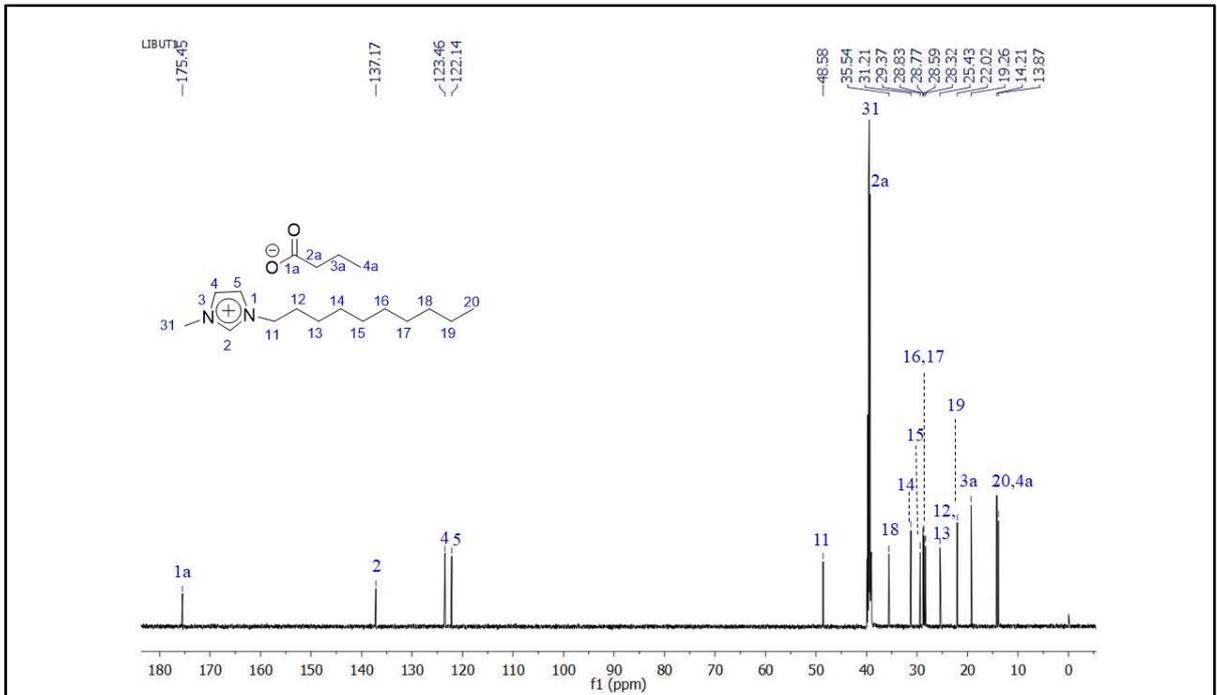


Figura 28 - Espectro de RMN de ^1H do [C10MIM][PEN] em DMSO à 25 °C.

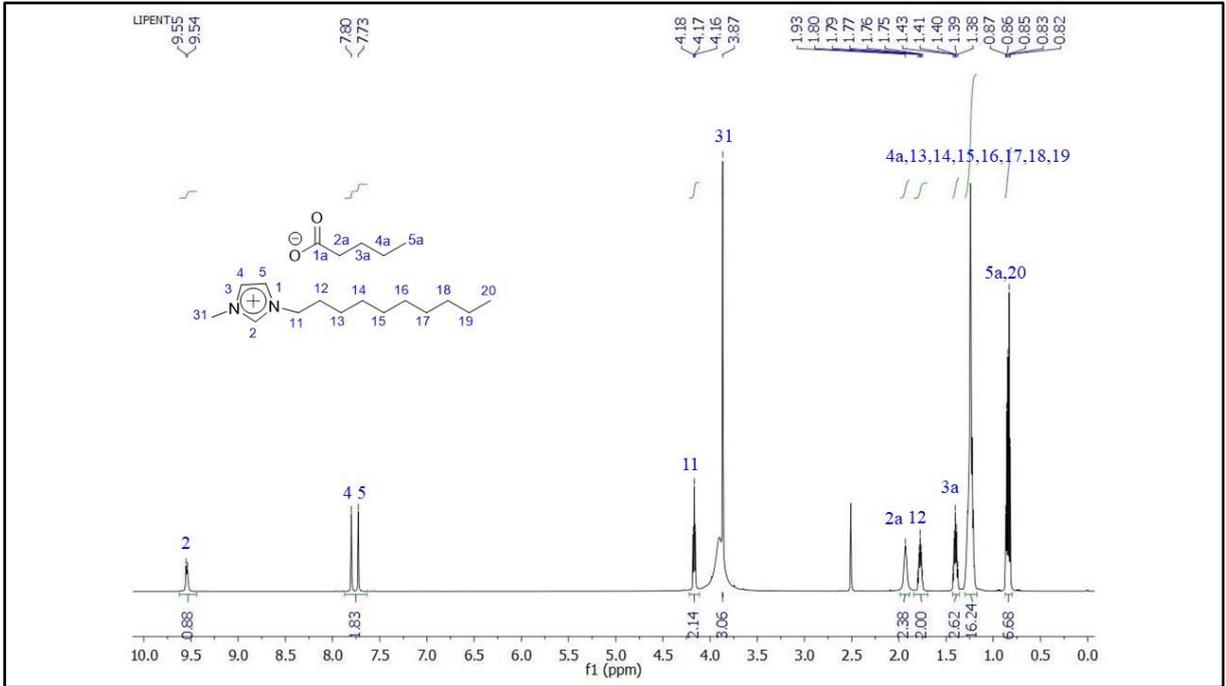
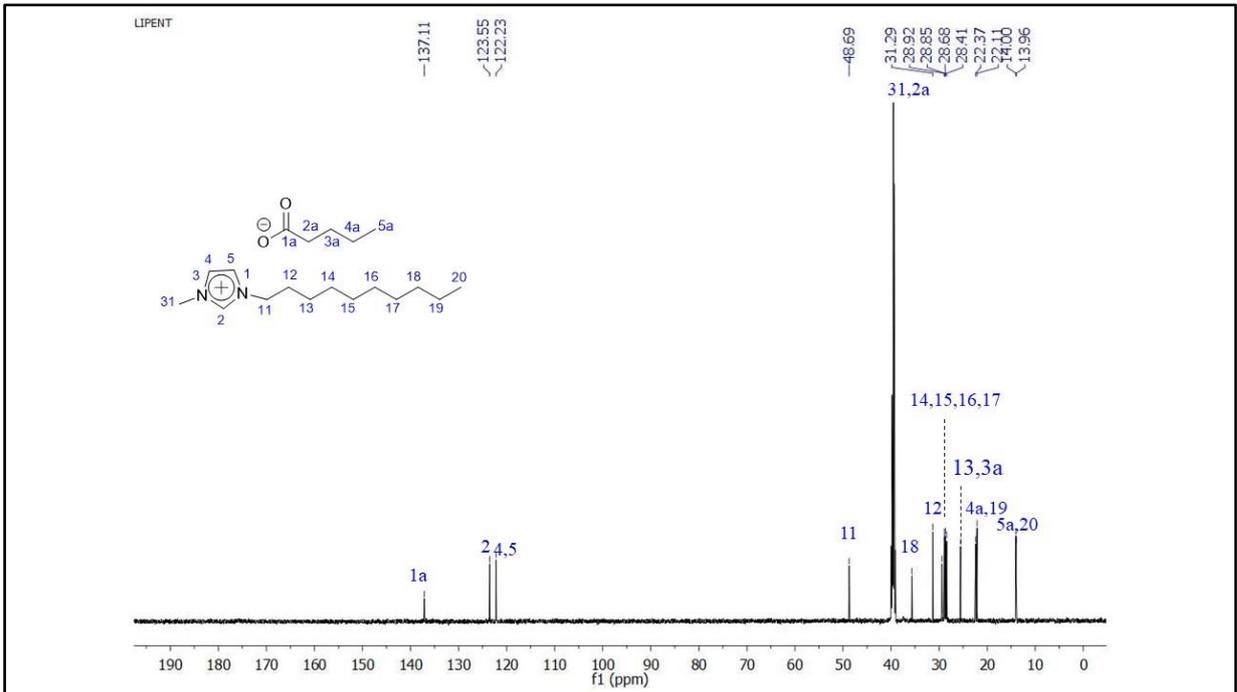


Figura 29 - Espectro de RMN de ^{13}C do [C10MIM][PEN] em DMSO à 25 °C



APÊNDICE B: TERMOGRAMA DE TGA DOS LI e MC

Figura 30 - Termograma de TGA do [C10MIM][BUT] (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

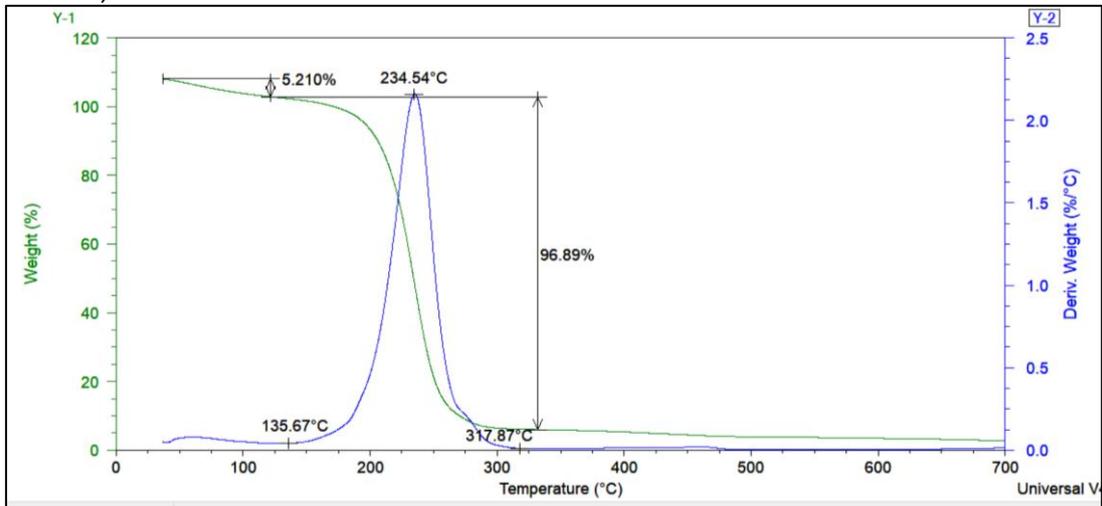


Figura 31 - Termograma de TGA do [C10MIM][PEN] (taxa de aquecimento: 10 °C/min). SECO.

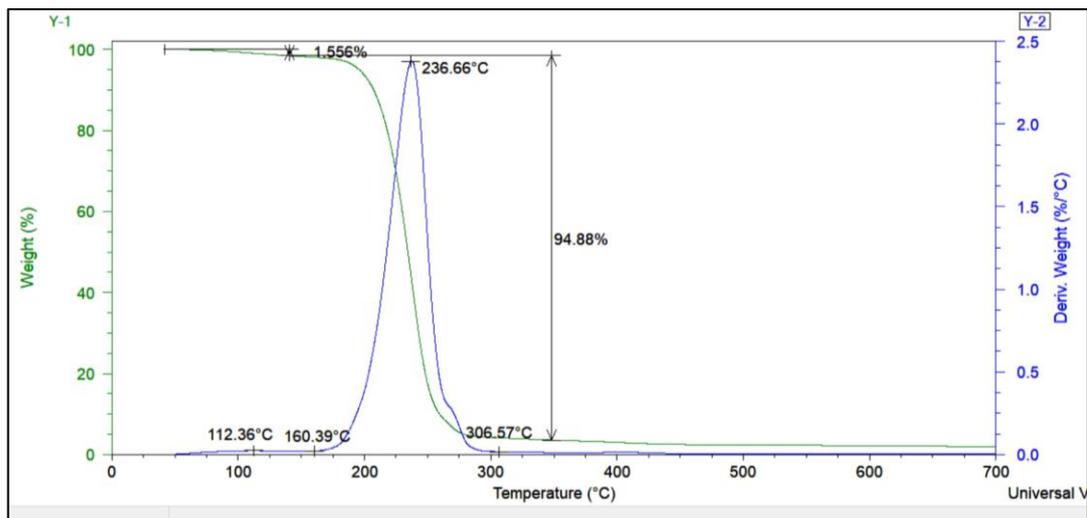


Figura 32 - Termograma de TGA do MC (taxa de aquecimento: 10 °C/min).

