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

LUDMILA DE CARVALHO FIDALE

Biopolímeros Modificados:
Aspectos de Derivatização de Celulose
sob Condições Homogêneas de Reação.

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/11/2010

LUDMILA DE CARVALHO FIDALE

**Biopolímeros Modificados: Aspectos de Derivatização
de Celulose sob Condições Homogêneas de Reação.**

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

Orientador: Prof. Dr. Omar A. El Seoud

São Paulo
2010

Ludmila de Carvalho Fidale

Biopolímeros Modificados: Aspectos de Derivatização de Celulose sob Condições Homogêneas de Reação.

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

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

***Às pessoas mais importantes da minha vida: mãe e irmã,
Marlene e Renata e ao meu pai Hercules pelo amor e
dedicação incondicional.***

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Omar, por toda a dedicação, conselhos e ensinamentos que contribuíram para a minha vida profissional e pessoal.

Aos grandes amigos Cesar e Shirley pela ajuda no projeto, carinho, ombro amigo, bagunças, risadas e amizade verdadeira.

A Valdinéia pelos estudos intermináveis, confissões, companheirismo, café, mais café e principalmente pela amizade.

As amigas Maria Luiza e Paula pelos conselhos e ajudas.

A todos do laboratório Paulinho, Priscilla, Clarissa, Bruno, Carina, Romeu, pelas contribuições diretas e indiretas para este trabalho.

Aos meus alunos de iniciação científica Rodrigo, Daniella e Camila pela dedicação, paciência e ajuda.

Ao prof. Thomas Heinze por me proporcionar a oportunidade de desenvolver meu projeto e aprender em seu laboratório em Jena-Alemanha.

Aos funcionários do IQ-USP, principalmente ao pessoal da Central Analítica e secretaria de pós-graduação deste Instituto pela atenção dedicada.

À FAPESP pelo apoio e pela bolsa de estudo concedida.

À minha família maravilhosa que me apoiou sempre.....

Muito Obrigada!

RESUMO

Fidale, L.C. **Biopolímeros Modificados: Aspectos de Derivatização de Celulose sob Condições Homogêneas de Reação**. 2010. 248p. Tese Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese tem como objetivo a derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação, através de um método simples, reprodutível e eficiente. As três etapas de derivatização da celulose (ativação, dissolução, e reação) foram estudadas com ênfase na relação entre a estrutura do biopolímero, as condições da reação e as propriedades dos derivados obtidos.

Foi realizado estudo do intumescimento de celulosas (microcristalina, algodão, eucalipto, algodão mercerizado e eucalipto mercerizado) em solventes próticos e apróticos. O intumescimento foi correlacionado com as propriedades dos solventes. Nos próticos, as celulosas nativas e mercerizadas foram sensíveis aos mesmos quatro descritores (acidez, basicidade, dipolaridade/polarizabilidade e volume molar), porém, a contribuição relativa dessas propriedades foi diferente, sendo que no caso da celulose MC e das nativas a dipolaridade/polarizabilidade foi mais significativo e para as celulosas mercerizadas o volume molar foi o descritor mais importante. Para o intumescimento em solventes apróticos, para as celulosas mercerizadas, boas correlações foram obtidas empregando apenas um descritor (dipolaridade/polarizabilidade).

No intumescimento intracristalino, investigamos as mudanças nas propriedades físico-químicas após a mercerização. Este tratamento resultou em: ocorreu aumento no teor de α -celulose; diminuição da cristalinidade; redução da espessura da fibra; remoção de fragmentos da superfície; aumento na área superficial. Salientamos que não ocorre uma diminuição significativa no grau de polimerização das celulosas.

Empregamos uma nova classe de solvente (líquidos iônicos) para a dissolução e subsequente funcionalização da celulose. Tanto na dissolução por aquecimento térmico ou por micro-ondas a integridade física da celulose foi mantida. Além disto, observamos que a dissolução facilita a acessibilidade/reactividade da celulose, pois ocorre a diminuição do índice de cristalinidade e o aumento da área superficial. O uso de aquecimento por micro-ondas mostrou-se mais rápido e eficiente do que aquecimento térmico, sendo que tempo necessário para a dissolução e acilação da celulose foi de 25 a 30% menor daquele com aquecimento térmico. O líquido iônico (AlBulmCl) mostrou-se um excelente solvente em termos de controle do GS e reprodutibilidade do mesmo. Realizou-se um estudo da dependência das propriedades dos acetatos de celulose e seus filmes com o grau de substituição do biopolímero. Foram empregadas sondas solvatocrômicas e medidas térmicas para investigar as propriedades de filmes de acetatos de celulose. Os resultados obtidos mostraram que a dependência de tais propriedades sobre o grau de substituição dos acetatos de celulose pode ser descrita por equações simples.

Por fim, desenvolveu-se um método simples, rápido, e preciso para a determinação do GS de ésteres de celulose (acetato, butirato e hexanoato), através do uso de sondas solvatocrômicas.

Palavras-chave: reação homogênea, ativação, dissolução, derivatização, líquido iônico.

ABSTRACT

Fidale, L.C. **Modified biopolymers: Aspects of cellulose derivatization under homogeneous reaction conditions.** 2010. 248p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The objective of this thesis is to study some aspects of the derivatization of cellulose under homogeneous reaction conditions. The three steps of this reaction scheme (activation, dissolution and derivatization) were studied, with emphasis on the relationship between the biopolymer structure, the conditions of the reaction and the properties of the products.

Swelling of different celluloses (microcrystalline (MC), cotton linter, eucalyptus, cotton linter mercerized, eucalyptus mercerized) by protic and aprotic solvents was determined. The results were correlated with a series of solvent descriptors. For protic solvents, although native and mercerized celluloses are sensitive to the same set of four solvent properties (acidity, basicity, dipolarity/polarizability, and molar volume), the relative contributions are different; π^* is most important for MC and native celluloses, V_S is most important for mercerized celluloses. Because of absence of hydrogen-bond donation by aprotic solvents, a smaller number of solvent descriptors is required in order to describe cellulose swelling. For example, the swelling of mercerized cellulose can be reasonably described by a single descriptor (dipolarity/polarizability).

The effect of mercerization on cellulose properties was investigated; it leads to: increase of α -cellulose content; decrease of I_c ; decrease of fiber cross section, smoothing of its surface, and increase of its surface area.

The ionic liquid 1-allyl-3-(1-butyl)imidazolium chloride showed to be a convenient reaction medium for the dissolution and derivatization of cellulose, with reproducible easily controlled degree of substitution, DS. The physical integrity of the cellulose is maintained during dissolution by using either "conventional" or convection-, or microwave heating. Compared with the former, MW irradiation has resulted in considerable decrease in dissolution- and reaction times. The value DS was found to be $DS_{\text{ethanoate}} > DS_{\text{propanoate}} > DS_{\text{butanoate}}$. The values of $DS_{\text{pentanoate}}$ and $DS_{\text{hexanoate}}$ were found to be slightly higher than $DS_{\text{ethanoate}}$.

The dependence of the properties of cellulose acetates and their films on the degree of biopolymer substitution was investigated. Solvatochromic probes and thermal analysis have been employed. The results showed that the dependence of the properties (solvatochromic parameters and thermal properties) of CAs on their DS can be described by simple equations; a consequence of the substitution of the OH by the ester group.

Finally, an expedient, accurate method for the determination of the degree of substitution of cellulose carboxylic esters (ethanoate, butanoate and hexanoate) was developed, using Uv-vis spectroscopy (dye perichromism).

Keywords: homogeneous reaction, activation, dissolution, derivatization, ionic liquid

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN: Número aceptor de Gutmann.

DMAc: N,N-dimetilacetamida.

DMF: N,N-dimetilmetanamida.

DMSO: Dimetilsufóxido.

DN: Número doador de Gutmann.

E_T (sonda): Escala empírica de polaridade do solvente, em kcal/mol.

GP_v: Média do grau de polimerização viscosimétrico.

GS: Grau de substituição na unidade anidra de glicose.

HMPA: Hexametilsfosforamida.

Ic: Índice de cristalinidade do biopolímero.

LIs: Líquidos Iônicos.

log P_s: Log do coeficiente de partição do solvente entre n-octanol e água, ambos solventes saturados; log P = log ([substância]_{1-octanol} / [substância]_{água}).

MC: Celulose microcristalina.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

M- algodão: Celulose de algodão mercerizada.

M-eucalipto: Celulose de eucalipto mercerizada.

MW: Micro-ondas.

nInt: Intumescimento em número de moles do solvente/UAG.

NMP: 1-metil-2-pirrolidona.

r^2 : Coeficiente de regressão das equações de multi-parâmetros.

THF: Tetraidrofurano.

T_{decomp}: Temperatura de decomposição.

T_g: Temperatura de transição vítrea.

T_m: Temperatura de fusão.

UAG: Unidade anidra da glicose.

V_s: Volume molar do solvente.

α_s : "Acidez" do solvente, ou habilidade de doar ligação de hidrogênio.

$\beta_{\text{Estatístico}}$: Coeficiente obtido através da subtração dos coeficientes da regressão da equação de multi-correlação pela média e dividido pelo desvio padrão.

β_s : "Basicidade" do solvente, ou habilidade de aceitar ligação de hidrogênio.

δ_D : Componente de $\delta_{\text{Hildebrand}}$, refere-se às forças de dispersão de van der Waals.

δ_H : Componente de $\delta_{\text{Hildebrand}}$, refere-se à ligação de hidrogênio.

$\delta_{\text{Hildebrand}}$: Parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

δ_p : Componente de $\delta_{\text{Hildebrand}}$, refere-se às interações de dipolo Keesom.

ΣQ^2 : Soma dos resíduos ao quadrado = soma do (intumescimento calculado – experimental)².

$[\eta]$: viscosidade intrínseca.

π^*_s : Dipolaridade/polarizabilidade do solvente; refere-se à habilidade de estabilizar a carga ou dipolo.

%Int: % de intumescimento do biopolímero.

$\lambda_{\text{máx}}$: Comprimento de onda de máxima absorbância da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ da sonda.

(AlBulmCl): líquido iônico, cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio.

(AlMelmCl): líquido iônico, cloreto de 1-alil-3-(1-metil)imidazólio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1. Celulose: Importância, Fontes Naturais e Aspecto Econômico	21
1.2. Composição Química, Estrutura e Propriedades da Celulose	22
1.2.1. Estrutura Morfológica	23
1.2.2. Estrutura Molecular da Celulose	30
1.2.3. Estrutura Supramolecular	33
1.2.4. Relevância de Acessibilidade da Celulose Para sua Reatividade ..	34
1.3. Derivatização de Celulose: Reações sob Condições Heterogêneas versus Homogêneas	37
1.4. Celulose em Solução	43
1.4.1. Ativação da Celulose: Intumescimento do Biopolímero por Solventes	43
1.4.2. Mercerização	47
1.5. Dissolução: Solventes para a Celulose	51
1.6. Líquidos Iônicos, LIs	54
1.6.1. Aplicação dos Líquidos Iônicos na Química dos Carboidratos	58
1.7. Derivatização da Celulose	62
1.7.1. Esterificação da Celulose: Acetilação	64
1.8. Agregação da Celulose no Processo de Solubilização e Derivatização	65
1.9. Análises e Caracterizações da Celulose e seus Derivados	67
1.9.1. Avaliação da Estrutura Cristalina da Celulose: Índice de Cristalinidade, Ic	67
1.9.2. Viscosimetria: Determinação do Grau de Polimerização (GPv) e da Massa Molecular	69
1.9.3. Termogravimetria (TG)	71
1.9.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry)	71
1.9.5. Solvatocrômismo	72
2. OBJETIVOS	76

3. PARTE EXPERIMENTAL	77
3.1. Materiais	77
3.1.1. Celuloses	77
3.1.2. Reagentes	78
3.2. Caracterização das Celuloses e seus Derivados	79
3.2.1. Determinação do Teor de α -Celulose	79
3.2.2. Determinação do Grau de Polimerização (GPv)	80
3.2.3. Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic)	81
3.2.4. Determinação da Área Superficial de celulose molhada por Adsorção de Corante	82
3.2.5. Microscopia Óptica de Amostras de Celulose	83
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
3.2.7. Infravermelho	84
3.2.7.1. Infravermelho dos Ésteres de Celulose	84
3.2.7.2. Infravermelho dos Acetatos de Celulose, pelo Método DRIFT.....	84
3.2.8. Espectroscopia de RMN dos Ésteres de Celulose e Ésteres Mistos.....	84
3.2.9. Análises Térmicas dos Derivados de Celulose	86
3.2.9.1. Calorimetria Diferencial de Varredura	86
3.2.9.2. Análise Termogravimétrica	86
3.2.10. Grau de Substituição dos Derivados de Celulose (GS)	87
3.3. Estudo sobre o Intumescimento das Celuloses	89
3.3.1. Mercerização	89
3.3.2. Intumescimento das Celuloses Nativas em Solventes Próticos e Apróticos	89
3.3.3. Intumescimento das Celuloses Mercerizadas em Solventes Próticos e Apróticos	92
3.4. Dissolução e Funcionalização em Solventes para a Celulose: LiCl/DMAc e Líquidos Iônicos	93
3.4.1. Síntese dos Acetatos de Celulose, em LiCl/DMAc	93
3.4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos (LIs)	94
3.4.2.1. Síntese do <i>N</i> -(1-butil)imidazol	94

3.4.2.2. Síntese do LI, cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio, (AlMelmCl).....	96
3.4.2.3. Síntese do LI, cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio, (AlBulmCl).....	98
3.4.2.4. Propriedades Reológicas dos LIs	100
3.4.3. Dissolução e Propriedades de Solução de Celulose em LI	101
3.4.3.1. Dissolução da Avicel por Aquecimento Térmico	101
3.4.3.2. Dissolução da Avicel utilizando aquecimento por Micro-ondas.....	102
3.4.3.3. Propriedades Reológicas da Solução de Avicel em LI	102
3.4.4. Funcionalização de Celulose em LI	102
3.4.4.1. Funcionalização da Avicel por Aquecimento Térmico	103
3.4.4.2. Funcionalização da Avicel utilizando aquecimento por Micro-ondas	103
3.5. Estudo das Propriedades de Filmes de Acetatos de Celulose	104
3.5.1. Preparação dos Filmes de Acetatos de Celulose	105
3.5.2. Propriedades da Superfície de Acetatos de Celulose, Examinadas pelo Uso de Sondas Solvatocrômicas	106
3.6. Solvatocrômismo em Modelos para Acetatos de Celulose	107
3.6.1. Modelo Líquido: Misturas de Etanol e Acetato de Etila	107
3.6.2. Modelo Sólido: Misturas de Celulose e Triacetato de Celulose (TAC).....	107
3.7. Constante de Velocidade e Parâmetros de Ativação para a Hidrólise dos Anidridos de ácidos Carboxílicos	108
4. RESULTADOS e DISCUSSÕES	109
4.1. Ativação: Efeitos de Pré-tratamentos de Celulose sobre suas Propriedades.....	111
4.1.1. Intumescimento Inter cristalino	112
4.1.1.1. Intumescimento de Celuloses e Celuloses Mercerizadas em Solventes Próticos	115
4.1.1.1.1. Solventes Empregados	115

4.1.1.1.2.	Dados do Intumescimento das Celuloses: Correlação com a Estrutura Molecular do Biopolímero	117
4.1.1.1.3.	Dados do Intumescimento das Celuloses: Correlação com as Propriedades dos Solventes	123
4.1.1.1.3.1.	Correlações Quantitativas	124
4.1.1.2.	Intumescimento de Celuloses e Celuloses Mercerizadas em Solventes Apróticos	133
4.1.1.2.1.	Solventes Empregados	133
4.1.1.2.2.	Dados do Intumescimento das Celuloses: Correlações Quantitativas com as Propriedades dos Solventes	135
4.1.1.3.	Comparação entre o Intumescimento da Celulose por Solventes Próticos e Apróticos	144
4.1.2.	Intumescimento Intracristalino	146
4.1.2.1.	Grau de Polimerização, GPv	148
4.1.2.2.	Índice de Cristalinidade, Ic	148
4.1.2.3.	Determinação da Área Superficial de Celulose por Adsorção de Indicador, Vermelho do Congo, VC	150
4.1.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV.....	152
4.2.	Dissolução	154
4.2.1.	Aquecimento Térmico X Aquecimento Micro-ondas	156
4.2.2.	Dissolução de Celulose MC em (AlBulmCl)	157
4.2.2.1.	Estudo Reológico	159
4.2.2.2.	Efeito da Solubilização nas Propriedades Físico-Químicas da Celulose Regenerada	165
4.3.	Derivatização da Celulose: Síntese de Ésteres e Ésteres Mistos de Ácidos Carboxílicos	170
4.3.1.	Ésteres Simples	171
4.3.1.1.	Propriedades dos Ésteres Simples	179
4.3.2.	Ésteres Mistos	182
4.3.2.1.	Propriedades dos Ésteres Mistos	185
4.4.	Recuperação e Reciclagem do (AlBulmCl)	186
4.5.	Propriedades dos Produtos: Estudo da Dependência das Propriedades dos Acetatos de Celulose e Seus Filmes no Grau de Substituição do	

Biopolímero: Uso de Sondas Solvatocrômicas e Análise Térmica.....	189
4.5.1. Efeito do GS nas Propriedades ET(33), α , β e π^* de Filmes Usando Sondas Solvatocrômicas	191
4.5.1.1. Uso de sistemas de modelos para os acetatos de celulose.....	192
4.5.1.1.1. Solvatocrômismo em Sistemas de Modelo Líquido: Misturas Etanol-Acetato de Etila	193
4.5.1.1.2. Solvatocromismo em Sistemas Sólidos: Filmes de Celulose-Triacetato de Celulose e Acetatos de Celulose Sintetizados	196
4.5.2. Efeito do GS nas Propriedades Térmicas dos Acetatos de Celulose, T_g , T_m e T_{decomp}	201
4.6. Método Simples e Preciso para a Determinação do Grau de Substituição dos Ésteres Carboxílicos de Celulose: Aplicação de Pericromismo	205
4.6.1. Uso de Pericromismo na Determinação do GS de Ésteres de Celulose	206
5. CONCLUSÕES	213
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215
7. APÊNDICES	236

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Estrutura morfológica de células vegetais em madeira	24
Figura 1.2.	Semente de algodão e seus componentes.....	25
Figura 1.3.	Açúcares e ácidos constituintes da estrutura das hemiceluloses.....	26
Figura 1.4.	Estrutura do pullulan	27
Figura 1.5.	Estrutura da lignina de madeira	28
Figura 1.6.	Anômeros da D-glicose	30
Figura 1.7.	Confômeros para a AUG na celulose	31
Figura 1.8.	Estrutura molecular da celulose	32
Figura 1.9.	Representação das ligações inter- e intramoleculares nas cadeias de celulose	32
Figura 1.10.	Interconversão dos polimorfos da celulose	33
Figura 1.11.	Micrografias de celulose de eucalipto mercerizado	35
Figura 1.12.	Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições heterogêneas: superfície	38
Figura 1.13.	Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições homogêneas: ao longo de toda a cadeia	39
Figura 1.14.	Modelo molecular da celulose I e II. As conformações dos grupos hidroximetil, t-g ou g-t, estão marcadas e as ligações intramoleculares indicadas	48
Figura 1.15.	Projeção da cela unitária da celulose no plano a,b. Parte A, representa a celulose I (cadeia paralela) e parte B a celulose II (cadeia antiparalela); (- ---- representa as ligações de hidrogênio entre as cadeias)	50
Figura 1.16.	Evolução do número de publicações (artigos e patentes) de LIs desde 1993 até setembro de 2010	56
Figura 1.17.	Cátions e ânions comuns nas estruturas de LIs	57
Figura 1.18.	Complexos da Celulose/DMAC/LiCl, formados no processo da dissolução da celulose neste sistema de solvente. (A) apenas Li^+ participa diretamente; (B) apenas Cl^- participa diretamente; (C) e (D) Li^+ e Cl^- participam não associados e (E) e (F) Li^+ e Cl^- participam como par iônico.....	60

Figura 1.19.	Esquema representativo da substituição não uniforme de derivados de celulose	63
Figura 1.20.	Mecanismo de esterificação da celulose via anidrido	65
Figura 1.21.	Difratogramas de raios-X para: a) Sigmacell; b) Avicel; c) celulose de bactérias; d) celulose regenerada	68
Figura 1.22.	Representação dos estados, fundamental e excitado, do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB	73
Figura 1.23.	Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo ...	75
Figura 3.1.	Representação esquemática do tubo de polipropileno empregado para a remoção do solvente. A tela contendo a celulose é introduzida no recipiente (b); em seguida tampado (a), e encaixado na parte (c). Durante a centrifugação, o solvente escoado pela parte (b) é recolhido em (c)	91
Figura 3.2.	Esquema da síntese do <i>N</i> -(1butil)imidazol	94
Figura 3.3.	Esquema da síntese do cloreto de 1-alil-3-(1-metil)imidazólio	96
Figura 3.4.	Espectro de RMN de ¹ H (AlMeImCl) em DMSO-d ₆	97
Figura 3.5.	Esquema da síntese do cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio	98
Figura 3.6.	Espectro de RMN de ¹ H do (AlBuImCl) em CDCl ₃ referência TMS	100
Figura 3.7.	Estrutura molecular das sondas utilizadas neste estudo. Sondas 1, 2, 3, WB e RB referem-se a 4-nitroanilina; 4-nitroanisol; 4-nitro-N,N-dimetilanilina; 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio); e 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), respectivamente	105
Figura 4.1.	Esquema de derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação.....	109
Figura 4.2.	Correlações entre nI _{nt} das diferentes celuloses.....	118
Figura 4.3.	Intumescimento da celulose observada por microscopia óptica, celulose de algodão nativo (A), intumescida por butan-1-ol (B) e água (C).....	120
Figura 4.4.	Possível esquema para a hidratação progressiva da celulose.....	121
Figura 4.5.	Valores de intumescimento do eucalipto mercerizado, (A) Correlação do volume molar do solvente, V _s , versus %I _{nt} para os alcoóis lineares e 2-alcoxietanóis; (B) Correlação do volume molar do solvente versus nI _{nt} para os solventes.....	124

Figura 4.6.	nInt calculado versus experimental para celulose MC, em função do número de parâmetros empregados.....	132
Figura 4.7.	Correlação entre π^*_s e nInt da celulose de algodão, parte A e algodão mercerizado, parte B.....	139
Figura 4.8.	Gráficos de nInt calculado versus experimental, em função do número de solventes apróticos empregados como descritores. (A) MC, (B) algodão e (C) algodão mercerizado.....	143
Figura 4.9.	Correlações entre nInt calculado e experimental determinado para as celulosas MC, algodão e eucalipto, por 28 solventes; 16 próticos e 12 apróticos. O cálculo de nInt foi baseado nos descritores V_s , π^*_s , and β_s . Partes (A), (B) e (C) referem-se a, MC, algodão e eucalipto, respectivamente.....	146
Figura 4.10.	Difratogramas de raios X das celulosas: (A) algodão natural, (B) algodão mercerizado, (C) eucalipto natural e (D) eucalipto mercerizado.....	149
Figura 4.11.	Curva de Langmuir para a adsorção do VC nas fibras de celulosas. Estes gráficos ilustram a dependência da quantidade de sonda adsorvida pela fibra em relação a concentração residual.....	150
Figura 4.12.	Micrografias de celulosas: (A) algodão (1) natural (x400), (2) mercerizada (x400), (3) mercerizada (x5000) e (B) eucalipto (1) natural (x400), (2) mercerizada (x400), (3) mercerizada (x5000).....	153
Figura 4.13.	Fórmula estrutural do (AlBulmCl).....	155
Figura 4.14.	Esquemas de aquecimento: (A) convencional; (B) por micro-ondas....	157
Figura 4.15.	Dependência da viscosidade (η) do (AlBulmCl) com a taxa de cisalhamento (A) e com a temperatura (B).....	160
Figura 4.16.	Resultados da aplicação da Equação 4.6 nos dados da viscosidade do AlBulmCl; AlMeImCl; LiCl/DMAc, e glicerol.....	161
Figura 4.17.	Comportamento reológico da solução 5% MC/AlBulmCl. Parte (A): dependência da viscosidade da solução em função da taxa de cisalhamento; (B): dependência dos valores da viscosidade no cisalhamento zero em função da temperatura; (C): aplicação da Equação 4.6 nos resultados obtidos na parte B.....	164

Figura 4.18.	Microscopia Eletrônica de Varredura ilustrando o efeito da dissolução sobre a fibra. Micrografias A, B, e C são referentes a MC depois de intumescida por água, (x100), (x500) e (x5000), respectivamente. Micrografias D, E, e F referem-se a MC regenerada após a dissolução em (AlBulmCl), (x100), (x500) e (x1000), respectivamente (Aquecimento Convencional). Micrografias G, H, e I após a dissolução no mesmo LI (x100), (x500) e (x1000), respectivamente, (Aquecimento MW).....	167
Figura 4.19.	Difratograma de raios X da MC original, e da regenerada a partir da solução de (AlBulmCl) por aquecimento térmico e MW, respectivamente.....	168
Figura 4.20.	Curva de Langmuir para a adsorção do corante Vermelho do Congo na celulose regenerada indicando a dependência entre a quantidade de indicador adsorvido pela celulose versus a concentração residual. (A) aquecimento convencional; (B) MW.....	169
Figura 4.21.	Grau de substituição em função do número de carbonos da cadeia de anidrido.....	175
Figura 4.22.	Esquema explicativo do efeito das interações hidrofóbicas entre o anidrido hexanóico e os grupos acilas da celobiose.....	179
Figura 4.23.	Espectro de IV para acetato, propionato, butirato, pentanoato e hexanoato de celulose.....	180
Figura 4.24.	Espectros de IV obtidos para os ésteres mistos.....	185
Figura 4.25.	Espectro de ^1H RMN do LI puro e após a reciclagem, solvente CDCl_3	189
Figura 4.26.	Estruturas moleculares das sondas empregadas neste estudo. Sondas 1, 2, 3, WB, RB referem-se a 4-nitroanilina; 4-nitroanisol; 4-nitro-N,N-dimetilanilina; 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridinium-1-il)fenolato; e 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-piridinium-1-il)fenolato, respectivamente.....	191
Figura 4.27.	Dependência dos parâmetros solvatocrômicos da mistura binária EtOH-AcEt, dado em $E\text{-GS}_{(\text{AcEt})}$. Partes (A), (B), (C), e (D) mostram esta dependência para $E_{\text{T}}(33)$, α , β , π^* , respectivamente. As linhas retas que ligam os solventes puros ilustram o comportamento ideal, isto é, sem solvatação preferencial.....	195

- Figura 4.28.** Dependência do $E_T(33)$ em função do GS de vários sistemas. Parte (A) refere-se a misturas de MC e TAC, $E_T(33) = 61.437 - 1.422 \text{ GS}$, $r = -0.9996$. Parte (B) mostra os resultados dos ACs sintetizados $E_T(33) = 69.153 - 4.234 \text{ GS}$, $r = -0.9985$ 197
- Figura 4.29.** Representação esquemática para as ligações de hidrogênio entre duas cadeias vizinhas em filmes de GS = 2. A parte (A) representa a mistura de celulose e TAC, e na parte (B) as amostras de acetatos de celulose..... 199
- Figura 4.30.** Dependência de α , β e π^* em função do GS. (A) $\alpha = 0,363 + 0,894 e^{(-GS/0,563)}$, $r^2 = 0,9950$; (B) $\beta = 0,339 + 0,618 e^{(-GS/1,019)}$, $r^2 = 0,9915$; (C) $\pi^* = 1,219 - 0,113 \text{ GS}$, $r^2 = -0,9983$ 201
- Figura 4.31.** Dependência dos resultados das análises térmicas nos valores de GS dos ACs. Parte (A) mostra a temperatura de transição vítrea, T_g . Parte (B) ilustra a temperatura de fusão, T_m para as amostras de acetatos de celulose sintetizadas, (■); e para resultados previamente publicados: (●) GS = 1,75, 2,46, e 2,92; (Kamide e Saito, 1985) (▲) GS = 2,4 e 3,0; (Glasser, 1995) (▼) GS = 3. (Zugenmaier, 2004) A temperatura de decomposição, T_{decomp} , é mostrada na parte (C)..... 202
- Figura 4.32.** Estruturas moleculares das sondas empregadas neste estudo, WB e MePMB r_2 206
- Figura 4.33.** (A) Dependência de $E_T(33)$ (sonda WB) em função do GS dos ésteres de celulose. Os pontos (■) ilustram o comportamento dos ACs; (✱) para ACs de celulose MC obtidos por acetilação em LiCl/DMAc, ou em Li; (+) ACs de celulose fibrosas (algodão, eucalipto e sisal); (●) corresponde as correlações dos BCs e (▲) os HCs. (B) Correlação entre os valores de polaridade em escala reduzida para as sondas WB e MePMB r_2 , para ACs de celulose MC, amostras com GS entre 0,83 e 3..... 209

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1.	Composição química de fontes de celulose (%)	23
Tabela 1.2.	Métodos químicos de polpação	29
Tabela 1.3.	Branqueamento à Base de Cloro e Derivados	30
Tabela 1.4.	Dimensões unitárias das formas polimórficas	34
Tabela 1.5.	Solventes para a celulose	52
Tabela 1.6.	Derivados de celulose sintetizados sob condições homogêneas de reação	64
Tabela 1.7.	Valores de GP de celulose provenientes de diferentes fontes	69
Tabela 3.1.	Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para <i>N</i> -(1-butil)imidazol.....	95
Tabela 3.2.	Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o (AlMelmCl).....	97
Tabela 3.3.	Estruturas, numeração dos hidrogênios e carbonos, dados de RMN de ^1H e ^{13}C para o (AlBulmCl).....	99
Tabela 4.1.	Propriedades físico-químicas das celulosas	113
Tabela 4.2.	Propriedades físico-químicas dos solventes próticos utilizados	116
Tabela 4.3.	Valores do intumescimento para as 5 celulosas, em %Int e nInt	117
Tabela 4.4.	Correlações lineares entre nInt das diferentes celulosas	118
Tabela 4.5.	Correlação entre nInt e três descritores do solvente	129
Tabela 4.6.	Correlação entre nInt e quatro descritores do solvente	131
Tabela 4.7.	Propriedades físico-químicas dos solventes apróticos empregados.....	134
Tabela 4.8.	Valores de intumescimento das cinco celulosas, a 23 °C, listadas em função de %Int e nInt.....	135
Tabela 4.9.	Correlação entre nInt e dois descritores de solvente.....	140
Tabela 4.10.	Correlação entre nInt e três descritores.....	142
Tabela 4.11.	Índice de cristalinidade das celulosas.....	150
Tabela 4.12.	Área superficial das celulosas calculada por adsorção de indicador....	151
Tabela 4.13.	Dependência da (η) pela T, valores da viscosidade a 25 °C e energia de ativação do fluido para os diversos solventes.....	161
Tabela 4.14.	Viscosidade do (AlBulmCl), e da solução 5% (m/m) de MC em (AlBulmCl).....	162

Tabela 4.15.	Resultados da derivatização da MC por anidridos de ácidos carboxílicos utilizando <i>aquecimento convencional</i>	171
Tabela 4.16.	Resultados da derivatização da MC por ácidos carboxílicos (anidridos) utilizando <i>MW</i>	173
Tabela 4.17.	Dependência da constante de velocidade de segunda ordem, k_2 , em função da temperatura para a hidrólise dos anidridos acético, butanóico e hexanóico.....	177
Tabela 4.18.	Parâmetros de ativação da hidrólise dos anidridos ácidos em meio aquoso.....	177
Tabela 4.19.	Solubilidade e T_m dos ésteres simples de celulose homogeneamente preparados em (AlBulmCl).....	181
Tabela 4.20.	Síntese de ésteres mistos sob condições homogêneas de reação em (AlBulmCl).....	183
Tabela 4.21.	Síntese de ésteres mistos sob condições homogêneas de reação em (AlBulmCl) assistido por MW.....	184
Tabela 4.22.	Valores de deslocamentos químicos (ppm) para (AlBulmCl).....	188
Tabela 4.23.	Parâmetros solvatocrômicos para as misturas etanol-acetato de etila em função da composição da mistura binária.....	194
Tabela 4.24.	Grau de substituição, (GS); polaridade empírica, $E_T(33)$; acidez (α); basicidade (β); dipolarizabilidade/polarizabilidade (π^*); temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de decomposição (T_{decomp}) dos filmes de acetato de celulose sintetizados.....	198
Tabela 4.25.	Resultado da aplicação da lei de Beer pelo uso de espectroscopia de Uv-vis.....	210

1. INTRODUÇÃO

1.1. Celulose: Importância, Fontes Naturais e Aspectos Econômicos

A celulose é uma das fontes renováveis, não fósseis e biodegradáveis mais abundantes na natureza, razão pela qual tem despertado um grande interesse acadêmico e industrial (Toyoshima, 1993). Além disto, a celulose pode ser facilmente derivatizada para a produção de diversos produtos industrializados. A celulose e seus derivados são materiais de grande aplicação comercial, sendo empregados nos campos medicinal, farmacêutico, alimentício, têxtil e na produção de polpa e papel (Striegel, 1997).

As plantas são as principais fontes de celulose, porém esta pode também ser isolada a partir de algas e produzida por bactérias, como *Acetobacter xylinum*, e até mesmo por animais marinhos, como os funicados (Isogai, 1994; Matsumoto et al., 2001). O teor de celulose nas espécies vegetais ou animais é variável, porém, em ambos os casos a celulose é comumente utilizada como componente estrutural (Marchessault e Sudararajan, 1983).

Atualmente, a celulose não compete com polímeros à base de petróleo, principalmente em relação aos custos, certas propriedades e processamento (Schrurz, 1999; Toyoshima, 1993). Para que a indústria de celulose possa competir com aquelas que se utilizam de matéria prima de natureza fóssil é importante o desenvolvimento de novas tecnologias, envolvendo desde aspectos econômicos, ambientais até pesquisa fundamental (Toyoshima,

1993). A principal fonte de extração de celulose é a madeira, isto torna o processo lento, visto que são necessários anos para que as árvores estejam em condições adequadas para serem produtoras de celulose. Alguns fatores que favoreceriam a competitividade econômica frente a polímeros sintéticos seria o uso de celulose provenientes de fontes lignocelulósicas de crescimento rápido, tais como algodão, cana de açúcar e sisal, além do aproveitamento de outros componentes da planta, como a lignina e hemicelulose (Toyoshima, 1993).

1.2. Composição Química, Estrutura e Propriedades da Celulose

A estrutura da celulose tem uma influência significativa sobre a reatividade/derivatização deste biopolímero. Com o intuito de descrever de maneira clara e sistemática a estrutura da celulose, três níveis estruturais serão considerados:

(i) *nível morfológico*: enfatizando a composição da parede celular, principal fonte de obtenção de celulose. Além disto, os demais componentes da parede celular, como lignina e hemiceluloses serão brevemente discutidos;

(ii) *nível molecular*: descrevendo inicialmente o monômero da celulose e sua conformação mais estável, além das formações das cadeias do biopolímero e sua estrutura cristalina;

(iii) *nível supramolecular*: destacando os polimorfos da celulose e suas células unitárias.

Após compreender a estrutura da celulose iremos discutir como esta influencia nas principais propriedades, e consequentemente na reatividade deste biopolímero.

1.2.1. Estrutura Morfológica

A principal fonte para a obtenção de celulose é a de origem vegetal, sendo encontrada na parede celular, que é constituída também por hemicelulose e lignina, além de outras substâncias, tais como sais minerais, ceras e pectinas. A Tabela 1.1 ilustra os teores médios dos principais componentes da parede celular.

Tabela 1.1. Média da composição química de fontes de celulose (%) (Shafizadeh, 1985).

Matéria Prima	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Bagaço de cana de açúcar	48	22	20
Juta	60	15	16
Sisal	60	12	10
Algodão bruto	89	1.4	-
Algodão purificado	96	-	-

A formação da fibra de celulose se inicia com a agregação das cadeias de celulose, originando as microfibrilas que, ao se agregarem, formam as macrofibrilas. Juntas estas representam as unidades de construção da parede celular das fibras. A parede celular dos vegetais é constituída de uma fase cristalina de polissacarídeos de composição definida, geralmente celulose, mesclada numa fase de vários polissacarídeos e outros constituintes,

principalmente hemicelulose e lignina. A morfologia da parede celular é caracterizada por diferentes camadas, como ilustrado a seguir na Figura 1.1 (Serad e Sanders, 1979).

Figura 1.1. Estrutura morfológica de células vegetais em madeira (Serad e Sanders, 1979).

A distribuição de celulose, lignina e hemicelulose varia consideravelmente entre essas camadas (Fengel e Wegener, 1989). A lamela média é a região intercelular, responsável pela integridade estrutural do tecido das plantas, e constituída principalmente por lignina. As diferentes camadas constituintes da parede celular podem ser divididas em dois grupos: parede primária e secundária. Sobre a lamela média encontram-se depositadas as primeiras camadas de celulose, originando a parede primária, onde as fibrilas estão dispostas de maneira pouco organizada. A parede secundária, revestida pela primária, é subdividida em três camadas: S1, S2 e S3. A camada S2 é a mais espessa representando o núcleo da parede celular (Serad e Sanders, 1979). A cada camada da parede secundária existem microfibrilas de celulose que se encontram mais ou menos paralelas umas às outras (Flávio, 1995).

O comprimento e largura das fibras de celulose variam de acordo com a fonte. Por exemplo, as fibras de eucalipto são mais curtas e mais espessas (em média: 850 μm de comprimento e 20 μm de espessura) que as fibras de algodão (em média: 9000 e 15 μm de comprimento e espessura, respectivamente).

A seguir, são detalhadas as principais regiões de fibra de algodão. Como se pode notar, além das fibras mais longas, o algodão apresenta fibras mais curtas que se desenvolvem junto à semente, denominadas *linters*. O linter é empregado em várias aplicações industriais, dentre estas, podemos destacar a produção de derivados de celulose e celulose regenerada (Serad e Sanders, 1979).

Figura 1.2. Semente de algodão e seus componentes
(Serad e Sanders, 1979)

Hemicelulose

As hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos ramificados, de baixo peso molecular, constituintes da parede celular, que permanecem associadas à celulose após a retirada da lignina. Diferentemente da celulose, sua estrutura

varia de acordo com a espécie vegetal, e são constituídas de vários açúcares (pentoses e hexoses) e ácidos, formando uma estrutura ramificada e amorfa. Estes compostos são removidos dos tecidos das plantas por extração com solução alcalina e precipitada com álcool após a neutralização (D'Almeida, 1988). A Figura 1.3 ilustra os açúcares e ácidos comumente formadores da estrutura das hemiceluloses. A Figura 1.4 representa um exemplo típico de hemicelulose proveniente da fermentação de açúcares como maltose arabinose, glicose, denominado pullulan. Esta hemicelulose consiste em três repetições lineares de glicose ligadas por ligação α -D-(1,6). O pullulan é empregado em diversas áreas como, embalagens, pois são praticamente impermeáveis a oxigênio; na indústria farmacêutica, como capsula; na indústria de alimentos, entre outras aplicações (Lu et al., 2010).

Figura 1.3. Açúcares e ácidos constituintes da estrutura das hemiceluloses.

Figura 1.4. Estrutura do pullulan (Dumitriu, 1998).

Lignina

A lignina tem uma importante atuação no transporte de água e nutrientes da planta (D'Almeida, 1988). Sua estrutura é muito complexa, variando de planta para planta, porém, de maneira geral, constituída de várias unidades de fenilpropanos ligados entre si (Sjöholm et al., 2000). Devido a sua complexidade estrutural, seu estudo se torna difícil e limitado, porém, frequentemente tem-se notado um crescente interesse em novas aplicações desses compostos (Jianguo et al., 2010; Ramirez et al., 2010). A Figura 1.5 representa uma estrutura de lignina proveniente da madeira (Wilson e Hamilton, 1986). A lignina obtida através da madeira e bagaço da cana é empregada como aditivo alimentar. Testes realizados em ratos comprovaram que estas substâncias atuam como anti-hipertensivos e diminuem os níveis de colesterol no sangue (Takemori et al., 1991).

Figura 1.5. Estrutura da lignina de madeira (Wilson e Hamilton, 1986).

Métodos de Polpação: Extração da Celulose das Fontes Vegetais

Polpação é o processo pelo qual a madeira é reduzida a uma massa fibrosa, através da ruptura das ligações presentes em sua estrutura, possibilitando a individualização das fibras. Neste processo, a lignina, as hemiceluloses e os componentes minerais, presentes naturalmente, são separados da celulose mediante reações químicas, processos mecânicos e aquecimento. Nos processos mecânicos, a separação da celulose é promovida por forças intensas de cisalhamento. Já nos processos químicos, os demais componentes, como lignina e hemicelulose, são degradados ou extraídos sendo comum a utilização de ambos os processos (Wilson e Hamilton, 1986). A Tabela a seguir ilustra os métodos químicos mais empregados.

Tabela 1.2. Métodos químicos de polpação (Fengel et al., 1984).

Processos Químicos				
Processo	Soda	Sulfito		Kraft
		PH 6-9	PH>10	
Espécie Reativa	Na ⁺ OH ⁻	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻² , OH ⁻ ,	OH ⁻ , S ²⁻ , HS ⁻
Temperatura	160-190°C	125-145°C		155-175°C

Industrialmente, o processo Kraft é o mais utilizado na polpação da celulose. Na polpação Kraft são removidos, tipicamente, de 90 a 95% da lignina. Para minimizar a degradação das fibras (a despolimerização da celulose e das hemiceluloses) é necessário terminar a polpação antes de se remover toda a lignina (Dence e Reeve, 1996). A quantidade de lignina não extraída da polpa celulósica é calculada através do número KAPPA (K), onde é adicionado um excesso de KMnO_4 à polpa (em meio ácido), que reage com a lignina presente na celulose; o restante é então titulado com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Com o volume gasto de titulante, determina-se a quantidade consumida na reação com lignina, determinando portanto o número KAPPA. Este número varia-se de 1 a 100, sendo 25 a 30 para polpas branqueadas; 45-50 para papel de Kraft (para sacos) e 60 a 90 para papelão. A relação entre (K) e o conteúdo de lignina é dada por: $(K) \approx \text{constante} (= 6,57) \times \% \text{ lignina}$ (ISO 302, 2004). A cor escura da polpa Kraft não branqueada é causada pela lignina residual e outros cromóforos (extrativos da madeira, íons metálicos, etc.) que permanecem na polpa após o cozimento. O processo de branqueamento objetiva remover a maior parte da lignina residual e inúmeros procedimentos são empregados e estudados. O branqueamento a base de cloro e seus derivados foi o mais utilizado industrialmente, estando representado na Tabela

abaixo (Wilson e Hamilton, 1986). Atualmente, têm sido empregado processo a base de O_2 , H_2O_2 e ClO_2 , pois este gera menos impacto ambiental em relação aos processos citados anteriormente.

Tabela 1.3. Branqueamento à Base de Cloro e Derivados (Wilson e Hamilton, 1986).

Etapa	Reagente	pH	Temp. °C	Duração
Degradação da Lignina	Cl_2 6%	2	20	15 min
Dissolução da lignina e hemicelulose	NaOH 10%	12	135	60 min
Diminuição do GP da celulose	NaOH + Cl_2 1%	10	40	90 min
Branqueamento	ClO_2 0,5%	4,5	75	180 min

Ao término deste processo, a celulose é obtida praticamente pura, isto é, livre dos demais componentes da parede celular e pode ser empregada industrialmente.

1.2.2. Estrutura Molecular da Celulose

A celulose é um homopolímero linear, cuja unidade básica é o anômero β do monossacarídeo D-glicopirranose.

Figura 1.6. Anômeros da D-glicose.

Cada unidade anidra da glicose (UAG) possui duas hidroxilas secundárias ligadas aos carbonos C-2 e C-3 e uma hidroxila primária ligada ao carbono C-6. A D-glicose pode apresentar diversas conformações possíveis. Especificamente no caso da celulose, duas possibilidades conformacionais do tipo cadeira são possíveis (Figura 1.7). Sendo a conformação 4C_1 a mais provável para a celulose, uma vez que os grupos volumosos ($-\text{CH}_2\text{OH}$) encontram-se na posição equatorial, sendo que esta conformação é mais estável do que a axial (Daniel, 1985).

Figura 1.7. Confôrmeros para a AUG na celulose (Daniel, 1985).

A condensação de duas moléculas de β -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$, origina a celobiose e a repetição dessas unidades dá origem a celulose, como demonstrado na Figura 1.8. O grau de polimerização (GP) corresponde ao número médio de UAG que forma a cadeia polimérica; entretanto, como a fibra de celulose consiste de uma mistura de macromoléculas de diversos tamanhos, o GP da celulose corresponde a um valor médio.

Figura 1.8. Estrutura molecular da celulose (Klemm et al., 1988).

Estrutura Cristalina da Celulose

A celulose é um polímero semicristalino, isto é, apresenta regiões cristalinas, altamente organizadas e também regiões amorfas, onde as cadeias estão agrupadas de maneira mais irregular (French, 1985; Marchessault e Sudararajan, 1983). A presença de grupos hidroxilas na UAG gera fortes ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares ao longo da cadeia polimérica. Na Figura 1.9, a seguir, encontram-se representadas essas ligações, sendo $\text{OH}(6) \cdots \text{OH}(3'')$ e $\text{OH}(3) \cdots \text{OH}(5')$, ligações intermolecular e intramolecular, respectivamente.

Figura 1.9. Representação das ligações inter- e intramoleculares nas cadeias de celulose (Morgenstern e Kammer, 1996).

Essas ligações são responsáveis por certas propriedades da celulose, pois geram uma alta rigidez na estrutura e proporcionam um elevado grau de organização cristalina (Sjöholm et al., 2000). Por exemplo, embora cada UAG contém 3 grupos OH, a celulose apenas intumescce, mas não dissolve em solventes próticos. As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia polimérica, enquanto que as intermoleculares levam à formação da fibra vegetal (Klemm et al., 1988). A porção de material cristalino em um polímero, inclusive na celulose, é denominada *Índice de Cristalinidade* (Ic). O Ic influencia uma série de propriedades da celulose, sendo uma característica estrutural importantíssima, a qual será discutida em detalhes na seção 1.9.1.

1.2.3. Estrutura Supramolecular

Dependendo da natureza, do processo de polpação usado e/ou do tratamento recebido, a celulose pode apresentar estruturas cristalinas diferentes, desta maneira sendo considerado um material polimorfo (Krässig, 1986). Esses polimorfismos da celulose são bem conhecidos, sendo os principais: celulose I, II, III₁, IV₁ e IV₁₁. Os tratamentos, esquematizados a seguir, geram a interconversão dos polimorfos (O'Sullivan, 1997).

Figura 1.10. Interconversão dos polimorfos da celulose (O'Sullivan, 1997).

Cada polimorfo possui células cristalográficas próprias. Na Tabela 1.4, a seguir, são apresentados os valores típicos para as dimensões unitárias, observados nas formas polimórficas da celulose.

Tabela 1.4. Dimensões unitárias das formas polimórficas (Gröbe, 1989; Klemm et al., 1988).

Dimensões
polimorfo	a, Å	b, Å	c, Å	β (graus)
	(eixo da fibra)				
I		8,2	10,30	7,6	85
II		8,0	10,3	9,0	63
III ₁		7,22-7,82	10,28	9,9	57-58
IV		8,1	10,3	7,9	90

1.2.4. Relevância de Acessibilidade da Celulose para sua Reatividade

Após compreender a estrutura da celulose e sua cristalinidade é possível discutir as principais propriedades responsáveis pela reatividade do biopolímero. Esta é dada por fatores estruturais, químicos e físicos. Os grupos hidroxilas presentes na UAG podem reagir em diferentes extensões, devido às fortes ligações de hidrogênios presentes entre as cadeias. As reações podem ocorrer apenas com parte das hidroxilas presentes, o que leva à distribuição não uniforme dos grupos substituintes nas cadeias, originando produtos de propriedades não reprodutivas (D'Almeida, 1988).

A celulose possui uma hidroxila primária no C6 e duas hidroxilas secundárias no C2 e C3. As reatividades desses grupos se diferem, sendo

normalmente a hidroxila do C6 a mais reativa, por esta ser estericamente menos impedida com relação à aproximação do reagente (Dawsey e McCormick, 1990). As hidroxilas do C2 e C3, por sua vez, encontram-se envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares, dificultando o acesso dos reagentes e consequentemente diminuindo a reatividade (Burchard, 2003). Dependendo das condições e dos reagentes empregados na reação, esta ordem de reatividade das hidroxilas C2 e C3 podem ser modificadas. Ou seja, a ordem pode ser $C6-OH > C2-OH > C3-OH$ ou $C6-OH > C3-OH > C2-OH$ (El Seoud et al., 2000).

Algumas propriedades físico-químicas da celulose são responsáveis pela solubilização/reatividade em sistemas de solventes e dentre estas podemos destacar: a porosidade, o Ic, o GP e a área superficial. A estrutura fibrilar da celulose contém microporos, normalmente identificados como espaços vazios no interior das microfibrilas e lamelas, bem como, entre as fibrilas elementares e lamelas. Esses poros podem ser observados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), como ilustrado a seguir.

Figura 1.11. Micrografias de celulose de eucalipto mercerizado (El Seoud et al., 2008).

As moléculas dos solventes e/ou reagentes penetram nos microporos da superfície das fibras, provocando uma expansão destes, facilitando a penetração de outras moléculas de solvente, desencadeando este processo e propagando de uma cadeia para a outra até, eventualmente, atingir a celulose por completo, isto é, as regiões amorfas e cristalinas. A dimensão dos poros está relacionada com a natureza da celulose e pode ser modificada ao submeter a celulose a algum tratamento. Rowland et al., em seus estudos mostraram que o algodão após mercerização, apresentou um aumento no tamanho e abundância dos microporos, quando comparado com o algodão antes do tratamento (Rowland et al., 1984). O I_c é uma propriedade relacionada diretamente à acessibilidade de moléculas de solvente e/ou reagentes aos grupos hidroxilas (Tasker et al., 1994). As regiões cristalinas caracterizam-se por serem altamente organizadas e ordenadas, devido às interações intermoleculares e, conseqüentemente, a disponibilidade das hidroxilas para reações químicas é pequena. Por outro lado, as regiões não cristalinas são mais reativas, pois as hidroxilas se encontram mais acessíveis, visto que as interações intermoleculares não são tão intensas e a organização é menor. De maneira geral, nas mesmas condições experimentais, a solubilização e reatividade da celulose, em solventes não derivatizantes, como LiCl/DMAc ou TBAF $\cdot$ x H₂O/DMSO, aumenta à medida em que a sua cristalinidade diminui (Buschle-Diller e Zeronian, 1992; Kennedy et al., 1990).

O grau de polimerização da celulose é uma propriedade importante no processo de solubilização e reatividade. Ao se empregar o sistema de solvente LiCl/DMAc, em mesmas condições experimentais, alguns autores reportaram que a celulose de baixo GP solubilizou mais facilmente que as celulosas de alto

GP (Silva e Laver, 1997; Turbak, 1984). A celulose microcristalina, baixo GP e alta cristalinidade, solubiliza mais facilmente que as celulosas fibrosas. Neste caso, as propriedades atribuídas a esta celulose, como a pequena massa molar, presença de mesoporos e o fato de não apresentar estrutura fibrilar, são os fatores dominantes para as interações celulose/solvente, sendo que a alta cristalinidade não interfere tanto no processo (Isogai e Atalla, 1998). Com isto, podemos concluir que a solubilização e reatividade são governadas pela combinação das características estruturais do biopolímero.

1.3. Derivatização de Celulose: Reações sob Condições Heterogêneas versus Homogêneas

A derivatização da celulose pode ser conduzida através de reações heterogêneas, isto é, sem a solubilização da celulose, ou reações homogêneas, a partir do biopolímero dissolvido em algum solvente. Ambos os tipos de reações apresentam vantagens e têm limitações, em relação às propriedades dos produtos, custo de produção, impacto ambiental, entre outros. Estes temas serão abordados a seguir.

A derivatização de celulose em escala industrial é realizada sob condições heterogêneas de reação, ou seja, não ocorre inicialmente a dissolução da fibra. Por exemplo, a acetilação de celulose é realizada a partir de uma mistura de anidrido acético, como reagente acetilante e ácido sulfúrico, como catalisador. Em meio heterogêneo, a reação é governada principalmente por fatores estruturais que controlam a acessibilidade da celulose, como *Ic*, GP, área superficial e porosidade. Isto é, a derivatização é controlada pela *acessibilidade dos grupos hidroxilas*. Devido à estrutura semicristalina da

celulose, a reação em condições heterogêneas é iniciada nas regiões amorfas, mais acessíveis, prosseguindo, gradativamente, nas regiões cristalinas, mais ordenadas e menos reativas. A Figura 1.12 ilustra as regiões acessíveis e mais reativas nas cadeias da celulose submetidas à reação em condições heterogêneas.

Figura 1.12. Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições heterogêneas: superfície (Dawsey, 1994).

O processo heterogêneo é bastante conhecido e aplicado industrialmente, além de ser considerado simples ao se comparar com o processo homogêneo, porém alguns problemas são enfrentados devido à baixa reatividade das regiões cristalinas.

Problemas operacionais (Toyoshima, 1993):

1) O consumo energético do processo é relativamente alto, como por exemplo, na etapa de acetilação; para separar o excesso de anidrido acético e do ácido acético produzido ao decorrer da reação, além da necessidade de neutralizar o ácido sulfúrico usado como catalisador. Esta reação é extremamente exotérmica e, portanto, o consumo de energia para controlar a temperatura da reação é alto.

Problemas com relação às propriedades dos produtos (Callais, 1986):

- 1) Degradação da cadeia polimérica, devido à hidrólise ácida, gerando produtos de baixo GP e alta polidispersividade;
- 2) Dificuldade do controle de reação, que dificulta a obtenção direta de produtos com GS baixo. Ou seja, monoacetatos ou diacetatos são produzidos a partir da hidrólise parcial de triacetatos (Bogan e Brewer, 1985);
- 3) Substituição irregular ao longo da cadeia, com regiões amorfas mais substituídas do que as regiões cristalinas, devido à acessibilidade das primeiras e ao caráter heterogêneo da reação, resultando em produtos de baixa solubilidade, alto índice de agregação e propriedades mecânicas irregulares (Edgar et al., 1998).

Uma alternativa para minimizar, ou suprir os problemas acima mencionados é a derivatização da celulose em condições homogêneas de reação, isto é, a celulose é inicialmente solubilizada para posterior derivatização. No meio homogêneo, sob condições adequadas, os grupos hidroxilas encontram-se igualmente acessíveis, conforme ilustrado na Figura 1.13, pois a solubilização inicial causa a quebra das ligações intermoleculares.

Figura 1.13. Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições homogêneas: ao longo de toda a cadeia (Dawsey, 1994).

A derivatização sob condições homogêneas de reação dá origem a varias vantagens, entre as quais (Dawsey, 1994; Diamantoglou e Kundinger, 1995; Philipp, 1993; El Seoud e Heinze, 2005):

- 1) Baixa degradação da cadeia polimérica;
- 2) Baixo consumo de reagentes, pois as reações são, em muitos casos estequiométricas, ou necessitam excesso razoável, entre 50 a 200% de anidrido, por exemplo;
- 3) Controle do grau de substituição, podendo sintetizar *diretamente* acetatos de qualquer GS, além de empregar condições reacionais brandas para a obtenção de derivados com altos GS;
- 4) Uniformidade da distribuição dos substituintes ao longo da cadeia, levando a produtos com alta solubilidade e propriedades bem definidas;
- 5) Possibilidade de reações regiosseletivas, ou seja, derivatização preferencial em uma hidroxila da UAG.

Limitações

Reações homogêneas são bastante estudadas no meio acadêmico, porém não são empregadas em escala industrial. Alguns fatores contribuem para este fato e dentre eles podemos destacar o alto custo dos reagentes e o consumo de energia para a reciclagem dos componentes de solvente (eletrólito/solvente). Por exemplo, na reação em o LiCl/DMAc, após a precipitação do produto, o DMAc pode ser parcialmente recuperado por destilação. Ainda não há relato sobre a reciclagem de LiCl, o reagente mais caro no sistema reacional (El Seoud e Marson, 1999).

Em resumo, as modificações necessárias nas reações de derivatização da celulose, sob condições homogêneas de reação, vão ao encontro dos princípios da química verde, pois tem por objetivo diminuir o gasto de reagentes e de energia, através do aumento da eficiência da reação e reciclagem dos componentes do sistema de solvente. Pretende-se alcançar tais objetivos pela otimização das três etapas do processo, ou seja, a ativação da celulose, sua dissolução e a derivatização do polímero solvatado.

Ativação: O processo de ativação é uma etapa de extrema importância para se obter uma dissolução eficiente. Durante esta, as moléculas de solvente penetram nas regiões intra- e intercristalinas da celulose tornando a superfície dos cristalitos e as cadeias das regiões cristalinas mais acessíveis ao reagente. Outro objetivo da ativação é a eliminação de água intercristalina da celulose, substituindo-a por moléculas de solvente. Contudo, a não realização desta etapa dificulta o processo de dissolução e gera soluções com alto índice de agregação, além de água residual. A formação de agregados cria regiões de derivatização heterogênea, gerando produtos com propriedades inferiores e de difícil reprodução. Entre os esquemas de ativação de celulose destacamos a troca por solventes (tratamento da celulose intumescida por água por metanol e depois DMAc (Callais, 1986; Dawsey e McCormick, 1990), e ativação por aquecimento sob pressão reduzida (El Seoud e Marson, 1999).

Dissolução: Após a etapa de ativação, admite-se que o solvente esteja em contato com a superfície dos cristalitos e que o passo subsequente seja a penetração intracristalina do mesmo, seguida pela dissolução do biopolímero.

Esta etapa é bastante complexa e envolve: fusão (hipotética) das regiões cristalinas para um estado altamente elástico; transição das regiões amorfas em estado altamente elástico; interação desses estados com o solvente; e a formação de soluções diluídas de cadeias solvatadas de celulose (Myasoedova et al., 1991).

O processo de dissolução depende de vários parâmetros e condições experimentais. Por exemplo, para se obter uma solução de celulose límpida e sem a formação de agregados no sistema de solvente LiCl/DMAC, diversos fatores são necessários: a utilização de uma concentração maior que 6% de LiCl em DMAc (McCormick et al., 1985), a concentração celulose/solvente, e a estrutura supramolecular do biopolímero.

Derivatização: Uma vez obtida uma solução de celulose, a reatividade desta pode ser explorada para a produção de diversos derivados, como por exemplo, ésteres, éteres, carbamatos, entre outros.

Neste trabalho o principal objetivo foi a derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação. Desta forma, consideraremos a celulose em solução e descreveremos as três etapas supracitadas mais detalhadamente

1.4. Celulose em Solução

1.4.1. Ativação da Celulose: Intumescimento do Biopolímero por Solventes

O estudo do intumescimento da celulose em diversos meios (ácido, base, solvente puro e misturas de solvente) é de grande importância, pois representa o passo inicial em diversos processos, dentre os quais podemos destacar a mercerização e a derivatização da celulose sob condições homogêneas e heterogêneas de reação (Klemm et al., 1998; Krässig, 1996; El Seoud e Heinze, 2005).

Devido à sua natureza cristalina, a celulose é insolúvel na grande maioria dos solventes. O intumescimento é definido como a interação do solvente com os grupos hidroxilas da celulose, sendo iniciado pela degradação parcial da estrutura fibrilar por inchamento da fibra e inserção de moléculas de solvente, seguido pela ruptura das fortes ligações de hidrogênio intermoleculares. O grau de penetração do solvente depende de alguns fatores, como o acesso do solvente as regiões inter- e intracristalinas da celulose e a afinidade do solvente com os grupos hidroxilas do polímero (Krässig, 1986; Rowland et al., 1984).

Os efeitos das propriedades físico-químicas da celulose sobre o intumescimento por solventes orgânicos foram pouco estudados. De maneira geral, há uma concordância que diferentes GP, Ic, e quantidade de α -celulose venham a gerar diferentes valores de intumescimento. Mais especificamente, Mantanis et al. e Yachi et. al. sugeriram que o intumescimento do biopolímero

diminui em função do aumento do Ic, GP e α -celulose contida (Mantanis et al., 1995; Yachi et al., 1983). Thode e Guide, por sua vez, propuseram que os valores de intumescimento diminuíssem à medida que a área superficial também diminuísse (Thode e Guide, 1959). A presença de microporos na estrutura da celulose é relevante para o intumescimento e é interessante ressaltar que pouca atenção tem sido dada a essa característica estrutural em relação ao intumescimento, embora a informação sobre a distribuição dos tamanhos dos poros seja necessária para um conhecimento completo da estrutura molecular do biopolímero (Philipp et al., 1973). Além disto, os poros são importantíssimos para a acessibilidade, inchaço, solubilização e derivatização da celulose (Klemm et al., 1988).

Neale realizou o estudo do intumescimento de algodão em uma série de solventes orgânicos, concluindo que a penetração de um agente intumescedor moderado é limitada à região amorfa da fibra de celulose. As principais consequências do intumescimento são o aumento da área superficial e as quebras das ligações intermoleculares (Neale, 1929).

Alguns autores estudaram o intumescimento da celulose por soluções alcalinas e concluíram existir uma relação entre o intumescimento e a concentração da base, o raio do íon hidratado do metal alcalino e a temperatura (Cuissinat e Navard, 2006; Dinand et al., 2002; Zeronian e Cabradil, 1972). Creely e Wade investigaram o intumescimento por uma série de n-alquilaminas, cujo pKa em água são semelhantes, e correlacionaram os resultados com o volume molar da amina, Vs (Creely e Wade, 1978).

Alguns grupos de pesquisa correlacionaram o intumescimento da celulose com o volume molar do solvente, o parâmetro de solubilidade de

Hildebrand ($\delta_{\text{Hildebrand}}$), as interações (dipolo-dipolo) solvente-celulose, além da estrutura e porosidade do biopolímero. Nestas pesquisas, os autores concluíram que V_s , ($\delta_{\text{Hildebrand}}$) e a formação de ligações de hidrogênio entre solvente-celulose são importantes (Robertson, 1964; Robertson, 1970; Mantanis, 1995). O parâmetro de solubilidade de Hildebrand pode ser desmembrado em três componentes, δ_D , δ_H e δ_P , referentes à força de dispersão de van der Waals, ligação de hidrogênio, e às interações dipolares ou de Keesom, respectivamente. Visto isto, alguns autores decidiram correlacionar estas propriedades de solventes, juntamente com o V_s , para quantificar o intumescimento (Chitumbo et al., 1974; Mantanis et al., 1994a; Mantanis et al., 1994b; Mantanis et al., 1995; Philipp et al., 1973; Thode and Guide, 1959).

Nenhum estudo sistemático de intumescimento de celuloses foi realizado até o presente momento e os autores realizaram correlações estatísticas insatisfatórias entre intumescimento e as propriedades dos solventes, ora por empregar números insuficientes de solventes e descritores para descrever o fenômeno, ora pelas propriedades dos solventes empregados se correlacionarem entre si.

O intumescimento pode ser dividido em dois níveis: intumescimento intercrystalino e intracrystalino

Intumescimento Intercristalino (Klemm et al., 1998).

No intumescimento intercrystalino o agente intumescedor penetra apenas nas regiões não cristalinas das microfibrilas e em espaços entre essas, causando o inchamento das fibrilas da macromolécula. Neste caso, a alteração da estrutura cristalina não é observada e, conseqüentemente, provoca poucas

mudanças no difratograma de raios X, onde o I_c sofre pouca variação, porém as regiões amorfas tornam-se mais acessíveis (Tasker et al., 1994). O intumescimento intercrystalino é de extrema importância em reações de derivatização da celulose sob condições homogêneas, pois este processo aumenta a reatividade da celulose, gerada pela diminuição da intensidade das ligações de hidrogênio nas regiões não cristalinas, permitindo e facilitando a penetração de reagentes na fibra. A classe de solventes próticos e apróticos são exemplos típicos de agentes intumescedores intercrystalino.

Intumescimento Intracrystalino (Klemm et al., 1998).

No intumescimento intracrystalino, o agente intumescedor penetra nas regiões não cristalinas e cristalinas da microfibrila, resultando em mudanças profundas na estrutura cristalina da macromolécula, fato que pode ser notado ao se analisar os difratogramas de raios X antes e após o tratamento (Tasker et al., 1994). A extensão desta mudança depende essencialmente do grau de penetração na estrutura cristalina, em dois níveis básicos que podem ser classificados como: limitado e ilimitado.

(i) *Limitado*: o agente intumescedor leva à expansão do retículo cristalino, sem causar a dissolução das fibras, isto é, nota-se uma diminuição do I_c e mudanças na estrutura cristalina. Os álcalis são poderosos agentes de intumescimento intercrystalinos, e em altas concentrações estes atuam como agentes intracrystalinos. O processo de penetração de base forte, por exemplo, NaOH, e a formação da chamada “soda celulose” é denominado mercerização. Este tratamento foi empregado nesta tese, sendo um exemplo típico de

intumescimento intracristalino limitado; sua discussão detalhada será realizada posteriormente (Zeronian, 1985).

(ii) *Ilimitado*: neste caso, o intumescimento resulta na desagregação da estrutura fibrilar e das regiões cristalinas das fibras, gerando a dissolução do biopolímero. A inserção das moléculas entre as cadeias é responsável pela ruptura das ligações de hidrogênio intermoleculares e das interações de van der Waals, acarretando na dissolução (D'Almeida, 1988). Normalmente, fortes complexantes com grupos volumosos são capazes de dissolver a celulose a partir do seu intumescimento intracristalino. Como exemplos podemos citar: a cuproetilenodiamina (CUEN, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$), solvente empregado na determinação do GP, o tartarato de sódio férrico (FeTNa , $\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3]$) e o *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, o solvente usado na fabricação da fibra Lyocell.

Neste trabalho realizou-se um estudo completo do intumescimento das celulosas em solventes próticos e apróticos e os valores de intumescimento foram correlacionados com as propriedades físico-químicas do biopolímero e dos solventes.

1.4.2. Mercerização

O processo de mercerização foi introduzido industrialmente em 1840, e recebe este nome em homenagem ao seu inventor, John Mercer. Neste tratamento, a celulose é tensionada em solução aquosa de NaOH (concentrações empregadas variam de 12 a 50%), e tem como principal objetivo melhorar a resistência das fibras e fios à tração (D'Almeida, 1988). Como exemplo, podemos citar a indústria têxtil, onde após o processo de

mercerização, podem ser constatadas melhorias no algodão quanto à capacidade de tingimento, elasticidade, maciez, entre outras propriedades (Rowland et al., 1984).

O processo de mercerização tem o propósito de converter de maneira irreversível a celulose do tipo I em celulose tipo II, em princípio, sem a degradação do biopolímero. Na Figura 1.14, temos a representação da estrutura de celulose I (nativa) e celulose II (produto da mercerização) (Gardner e Blackwel, 1975; Langan et al., 2001). Nota-se que os grupos hidroximetila ($\text{-CH}_2\text{OH}$) da celulose I encontram-se na conformação t-g (trans-gauche), enquanto para a celulose II essa conformação é g-t. A consequência desta diferença conformacional dos grupos hidroximetila faz com que a celulose I apresente uma ligação intramolecular adicional ($\text{HO-2}' \cdots \text{O-6}$) ao longo da cadeia, não existente na celulose II.

Figura 1.14. Modelo molecular da celulose I e II. As conformações dos grupos hidroximetil, t-g ou g-t, estão marcadas e as ligações intramoleculares indicadas (Gardner e Blackwel, 1975).

Como consequência das diferentes conformações que o grupo hidroximetila pode assumir, nota-se duas possíveis estruturas de empacotamento das cadeias de celulose em um microcristal: estrutura de cadeia paralela e antiparalela, característica da celulose I e celulose II, respectivamente. A estrutura paralela ocorre quando os grupos $\text{-CH}_2\text{OH}$ das cadeias adjacentes encontram-se no mesmo lado, enquanto que na estrutura antiparalela esses grupos se encontram em lados diferentes do “backbone” do polímero. Na Figura 1.15, parte I e II, estão ilustradas essas estruturas. Nota-se que o empacotamento antiparalelo (celulose II) permite a formação de ligações de hidrogênio em maior extensão ao longo das cadeias, gerando arranjos em escala tridimensional, resultando numa estrutura de menor energia e, consequentemente mais estável. Esta característica estrutural pode ser uma explicação plausível do fato da celulose II não ser convertida para a celulose I (menos estável) (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997). Como modificação do padrão da estrutura cristalina, temos que a mercerização gera: (i) aumento da distância interplanar entre as cadeias de celulose no retículo cristalino, de 0,6 nm na celulose I para 0,76 nm na celulose II; (ii) aumento da dimensão longitudinal na cela unitária, de 0,79 nm na celulose I para 0,91 nm na celulose II (Krässig, 1996).

A

B

Figura 1.15. Projeção da cela unitária da celulose no plano a,b. Parte A, representa a celulose I (cadeia paralela) e parte B a celulose II (cadeia antiparalela); (----- representa as ligações de hidrogênio entre as cadeias) (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997).

Neste trabalho realizou-se um estudo das propriedades das celulosas fibrosas (algodão e eucalipto) antes e após o processo de mercerização, sendo possível compreender as conseqüências da mercerização sobre propriedades como I_c , GP, área superficial e a morfologia.

1.5. Dissolução: Solventes para a Celulose

A busca de novos solventes, sua caracterização e aplicação na produção de fibras e derivados de celulose é um tema de constante pesquisa na química da celulose, pois o biopolímero deve apresentar alta solubilidade e baixa agregação no solvente escolhido. Para aplicação industrial, um processo de dissolução viável envolve baixo custo, pequeno impacto ambiental, baixa toxicidade, e a possibilidade de reciclar e recuperar os reagentes empregados (Heinze e Liebert, 1998; Toyoshima, 1993). Contudo, devido as suas características estruturais, como fortes ligações de hidrogênio e alta cristalinidade, o processo de dissolução da celulose é complexo.

Os sistemas de solventes para a celulose podem ser classificados como derivatizantes ou não derivatizantes, dependendo da interação entre os grupos hidroxilas da celulose e as moléculas do solvente. Nos sistemas derivatizantes, os solventes reagem com a celulose através de fracas ligações covalentes, formando produtos instáveis (derivados), que dissolvem em determinados meios. Os sistemas não derivatizantes, por sua vez, não envolvem a formação de derivados, e a dissolução ocorre pela interação do solvente (por exemplo, ligações de hidrogênio) com os grupos hidroxilas da celulose. Devido ao caráter dipolar dos grupos hidroxilas, outra classificação pode ser feita baseada no papel da celulose (como ácido ou base de Lewis), formando complexos ou derivados químicos. A Tabela 1.5 resume os principais solventes de cada categoria, indicando o tipo de interação envolvida e os inconvenientes desta classe de solventes.

Tabela 1.5. Solventes para a celulose.

<i>Solvente</i>	<i>interação / derivado envolvido</i>	<i>inconvenientes</i>
<i>celulose como base</i>		
ácidos próticos ^a : H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl, HBr, F ₃ CCO ₂ H,	$\text{CEL}-\overset{+}{\text{O}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \text{X}^-$	baixa solubilidade, degradação, dificuldade de recuperação do solvente
2) ácidos de Lewis ^b : ZnCl ₂ /H ₂ O, Ca(SCN) ₂ /DMSO, NaSCN / NH ₃	$\text{CEL}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \begin{array}{c} (\text{MS})^{n+} \\ \vdots \\ \text{A}^- \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	alta concentração de sais, fibras produzidas com propriedades ruins
<i>celulose como ácido</i>		
1) bases inorgânicas ^c : KOH, NaOH e hidrazina	$\text{CEL}-\overset{\delta^-}{\text{O}} \cdots \overset{\delta^+}{\text{M}}^+ (\text{H}_2\text{O})_n$ $\text{CEL}-\overset{\delta^-}{\text{O}} \cdots \overset{\delta^+}{\text{H}} \cdots \overset{\delta^+}{\text{N}}_2\text{H}_4$	degradação da cadeia, alta pressão e temperatura (hidrazina), toxidez
2) bases orgânicas (B) ^d : aminas, óxidos de amina, NR ₄ ⁺ OH ⁻ , CH ₃ NH ₂ /DMSO	$\text{CEL}-\overset{\delta^-}{\text{O}} \cdots \overset{\delta^+}{\text{H}} \cdots \overset{\delta^+}{\text{B}}$	dissolução incompleta, instabilidade do solvente
<i>complexos e celulose</i>		
1) complexos metálicos ^e : cuen, cadoxen, nioxem, FeTNa	$\text{CEL}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \begin{array}{c} (\text{MeL}_2)^{n+} \\ \vdots \\ \text{OH}^- \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	recuperação do solvente, propriedades pobres das fibras, degradação
derivados de celulose	CEL—ONO	recuperação do
N ₂ O ₄ /DMF ou DMSO	CEL—OCH ₂ OH	solvente, propriedades
CH ₂ O/DMSO		pobres das fibras,
NaOH / CS ₂	CEL—OCS ₂ Na	degradação
NR ₃ / SO ₂	$\text{CEL}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{NR}_3 \\ \vdots \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \end{array}$	

Fonte: Hudson e Cuculo, 1980; Gröbe, 1989; Dawsey e McCormick, 1990. Legenda: ^a X⁻: ânion do ácido; ^b (MS)ⁿ⁺: cátion solvatado de carga n+, A⁻: contra-íon do cátion; ^c M⁺: cátions alcalinos; ^d B: base orgânica, NR₄⁺OH⁻: hidróxido de tetra-alquilamônio; ^e Me: Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, L: NH₂(CH₂)₂NH₂, tartarato de sódio

Diversos dos solventes acima mencionados já foram amplamente estudados na produção de fibras de celulose regenerada, com finalidade de utilização em indústrias têxtil. O processo industrial mais empregado para a dissolução da celulose, seguida da regeneração, é denominado processo “Viscose” (devido à alta viscosidade da solução resultante), e este produz a fibra “Viscose ou Rayon”. Inicialmente, o processo de obtenção da solução de celulose envolvia como solventes, hidróxido de cobre (II) e solução de etilenodiamina cúprica (CUEN), porém diversos problemas ambientais associados aos resíduos de cobre II levaram à substituição deste processo pela dissolução da celulose na forma de xantato. O xantato de celulose é obtido a partir da celulose ativada pela solução aquosa de NaOH, seguida pela reação da soda celulose com CS₂, produzindo o xantato de celulose (viscose). A extrusão da viscose em meio ácido leva à decomposição do xantato e à regeneração da fibra de celulose (O dian, 1991).

Este processo também acarreta problemas ambientais e de segurança, devido ao uso de CS₂ (altamente inflamável e de baixo p.e., 46,5 °C). Por este motivo novos processos de obtenção de celulose regenerada foram pesquisados, e entre estes podemos destacar a obtenção da fibra “Tencel ou Lyocell”. A fibra Tencel é obtida pela dissolução da celulose em solução aquosa de *N*-metilformolina-*N*-óxido/H₂O, NMMO, seguida por precipitação. Este processo mostrou-se vantajoso na simplicidade de dissolução e regeneração

da celulose obtendo-se fibras com propriedades mecânicas excelentes (O'Driscoll, 1986). Entretanto, neste processo ocorre diversas reações secundárias, como reações homolíticas, heterolíticas e de degradação térmica. Os subprodutos podem causar consequências como: degradação da celulose, decomposição da NMMO, aumento no consumo de estabilizantes, entre outros. Porém o principal problema enfrentado neste processo são as reações de degradação térmica, que causam “eventos exotérmicos” e explosões tornando o processo instável e inseguro (Rosenau et al., 2001).

Dentre inúmeros sistemas de solventes, o uso dos não derivatizantes e não aquosos são os mais adequados na solubilização da celulose seguida da derivatização, já que os grupos funcionais da celulose estão disponíveis para as moléculas de reagente. Nesta classe de solventes podemos destacar o sistema LiCl/DMAc e o TBAF_xnH₂O/DMSO (El Seoud e Marson, 1999; Zhang et al., 2007), amplamente estudados e empregados nos últimos anos, e mais recentemente os líquidos iônicos.

1.6. Líquidos Iônicos, LIs

Geralmente, nos processos industriais, um volume significativo de solvente orgânico é empregado, o que gera problemas de impacto ambiental e segurança do processo, pois a grande maioria desses compostos apresenta características de alta pressão de vapor, inflamabilidade, toxidez, entre outras. Algumas reações podem ser realizadas sem solvente (Yadav e Meshram, 2001), outras (poucas) podem ser conduzidas em água (Sanseverino, 2000) ou em CO₂ super-crítico (Jessop, 1999). No entanto, a maioria das reações

químicas é realizada com solventes orgânicos, fato que favoreceu o interesse em estudar e desvendar uma nova classe de solventes: os *líquidos iônicos*.

Um conjunto de diretrizes, denominado Green Chemistry, isto é, Química Verde, foi introduzido com o objetivo de reduzir o impacto ambiental dos processos químicos, particularmente, as sínteses orgânicas e inorgânicas. A principal proposta sugere: “*a invenção, desenho e aplicação de produtos químicos e processos para reduzir, ou eliminar, o uso e a geração de substâncias perigosas*”. Dos doze princípios propostos com o intuito de reduzir o impacto ambiental e de direcionar os processos rumo ao desenvolvimento sustentável, podemos destacar os seguintes (Anastas e Warner, 1998):

1. *Prevenção*: prevenir a formação de resíduos para posteriormente evitar seu tratamento;
2. *Economia de átomos*: desenvolver métodos sintéticos com o objetivo de incorporar todos os reagentes empregados no processo para a obtenção do produto final, sem a geração de resíduos;
3. *Sínteses químicas menos perigosas*: sempre que possível, fazer uso de reações que utilizem e gerem substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente;
4. *Desenvolvendo produtos químicos mais seguros*: desenvolver produtos químicos para realizar sua função sem causar danos ao meio ambiente e a saúde humana;
5. *Uso de matéria-prima renovável*: sempre que pertinente, empregar matéria-prima de fonte renovável;
6. *Eficiência energética*: conduzir processos químicos com o uso mínimo de energia, proporcionando um baixo custo econômico e

pouco impacto ambiental; realizar reações químicas, se possível, à temperatura e pressão ambientes;

Os líquidos iônicos, LIs, são compostos apenas de íons (cátions e ânions) e possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C. A Figura 1.16 ilustra o interesse nesses compostos, indicando a evolução do número de artigos e patentes publicados desde 1990, baseados em uma pesquisa no “Chemical Abstracts”.

Figura 1.16. Evolução do número de publicações (artigos e patentes) de LIs desde 1993 até setembro de 2010.

Diversas razões tornam esses compostos um grande atrativo da pesquisa. Como principais propriedades e características dos mesmos podemos destacar (El Seoud et al., 2007):

1. Os LIs possuem pressão de vapor extremamente baixa. Com isto, a perda para o meio ambiente por evaporação, mesmo em altas temperaturas, é praticamente inexistente;
2. Possuem uma elevada estabilidade térmica e química, além de alta polaridade;

3. São facilmente reciclados, utilizando-se de técnicas de extração; separação de fases; destilação a pressão reduzida de resíduos dos demais componentes voláteis;
4. As propriedades físico-químicas dos LIs, tais como viscosidade, miscibilidade em água e solventes, podem ser facilmente modificadas para um uso específico, apenas pela troca do ânion ou aumento/diminuição da cadeia alquílica do cátion.

A Figura 1.17, a seguir, ilustra alguns exemplos de cátions e ânions mais empregados nas sínteses de LIs. A combinação destes gera um número “ilimitado” de compostos, que podem ser sintetizados para fins específicos de pesquisa.

Figura 1.17. Cátions e ânions comuns nas estruturas de LIs
(El Seoud et al., 2007).

1.6.1. Aplicação dos Líquidos Iônicos na Química dos Carboidratos

A discussão a seguir mostrará as principais aplicações desta classe de solvente, LIs, na química de carboidratos: solubilização e derivatização de celulose e meio homogêneo.

LIs atuando como solventes para a solubilização de celulose

O primeiro estudo sobre a dissolução de celulose em LI, sal de cloreto de *N*-etilpiridínio foi realizado em 1934. A publicação do referido estudo repercutiu pouco no meio acadêmico, uma vez que este sal possui o ponto de fusão de 118-120 °C (Graenacher, 1934). Mais tarde, outros estudos revelaram que este ponto de fusão diminuía para 77 °C ao se misturar o LI em 50% de solvente, DMF ou DMSO, sendo que, a partir desta mistura, uma solução de celulose também era obtida (Husemann e Siefert, 1969). A partir disto, surgiu o interesse de investigar esta classe de solventes e diversos LIs mostraram-se eficientes na dissolução da celulose.

Fort e colaboradores obtiveram soluções de celulose de eucalipto, pinho e algodão, ao se aquecer até 100 °C estas celulosas com uma mistura de cloreto de 1-butil(3-metil)imidazólio e DMSO, (BuMeImCl)/DMSO, 84:16 (% massa). Em todos os casos, o intumescimento da celulose foi observado imediatamente após o contato desta com o LI/solvente (Fort et al., 2007). Apenas empregando o LI, (BuMeImCl), este se mostrou eficiente na dissolução de celulose bacterial, tido como uma celulose difícil de dissolver devido ao seu alto GP (GP = 6493). Observando-se no microscópio, constatou-se que após 5 min em contato com o LI, havia o intumescimento da celulose e a dissolução

ocorre após 20 min a 80 °C (Schlufter et al., 2006). Soluções límpidas contendo 3% ou 10% de celulose (GP ~ 1000) podem ser obtidas pelo aquecimento do biopolímero em LI, (BuMelmCl), a 70 ou 100 °C, respectivamente. Com o uso de sonicação, neste mesmo LI, uma solução de celulose de 5% foi obtida a 80 °C, e com o uso de micro-ondas, produziu-se uma pasta viscosa límpida de 25% de celulose (Swatloski et al., 2002). Nota-se uma nítida vantagem de eficiência no uso de micro-ondas frente ao aquecimento térmico, porém, no primeiro caso, o aquecimento localizado excessivo pode levar à degradação do biopolímero durante a dissolução (Varma e Namboodiri, 2001).

Com o intuito de compreender o mecanismo de dissolução da celulose nos LIs foram realizados estudos de RMN de ^{13}C para a celulose dissolvida em (BuMelmCl; 80 °C). O espectro foi então comparado com o da mesma celulose dissolvida em um sistema de solvente não-derivatizante, DMSO/TBAF. Os deslocamentos químicos dos ^{13}C da UAG foram similares, indicando que os LIs pertencem à classe de solventes não-derivatizantes (Heinze et al., 2005). Moulthrop e colaboradores, aplicaram a mesma técnica para soluções de celulose (GP = 400 – 1000), e aos oligômeros celobiose, celotriose e celohexanose em D_2O , meio no qual os carboidratos são solúveis, e em LI (BuMelmCl) contendo 15% de DMSO, para reduzir a viscosidade. Os espectros obtidos indicaram que os oligômeros encontram-se desordenados na solução de LI/DMSO. Estes resultados são similares aos observados para as soluções aquosas, mesmo com a considerável diferença do meio, indicando novamente que os LIs pertencem a classe de solventes não-derivatizantes (Moulthrop et al., 2005). O mesmo grupo de pesquisa ainda determinou os tempos de relaxação do (BuMelmCl), tanto para o cátion (^{13}C), quanto para o ânion

($^{35/37}\text{Cl}$), através da técnica de RMN utilizando os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2). A investigação dos tempos de relaxação, em função do aumento da concentração de celobiose (modelo para a celulose), indicou que as interações entre o cátion do Li e o modelo são praticamente inexistentes, enquanto que as interações entre o ânion (Cl^-) e as hidroxilas da celulose são bastante fortes (Remsing et al., 2006). A partir dos estudos acima mencionados, podemos concluir que o mecanismo de interação Li/celulose é similar ao LiCl/solvente aprótico polar, onde as possibilidades de interação biopolímero/solvente estão resumidamente descritas na Figura 1.18.

Figura 1.18. Complexos da Celulose/DMAC/LiCl, formados no processo da dissolução da celulose neste sistema de solvente. (A) apenas Li^+ participa diretamente; (B) apenas Cl^- participa diretamente; (C) e (D) Li^+ e Cl^- participam não associados e (E) e (F) Li^+ e Cl^- participam como par iônico (Morgenstern e Kammer, 1996).

Em resumo, a dissolução nestes sistemas ocorre sem a formação de derivado, e através do rompimento das ligações de hidrogênio intermoleculares, que são substituídos por interações das hidroxilas da celulose com os complexos LiCl-amida (El Kafrawy, 1982).

Derivatização da celulose usando como meio homogêneo os LIs

Diversos derivados de celulose foram produzidos em condições homogêneas de reação, utilizando diversos LIs de estruturas diferentes.

Schlufter e colaboradores, após dissolverem com sucesso a celulose de bactéria em (BuMelmCl), derivatizaram a celulose. Foram sintetizados acetatos, a partir de anidrido acético. A reação foi realizada por 2 h a 80 °C. Os acetatos sintetizados se revelaram solúveis em DMSO e apresentaram a seguinte ordem de reatividade dos grupos hidroxilas da UAG: C6-OH > C3-OH > C2-OH. O estudo concluiu que os produtos da acetilação são dependentes da razão molar do agente acilante/UAG. Além disto, sob estas mesmas condições experimentais, foi realizada a derivatização em diferentes LIs, e a seguinte ordem de reatividade foi observada: (BuMelmCl) > (Al-2,3-Me₂ImBr) > Bu-2,3-Me₂ImCl > (MeMelmCl) (Schlufter et al., 2006).

Heinze e colaboradores derivatizaram as celulosas microcristalina e polpa e linter de algodão, com GPs de 307, 544 e 814, respectivamente. O meio reacional empregado foram os LIs, (BuMelmCl), p.f. = 73 °C e (BuMePyCl), p.f. = 95 °C. Uma solução límpida de celulose foi obtida aquecendo a mistura celulose/LI a 10 °C, acima do ponto de fusão do LI. Após a dissolução, as reações de acetilação foram realizadas por 2 h a 80 °C com os agentes acilantes, cloreto de acila ou Ac₂O/piridina. Em (BuMelmCl),

dependendo da razão molar, $\text{Ac}_2\text{O/UAG/ piridina}$, de 3/1/0 a 10/1/2,5, acetatos de celulose foram obtidos com GS na faixa de 2,56 a 3,0. A reação da biopolímero com cloreto de acetila resultou em produtos com $\text{GS} = 3,0$. Todos os compostos sintetizados se revelaram solúveis em DMSO e os produtos com $\text{GS} \geq 2,8$ solúveis em clorofórmio (Heinze et al., 2005).

1.7. Derivatização da Celulose

A derivatização da celulose ocorre via reação com as hidroxilas presentes na UAG, substituindo-as por outros grupos funcionais, como ésteres, éteres, entre outros. O grau de substituição, GS, refere-se à extensão desta derivatização, isto é, está relacionado ao número médio de hidroxilas modificadas na UAG, variando de 0 a 3. As propriedades dos derivados de celulose são dependentes de fatores como: celulose de partida, GS dos produtos e distribuição dos substituintes ao longo da cadeia e na própria UAG. Em derivados parcialmente substituídos observam-se três possibilidades distintas de não-uniformidade na substituição dos grupos hidroxilas, como ilustrado na Figura 1.19 (Klemm et al., 1998).

Figura 1.19. Esquema representativo da substituição não uniforme de derivados de celulose (Klemm et al., 1998).

Uma grande variedade de derivados de celulose já foi sintetizada sob condições homogêneas de reação, a Tabela a seguir ilustra alguns exemplos.

Tabela 1.6. Derivados de celulose sintetizados sob condições homogêneas de reação.

<i>Substituinte</i>	<i>Sistema de solvente</i>	<i>GS</i>
<i>Ésteres</i>
$0 < n < 1$	LiCl/DMAc	0,8 - 2,7 ^a
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}$ $0 < n < 4$	Cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio	$\geq 2,7$ ^b
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}$	LiCl/DMAc	2,5 ^a
LiCl/DMAc	1,0 ^c
<i>Éteres</i>		
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Acetato de 1-etil-3-(1-metil)imidazólio	2,8 ^d
$\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$	Cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio	0,49 ^e
LiCl/DMAc	2,8 ^c
<i>Carbamato</i>
LiCl/DMAc	2,7 ^a

fonte: ^a McCormick e Callais, 1987; ^b Possidonio, et al., 2010, ^c Heinze e Liebert, 1993, ^d Moellmann et al., 2009, ^e Heinze et al., 2005.

Em nosso trabalho foram sintetizados ésteres de celulose, acetatos, propionatos, butiratos, pentanoatos e hexanoatos, a partir de solução de celulose em líquido iônico, através de aquecimento térmico ou por micro-ondas.

1.7.1. Esterificação da Celulose: Acetilação

As aplicações de derivados de celulose são diversas, com uma demanda em alta para os ésteres e éteres de celulose. Dentre os ésteres

orgânicos, o acetato de celulose é o mais produzido, abrangendo cerca de 90% do mercado (Rinaudo e Reguant, 2000). Os ésteres de celulose apresentam inúmeras aplicações industriais, como fibras, filmes, revestimentos, filtros de cigarro, fios para indústria têxtil, entre outros (Dawsey e McCormick, 1990; Edgar et al., 2001). As aplicações e as propriedades dos acetatos de celulose como solubilidade em solventes orgânicos, temperatura de transição vítrea (T_g), resistência mecânica etc variam de acordo com a uniformidade de substituição ao longo da cadeia polimérica (Dicke et al., 2001).

A celulose pode ser esterificada via reações com ácidos inorgânicos, anidridos ou cloretos de acila. A Figura 1.20 ilustra o mecanismo da reação dos grupos hidroxilas da celulose com os derivados de ácidos carboxílicos (anidridos). O mecanismo propõe o ataque nucleofílico das hidroxilas da celulose ao agente esterificante.

Figura 1.20. Mecanismo de esterificação da celulose via anidrido.

1.8. Agregação da Celulose no Processo de Solubilização e Derivatização

Um fator importante no estudo da dissolução/derivatização da celulose é a possibilidade de formação de agregados e/ou associação das cadeias de celulose em solução. As cadeias de celulose exibem grande tendência de

formar agregados em diversos solventes, devido às suas fortes interações de hidrogênio e à estrutura altamente ordenada (Klemm et al., 1998).

Os seguintes tipos de interação intermoleculares estão presentes na agregação molecular das soluções de celulose em sistemas de solvente: *associação e agregação* (Terbojevich et al., 1985).

Associação é a interação intermolecular que envolve um equilíbrio dinâmico de dissociação de grupos de cadeias poliméricas; consiste em interações temporárias e reversíveis, que não persistem em diluições infinitas. A associação é um processo que depende da concentração de celulose e ocorre entre cadeias já dissolvidas. Agregação é a interação macromolécula/macromolécula em solução que gera agregados estáveis, irreversíveis, embora nem sempre o uso destes termos se referem a estas definições (Bianchi et al., 1985; McCormick et al., 1985; Terbojevich et al., 1985).

A formação de agregados em solução de celulose em LiCl/DMAc foi bastante investigada (Burchard, 2003; McCormick et al., 1985; Terbojevich et al., 1985). Alguns fatores influenciam a agregação da celulose nesta solução: tratamento prévio da celulose, concentração do LiCl e da celulose, e as propriedades físico-químicas da celulose, como GP e Ic. Terbojevich e colaboradores, em seus estudos de espalhamento de luz, concluíram que a agregação é favorecida para amostras com menor grau de polimerização e maior cristalinidade, além disto, observaram que o aumento na concentração de LiCl promove a desestabilização dos agregados, mas favorece a associação da celulose solvatada (Terbojevich et al., 1985). Outros estudos de espalhamento de luz e viscosimetria revelaram que os agregados de celulose

em solução de LiCl/DMAc apresentam as seguintes características: os agregados possuem tamanho de aproximadamente 7 moléculas de celulose, alinhadas paralelamente, provavelmente numa organização remanescente da estrutura cristalina, sendo que estes agregados são estáveis no intervalo de temperatura entre 25 e 120 °C (McCormick et al., 1985; Terbojevich et al., 1985).

A secagem prévia de todos os componentes envolvidos na dissolução da celulose (LiCl, DMAc e celulose) é importante, uma vez que a presença de água no sistema promove a formação de agregado (Potthast et al., 2002).

1.9. Análises e Caracterizações da Celulose e seus Derivados

A seguir serão discutidos os princípios envolvidos em algumas análises empregadas no presente trabalho.

1.9.1. Avaliação da Estrutura Cristalina da Celulose: Índice de Cristalinidade, Ic

O índice de cristalinidade dos polímeros (Ic) expressa a porção de regiões cristalinas presentes na molécula com relação às regiões amorfas. Esta propriedade está relacionada com a acessibilidade dos grupos hidroxilas presentes na celulose, sendo que as amostras de alto Ic possuem uma estrutura altamente ordenada e pouca acessibilidade do solvente (Tasker et al., 1994). As regiões cristalinas na celulose estão agrupadas em núcleos denominados *cristalitos*. Os cristalitos, por sua vez, são rodeados de regiões

amorphas. O I_c é usualmente determinado por difração de Raios-X, porém métodos espectroscópicos, por exemplo, IV e RMN, e métodos químicos também são frequentemente usados (Marson e El Seoud, 1999; Marchessault e Sudararajan, 1983; Zeronian e Buchler, 1992).

Os planos cristalinos da unidade espacial da celulose são representados por picos de diferentes intensidades no difratograma de raios-X (Figura 1.21). A celulose I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano 101) e 15° (plano 101). Para a celulose II (celulose regenerada ou mercerizada): 23° (plano 002) e 20° (plano 101) e 13° (plano 101), que muitas vezes pode ficar obscura devido ao ruído (Tasker et al., 1994).

Figura 1.21. Difratogramas de raios-X para: a) Sigmacell; b) Avicel; c) celulose de bactérias; d) celulose regenerada (Tasker et al., 1994).

1.9.2. Viscosimetria: Determinação do Grau de Polimerização (GPv) e da Massa Molecular

O grau de polimerização (GP) da celulose é definido baseando-se no número de unidades recíprocas do monômero (β -D-Glicopirranose); desta forma, expressa o tamanho da cadeia polimérica. As celuloses possuem valores de GP diferenciados, dependendo da sua origem e dos tratamentos empregados (Klemm et al., 1988).

Tabela 1.7. Valores de GP de celulose provenientes de diferentes fontes (Klemm et al., 1988).

<i>Celulose</i>	<i>GP</i>
Linho	7000 - 9000
Algodão	> 3000
Linter de Algodão	800 - 2600
Ramie	6000 - 7000
Celulose microcristalina	150 - 300

O método viscosimétrico é o mais utilizado para a determinação do grau de polimerização, neste estudo, avalia o fluxo das cadeias poliméricas como consequência da tensão de cisalhamento. O GPv é calculado a partir da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, que corresponde à viscosidade na diluição infinita, na velocidade de cisalhamento zero, e representa uma medida do volume do novelo polimérico na solução. No caso da celulose, a $[\eta]$ é calculada pela extrapolação, intercepto no eixo y, do gráfico $\ln(\eta_{rel}/\text{concentração da solução CUEN-celulose})$ versus a concentração da solução CUEN-celulose, que apresenta um comportamento linear. Por sua vez, a η_{rel} , é calculada

diretamente a partir dos tempos de escoamento das soluções de celulose e é dependente da concentração celulose/solvente. A equação 1.1 descreve a viscosidade relativa.

$$\eta_{rel} = \left(\frac{t_{solução}}{t_o} \right) \quad (1.1)$$

Sendo:

η_{rel} = viscosidade relativa;

$t_{solução}$ = tempo de escoamento da solução;

t_o = tempo de escoamento do solvente

Na faixa de baixas velocidades de cisalhamento, a viscosidade de um polímero em solução é independente desta velocidade de cisalhamento e o polímero apresenta um comportamento Newtoniano. Esta viscosidade é denominada viscosidade de cisalhamento zero, η_0 . No entanto, se a viscosidade diminuir em função da velocidade de cisalhamento, o comportamento polimérico é dito como não Newtoniano. Este comportamento pode ser causado pelo desentrelaçamento dos novelos poliméricos na solução ou pelo aumento da orientação do novelo na direção do fluxo.

O GP é calculado pela média ponderada, uma vez que a fibra de celulose possui cadeias poliméricas de diferentes tamanhos. A massa molecular de cada UAG é 162 g/mol; com isto, a massa molecular média é dada pela Equação 1.2, a seguir:

$$MM = 162 \times GP \quad (1.2)$$

1.9.3. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, à temperatura em que começam a se decompor, assim como acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Eventos térmicos, como fusão, cristalização, temperatura de transição vítrea não causam mudanças na massa da amostra e não são detectados por esta técnica (Canevarolo, 2003).

1.9.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry).

DSC de fluxo de calor

É uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA). A propriedade física medida também é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta T = T_A - T_R$), enquanto ambos são submetidos a uma variação rigorosamente controlada de temperatura. Neste tipo de DSC, a amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo

controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que o ΔT , em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico (Canevarolo, 2003).

Durante os eventos térmicos (transição vítrea, cristalização, fusão, degradação) é registrada a diferença de energia, mantendo o equilíbrio térmico entre a amostra e a referência. A partir do gráfico, quantidade de calor versus temperatura, podem ser observados desvios da linha base referentes a estes eventos endotérmicos e exotérmicos.

1.9.5. Solvatocrômismo

Sondas solvatocrômicas, são substâncias cujo espectro de Uv-vis, absorção ou emissão, são particularmente sensíveis ao meio em que estão presentes, solventes, misturas de solventes, superfície sólidas, entre outros. As propriedades solvatocrômicas de um composto dependem essencialmente de sua estrutura química, a qual determina a força de interação soluto-solvente nos estados fundamental e excitado da sonda.

A sonda denominada RB (Reichardt Betaine), 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) em homenagem ao criador desta, C. Reichardt, é a mais estudada na área acadêmica. Na Figura 1.22 estão representados os estados, fundamental e excitado, desta sonda.

Figura 1.22. Representação dos estados, fundamental e excitado, do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB (Reichardt, 2003).

A escala empírica de polaridade do solvente é obtida a partir da diferença de energia entre os estados fundamental e excitado da sonda, conforme a equação:

$$E_T(\text{sonda}) = hc/\lambda_{\text{máx}} = 28591,5/\lambda_{\text{máx}} (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1.3)$$

Onde, h = constante de Planck , c = velocidade da luz no vácuo e $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda da banda de transferência intramolecular de carga (CT) da sonda. A Equação 1.3 fornece a diferença entre as energias de interação (solvatação) do solvente com os estados fundamental e excitado. Como o último estado interage muito pouco com o solvente, a escala E_T reflete, essencialmente, a solvatação do estado fundamental, e quantifica a mesma,

em termos de energia; conforme maior o valor de E_T , maior a polaridade na camada de solvatação da sonda.

Valores de $E_T(\text{sonda})$ podem ser racionalizados em termos de mecanismos de interação sonda-solvente, com o uso de equações de multiparâmetros, como por exemplo, a de Taft-Kamlet-Abboud, Equação 1.4:

$$E_T(\text{sonda}) = \text{Constante} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta_s) + a \alpha_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}} + h (\delta_{\text{Hildebrand}})^2 \quad (1.4)$$

Nesta equação temos, a escala empírica de polaridade é dada por uma combinação linear de: acidez, α ; basicidade, β ; e dipolarizabilidade /polarizabilidade, π^* (corrigido pelo termo $d\delta_s$) e o termo de cavidade ($h (\delta_{\text{Hildebrand}})^2$). Os parâmetros α , β , e π^* são denominados parâmetros solvatocrômicos e podem ser obtidos pelo uso das sondas solvatocrômicas.

A sonda pode apresentar comportamento solvatocrômico hipsocrômico ou negativo, quando o estado fundamental da sonda é mais sensível à polaridade do solvente que o estado excitado. Assim, o aumento da polaridade do solvente ocasiona o deslocamento da banda de CTC para $\lambda_{\text{máx}}$ menores ou $E_T(\text{sonda})$ maiores. O comportamento batocrômico ou positivo indica o contrário, o estado excitado é mais sensível a polaridade do meio. Desta forma, o aumento da polaridade do solvente ocasiona o deslocamento da banda de CTC para $\lambda_{\text{máx}}$ maiores ou $E_T(\text{sonda})$ menores. A Figura 1.23 mostra as relações de energias, e estabilização de ambos o estado fundamental e excitado em função do aumento da polaridade do meio para os dois tipos de comportamento solvatocrômico. Essas diferenças de energia refletem

diretamente no tipo e força de interações que as sondas sofrem no meio, e, portanto, nos valores de $E_T(\text{sonda})$ obtidos.

Figura 1.23. Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo (Marcus, 1988).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo otimizar as três etapas de derivatização da celulose (ativação, dissolução, e derivatização), com ênfase na relação entre a estrutura do polímero de partida, as condições da reação e as propriedades dos derivados obtidos, para melhorar os aspectos econômico e ambiental do processo. Para isto, faz-se inicialmente (a) um estudo sobre intumescimentos inter e intracristalino e seus efeitos sobre as propriedades físico-químicas do biopolímero; (b) sobre a dissolução e funcionalização da celulose sob condições homogêneas de reação, utilizando-se líquido iônico como solvente, a fim de se investigar as propriedades dos produtos obtidos; (c) sobre a dependência das propriedades de acetatos de celulose (filmes) em função do GS; (d) sobre o desenvolvimento de um novo método de determinação de GS de ésteres de celulose.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Celuloses

As celuloses empregadas encontram-se listadas abaixo, juntamente com os métodos de tratamento:

(i) ***Celulose Microcristalina*** comercial, Avicel PH-101 da FMC Inc. (Philadelphia). Foi usada como recebida, a partir daqui referida como Avicel, ou MC;

(ii) ***Celulose Linter de Algodão*** Buckeye, fornecida pela Cia. Nitro Química Brasileira (São Paulo). Esta foi triturada em moinho de facas Thomas Scientific (Swedesboro), Modelo 3383-L10 contra tela de aço inox de orifícios de 1 mm de diâmetro. Esta celulose foi submetida a peneiramento mecânico, no aparelho FRITSCH analysette 3 SPARTAN (Idar-Oberstein), a fim de se obter celulose com o diâmetro entre 100-200 mesh, referida como celulose de algodão;

(iii) ***Celulose Linter de Algodão Mercerizado***. Foi obtida a partir da celulose anterior, que foi submetida ao processo de mercerização e em seguida triturada;

(iv) ***Celulose Eucalipto*** Lwarcel, da Lwarcel Papel e Celulose Ltda (Lençõeis Paulista, SP). Triturada e peneirada como no caso da celulose de algodão;

(v) ***Celulose Eucalipto Mercerizado***. A celulose acima mencionada após o processo de mercerização foi triturada como as demais celuloses.

3.1.2. Reagentes

Os reagentes comerciais empregados, de grau ACS ou analítico, foram obtidos dos fornecedores Acros, Aldrich e Merck. Todos os solventes foram purificados por destilação, à pressão ambiente ou reduzida, após tratamento com os reagentes adequados conforme a literatura (Armarego e Chai, 2009):

O metanol, etanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 2-(2-etoxi-metoxietanol), foram refluxados e depois destilados do alcóxido de sódio correspondente. O propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, octan-1-ol, propan-2-ol, 2-metilpropan-2-ol, 1,2-dicloroetano, acetonitrila, DMAc, DMF, DMSO, HMPA, NMP, acetato de etila, nitrometano, foram agitados com CaH_2 e depois destilados. O di(1-butil)éter, dietilcarbonato e benzonitrila foram secos com CaCl_2 e destilados. O 2-cloroetanol foi seco com CaSO_4 e destilado com uma pequena quantidade de Na_2CO_3 . A acetona foi refluxada com K_2CO_3 anidro e depois destilada. O tolueno foi lavado com H_2SO_4 concentrado, água, solução aquosa de NaHCO_3 , água, seco com MgSO_4 anidro, filtrados e destilado na presença de CaH_2 . O 2-cianoetanol, prop-2-en-1-ol, prop-2-in-1-ol, 1-metoxipropan-2-ol foram utilizados tal como recebidos. O 1,4-dioxano, etilenoglicol dimetiléter, THF, foram refluxados, e depois destilados de fio de sódio, na presença de benzofenona como indicador. A eliminação da água e do peróxido destes solventes conferiu uma coloração azul intensa, devido à formação do íon radical do indicador (benzofenona).

Após a destilação, os solventes foram armazenados em frasco escuros com peneira 4 Å previamente ativada em mufla a 300 °C por 3 horas e posteriormente resfriada em estufa sob pressão reduzida de 2mmHg (Fisher 281A).

Os anidridos acético, butírico, propiônico e pentanóico foram agitados com P_2O por 12 h e em seguida destilados sob pressão reduzida. Usados logo após a purificação. O anidrido hexanóico, adquirido com 99% de pureza, foi utilizado sem pré-tratamento. O 1- clorobutano, 1-metilimidazol e cloreto de alila foram refluxados com CaH_2 e destilados à pressão reduzida, quando necessário. O imidazol foi seco a 40 °C, sob pressão reduzida na presença de P_4O_{10} . O bicarbonato de sódio utilizado foi de grau analítico. O cloreto de lítio foi seco em mufla a 300 °C por 2 h, resfriado sob pressão reduzida de 2 mmHg em presença de P_2O_5 , e utilizado no mesmo dia.

As sondas solvatocrômicas empregadas foram obtidas através de fornecedores ou sintetizadas, tal como abaixo explicitado:

As sondas 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) (RB), 4-nitroanilina, 4-nitroanisol e 4-nitro-N,N-dimetillanilina foram adquiridas comercialmente, com o grau de pureza 99%. A sonda 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) (WB) foi sintetizada por integrantes do nosso grupo conforme a literatura (Tada et al., 2000).

3.2. Caracterização das Celuloses e seus Derivados

Nesta seção serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas para celulose e ésteres de celulose e as condições experimentais sob as quais foram realizadas estas caracterizações.

3.2.1. Determinação do Teor de α -Celulose

As amostras de algodão e eucalipto foram analisadas. O teor de α -celulose foi calculado pela relação entre a massa de celulose antes e após o

processo de mercerização, em que se extrai hemiceluloses e outras impurezas com solução de NaOH 17,5% (Browning, 1967). O experimento foi realizado em duplicata e o erro envolvido no teor de α -celulose foi $\leq 2\%$.

3.2.2. Determinação do Grau de Polimerização (GPv)

O aparelho utilizado para as medidas foi o Viscosímetro Automático Schott modelo AVS 360, seguindo a norma ASTM D1795-94, usando solução de CUEN (solução de etilenodiamina cúprica) (ASTM D1795-94, 2001).

Todas as amostras foram saturadas com de nitrogênio, para evitar reações de oxidação. As medidas foram realizadas a 25 °C e em triplicatas. Uma solução CUEN:H₂O (1:1) foi preparada e o tempo de escoamento dessa solução mãe obtido. Em seguida, a celulose seca a pressão reduzida (60 °C por 5 h) foi dissolvida na solução mãe, numa proporção 1 g para 2 mL, e a partir desta solução foram feitas diluições, sendo que para cada concentração o tempo de escoamento foi determinado. A partir dos tempos de escoamento determinou-se a viscosidade relativa (η_{rel}):

$$\eta_{rel} = \left(\frac{t_{solução}}{t_o} \right) \quad (3.1)$$

Sendo:

η_{rel} = viscosidade relativa;

$t_{solução}$ = tempo de escoamento da solução da celulose em CUEN-H₂O;

t_o = tempo de escoamento do solvente (CUEN-H₂O 1:1)

O gráfico $\ln (\eta_{rel}/\text{concentração da solução CUEN-celulose})$ versus a concentração da solução celulose/CUEN, apresenta um comportamento linear, em que o coeficiente linear corresponde ao valor da viscosidade intrínseca da solução. O grau de polimerização foi calculado a partir da viscosidade intrínseca $[\eta]$, de acordo com a Equação 3.2.

$$GP_v^{0,905} = 0,75 \times [\eta] \quad (3.2)$$

Um procedimento semelhante foi empregado na determinação do GPv de triacetato de celulose, porém o solvente utilizado foi DMAc (Kamide et al., 1979). Os valores obtidos de GPv apresentaram incerteza de 2% entre si.

3.2.3. Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic)

O índice de cristalinidade das amostras de celulose foi determinado a partir dos difratogramas de raios X. Segundo o método de difração em pó, as celulosas trituradas foram adicionadas em porta-amostras, posicionados horizontalmente em relação ao feixe de raios X. As medidas foram realizadas em Difrátômetro Rigaku modelo Miniflex (Tóquio), operando a 30 kV, com uma corrente anódica de 15 mA, no intervalo angular de 5 a 40 °, com varredura de 0,02 ° por minuto.

Os índices de cristalinidade das celulosas foram calculados de acordo com a Equação 3.3 (Zeronian e Buschle-Diller, 1992).

$$I_c = 1 - \left(\frac{I_{\min}}{I_{\max}} \right) \quad (3.3)$$

Sendo, $I_{\max}$ = a intensidade máxima de difração, em $2\theta \approx 22-23^\circ$, atribuída as regiões cristalinas das amostras e $I_{\min}$ = a intensidade mínima, em $2\theta \approx 18-19^\circ$, atribuída as regiões não cristalinas.

3.2.4. Determinação da Área Superficial de celulose molhada por Adsorção de Corante

A área superficial das amostras de celulose foi determinada através da adsorção do corante Vermelho do Congo, VC, conforme descrito a seguir (Inglesby e Zeronian, 1996; Inglesby e Zeronian, 2002; Ougiya et al., 1988):

As concentrações de VC e NaCl foram calculados baseando-se na massa da fibra (mf). Soluções de VC contendo NaCl foram preparadas ([corante] = 0,8 a 7% e NaCl 10% e 20% para a celulose MC e fibrosas, respectivamente). A celulose foi suspensa nas soluções corante/NaCl por 24 h à 60°C (condição de equilíbrio de adsorção). As soluções foram resfriadas a 25°C e a absorção do sobrenadante foi medido em $\lambda = 492\text{ nm}$, usando um espectrofotômetro Shimadzu 2500 UV-vis. Construiu-se um gráfico entre a quantidade de sonda adsorvida na celulose ($g_{VC}/Kg_{\text{celulose}}$) versus concentração residual de VC na solução (g/l). A área superficial da celulose ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) foi calculado através da quantidade limite de adsorção da sonda na celulose ($g_{VC}/Kg_{\text{celulose}}$ de celulose, W_{VC}), da massa molar do corante (MM_{VC}), o número de Avogadro (N) e a área/molécula de sonda (A_{VC}).

$$\text{Área superficial da celulose} = (W_{vc} \times N \times A_{vc}) / (MM_{vc} \times 10^{21}) \quad (3.4)$$

O valor empregado para A_{vc} foi $5,39 \text{ nm}^2$ (Inglesby e Zeronian, 1996; Inglesby e Zeronian, 2002; Ougiya et al., 1988).

3.2.5. Microscopia Óptica de Amostras de Celulose

As medidas foram realizadas em Microscópio Zeiss modelo AXIOPLAN 2, Câmera 3CCD Sony com analisador de imagens LEICA Q. 550 IW – luz polarizada e aumento de 200X (Instituto de Geociências, USP). As amostras analisadas foram de celulose de algodão seca e intumescida com água e n-butanol.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no aparelho LEO-440 Stereoscan, operando a 20 kV, utilizando o filamento de tungstênio para geração de elétrons (Laboratório de Materiais, Escola Politécnica, USP). As amostras de celulose foram secas em estufa a pressão reduzida, a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas e então fixadas em uma fita dupla face de carbono em suporte de alumínio, e recobertas com uma camada de 15 nm de espessura de platina (material condutor).

3.2.7. Infravermelho

3.2.7.1. Infravermelho dos Ésteres de Celulose

Os espectros de infravermelho dos ésteres de celulose foram obtidos em pastilhas de KBr, usando um espectrofotômetro Bruker Vector 22 FTIR. O número de espectros acumulados e a resolução digital foram de 48 e 1 cm^{-1} , respectivamente.

3.2.7.2. Infravermelho dos Acetatos de Celulose, pelo

Método DRIFT

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro acima mencionado, pelo emprego de acessório de refletância difusa DRIFTS (EasiDiff, Pike Technologies, Madison). As amostras de ésteres foram pesadas e secas (4 h sob pressão reduzida a 60°C) então misturadas com KBr seco, numa proporção de 1:100. A mistura sólida foi transferida para a porta amostra do acessório DRIFTS e a refletância medida; 24 espectros foram acumulados com uma resolução de 1 cm^{-1} . Durante as medidas, o compartimento do espectrofotômetro ficou sob contínuo fluxo de nitrogênio.

3.2.8. Espectroscopia de RMN dos Ésteres de Celulose e Ésteres Mistos

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram adquiridos através dos espectrômetros Varian Inova-300, ou Bruker DRX-500 NMR. Nos ésteres mistos (acetato/butirato), a determinação da razão entre os grupos acetila e butirila foi realizada da seguinte maneira: inicialmente os ésteres foram

dissolvidos em DMSO- d_6 (20 mg/mL) e uma gota de ácido trifluoracético foi adicionada, com o objetivo de deslocar o pico dos grupos (OH) residual da celulose para campo baixo (Iwata et al., 1992; Tezuka, 1993); o espectro de RMN de ^1H foi adquirido a 80 °C. A razão acima mencionada foi determinada pela comparação das integrações dos picos em 0.893 ppm (triplete, 3 prótons, $\text{C}\underline{\text{H}}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), e dos picos de 1.513 a 2.288 ppm (7 prótons, $\text{CH}_3(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2\text{CO}$ mais $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CO}$). Este cálculo foi posteriormente checado através das áreas dos prótons da unidade anidra de glicose, UAG (7 prótons, entre 3.487 e 5.091 ppm). Procedimento semelhante foi adotado para determinar as razões entre acetato/propionato e acetato/hexanoato.

A distribuição dos grupos acetila entre C2, C3 e C6 da UAG foi calculada pelas integrações dos picos de RMN de ^{13}C de $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}-$. Estes se encontram em 168.71-168.93 ppm, C₂ ; 169.11-169.60 ppm, C₃, e 169.83-170.04 ppm, C₆ respectivamente (kowsaka et al., 1988). A experiência foi realizada com uma solução de éster (50 mg/mL) em DMSO- d_6 .

Usou-se a seguinte combinação de parâmetros operacionais para obter medidas confiáveis de áreas: Diminuição da viscosidade da solução pelo uso de alta temperatura (80 °C); diminuição dos tempos de relaxação de $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}-$ pela adição de substância paramagnética (solução contendo 20 mg /mL de Cr^{3+} -acetil-acetonato,); longo intervalo entre pulsos, 5 s; acúmulo de número elevado de aquisições, 8000 (Braun et al., 1996; Sei et al., 1985).

3.2.9. Análises Térmicas dos Derivados de Celulose

3.2.9.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

As curvas de DSC para os derivados de celulose foram obtidos no equipamento Shimadzu DSC-50. Inicialmente, todas as amostras foram pulverizadas em moinho de bolas (Fritsch Pulverisette 6). Cerca de 3 mg de amostra foi pesada no porta amostra de alumínio, fechada, e aquecida numa taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 100 mL/min. Cada amostra foi submetida ao primeiro aquecimento, faixa de temperatura de 25 a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, então resfriada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, e aquecida novamente até $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. O aparelho foi calibrado através das referências: Índio (p.f. 156.6°C , $\Delta H_{\text{fusão}} = 28.42\text{ J/g}$) e Zinco (p.f. 419.6°C ; $\Delta H_{\text{fusão}} = 112.0\text{ J/g}$). Os valores de T_g e T_m foram calculados a partir das curvas do segundo aquecimento. Os valores de T_g foram obtidos a partir da primeira derivada e esses cálculos realizados através do software Shimadzu TA-60.

3.2.9.2. Análise Termogravimétrica

As curvas de TGA foram obtidas no equipamento Shimadzu modelo TGA-51. Inicialmente, 5 mg de celulose foi adicionada no porta amostra e aquecida sob atmosfera inerte (nitrogênio). A faixa de temperatura analisada foi de 25 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um fluxo de 50 mL/min, e uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Os valores de T_{decomp} foram obtidos a partir da primeira derivada e esses cálculos realizados através do software Shimadzu TA-60.

3.2.10. Grau de Substituição dos Derivados de Celulose (GS)

O GS foi determinado de acordo com a norma ASTM-D 817-96, método-A (ASTM-D 817-96, 2004).

Pesagem: As determinações foram realizadas em triplicata. As amostras de ésteres de celulose, 0,19 g, foram adicionadas em frascos Erlenmeyer de 50 mL previamente pesados. Em seguida, os frascos foram colocados em estufa sob pressão reduzida de 2 mm Hg e mantidos por 2 h a 60 °C. Após este período, os frascos foram resfriados (sob pressão reduzida de 2 mmHg) e novamente pesados. Desta maneira foram obtidas as massas secas dos ésteres de celulose.

Para GS inferior de 2,5: O procedimento a seguir foi realizado com as amostras e o branco. Nos frascos Erlenmeyers foram adicionados 15 mL de acetona e 1 mL de água, em seguida, tampados (a tampa deve permanecer com uma pequena folga) e mantidos sob agitação magnética até (dependendo do GS) a dissolução completa, ou parcial da amostra. Em seguida, 3 mL de uma solução de NaOH (1 mol/L) foram adicionadas sob constante agitação magnética. Neste momento foi obtido um precipitado de derivado de celulose finamente dividido, que foi mantido sob agitação por 2 h. Ao término do período de saponificação, foram adicionados 10 mL de água destilada quente, lavando as laterais do frasco e 2 gotas de solução alcoólica de indicador de fenolftaleína. O branco e as amostras foram titulados com solução 1,0 N de H₂SO₄. Em seguida, um excesso de 0,3 mL de H₂SO₄ foi adicionado e a

titulação realizada com NaOH. A partir da Equação 3.5 foi possível calcular a porcentagem de acetato nas amostras.

Para GS superior a 2,5: Nos frascos Erlenmeyers foram adicionados 7 mL de acetona. Os frascos foram tampados e permaneceram 10 min em repouso. Em seguida, foram adicionados 3 mL de DMSO e as amostras submetidas a agitação magnética até completa dissolução. Novamente foram adicionados 5 mL de acetona, as amostras agitadas por mais 5 min e 3 mL da solução de NaOH (1 mol/L) introduzidos aos frascos. A partir deste momento, o procedimento segue de acordo com o mencionado acima (GS inferior a 2,5).

$$\% \text{ Acetato} = [(D - C) \times N_{\text{Ácido}} + (A - B) \times N_{\text{Base}}] \times F/W \quad (3.5)$$

Sendo,

A = Volume da solução de NaOH necessária para a titulação da amostra, mL;

B = Volume da solução de NaOH necessária para a titulação do branco, mL;

C = Volume da solução de H₂SO₄ necessária para a titulação da amostra, mL;

D = Volume da solução de H₂SO₄ necessária para a titulação do branco, mL;

N_{Ácido} = Normalidade da solução de H₂SO₄;

N_{Base} = Normalidade da solução de NaOH;

F = 4,305;

W = massa da amostra, g.

Para a determinação do GS de propionatos, butiratos, pentanoatos e hexanoatos de celulose, o mesmo procedimento foi empregado, sendo os valores de F: 5,71; 7,10; 8,51; 9,92, respectivamente.

3.3. Estudo sobre o Intumescimento das Celuloses

Celuloses microcristalina, de algodão e eucalipto, nativas e mercerizadas, foram intumescidas em uma série de solventes próticos e apróticos. O procedimento experimental será descrito nesta seção.

3.3.1. Mercerização

Em um balão de três bocas foi adicionado celulose (eucalipto ou algodão) e solução de NaOH 17,5 % na proporção 1:25 p/v; em seguida NaBH₄ (proporção: 0,4 mol de NaBH₄ para 1 mol de celulose) foi adicionado com a finalidade de evitar a oxidação da celulose. A solução foi submetida a agitação mecânica por 1 h, sob fluxo de nitrogênio à uma temperatura de 0 °C. Em seguida, filtrou-se a solução em um funil de placa porosa, e a celulose foi lavada com água destilada fria e solução de ácido acético 10% até obter-se um pH neutro. Este procedimento foi realizado sob fluxo de N₂, com o intuito de minimizar a oxidação do procedimento.

3.3.2. Intumescimento das Celuloses Nativas em Solventes Próticos e Apróticos

Os testes foram realizados com celuloses de eucalipto, algodão e avicel. Foram feitas duplicatas de cada tipo de celulose intumescida com cada

solvente. As celulosas, após o tratamento citado na secção 3.1.1, foram condicionadas a 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ por 24 h, no Laboratório de Condicionamento do Departamento de Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Inicialmente, uma tela quadrada (10 X 10 cm) feita de tecido de aço inox (300 mesh) foi cortada e introduzida em um frasco Schott de 50 mL com tampa munida com disco de borracha de silicone (Schott GL45). A massa desse sistema foi obtida. Em seguida, foi adicionado dentro da tela em questão cerca de 1 g de celulose condicionada. A tela foi “enrolada” em volta da amostra, de maneira a formar uma “embalagem” (thimble), que foi colocada dentro do frasco. Esse sistema (frasco, tela, celulose) foi também pesado. Em seguida, cerca de 40 mL de solvente foram adicionados; o frasco foi fechado e colocado num banho termostatizado a $20 \pm 0,1$ °C, durante 8 h. Decorrido esse tempo, a tela com a celulose foi retirada do frasco, seca com papel filtro, colocada em tubo de polipropileno com fundo que permite escoamento do solvente (Macrsep 10 K Omega tube, Gelman laboratories, Ann Arbor) (ver a Figura abaixo), e centrifugada (IEC MicroMax MP4R, Needham Heights) a 20 °C e 2500 g por 30 min.

Figura 3.1. Representação esquemática do tubo de polipropileno empregado para a remoção do solvente. A tela contendo a celulose é introduzida no recipiente (b); em seguida tampado (a), e encaixado na parte (c). Durante a centrifugação, o solvente escoado pela parte (b) é recolhido em (c).

Após esse tempo, o tubo contendo a tela/celulose foi retirado e o solvente na parte inferior do tubo descartado. A centrifugação realizada por mais 30 min. Finalmente, a tela com a celulose (agora intumescida, mas sem solvente retido mecanicamente) foi recolocada dentro do frasco Schott e a massa desse sistema obtida. Assim foi possível obter a massa da celulose intumescida e a porcentagem de intumescimento de acordo com a Equação 3.6.

$$INT.(\%) = \left(\frac{M_{int} - M_{cel}}{M_{cel}} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Sendo:

M_{int} = massa obtida após o intumescimento;

M_{cel} = massa de celulose seca.

3.3.3. Intumescimento das Celuloses Mercerizadas em Solventes Próticos e Apróticos

Os testes foram realizados com celulose de eucalipto e algodão anteriormente submetidos ao processo de mercerização, estocados em etanol e *nunca secas*.

As amostras inicialmente foram submetidas à troca de solventes. Amostras intumecidas por etanol, 3 g, foram colocadas em um Erlenmeyer. A cada destas, adicionou-se 5 mL do solvente a ser estudado, por exemplo, 1-butanol, DMF, etc. Após 1 h de agitação a celulose foi centrifugada por 30 minutos; o solvente removido como acima descrito, ou seja, usando os tubos mostrados na Figura 3.1. Este procedimento foi realizado mais 2 vezes, cada com alíquota nova do solvente, com a finalidade de eliminar o etanol e deixar a celulose pré-intumescida com o solvente a ser testado.

A eficiência da troca do solvente/etanol foi testada por cromatografia a gás, usando o cromatógrafo Shimadzu 17A-2, equipado com um detector FID e uma coluna capilar, Supelcowax 10. A concentração residual de etanol no sobrenadante foi determinada após cada centrifugação. Os dados obtidos revelam que após a segunda troca de solvente não se observa resíduo de etanol no sobrenadante (solvente, % residual de etanol nos três sobrenadantes): 1-propanol, 0,07; 0%; 1-hexanol, 1,1; 0,008; 0%; 2-(2-metóxi-etóxi-etanol), 0,9; 0%.

Para se determinar a massa seca de celulose, 0,5 g da amostra pré-intumescida no solvente foi pesada e seca em estufa a pressão reduzida (60 °C por 5 h). Após serem esfriadas sob pressão reduzida, as amostras foram pesadas e a massa seca obtida.

A partir disso, o procedimento para o intumescimento das celulosas mercerizadas decorreu de maneira similar ao das nativas, sendo possível a determinação da porcentagem de intumescimento.

3.4. Dissolução e Funcionalização em Solventes para a Celulose: LiCl/DMAc e Líquidos Iônicos

Nesta seção serão descritas as sínteses de diversos ésteres de celulose, realizadas tanto em sistemas clássicos de solventes para celulose (LiCl/DMAc) quanto em solventes verdes (LI). As sínteses dos LI empregados serão descritas, e algumas propriedades físico-químicas determinadas.

3.4.1. Síntese dos Acetatos de Celulose, em LiCl/DMAc

A partir deste procedimento, uma série de acetatos de celulose de diferentes GS foi sintetizada. A mistura de celulose MC seca (10 g, 0,062 mol) em 400 mL de DMAc foi aquecida por 2 h a 130 °C. Após esfriar a mistura a 100 °C, foi adicionado 30 g de LiCl, previamente seco. Este sistema foi mantido sob intensa agitação mecânica e resfriado lentamente, por 5 h, até atingir a temperatura ambiente. Após este período uma solução clara e límpida de celulose dissolvida em LiCl/DMAc foi obtida. Esta solução foi então aquecida a 170 °C e 10% do volume do solvente destilado. Em seguida, a solução foi novamente resfriada à temperatura ambiente e o anidrido acético adicionado, quantidade dependente do GS. A reação ocorreu a 80 °C por 18 h. Após resfriar, o éster de celulose foi precipitado em 500 mL de etanol, filtrado, e lavado três vezes com etanol. Por fim, o acetato de celulose foi seco sob

pressão reduzida por 3 h a 60 °C. Rendimento: 75 - 79% Este mesmo procedimento experimental foi empregado para a síntese de butiratos e hexanoatos de celulose.

3.4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos (LIs)

Nesta seção serão descritas as sínteses dos líquidos iônicos utilizados na dissolução e funcionalização da celulose. Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C serão apresentados para confirmação das estruturas e pureza dos mesmos.

3.4.2.1. Síntese do *N*-(1-butil)imidazol

O *N*-(1butil)imidazol, reagente precursor para o LI (AlBulmCl) foi sintetizado através de catálise de transferência de fase (CTF) sólido/líquido, com o auxílio de banho de ultrassom para facilitar a reação em meio heterogêneo (Khabnadideh et al., 2003). A Figura 3.2 representa o esquema da síntese.

Figura 3.2. Esquema da síntese do *N*-(1butil)imidazol

A reação decorreu da seguinte maneira: Imidazol (10,21 g, 0,15 mol) e NaOH pulverizado (8,0 g, 0,2 mol) foram suspensos em 15 mL de MeCN. A suspensão foi agitada mecanicamente por um período de 1 h em um banho ultrassom (modelo Laborrette 17, Fritsch, Berlin) operando a 120 W. Em

seguida, a solução de 1-clorobutano (24,48 g, 0,18 mol) e Aliquat 336 (catalisador, 6,06 g, 0,015 mol) em 15 mL de MeCN foi adicionada lentamente, com o auxílio de um funil de adição. A mistura foi mantida nessas condições, agitações e sonicação, por 12 h a 60 °C. Após o tempo de reação, a mistura foi resfriada, a suspensão filtrada para a remoção do NaOH e o imidazol não reagido. O filtrado foi tratado por cromatografia “flash” em coluna com sílica gel (230–400 mesh) com pequena camada superior de Celite (para retenção de qualquer material suspenso), utilizando diclorometano como eluente. Ao final, os reagentes voláteis foram removidos sob pressão reduzida, e o *N*-(1-butil)imidazol foi purificado por destilação (p.e. 70 °C, 1 mmHg). Rendimento: 73%. Os dados de RMN de ^1H encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para *N*-(1-butil)imidazol.^{a,b}

	δ/ppm	J/Hz
H2	7.404 (s)	
H4	6.997 (s)	
H5	6.854 (s)	
H6	3.878 (t)	$J_{6-7} = 7.6$
H7	1.708 (qt)	$J_{7-8} = 7.6$
H8	1.278 (s)	$J_{8-9} = 7.6$
H9	0.891 (t)	

a- A 300 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As abreviações para os desdobramentos dos picos: s; t e qt; representam: singlete, tripleto e quinteto, respectivamente.

3.4.2.2. Síntese do LI, cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio, (AlMelmCl)

A Figura 3.3 mostra o esquema que descreve a síntese do (AlMelmCl).

Figura 3.3. Esquema da síntese do cloreto de 1-alil-3-(1-metil)imidazólio.

Em um copo de vidro com tampa de teflon (não justa) foram adicionados 0,25 mol (20 mL) de 1-metilimidazol, e 0,3 mol (24,4 mL) de cloreto de alila e 75 mL de MeCN. O copo foi introduzido em um reator de pressão de aço inox. O reator foi colocado sob uma chapa de aquecimento com agitador magnético, introduzindo-se N₂ até que a pressão atingisse 10 bar, com a temperatura sendo elevada até 85 °C. Após 6 h de reação, o reator foi resfriado, o líquido transferido para um balão, e os componentes voláteis foram removidos por destilação, e o LI foi seco a 110 °C, 1 mmHg por 12 h. Obteve-se um líquido amarelo claro que após tempo solidifica, p.f. 52-53 °C. Rendimento 84%. Os dados e espectro de RMN de ¹H encontram-se na Tabela 3.2 e Figura 3.4, respectivamente.

Tabela 3.2. Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o (AlMelmCl).^{a,b}

	δ/ppm	J/Hz
H2	9.400 (s)	
H4	7.787 (t)	$J_{4-9} = 1.5$
H5	7.807 (t)	$J_{4-5} = 6.0$
H6	4.902 (d)	$J_{6-7} = 6.0$
H7	6.124 to 5.993 (m)	$J_{7-8} = 10.2$
H8	5.359 (d)	$J_{8-9} = 1.2$
H9	5.320 (d)	$J_{7-9} = 15.0$
H10	3.901 (s)	

a- A 300 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As abreviações para os desdobramentos dos picos: s; t; d e m; representam: singlete, tripleto, duplete e multipeto, respectivamente.

Figura 3.4. Espectro de RMN de ^1H AlMelmCl em DMSO-d_6 .

3.4.2.3. Síntese do LI, cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio, (AlBulmCl)

A Figura 3.5 mostra o esquema que descreve a síntese do (AlBulmCl).

Figura 3.5. Esquema da síntese do cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio.

O (AlBulmCl) foi preparado de maneira similar à síntese do (AlMelmCl), porém utilizando como reagentes o *N*-(1-butil)imidazol (0,225 mol, 39,2 mL), cloreto de alila (0,3 mol, 25 mL) em 80 mL de MeCN. Rendimento 85%; líquido que não solidifica. Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C e o espectro de RMN de ^1H encontram-se na Tabela 3.3 e Figura 3.6, respectivamente.

Tabela 3.3. Estruturas, numeração dos hidrogênios e carbonos, dados de RMN de ^1H e ^{13}C para o (AlBulmCl).^{a,b}

	δ/ppm	J/Hz		δ/ppm	
H2	10.718 (s)		C2	137.01	
H4	7.536 (s)		C4	121.93	
H5	7.641 (s)		C5	122.04	
H6	5.067 (d)	$J_{6-7} = 6.4$	C6	51.66	
H7	6.095 to 6.144 (m)	$J_{7-9} = 10.0$	C7	130.01	
H8	5.48 (d)	$J_{7-8} = 9.0$	C8	122.38	
H9	5.45 (d)	$J_{8-9} = 1.8$	C10	49.59	
H10	4.369 (t)	$J_{10-11} = 7.4$	C11	31.95	
H11	1.926 (qt)	$J_{11-12} = 7.4$	C12	19.25	
H12	1.390 (sx)	$J_{12-13} = 7.3$	C13	13.24	
H13	0.964 (t)				

a- A 300 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As abreviações para os desdobramentos dos picos: s; d; m; t; qt e sx; representam: singlete, duplete, multiplete, tripleto, quinteto e sexteto, respectivamente.

Figura 3.6. Espectro de RMN de ^1H do AlilBulmCl em CDCl_3 referência TMS.

3.4.2.4. Propriedades Reológicas dos LIs

Foram investigadas as propriedades reológicas dos LIs (AlBulmCl), (AlMelmCl), além de uma solução LiCl/DMAc (5%) e glicerol, que serão utilizadas de maneira comparativa na discussão. As viscosidades em diferentes temperaturas foram medidas utilizando o Reômetro Physica MCR 300 (Anton Paar, Graz). A taxa de cisalhamento empregada foi de $0,1\text{-}100\text{ s}^{-1}$, os diâmetros dos cones foram de 25 e 50 mm, e os ângulos dos cones de 1 e $0,5^\circ$, para as medidas de 25 a 60, e 80°C , respectivamente. As medidas para o (AlMelmCl) foram iniciadas a 80°C , seguida do decréscimo da temperatura; o LI não solidificou durante o experimento.

3.4.3. Dissolução e Propriedades de Solução de Celulose em LI

Nesta seção serão abordados procedimentos para a dissolução da celulose MC em LI (AlBulmCl). A dissolução foi realizada tanto por aquecimento convencional quanto por micro-ondas; em ambos os casos a avicel foi empregada sem nenhum pré-tratamento. Após a dissolução, a celulose foi precipitada novamente em água, lavada diversas vezes até a eliminação do LI, sendo que esta celulose será denominada celulose regenerada. Algumas propriedades físico-químicas foram examinadas (Ic, GP, área superficial, além de MEV) com o intuito de investigar as consequências da dissolução na estrutura da celulose. Além disso, as propriedades reológicas de soluções de celulose em líquidos iônicos foram investigadas.

3.4.3.1. Dissolução da Avicel por Aquecimento Térmico

Em um balão de fundo redondo de uma boca, foram adicionados 0,5 g de avicel e 10 g de (AlBulmCl) (5% m/m). Uma solução límpida com coloração âmbar foi obtida após 1 h, a 80 °C, com intensa agitação mecânica (IKA Labortechnik, modelo RW 20, 300 rpm). Esta solução foi posteriormente utilizada para a funcionalização, sendo preparados acetatos, butiratos e ésteres mistos de celulose (acetato/butirato).

3.4.3.2. Dissolução da Avicel utilizando aquecimento por Micro-ondas

A solução de celulose avicel em (AlBulmCl) (5% m/m) foi obtida por aquecimento da mistura em um reator de micro-ondas modelo Discover DU-8316 da CEM Corporation (Matthews, EUA), durante 10 min, com potência nominal de 20 W e temperatura de 80 °C, sob eficiente agitação mecânica (IKA Labortechnik, modelo RW 20, 500 rpm). Uma solução clara, viscosa e ligeiramente âmbar foi obtida. A partir dessa solução, foram sintetizados acetatos, propionatos, butiratos, pentanoatos e hexanoatos de celulose, assim como ésteres mistos, acetato/propionato, acetato/butirato, acetato/pentanoato e acetato/hexanoato.

3.4.3.3. Propriedades Reológicas da Solução de Avicel em LI

As viscosidades em diferentes temperaturas, da solução de avicel em (AlBulmCl), dissolvida utilizando aquecimento por micro-ondas, foram determinadas. As condições empregadas foram as mesmas descritas na seção 3.4.2.4.

3.4.4. Funcionalização de Celulose em LI

Nesta seção serão apresentados procedimentos para a preparação de diversos ésteres e ésteres mistos de celulose, sob condições homogêneas de reação. A partir das soluções de celulose avicel em (AlBulmCl), obtidas por

aquecimento térmico ou micro-ondas, a funcionalização foi realizada com o uso de diversos anidridos carboxílicos.

3.4.4.1. Funcionalização da Avicel por Aquecimento Térmico

Após a dissolução térmica, diversas reações homogêneas de acilação foram realizadas. Em todos os casos, a temperatura utilizada foi de 80 °C, com intensa agitação mecânica (500 rpm), porém variando o agente acilante (anidrido acético ou butírico), a concentração destes e o tempo total de reação, sendo necessárias 24 e 48 h para a obtenção de triacetato e tributirato de celulose. Os produtos foram precipitados em água, lavados até a neutralização e secos sob pressão reduzida a 60 °C. O mesmo procedimento foi empregado para a síntese dos ésteres mistos (acetato/butirato).

3.4.4.2. Funcionalização da Avicel utilizando aquecimento por Micro-ondas

A partir da solução de avicel em (AlBulmCl) obtida por aquecimento por micro-ondas, foram sintetizados, acetatos, propionatos, butiratos, pentanoatos e hexanoatos de celulose. Diversos testes foram realizados, sendo que a quantidade necessária de anidrido carboxílico foi adicionada à solução, que foi submetida à potência nominal de 30 W e à temperatura de 80 °C, com agitação mecânica (500 rpm) por um determinado período de tempo. Em seguida, os produtos foram adicionados à água (acetato e propionato) ou etanol (butirato a hexanoato). Acetato de celulose e propionato foram lavados com água até a

neutralização. O butirato e hexanoato foram repetidamente suspensos em solução aquosa de etanol a quente e então filtrados (este procedimento é indispensável a fim de remover os ácidos fortemente adsorvidos, especialmente o hexanóico). Todos os ésteres foram secos sob pressão reduzida a 60 °C. O mesmo procedimento foi empregado para a síntese de ésteres mistos (acetato/propionato, acetato/butirato, acetato/pentanoato e acetato/hexanoato). O tempo de reação foi de 6 h e ambos os anidridos foram introduzidos simultaneamente.

3.5. Estudo das Propriedades de Filmes de Acetatos de Celulose

Uma série de acetatos de celulose com diferentes GS foi sintetizada em LiCl/DMAC, os filmes destes compostos foram preparados e algumas propriedades físico-químicas da superfície dos filmes investigadas. Além disso, foram preparados modelos para os acetatos de celulose, líquido e sólido. Estes procedimentos serão detalhados a seguir.

3.5.1. Preparação dos Filmes de Acetatos de Celulose

As seguintes sondas solvatocrômicas foram empregadas neste estudo solvatocrômico (Figura 3.7).

Figura 3.7. Estrutura molecular das sondas utilizadas neste estudo.

Sondas 1, 2, 3, WB e RB referem-se a 4-nitroanilina; 4-nitroanisol; 4-nitro-N,N-dimetilanilina; 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio); e 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), respectivamente.

Inicialmente, foram preparadas soluções de sondas solvatocrômicas em DMSO, nas seguintes concentrações: $1,8 \times 10^{-3}$; $2,5 \times 10^{-3}$; $2,8 \times 10^{-2}$ e $3,7 \times 10^{-2}$ mol/l para as sondas 1, 2, 3 e WB, respectivamente. Amostras de acetatos de celulose, 0,025 g, foram pesadas em pequenos frascos, com tampa rosqueada. Em seguida, foram pipetadas alíquotas de 0,25 ml de solução de sonda. Essa mistura ficou sob constante agitação magnética, no frasco fechado, à temperatura ambiente, até completa dissolução (≥ 30 minutos). Os filmes foram preparados em placas de quartzo 2x2 cm, com o auxílio de aparelha de formação de filmes “spin-coater”, modelo KW-4A (Chemat

Technology, Northridge). A preparação do filme foi realizada em duas etapas: inicialmente, 3 s numa baixa rotação, 1000 rpm; seguida de 15 s em alta rotação, 5000 rpm. As soluções de amostras foram adicionadas com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Para garantir a reprodutibilidade, em relação à espessura dos filmes, uma gota foi adicionada a baixa velocidade, seguida de 7 gotas durante o passo subsequente. Os filmes, então, foram secos sob pressão reduzida, a 40 °C, durante 30 minutos. Todas as amostras foram preparadas em duplicatas. Este mesmo método foi empregado para a preparação de filmes de butiratos e hexanoatos de celulose.

3.5.2. Propriedades da Superfície de Acetatos de Celulose, Examinadas pelo Uso de Sondas Solvatocrômicas

Os espectros de refletância dos filmes de acetato de celulose, contendo a sonda solvatocrômica, foram obtidos à temperatura ambiente, no espectrofotômetro Uv-vis, Shimadzu UV-2550, equipado com uma esfera de integração Shimadzu modelo IST-204A (duplo feixe). As condições empregadas foram: cada medida foi realizada em duplicata, o BaSO₄ foi empregado como referência (branco), taxa de varredura = 140 nm/min; largura da fenda = 1,0 nm; resolução = 0,5 nm. Os valores de λ_{max} foram calculados pela primeira derivada do espectro de absorção; a incerteza no λ_{max} foi $\pm 1,0$ nm, correspondendo a incerteza de 0,1 kcal/mol em $E_T(33)$. Este mesmo método foi empregado para a determinação da polaridade dos butiratos e hexanoatos de celulose.

3.6. Solvatocrômismo em Modelos para Acetatos de Celulose

Nesta seção será discutida a preparação de modelos para os acetatos de celulose, de diferentes GS, sintetizados. Foram empregados modelo líquido, com misturas de etanol e acetato de etila em diferentes concentrações, além de um modelo sólido, através da mistura de celulose avicel e triacetato de celulose.

3.6.1. Modelo Líquido: Misturas de Etanol e Acetato de Etila

Foram empregadas misturas de EtOH e AcEt, como modelo para os acetatos de celulose sintetizados. As misturas foram preparadas por peso a 25 °C. Solução de sondas em acetona foram pipetadas em tubos volumétricos de 1 ml, seguida pela evaporação do solvente sob pressão reduzida, na presença de P₄O₁₀. Os dois solventes puros, ou as misturas binárias foram então adicionadas a esses tubos, seguida pela dissolução da sonda, e medida de absorbância (25 °C ± 0,05 °C) através do espectrofotômetro de Uv-vis acima mencionado. Os valores de λ_{max} foram determinados pela primeira derivada dos espectro de absorção.

3.6.2. Modelo Sólido: Misturas de Celulose e Triacetato de Celulose (TAC)

Foram empregadas misturas de celulose avicel e TAC, como modelo para os acetatos de celulose sintetizados. Os filmes dessas misturas foram

preparados pelo mesmo procedimento dos acetatos de celulose sintetizados (seção 3.5.1), exceto pelo fato de se obter uma suspensão das misturas em DMSO, ao invés de uma solução.

3.7. Constante de Velocidade e Parâmetros de Ativação para a Hidrólise dos Anidridos de ácidos Carboxílicos

O estudo da cinética foi realizado no espectrofotômetro Uv-vis Zeiss PM6KS ou de fluxo detido (stopped-flow) Applied Photophysics SX-18 MV, equipado com um porta cela termostatizado, a variação de temperatura foi mantida num intervalo de $\pm 0,1$ °C. Todas as medidas foram realizadas em duplicatas, sob condições de pseudo primeira ordem. As experiências foram iniciadas com a injeção de 5 μ L de solução de anidrido em acetonitrila seca (2,0 mol/L) em uma solução de 30% CH₃CN em água (v/v, saturado com N₂), cuja força iônica (0,02 mol/L) mantida com KCl. O progresso da reação foi monitorado através do desaparecimento da banda do anidrido em função do tempo, a 228 nm. Os gráficos das (log absorbância) versus o tempo apresentaram um comportamento linear até, pelo menos, cinco meias-vidas. Os coeficientes angulares destas retas forneceram os valores das constantes de observadas de velocidade (k_{obs}). Os valores da constante de velocidade de segunda ordem (k_2) foram obtidos dividindo $k_{obs}/[41.03]$, concentração molar da água no meio reacional. Os parâmetros de ativação foram calculados verificando-se a dependência de k_2 com a temperatura (T), utilizando-se equações padrões.

4. RESULTADOS e DISCUSSÕES

A derivatização da celulose, sob condições homogêneas de reação, tem sido empregada para minimizar ou eliminar problemas enfrentados quando esta é realizada em condições heterogêneas. Em condições homogêneas é possível obter *diretamente* derivados de celulose de qualquer grau de substituição, substituir regularmente ao longo da cadeia polimérica, assim como minimizar a degradação da celulose durante as etapas de dissolução e reação (El Seoud e Heinze, 2005). Em geral, o método de derivatização da celulose sob condição homogênea de reação envolve três etapas, esquematizadas na Figura 4.1:

Figura 4.1. Esquema de derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação.

As etapas de ativação, dissolução e derivatização da celulose têm respectivamente a finalidade de: promover o intumescimento inter e intracristalino da celulose; desagregar a estrutura cristalina da celulose e promover a solvatação das cadeias, originando uma solução de celulose com subsequente derivatização desta.

A produção desses derivados sob condições homogêneas, ainda requer uma otimização do processo, com a finalidade de melhorar a eficiência de cada uma das três etapas acima mencionadas.

Objetivando facilitar a leitura do presente texto, os resultados serão apresentados e discutidos na seguinte ordem:

- (i) *Ativação – Intumescimento Intercristalino*: estudo do intumescimento das celulosas em solventes próticos e apróticos; correlação do intumescimento com as propriedades físico-químicas do biopolímero e dos solventes;
- (ii) *Ativação – Intumescimento Intracristalino*: estudo dos efeitos da mercerização sobre as propriedades físico-químicas das celulosas;
- (iii) *Dissolução*: aspectos da dissolução de celulose MC num LI, inclusive o tipo de aquecimento empregado (térmico ou “convencional”, ou por micro-ondas); propriedades reológicas da solução; efeitos da dissolução sobre as propriedades físico-químicas da celulose regenerada;
- (iv) *Derivatização* da celulose dissolvida em LI; síntese de ésteres de celulose (acetatos, propionatos, butiratos, pentanoatos e hexanoatos) e ésteres mistos;
- (v) *Caracterização dos produtos*: estudo da dependência das propriedades dos acetatos de celulose e seus filmes com o grau de substituição do biopolímero; uso de sondas solvatocrômicas e análise térmica;
- (vi) *Determinação do GS*: desenvolvimento de um método simples, rápido e preciso para determinar GS de ésteres de celulose, através de espectroscopia de Uv-vis, com o uso de sondas solvatocrômicas.

4.1. Ativação: Efeitos de Pré-tratamentos de Celulose sobre suas Propriedades

É conhecido que a derivatização exige uma etapa de pré-tratamento para “ativar” a celulose, ou seja, torná-la mais acessível. Devido a estes pré-tratamentos, a derivatização de celulose é realizada de forma mais controlada e as propriedades dos produtos são mais reprodutíveis.

Iniciaremos a nossa discussão a partir da primeira etapa, ao se colocar a celulose em contato com o solvente: o *intumescimento*.

O intumescimento relaciona a interação entre o solvente e os grupos hidroxilas da celulose e pode ser classificado como: intercristalino ou intracristalino.

No intumescimento intercristalino, observado na maioria dos solventes próticos e apróticos, a penetração ocorre nas regiões amorfas das fibrilas, não causando mudanças estruturais detectáveis na parte cristalina da celulose. Por outro lado, o intumescimento intracristalino provoca mudanças nas propriedades e na estrutura do biopolímero, uma vez que a penetração do solvente ocorre nas regiões cristalinas da celulose. O processo de mercerização é um exemplo típico deste intumescimento.

Discutiremos aqui os efeitos destes dois pré-tratamentos mais empregados: intumescimento com solventes próticos e apróticos; e o efeito da mercerização sobre as propriedades mais relevantes na derivatização da celulose, GP, Ic, e área superficial. Inicialmente, discutiremos o processo mais simples, intumescimento intercristalino, com o intuito de compreender melhor a interação celulose-solvente, e em

seguida a mercerização, detalhando as mudanças nas propriedades físico-químicas envolvidas neste processo intracristalino.

4.1.1. Intumescimento Intercristalino

O principal foco deste estudo é compreender o intumescimento em um nível molecular, isto é, em termos das características estruturais da celulose e das propriedades físico-químicas do meio (solvente). Para isto, correlacionamos as propriedades físico-químicas da celulose, em particular, GP_v , I_c , α -celulose e área superficial, com os valores de intumescimento da celulose em solventes próticos e apróticos. Estas propriedades encontram-se relacionadas na Tabela 4.1. Para o desenvolvimento do estudo, foram empregadas três celulosas com propriedades distintas, sendo uma microcristalina, com alta cristalinidade e baixo GP_v , além de duas celulosas fibrosas, algodão e eucalipto, que apresentam GP_v similar, mas que diferem entre si nas demais propriedades. Por sua vez, as celulosas fibrosas foram submetidas ao processo de mercerização. Desta forma poderemos analisar as consequências das mudanças estruturais causadas pela mercerização sobre o intumescimento em solventes próticos e apróticos.

Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas das celulosas.^a

Celulosas	GP_v	Ic	% α-Celulose (%)	Área Superficial da fibra molhada (m²/g)
MC	150	0,82	-	28,1
Algodão	958	0,81	89	34,0
M-Algodão	932	0,77	96	59,1
Eucalipto	1049	0,74	84	44,2
M-Eucalipto	1022	0,70	94	65,1

a- As incertezas das propriedades medidas (em %) são: 3; 0,02; 0,5 e 0,4 para GP_v, Ic, α-celulose e área superficial, respectivamente.

Um extenso estudo do intumescimento envolvendo 36 solventes, sendo 20 próticos e 16 apróticos, foi realizado. Inicialmente, os resultados de cada classe de solventes serão apresentados separadamente, mas por fim iremos correlacionar os resultados dessas duas classes.

O próximo passo foi correlacionar o intumescimento intercrystalino com as propriedades dos solventes empregados. Para isso, foram realizadas correlações estatísticas seguindo os conceitos para que estas sejam válidas (Hill e Lewicki, 2006; Laurence et al., 1994).

Surge a pergunta: Quais descritores de solventes podem ser empregados? A seguir segue uma breve discussão sobre os parâmetros empregados nas correlações que foram realizadas.

Como mostrado em trabalhos anteriores, o volume molar do solvente (V_s) é importante, pois controla a difusão do solvente no biopolímero; este parâmetro foi incluído em todas as correlações. Outro fator importante no intumescimento de celulose é a formação de ligações de hidrogênio entre o biopolímero e o solvente. Assim, grandezas que descrevem a “acidez” e a “basicidade” devem

ser incluídas, como pK_a , α_s , δ_H , DN (acidez), e β_s , AN (basicidade). Outros descritores que podem ser considerados incluem: a polaridade empírica global ($E_T(30)$), a dipolaridade/polarizabilidade (π^*_s , δ_P), e termos que estão relacionados a formação de cavidade no solvente ($\log P_s$, $\delta_{Hildebrand}$).

$E_T(30)$, α_s , β_s , π^*_s são denominados parâmetros solvatocrômicos, pois são determinados utilizando sondas solvatocrômicas que são sensíveis ao meio. O uso de parâmetros solvatocrômicos é adequado, uma vez que é uma medida da interação soluto-solvente, que é responsável pelo intumescimento da celulose. O parâmetro α_s , acidez do solvente, refere-se à habilidade de receber elétrons, ou doar ligação de hidrogênio; o parâmetro β_s , basicidade do solvente, refere-se à habilidade de doação de elétrons, ou aceitar ligações de hidrogênio e o parâmetro π^*_s , dipolaridade/polarizabilidade, a capacidade de estabilizar cargas ou dipolos, bem como interações de van der Waals. Os parâmetros solvatocrômicos foram previamente discutidos na Introdução. O $\log p$ é uma medida de lipofilicidade ou caráter hidrofóbico, referindo-se ao coeficiente de partição de uma substância, no caso o solvente, entre 1-octanol e a água, ambos solventes mutuamente saturados, como mostrado na Equação 4.1 (Leo e Hansch, 1999):

$$\log p = \log ([\text{substância}]_{1\text{-octanol}} / [\text{substância}]_{\text{água}}) \quad (\text{Equação 4.1})$$

4.1.1.1. Intumescimento de Celuloses e Celuloses Mercerizadas em Solventes Próticos

4.1.1.1.1. Solventes Empregados

Os solventes próticos estudados foram selecionados com a finalidade de garantir que suas propriedades abrangessem uma larga faixa, conforme mostrado na Tabela 4.2; como procedimento complementar, foi empregado um número adequado de solventes para se obter correlações estatisticamente válidas, possibilitando com isso uma melhor avaliação das interações celulose-solvente. Foram empregados 20 solventes para a realização dos testes de intumescimento, cuja faixa de ΔpK_a (= pK_a do álcool mais básico – pK_a álcool menos básico) é de 5,52; e a razão entre o maior volume molar e o de menor volume molar é de 8,72 (incluindo a água) e 3,89 (excluindo a água), sendo que na literatura são encontrados estudos apenas com uma pequena variação do pK_a ($\Delta pK_a \leq 1$ unidade) (Boluk, 2005; Philipp et al., 1973). Alguns alcoóis de cadeia ramificada foram testados. As ramificações proporcionam um aumento no pK_a e no volume molar e com isso espera-se que ocorra um impedimento estérico, dificultando o intumescimento da celulose. Além disso, foram estudados solventes insaturados de cadeia alquílica, como prop-2-en-1-ol, e prop-2-in-1-ol, cujas ligações múltiplas provocam rigidez na molécula, possibilitando analisar como esta característica estrutural afeta o intumescimento. Foram empregados também solventes de natureza bifuncional (que doam e recebem ligações de hidrogênio), como os 2-alcoxietanóis, que permitem diversas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Na Tabela 4.2 estão listados os solventes empregados, juntamente com algumas de suas propriedades físico-químicas.

Tabela 4.2. Propriedades físico-químicas dos solventes práticos utilizados.^a

Solvente	pKa	V _s , cm ³ mol ⁻¹	log P _s	δ _{Hilde} brand	E _T (30), kcal mol ⁻¹	α _s	β _s	π* _s
água	15,7	18,05	-1,38	47,8	63,1	1,17	0,47	1,09
metanol	15,5	40,48	-0,77	29,6	55,4	0,98	0,66	0,60
etanol	15,9	58,37	-0,31	26,5	51,9	0,86	0,75	0,54
propan-1-ol	16,1	74,80	0,25	24,5	50,7	0,82	0,78	0,52
butan-1-ol	16,2	91,53	0,88	23,1	49,7	0,79	0,82	0,47
pentan-1-ol	16,2	108,24	1,51	21,7	49,1	0,78	0,82	0,46
hexan-1-ol	16,2	125,59	2,03	-	48,8	0,78	0,83	0,45
octan-1-ol	16,2	157,47	3,0	21,0	48,2	0,77	0,84	0,40
propan-2-ol	17,1	76,51	0,05	23,5	48,4	0,80	0,86	0,48
2-metilpropan-2-ol	19,2	93,98	0,35	-	43,3	0,72	0,93	0,41
2-cloroetanol	14,3	67,07	0,03	-	55,1	0,73	0,60	0,90
2-cianoetanol	13,7	67,11	-0,94	31,0	59,6	1,00	0,16	0,79
prop-2-en-1-ol	15,5	68,01	0,17	-	51,9	0,73	0,41	0,67
prop-2-in-1-ol	15,0	59,10	-0,38	-	55,7	0,79	0,11	0,85
1-metoxipropan-2-ol	15,1	96,08	-0,49	-	48,6	0,56	0,60	0,52
2-(2-etoxi-metoxietanol)	14,7	116,99	-1,18	22,0	50,6	0,68	0,78	0,68
2-metoxietanol	14,8	78,88	-0,77	-	52,0	0,77	0,72	0,72
2-etoxietanol	14,8	96,93	-0,32	-	51,0	0,66	0,72	0,66
2-propoxietanol	14,9	114,30	0,08	-	50,6	0,63	0,74	0,59
2-butoxietanol	14,9	131,09	0,83	-	50,0	0,59	0,76	0,57

a- As propriedades físico-químicas dos solventes empregados foram compiladas da literatura (Barton, 1991; Hansch et al., 1995; Kamlet e Taft, 1976; Kamlet et al., 1979; Kamlet et al., 1981; Kamlet et al., 1983; Lide, 2004–2005; Marcus, 1991; Martins et al., 2006; Nicolet e Laurence, 1986; Reichardt, 2003; Serjeant e Dempsey, 1979). Algumas das propriedades foram determinadas por membros do nosso grupo de pesquisa.

4.1.1.1.2. Dados do Intumescimento das Celuloses:

Correlação com a Estrutura Molecular do Biopolímero

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores do intumescimento para as diversas celuloses, em termos de % (%Int) e número de moles (nInt), sendo nInt calculado por meio da Equação 4.2:

$$nInt = [(\%Int \times MM_{UAG}) / MM_{solvente}] / 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$

Tabela 4.3. Valores do intumescimento para as 5 celuloses, em %Int e nInt.

Solvente	MC		Algodão		M-Algodão		Eucalipto		M-Eucalipto	
	%Int	nInt	%Int	nInt	%Int	nInt	%Int	nInt	%Int	nInt
água	53,5	4,82	61,1	5,50	148,7	13,3	62,7	5,64	62,7	2,36
metanol	20,8	1,05	10,3	0,52	71,00	3,59	15,1	0,77	61,4	3,10
etanol	14,1	0,50	7,4	0,26	63,00	2,22	10,4	0,37	57,5	2,02
propan-1-ol	11,9	0,32	6,4	0,17	56,00	1,51	8,9	0,24	51,1	1,38
butan-1-ol	10,4	0,23	5,6	0,12	50,00	1,09	7,2	0,16	45,6	1,00
pentan-1-ol	12,3	0,23	5,3	0,10	48,00	0,88	7,4	0,14	43,8	0,80
hexan-1-ol	11,4	0,18	5,0	0,08	46,00	0,73	7,2	0,11	40,9	0,65
octan-1-ol	11,1	0,14	4,7	0,06	43,00	0,53	6,8	0,08	38,9	0,48
propan-2-ol	5,8	0,16	3,6	0,10	42,50	1,15	4,7	0,13	32,5	0,88
2-cloroetanol	47,2	0,96	18,9	0,38	100,8	2,04	29,9	0,60	80,7	1,63
2-cianoetanol	45,3	1,03	22,5	0,51	89,1	2,03	31,5	0,72	68,6	1,56
prop-2-en-1-ol	42,5	1,23	25,7	0,74	86,0	2,49	34,3	0,99	65,3	1,89
prop-2-in-1-ol	29,6	1,12	14,1	0,53	56,5	2,13	17,8	0,67	42,5	1,60
1-metoxipropan-2-ol	26,8	0,48	10,7	0,19	84,8	1,52	14,8	0,27	67,3	1,21
2-metilpropan-2-ol	5,5	0,12	3,2	0,07	37,7	0,82	4,3	0,09	28,3	0,62
2-metoxietanol	51,5	1,10	28,9	0,62	87,6	1,87	31,0	0,66	69,0	1,47
2-etoxietanol	45,6	0,82	25,7	0,46	75,6	1,36	28,2	0,51	64,9	1,17
2-propoxietanol	42,8	0,67	23,7	0,37	77,5	1,21	26,6	0,41	62,8	0,98
2-butoxietanol	37,8	0,52	22,7	0,31	73,2	1,00	29,3	0,40	59,8	0,82
2-(2-etoxi-metoxietanol)	44,3	0,60	17,7	0,24	91,5	1,23	24,5	0,33	78,5	1,06

Com o intuito de investigar como as propriedades físico-químicas das celulosas afetam o intumescimento, foram realizadas correlações entre os valores de nInt de 18 solventes das diferentes celulosas; a água e o metanol foram excluídos e serão discutidos posteriormente. A Figura 4.2 e a Tabela 4.4, a seguir, ilustram esses resultados.

Figura 4.2. Correlações entre nInt das diferentes celulosas.

Tabela 4.4. Correlações lineares entre nInt das diferentes celulosas.

	Correlações Lineares	r
A	$nInt\ MC = 0,053 + 1,780\ nInt\ algodão$	0,9709
B	$nInt\ eucalipto = 0,018 + 1,233\ nInt\ algodão$	0,9788
C	$nInt\ M- eucalipto = 0,084 + 0,762\ nInt\ M- algodão$	0,9869

Observa-se uma ótima correlação linear para MC e algodão; algodão e eucalipto nativos; e algodão e eucalipto mercerizados (M-algodão e M-eucalipto, respectivamente). Porém, para algodão e M-algodão e eucalipto e M-eucalipto (gráfico não mostrado), não se observa uma boa regressão linear, $r = 0,7919$ e $0,7720$, respectivamente. A dispersão de pontos indica que a importância relativa das interações entre biopolímero e solvente é provavelmente distinta, o que será mostrado adiante.

Ao se analisar as celulosas nativas, partes A e B, observa-se que o coeficiente angular da parte A é maior do que B, devido à celulose microcristalina, MC, apresentar características estruturais que se diferem das fibrosas, tais como, baixo GPv e presença de mesoporos, o que facilita o processo de intumescimento (Ramos et al., 2005). Além disso, o elevado Ic da celulose MC não afeta o intumescimento (Isogai e Atalla, 1998), fazendo com que esta celulose apresente maiores valores de intumescimento do que as demais celulosas nativas. Por outro lado, o coeficiente angular da parte B é > 1 , indicando que no caso das celulosas fibrosas nativas o índice de cristalinidade controla o intumescimento, uma vez que as amostras analisadas não diferem significativamente entre si nos valores de GPv.

Através dos dados da Tabela 4.3, temos que a água é o solvente com maior poder de penetração nas celulosas. A Figura 4.3 ilustra este fenômeno, sendo possível observar por microscopia óptica o aumento do diâmetro da fibra provocado pelo intumescimento. Pode ser notado que o intumescimento causado pela água é mais pronunciado do que para o butan-1-ol e será discutido a seguir.

Figura 4.3. Intumescimento da celulose observada por microscopia óptica, celulose de algodão nativo (A), intumescida por butan-1-ol (B) e água (C).

Os dados apresentados na Tabela 4.3 revelam informações importantes, tais como:

(i) Ao se analisar o intumescimento das celulosas pela água, nota-se que este apresenta valores maiores quando comparado com os demais solventes. Isto pode ser atribuído ao fato da água interagir fortemente com a celulose, devido ao seu pequeno volume molar e à sua capacidade de formar ligações tridimensionais de hidrogênio. A água é capaz de formar quatro ligações de hidrogênio, sendo duas destas ligações como receptoras de elétrons, com os dois átomos de hidrogênio, e duas como doadoras de elétrons, com os dois pares de elétrons desemparelhados, localizados no vértice do tetraedro (Head-Gordon e Hura, 2002). A água, ao intumescer a celulose, se mantém nesta geometria tetraédrica e volumosa. A mesma molécula é capaz de formar ligações de hidrogênio com mais de uma UAG, além de outras moléculas de água (Figura 4.4), fazendo com que os valores de n_{Int} da água sejam elevados e

não se correlacionem com as propriedades físico-químicas dos demais solventes próticos.

Figura 4.4. Possível esquema para a hidratação progressiva da celulose (Klemm et al., 1998).

(ii) Ao se analisar os alcoóis de cadeias lineares (metanol a octan-1-ol), notamos que o metanol possui os mais elevados valores de intumescimento, independentemente da celulose estudada. Isso pode ser explicado levando em conta seu pequeno volume e seu baixo pKa. Outros estudos também revelaram diferenças entre este solvente e os demais alcoóis: o valor para a retenção do líquido na fibra Rayon, metanol/etanol, é de 2,2, o que foi atribuído à eficiência do metanol em penetrar na fibra da celulose (Philipp et al., 1973). As constantes de associação dos alcoóis com piridina em ciclohexano (escala em fração molar) são 234, 175 e 180 para metanol, etanol e propan-1-ol, respectivamente (Frange et al., 1982). Os coeficientes de difusão desta série de alcoóis em membrana de poliuretano são 22,5, 8,18, 5,75 e 3,49 x 10⁻⁸ cm²/s, para metanol, etanol,

propan-1-ol e butan-1-ol, respectivamente (Aithai et al., 1990). Recentemente, um estudo revelou que este é capaz de formar “clusters”, pentâmeros ou hexâmeros, em fase líquida, e que a entalpia de dissociação é de 27 kJ/mol (Boyd e Boyd, 2007), visto que para etanol diluído em CCl₄ este valor é de 17,4 kJ/mol (Schwager et al., 1996). Como pode ser notado, existem diversas evidências de que o metanol se comporta de maneira diferente dos demais alcoóis alifáticos lineares.

(iii) Mesmo que a mercerização cause uma grande diminuição da área superficial, ambas as celulosas mercerizadas apresentaram valores de intumescimento muito mais elevados do que as correspondentes nativas. Contudo, outros fatores mais significativos resultam numa maior facilidade de penetração pelos solventes nas celulosas mercerizadas do que nas nativas; dentre estes podemos destacar: (i) ocorre *modificação favorável na estrutura supramolecular do biopolímero*, combinada com a diminuição dos tamanhos dos cristalitos, aumento do volume dos poros, e aumento na desordem dos grupos hidroximetil da UAG; (ii) *diminuição das ligações de hidrogênio do biopolímero*. O intumescimento intercristalino em solventes próticos pode ser considerado uma competição entre Cel-OH.....O(H)-Cel e Cel-OH.....Solvente. Como previamente discutido na Introdução e em estudos anteriores (Gardner e Blackwell, 1975; Kolpak e Blackwell, 1976; Langan et al., 2001), a conformação diferente dos grupos hidroximetil da UAG gera uma ligação de hidrogênio intramolecular **a** *mais* ao longo da cadeia na celulose I, não observada na celulose II (Northolt e Devries, 1985). Isto é, o solvente irá competir com uma ligação de hidrogênio **a** *menos*, no caso das celulosas mercerizadas, facilitando o intumescimento frente às celulosas nativas.

4.1.1.1.3. Dados do Intumescimento das Celuloses: Correlação com as Propriedades dos Solventes

Após o estudo do efeito das propriedades físico-químicas da celulose sobre o intumescimento, foi desenvolvida a etapa posterior, de correlacionar os valores de intumescimento com as propriedades dos solventes empregados. Desta forma, foi realizado um estudo *sistemático* de correlações estatísticas entre as propriedades dos solventes empregados e os valores de intumescimento das celuloses.

Discussão Preliminar

Inicialmente, notou-se que ao correlacionar %Int x Vs, obtínhamos resultados com baixos r^2 e altas ΣQ^2 quando comparados a nInt x Vs. Em nosso estudo, duas famílias de solventes distintas foram empregadas, alcoóis lineares e 2-alcoxietanóis. Ao se analisar o gráfico %Int em função de Vs (Figura 4.5, parte A), observa-se claramente duas curvas de decaimento exponencial distintas, dadas pelas Equações 4.3 e 4.4.

$$\%Int \text{ por álcoois} = 80,332 - 0,509 V_s + 0,0015 (V_s)^2 \quad r^2 = 0,989 \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$\%Int \text{ por 2-alcoxietanóis} = 90,408 - 0,343 V_s + 0,0008 (V_s)^2 \quad r^2 = 0,990 \quad (\text{Equação 4.4})$$

Este fato pode ser explicado pela grande diferença do peso molecular destas duas séries de solventes. Com o intuito de eliminar este efeito, os valores de %Int foram transformados para nInt (Equação 4.2), pois o que afeta o intumescimento é a razão molar, e não de peso entre o solvente e AGU. Ao se

fazer o gráfico de n_{Int} em função de V_s (Figura 4.5, parte B), obtém-se apenas uma curva de decaimento exponencial (Equação 4.5). Desta forma, foram utilizados n_{Int} para as correlações estatísticas.

$$n_{Int} (11 \text{ solventes}) = 0,9869 - 0,045 V_s - 0,717 (V_s)^2 \quad r^2 = 0,989 \quad (\text{Equação 4.5})$$

Figura 4.5. Valores de intumescimento do eucalipto mercerizado, (A) Correlação do volume molar do solvente, V_s , em função de %Int para os alcoóis lineares e 2-alcoxi-etanóis; (B) Correlação do volume molar do solvente em função de n_{Int} para os solventes.

4.1.1.1.3.1. Correlações Quantitativas

As correlações entre as propriedades dos solventes empregados e os valores de intumescimento das celulosas foram realizadas, tendo em vista que para serem *válidas estatisticamente* são necessárias algumas condições (Hill e Lewicki, 2006; Laurence et al., 1994):

- (i) Emprego de um número adequado de solventes, em geral 3 ou 4 solventes para cada descritor;

- (ii) Os parâmetros não devem apresentar uma alta correlação entre si;
- (iii) A escolha dos parâmetros deve ser baseada nos mecanismos de interação biopolímero/solvente;
- (iv) Utilização de um número mínimo de descritores para descrever o fenômeno, obtendo um alto valor de r^2 e baixo valor da ΣQ^2 .

Assim, foi investigada a dependência do r^2 e da ΣQ^2 entre os valores de $\ln I_t$ das celulosas e as propriedades dos solventes empregados. Visto que o processo de intumescimento é bastante complexo, a utilização de apenas uma propriedade do solvente não foi satisfatória, o que conduziu a necessidade de serem discutidas correlações com 2, 3 e 4 parâmetros.

Os parâmetros empregados foram: acidez, pK_a ou α_s ou δ_H ou DN ; basicidade, β_s ou AN ; polaridade empírica, $E_T(30)$; dipolaridade/polarizabilidade, π^*_s ou δ_P e termo de cavidade, $\log P_s$ ou V_s ou $\delta_{Hildebrand}$.

Correlações preliminares indicaram que, independentemente do número de descritores empregados, os valores de r^2 aumentavam e os da ΣQ^2 diminuía significativamente ao se retirar a água e o metanol das correlações. Por exemplo, utilizando uma equação de três parâmetros para algodão mercerizado, r^2 aumenta de 0,6848 (todos os solventes) para 0,8134 (excluindo a água) e para 0,8951 (excluindo água e metanol); as correspondentes ΣQ^2 são: 45,0682, 1,8640 e 0,5864, respectivamente. Este mesmo comportamento foi observado para todas as celulosas estudadas. Desta forma, as correlações foram realizadas excluindo estes dois solventes, sendo empregados 18 solventes práticos no total.

Os valores de r^2 e ΣQ^2 permitem avaliar a importância relativa do mesmo descritor, por exemplo, acidez do solvente no intumescimento de diferentes celulosas. Não permite, entretanto, comparar a importância relativa de diferentes descritores, por exemplo, acidez e polaridade. A razão é que tais descritores têm escalas diferentes. Por exemplo, a importância do volume molar do solvente pode aparecer maior que sua acidez, pois as escalas correspondentes de V_s e α_s variam entre 18 e 133 cm³/mol e 0,59 e 1,17, respectivamente. Para evitar este (óbvio) problema, usaremos o coeficiente padronizado, $\beta_{\text{Estatístico}}$ de cada parâmetro; estes são rigorosamente comparáveis (Hill e Lewicki, 2006; Laurence et al., 1994). Como os valores de $\beta_{\text{Estatístico}}$ podem ser positivos ou negativos, será utilizado o $|\beta_{\text{Estatístico}}|$ para as comparações.

Equações com dois parâmetros de solvente

Diversas regressões foram realizadas, com o uso de dois parâmetros, para as diferentes celulosas. Em todas as regressões, os resultados não foram satisfatórios, uma vez que os valores de r^2 são baixos e os da ΣQ^2 altos. A tabela com estas correlações encontra-se no Apêndice 1. O processo de intumescimento é complexo e, desta forma, não pode ser descrito apenas pela combinação de duas propriedades dos solventes.

Equações com três parâmetros de solvente

Os resultados dessas regressões encontram-se listados na Tabela 4.5 e no Apêndice 2.

Considerações sobre as regressões:

(i) A princípio, temos 12 parâmetros para serem correlacionados, que foram divididos em cinco grupos, de acordo com as propriedades que estes representam (acidez, basicidade, dipolaridade/polarizabilidade, polaridade empírica e termo de cavidade), dando um total de 1320 regressões! Então foram feitos testes preliminares e serão apresentadas apenas as correlações com os melhores resultados de r^2 e ΣQ^2 . Por exemplo, a substituição do parâmetro pKa por α_s , ou ainda V_s por $\log P_s$, e β_s por AN, conduzem a piores resultados nas regressões (exemplos no Apêndice 2). Além disso, propriedades como, AN, $\delta_{\text{Hildebrand}}$, δ_H , δ_P , podem ser substituídas por β_s , V_s , α_s e π^*_s , respectivamente. Porém estas propriedades não são disponíveis para todos os solventes empregados. Com isto, as correlações ficaram limitadas pelo número de solventes, cujos dados são conhecidos, assim, os resultados possuem menor validade estatística. Em vista disso, os parâmetros empregados para as correlações foram reduzidos a cinco, sendo cada um pertencente a um grupo: pKa, V_s , $E_T(30)$, β_s e π^*_s , conforme listados na Tabela 4.5.

(ii) Para todas as celulosas, a melhor regressão é obtida ao se utilizar as propriedades: pKa, V_s e π^*_s . Surpreendentemente, para as celulosas nativas e MC, o $\beta_{\text{estatístico}}$ de π^*_s é mais significativo do que para pKa ou V_s ; por outro lado, nas celulosas mercerizadas o V_s apresenta maior $\beta_{\text{Estatístico}}$.

O fato do intumescimento das celulosas nativas e MC serem mais sensíveis à dipolaridade/polarizabilidade do solvente, e as celulosas mercerizadas, ao volume molar do solvente, é muito interessante e nunca antes reportado. Esta característica se deve, provavelmente, pela diferença estrutural das celulosas I e II, com relação a ligações de hidrogênio do biopolímero,

discutidas anteriormente. A penetração do solvente na celulose nativa é dificultada, uma vez que esta possui uma estrutura mais ordenada e o solvente compete com ligações de hidrogênio intramoleculares; desta forma, observa-se uma maior dependência das interações dipolares soluto-solvente. A mercerização causa a diminuição das ligações de hidrogênio intramoleculares da celulose, redução da área superficial e redistribuição dos tamanhos dos poros. Estas modificações estruturais realçam a dependência do intumescimento com o volume do solvente.

Tabela 4.5. Correlação entre n_{Int} e três descritores do solvente.

Celulose	Descritores	Equação das Regressões	r^2	ΣQ^2
MC	pKa, $E_T(30)$, V_s	$n_{\text{Int}} = 3,6333 (\pm 3,4725) - 0,1870 (\pm 0,0926) \text{ pKa} + 0,0078 (\pm 0,0382) E_T(30) - 0,0057 (\pm 0,0029) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,6068 (\pm 0,3006)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,0714 (\pm 0,3494)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,4176 (\pm 0,2068)$	0,7141	0,7054
	pKa, β_s , V_s	$n_{\text{Int}} = 3,6332 (\pm 3,4725) - 0,1870 (\pm 0,0926) \text{ pKa} + 0,0078 (\pm 0,0382) \beta_s - 0,0057 (\pm 0,0028) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,6068 (\pm 0,3006)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = 0,0714 (\pm 0,3494)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,4176 (\pm 0,2068)$	0,7806	0,5414
	pKa, V_s , π_s^*	$n_{\text{Int}} = 0,3194 (\pm 1,2485) - 0,0461 (\pm 0,0553) \text{ pKa} - 0,0015 (\pm 0,0019) V_s + 1,8820 (\pm 0,5354) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,1495 (\pm 0,1795)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,1100 (\pm 0,1425)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,7445 (\pm 0,2118)$	0,8477	0,3758
Algodão	pKa, $E_T(30)$, V_s	$n_{\text{Int}} = 1,3381 (\pm 2,1939) - 0,0802 (\pm 0,0585) \text{ pKa} + 0,0093 (\pm 0,0241) E_T(30) - 0,0028 (\pm 0,0018) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,4761 (\pm 0,3474)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,1551 (\pm 0,4038)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,3755 (\pm 0,2391)$	0,6182	0,2815
	pKa, β_s , V_s	$n_{\text{Int}} = 1,6646 (\pm 0,4556) - 0,0596 (\pm 0,0314) \text{ pKa} - 0,4096 (\pm 0,1978) \beta_s - 0,0017 (\pm 0,0013) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,3536 (\pm 0,1867)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = -0,4531 (\pm 0,2188)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,2306 (\pm 0,1784)$	0,7046	0,2178
	pKa, V_s , π_s^*	$n_{\text{Int}} = 0,0572 (\pm 0,8945) - 0,0171 (\pm 0,0396) \text{ pKa} - 0,0009 (\pm 0,0014) V_s + 0,9890 (\pm 0,3836) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,1017 (\pm 0,2353)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,1166 (\pm 0,1867)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,7158 (\pm 0,2776)$	0,7383	0,1929
M-Algodão	pKa, $E_T(30)$, V_s	$n_{\text{Int}} = 5,0815 (\pm 3,3001) - 0,1694 (\pm 0,0880) \text{ pKa} + 0,0095 (\pm 0,0363) E_T(30) - 0,0159 (\pm 0,0027) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,3652 (\pm 0,1898)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,0580 (\pm 0,2207)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,7718 (\pm 0,1306)$	0,8860	0,6371
	pKa, β_s , V_s	$n_{\text{Int}} = 5,2240 (\pm 0,6946) - 0,1325 (\pm 0,0479) \text{ pKa} - 0,5807 (\pm 0,3016) \beta_s - 0,0142 (\pm 0,0020) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,2856 (\pm 0,1034)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = -0,2334 (\pm 0,1212)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,6878 (\pm 0,0988)$	0,8951	0,5864
	pKa, V_s , π_s^*	$n_{\text{Int}} = 4,3167 (\pm 1,5595) - 0,1262 (\pm 0,0691) \text{ pKa} - 0,0146 (\pm 0,0024) V_s + 0,7583 (\pm 0,6688) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,2722 (\pm 0,1490)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,7059 (\pm 0,1183)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,1994 (\pm 0,1758)$	0,9094	0,5061
Eucalipto	pKa, $E_T(30)$, V_s	$n_{\text{Int}} = 0,3431 (\pm 2,4075) - 0,0695 (\pm 0,0642) \text{ pKa} + 0,0279 (\pm 0,0265) E_T(30) - 0,0031 (\pm 0,0020) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,3280 (\pm 0,3030)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,3707 (\pm 0,3523)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,3328 (\pm 0,2085)$	0,7094	0,3390
	pKa, β_s , V_s	$n_{\text{Int}} = 2,0700 (\pm 0,4511) - 0,0678 (\pm 0,0311) \text{ pKa} - 0,6191 (\pm 0,1959) \beta_s - 0,0022 (\pm 0,0013) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,3199 (\pm 0,1469)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = -0,5444 (\pm 0,1722)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,2369 (\pm 0,1404)$	0,8170	0,2135
	pKa, V_s , π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,0978 (\pm 0,8868) - 0,0140 (\pm 0,0393) \text{ pKa} - 0,0012 (\pm 0,0014) V_s + 1,3720 (\pm 0,3803) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,0659 (\pm 0,1854)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,1320 (\pm 0,1472)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,7893 (\pm 0,2188)$	0,8375	0,1896
M-Eucalipto	pKa, $E_T(30)$, V_s	$n_{\text{Int}} = 4,6923 (\pm 2,8096) - 0,1463 (\pm 0,0749) \text{ pKa} - 0,0008 (\pm 0,0309) E_T(30) - 0,0127 (\pm 0,0023) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,4049 (\pm 0,2074)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = -0,0061 (\pm 0,2411)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,7915 (\pm 0,1427)$	0,8639	0,4617
	pKa, β_s , V_s	$n_{\text{Int}} = 4,5159 (\pm 0,6612) - 0,1360 (\pm 0,0456) \text{ pKa} - 0,0875 (\pm 0,2871) \beta_s - 0,0124 (\pm 0,0019) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,3765 (\pm 0,1263)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = -0,0451 (\pm 0,1481)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,7679 (\pm 0,1207)$	0,8648	0,4587
	pKa, V_s , π_s^*	$n_{\text{Int}} = 4,8049 (\pm 1,3829) - 0,1518 (\pm 0,0613) \text{ pKa} - 0,0129 (\pm 0,0022) V_s - 0,0856 (\pm 0,5931) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,4202 (\pm 0,1696)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,8020 (\pm 0,1346)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = -0,0289 (\pm 0,2001)$	0,8641	0,4611

Equações com quatro parâmetros de solvente

O número de solventes empregados permite a correlação com quatro parâmetros. Os resultados com melhores regressões encontram-se na Tabela 4.6. Para as celulosas nativas e MC, as melhores correlações de $\ln I_t$ são obtidas ao se utilizar os parâmetros pK_a , V_s , π^*_s e β_s ; $\beta_{\text{estatístico}}$ é maior para π^*_s . Para as celulosas mercerizadas, estes mesmos parâmetros geram as melhores regressões, porém o $\beta_{\text{estatístico}}$ é maior para V_s . Como pode ser notado, a inclusão do quarto parâmetro gera uma melhoria nas regressões, porém, o $\beta_{\text{estatístico}}$ mais favorável para as celulosas nativas e MC continua sendo π^*_s , enquanto para as mercerizadas o V_s ; esses resultados são similares àqueles obtidos com regressões de três parâmetros.

As mesmas conclusões feitas para três parâmetros se aplicam quando consideradas quatro parâmetros. Como por exemplo, a substituição de parâmetros, como pK_a e β_s por α_s e AN , respectivamente, não oferece nenhuma melhoria nas regressões.

Tabela 4.6. Correlação entre nInt e quatro descritores do solvente.

Celulose	Descritores	Equação das Regressões	r^2	ΣQ^2
MC	pKa, log p V_s, π_s^*	nInt = 0,2891 ($\pm 1,3106$) - 0,0446 ($\pm 0,0582$) pKa - 0,0086 ($\pm 0,0580$) log p - 0,0013 ($\pm 0,0023$) V_s + 1,8701 ($\pm 0,5610$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,1446 (\pm 0,1890)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,0240 (\pm 0,1619)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,0974 (\pm 0,1705)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,7398 (\pm 0,2219)$	0,8479	0,3752
	pKa, β_s , V_s, π_s^*	nInt = 0,3873 ($\pm 1,1954$) - 0,0286 ($\pm 0,0542$) pKa - 0,3968 ($\pm 0,2621$) β_s - 0,0006 ($\pm 0,0019$) V_s + 1,6230 ($\pm 0,5402$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,0929 (\pm 0,1757)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,2400 (\pm 0,1585)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,0449 (\pm 0,1430)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,6421 (\pm 0,2137)$	0,8705	0,3195
Algodão	pKa, log p, V_s, π_s^*	nInt = 0,0370 ($\pm 0,9391$) - 0,0161 ($\pm 0,0417$) pKa - 0,0057 ($\pm 0,0415$) log p - 0,0008 ($\pm 0,0017$) V_s + 0,9811 ($\pm 0,4020$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,0958 (\pm 0,2477)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,0293 (\pm 0,2123)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,1012 (\pm 0,2235)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,7100 (\pm 0,2909)$	0,7387	0,1926
	pKa, β_s , V_s, π_s^*	nInt = 0,1062 ($\pm 0,8555$) - 0,0046 ($\pm 0,0388$) pKa - 0,2863 ($\pm 0,1876$) β_s - 0,0002 ($\pm 0,0014$) V_s + 0,8022 ($\pm 0,3865$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,0271 (\pm 0,2301)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,3167 (\pm 0,2075)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,0306 (\pm 0,1871)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,5805 (\pm 0,2797)$	0,7781	0,1636
M-Algodão	pKa, log p, V_s, π_s^*	nInt = 4,4289 ($\pm 1,6262$) - 0,1318 ($\pm 0,0723$) pKa + 0,0318 ($\pm 0,0719$) log p - 0,0152 ($\pm 0,0029$) V_s + 0,8023 ($\pm 0,6961$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,2842 (\pm 0,1558)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = 0,0591 (\pm 0,1335)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7370 (\pm 0,1406)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,2109 (\pm 0,1830)$	0,8966	0,5777
	pKa, β_s, V_s , π_s^*	nInt = 4,4051 ($\pm 1,4822$) - 0,1036 ($\pm 0,0672$) pKa - 0,5159 ($\pm 0,3250$) β_s - 0,0134 ($\pm 0,0134$) V_s + 0,4216 ($\pm 0,6697$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,2233 (\pm 0,1448)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,2073 (\pm 0,1306)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,6497 (\pm 0,1178)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,1108 (\pm 0,1761)$	0,9121	0,4912
Eucalipto	pKa, log p V_s, π_s^*	nInt = -0,0374 ($\pm 0,9254$) - 0,0169 ($\pm 0,0411$) pKa + 0,0171 ($\pm 0,0409$) log p - 0,0016 ($\pm 0,0016$) V_s + 1,3957 ($\pm 0,3961$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,0800 (\pm 0,1941)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = 0,0696 (\pm 0,1663)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,1686 (\pm 0,1751)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,8030 (\pm 0,2279)$	0,8397	0,1871
	pKa, β_s , V_s, π_s^*	nInt = -0,0201 ($\pm 0,7203$) + 0,0060 ($\pm 0,0326$) pKa - 0,4537 ($\pm 0,1579$) β_s - 0,0002 ($\pm 0,0012$) V_s + 1,0759 ($\pm 0,3255$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = 0,0282 (\pm 0,1540)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,3990 (\pm 0,1389)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,0237 (\pm 0,1253)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,6190 (\pm 0,1872)$	0,9006	0,1160
M-Eucalipto	pKa, log p V_s, π_s^*	nInt = 4,9184 ($\pm 1,4387$) - 0,1575 ($\pm 0,0639$) pKa + 0,0322 ($\pm 0,0636$) log p - 0,0136 ($\pm 0,0026$) V_s - 0,0411 ($\pm 0,6158$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,4357 (\pm 0,1770)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = 0,0767 (\pm 0,1516)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,8423 (\pm 0,1596)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = -0,0139 (\pm 0,2078)$	0,8667	0,4522
	pKa, β_s , V_s, π_s^*	nInt = 4,8241 ($\pm 1,4291$) - 0,1469 ($\pm 0,0645$) pKa - 0,1119 ($\pm 0,3134$) β_s - 0,0127 ($\pm 0,0023$) V_s - 0,1586 ($\pm 0,6457$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,4066 (\pm 0,1792)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,0577 (\pm 0,1616)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7863 (\pm 0,1458)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = -0,0535 (\pm 0,2179)$	0,8654	0,4566

A Figura 4.6 ilustra as correlações em função do número de parâmetros empregados, expressando o intumescimento calculado versus o experimental para a celulose MC (outras celulosas apresentam comportamento similar). Os pontos e os correspondentes valores de r mostram que não é adequado quantificar o intumescimento da celulose em função de duas propriedades; o uso de quatro parâmetros causa uma vantagem frente à regressão com três parâmetros.

Figura 4.6. nInt calculado versus experimental para celulose MC, em função do número de parâmetros empregados.

4.1.1.2. Intumescimento de Celuloses e Celuloses Mercerizadas por Solventes Apróticos

O intumescimento por solventes próticos revelou informações importantes sobre esse fenômeno. Compreendemos melhor como as propriedades físico-químicas das celuloses influenciam no intumescimento, sendo obtidas boas correlações com as propriedades dos solventes. Tendo isto em vista, o estudo do intumescimento foi estendido para a classe de solventes apróticos. Os solventes apróticos, como por exemplo, DMF, DMAc e DMSO são de extrema importância na química da celulose, uma vez que são empregados na derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação. O enfoque deste estudo foi determinar os mecanismos de interação celulose-solvente nesta classe de solventes.

4.1.1.2.1. Solventes Empregados

As propriedades físico-químicas dos 16 solventes empregados encontram-se listadas na Tabela 4.7. Foram empregadas oito classes distintas de solventes orgânicos, dentre as quais incluímos amidas, clorados, solventes aromáticos, ésteres, éteres cíclicos e acíclicos, nitroalcanos, nitrilas e sulfóxidos. As diferenças entre os valores das mesmas propriedades físico-químicas dos solventes abrangem uma larga faixa, como exemplificado a seguir: (propriedade, mudança percentual = maior valor da propriedade/menor valor x 100); V_s , 335%; $\log P_s$, 1529%; π^*_s , 417%; β_s , 1050%.

Tabela 4.7. Propriedades físico-químicas dos solventes apróticos empregados.^a

Solventes	V_s , cm³ mol	log P_s	δ_{Hildebrand}	δ_P	β_s	π*_s	DN
dioxano	85,54	-0,27	20,5	1,8	0,37	0,49	14,3
DMSO	71,03	-1,35	26,7	16,4	0,76	1,00	29,8
DMAc	93,02	-0,77	22,7	11,5	0,76	0,85	27,8
NMP	96,62	-0,38	22,9	12,3	0,77	0,92	27,3
HMPA	175,00	0,28	23,2	8,6	1,05	0,87	38,8
DMF	77,02	-1,01	24,8	13,7	0,69	0,88	26,6
acetonitrila	52,25	-0,34	24,4	18,0	0,40	0,66	14,1
1,2-dicloroetano	80,13	1,48	20,9	7,4	0,10	0,81	0,0
2-(2-etoxi- etoxietanol)	104,45	-0,21	-	-	0,41	0,53	-
tolueno	106,27	2,73	18,2	1,4	0,12	0,49	0,1
benzonitrila	102,1	1,56	19,9	9,0	0,41	0,88	11,9
nitrometano	53,68	-0,35	25,1	18,8	0,06	0,75	2,7
di(1-butil)éter	169,37	3,21	-	-	0,46	0,24	19,0
acetato de etila	97,87	0,73	18,1	5,3	0,45	0,45	17,1
carbonato de etila	121,13	1,21	17,9	3,1	0,38	0,45	16,0
THF	81,11	0,46	19,4	5,7	0,30	0,55	22,0

a- As propriedades físico-químicas dos solventes empregados foram obtidas da literatura (Barton, 1991; Hansch et al., 1995; Kamlet e Taft, 1976; Kamlet et al., 1979; Kamlet et al., 1981; Kamlet et al., 1983; Lide, 2004–2005; Marcus, 1991; Martins et al., 2006; Nicolet e Laurence, 1986; Reichardt, 2003; Serjeant e Dempsey, 1979). Algumas das propriedades foram determinadas por membros do nosso grupo de pesquisa.

4.1.1.2.2. Dados do Intumescimento das Celuloses:

Correlações Quantitativas com as Propriedades dos Solventes

Na Tabela 4.8, encontram-se os resultados do intumescimento em solventes apróticos, para as cinco celuloses estudadas, em %Int e nInt.

Tabela 4.8. Valores de intumescimento das cinco celuloses, a 23 °C, listadas em função de %Int e nInt.

Solventes	MC		Algodão		M-Algodão		Eucalipto		M-Eucalipto	
	% Int	n Int	% Int	n Int	% Int	n Int	% Int	n Int	% Int	n Int
dioxano	12,63	0,23	16,64	0,31	32,13	0,59	26,56	0,49	30,09	0,55
DMSO	95,49	1,98	81,93	1,70	185,83	3,85	115,16	2,39	158,55	3,29
DMAc	45,25	0,84	50,08	0,93	76,21	1,42	53,52	1,00	69,66	1,30
NMP	52,39	0,86	58,09	0,95	89,93	1,47	61,78	1,01	85,88	1,40
HMPA	91,21	0,82	80,95	0,73	160,71	1,45	112,40	1,02	149,42	1,35
DMF	46,40	1,03	45,47	1,01	70,25	1,56	53,32	1,18	66,30	1,47
acetonitrila	18,02	0,71	13,49	0,53	25,00	0,99	19,08	0,75	23,15	0,91
1,2-dicloroetano	38,74	0,63	38,42	0,63	61,21	1,00	46,15	0,76	57,30	0,94
2-(2-etoxi-metoxietanol)	16,47	0,30	17,57	0,32	35,30	0,63	28,77	0,52	34,20	0,61
tolueno	16,52	0,29	15,99	0,28	24,62	0,43	27,86	0,49	30,02	0,53
benzonitrila	27,34	0,43	20,03	0,31	78,55	1,23	28,18	0,44	77,76	1,22
nitrometano	19,47	0,52	16,62	0,44	36,53	0,97	16,79	0,45	32,31	0,86
di(1-butil)éter	11,17	0,14	6,17	0,08	14,63	0,18	9,65	0,12	16,79	0,21
acetato de etila	7,89	0,14	7,75	0,14	16,44	0,30	10,37	0,19	16,16	0,30
carbonato de etila	14,82	0,20	8,35	0,11	37,65	0,52	15,83	0,22	35,11	0,48
THF	16,53	0,36	18,33	0,40	36,20	0,78	26,10	0,56	33,12	0,56

Discussão Preliminar

Antes de discutirmos as correlações quantitativas, consideramos importante abordar alguns aspectos e premissas, tais como:

(i) Ao se analisar os dados da Tabela 4.8, temos que o DMSO é o solvente testado que apresenta maior poder de intumescimento. Como explicação deste comportamento, iremos considerar dados de solução de carboidratos em DMSO, além de dados de misturas binárias DMSO-água. Diversos mono- e dissacarídeos apresentam valores de pK_a , do grupo OH, na faixa de 12 a 13, isto é, estes açúcares são ácidos mais fortes do que a água (Izatt et al., 1966). Consequentemente, conclusões sobre as ligações de hidrogênio entre DMSO-água podem ser aplicadas para DMSO-monossacarídeos, ou ainda para interações DMSO-UAG da celulose. Diversos estudos, dentre eles, cálculos teóricos (Borin e Skaf, 1999), espectroscopia de RMN e IV (Mizuno et al., 2000; Shashkov et al., 1999), espalhamento de nêutrons (Cabral et al., 2000), espectrometria de massas com ionização por “elêtron-spray” (Shin et al., 2001), evidenciam que as interações entre DMSO-água são mais fortes que interações água-água. Além disso, o DMSO é capaz de formar complexos com uma ou duas moléculas de água. Recentemente, estudos solvatocrômicos em misturas binárias de diversos solventes apróticos com água revelou que o DMSO possui um comportamento diferente dos demais, pois este é capaz de formar ligações de hidrogênio muito fortes com a água (Silva et al., 2007). Além disso, estudos de IV, RMN e termoquímica revelaram que o DMSO forma fortes ligações de hidrogênio com mono- e dissacarídeos, oligômeros e celulose, e ainda é capaz de formar uma ou mais ligações com o mesmo açúcar, ou ainda com diversas UAG da celulose

(Basedow et al., 1980; Casu et al., 1966; Fernandez-Bertran et al., 2001; Rao e Foster, 1965). Desta forma, podemos concluir que a combinação do alto momento de dipolo e o pequeno volume molar deste solvente aumenta a eficiência do DMSO em formar ligações de hidrogênio com o grupo OH de uma ou mais UAG da celulose, acarretando em um alto poder de intumescimento. Por essa razão, os valores de intumescimento deste solvente foram excluídos dos estudos de correlações quantitativas.

(ii) Assim como nos solventes próticos, neste estudo as correlações estatísticas foram realizadas com valores de n_{Int} em invés de $\%Int$; todas as regressões com n_{Int} foram melhores que com $\%Int$.

(iii) Nas correlações estatísticas não são empregados valores de α_s , pois os solventes apróticos atuam apenas como aceptores de ligações de hidrogênio.

(iv) Para se obter correlações estatísticas válidas, os descritores dos solventes não podem ter uma boa correlação entre si. Os descritores empregados apresentam baixos coeficientes de correlação, como por exemplo, 0,3025; 0,3302 e 0,5499 para V_s versus β_s ; V_s versus π^*_s e β_s versus π^*_s , respectivamente.

(v) O número de solventes empregados permite correlações estatísticas significativas com o uso de até quatro descritores. Assim como nos solventes próticos, os valores de r^2 e ΣQ^2 foram empregados para comparar os diferentes tipos de celuloses para os mesmos parâmetros, enquanto aqueles do coeficiente padronizado, $\beta_{Estatístico}$, para avaliar a contribuição relativa de cada descritor.

Equações com um parâmetro de solvente

Como os solventes apróticos atuam apenas como aceptores de ligação de hidrogênio, espera-se que o mecanismo de interação solvente-biopolímero seja simples, por isso iniciamos as correlações apenas com um descritor; foram testados V_s , π^*_s e β_s . Para os descritores V_s e β_s não se obtiveram correlações satisfatórias. Por exemplo, o valor da regressão, r para as correlações com β_s variou entre 0,5 e 0,7, para todas as celuloses, e não se observa nenhuma correlação com V_s (r na faixa de 0,1 a 0,4). Por outro lado, ao se empregar o parâmetro π^*_s foram obtidas boas correlações com as celuloses mercerizadas, e valores de r aceitáveis para as celuloses nativas e MC. Os valores obtidos de r foram 0,8684, 0,8262, 0,9562, 0,7739 e 0,9618, para MC, algodão, M-algodão, eucalipto e M-eucalipto, respectivamente. A Figura 4.7 ilustra o comportamento da celulose de algodão e M-algodão, usando apenas o descritor π^*_s . A boa correlação do $\ln I_t$ das celuloses mercerizadas com apenas um descritor é surpreendente. Isto significa que a penetração do solvente depende mais das interações dipolares solvente-celulose do que das quebras das fortes ligações de hidrogênio no biopolímero.

Figura 4.7. Correlação entre π^*_s e $nInt$ da celulose de algodão, parte A e algodão mercerizado, parte B.

Equações com dois parâmetros de solvente

Apenas correlações com V_s , π^*_s e β_s serão discutidas nesta seção, pois estas mostraram melhores resultados, Tabela 4.9. O Apêndice 3 mostra as correlações dos demais descritores. Como esperado, devido às boas correlações obtidas de $nInt$ com π^*_s , os valores de $\beta_{\text{Estatístico}}$ para π^*_s são mais significativos que os dos outros descritores, para todas as celulosas. Inusitadamente, obtiveram-se melhores correlações para as celulosas mercerizadas que suas precursoras. Este fato se deve à diferença estrutural, que torna a celulose mercerizada mais acessível que as nativas.

Tabela 4.9. Correlação entre nInt e dois descritores de solvente.

Celulose	Descritor	Equações das Regressões	r^2	ΣQ^2
MC	π_S^* ; V_S	$nInt = -0,3214 (\pm 0,2117) + 0,0002 (\pm 0,0012) V_S + 1,2232 (\pm 0,2062) \pi_S^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_S) = 0,0247 (\pm 0,1478)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,8770 (\pm 0,1478)$	0,7578	0,2950
	π_S^* ; β_S	$nInt = -0,3216 (\pm 0,1234) + 1,0808 (\pm 0,1951) \pi_S^* + 0,2549 (\pm 0,1514) \beta_S$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,7749 (\pm 0,1398)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_S) = 0,2354 (\pm 0,1398)$	0,8035	0,2393
Algodão	π_S^* ; V_S	$nInt = -0,3286 (\pm 0,2423) + 0,00001 (\pm 0,0014) V_S + 1,2303 (\pm 0,2360) \pi_S^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_S) = 0,0012 (\pm 0,1617)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,8431 (\pm 0,1617)$	0,7102	0,3864
	π_S^* ; β_S	$nInt = -0,3586 (\pm 0,1410) + 1,0776 (\pm 0,2229) \pi_S^* + 0,2920 (\pm 0,1730) \beta_S$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,7384 (\pm 0,1527)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_S) = 0,2578 (\pm 0,1527)$	0,7658	0,3123
M-Algodão	π_S^* ; V_S	$nInt = -0,5847 (\pm 0,1781) + 0,0011 (\pm 0,0010) V_S + 2,1078 (\pm 0,1735) \pi_S^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_S) = 0,0820 (\pm 0,0809)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,9825 (\pm 0,0809)$	0,9275	0,2088
	π_S^* ; β_S	$nInt = -0,4841 (\pm 0,0869) + 1,8753 (\pm 0,1373) \pi_S^* + 0,3528 (\pm 0,1066) \beta_S$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,8741 (\pm 0,0640)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_S) = 0,2118 (\pm 0,0640)$	0,9588	0,1185
Eucalipto	π_S^* ; V_S	$nInt = -0,2747 (\pm 0,2753) + 0,0004 (\pm 0,0016) V_S + 1,2871 (\pm 0,2681) \pi_S^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_S) = 0,0472 (\pm 0,1728)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,8297 (\pm 0,1728)$	0,6690	0,4988
	π_S^* ; β_S	$nInt = -0,2554 (\pm 0,1578) + 1,0808 (\pm 0,2494) \pi_S^* + 0,3570 (\pm 0,1936) \beta_S$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,6967 (\pm 0,1608)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_S) = 0,2965 (\pm 0,1608)$	0,7404	0,3911
M-Eucalipto	π_S^* ; V_S	$nInt = -0,6009 (\pm 0,1521) + 0,0015 (\pm 0,0009) V_S + 1,9784 (\pm 0,1481) \pi_S^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_S) = 0,1263 (\pm 0,0746)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,9959 (\pm 0,0746)$	0,9383	0,1523
	π_S^* ; β_S	$nInt = -0,4394 (\pm 0,0761) + 1,7343 (\pm 0,1203) \pi_S^* + 0,3352 (\pm 0,0934) \beta_S$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_S^*) = 0,8731 (\pm 0,0605)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_S) = 0,2174 (\pm 0,0605)$	0,9631	0,0913

Equações com três parâmetros de solvente

Os resultados das regressões mais significativas encontram-se listados na Tabela 4.10 e as demais possíveis correlações no Apêndice 4. O aumento de um descritor nas correlações permitiu realizar as substituições das propriedades dos solventes responsáveis pelas mesmas interações celulose-solvente, como por exemplo, π^*_s por δ_P . A partir dessas correlações notamos que a substituição de V_s por $\delta_{\text{Hildebrand}}$ ou $\log P_s$, com exceção da celulose MC, não melhora as regressões; ao se substituir π^*_s por δ_P , observa-se uma piora significativa, exceto para M-algodão; a substituição de β_s por DN não melhora as correlações. Ao se analisar os valores de $\beta_{\text{Estatístico}}$, temos que para todas as celulosas o parâmetro π^*_s é o mais significativo.

Tabela 4.10. Correlação entre n_{Int} e três descritores.

Celulose	Descritores	Equações das Regressões	r^2	ΣQ^2
MC	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,0799 (\pm 0,2146) - 0,0020 (\pm 0,0015) V_s + 0,4393 (\pm 0,1999) \beta_s + 0,8928 (\pm 0,2341) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,2382 (\pm 0,1757); \beta_{Estatístico} (\beta_s) = 0,4058 (\pm 0,1846); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,6402 (\pm 0,1678)$	0,8317	0,2050
	$V_s; DN; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,1751 (\pm 0,2122) - 0,0013 (\pm 0,0014) V_s + 0,0087 (\pm 0,0045) DN + 1,0181 (\pm 0,2198) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,1610 (\pm 0,1711); \beta_{Estatístico} (DN) = 0,3254 (\pm 0,1709); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,7338 (\pm 0,1584)$	0,8173	0,2143
Algodão	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,0305 (\pm 0,2366) - 0,0027 (\pm 0,0016) V_s + 0,5424 (\pm 0,2203) \beta_s + 0,8225 (\pm 0,2581) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,3090 (\pm 0,1851); \beta_{Estatístico} (\beta_s) = 0,4788 (\pm 0,1945); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,5636 (\pm 0,1768)$	0,8131	0,2492
	$V_s; DN; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,1559 (\pm 0,2342) - 0,0019 (\pm 0,0015) V_s + 0,0110 (\pm 0,0050) DN + 0,9827 (\pm 0,2426) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,2226 (\pm 0,1790); \beta_{Estatístico} (DN) = 0,3919 (\pm 0,1788); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,6715 (\pm 0,1657)$	0,8000	0,2610
M-Algodão	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,3233 (\pm 0,1524) - 0,0013 (\pm 0,0010) V_s + 0,4755 (\pm 0,1419) \beta_s + 1,7504 (\pm 0,1662) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,1029 (\pm 0,0811); \beta_{Estatístico} (\beta_s) = 0,2855 (\pm 0,0852); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,8159 (\pm 0,0775)$	0,9641	0,1034
	$V_s; DN; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,4091 (\pm 0,1292) - 0,0009 (\pm 0,0008) V_s + 0,0112 (\pm 0,0027) DN + 1,8562 (\pm 0,1339) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,0720 (\pm 0,0673); \beta_{Estatístico} (DN) = 0,2715 (\pm 0,0673); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,8652 (\pm 0,0624)$	0,9716	0,0795
Eucalipto	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$n_{Int} = 0,0493 (\pm 0,2749) - 0,0025 (\pm 0,0019) V_s + 0,5895 (\pm 0,2561) \beta_s + 0,8439 (\pm 0,3000) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,2699 (\pm 0,2024); \beta_{Estatístico} (\beta_s) = 0,4895 (\pm 0,2127); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,5439 (\pm 0,1933)$	0,7765	0,3367
	$\log P_s; \beta_s; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,1116 (\pm 0,2022) - 0,0518 (\pm 0,0463) \log P_s + 0,3101 (\pm 0,1961) \beta_s + 0,9374 (\pm 0,2781) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (\log P_s) = -0,1987 (\pm 0,1776); \beta_{Estatístico} (\beta_s) = 0,2575 (\pm 0,1629); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,6042 (\pm 0,1793)$	0,7670	0,3511
M-Eucalipto	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,4002 (\pm 0,1423) - 0,0003 (\pm 0,0010) V_s + 0,3651 (\pm 0,1325) \beta_s + 1,7039 (\pm 0,1552) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (V_s) = -0,0271 (\pm 0,0818); \beta_{Estatístico} (\beta_s) = 0,2368 (\pm 0,0859); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,8578 (\pm 0,0781)$	0,9635	0,0901
	$\delta_{Hildebrand}; \beta_s; \pi_s^*$	$n_{Int} = -0,7254 (\pm 0,2218) + 0,0149 (\pm 0,0136) \delta_{Hildebrand} + 0,3004 (\pm 0,1003) \beta_s + 1,7008 (\pm 0,2066) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico} (\delta_{Hildebrand}) = 0,0968 (\pm 0,0880); \beta_{Estatístico} (\beta_s) = 0,2190 (\pm 0,0731); \beta_{Estatístico} (\pi_s^*) = 0,7853 (\pm 0,0954)$	0,9636	0,0710

A Figura 4.8 a seguir, ilustra os ajustes obtidos com os valores de n_{Int} calculados versus os experimentais usando um, dois ou três descritores, para as celulosas MC, algodão e algodão mercerizado. A adição de mais um descritor gera uma melhoria nas correlações.

Figura 4.8. Gráficos de n_{Int} calculado versus experimental, em função do número de solventes apróticos empregados como descritores. (A) MC, (B) algodão e (C) algodão mercerizado.

Os resultados obtidos são importantes uma vez que o processo de intumescimento é o passo inicial para a dissolução e subsequente derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação. Por exemplo, o sistema de solvente $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ é capaz de dissolver diversos tipos de celulose, inclusive a celulose bacteriana. Com base no presente estudo, pode-se concluir que o DMSO é um solvente capaz de intumescer com bastante eficiência a celulose e, além disso, o íon fluoreto é capaz de formar fortes ligações com o grupos OH da UAG. A combinação de ambos os fatores causa o

rompimento das ligações intra e intermolecular da celulose, levando à dissolução do polímero natural.

4.1.1.3. Comparação entre o Intumescimento da Celulose por Solventes Próticos e Apróticos

Inicialmente, espera-se que os solventes próticos apresentem um mecanismo de intumescimento mais complexo do que os apróticos, visto que os primeiros podem atuar tanto como doador, quanto como receptor de ligações de hidrogênio, enquanto os últimos apenas atuam como receptores dessas ligações. Isto pode ser comprovado pelo fato dos solventes apróticos apresentarem melhores regressões, além de serem descritos com um número relativamente menor de parâmetros.

A comparação das duas classes de solventes com dois descritores não é viável, uma vez que os solventes próticos não apresentam boas regressões usando apenas dois parâmetros. Ao se analisar $\beta_{\text{Estatístico}}$ para as melhores correlações de três parâmetros, isto é, pK_a , V_s e π^*_s , para os solventes próticos, e β_s , V_s e π^*_s , para os solventes apróticos, temos:

(i) para os solventes apróticos, o descritor π^*_s é mais significativo para todas as celulosas;

(ii) para os solventes próticos, este descritor é apenas mais significativo nas celulosas nativas e MC;

(iii) para as celulosas mercerizadas, nos solventes próticos, o V_s é mais significativo do que π^*_s . Com isto podemos concluir que no intumescimento, o volume molar do solvente é mais importante do que o caráter dipolar no caso

das celulosas mercerizadas (mais acessíveis) para os solventes próticos, e π^*_s onde as interações do biopolímero/solvente são menos complexas, solventes apróticos.

Com o intuito de correlacionar diretamente o intumescimento dessas duas classes de solventes, foram calculados os valores de n_{Int} para os parâmetros β_s , V_s e π^*_s e estes correlacionados com os valores determinados experimentalmente (Figura 4.9). Os valores de intumescimento dos seguintes solventes foram excluídos das correlações: água, metanol e DMSO, por razões explicadas anteriormente, além do, di(1-butil)éter, benzonitrila, nitrometano, 2-cloroetanol e 2-(2-etoxi-metoxietanol), pois estes apresentaram desvios em relação às regressões lineares.

Assim foram realizadas regressões com 28 solventes, dentre estes 12 apróticos e 16 próticos. Observa-se uma boa correlação do intumescimento da celulose com as *duas classes de solventes usadas simultaneamente*. Os valores de r das regressões para as celulosas MC, algodão e eucalipto são muito bons, 0,8915, 0,9622 e 0,9538, respectivamente, e razoáveis para o algodão e eucalipto mercerizados, 0,7633 e 0,8020, respectivamente.

Esta correlação é surpreendente, pois não se usou o parâmetro de acidez, pK_a ou α_s . Este resultado mostra que o mecanismo determinante do intumescimento da celulose inclui interações dipolares solvente-celulose, como, dipolo-dipolo, dipolo-induzido e dispersão ou interação de London; volume molar do solvente; e a habilidade deste atuar como aceptor de ligação de hidrogênio (basicidade do solvente).

Figura 4.9. Correlações entre $nInt$ calculado e experimental determinado para as celuloses MC, algodão e eucalypto, por 28 solventes; 16 próticos e 12 apróticos. O cálculo de $nInt$ foi baseado nos descritores V_s , π^*_s , and β_s . Partes (A), (B) e (C) referem-se a, MC, algodão e eucalypto, respectivamente.

4.1.2. Intumescimento Intracristalino

Após a análise do mecanismo de intumescimento intercristalino, um estudo sobre o intumescimento intracristalino foi realizado. O intumescimento intracristalino envolve a penetração do solvente entre as cadeias de celulose nos cristalitos, acarretando mudanças na estrutura cristalina do biopolímero. A extensão dessa mudança é dependente essencialmente do grau de perturbação da estrutura cristalina, em dois níveis: (i) ocorre formação de um derivado da celulose, acarretando mudança da estrutura cristalina; (ii) o processo de

intumescimento pode continuar até total degradação da estrutura cristalina, tendo como consequência a dissolução da celulose (Daniel, 1985).

A mercerização, exemplo típico de intumescimento intracristalino, é um tratamento empregando bases (NaOH, KOH, etc.), que tem como consequência converter de forma irreversível a celulose I em celulose II, *com o mínimo de degradação do biopolímero* (Dinand et al., 2002). Além disso, durante o processo ocorre a remoção, parcial ou total, da hemicelulose e da lignina.

Nesta seção iremos discutir detalhadamente as consequências geradas pelo intumescimento intracristalino nas propriedades físico-químicas das celuloses; para isto, investigamos o conteúdo de α -celulose, GP_V, Ic e área superficial, além do que analisamos a morfologia pela técnica MEV. Duas celuloses fibrosas, algodão e eucalipto, foram empregadas neste estudo. As propriedades físico-químicas destas foram determinadas, antes e após o processo de mercerização.

Mesmo sendo um processo muito executado e estudado, na literatura, não se tem um consenso sobre as (melhores) condições de mercerização. Por exemplo, temos uma concentração de NaOH variando de 12% (Shibazaki et al., 1997) a 50% (Colom e Carrillo, 2002), o tempo do tratamento varia de 1h (Manjunath e Venkataraman, 1980) à 12 dias (Nishimura e Sarko, 1987)! e a faixa de temperatura, desde a temperatura ambiente (Langan et al., 2001), até 0°C (Nishimura e Sarko, 1987).

Para que o processo ocorra com o mínimo de degradação do biopolímero, realizamos a mercerização sob condições redutoras, presença de NaBH₄, a baixa temperatura e sob atmosfera inerte, N₂.

A seguir, cada propriedade físico-química investigada será discutida sucintamente, e as mudanças provocadas nessas propriedades, devido à diferença estrutural das celuloses nativas e mercerizadas, serão analisadas.

4.1.2.1. Grau de Polimerização, GP

O Grau de Polimerização representa a quantidade média de meros existentes numa molécula. Expressa o tamanho da cadeia polimérica; este é um parâmetro fundamental para a aplicação de qualquer polímero. O GP_v das amostras de celuloses foi calculado por viscosimetria.

Como dito anteriormente, a mercerização *não deve provocar degradação excessiva do biopolímero*. Nas amostras fibrosas analisadas temos que o GP_v da celulose nativa e após o processo de mercerização foi de: 958 para 932 (-2,7%) e 1049 para 1022 (-2,6%), nas celuloses de algodão e eucalipto, respectivamente (Tabela 4.1). Com isto, pode-se concluir que as condições empregadas no processo de mercerização foram adequadas. Esta diminuição de GP_v, provavelmente, deve-se à dissolução de hemiceluloses presentes. Na literatura, usando condições mais severas, temos registro de diminuição de 5,7 e 15,2% para algodão e sisal, respectivamente (Ramos et al., 2005).

4.1.2.2. Índice de Cristalinidade, Ic

A partir dos difratogramas de raios X foram obtidos os valores de Ic das celuloses. Esta propriedade está relacionada com a acessibilidade dos grupos hidroxilas presentes na celulose (Tasker et al., 1994). Amostras com Ic elevado possuem uma estrutura altamente ordenada, apresentando mais regiões cristalinas do que amorfas, dificultando a penetração do solvente e,

eventualmente a dissolução da celulose. A Figura 4.10 exibe os difratogramas das amostras analisadas.

Figura 4.10. Difratogramas de raios X das celulosas: (A) algodão natural, (B) algodão mercerizado, (C) eucalipto natural e (D) eucalipto mercerizado.

Os difratogramas das celulosas de algodão e eucalipto originais possuem as difrações típicas da forma polimórfica atribuída à celulose I, com difrações em 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano 101) e 15° (plano 101). No entanto, os difratogramas do algodão e eucalipto, ambos mercerizados, apresentam difratogramas correspondentes à celulose do tipo II, com difrações em 2θ : 20° (plano 101), 23° (plano 002) e 15° (plano 101) (Tasker et al., 1994).

Na Tabela 4.11 estão listados os valores de l_c determinados por raios X.

Tabela 4.11. Índice de cristalinidade das celuloses.

Celuloses	Ic ($\pm 0,02$)
Algodão	0,81
Algodão Mercerizado	0,77
Eucalipto	0,74
Eucalipto Mercerizado	0,70

Através da comparação dos índices de cristalinidade foi observado que o processo de mercerização causou a diminuição na proporção das regiões cristalinas presentes na celulose, devido à modificação da estrutura da celulose de I para II. Para as amostras de eucalipto, a diminuição foi de 6%, já para as de algodão, de 5%. Isto demonstra que as celuloses mercerizadas são mais acessíveis, permitindo que o solvente penetre mais facilmente entre suas cadeias, tal como foi observado e discutido anteriormente no intumescimento intercristalino.

4.1.2.3. Determinação da Área Superficial de Celulose por Adsorção de Indicador, Vermelho do Congo, VC

Na mercerização, ou na derivatização, a celulose é tratada em solução, ou seja, a área de interesse é de amostra intumescida por algum solvente. Assim, determinar a área de celulose suspensa em solução aquosa é mais relevante (para as referidas aplicações) do que a área de fibra seca, frequentemente calculada pelo método BET. Assim, as áreas superficiais foram determinadas pelo método de adsorção de VC e, desta maneira, foram obtidos valores de áreas superficiais da celulose no seu estado intumescido, ou seja, “molhado”. Inicialmente, verificou-se que a lei de Beer se aplica na faixa de

concentração de VC entre $1,71 \times 10^{-5}$ a $4,32 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, r do gráfico da Lei de Beer = 0,9978. A Figura 4.11 ilustra que a adsorção da sonda pelas fibras das celulosas obedece a uma isoterma de adsorção de Langmuir. Na Tabela 4.12 encontram-se os valores de área superficial calculados por adsorção de sonda para as celulosas fibrosas, nativas e após o processo de mercerização. Como observado na Tabela 4.12, a mercerização aumenta significativamente a área superficial, 74% e 47%, para algodão e eucalipto respectivamente.

Figura 4.11. Curva de Langmuir para a adsorção do VC nas fibras de celulosas. Estes gráficos ilustram a dependência da quantidade de sonda adsorvida pela fibra em relação à concentração residual.

Tabela 4.12. Área superficial das celulosas calculada por adsorção de indicador.

Celulosas	Área Superficial, Adsorção de Sonda (m ² /g), (±0,4)
Algodão	34,0
Algodão Mercerizado	59,1
Eucalipto	44,2
Eucalipto Mercerizado	65,1

4.1.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

As micrografias das celulosas de algodão e eucalipto, nativas e mercerizadas, apresentadas na Figura 4.12, mostram claramente que a transformação irreversível, de celulose I em celulose II, não ocorre apenas em nível cristalográfico, mas também em nível morfológico, concordando com resultados da literatura (Dinand et al., 2002).

Através das micrografias observa-se que o processo de mercerização, para ambas as celulosas, reduz a espessura da fibra e remove os fragmentos da superfície. Em uma ampliação maior (x5000), observam-se orifícios (“pinholes”) contidos nas fibras de celulose de algodão e eucalipto mercerizadas. O tamanho e a distribuição destes orifícios são importantes para a penetração do solvente na fibra da celulose.

(A)

(B)

Figura 4.12. Micrografias de celuloses: (A) algodão (1) natural (x400), (2) mercerizada (x400), (3) mercerizada (x5000) e (B) eucalipto (1) natural (x400), (2) mercerizada (x400), (3) mercerizada (x5000).

Como discutido anteriormente na Introdução, a mercerização, um exemplo típico de intumescimento intracristalino, gera uma ligação de hidrogênio intramolecular a menos ao longo da cadeia do que na celulose nativa (celulose I), devido à diferença de conformação dos grupos hidroximetil da UAG (Northolt et al., 2002). Como podemos notar, tal transformação é acompanhada por mudanças em nível cristalográfico e morfológico. De maneira geral, podemos

ressaltar que as principais modificações, geradas pela mercerização na estrutura supramolecular do biopolímero, são: aumento no teor de α -celulose; diminuição do Ic; redução da espessura da fibra; remoção de fragmentos da superfície e aumento na área superficial, esta última provavelmente acompanhada pelo aumento do volume dos poros, e uma distribuição mais homogênea destes (Ramos et al 2005), ressaltando que não ocorre uma diminuição significativa no grau de polimerização das celulosas.

4.2. Dissolução

Após o intumescimento intercrystalino da celulose, podemos admitir que o solvente esteja em contato com a superfície dos cristalitos e que a próxima etapa seja o intumescimento intracrystalino, seguida pela dissolução do biopolímero. Em geral, podemos considerar as seguintes etapas como intermediárias no processo de dissolução, esquematizado a seguir.

- (i) Transição hipotética do polímero sólido para o estado líquido altamente elástico: A $\rightarrow$ B
- (ii) Solvatação: B $\rightarrow$ C
- (iii) Misturas das moléculas solvatadas no solvente, dando origem a uma solução: C $\rightarrow$ D.

Devido à estrutura altamente cristalina e organizada e às fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias, o processo de dissolução da celulose é bastante complexo. A busca de novos solventes para a dissolução e derivatização sob condições homogêneas é um tema frequente nas atividades de pesquisa. Dentre as inúmeras propostas de solventes para a dissolução da celulose, os sistemas LiCl/DMAc e TBAF/DMSO são os mais estudados e empregados. Nos últimos anos, uma nova classe de solventes tem sido empregada com êxito para a dissolução da celulose: os *líquidos iônicos*.

Em nosso estudo, empregou-se um LI ainda não estudado na dissolução e posterior acilação da celulose microcristalina, cloreto de 1-alil-3-(1-butil)imidazólio, (AlBulmCl) (Figura 4.13). A dissolução da celulose foi testada utilizando aquecimento térmico, também chamado de convencional, e aquecimento por micro-ondas, MW, abreviação do inglês “microwave”, objetivando comparar a eficiência destes dois tipos de aquecimento na dissolução e derivatização da celulose.

Figura 4.13. Fórmula estrutural do AlBulmCl

4.2.1. Aquecimento Térmico X Aquecimento por Micro-ondas

A seguir, uma breve discussão de resultados do aquecimento térmico e por micro-ondas. A velocidade e o rendimento de vários tipos de reações orgânicas têm sido aumentados por MW, incluindo substituições nucleofílicas e reações de transferência de acila (Bogdal, 2005). Devido ao fato do aquecimento por MW transferir energia diretamente às espécies reativas, denominado de “aquecimento molecular”, muitas reações que provavelmente não aconteceriam com aquecimento convencional passam a ser possíveis por MW. Isto cria novas possibilidades na química orgânica sintética (Collins, 2002).

Tradicionalmente, as sínteses químicas são realizadas sob aquecimento convencional (por convecção), utilizando uma fonte externa de calor. O aquecimento passa primeiramente pelas paredes do recipiente até chegar a reação (Figura 4.14 A). A rapidez e a eficiência de transferência de calor são conhecidas limitações do aquecimento por convecção, pois dependem da condutividade térmica dos vários materiais com os quais os recipientes são feitos (Kuang et al., 2008) .

O aquecimento por MW, por outro lado, é um processo muito diferente, pois atua diretamente nas moléculas que estão presentes na mistura reacional, levando a um rápido aumento da temperatura. Pelo fato do processo ser independente da condutividade térmica do material com o qual é feito o recipiente, há um instantâneo superaquecimento localizado (Figura 4.14 B) de qualquer espécie que apresente rotação de dipolo ou condução iônica, dois mecanismos fundamentais para transferir energia (eletromagnética) das micro-ondas à substância que está sendo aquecida. No primeiro caso, há uma interação nas quais moléculas polares tentam se alinhar à mudança rápida de

campo elétrico proveniente das micro-ondas. O movimento rotacional da molécula, conforme ela tenta se alinhar ao campo elétrico resulta em transferência de energia. Portanto, a suscetibilidade da molécula em sofrer alguma interação por esse mecanismo está relacionada tanto à sua dipolaridade, quanto à habilidade em se alinhar com o campo elétrico. Ou seja, solventes ou substratos polares podem ser aquecidos pelo mecanismo de rotação de dipolo.

Figura 4.14. Esquemas de aquecimento: (A) convencional; (B) por micro-ondas

A segunda forma de transferência de energia é a condução iônica. Este mecanismo prevalece nos casos em que a substância aquecida é iônica, por exemplo, LIs. Os íons, ao tentarem se alinhar ao campo elétrico, geram o instantâneo superaquecimento descrito acima. A condução iônica também é afetada pela temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura maior a transferência de energia (Kuang et al., 2008).

4.2.2. Dissolução de Celulose MC em (AlBulmCl)

À temperatura ambiente a celulose MC somente intumescce, mas não se dissolve em AlBulmCl. Devido ao notável efeito que a temperatura exerce sobre a viscosidade deste solvente, e ao comportamento pseudo-plástico da solução

de celulose MC em LIs similares (Kuang et al., 2008; Tamai et al., 2003), a dissolução da celulose foi realizada a 80 °C, com constante taxa de agitação mecânica (500 rpm). Utilizando aquecimento térmico, uma solução de celulose em LI (5%, m/m) foi obtida após 1 h, a 80 °C. Ao se empregar aquecimento por MW, nessas mesmas condições de proporção celulose/LI, temperatura e agitação, foram necessários apenas 10 min para a dissolução da celulose. Podemos concluir que o uso de MW na dissolução de celulose em (AlBulmCl) é mais eficiente frente ao aquecimento térmico.

Para a reação em LiCl/DMAc é necessária uma etapa de ativação da celulose (Bianchi et al., 1985; Martins et al., 2008), sem a qual não se obtém uma solução límpida de celulose e livre de agregados. Esta mesma etapa foi empregada em algumas reações de celulose em LIs (Barthel e Heinze, 2006; Heinze et al., 2006). Visto isto, realizamos os seguintes experimentos: utilizando aquecimento térmico, a celulose MC foi dissolvida diretamente em (AlBulmCl), ou após ter sido previamente ativada, a 110 °C por 1 h sob pressão reduzida (2 mmHg). Em seguida, ambas as soluções celulose/LI foram submetidas à reação de acetilação com anidrido acético, nas mesmas condições experimentais, 24 h a 80 °C, e razão molar $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{UAG} = 3$. O mesmo GS foi obtido nas duas reações, 2,0, sugerindo que a etapa de ativação térmica não é necessária. O fato da secagem da celulose não interferir nos resultados da dissolução e derivatização, mostra-se coerente com o fato da atividade da água ser reduzida nos líquidos iônicos. Desta maneira, compostos sensíveis à água podem ser empregados nestes solventes sem uma rigorosa secagem prévia (Amigues et al., 2006). Com os resultados obtidos, utilizando-se o aquecimento convencional,

ficou decidido que para as sínteses de ésteres de celulose em MW também não seria efetuada a etapa de ativação da celulose MC.

4.2.2.1. Estudo Reológico

O estudo das propriedades reológicas é de extrema importância na derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação. A investigação do efeito da temperatura e da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade é relevante para a derivatização em *qualquer* solvente. Baixas viscosidades (η) favorecem a reação, por aumentarem a taxa de difusão dos reagentes, uma consequência da equação de Einstein-Stokes: $D = k_b T / 6\pi\eta a$, sendo, k_b e a referem-se à constante de Boltzmann e ao raio da partícula, respectivamente (Berry et al., 2000). Estudos anteriores revelaram que a diminuição da viscosidade aumenta a acessibilidade de alguns resíduos de aminoácido em enzimas (Somogyi et al., 1988), e a taxa de velocidade de reações enzimáticas (Sitnitsky, 2008). Consequentemente, esta diminuição da viscosidade do meio reacional deve gerar mudanças na acessibilidade/reactividade da celulose.

Inicialmente, será abordada uma discussão sobre a viscosidade, o efeito da temperatura e a energia de ativação para escoamento viscoso, do líquido iônico (AlBulmCl). Além disso, será apresentada a investigação destas propriedades para o sistema de solvente LiCl/DMAc, outro LI de estrutura similar, AlMelmCl e um líquido tipicamente viscoso, glicerol. Desta maneira, poderemos comparar e analisar as variações da viscosidade e o comportamento desses sistemas.

A Figura 4.15 ilustra o comportamento reológico do (AlBulmCl) em diferentes temperaturas. Na parte (A), observa-se claramente o comportamento

Newtoniano do LI, isto é, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Além disso, o decaimento exponencial da viscosidade (na ausência de cisalhamento; “zero shear”) em função do aumento da temperatura é mostrado na parte (B).

Figura 4.15. Dependência da viscosidade (η) do (AlBulmCl) com a taxa de cisalhamento (A) e com a temperatura (B).

Observa-se um comportamento similar (fluido Newtoniano; decaimento exponencial da η em função da T) para AlMelmCl, LiCl/DMAc e glicerol. As equações que descrevem a dependência da η com a T obedecem à equação do tipo Arrhenius e estão listadas na Tabela 4.13. A energia de ativação para o escoamento viscoso (“viscous flow”) do fluido, E_{fluido} , dada pela Equação 4.6, também é mostrada na Tabela 4.13.

$$\ln \eta = \ln A + E_{\text{fluido}} / RT \quad (\text{Equação 4.6})$$

Tabela 4.13. Dependência da η com a T , valores da viscosidade a 25 °C e energia de ativação do fluido para os diversos solventes.

Solvente	η 25°C, mPa s	Dependência da η com a $T^{(a)}$	Energia de ativação do fluido, E_{fluido} , kcal mol ⁻¹
(AlBulmCl)	3220	$\eta = 4,37 \times 10^{13} \times e^{(-T/12,76)}$; $r^2 = 0,9962$	13,9
(AlMelmCl)	2010	$\eta = 5,23 \times 10^{13} \times e^{(-T/12,42)}$; $r^2 = 0,9940$	14,4
LiCl/DMAc	6,5	$\eta = 2,18 + 6,12 \times 10^6 e^{(-T/21,04)}$; $r^2 = 1$	3,6
Glicerol	934	$\eta = 2,47 \times 10^{11} \times e^{(-T/15,36)}$; $r^2 = 0,9982$	12,3

(a) Valores de (r^2) referentes aos coeficientes de correlação das regressões não lineares.

Figura 4.16. Resultados da aplicação da Equação 4.6 nos dados da viscosidade do (AlBulmCl); (AlMelmCl); LiCl/DMAc, e glicerol.

Os dados da Tabela 4.13 indicam que, com o aumento da temperatura, tanto os LIs, quanto o glicerol, sofrem uma redução bem acentuada da viscosidade. Por outro lado, LiCl/DMAc sofre uma redução relativamente bem menor. Esta constatação está de acordo com os valores da energia de ativação do escoamento viscoso, uma vez que estes são bem maiores para os LIs e glicerol. O interessante é que aumentando a temperatura tem-se um maior efeito sobre a viscosidade de (AlBulmCl) do que sobre o (AlMelmCl), embora a viscosidade do primeiro seja 60% maior que a do último, à temperatura de 25 °C. A diferença entre os valores de $E_{\text{fluído}}$ dos LIs e glicerol pode ser atribuída à diferença estrutural, devido às interações eletrostáticas presentes somente nos LIs. Estes resultados mostram o efeito benéfico de aumento de temperatura na derivatização da celulose, uma vez que a alta viscosidade da solução dificulta a reação.

A seguir, será iniciada a discussão sobre as soluções de celulose. A Tabela 4.14 ilustra a dependência da viscosidade tanto do LI puro quanto da solução de celulose MC em LI 5% (m/m), em função da temperatura.

Tabela 4.14. Viscosidade do (AlBulmCl), e da solução 5% (m/m) de MC em AlBulmCl.

Temperatura, °C	Viscosidade do LI, Pa s	Viscosidade de MC/LI, Pa s
25	3,22	20,20
40	0,84	7,57
60	0,17	1,99
80	0,91	0,75

Podemos notar que a dissolução de MC no LI aumenta significativamente a viscosidade na taxa de cisalhamento zero ao se comparar com o LI puro; este aumento está na faixa de 6,3 a 11,6 vezes, dependendo da temperatura analisada. A 25 °C, a viscosidade de 5% (m/m) MC/(AlBulmCl) é aproximadamente 6,7 vezes maior do que para uma solução 5% (m/m) MC/LiCl/DMAc (Wei e Cheng, 2007). Estas informações prévias são importantes para se encontrar as condições ideais de temperatura e taxa de cisalhamento (na prática, a velocidade da agitação mecânica), desta forma contribuindo para o aumento do rendimento e da eficiência das reações de acilação. Devemos salientar que o comportamento reológico é dependente das características da celulose, como por exemplo, GPv, além da estrutura do LI e da temperatura. Até o presente momento, o estudo da viscosidade em sistemas celulose/LI foi pouco abordado (Gericke et al., 2009; Collier et al. 2009). Nosso estudo foi realizado com solução celulose/LI 5% (m/m), pois acima desta concentração a solução torna-se anisotrópica, gerando a diminuição da acessibilidade. Empregamos uma temperatura de até 80 °C, para o estudo do efeito da temperatura sobre a viscosidade, tendo em vista que a celulose degrada neste LI em temperaturas mais elevadas.

O comportamento reológico da solução de MC/(AlBulmCl), na faixa de temperatura de 25 a 80 °C, foi investigado. Observou-se um comportamento Newtoniano para as temperaturas de 25 e 40 °C, e apenas em baixas taxas de cisalhamento para as temperaturas de 60 e 80 °C, como ilustrado na parte A da Figura 4.17. Na parte B, encontra-se a dependência da taxa de cisalhamento zero em função da temperatura, sendo que o resultado da aplicação da equação

do tipo Arrhenius para a obtenção dos valores da energia de ativação para o E_{fluido} está ilustrado na parte C.

Figura 4.17. Comportamento reológico da solução 5% MC/(AlBulmCl). Parte (A): dependência da viscosidade da solução em função da taxa de cisalhamento; (B): dependência dos valores da viscosidade no cisalhamento zero em função da temperatura; (C): aplicação da Equação 4.6 nos resultados obtidos na parte B.

Os valores de E_{fluido} obtidos foram de 13,9 e 12,6 kcal/mol, para o LI puro e a solução MC/LI, respectivamente. Na literatura, a solução 3% de MC em acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EtMelmAc) apresenta E_{fluido} de 11,0 kcal/mol, similar ao obtido em nosso estudo, porém o comportamento desta solução é Newtoniano para temperaturas até 100 °C (Gericke et al., 2009). Já em nossa solução MC/(AlBulmCl), observa-se uma pronunciada diminuição da viscosidade ao se aumentar a taxa de cisalhamento a 80 °C (Figura 4.17, Parte A). Portanto, o controle/aumento da taxa de cisalhamento nas soluções do mesmo tipo de celulose (MC), pode ser indiferente ou gerar um grande impacto na viscosidade e, conseqüentemente, na reatividade, dependendo da estrutura do LI empregado, (EtMelmAc) (Gericke et al., 2009) ou (AlBulmCl), respectivamente.

Através deste estudo reológico, podemos concluir que, em nossas reações de derivatização da MC em (AlBulmCl) sob condições homogêneas de reação, o aumento da temperatura e a utilização de uma eficiente agitação mecânica favorecem a derivatização da celulose.

4.2.2.2. Efeito da Solubilização no LI nas Propriedades Físico-Químicas da Celulose Regenerada

Após a dissolução da celulose MC no (AlBulmCl), tanto por aquecimento convencional quanto, por MW, a solução obtida foi vertida em água, o precipitado de MC lavado até total remoção do LI, e seca ao ar. O GP_v , I_c e área superficial das amostras foram determinados e a morfologia analisada por MEV.

Na dissolução/derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação, o ideal é que não ocorra uma degradação excessiva do biopolímero. Foi observado que a dissolução da celulose em (AlBulmCl) não degrada o

biopolímero, uma vez que os valores de GP_v da celulose original e das regeneradas, tanto por aquecimento térmico quanto, por MW, foram os mesmos, 175. Este resultado é formidável, uma vez que na literatura temos que a celulose regenerada a partir de diferentes solventes degrada 6% em LiCl/DMAc por aquecimento térmico (El Seoud et al., 2000), 9-22% em (EtMelmCl) e (BuMelmCl), respectivamente por aquecimento por MW e cerca de 50% em (AlMelmCl) por aquecimento térmico (Zhang et al., 2005).

A Figura 4.18 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura da MC e da MC regenerada a partir da solução de (AlBulmCl). A textura das amostras regeneradas foi claramente alterada, quando comparadas com as partículas individuais observadas na parte B e a superfície rugosa ilustrada na parte C. Após a regeneração, observa-se um aglomerado de aspecto liso, vide parte E e F (aquecimento convencional), e H e I (MW), respectivamente. As morfologias dos cristalitos foram visivelmente modificadas, resultado das interações destes com o LI. Ao se comparar a dissolução por aquecimento térmico (parte E e F) e MW (parte H e I) observamos que a dissolução por MW afeta mais a morfologia da celulose regenerada do que por aquecimento convencional, gerando uma possível consequência na acessibilidade.

Esta mudança, no entanto, não é apenas morfológica, visto que o I_c decresce de 0,83 para 0,66 com aquecimento convencional e para 0,53 com aquecimento por MW (difratograma de raios x na Figura 4.19). Na literatura, por outro lado, temos que a MC regenerada da solução de LiCl/DMAc não apresenta mudança no I_c ; além disso, observa-se um alisamento das fibras, porém não há formação de um aglomerado como visto em nosso caso (parte D a H). Resultados anteriores levaram alguns autores a concluir que: “a dissolução em

LiCl/DMAc não afeta a cristalinidade da celulose e acarreta numa “desintegração” das partículas. Esta “desintegração” consequentemente gera um aumento na área superficial da celulose” (Wei e Cheng, 2007), embora tal aumento não tenha sido determinada por eles.

Figura 4.18. Microscopia Eletrônica de Varredura ilustrando o efeito da dissolução sobre a fibra. Micrografias A, B, e C são referentes à celulose MC depois de intumescida por água, (x100), (x500) e (x5000), respectivamente. Micrografias D, E, e F referem-se à MC regenerada após a dissolução em (AlBulmCl), (x100), (x500) e (x1000), respectivamente (Aquecimento Convencional). Micrografias G, H, e I após a dissolução no mesmo LI (x100), (x500) e (x1000), respectivamente, (Aquecimento MW)

Figura 4.19. Difratoograma de raios X da MC original, e da regenerada a partir da solução de (AlBulmCl) por aquecimento térmico e MW, respectivamente.

Por fim, determinamos a área superficial específica da celulose regenerada (m^2/g) de (AlBulmCl), por aquecimentos convencional e por MW, uma vez que esta propriedade serve como indicação da sua acessibilidade. A Figura 4.20 ilustra a adsorção da sonda pelas MCs regeneradas, obedecendo à isoterma de adsorção de Langmuir. A curva para a celulose original (não mostrada) é praticamente a mesma. Surpreendentemente, as áreas calculadas diferem muito pouco entre si: 112,2; 113,6 e 117,8 m^2/g , para MC, MC dissolvida por aquecimentos convencional e por MW, respectivamente. Isto contrasta com o grande aumento observado na área superficial quando eucalipto (47,35%) e algodão (73,8%) são submetidos à mercerização, como visto anteriormente. Este contraste pode ser explicado pela natureza dos mesoporos da MC (comparada com a estrutura microporosa das fibras das celulosas fibrosas) e sua larga faixa

de distribuição de tamanhos dos poros, ambos consequência do processo de fabricação (hidrólise ácida) da MC (Klemm et al., 1998; Ramos et al., 2005). Esta alta porosidade permite que o LI penetre com facilidade, desta forma diminuindo o I_c e modificando a morfologia do biopolímero, sem necessariamente aumentar significativamente a área superficial.

Figura 4.20. Curva de Langmuir para a adsorção do corante Vermelho do Congo na celulose regenerada, indicando a dependência entre a quantidade de indicador adsorvido pela celulose e a concentração residual. (A) aquecimento convencional; (B) MW.

Podemos concluir que a dissolução da celulose MC em (AlBulmCl), tanto por aquecimentos térmico, quanto por MW, acarreta mudanças nas propriedades físico-químicas e morfológicas da celulose, sendo favorável para a derivatização sob condições homogêneas, sem a degradação do biopolímero.

4.3. Derivatização da Celulose: Síntese de Ésteres e Ésteres Mistos de Ácidos Carboxílicos

Um extenso estudo da derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação foi realizado. Após a obtenção de uma solução de celulose em (AlBulmCl), foram realizadas diversas sínteses com anidridos carboxílicos, empregando aquecimentos térmico e por MW. Com o uso de aquecimento térmico, foram sintetizados acetatos e butiratos de celulose, além de ésteres mistos, acetatos/butiratos. Utilizando-se aquecimento por MW, foram sintetizados acetatos, propionatos, butiratos, pentanoatos e hexanoatos de celulose; desta maneira foi possível investigar o efeito do comprimento da cadeia do anidrido na eficiência da reação. Ésteres mistos, acetato/propionato, acetato/butirato, acetato/pentanoato e acetato/hexanoato, também foram preparados. Algumas propriedades físico-químicas desses produtos foram investigadas.

A formação de agregados de celulose na solução dificulta sua reação, pois quando formados restringem a acessibilidade do biopolímero. Amostras contendo 2,5 (solução); 5,0 (solução); e 7,5 (solução viscosa), 10 (pasta), 12,5 (pasta) e 15% (pasta) m/m de MC em (AlBulmCl) foram preparadas e examinadas, contra a luz, entre placas de Polaroid, a fim de se detectar a formação de fases líquido-cristalinas. Exceto para as duas primeiras amostras, as demais mostraram um comportamento anisotrópico. Consequentemente, a derivatização da celulose foi realizada com amostras contendo 5% (m/m) de celulose.

4.3.1. Ésteres Simples

A Tabela 4.15 e a Tabela 4.16 resumam os resultados obtidos para a acilação de MC utilizando aquecimentos convencional e MW, respectivamente. Devido ao grande número de resultados, e para melhor efeito didático, optamos por separá-los em duas tabelas distintas. Contudo, sempre que pertinente, será realizada a comparação destes valores no texto que se segue.

Tabela 4.15. Resultados da derivatização da MC por anidridos de ácidos carboxílicos^a utilizando *aquecimento convencional*.

Experimento	(RCO) ₂ O	GS Alvo	(RCO) ₂ O/UAG ^b	Tempo total de reação, h	GS Obtido
Otimização das condições de reação					
1	Acético	3	3,0	24	2,6
2	Acético	3	4,5	8	2,2
3	Acético	3	4,5	24	2,9
4	Butírico	3	4,5	24	2,0
5	Butírico	3	6	24	2,1
6	Butírico	3	4,5	48	2,7
Reprodutibilidade do GS					
7	Acético	1,8	2,6	24	1,7
8	Acético	2,0	3,1	24	2,0
9	Acético	2,4	3,5	24	2,4

a - Procedimento: MC dissolvida a 80 °C por 1 h, seguida pela reação na mesma temperatura. Tempo total da reação inclui o tempo requerido para a dissolução da celulose. Os valores de GS foram determinados por titulação. Todas as amostras foram realizadas em duplicatas; sendo a diferença entre elas menor que 4%.

b - Razão molar do anidrido/ UAG. Para uma reação estequiométrica, um GS = 3 deveria ser obtido quando a razão = 3.

Ésteres simples por aquecimento térmico.

Ao se realizar uma reação estequiométrica obtém-se um GS relativamente alto (experimento 1), mas para se obter o triacetato foram necessárias 24 h de reação e 50% de excesso de anidrido acético (experimento 3). Os resultados dos experimentos 7 a 9 indicam que o GS obtido é muito próximo ao do desejado. Por exemplo, no experimento 7, calcula-se a quantidade de anidrido acético que deve ser adicionada à reação para se obter um GS de 1,8 e acrescenta-se um excesso molar de 50% (similar ao que foi realizado no experimento 3). O GS obtido foi 1,7, mostrando que *qualquer GS pode ser produzido por esse procedimento*. As reações com anidrido butírico são menos eficientes daquelas com anidrido acético (experimentos 4 a 6). É necessário um tempo maior de reação (48 versus 24 h) para se obter o tributirato de celulose. Este fato pode ser explicado levando-se em consideração a diferença de volume molar, o anidrido butírico é 1,73 vezes mais volumoso que o acético, e a de velocidade de hidrólise, o anidrido acético é hidrolisado 3,02 mais rapidamente que o butírico (El Seoud et al., 1997; Vles, 1933).

Ésteres simples usando aquecimento por micro-ondas.

Na Tabela 4.16 são apresentados os GS encontrados para a acilação de MC utilizando MW. Depois dos resultados obtidos com aquecimento convencional, em que foram utilizados como materiais de partida anidros carboxílicos com dois e quatro átomos de carbono decidiu-se avaliar em mais pormenor o efeito do aumento da cadeia carbônica desses anidridos. Assim, a acilação foi realizada utilizando anidridos contendo dois, três, quatro, cinco e seis átomos de carbono.

Tabela 4.16. Resultados da derivatização da MC por anidridos de ácidos carboxílicos utilizando *MW*.

Exp.	(RCO) ₂ O	GS alvo	(RCO) ₂ O/UAG ^a	Potência de radiação, W	Temperatura, °C	Tempo total de reação, h	GS ^b
Otimização das condições de reação							
10	Acético	3,0	3	15	60	2	1,5
11	Acético	3,0	3	15	60	3	1,6
12 ^c	Acético+ piridina	3,0	3	15	60	2	1,7
13	Acético	3,0	4,5	30	80	5	2,5
14	Acético	3,0	4,5	30	80	8	2,8
Reprodutibilidade do GS							
15	Acético	1,6	2,4	30	80	8	1,5
16	Acético	2,0	3,0	30	80	8	1,9
17	Acético	2,4	3,6	30	80	8	2,3
Efeito do volume molar do anidrido							
18	Propiônico	3,0	4,5	30	80	8	2,5
19	Propiônico	3,0	4,5	30	80	10	2,9
20	Butírico	3,0	4,5	30	80	8	2,4
21	Butírico	3,0	4,5	30	80	12	2,8
22	Pentanóico	3,0	4,5	30	80	8	2,9
23	Hexanóico	3,0	4,5	30	80	8	2,9
24	Hexanóico	3,0	4,5	30	80	6	2,7

a - Razão molar do anidrido/UAG. Para uma reação estequiométrica, um GS = 3 deveria ser obtido quando a razão = 3.

b - Os valores de GS foram determinados por titulação. Todas as amostras foram realizadas em duplicatas; sendo a diferença entre elas menor que 4%.

c - Experimento realizado na presença de piridina como catalisador na razão molar de 2:1 Piridina/(CH₃CO)₂O.

Nos experimentos 10 a 12 foram mantidas constantes a razão molar entre anidrido acético e UAG, a potência de radiação e a temperatura (3, 15 W e 60

°C, respectivamente) e os valores encontrados de GS foram relativamente baixos, mesmo na presença do catalisador (experimento 12). Nos experimentos 13 e 14, utilizou-se um excesso de 50% do reagente acilante, além de um aumento na potência aplicada e na temperatura e, após 8 h de reação, obteve-se GS = 2,8 (experimento 14). É importante observar que uma síntese similar ao experimento 14, realizada utilizando aquecimento convencional, forneceu um GS de 2,2 (experimento 2, Tabela 4.15) o que salientando a eficiência do aquecimento por micro-ondas.

Para verificar a reprodutibilidade das sínteses, nos experimentos 15 a 17 utilizaram-se razões molares de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{AGU}$ para obter GS de 1,6; 2,0 e 2,4. Os valores encontrados foram 1,5; 2,0 e 2,3, respectivamente, mostrando novamente que, assim como por aquecimento convencional, também aqui *qualquer GS pode ser obtido* ao se utilizar o (AlBulmCl).

O efeito do aumento da cadeia do agente acilante sobre a reatividade do biopolímero foi investigado (experimentos 18 a 24). Experimentos com os demais anidridos foram realizados nas condições otimizadas da acetilação para a obtenção de um $\text{GS} \geq 2,8$ (8 h de reação, 80 °C, 30 W). Os experimentos 18 e 20 mostraram que nessas condições os triésteres não são obtidos, GS de 2,5 e 2,4 para propionato e butirato, respectivamente. Para obter os triésteres foram exigidos maiores tempos de reação. No caso do propionato foram necessárias 10 h de reação (experimento 19), enquanto do butirato 12 h (experimento 21), para obter GS de 2,9 e 2,8, respectivamente. Este efeito da diminuição do GS em função do aumento da cadeia é de se esperar, uma vez que, k_{obs} da hidrólise do anidrido etanóico é 1,84 e 3,02 mais rápido do que para os anidridos propiônicos e butanóicos, respectivamente (Collier et al., 2009; Gericke et al.,

2009). Entretanto, surpreendentemente, altos GS foram obtidos para a esterificação por anidridos pentanóico e hexanóico (experimentos 22 e 23); com este último, um alto GS, 2,7, é observado após apenas 6 h de reação (experimento 24). A Figura 4.21 ilustra o comportamento do GS em função do tamanho da cadeia alquílica dos anidridos, experimentos 14, 19, 21, 22 e 23.

Figura 4.21. Grau de substituição em função do número de carbonos da cadeia de anidrido.

Esta dependência do GS, em função do tamanho da cadeia dos reagentes, já fora observada anteriormente por outros autores, porém sem uma explicação adequada dos fatos. Por exemplo, a acilação da celulose por carboxilatos de vinila em $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ (acetato e dodecanoato) (Ciaccio et al., 2003); por cloretos de acila ou anidridos ácidos (acetato a hexanoato) em (BuMeImCl) (Heinze et al., 2008); e por cloretos de acila (dodecanoil, tetradecanoil, hexadecanoil, octadecanoil, e (Z)-9-octadecanoil) em LiCl/DMAc

(Crépy et al., 2009). Esta inesperada reatividade do dodecanoato de vinila, em relação ao acetato, foi explicada pela penetração do volumoso grupo acila na estrutura do biopolímero. Esta penetração, por sua vez, gera uma separação das cadeias da celulose, quebrando as ligações de hidrogênio, desta forma aumentando a acessibilidade e consequentemente o GS (Ciacco et al., 2003). Se esse aumento da acessibilidade fosse o único fator envolvido em nossas reações, os valores de GS deveriam aumentar em função do aumento do tamanho da cadeia do anidrido, e este fato não foi observado em todos os casos, visto que os propionatos e butiratos diminuíram o GS em mesmas condições experimentais do que os acetatos. Com base em dados da literatura, a dependência de k_2 da reação de transferência do grupo acila em função do tamanho da cadeia não ofereceu explicações plausíveis. Entretanto, os valores de k_2 da hidrólise de carboxilatos de etila, catalisada por base, diminuem de acetatos para butiratos, permanecendo praticamente constantes até ésteres octanóicos (Evans et al., 1938). Por outro lado, quando a hidrólise destes mesmos ésteres catalisada por ácido, k_2 diminui em função do aumento da cadeia do grupo acila (Davies e Evans, 1940). Com base nestas informações, determinamos os valores de k_2 e os parâmetros de ativação para um sistema modelo, a saber, a hidrólise espontânea dos anidridos acético, butírico e hexanóico em solução aquosa de acetonitrila. As constantes de velocidade em diferentes temperaturas e os correspondentes parâmetros de ativação encontram-se listados na Tabela 4.17 e Tabela 4.18, respectivamente.

Tabela 4.17. Dependência da constante de velocidade de segunda ordem, k_2 , em função da temperatura para a hidrólise dos anidridos acético, butanóico e hexanóico.

Anidrido	Constante de Velocidade (k_2 , L mol ⁻¹ s ⁻¹) ^a					
	25 °C	35 °C	45 °C	50 °C	55 °C	65 °C
Acético	$9,8 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$		$8,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
Butanóico		$4,2 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$
Hexanóico	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$		$6,7 \times 10^{-4}$	

a- Solvente: 30% acetonitrila em água, força iônica = 0,02 mol/L (KCl). Os valores de k_2 foram obtidos dividindo a constante de velocidade, k_{obs} , por 41,03, referente a concentração de água da mistura binária.

Tabela 4.18. Parâmetros de ativação da hidrólise dos anidridos ácidos em meio aquoso.^a

Anidrido	Parâmetros de Ativação			
	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mol) ^b	$\Delta S^\ddagger$ (cal mol) ^b	$T\Delta S^\ddagger$ (kcal mol) ^b	$\Delta G^\ddagger$ (kcal mol) ^b
Acético	12,6	-39,4	-11,7	24,3
Butanóico	12,1 (-0,5)	-44,1	-13,2 (-1,5)	25,2
Hexanóico	10,5 (-2,1)	-41,2	-12,3 (-0,6)	22,8

a- Solvente empregado: 30% acetonitrila em água, força iônica = 0,02 mol/L (KCl)

b- Os parâmetros de ativação foram calculados a 25 °C, os valores entre parênteses referem-se a (parâmetro de ativação do anidrido – parâmetro de ativação do anidrido acético)

A etapa determinante da reação dos três anidridos estudados ocorre via ataque da água sobre o grupo acila. Em geral, uma molécula de água atua como nucleófilo e as outras como base gera. (Davies e Hogg, 1883; Gandour et al., 1980; Yamabe e Ishikawa, 1997). Em nosso estudo, é de se esperar que a

hidrólise dos anidridos ocorra por este mesmo estado de transição. Como mostrado na Tabela 4.18, a variação ($\Delta G^\ddagger$ anidrido butírico – $\Delta G^\ddagger$ anidrido acético) apresenta diferentes contribuições em termos entálpicos e entrópicos, sendo este último dominante. Por outro lado, ($\Delta G^\ddagger$ anidrido hexanóico – $\Delta G^\ddagger$ anidrido acético) esta contribuição é essencialmente entálpica. Ou seja, ao se analisar a hidrólise da série de anidridos com dois, quatro e seis átomos de carbono temos que, o termo entrópico torna-se desfavorável (mais para o anidrido butírico do que para o hexanóico), enquanto que o termo entálpico decresce progressivamente. Na Tabela 4.18 podemos notar que estes dois efeitos são compensados no caso do anidrido butírico, porém para o anidrido hexanóico o fator da dessolvatação é predominante.

Com base nos resultados obtidos para o modelo discutido acima, sugerimos que dois efeitos (opostos) influenciam na acilação da celulose por uma série homóloga de anidridos. Ou seja, a reação é dificultada (entropicamente) pelo efeito estérico, ao se aumentar o tamanho da cadeia dos anidridos. Ao mesmo tempo, favorecida por interações hidrofóbicas entre os anidridos e a superfície da celulose, na qual a lipofilicidade aumenta durante a reação, isto é, à medida que ocorre a substituição dos grupos hidroxilas pelos grupos acilas. Esta interação cooperativa, descrita esquematicamente na Figura 4.22 para o anidrido hexanóico, provavelmente diminui a entalpia de ativação, como resultado da dessolvatação das espécies substituídas. Este efeito hidrofóbico em soluções de polissacarídeos foi utilizado para explicar: o comportamento de fases e propriedades de misturas de surfactante e éteres de celulose de diferentes hidrofobicidades (Joabsson e Lindman, 2000; Thuresson e

Lindman, 1997) e a agregação de soluções aquosas de ésteres aniônicos de celulose (Wei et al., 2008).

Figura 4.22. Esquema explicativo do efeito das interações hidrofóbicas entre o anidrido hexanóico e os grupos acilas da celobiose.

4.3.1.1. Propriedades dos Ésteres Simples

Algumas propriedades dos ésteres sintetizados foram investigadas. Na Figura 4.23 são apresentados os espectros de IV dos ésteres de celulose, sintetizados por MW, que apresentam ν_{OH} e $\nu_{C=O}$ a 3130 e 1752 cm^{-1} (acetato), 3421 e 1750 cm^{-1} (propionato), 3345 e 1746 cm^{-1} (butirato), 3345 e 1755 cm^{-1} (pentanoato) e 3413 e 1755 cm^{-1} (hexanoato).

Figura 4.23. Espectro de IV para acetato, propionato, butirato, pentanoato e hexanoato de celulose.

A Tabela 4.19 mostra os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m) e a solubilidade dos ésteres de celulose em alguns solventes. Como esperado, os valores de T_m diminuem com o aumento do tamanho do grupo acila e para um mesmo éster, o aumento de GS diminui o valor da T_m . Os valores de T_m para o pentanoato e hexanoato de celulose não foram detectados. Esta dificuldade nas medidas foi reportada anteriormente, onde se constatou que para a determinação desta propriedade é necessário empregar um longo tempo de análise (até 18 h) (Glasser et al., 1995).

Tabela 4.19. Solubilidade e T_m dos ésteres simples de celulose homogeneamente preparados em (AlBulmCl).

Éster	GS	T_m , °C	Solubilidade ^a			
			Acetona	Clorofórmio	Xileno	DMSO
Acetato	2,8	296	+	+	-	+
Propionato	2,9	221	+	+	+	+
Butirato	2,8	202	+	+	+	+
Pentanoato	2,9	----	+	+	+	+
Hexanoato	2,9	----	+	+	+	+

a - À temperatura ambiente; solubilidade de solução a 1% (m/v): + indica que o éster é solúvel; enquanto - indica que é insolúvel.

A distribuição relativa dos grupos acetila nas posições C-2, C-3 e C-6 foi determinada pela integração dos picos de RMN de ^{13}C para a amostra de acetato de celulose com GS = 2,2 e 1,9, aquecimento térmico e MW, respectivamente. Os picos de (C=O) foram previamente deconvoluídos e a seguinte ordem de reatividade dos grupos hidroxilas foi encontrada: C-6 > C-2 > C-3, com as correspondentes frações de 1,08/0,7/0,42, no produto de aquecimento térmico. No acetato de celulose (GS = 1,9) sintetizado em MW, a mesma ordem de reatividade foi observada, com as frações de (0,9) C-6, (0,6) C-2, (0,4) C-3.

Por fim, investigamos a degradação do biopolímero após as sínteses, sendo observado um decréscimo de 12 e 16% no GP do produto triacetato de celulose, sintetizado por aquecimento térmico e MW, respectivamente. Na literatura são encontrados decréscimos de 17 a 30% para furoatos de celulose sintetizados em cloreto de 3-(1-butil)-1-metilimidazólio (Schluffer et al., 2006), e 6% para acetatos de celulose preparados em LiCl/DMAc (Barthel e Heinze, 2006).

4.3.2. Ésteres Mistos

A preparação de ésteres mistos de celulose em LIs praticamente não tem sido estudada (Schlufter et al., 2006), embora sejam de grande importância, por exemplo, na produção de membranas de hemodiálise. O caráter hidrofílico/hidrofóbico das membranas de hemodiálise é dado pela razão acetato/butirato dos ésteres mistos, e é de extrema importância para a compatibilidade com o sangue (Hoenich et al., 1997; Murugesan et al., 2006). A princípio, a composição dos ésteres mistos de celulose pode ser controlada pela razão entre os reagentes acilantes, as reatividades dos mesmos e a ordem de introdução de cada agente acilante.

Ésteres mistos por aquecimento térmico.

Devido à reação lenta com anidrido butírico, o tempo total de reação para a preparação dos ésteres mistos foi de 24 e 48 h (Tabela 4.20) por aquecimento convencional. Em todas as reações, a razão molar de anidridos (acético + butírico)/UAG foi mantida em 4,5. O experimento 25 mostra o resultado ao se introduzir os anidridos simultaneamente; numa razão 1:1, o GS total obtido de 2,2 encontra-se próximo ao valor médio de GS = 2,45 dos ésteres simples (experimentos 3 e 4 da Tabela 4.15). O resultado mostrado no experimento 26 refere-se àquele no qual a razão anidrido acético/butírico foi de 2:1, sendo que o anidrido acético foi adicionado primeiro e só após 6 h de reação se introduziu o butírico. Quando esta seqüência foi mantida e a razão entre os anidridos invertida, isto é, acético/butírico 1:2, o GS total decaiu para 2,0, embora o produto ainda contenha mais acetato que butirato (experimento 27). Observa-se

uma acilação quase total (GS = 2,9), com uma predominância de acetato no produto, ao se reagir por 24 h com anidrido acético, seguido pela adição de anidrido butírico e a reação sendo completada em 48 h (experimento 28). Em resumo, a Tabela 4.20 apresenta resultados interessantes sobre a obtenção de ésteres mistos de celulose e mostra que é possível ajustar seu caráter hidrofílico/hidrofóbico, dado pela composição, simplesmente por uma combinação de quantidades relativas de anidridos utilizados e respectiva ordem de introdução de cada reagente.

Tabela 4.20. Síntese de ésteres mistos sob condições homogêneas de reação em (AlBulmCl).^{a,b}

Exp.	(CH ₃ CO) ₂ O/ UAG	(C ₃ H ₇ CO) ₂ O/ UAG	Tempo de reação apenas com anidrido acético, h	Tempo total de reação, h	GS Total	GS Acetato	GS Butirato
25	2,25	2,25	0	24	2,2	1,4	0,8
26	3,0	1,5	6	48	2,4	2,0	0,4
27	1,5	3,0	6	48	2,0	1,1	0,9
28	3,0	1,5	24	48	2,9	2,5	0,4

a - Tempo total de reação inclui 1 h de dissolução. A razão molar total entre (RCO)₂O/UAG foi de 4.5; temperatura de dissolução/reação = 80°C.

b - No GS total e no GS parcial, a quantidade do grupo acila foi calculada pelo espectro de RMN de ¹H, *vide* parte experimental.

Ésteres mistos por aquecimento de micro-ondas.

A Tabela 4.21 apresenta os valores totais e parciais dos GS dos ésteres mistos sintetizados em MW. A razão molar entre os agentes acilantes foi sempre de 1:1, o excesso total de anidridos de 50% em relação a UAG e os reagentes foram adicionados simultaneamente. O tempo de reação foi de 6 h, isto é, um

tempo menor do que as condições otimizadas para o éster simples (acetato de celulose); desta forma, será possível comparar a reatividade dos dois anidridos sobre o biopolímero. Os resultados são bastante interessantes, porque, em apenas 6 h de reação (25% do tempo necessário para síntese com aquecimento convencional), os valores de GS_{total} obtidos são bastante elevados. É constatado que conforme o acetato reage, ocorre um aumento da acessibilidade à celulose, facilitando, assim, a reação com outros grupos. Para os anidridos acético e butírico, o GS_{total} diminui à medida que o volume molar aumenta e o $GS_{parcial}$ do grupo acetato é sempre maior que os outros agentes acilantes.

Tabela 4.21. Síntese de ésteres mistos sob condições homogêneas de reação em (AlBulmCl) assistido por MW.^{a,b}

Exp.	Éster Misto	Razão Molar ^a	Tempo de reação, h	GS Total ^b	GS Acetato ^b	GS outro éster ^b
29	Acetato/propionato	1:1	6	2.8	1.5	1.3
30	Acetato/butirato	1:1	6	2.4	1.4	1.0
31	Acetato/pentanoato	1:1	6	2.5	1.4	1.1
32	Acetato/hexanoato	1:1	6	2.5	1.4	1.1

a – GS calculado de $((RCO)_2O/UAG) \times 1,5$.

b – O GS total e o parcial de cada grupo acila foram calculados a partir dos espectros de RMN de 1H .

Ao se comparar os resultados do experimento 25 (Tabela 4.20) com o experimento 30 (Tabela 4.21), onde a preparação do éster misto acetato/butirato foi realizada da mesma maneira, apenas se diferenciando no tempo de reação, 24 e 6 h, para aquecimento térmico e MW, respectivamente, observa-se claramente a eficiência do uso de MW frente ao aquecimento convencional na

dissolução/derivatização da celulose. Ou seja, mesmo com um tempo de reação elevado, o valor de GS para a síntese com aquecimento térmico é menor do que com MW.

4.3.2.1. Propriedades dos Ésteres Mistos

Na Figura 4.24 são apresentados os espectros de IV dos ésteres mistos de celulose que apresentam $\nu_{\text{C=O}}$ 1752 cm^{-1} (acetato/propionato, $\text{GS}_{\text{total}} = 2,8$), 1746 cm^{-1} (acetato/butirato, $\text{GS}_{\text{total}} = 2,4$), 1750 cm^{-1} (acetato/pentanoato, $\text{GS}_{\text{total}} = 2,5$) e 1755 cm^{-1} (acetato/hexanoato, $\text{GS}_{\text{total}} = 2,5$). Como os valores da $\nu_{\text{C=O}}$ são muito próximos, só é possível observar uma única banda de C=O para todos os ésteres mistos, estando em conformidade com os valores encontrados na literatura. (Spectral Database for Organic Compounds, SDBS)

Figura 4.24. Espectros de IV obtidos para os ésteres mistos.

Os valores de T_m para os ésteres mistos sintetizados em MW foram determinados por DSC. Dois valores de T_m foram observados para acetato/propionato ($GS_{total} = 2,8$; $GS_{acetato} = 1,5$) e acetato/butirato ($GS_{total} = 2,4$; $GS_{acetato} = 1,4$), 159 e 254 °C, e 160 e 259 °C, respectivamente. Estes resultados de T_m podem estar relacionados com a quantidade do grupo acila presente, e sugerem a existência de duas morfologias cristalinas distintas, uma consequência química dos segmentos em bloco do biopolímero. Um estudo detalhado sobre essa natureza morfológica resultando em dois valores de T_m nunca fora realizado (Glasser et al., 1995; Uryash et al., 1985).

Apenas um único valor de T_m foi obtido para os ésteres acetato/pentanoato e acetato/hexanoato, 158 e 143 °C, respectivamente. Na literatura temos resultados similares para ésteres mistos acetato/hexanoato, e para se obter dois valores de T_m , provavelmente um longo tempo de análise é requerido (Glasser et al., 1995).

4.4. Recuperação e Reciclagem do (AlBulmCl)

Na química da celulose, a substituição de sistemas de solventes amplamente estudados, como LiCl/DMAc, pela utilização de novos solventes, como os líquidos iônicos, se mostra um campo ainda a ser explorado. Com base em catálogos atuais de fornecedores de reagentes, o custo de 100 g de (BuMelmCl) é aproximadamente 13 vezes maior que o de 100 g de solução 8% LiCl/DMAc. Esta diferença de custo certamente irá diminuir com o aumento das aplicações dos LIs. A recuperação do LI pode ser realizada ou por destilação de

todos os voláteis ou por separação da fase rica em LI com a adição de eletrólito, seguida pela destilação de materiais voláteis (Wu et al., 2004).

Após a reação de acilação de celulose, diversos procedimentos foram empregados com a finalidade de recuperar o (AlBulmCl). A mistura reacional foi adicionada lentamente a 75 mL de água e o éster de celulose então separado por filtração por sucção. Inicialmente, tentou-se a extração do LI por CH_2Cl_2 , porém este método é de baixa eficiência: 3% de recuperação após 3 extrações de 75 mL cada. Em outra tentativa, os compostos voláteis (água e ácido) foram removidos por evaporação rotativa, seguido por aquecimento sob pressão reduzida, a 110 °C por 8 h. Verificou-se que este procedimento foi satisfatório para o LI contaminado por ácido acético, mas que não removeu totalmente os demais ácidos, mesmo após 24 h. Numa terceira tentativa, a mistura aquosa do filtrado foi neutralizada com K_2CO_3 . Quando a maior parte da água presente foi evaporada, o LI tornou-se turvo devido à precipitação de acetato de potássio. Então, adicionou-se acetona, seguido de filtragem e evaporação dos solventes orgânicos voláteis (rendimento: 74%). Este procedimento, entretanto, não foi eficiente no caso dos demais ácidos, uma vez que os respectivos sais de potássio não precipitam. Finalmente, o procedimento de “salting out” foi empregado com a finalidade de separar a mistura aquosa (após a neutralização) em duas fases, uma superior enriquecida de LI, e uma inferior contendo uma solução aquosa com os sais de potássio. Na literatura, utiliza-se uma solução (de elevado pH) de K_3PO_4 , o que provoca alguma troca do contra-íon do LI (Cl^-) por OH^- do meio (Gutowski et al., 2003). Assim, optamos pelo uso de Na_2HPO_4 , sendo que as proporções utilizadas de LI/ Na_2HPO_4 /água foram 28,5/14,7/57 % em massa; observou-se uma separação nítida de fases. Após a remoção dos

compostos voláteis, o rendimento obtido foi de 85%. A Tabela 4.22 apresenta os valores de deslocamentos químicos para o (AlBulmCl), enquanto que a Figura 4.25 mostra os espectros de RMN de ^1H do LI puro e do reciclado, respectivamente. O LI recuperado foi reutilizado em uma reação de acetilação e o mesmo GS foi obtido, comprovando assim a eficiência na reciclagem do LI.

Tabela 4.22. Valores de deslocamentos químicos (ppm) para (AlBulmCl).

δ/ppm	J/Hz
10,72 (s)	
7,54 (s)	
7,64 (s)	
5,07 (d)	$J_{6-7} = 6,4$
6,09 a 6,14 (m)	$J_{7-9} = 10,0$
5,48 (d)	$J_{7-8} = 9,0$
5,45 (d)	$J_{8-9} = 1,8$
4,37 (t)	$J_{10-11} = 7,4$
1,93 (qt)	$J_{11-12} = 7,4$
1.390 (sx)	$J_{12-13} = 7,3$
0.964 (t)	

Valores obtidos a 300 MHz e 25 °C, em CDCl_3 usando TMS como referência interna. Abreviação empregada para a multiplicidade dos picos: d, dubleto; qt, quinteto; s, singleto; sx, sexteto e t, tripleto, respectivamente.

Figura 4.25. Espectro de RMN de ^1H do LI puro e após a reciclagem, solvente CDCl_3 .

4.5. Propriedades dos Produtos: Estudo da Dependência das Propriedades dos Acetatos de Celulose e Seus Filmes no Grau de Substituição do Biopolímero: Uso de Sondas Solvatocrômicas e Análise Térmica

A acilação da celulose causa diversas modificações nas propriedades físico-químicas relevantes para suas aplicações, incluindo as propriedades térmicas, como temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e decomposição (T_{decomp}); na solubilidade em solventes orgânicos, como clorofórmio e acetona (Carollo, 2004; Rustemeyer, 2004), e nas propriedades óticas (Necula et al., 2010). A hemodiálise é um campo na qual a derivatização é

de extrema importância. O contato do sangue por um longo período com substâncias extracelulares, tais como filtro de celulose, pode causar efeitos colaterais como, por exemplo, a coagulação. Portanto, a hemo-compatibilidade se tornou um campo de pesquisa bastante explorado. Testes com diversos derivados de celulose, incluindo ésteres (Diamantoglou et al., 1994), éteres (Toufik et al., 1995), além de outros derivados (Diamantoglou et al., 1999), tem revelado que esses compostos possuem uma maior compatibilidade com o sangue do que o próprio biopolímero.

Embora os acetatos de celulose, ACs, sejam de extrema importância industrial, não foi realizado nenhum *estudo sistemático* relacionando o efeito da variação do GS de ésteres de celulose, mais especificamente ACs, com as propriedades mais relevantes de aplicação. Com isso, decidimos determinar tais propriedades sob dois enfoques distintos:

- (i) Determinar as propriedades (polaridade empírica ($E_T(33)$); acidez (α); basicidade (β); dipolaridade/polarizabilidade (π^*)) de filmes usando sondas solvatocrômicas;
- (ii) Determinar as propriedades térmicas, T_g , T_m e T_{decomp} , usando técnicas de análise térmica, DSC e TG.

O estudo visa responder à seguinte pergunta: A dependência das propriedades de filmes de AC sobre o GS pode ser quantificada e descrita através de uma relação simples?

As medidas foram realizadas para nove amostras de ACs, com GS entre 0,83 e 3,0. As sondas empregadas para determinar a polaridade empírica, acidez, basicidade e dipolaridade/polarizabilidade encontram-se na Figura 4.26. Além disso, dois sistemas, mistura de etanol e acetato de etila (EtOH-EtAc), e

celulose e triacetato de celulose, TAC, foram empregados como modelos para acetatos de diferentes GS, já que ambos os modelos contêm os grupos OH e acetato dos ACs.

Figura 4.26. Estruturas moleculares das sondas empregadas neste estudo. Sondas 1, 2, 3, WB, RB referem-se a 4-nitroanilina; 4-nitroanisol; 4-nitro-*N,N*-dimetil-anilina; 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridinium-1-il)fenolato; e 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-piridinium-1-il)fenolato, respectivamente.

4.5.1. Efeito do GS nas Propriedades $E_T(33)$, α , β e π^* de Filmes Usando Sondas Solvatocrômicas

Sondas solvatocrômicas têm sido empregadas no estudo de propriedades de superfícies de sólidos inorgânicos, como por exemplo, sílica, alumina, dióxido de titânio (Spange et al., 2000; Zimmermann et al., 2002; El Seoud et al., 2010). Além disso, diversas amostras foram caracterizadas utilizando-se desse método, dentre essas: Celuloses, nativa ou após algum tratamento, e outros carboidratos (celulose microcristalina, de bactéria, de algodão regenerada; quitina, quitosana, amido) (Spange et al., 2003).

As sondas empregadas neste estudo têm sido amplamente estudadas em solventes puros, misturas de solventes (El Seoud, 2007; El Seoud, 2009), superfície sólida (Khristenko et al., 2006), incluindo celulose (Matsuguchi et al., 1997). A sonda WB foi empregada porque possui um pKa, em meio aquoso, relativamente baixo, 4,78, de modo que a eventual presença de traços de ácido na superfície do éster (formado por hidrólise ou como sub-produto da reação, que não foi adequadamente removido durante a purificação) não irá causar problemas nas medidas. Tal preocupação se justifica pelo fato de que caso o oxigênio do fenolato, do indicador, seja protonado, a banda de transferência de carga desaparece, impossibilitando a realização das medidas. Além disso, $E_T(33)$ pode ser facilmente convertida para a escala de polaridade mais empregada, a do indicador RB, $E_T(30)$, através da correlação linear: $E_T(30) = 0,979 E_T(33) - 7,461$ (Tada et al., 2000).

4.5.1.1. Uso de sistemas de modelos para os acetatos de celulose

A resposta das sondas solvatocrômicas para as propriedades do meio tem sido empregada satisfatoriamente como modelos para descrever a complexa dependência das constantes de velocidade e parâmetros de ativação de reações de transferência do grupo acila com a composição do meio (El Seoud et al., 2007; El Seoud e Siviero, 2006). Além disso, como mostrado anteriormente, o intumescimento da celulose por 28 solventes, próticos e apróticos, é descrito satisfatoriamente por uma simples equação contendo três descritores, dentre esses volume molar, β , e π^* . Com isso, a determinação de

parâmetros solvatocrômicos e o estudo solvatocrômico em sistemas de modelos são muito utilizados na investigação do efeito da variação sistemática das propriedades do meio, em diversos fenômenos químicos. Como sistemas de modelos, foram empregadas misturas de EtOH e EtAc; celulose e TAC; ambos apresentam a hidroxila e o grupo éster dos ACs estudados. Além disto, os modelos podem ser facilmente preparados obtendo-se *qualquer* GS, apenas misturando os dois componentes nas devidas proporções.

4.5.1.1.1. Solvatocromismo em Sistemas de Modelo

Líquidos: Misturas Etanol-Acetato de Etila

A Tabela 4.23 e Figura 4.27 (A a D) mostram a dependência dos parâmetros solvatocrômicos em função da composição das misturas binárias. Esta dependência é dada em função da escala de fração molar, isto é, $\chi_{(\text{AcEt})}$. Com o intuito de facilitar a comparação entre o sistema de modelo e os acetatos de celulose sintetizados, o eixo-X está representado como o “equivalente do GS em AcEt, $E\text{-GS}_{(\text{AcEt})}$ ”, sendo $(E\text{-GS}_{(\text{AcEt})} = 3$ para AcEt puro, isto é, $\chi_{(\text{AcEt})} = 1$). Como já discutido em trabalhos anteriores (El Seoud, 2007; El Seoud, 2009), a dependência não linear de $E_T(33)$ em função do $E\text{-GS}_{(\text{AcEt})}$ é consequência da solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura, neste caso, pelo etanol.

Tabela 4.23. Parâmetros solvatocrômicos para as misturas etanol-acetato de etila em função da composição da mistura binária.^a

E-GS(AcEt)^a	E_T(33) kcal mol⁻¹	α	β	π^*
0,00	60,70	0,86	0,75	0,54
0,31	60,76	0,82	0,68	0,70
0,63	60,41	0,81	0,64	0,67
0,91	60,17	0,80	0,63	0,65
1,22	59,44	0,77	0,61	0,65
1,52	58,83	0,74	0,60	0,63
1,82	58,36	0,73	0,58	0,63
2,12	57,41	0,67	0,57	0,61
2,39	56,39	0,63	0,53	0,60
2,69	54,13	0,52	0,50	0,58
3,00	47,60	0,00	0,45	0,45

a) Medidas a 25 °C. A composição da mistura binária é dada por E-GS. A correspondente $\chi_{\text{(acetato de etila)}}$ pode ser calculada dividindo E-GS por 3.

Figura 4.27. Dependência dos parâmetros solvatocrômicos da mistura binária EtOH-AcEt com a sua composição, dada em $E-GS_{(AcEt)}$. Partes (A), (B), (C), e (D) mostram esta dependência para $E_T(33)$, α , β , π^* , respectivamente. As linhas retas, que ligam os solventes puros, ilustram o comportamento ideal, em que não há solvatação preferencial.

O modelo líquido aplica-se satisfatoriamente para os parâmetros solvatocrômicos da mistura AcEt-EtOH, mostrando que as ligações de hidrogênio entre o grupo C=O do éster e o grupo hidroxila do EtOH são razoavelmente fortes. Isto concorda com dados de IV e RMN de 1H para acetatos de celulose em solventes orgânicos, em que a magnitude das interações depende da acidez do último (Kamide et al., 1981).

4.5.1.1.2. Solvatocromismo em Sistemas Sólidos: Filmes de Celulose-Triacetato de Celulose e Acetatos de Celulose Sintetizados

Os filmes das misturas celulose (MC) e triacetato de celulose foram preparados por meio de revestimento rotacional (“spin-coating”), a partir de suspensões em DMSO, seguido da evaporação do solvente. Para garantir a total remoção do solvente (pré-requisito para se obter resultados válidos), foi realizado o seguinte teste: Filmes de triacetato de celulose foram preparados em acetona e DMSO. Os valores obtidos de $E_T(33)$ variaram entre si de $\pm 0,1$ kcal/mol. Tendo em vista a grande diferença entre os valores de $E_T(33)$ para acetona e DMSO, 44,2 e 55,1 kcal/mol, respectivamente, esses resultados demonstram a eficiência da secagem, em que se dá a *completa* remoção do solvente dos filmes.

Em seguida, determinou-se a dependência de $E_T(33)$ em função do GS para esse sistema de modelo, com o intuito de comparar os resultados com aqueles dos ACs sintetizados. Diferentemente do sistema líquido (Figura 4.27 A), a dependência do $E_T(33)$ em função do GS é perfeitamente linear, isto porque a “solvatação preferencial” da sonda pelo componente mais polar da mistura, celulose, não se aplica à fase sólida. A fim de se comparar os resultados, incluíram-se os valores dos ACs na parte (B) da Figura 4.28; esses valores serão melhor discutidos a seguir.

Figura 4.28. Dependência do $E_T(33)$ em função do GS de vários sistemas. Parte (A) refere-se a misturas de MC e TAC, $E_T(33) = 61.437 - 1.422 GS$, $r = -0.9996$. Parte (B) mostra os resultados dos ACs sintetizados $E_T(33) = 69.153 - 4.234 GS$, $r = -0.9985$.

A Tabela 4.24, a seguir, apresenta as propriedades dos filmes de acetatos de celulose sintetizados: GS , $E_T(33)$, α , β , π^* , T_g , T_m , T_{decomp} . A discussão inicial será sobre as propriedades solvatocrômicas desses compostos.

Tabela 4.24. Grau de substituição, (GS); polaridade empírica, $E_T(33)$; acidez (α); basicidade (β); dipolaridade/polarizabilidade (π^*); temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de decomposição (T_{decomp}) dos filmes de acetato de celulose sintetizados.

GS	$E_T(33)$ Kcal/mol	α	β	π^*	T_g °C	T_m °C	T_{decomp} °C
0,83	65,9	0,57	0,62	1,08	--	--	218
1,13	64,3	0,48	0,53	1,09	211	--	266
1,51	62,7	0,42	0,48	1,05	200	256	290
1,92	60,9	0,40	0,44	1,00	194	228	319
2,04	60,2	0,39	0,43	0,99	190	225	321
2,47	58,8	0,38	0,40	0,95	184	238	335
2,54	58,5	0,37	0,38	0,93	182	249	340
2,79	57,3	0,37	0,38	0,90	179	263	341
3,0	56,6	0,36	0,37	0,88	173	298	343

Embora a dependência do $E_T(33)$ em função do GS seja linear para ambos, sistema celulose-TAC e ACs, as inclinações são distintas: 1,422 e 4,233, respectivamente. Isto é, o modelo se comporta como os acetatos de celulose *somente sob o aspecto qualitativo*.

Esses resultados podem ser mais bem racionalizados através da Figura 4.29, que mostra duas cadeias vizinhas nos filmes. A parte (A) ilustra a perfeita formação das ligações de hidrogênio entre os grupos OH da celulose e os grupos C=O do TAC, no sistema de modelo. No entanto, para os ACs, isto não é observado, uma vez que o grupo vizinho do acetato nem sempre é o grupo OH, parte (B). Essa explicação foi confirmada através da análise da região da banda $\nu_{C=O}$ no espectro de IV para o AC e o sistema de modelo, GS = 2. A

deconvolução da banda para cada amostra gerou duas bandas, uma principal em 1747 e 1721 cm^{-1} , correspondendo a 70,8 e 87,1% da área total, e uma banda secundária, em 1720 e 1693 cm^{-1} , para o acetato de celulose e o modelo, respectivamente. Ou seja, para cada banda, $\nu_{\text{C=O}}$ AC > $\nu_{\text{C=O}}$ modelo. A redução na frequência de absorção, dada pelo valor médio de $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ ($= \nu_{\text{C=O}}$ AC - $\nu_{\text{C=O}}$ modelo; $26,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$) claramente mostra que os grupos OH no modelo são capazes de formar ligações de hidrogênio mais eficientes que aqueles dos acetatos sintetizados, levando a menor susceptibilidade com o aumento do GS.

Figura 4.29. Representação esquemática para as ligações de hidrogênio entre duas cadeias vizinhas em filmes de GS = 2. A parte (A) representa a mistura de celulose e TAC, e parte (B) as amostras de acetatos de celulose.

Em resumo, o uso de modelo é conveniente, como por exemplo, em um teste de triagem tornando capaz de descrever a dependência de algumas propriedades dos ACs em função do GS. Porém, de qualquer maneira, essa representação é somente qualitativa. Estudos complementares serão necessários para verificar a validade dessa conclusão.

A Figura 4.30 ilustra a dependência de α , β e π^* em função do GS. Para os dois primeiros parâmetros solvatocrômicos, é observado um decaimento exponencial, enquanto para o último, uma correlação linear negativa. O decréscimo, linear ou exponencial, das propriedades solvatocrômicas em função do aumento do GS é consequência da substituição de um grupo OH, fortemente dipolar, que pode atuar tanto como doador quanto acceptor de ligações de hidrogênio, por um grupo acetato fracamente dipolar, sendo capaz apenas de receber ligações de hidrogênio.

Figura 4.30. Dependência de α , β e π^* em função do GS. (A) $\alpha = 0,363 + 0,894 e^{(-GS/0,563)}$, $r^2 = 0,9950$; (B) $\beta = 0,339 + 0,618 e^{(-GS/1,019)}$, $r^2 = 0,9915$; (C) $\pi^* = 1,219 - 0,113 GS$, $r = -0,9983$.

4.5.2. Efeito do GS nas Propriedades Térmicas dos Acetatos de Celulose, T_g , T_m e T_{decomp}

As propriedades térmicas dos acetatos de celulose com GS entre 0,83 e 3,0 foram investigadas. Os valores de T_g e T_m foram obtidos por DSC, enquanto que aqueles de T_{decomp} por TG. Durante o primeiro aquecimento, as amostras de ACs apresentaram uma banda endotérmica entre 25 e 100 °C, atribuída à dessorção da água dos ésteres (Heinze et al., 1996). A dependência de T_g , T_m , e

T_{decomp} em função do GS está ilustrada na Figura 4.31, e os valores dessas temperaturas na Tabela 4.24, ambas apresentadas a seguir.

Figura 4.31. Dependência dos resultados das análises térmicas com os valores de GS dos ACs. Parte (A) mostra a temperatura de transição vítrea, T_g . Parte (B) ilustra a temperatura de fusão cristalina, T_m para as amostras de acetatos de celulose sintetizadas, (■); e para resultados previamente publicados: (●) GS = 1,75, 2,46, e 2,92 (Kamide e Saito, 1985); (▲) GS = 2,4 e 3,0 (Glasser, 1995); (▼) GS = 3 (Zugenmaier, 2004). A temperatura de decomposição, T_{decomp} , é mostrada na parte (C).

Os valores obtidos de T_g variaram entre 179 e 211 °C; para a amostra de GS = 0,83, não foi possível essa determinação, porque não aparece claramente

a inflexão no gráfico de fluxo de calor versus temperatura. Patel et al., em seu trabalho, não determinaram valores de T_g para acetatos de celulose com GS = 0,9 e 1,6 (Patel et al., 1970). O valor de T_g obtido para o TAC, 173 °C, concorda com valores da literatura 172, e 187 °C (Glasser, 1995; Heinze et al., 1996). A dependência linear negativa de T_g em função de GS é descrita pela Equação 4.7. A inclinação da reta está de acordo com o valor previamente reportado na literatura (20,3), sendo que este resultado é baseado em quatro amostras de ACs (Heinze et al., 1996).

$$T_g \text{ (}^\circ\text{C)} = 230,5 - 19,0 \text{ GS} \quad r = - 0.9939 \quad (\text{Equação 4.7})$$

Não foi possível detectar os valores de T_m nas amostras de GS = 0,83 e 1,13. Isto se deve ao fato destes valores serem próximos das correspondentes T_{decomp} . As linhas bases das correspondentes curvas de TG não são lineares, indicando que a decomposição é iniciada antes da fusão destes compostos. O valor obtido de T_m para a amostra de AC com GS = 2,47 (238 °C) concorda com aquele da literatura reportado para uma com GS = 2,4 (231 °C) (Glasser, 1995). Da mesma maneira, o valor obtido de T_m para o TAC (298 °C) está de acordo com o valor publicado na literatura, de 306 °C (Glasser, 1995) e 307 °C (Zugenmaier, 2004).

A dependência de T_m em função do GS pode ser descrita como um polinômio de segunda ordem, (Equação 4.8, a seguir. A Figura 4.31 B mostra-se satisfatória, uma vez que os dados obtidos e os da literatura podem ser descritos como o *mesmo polinômio*. O decréscimo, seguido pelo aumento da T_m em

função do GS, pode estar relacionado pela mudança estrutural. Com relação ao aumento do GS, dois fatores opostos podem estar atuando: diminuição da T_m como resultado das quebras das ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares; e aumento da T_m devido ao aumento do peso molecular do polímero. Torna-se interessante o fato do mínimo do polinômio ocorrer próximo ao $GS = 2$, isto é, quando as ligações de hidrogênio entre as cadeias estão bastante enfraquecidas pelo fato da substituição pelos grupos acetatos.

$$T_m (^{\circ}C) = 600,9 - 358,0 \text{ GS} + 85,53 \text{ GS}^2 \quad r^2 = 0.9839 \quad (\text{Equação 4.8})$$

Acima de 450 °C, nossas amostras mostraram uma decomposição simples; os valores da T_{decomp} aumentam em função do aumento do GS, e pode ser descrito como um decaimento exponencial de primeira ordem, Equação 4.9. Este comportamento contrasta com aqueles de outros derivados de celulose relatados na literatura. Os tosilatos de celulose têm dois estágios de decomposição, em que a temperatura aumenta ou diminui em função do aumento do GS (Fischer et al., 2003). Por outro lado, a estabilidade térmica do cianoetil celulose diminui em função do aumento da substituição de nitrogênio nas amostras, isto é, os valores de T_{decomp} diminuem com o aumento do GS (Nada e Hassan, 2000). Para o TAC, temos $T_{\text{decomp}} = 340$ °C; este valor concorda com o da literatura calculado por TG, $T_{\text{decomp}} = 356$ °C (Glasser, 1995). Esta melhoria da estabilidade térmica em função do aumento do GS nas amostras de ACs pode ser explicada pelo fato da formação de novas estruturas organizadas na região substituída (Sealey et al., 1996).

$$T_{\text{decomp}} (^{\circ}\text{C}) = 353,7 - 364,9 e^{(-\text{GS}/0,831)} \quad r^2 = 0,9950 \quad (\text{Equação 4.9})$$

4.6. Método Simples e Preciso para a Determinação do Grau de Substituição dos Ésteres Carboxílicos de Celulose: Aplicação de Pericromismo

As propriedades dos derivados de celulose, e suas aplicações, são dependentes do grupo funcional substituído, do grau de substituição, e do grau de polimerização do biopolímero (Heinze e Liebert, 2001). Visto isso, a investigação de novos métodos, simples, rápidos e precisos para a determinação do GS é sempre importante. O presente estudo visa apresentar uma alternativa para a determinação do GS em ésteres carboxílicos de celulose, usualmente determinados por métodos clássicos, como titulação e espectroscopia de RMN de ^1H (ASTM D 871-96, 2004; Heinze et al., 2006). O novo método consiste na medida da dependência da banda de transferência sobre as propriedades (GS) do meio onde esta se encontra, o chamado pericromismo.

Este método de determinação de GS com o uso de sondas solvatocrômicas é uma alternativa interessante, para os casos em que o $E_T(\text{sonda})$ for *sensível*, e *sistematicamente dependente* do GS. Este método foi aplicado para ésteres carboxílicos, como acetatos, butiratos e hexanoatos de celulose, ACs, BCs e HCs, respectivamente.

Ao término da síntese e purificação, todas as amostras foram estocadas em um refrigerador, para preservação, *pois observamos que após um longo período expostos à temperatura ambiente, estes compostos sofriam hidrólise*.

A Figura 4.32 ilustra a estrutura molecular das sondas solvatocrômicas empregadas neste estudo WB e fenolato de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-metilpiridíneo-4-il-etil)], MePMBr₂, juntamente com os valores de pKa, em meio aquoso, e log P.

Figura 4.32. Estruturas moleculares das sondas empregadas neste estudo, WB e MePMBr₂.

4.6.1. Uso de Pericromismo na Determinação do GS de Ésteres de Celulose

As sondas zwitteriônicas empregadas neste estudo apresentam um solvatocromismo negativo, isto é, os valores de λ_{max} diminuem à medida que aumenta a polaridade do meio. Visto isto, uma correlação, seja linear ou não linear, entre $E_T(\text{sonda})$ e GS é esperada.

Algumas questões devem ser consideradas neste estudo: (i) Qual ou quais sonda(s) empregar? (ii) A relação entre $E_T(\text{sonda})$ e GS é a mesma para todos os ésteres estudados, ACs, BCs, HCs? (iii) Este método pode ser empregado para qualquer celulose (MC ou fibrosa) e é independente da maneira na qual o derivado foi sintetizado?

Ponto (i): as sondas, WB e MePMB₂, foram escolhidas para o estudo, pois estas pertencem a duas classes distintas e possuem propriedades químicas interessantes. A sonda WB é um ácido apenas 2,34 vezes mais forte do que a sonda MePMB₂, contudo, a sonda WB é muito mais solúvel em 1-octanol, isto é, esta é mais lipofílica do que a merocianina. Com isto podemos concluir que se for observado uma variação na resposta da sonda em função do GS, esta será atribuída à diferença de lipofilicidade, e não à diferença do caráter ácido. O pKa relativamente baixo de ambas as sondas é uma vantagem, como já mencionado.

Ponto (ii): em misturas de solventes próticos e apróticos a dependência do $E_T(\text{sonda})$ na composição da mistura apresenta um comportamento não ideal, isto é, não linear, devido ao fenômeno de solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura. Em solventes aquosos, este desvio aumenta em função do aumento da lipofilicidade do componente orgânico da mistura (El Seoud, 2007; El Seoud, 2009). A princípio, o mesmo comportamento pode ser observado para os ésteres de celulose, e o desvio da idealidade pode seguir a seguinte ordem: HCs > BCs > ACs.

Ponto (iii): diversas variáveis experimentais foram investigadas, dentre estas, incluímos celulosas MC e fibrosas (algodão, eucalipto e sisal), modificações dos sistemas de solventes usados nas sínteses dos ésteres (LiCl/DMAc ou LIs) e as propriedades físico-químicas das sondas.

A parte (A) da Figura 4.33 ilustra a dependência do $E_T(33)$ em função do GS de todos os ésteres de celulose estudados; a parte (B), por sua vez, mostra a correlação entre a polaridade empírica dos acetatos de celulose calculada para as duas sondas empregadas neste estudo. Com o intuito de facilitar a comparação entre os valores de $E_T(\text{sonda})$ foi utilizada uma escala reduzida de polaridade; com isto, os valores de polaridade se encontram na faixa de 0 a 1 unidade; $E_T(\text{sonda})_{\text{Reduzido}} = \{(E_T(\text{sonda})_{\text{Amostra com o menor GS}} - E_T(\text{sonda})_{\text{Amostra de qualquer GS}}) / (E_T(\text{sonda})_{\text{Amostra com o menor GS}} - E_T(\text{sonda})_{\text{Amostra com o maior GS}})\}$.

Figura 4.33. (A) Dependência de $E_T(33)$ (sonda WB) em função do GS dos ésteres de celulose. Os pontos (■) ilustram o comportamento dos ACs; (*) para ACs de celulose MC obtidos por acetilação em LiCl/DMAc, ou em LI; (+) ACs de celulose fibrosas (algodão, eucalipto e sisal); (●) corresponde às correlações dos BCs e (▲) os HCs. (B) Correlação entre os valores de polaridade em escala reduzida para as sondas WB e MePMBBr₂, para ACs de celulose MC, amostras com GS entre 0,83 e 3.

Os resultados das regressões dessas correlações são sumarizados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25. Resultado da aplicação da lei de Beer pelo uso de espectroscopia de Uv-vis.

	Indicador	Regressões	n ^a	r ^a	ΣQ ^{2a}
1	WB	$E_T(33) = 68,939 - 4,107 \text{ GS}_{AC}$	20	0,995	0,267
2	WB	$E_T(33) = 65,179 - 4,0 \text{ GS}_{BC}$	8	0,997	0,249
3	WB	$E_T(33) = 62,861 + 4,006 \text{ GS}_{HC}$	9	0,996	0,270
4	MePMBBr ₂	$E_T(\text{MePMBBr}_2) = 62,014 - 2,737 \text{ GS}_{AC}$	8	0,995	0,186
5	MePMBBr ₂ versus WB	$E_T(\text{MePMBBr}_2)_{\text{Reduzida}} = 0,043 + 0,986 E_T(33)_{\text{Reduzida}}$	8	0,997	0,029

a- Os símbolos n, r e ΣQ² referem-se ao número de amostras empregadas, ao coeficiente de regressão e à soma do quadrado dos resíduos, respectivamente.

Com base na Figura 4.33 e Tabela 4.25, as seguintes informações são relevantes:

(i) O aumento do valor de GS dos ésteres de celulose é dado pela substituição do grupo OH, altamente polar, que atua tanto como doador (base), quanto aceptor (ácido) de elétrons, por um grupo éster, menos polar que atua apenas como base. Esta explicação está de acordo com o fato observado na Figura 4.33; à medida que o GS aumenta, observa-se um aumento no λ_{max} , ou seja, uma diminuição do E_T (sonda).

(ii) Assim como no estudo da dependência das propriedades dos acetatos de celulose e seus filmes no grau de substituição do biopolímero, os filmes dos

ésteres de celulose foram obtidos com o uso de “spin-coating”, a partir das suas soluções em DMSO, seguida pela evaporação do solvente. O mesmo teste realizado anteriormente, ou seja, a preparação de filmes em acetona e DMSO e a comparação dos resultados foi realizado com o intuito de garantir a remoção total do solvente (DMSO). Os valores de $E_T(33)$ obtidos foram os mesmos ($\pm 0,1$ kcal/mol) indicando a *remoção completa do solvente* nos filmes de ésteres de celulose. Além disto, ao se reduzir a concentração da sonda original pela metade, observa-se uma diminuição da absorbância, sem alteração no valor de λ_{max} , garantindo que o espectro da sonda está refletindo apenas a propriedade de superfície do filme (há a formação de monocamada da sonda)

(iii) Como ilustrado na Figura 4.33, todas as correlações entre $E_T(33)$ e o GS dos ésteres de celulose (ACs, BCs e HCs) são lineares e praticamente paralelas entre si, com excelentes coeficientes de correlação (Tabela 4.25). Os interceptos no eixo Y diminuem à medida que aumenta o número dos átomos de carbono, N_c , do éster substituído, de acordo com a equação polinomial: Intercepto = $74,14 - 2,96 N_c + 0,18 (N_c)^2$; $r^2 = 1$. Ao se investigar a relação entre $E_T(33)$ e N_c do grupo acila dos alcanoatos de etila ($N_c = 2, 3, 4, 5$ e 6 ; modelo para ésteres de celulose) o mesmo comportamento polinomial foi observado, descrito pela equação: $E_T(33) = 48,07 - 0,93 N_c + 0,06 (N_c)^2$; $r^2 = 0,986$.

(iv) As questões levantadas anteriormente sobre o uso de sondas solvatocrômicas como um método alternativo e atraente para a determinação do GS são respondidas ao se observar a Figura 4.33. Como demonstrado nos ACs, Figura 4.33 parte A, esta técnica pode ser empregada para qualquer celulose,

seja esta MC, de algodão, eucalipto ou sisal. Além disto, é independente do solvente utilizado na síntese do derivado (LiCl/DMAc ou líquidos iônicos). A parte B da Figura 4.33, juntamente com os itens 4 e 5 da Tabela 4.25 são bastante satisfatórios, uma vez que correlações excelentes foram obtidas entre $E_T(\text{MePMBR}_2)$ e GS. Além disto, a inclinação com o valor próximo de 1, obtida para a correlação com valores reduzidos de E_T , indica que o método é independente da sonda empregada, em especial, o caráter lipofílico não afeta as medidas de polaridade. Este resultado pode ser explicado admitindo que a sonda é adsorvida quase perpendicularmente ao filme, formando ligações entre os grupos OH da superfície do filme com o oxigênio do fenolato (Dawber e Williams, 1986), como indicado recentemente pela simulação de Monte Carlo de adsorção da mesma sonda na superfície de TiO_2 (El Seoud et al., 2010). Portanto, as interações hidrofóbicas entre os ésteres de celulose e a sonda tornam-se sem importância; a lipofilicidade da sonda não afeta a resposta em função do GS. De maneira geral, podemos admitir que a dependência do $E_T(\text{sonda})$ em função do GS é independente das variáveis experimentais, como: tipo de celulose, MC ou fibrosas, solventes empregados nas sínteses dos derivados, LIs ou LiCl/DMAc, ou ainda a sonda solvatocrômica utilizada nas medidas de polaridade.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho os esforços foram concentrados em compreender e tornar competitiva a síntese de derivados de celulose sob condições homogêneas de reação. As três etapas envolvidas no processo, ativação, dissolução e derivatização, foram estudadas.

- Foi estudado o intumescimento de diferentes celuloses em numa série de solventes próticos e os resultados correlacionados com as de propriedades dos solventes. As celuloses mercerizadas intumescem mais do que as nativas. O intumescimento foi correlacionado com 2 a 4 descritores de solvente. As melhores correlações foram obtidas ao se empregar parâmetros de “acidez”, “basicidade”, dipolaridade/polarizabilidade e volume molar do solvente. As melhores correlações foram obtidas ao se empregar quatro descritores. As celuloses nativas e mercerizadas foram sensíveis aos mesmos quatro descritores, porém, a contribuição relativa dessas propriedades de solventes foi diferente, sendo que no caso da celulose MC e das nativas o parâmetro π^* foi mais significativo e para as celuloses mercerizadas o V_s foi o descritor mais importante.

- O intumescimento das diferentes celuloses em solventes apróticos é menos complexo do que em solventes próticos. No caso das celuloses mercerizadas, boas correlações foram obtidas empregando apenas um descritor, surpreendentemente, a dipolaridade/polarizabilidade. As interações dipolares é o fator mais importante no intumescimento por essa classe de solventes.

- Os valores de n_{Int} determinado experimentalmente e calculados foram correlacionados com 28 solventes, incluindo próticos e apróticos. Boas

correlações lineares foram obtidas, indicando que as propriedades dos solventes: volume molar, basicidade e o caráter dipolar são determinantes para o intumescimento das celulosas, e conseqüentemente, para a dissolução/derivatização do biopolímero.

- Com relação à dissolução da celulose MC nos líquidos iônicos, podemos concluir que o AlBulmCl é um meio reacional conveniente para a dissolução e subsequente funcionalização da celulose. Tanto na dissolução por aquecimento térmico ou por microondas a integridade física da celulose foi mantida, não sendo observada a degradação do biopolímero. O uso de aquecimento por micro-ondas mostrou-se mais rápido e eficiente do que aquecimento térmico, sendo que tempo necessário para a dissolução e acilação de MC por intermediário de MW foi de 25 a 30% menor daquele com aquecimento térmico. A estrutura dos ésteres mistos pode ser controlada pelo uso de um protocolo experimental apropriado. Por fim, o LI pode ser reciclado e reutilizado em outras sínteses.

- A dependência das propriedades dos acetatos de celulose (acidez, basicidade, dipolaridade/polarizabilidade) em função do GS foi investigada. O uso de modelos, líquido (AcEt-EtOH) e sólido (celulose-TAC) mostraram-se significativos. Todos os resultados discutidos neste trabalho, solvatocromismo e análise térmica, mostraram que a dependência do GS dos acetatos de celulose pode ser descrita por uma simples equação.

- A utilização de sondas solvatocrômicas provou ser um método muito conveniente para a determinação do GS de diferentes ésteres de celulose, acetato, butirato e hexanoato.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aithal, U. S.; Aminabhavi, T. M.; Shukla, S. S. Diffusivity, permeability, and sorptivity of aliphatic alcohols through polyurethane membrane at 25, 44, and 60 °C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 35, p. 298, 1990.
- Amigues, E.; Hardacre, C.; Keane, G.; Migaud, M.; O'Neill, M. Ionic liquids-media for unique phosphorus chemistry. **Chem. Commun.**, p. 72, 2006.
- Anastas, P. T. e Warner, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**, New York: Oxford University Press, 1998, 30 p.
- Armarego, W. L. F. e Chai, C. **Purification of Laboratory Chemicals**. 6th ed. New York: Elsevier, 2009.
- ASTM D1795 - 96(2007) Standard Test Methods for Intrinsic Viscosity of Cellulose, 2007.
- ASTM D871 - 96(2010) Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate, 2010.
- ASTM D1926 - 95 Test Methods for Carboxyl Content of Cellulose Test Methods for Carboxyl Content of Cellulose, 1995.
- Barthel, S. e Heinze, T. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. **Green Chem.**, v. 8, p. 301, 2006.
- Barton, A. F. M. **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters**. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- Basedow, A. M.; Ebert, K. H.; Feigenbutz, W. Polymer-solvent interactions: dextrans in water and DMSO. **Makromol. Chem.**, v. 181, p. 1071, 1980.
- Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. **Physical Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2000. 524 p.
- Bianchi, E.; Ciferri, A.; Conio, G.; Cosani, A.; Terbojevich, M. Mesophase formation and chain rigidity in cellulose and derivatives. 4. Cellulose in N, N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, v. 18, p. 646, 1985.

- Bogan, R. T. e Brewer, R. J. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. v. 3. Kroshwits, J. I. ed. New York: Willey, 1985. 181 p.
- Bogdal, D. **Microwave-assisted Organic Synthesis – One hundred reaction procedures**. v. 25, Tetrahedron Organic Chemistry Series, London: Elsevier, 2005.
- Boluk, Y. Acid-base interactions and swelling of cellulose fibers in organic liquids. **Cellulose**, v. 12, p. 577, 2005.
- Borin, I. A. e Skaf, M. S. Molecular association between water and dimethyl sulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study. **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 6412, 1999.
- Boyd, S. L. e Boyd, R. J. A density functional study of methanol clusters. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 3, p. 54, 2007.
- Braun, S.; Kalinowski, H. O.; Berger, S. **100 and More Basic NMR Experiments**. Weinheim: VCH, 1996. 234 p.
- Browning, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: John Wiley, 1967.
- Burchard, W. Solubility and solution structure of cellulose derivatives. **Cellulose**, v. 10, p. 213, 2003.
- Buschle-Diller, G. e Zeronian, S. H. Enhancing the Reactivity and Strenght of Cotton Fibres. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 45, p. 967, 1992.
- Cabral, J. T.; Luzar, A.; Teixeira, J.; Bellissent-Funel, M. C. Single-particle dynamics in dimethyl-sulfoxide/water eutectic mixture by neutron scattering. **J. Chem. Phys.**, v. 113, p. 8736, 2000.
- Callais, P. A. **Derivatization and Characterization of Cellulose in Lithium Chloride and N,N-Dimethylacetamide Solutions**. 1886. Tese (Doutorado em Química) - University of Southern Mississippi, Mississippi, 1986.
- Canevarolo, S. V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 209-261 p.

- Carollo, P. ***Cellulose Acetates: Properties and Applications***. Rustemeyer, P. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 335 p.
- Ciacco, G. T.; Liebert, T. F.; Frollini, E.; Heinze, T. Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose. **Cellulose**, v. 10, p. 125, 2003.
- Casu, B.; Reggiane, M.; Galls, G. G.; Vigevani, A. Hydrogen bonding and conformation of D-glucose and polyglucoses in dimethyl sulfoxide solution. **Tetrahedron**, v. 22, p. 3061, 1966.
- Chitumbo, K.; Brown, W.; Deruvo, A. Swelling of cellulosic gels. **J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.**, v. 47, p. 261, 1974.
- Collier, J. R.; Watson, J. L.; Collier, B. J.; Petrovan, S. Rheology of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride cellulose solutions. II. Solution character and preparation. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 111, p. 1019, 2009.
- Collins, M. J. ***Microwave Synthesis – Chemistry at the Speed of the Light***. Hayes B. L. ed. Matthews: CEM Publishing, 2002.
- Colom, X. e Carrillo, F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. **Eur. Polym. J.**, v. 38, p. 2225, 2002.
- Creely, J. J. e Wade, R. H. Complexes of cellulose with sterically hindered amines. **J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.**, v. 16, p. 477, 1978.
- Crepy, L.; Chaveriat, L.; Banoub, J.; Martin, P.; Joly, N. Synthesis of cellulose fatty esters as plastics - influence of the degree of substitution and the fatty chain length on mechanical properties. **ChemSusChem**, v. 2, p. 165, 2009.
- Cuissinat, C. e Navard, P. Swelling and dissolution of cellulose part 1: free floating cotton and wood fibers in N-methylmorpholine-N-oxide-water mixtures. **Macromol. Symp.**, v. 244, p. 1, 2006.
- D'Almeida, M. L. O. ***Composição química dos materiais lignocelulósicos***. 2nd ed. v. 1, São Paulo: IPT, 1988. 45-106 p.

- Daniel, J. R. ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering***. v. 3. Kroshwits, J. I. ed. New York: Willey, 1985. 90 p.
- Davies, G. e Evans, D. P. The influence of alkyl groups upon reaction velocities in solution. IV. The alkaline and acid hydrolyses of the ethyl esters of the lower saturated aliphatic acids in aqueous acetone. **J. Chem. Soc.**, p. 339, 1940.
- Davis, K. R. e Hogg, J. L. Transition state structures for the hydrolysis of cyclic and acyclic carboxylic acid anhydrides **J. Org. Chem.**, v. 48, p. 1041, 1983.
- Dawber, J. G. e Williams, R. A. A nuclear magnetic resonance study of the solvatochromism of a pyridinium betaine. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 82, p. 3097, 1986.
- Dawsey, T. R. e McCormick, C. L. The Lithium Chloride/Dimethylacetamide Solvent for Cellulose: A Literature Review. **Rev. Macromol. Chem. Phys.**, p. 405, 1990.
- Dawsey, T. R. ***Cellulosic Polymers, Blends and Composites***. Gilbert, R. D. ed. Munich: Hanser, 1994. 157-171 p.
- Dence, C. W. ***Pulp Bleaching: Principles and Practice***. Atlanta: TAPPI, 1996, 868 p.
- Diamantoglou, M.; Lemke, H.; Vienken, J. Cellulose esters as membrane materials for hemodialysis. **Int. J. Artif. Organs**, v. 17, p. 385, 1994.
- Diamantoglou, M. e Kunderinger, E. F. ***Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-chemical Aspects an Industrial Applications***. Kennedy, J. F.; Phyllip, G. O.; Williams, P. O. eds. Cambridge: Woodhead Publishing, 1995. 141 p.
- Diamantoglou, M.; Platz, J.; Vienken, J. Cellulose carbamates and derivatives as hemocompatible membrane materials for hemodialysis. **Artif. Organs**, v. 23, p. 15, 1999.

- Dinand, E.; Vignon, M.; Chanzy, H.; Heux, L. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I $\rightarrow$ cellulose II. **Cellulose**, v. 9, p. 7, 2002.
- Dicke, R.; Rahn, H.; Haack, V.; Heinze, T. Starch derivatives of high degree of functionalization. Part 2. Determination of the functionalization pattern of p-toluenesulfonyl starch by peracylation and NMR spectroscopy. **Carbohydr. Polym.**, v. 45, p. 43, 2001.
- Dumitriu, S. **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. 1 st ed., New York: Marcel Dekker Inc., 1998.
- Edgar, K. J.; Pecorini, T. J.; Glasser, W. G. Long-chain cellulose esters: preparation, properties, and perspective. **ACS Symp. Ser.**, v. 688, p. 38, 1998.
- Edgar, K. J.; Buchanan, C. M.; Debenham, J. S.; Rundquist, P. A.; Seiler, B. D.; Shelton, M. C.; Tindall, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Prog. Polym. Sci.**, v. 26, p. 1605, 2001.
- El Kafrawy, A. Investigation of the cellulose/LiCl/dimethylacetamide and cellulose/LiCl/N-methyl-2-pyrrolidinone solutions by ^{13}C NMR spectroscopy **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 27, p. 2435, 1982.
- El Seoud, O. A.; Bazito, R. C.; Sumodjo, P. T. Kinetic solvent isotope effect: a simple, multipurpose physical chemistry experiment. **J. Chem. Educ.**, v. 74, p. 562, 1997.
- El Seoud, O. A. e Marson, G. A. A novel, efficient procedure for acylation of cellulose under homogeneous solution conditions. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 74, p. 1355, 1999.
- El Seoud, O. A.; Marson, G. A.; Ciacco, G. T.; Frollini, E. An efficient, one-pot acylation of cellulose under homogeneous reaction conditions. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 201, p. 882, 2000.
- El Seoud, O. A. e Heinze, T. **Organic Esters of Cellulose: New Perspectives for Old Polymers**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. 103-149 p. e artigos citados.

- El Seoud, O. A. e Siviero, F. Kinetics of the pH-independent hydrolyses of 4-nitrophenyl chloroformate and 4-nitro-phenyl heptafluorobutyrate in water-acetonitrile mixtures: consequences of solvent composition and ester hydrophobicity. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 19, p. 793, 2006.
- El Seoud, O. A. Solvation in pure and mixed solvents: some recent developments. **Pure Appl. Chem.**, v. 79, p. 1135, 2007.
- El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2629, 2007.
- El Seoud, O. A. Understanding solvation. **Pure Appl. Chem.**, v. 81, p. 697, 2009.
- El Seoud, O. A.; Ramadan, A. R.; Sato, B. M.; Pires, P. A. R. Surface properties of calcinated titanium dioxide probed by solvatochromic indicators: relevance to catalytic applications. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 10436, 2010.
- Evans, D. P.; Gordon, J. J.; Watson, H. B. Influence of alkyl groups upon reaction velocities in solutions. III. The alkaline hydrolysis of saturated aliphatic esters. **J. Chem. Soc.**, p. 1439, 1938.
- Fengel, D. e Wegener, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter Inc., 1984. 613 p.
- Fernandez-Bertran, J.; Regueira, E.; Ortiz, P. Spectroscopic study of the interactions of alkali fluorides with D-xylose. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 57, p. 2607, 2001.
- Fischer, K.; Heinze, T.; Spange, S. Probing the polarity of various cellulose derivatives with genuine solvatochromic indicators. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 204, p. 1315, 2003.
- Flávio, T. S. **Obtenção de Insumos Químicos a partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana**. 1995. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1995.
- Fort, D. A.; Remsing, R. C.; Swatloski, R. P.; Moyna, P.; Moyna, G.; Rogers, R. D. Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of

lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. **Green Chem.**, v. 9, p. 63, 2007.

Frangé, B.; Abboud, J.-L. M.; Benamou, C.; Bellon, L. A quantitative study of structural effects on the self-association of alcohols. **J. Org. Chem.**, v. 47, p. 4553, 1982.

French, A. D. **Cellulose Chemistry and its Applications**. Nevell, T. P. e Zeronian, S. H. eds. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 85. p.

Gandour, R. D.; Coyne, M.; Stella, V. J.; Schowen, R. L. Proton inventory of phthalic anhydride hydrolysis. Comments on analysis of proton-inventory data. **J. Org. Chem.**, v. 45, p. 1733, 1980.

Gardner, K. H. e Blackwell, J. Structure of native cellulose. **Biopolymers**, v. 13, p. 1975, 1974.

Gericke, M.; Schluffer, K.; Liebert, T.; Heinze, T.; Budtova, T. Rheological properties of cellulose/ionic liquid solutions: from dilute to concentrated states. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1188, 2009.

Glasser, W. G.; Samaranayake, G.; Dumay, M.; Dave, V. Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid. **J. Polym. Phys.**, v. 33, p. 2045, 1995.

Graenacher, C. U.S. Patent 1946176, 1934.

Gröbe, A. **Polymer Handbook**. 3rd ed. Brandup, J. e Immergut, E. H. eds. New York: Wiley, 1989. 117 p.

Gutmann, V. **The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction**. New York: Plenum Press, 1978.

Gutowski, K. E.; Broker, G. A.; Willauer, H. D.; Huddleston, J. G.; Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Controlling the Aqueous Miscibility of Ionic Liquids: Aqueous Biphasic Systems of Water-Miscible Ionic Liquids and Water-Structuring Salts for Recycle, Metathesis, and Separations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, p. 6632, 2003.

- Haigler, C. H. ***Cellulose Chemistry and its Applications***. Nevell, T. P. e Zeronian, S. H. eds. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 30 p.
- Hansch, C.; Hoekman, D.; Leo, A. ***Exploring QSAR: hydrophobic, electronic and steric constants***. Washington: An American Chemical Society Publication, 1995.
- Head-Gordon, T. e Hura, G. Water structure from scattering experiments and simulation. **Chem. Rev.**, v. 102, p. 2651, 2002.
- Heinze, T.; Rahn, K.; Berghmans, H. Thermal studies on homogeneously synthesized cellulose p-toluenesulfonates. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 60, p. 1891, 1996.
- Heinze, T. e Liebert, T. Organic solvents and sophisticated derivatives of cellulose - promising tools in cellulose chemistry. **Cellul. Chem. Technol.**, v. 32, p. 3, 1998.
- Heinze, T. e Liebert, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Prog. Polym. Sci.**, v. 26, p. 1689, 2001.
- Heinze, T.; Schwikal, K.; Barthel, S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. **Macromol. Biosci.**, v. 5, p. 520, 2005.
- Heinze, T.; Liebert, T.; Koschella, A. ***Esterification of Polysaccharides***. Germany: Springer, 2006.
- Heinze, T.; Dorn, S.; Schöbitz, M.; Liebert, T.; Köhler, S.; Meister, F. Interactions of ionic liquids with polysaccharides - 2: cellulose. **Macromol. Symp.**, v. 262, p. 8, 2008.
- Hill, T. e Lewicki, P. ***Statics methods and applications: a comprehensive reference for science, industry and data mining***. Tulsa: StatSoft, 2006.
- Hoenich, N. A.; Woffindin, C.; Stamp, S.; Roberts, S. J.; Turnbull, J. Synthetically modified cellulose: an alternative to synthetic membranes for use in hemodialysis? **Biomaterials**, v. 18, p. 1299, 1997.

- Hudson, S. M. e Cuculo, J. A. The solubility of unmodified cellulose: a critique of the literature. **J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C**, v. 18, p. 1, 1980.
- Husemann, E.; Siefert, E. N-Ethylpyridinium chloride as solvent and reaction medium for cellulose. **Makromol. Chem.**, v. 128, p. 288, 1969.
- Inglesby, M. K. e Zeronian, S. H. The accessibility of cellulose as determined by dye adsorption. **Cellulose**, v. 3, p. 165, 1996.
- Inglesby, M. K. e Zeronian, S. H. Direct dyes as molecular sensors to characterize cellulose substrates. **Cellulose**, v. 9, p. 19, 2002.
- ISO 302, Pulps - Determination of Kappa number, 2004.
- Isogai, A. **Allomorphs of Cellulose and Other Polysaccharides**. Gilbert, R. D., ed. Munich: Hanser Publishers, 1994. 1-24 p.
- Isogai, A. e Atalla, R.H. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. **Cellulose**, v. 5, p. 309, 1998.
- Iwata, T.; Azuma, J. I.; Okamura, K.; Muramoto, M.; Chun, B. Preparation and NMR assignments of cellulose mixed esters regioselectively substituted by acetyl and propanoyl groups. **Carbohydr. Res.**, v. 224, p. 277, 1992.
- Izatt, R. M.; Rytting, J. H.; Hansen, L. D.; Christensen, J. J. Thermodynamics of proton dissociation in dilute aqueous solution. V. An entropy titration study of adenosine, pentoses, hexoses, and related compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 88, p. 2641, 1966.
- Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous catalysis in supercritical fluids. **Chem. Rev.**, v. 99, p. 475, 1999.
- Joabsson, F. e Lindman, B. Interfacial interaction between ethyl(hydroxyethyl)cellulose and sodium dodecyl sulphate. **Prog. Colloid Polym. Sci.**, v. 116, p. 74, 2000.
- Kamide, K.; Miyazaki, Y.; Abe, T. Mark-Houwink-Sakurada equations of cellulose triacetate in various solvents. **Makromol. Chem.**, v. 180, p. 2801, 1979.

- Kamide, K e Saito, M. Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92. **Polym. J.**, v. 17, p. 919, 1985.
- Kamide, K.; Okajima, K.; Saito, M. Nuclear magnetic resonance study of thermodynamic interaction between cellulose acetate and solvent. **Polym. J.**, v. 13, p. 115, 1981.
- Kamlet, M. J. e Taft, R. W. Solvatochromic comparison method. 1. β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p. 377, 1976.
- Kamlet, M. J.; Hall, T. N.; Boykin, J.; Taft, R. W. Linear salvation energy relationships. 6. Additions to and correlations with the π^* scale of solvent polarities. **J. Org. Chem.**, v. 44, p. 2599, 1979.
- Kamlet, M.; Abboud, J.-L. M.; Taft, R. W. An examination of linear solvation energy relationships. **Prog. Phys. Org. Chem.**, v. 13, p. 485, 1981.
- Kamlet, M. J.; Abboud, J.-L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **J. Org. Chem.**, v. 48, p. 2877, 1983.
- Kennedy, J. F.; Rivera, Z. S.; White, C. A.; Lloyd, L. L.; Warner, F. P. Molecular weight characterization of underivatized cellulose by GPC using lithium chloride-dimethylacetamide solvent system. **Cellul. Chem. Technol.**, v. 24, p. 319, 1990.
- Khabnadideh, S.; Rezaei, Z.; Khalafi-Nezhad, A.; Bahrinajafi, R.; Mohamadi, R.; Farrokhrooz, A. A. Synthesis of N-alkylated derivatives of imidazole as antibacterial agents. **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, v. 13, p. 2863, 2003.
- Khristenko, I. V.; Kholin, Y. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Reichardt, C.; Zaitsev, V. N. Probing of chemically modified silica surfaces by solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine indicators. **Colloid J.**, v. 68, p. 511, 2006.

- Klemm, D.; Phipipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. ***Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods***. v.1. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- Kolpak, F. J. e Blackwell, J. Determination of the structure of cellulose II. ***Macromolecules***, v. 9, p. 273, 1976.
- Kowsaka, K.; Okajima, K.; Kamide, K. Determination of the distribution of the substituent group in cellulose acetate by full assignment of all carbonyl carbon peaks of carbon-13 (proton-decoupled) NMR spectra. ***Polym. J.***, v. 20, p. 827, 1988.
- Krässig, H. A. ***Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry***. 5th ed. Campbell, F. T.; Pferfferkorn, R.; Rousaville, J. F. eds. Weinheim: VCH, 1986. 375 p.
- Krässig, H. A. ***Cellulose-structure, Accessibility and Reactivity***. Amsterdam: Polymer Monographs, 1996.
- Kroon-Batenburg, L. M. J. e Kroon, J. The Crystal and Molecular Structures of cellulose I and II. ***Glycoconjugate J.***, v. 14, p. 677, 1997.
- Kuang, Q.-L.; Zhao, J.-C.; Niu, Y.-H.; Zhang, J.; Wang, Z.-H. Celluloses in an Ionic Liquid: the Rheological Properties of the Solutions Spanning the Dilute and Semidilute Regimes. ***J. Phys. Chem. B***, v. 112, p. 10234, 2008.
- Langan, P.; Nishiyama, Y.; Chanzy, H. X-ray structure of mercerized cellulose II at 1. Å resolution. ***Biomacromolecules***, v. 2, p. 410, 2001.
- Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J.-L. M.; Notario, R. The empirical treatment of solvent solute interactions - 15 years of π^* . ***J. Phys. Chem.***, v. 98, p. 5807, 1994.
- Leo, A. J. e Hansch, C. Role of hydrophobic effects in mechanistic QSAR. ***Perspect. Drug Discovery Des.***, v. 17, p. 1, 1999.
- Lide, D. R. ***CRC Handbook of Chemistry and Physics***. 85th ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

- Lu, H.; Peng, J.; Miao, K. Characteristic of pullulan and its application in food and biomedicine. **Shengwuxue Zazhi**, v. 27, p. 93, 2010.
- Manjunath, B. R. e Venkataraman, A. Fibrillar aggregation in cotton cellulose subjected to multiple swelling treatments with alkali. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 18, p. 1407, 1980.
- Mantanis, G. I.; Young, R. A.; Rowell, R. M. Swelling of wood. Part 1. Swelling in water. **Wood Sci. Technol.**, v. 28, p. 119, 1994.
- Mantanis, G. I.; Young, R. A.; Rowell, R. M. Swelling of wood. Part II. Swelling in organic liquids. **Holzforschung**, v. 48, p. 480, 1994.
- Mantanis, G. I.; Young, R. A.; Rowell, R. M. Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids. **Cellulose**, v. 2, p. 1, 1995.
- Marchessault, R. H. e Sudararajan, P. R. **The Polysaccharides**. Aspinall, G.O. ed. New York: Pergamon Press, 1983. 2 p.
- Marcus, Y. The effectiveness of solvents as hydrogen bond donors. **J Solution Chem.**, v. 20, p. 929, 1991.
- Marcus, Y. Preferential solvation in mixed solvents, X. Completely miscible aqueous co-solvent binary mixtures at 298.15 K. **Monatsh. Chem.**, v. 132, p. 1387, 2001.
- Marson, G. A. e El Seoud, O. A. Cellulose dissolution in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system: Relevance of kinetics of decrystallization to cellulose derivatization under homogeneous solution conditions. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 37, p. 3738, 1999.
- Martins, C. T.; Lima, M. S.; El Seoud, O. A. A novel, convenient, quinoline-based merocyanine dye: Probing solvation in pure and mixed solvents and in the interfacial region of an anionic micelle. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 18, p. 1072, 2005.
- Martins, C. T.; Lima, M. S.; El Seoud, O. A. Thermosolvatochromism of merocyanine polarity indicators in pure and aqueous solvents: relevance of solvent lipophilicity. **J. Org. Chem.**, v. 71, p. 9068, 2006.

- Martins, C. T.; Sato, B. M.; El Seoud, O. A. First study on the thermosolvatochromism in aqueous 1-(1-butyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: A comparison between the solvation by an ionic liquid and by aqueous alcohols. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, p. 8330, 2008.
- Matsuguchi, M.; Sadaoka, Y.; Mizuguchi, H.; Umeda, K.; Sakai, Y. Solvatochromic study of water sorption in polymer films. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 63, p. 1681, 1997.
- Matsumoto, T.; Tatsumi, D.; Tamai, N.; Takaki, T. Solution properties of cellulose from different biological origins in LiCl/DMAc. **Cellulose**, v. 8, p. 275, 2001.
- McCormick, C. L.; Callais, P. A.; Hutchinson, B. H. Jr. Solutions studies of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide. **Macromolecules**, v. 18, p. 2394, 1985.
- McCormick, C. L.; Callais, P. A. Derivatization of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide solutions. *Polymer*, v. 28, p. 2317, 1987.
- Mizuno, K.; Imafuji, S.; Ochi, T.; Ohta, T.; Maeda, S. Hydration of the CH Groups in Dimethyl Sulfoxide Probed by NMR and IR. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 11001, 2000.
- Moellmann, E.; Heinze, T.; Liebert, T.; Koehler, S. Homogeneous synthesis of cellulose ethers in ionic liquids. U.S. Pat. Appl. Publ., 2009.
- Morgenstern, B.; Kammer, H.-W. Solvation in cellulose-LiCl-DMAc solutions. **Trends in Polym. Sci.**, v. 4, p. 87, 1996.
- Moulthrop, J. S.; Swatloski, R. P.; Moyna, G.; Rogers, R. D. High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions. **Chem. Commun.**, p. 1557, 2005.
- Murugesan, S.; Mousa, S.; Vijayaraghavan, A.; Ajayan, P. M.; Linhardt, R. J. Ionic liquid-derived blood-compatible composite membranes for kidney dialysis. **Part B, Appl. Biomater.**, v. 79, p. 298, 2006.
- Myasoedova, V.; Pokrovskii, S. A.; Zav'yalov, N. A.; Krestov, G. A. Thermochemistry of the dissolution and characteristics of the solvation of

- cellulose, polysaccharides, and their derivatives. **Russ. Chem. Rev.**, v.60, p.954, 1991.
- Nada, A. M. A. e Hassan, M. L. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 67, p. 111, 1999.
- Neale, S. M. Swelling of cellulose and its affinity relations with aqueous solutions. I. Experiments on the behavior of cotton cellulose and regenerated cellulose in sodium hydroxide solution, and their theoretical interpretation. **J. Text. Inst.**, v. 20, p. 373, 1929.
- Necula, A. M.; Olaru, N.; Olaru, L.; Homocianu, M.; Ioan, S. Influence of the substitution degrees on the optical properties of cellulose acetates. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 115, p. 1751, 2010.
- Nicolet, P. e Laurence, C. Polarity and basicity of solvents 1 a thermosolvatochromic comparison method. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, p. 1071, 1986.
- Nishimura, H. e Sarko, A. Mercerization of cellulose. IV. Mechanism of mercerization and crystallite sizes. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 33, p. 867, 1987.
- Northolt, M. G. e De Vries, H. Tensile deformation of regenerated and native cellulose fibers. **Angew. Makromol. Chem.**, v. 133, p. 183, 1985.
- Odian, G. **Principles of Polymerization**. 3rd ed. New York: Willey-VCH, 1991. 691 p.
- O'Driscoll, C. Designs on C60. **Chem. Br.**, v. 32, p. 32, 1996.
- O'Sullivan, A. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173, 1997.
- Ougiya, H.; Hioki, N.; Watanabe, K.; Morinaga, Y.; Yoshinaga, F.; Samejima, M. Relationship between the phsysical properties and surface area of cellulose derived from adsorbates of various molecular sizes. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, v. 62, p. 1880, 1998.
- Patel, K. S.; Patel, K. C.; Patel, R. D. Pyrolysis of cellulose and its derivatives. **Makromol. Chem.**, v. 132, p. 7, 1970.

- Philipp, B.; Schleicher, H.; Wagenknecht, W. The influence of cellulose structure on the swelling of cellulose in organic liquids. **J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.**, v. 42, p. 1531, 1973.
- Philipp, B. Organic Solvents for Cellulose as a Biodegradable Polymer and Their Applicability for Cellulose Spinning and Derivatization. **J. Macrom. Sci. A**, v. 30, p. 703, 1993.
- Possidonio, S.; Fidale, L. C.; El Seoud, O. A. Microwave-assisted derivatization of cellulose in an ionic liquid: An efficient, expedient synthesis of simple and mixed carboxylic esters. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 48, p. 134, 2010.
- Potthast, A.; Rosenau, T.; Buchner, R.; Röder, T.; Ebner, G.; Bruglachner, H.; Sixta, H.; Kosna, P. The cellulose solvent system *N,N*-dimethylacetamide/lithium chloride revised: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability. **Cellulose**, v. 9, p. 41, 2002.
- Ramires, E. C.; Megiatto, J. D. J.; Gardrat, C.; Castellan, A.; Frollini, E. Valorization of an industrial organosolv-sugarcane bagasse lignin : characterization and use as a matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 107, p. 612, 2010.
- Ramos, L. A.; Assaf, J. M.; El Seoud, O. A.; Frollini, E. Influence of the supramolecular structure and physicochemical properties of cellulose on its dissolution in a lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide solvent system. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2638, 2005.
- Rao, V. S. R. e Foster, J. F. Addition complex between carbohydrates and dimethyl sulfoxide as revealed by proton magnetic resonance. **J. Phys. Chem.**, v. 69, p. 656, 1965.
- Reichardt, C. ***Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry***. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 389 p.

- Remsing, R. C.; Swatloski, R. P.; Rogers, R. D.; Moyna, G. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems. **Chem. Commun.**, p. 1271, 2006.
- Rinaudo, M. e Reguant, J. **Polysacharide Derivatives**. Frollini, E.; Leão, A.; Mattoso, L. H. C. eds. São Carlos: UNESP-EMBRAPA-USP, 2000. 15-39 p.
- Robertson, A. A. Cellulose-liquid interactions. **Pulp Paper Mag. Canada**, v. 65, p. 171, 1964.
- Robertson, A. A. Interactions of liquids with cellulose. **Tappi**, v. 53, p. 1331, 1970.
- Rosenaua, T.; Potthast, A.; Sixta, H.; Kosma, P. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). **Prog. Polym. Sci.**, v. 26, p. 1763, 2001.
- Rowland, S. P.; Wade, C.P.; Bertoniere, N. R. Pore structure analysis of purified, sodium hydroxide-treated and liquid ammonia-treated cotton celluloses. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 29, p. 3349, 1984.
- Rustemeyer, P. **Cellulose Acetates: Properties and Applications**. Rustemeyer, P. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 267 p.
- Sanseverino, A. M. Clean organic synthesis. **Quim. Nova**, v. 23, p. 102, 2000.
- Samaranayake, G. e Glasser, W. G. Cellulose derivatives with low DS. II. Analysis of alkanoates. **Carbohydr. Polym.**, v. 22, p. 79, 1993.
- Schluffer, K.; Schmauder, H. P.; Dorn, S.; Heinze, T. Efficient homogeneous chemical modification of bacterial cellulose in the ionic liquid 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 27, p. 1670, 2006.
- Schurz, J. A bright future for cellulose. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 481, 1999.
- Schwager, F.; Marand, E.; Davis, R. M. Determination of self-association equilibrium constants of ethanol by FTIR spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 19268, 1996.

- Sealey, J. E.; Samaranayake, G.; Todd, J. G.; Glasser, W. G. Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v. 34, p. 1613, 1996.
- Sei, T.; Ishitani, K.; Suzuki, R.; Ikematsu, K. Distribution of acetyl group in cellulose acetate as determined by nuclear magnetic resonance analysis. **Polym. J.**, v. 17, p. 1065, 1985.
- Serad, G. A. e Sanders, J. R. **Encyclopedia Polymer Science Technology**. 3rd ed. Mark, F. H.; Othmer, D. F.; Seaborg, G. T. eds. New York: Interscience, 1979. 100 p.
- Serjeant, E. P. e Dempsey, B. **Ionization Constants of Organic Acids and Aqueous Solutions**. Oxford: Pergamon, 1979.
- Shafizadeh, F. **Cellulose Chemistry and its Applications**. Nevell, T. P. e Zeronian, S. H. eds. Chinchester: Ellis Horwood, 1985. 273 p.
- Shashkov, S. N.; Kiselev, M. A.; Tioutiounnikov, S. N.; Kiselev, A. M.; Lesieur, P. The study of DMSO/water and DPPC/DMSO/water system by means of the X-ray, neutron small-angle scattering, calorimetry and IR spectroscopy. **Physica B**, v. 271, p. 184, 1999.
- Shibazaki, H.; Kuga, S.; Okano, T. Mercerization and acid hydrolysis of bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 4, p. 75, 1997.
- Shin, D. N.; Wijnen, J. W.; Engberts, J. B. F.; Wakisaka, A. On the Origin of Microheterogeneity: A Mass Spectrometric Study of Dimethyl Sulfoxide-Water Binary Mixture. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 6759, 2001.
- Silva, A. A. e Laver, M. L. Molecular weight characterization of wood pulp cellulose: dissolution and size exclusion chromatographic analysis. **Tappi J.**, v. 80, p. 173, 1997.
- Silva, P. L.; Bastos, E. L.; El Seoud, O. A. Solvation in binary mixtures of water and polar aprotic solvents: theoretical calculations of the concentrations of solvent-water hydrogen-bonded species and application to thermosolvatochromism of polarity probes. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, p. 6173, 2007.

- Sitnitsky, A. E. Solvent viscosity dependence for enzymatic reactions. **Physica A**, v. 387, p. 5483, 2008.
- Sjöholm, E.; Gustafsson, K.; Berthold, F.; Colmsjö, A. Influence of the carbohydrate composition on the molecular weight distribution of kraft pulps. **Carbohydr. Polym.**, v. 41, p. 1, 2000.
- Somogyi, B.; Norman, J. A.; Zempel, L.; Rosenberg, A. Viscosity and transient solvent accessibility of Trp-63 in the native conformation of lysozyme. **Biophys. Chem.**, v. 32, p. 1, 1988.
- Spange, S.; Vilsmeier, E.; Zimmermann, Y. Probing the Surface Polarity of Various Silicas and Other Moderately Strong Solid Acids by Means of Different Genuine Solvatochromic Dyes. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 6417, 2000.
- Spange, S.; Fischer, K.; Prause, S.; Heinze, T. Empirical Polarity Parameters of Celluloses and Related Materials. **Cellulose**, v. 10, p. 201, 2003.
- Spectral Database for Organic Compounds, SDBS: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed August 3, 2009).
- Striegel, A. M. Theory and applications of DMAc/LiCl in the analysis of polysaccharides. **Carbohydr. Polym.** v.34, p.267, 1998.
- Suppan, P. e Ghoneim, N. **Solvatochromism**. 1st ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. 21 p.
- Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Dissolution of cellulose with ionic liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 4974, 2002.
- Tada, E. B.; Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. Solvatochromism in pure and binary solvent mixtures: effects of then molecular structure of the zwitterionic probe. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 13, p. 679, 2000.
- Tada, E. B.; Silva, P. L.; Martins, C. T.; El Seoud, O. A. Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous aliphatic alcohols e in aqueous 2-alkoxyethanols: relevance to the enthalpies of activation of chemical reactions. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 18, p. 398, 2005.

- Takemori, T.; Tsurumi, T.; Takagi, M.; Kamiwaki, T. Lignin -based anticholesteremic and antihypertensive food and beverage additives. *Eur. Pat. Appl.*, p. 27, 1991.
- Tamai, N.; Aono, H.; Tatsumi, D.; Matsumoto, T. Differences in rheological properties of solutions of plant and bacterial cellulose in LiCl/N,N-dimethylacetamide. **J. Soc. Reol.**, v. 31, p. 119, 2003.
- Tasker, S.; Badyal, J. P. S.; Backson, S. C. E.; Richards, R. W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, v. 35, p. 4717, 1994.
- Terbojevich, M.; Cosani, A.; Conio, G.; Ciferri, A.; Bianchi, E. Mesophase formation and chain rigidity in cellulose and derivatives. 3. Aggregation of cellulose in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, v. 18, p. 640, 1985.
- Tezuka, Y. Carbon-13 NMR structural studies on cellulose derivatives with carbonyl groups as a sensitive probe. 7. Carbon-13 NMR determination of the distribution of two ester substituents in cellulose acetate butyrate. **Carbohydr. Res.**, v. 241, p. 285, 1993.
- Thode, E. F. e Guide, R. G. A thermodynamic interpretation of the swelling of cellulose in organic liquids: the relations among solubility parameter, swelling, and internal surface. **Tappi**, v. 42, p. 35, 1959.
- Thuresson, K. e Lindman, B. Effect of hydrophobic modification of a nonionic cellulose derivative on the interaction with surfactants. Phase behavior and association. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, p. 6460, 1997.
- Toufik, J.; Carreno, M.; Josefowicz, M.; Labarre, D. Activation of the complement system by polysaccharide surfaces bearing carboxymethyl, carboxymethylbenzylamide and carboxymethylbenzylamide sulfonate groups. **Biomaterials**, v. 16, p. 993, 1995.
- Toyoshima, I. **Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects**. Kennedy, J. F.; Phillips, G. O. Williams, P. A. eds. Chichester: Ellis Horwood, 1993. 125-140 p.
- Turbak, A. F. Recent developments in cellulose solvent systems. **Tappi J.**, v. 67, p. 94, 1984.

- Uryash, V. F.; Rabinovich, I. B.; Mochalov, N. A.; Khyustove, T. B. Thermal and calorimetric analysis of cellulose, its derivatives and their mixtures with plasticizers. **Thermochim. Acta**, v. 93, p. 409, 1985.
- Varma, R. S. e Namboodiri, V. V. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. **Chem. Commun.**, p. 643, 2001.
- Vles, S. E. The determination of the velocity of hydrolysis of acid anhydrides by the aniline-water method I. **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belgique**, v. 52, p. 809, 1933.
- Wei, Y.; Cheng, F.; Hou, G.; Sun, S. Amphiphilic cellulose: Surface activity and aqueous self-assembly into nano-sized polymeric micelles. **React. Funct. Polym.**, v. 68, p. 981, 2008.
- Wei, Y. e Cheng, F. Effect of solvent exchange on the structure and rheological properties of cellulose in LiCl/DMAc. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 106, p. 3624, 2007.
- Wilson, J. D. e Hamilton, J. K. Wood cellulose as a chemical feedstock for the cellulose esters industry. **J. Chem. Educ.**, v. 63, p. 49, 1986.
- Wu, J.; Zhang, H.; Zhang, J. S.; He, Q. Ren, M. Guo, Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 266, 2004.
- Yachi, T.; Hayashi, J.; Shimizu, Y. Supramolecular structure of cellulose: stepwise decrease in LODP and particle size of cellulose hydrolyzed after chemical treatment. **J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.**, v. 37, p. 325, 1983.
- Yadav, J. S. e Meshram, H. M. Green twist to an old theme. An eco-friendly approach. **Pure Appl. Chem.**, v. 73, p. 199, 2001.
- Yamabe, S.; Ishikawa, T. Hydrogen-bond networks for hydrolysis of anhydrides. **J. Org. Chem.**, v. 62, p. 7049, 1997.
- Zeronian, S. H. e Cabradilla, K. E. Action of alkali-metal hydroxides on cotton. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 16, p. 113, 1972.

- Zeronian, S. H. ***Cellulose Chemistry and its Applications***, Nevell, T. P. e Zeronian, S. H. eds. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 160 p.
- Zeronian, S. H. e Buschle-Diller, G. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 45, p. 967, 1992.
- Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J. S. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. **Macromolecules**, v. 38, p. 8272, 2005.
- Zhang, H.; Shao, H.; Hu, X. Study on the dissolution difference of linter pulp and Lyocell fiber in LiCl /N,N-dimethylacetamide. **Hecheng Xianwei**, v. 36, p. 17, 2007.
- Zimmermann, Y.; Anders, S.; Hofmann K.; Spange S. Influence of Chemical Solvent Properties on the External and Internal Surface Polarity of Silica Particles in Slurry. **Langmuir**, v. 18, p. 9578, 2002.
- Zugenmaier, P. Characterization and physical properties of cellulose acetates. **Macromol. Symp.**, v. 208, p. 81, 2004.

7. APÊNDICES

Apêndice 1. Correlação entre nInt e dois descritores do solvente.

Celuloses	Parâmetros empregados	Equação da Regressão	r^2	ΣQ^2
MC	pKa; V_s	$nInt = 4,8730 (\pm 2,4623) - 0,1529 (\pm 0,1574) pKa - 0,0192 (\pm 0,0056) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,1762 (\pm 0,1814); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,6268 (\pm 0,1814)$	0,7133	0,7075
	pKa; $E_T(30)$	$nInt = -1,4294 (\pm 2,6369) - 0,0773 (\pm 0,0823) pKa + 0,0632 (\pm 0,0292) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,2508 (\pm 0,2672); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,5775 (\pm 0,2672)$	0,6309	0,9107
	pKa; log P	$nInt = 3,2992 (\pm 0,8176) - 0,1722 (\pm 0,0527) pKa - 0,1371 (\pm 0,0612) \log p$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,5587 (\pm 0,1710); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,3832 (\pm 0,1710)$	0,6374	0,8949
Algodão	pKa; V_s	$nInt = 2,1639 (\pm 0,4268) - 0,0999 (\pm 0,0272) pKa - 0,0033 (\pm 0,0012) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,5932 (\pm 0,1617); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,4414 (\pm 0,1617)$	0,6141	0,2845
	pKa; $E_T(30)$	$nInt = -1,1505 (\pm 1,5901) - 0,0263 (\pm 0,0497) pKa + 0,0365 (\pm 0,0176) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,1559 (\pm 0,2948); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,6103 (\pm 0,2948)$	0,5509	0,3312
	pKa; log P	$nInt = 1,6075 (\pm 0,5025) - 0,0829 (\pm 0,0324) pKa - 0,0743 (\pm 0,0376) \log p$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,4918 (\pm 0,1923); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,3797 (\pm 0,1923)$	0,5416	0,3380
Algodão Mercerizado	pKa; V_s	$nInt = 5,9320 (\pm 0,6403) - 0,1897 (\pm 0,0409) pKa - 0,0165 (\pm 0,0018) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,4091 (\pm 0,0881); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7964 (\pm 0,0881)$	0,8854	0,6402
	pKa; $E_T(30)$	$nInt = -8,9981 (\pm 4,1220) + 0,1358 (\pm 0,1287) pKa + 0,1635 (\pm 0,0457) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = 0,2927 (\pm 0,2776); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,9934 (\pm 0,2776)$	0,6017	2,2254
	pKa; log P	$nInt = 3,5218 (\pm 1,4110) - 0,1287 (\pm 0,0910) pKa - 0,3026 (\pm 0,1057) \log p$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,2774 (\pm 0,1962); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,5619 (\pm 0,1962)$	0,5225	2,6679
Eucalipto	pKa; V_s	$nInt = 2,8248 (\pm 0,4840) - 0,1288 (\pm 0,0309) pKa - 0,0046 (\pm 0,0014) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,6079 (\pm 0,1458); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,4902 (\pm 0,1458)$	0,6864	0,3659
	pKa; $E_T(30)$	$nInt = -2,4312 (\pm 1,7491) - 0,0094 (\pm 0,0546) pKa + 0,0582 (\pm 0,0194) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}}(pka) = -0,0443 (\pm 0,2577); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,7740 (\pm 0,2577)$	0,6566	0,4007
	pKa; log P	$nInt = 2,1201 (\pm 0,6186) - 0,1099 (\pm 0,0399) pKa - 0,0901 (\pm 0,0463) \log p$	0,5610	0,5123

		$\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,5184 (\pm 0,1882); \beta_{\text{Estatístico}} (\log p) = -0,3662 (\pm 0,1882)$		
Eucalipto Mercerizado	pKa; V_s	$n\text{Int} = 4,6226 (\pm 0,5438) - 0,1447 (\pm 0,0347) \text{pKa} - 0,0127 (\pm 0,0015) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,4003 (\pm 0,0961); \beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,7889 (\pm 0,0961)$	0,8639	0,4618
	pKa; $E_T(30)$	$n\text{Int} = -6,5586 (\pm 3,3569) + 0,0975 (\pm 0,1048) \text{pKa} + 0,1222 (\pm 0,0372) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = 0,2699 (\pm 0,2901); \beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,9532 (\pm 0,2901)$	0,5649	1,4760
	pKa; $\log P$	$n\text{Int} = 2,8133 (\pm 1,1399) - 0,1010 (\pm 0,0735) \text{pKa} - 0,2240 (\pm 0,0853) \log p$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\text{pKa}) = -0,2795 (\pm 0,2034); \beta_{\text{Estatístico}} (\log p) = -0,5338 (\pm 0,2034)$	0,4872	1,7393

Apêndice 2. Correlação entre nInt e três descritores do solvente.

Celuloses	Parâmetros empregados	Equação da Regressão	r^2	ΣQ^2
MC	pKa, $E_T(30)$, V_s	$nInt = 3,6333 (\pm 3,4725) - 0,1870 (\pm 0,0926) pKa + 0,0078 (\pm 0,0382) E_T(30) - 0,0057 (\pm 0,0028) V_s$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,6068 (\pm 0,3006)$; $\beta_{Estatístico}(E_T(30)) = 0,0714 (\pm 0,3494)$; $\beta_{Estatístico}(V_s) = -0,4176 (\pm 0,2068)$	0,7141	0,7054
	pKa, log p, $E_T(30)$	$nInt = 3,6333 (\pm 3,4725) - 0,1870 (\pm 0,0926) pKa + 0,0078 (\pm 0,0382) \log p - 0,0057 (\pm 0,0028) E_T(30)$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,6068 (\pm 0,3006)$; $\beta_{Estatístico}(\log p) = 0,0714 (\pm 0,3494)$; $\beta_{Estatístico}(E_T(30)) = -0,4176 (\pm 0,2068)$	0,7086	0,7191
	pKa, β_s , V_s	$nInt = 3,6332 (\pm 3,4725) - 0,1870 (\pm 0,0926) pKa + 0,0078 (\pm 0,0382) \beta_s - 0,0057 (\pm 0,0028) V_s$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,6068 (\pm 0,3006)$; $\beta_{Estatístico}(\beta_s) = 0,0714 (\pm 0,3494)$; $\beta_{Estatístico}(V_s) = -0,4176 (\pm 0,2068)$	0,7806	0,5414
	α_s , β_s , V_s	$nInt = 2,5435 (\pm 0,5737) - 1,0571 (\pm 0,5873) \alpha_s - 1,2428 (\pm 0,2776) \beta_s - 0,0035 (\pm 0,0024) V_s$ $\beta_{Estatístico}(\alpha_s) = -0,2851 (\pm 0,1584)$; $\beta_{Estatístico}(\beta_s) = -0,7515 (\pm 0,1679)$; $\beta_{Estatístico}(V_s) = -0,2584 (\pm 0,1778)$	0,7205	0,6897
	pKa, log p, π_s^*	$nInt = -0,1907 (\pm 0,9817) - 0,0277 (\pm 0,0490) pKa - 0,0251 (\pm 0,0490) \log p + 2,0327 (\pm 0,4717) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,0900 (\pm 0,1591)$; $\beta_{Estatístico}(\log p) = -0,0702 (\pm 0,1369)$; $\beta_{Estatístico}(\pi_s^*) = 0,8042 (\pm 0,1866)$	0,8441	0,3846
	α_s , log p, π_s^*	$nInt = -0,6276 (\pm 0,3429) - 0,1575 (\pm 0,3981) \alpha_s - 0,0204 (\pm 0,0492) \log p + 2,2361 (\pm 0,3502) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico}(\alpha_s) = -0,0425 (\pm 0,1073)$; $\beta_{Estatístico}(\log p) = -0,0570 (\pm 0,1375)$; $\beta_{Estatístico}(\pi_s^*) = 0,8846 (\pm 0,1385)$	0,8423	0,3891
	pKa, β_s , log p	$nInt = 2,6730 (\pm 0,6768) - 0,0969 (\pm 0,0481) pKa - 0,8235 (\pm 0,2610) \beta_s - 0,0952 (\pm 0,0502) \log p$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,3143 (\pm 0,1559)$; $\beta_{Estatístico}(\beta_s) = -0,4980 (\pm 0,1579)$; $\beta_{Estatístico}(\log p) = -0,2660 (\pm 0,1404)$	0,7880	0,5231
	α_s , β_s , log p	$nInt = 1,8621 (\pm 0,4851) - 0,6008 (\pm 0,5285) \alpha_s - 1,1881 (\pm 0,2624) \beta_s - 0,1077 (\pm 0,0539) \log p$ $\beta_{Estatístico}(\alpha_s) = -0,1620 (\pm 0,1425)$; $\beta_{Estatístico}(\beta_s) = -0,7184 (\pm 0,1587)$; $\beta_{Estatístico}(\log p) = -0,3009 (\pm 0,1507)$	0,7496	0,6178
	pKa, V_s , π_s^*	$nInt = 0,3194 (\pm 1,2485) - 0,0461 (\pm 0,0553) pKa - 0,0015 (\pm 0,0019) V_s + 1,8820 (\pm 0,5354) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,1495 (\pm 0,1795)$; $\beta_{Estatístico}(V_s) = -0,1100 (\pm 0,1425)$; $\beta_{Estatístico}(\pi_s^*) = 0,7445 (\pm 0,2118)$	0,8477	0,3758
	α_s , V_s , π_s^*	$nInt = -0,3788 (\pm 0,5375) - 0,3095 (\pm 0,4398) \alpha_s - 0,0013 (\pm 0,0019) V_s + 2,2077 (\pm 0,3199) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico}(\alpha_s) = -0,0835 (\pm 0,1186)$; $\beta_{Estatístico}(V_s) = -0,0964 (\pm 0,1401)$; $\beta_{Estatístico}(\pi_s^*) = 0,8734 (\pm 0,1266)$	0,8456	0,3810
Algodão	pKa, $E_T(30)$, V_s	$nInt = 1,3381 (\pm 2,1939) - 0,0802 (\pm 0,0585) pKa + 0,0093 (\pm 0,0241) E_T(30) - 0,0028 (\pm 0,0018) V_s$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,4761 (\pm 0,3474)$; $\beta_{Estatístico}(E_T(30)) = 0,1551 (\pm 0,4038)$; $\beta_{Estatístico}(V_s) = -0,3755 (\pm 0,2391)$	0,6182	0,2815
	pKa, log p, $E_T(30)$	$nInt = -0,9138 (\pm 1,5122) - 0,0195 (\pm 0,0472) pKa - 0,0599 (\pm 0,0362) \log p + 0,0301 (\pm 0,0171) E_T(30)$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,1155 (\pm 0,2801)$; $\beta_{Estatístico}(\log p) = -0,3060 (\pm 0,1850)$; $\beta_{Estatístico}(E_T(30)) = 0,5027 (\pm 0,2865)$	0,6242	0,2770
	pKa, β_s , V_s	$nInt = 1,6646 (\pm 0,4556) - 0,0596 (\pm 0,0314) pKa - 0,4096 (\pm 0,1978) \beta_s - 0,0017 (\pm 0,0013) V_s$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,3536 (\pm 0,1867)$; $\beta_{Estatístico}(\beta_s) = -0,4531 (\pm 0,2188)$; $\beta_{Estatístico}(V_s) = -0,2306 (\pm 0,1784)$	0,7046	0,2178
	α_s , β_s , V_s	$nInt = 1,3104 (\pm 0,3342) - 0,5267 (\pm 0,3421) \alpha_s - 0,6672 (\pm 0,1617) \beta_s - 0,0018 (\pm 0,0014) V_s$	0,6826	0,2340

		$\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,2599 (\pm 0,1688)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,7381 (\pm 0,1789)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,2392 (\pm 0,1895)$		
	pKa, log p, π_s^*	nInt = -0,2354 ($\pm 0,7002$) - 0,0066 ($\pm 0,0350$) pKa - 0,0151 ($\pm 0,0349$) log p + 1,0734 ($\pm 0,3364$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,0390 (\pm 0,2075)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,0773 (\pm 0,1786)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,7768 (\pm 0,2435)$	0,7346	0,1957
	α_s , log p, π_s^*	nInt = -0,3351 ($\pm 0,2433$) - 0,0432 ($\pm 0,2824$) α_s - 0,0139 ($\pm 0,0349$) log p + 1,1224 ($\pm 0,2484$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,0213 (\pm 0,1393)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,0713 (\pm 0,1785)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,8123 (\pm 0,1798)$	0,7344	0,1958
	pKa, β_s , log p	nInt = 1,2367 ($\pm 0,4264$) - 0,0383 ($\pm 0,0303$) pKa - 0,4875 ($\pm 0,1645$) β_s - 0,0494 ($\pm 0,0316$) log p $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,2272 (\pm 0,1797)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,5394 (\pm 0,1819)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,2527 (\pm 0,1618)$	0,7184	0,2076
	α_s , β_s , log p	nInt = 0,9681 ($\pm 0,2877$) - 0,2974 ($\pm 0,3134$) α_s - 0,6419 ($\pm 0,1556$) β_s - 0,0534 ($\pm 0,0320$) log p $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,1467 (\pm 0,1546)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,7101 (\pm 0,1722)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,2731 (\pm 0,1635)$	0,7052	0,2173
	pKa, V_s , π_s^*	nInt = 0,0572 ($\pm 0,8945$) - 0,0171 ($\pm 0,0396$) pKa - 0,0009 ($\pm 0,0014$) V_s + 0,9890 ($\pm 0,3836$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,1017 (\pm 0,2353)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,1166 (\pm 0,1867)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,7158 (\pm 0,2776)$	0,7383	0,1929
	α_s , V_s , π_s^*	nInt = -0,1752 ($\pm 0,3822$) - 0,1424 ($\pm 0,3128$) α_s - 0,0009 ($\pm 0,0014$) V_s + 1,1071 ($\pm 0,2275$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,0702 (\pm 0,1543)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,1114 (\pm 0,1823)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,8012 (\pm 0,1646)$	0,7387	0,1926
Algodão Mercerizado	pKa, $E_T(30)$, V_s	nInt = 5,0815 ($\pm 3,3001$) - 0,1694 ($\pm 0,0880$) pKa + 0,0095 ($\pm 0,0363$) $E_T(30)$ - 0,0159 ($\pm 0,0027$) V_s $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,3652 (\pm 0,1898)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,0580 (\pm 0,2207)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7718 (\pm 0,1306)$	0,8860	0,6371
	pKa, log p, $E_T(30)$	nInt = -8,0634 ($\pm 3,3770$) + 0,1626 ($\pm 0,1054$) pKa - 0,2364 ($\pm 0,0808$) log p + 0,1381 ($\pm 0,0383$) $E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = 0,3507 (\pm 0,2272)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,4389 (\pm 0,1501)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,8392 (\pm 0,2324)$	0,7527	1,3816
	pKa, β_s , V_s	nInt = 5,2240 ($\pm 0,6946$) - 0,1325 ($\pm 0,0479$) pKa - 0,5807 ($\pm 0,3016$) β_s - 0,0142 ($\pm 0,0020$) V_s $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,2856 (\pm 0,1034)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,2334 (\pm 0,1212)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,6878 (\pm 0,0988)$	0,9094	0,5061
	α_s , β_s , V_s	nInt = 4,1128 ($\pm 0,5725$) - 0,8173 ($\pm 0,5861$) α_s - 1,1366 ($\pm 0,2770$) β_s - 0,0139 ($\pm 0,0024$) V_s $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,1465 (\pm 0,1050)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,4568 (\pm 0,1113)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,6703 (\pm 0,1179)$	0,8771	0,6867
	pKa, log p, π_s^*	nInt = -1,0331 ($\pm 2,1229$) + 0,0599 ($\pm 0,1060$) pKa - 0,1564 ($\pm 0,1060$) log p + 2,6530 ($\pm 1,0200$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = 0,1291 (\pm 0,2286)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,2904 (\pm 0,1967)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,6975 (\pm 0,2682)$	0,6781	1,7987
	α_s , log p, π_s^*	nInt = -0,6999 ($\pm 0,6872$) + 1,2559 ($\pm 0,7979$) α_s - 0,1769 ($\pm 0,0986$) log p + 2,0921 ($\pm 0,7019$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = 0,2251 (\pm 0,1430)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,3285 (\pm 0,1832)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,5500 (\pm 0,1845)$	0,7203	1,5631
	pKa, β_s , log p	nInt = 2,4072 ($\pm 1,1424$) + 0,0054 ($\pm 0,0811$) pKa - 1,4657 ($\pm 0,4406$) β_s - 0,2279 ($\pm 0,0848$) log p $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = 0,0116 (\pm 0,1749)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,5890 (\pm 0,1771)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,4232 (\pm 0,1574)$	0,7333	1,4900
	α_s , β_s , log p	nInt = 1,8900 ($\pm 0,7344$) + 0,6866 ($\pm 0,8001$) α_s - 1,3332 ($\pm 0,3973$) β_s - 0,2375 ($\pm 0,0817$) log p $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = 0,1231 (\pm 0,1434)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,5358 (\pm 0,1597)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,4411 (\pm 0,1516)$	0,7466	1,4160
	pKa, V_s , π_s^*	nInt = 4,3167 ($\pm 1,5595$) - 0,1262 ($\pm 0,0691$) pKa - 0,0146 ($\pm 0,0024$) V_s + 0,7583 ($\pm 0,6688$) π_s^* $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,2722 (\pm 0,1490)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7059 (\pm 0,1183)$; $\beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,1994 (\pm 0,1758)$	0,8951	0,5864
	α_s , V_s , π_s^*	nInt = 1,7527 ($\pm 0,7392$) - 0,1974 ($\pm 0,6049$) α_s - 0,0128 ($\pm 0,0026$) V_s + 1,7257 ($\pm 0,4400$) π_s^*	0,8710	0,7207

		$\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,0354 (\pm 0,1084); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,6188 (\pm 0,1281); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,4537 (\pm 0,1157)$		
Eucalipto	pKa, $E_T(30), V_s$	$n_{\text{Int}} = 0,3431 (\pm 2,4075) - 0,0695 (\pm 0,0642) \text{ pKa} + 0,0279 (\pm 0,0265) E_T(30) - 0,0031 (\pm 0,0020) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,3280 (\pm 0,3030); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,3707 (\pm 0,3523); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,3328 (\pm 0,2085)$	0,7094	0,3390
	pKa, log p, $E_T(30)$	$n_{\text{Int}} = -2,1719 (\pm 1,6647) - 0,0019 (\pm 0,0519) \text{ pKa} - 0,0656 (\pm 0,0398) \log p + 0,0512 (\pm 0,0189) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,0091 (\pm 0,2451); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,2665 (\pm 0,1619); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,6803 (\pm 0,2507)$	0,7123	0,3357
	pKa, β_s, V_s	$n_{\text{Int}} = 2,0700 (\pm 0,4511) - 0,0678 (\pm 0,0311) \text{ pKa} - 0,6191 (\pm 0,1959) \beta_s - 0,0022 (\pm 0,0013) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,3199 (\pm 0,1469); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,5444 (\pm 0,1722); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,2369 (\pm 0,1404)$	0,8170	0,2135
	α_s, β_s, V_s	$n_{\text{Int}} = 1,6294 (\pm 0,3393) - 0,5585 (\pm 0,3474) \alpha_s - 0,9103 (\pm 0,16412) \beta_s - 0,0022 (\pm 0,0014) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,2190 (\pm 0,1362); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,8005 (\pm 0,1444); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,2385 (\pm 0,1529)$	0,7932	0,2412
	pKa, log p, π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,6083 (\pm 0,7086) + 0,0031 (\pm 0,0354) \text{ pKa} - 0,0025 (\pm 0,0025) \log p + 1,5891 (\pm 0,3405) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = 0,0145 (\pm 0,1670); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,0104 (\pm 0,1437); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,9142 (\pm 0,1959)$	0,8282	0,2004
	$\alpha_s, \log p, \pi_s^*$	$n_{\text{Int}} = -0,5972 (\pm 0,2456) + 0,0736 (\pm 0,2851) \alpha_s - 0,0037 (\pm 0,0352) \log p + 1,5591 (\pm 0,2508) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = 0,0289 (\pm 0,1118); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,0151 (\pm 0,1432); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,8970 (\pm 0,1443)$	0,8289	0,1996
	pKa, $\beta_s, \log p$	$n_{\text{Int}} = 1,5610 (\pm 0,4348) - 0,0426 (\pm 0,0309) \text{ pKa} - 0,7353 (\pm 0,1677) \beta_s - 0,0527 (\pm 0,0323) \log p$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,2011 (\pm 0,1457); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,6466 (\pm 0,1475); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,2140 (\pm 0,1311)$	0,8150	0,2158
	$\alpha_s, \beta_s, \log p$	$n_{\text{Int}} = 1,2220 (\pm 0,2975) - 0,2848 (\pm 0,3241) \alpha_s - 0,8992 (\pm 0,1610) \beta_s + 0,0578 (\pm 0,0331) \log p$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,1117 (\pm 0,1271); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,7907 (\pm 0,1415); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,2350 (\pm 0,1344)$	0,8008	0,2324
	pKa, V_s, π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,0978 (\pm 0,8868) - 0,0140 (\pm 0,0393) \text{ pKa} - 0,0012 (\pm 0,0014) V_s + 1,3720 (\pm 0,3803) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,0659 (\pm 0,1854); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,1320 (\pm 0,1472); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,7893 (\pm 0,2188)$	0,8375	0,1896
	α_s, V_s, π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,3617 (\pm 0,3807) - 0,04147 (\pm 0,3115) \alpha_s - 0,0011 (\pm 0,0014) V_s + 1,4768 (\pm 0,2266) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,0162 (\pm 0,1222); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,1222 (\pm 0,1443); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,8496 (\pm 0,1303)$	0,8362	0,1911
Eucalipto Mercerizado	pKa, $E_T(30), V_s$	$n_{\text{Int}} = 4,6923 (\pm 2,8096) - 0,1463 (\pm 0,0749) \text{ pKa} - 0,0008 (\pm 0,0309) E_T(30) - 0,0127 (\pm 0,0023) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,4049 (\pm 0,2074); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = -0,0061 (\pm 0,2411); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7915 (\pm 0,1427)$	0,8639	0,4617
	pKa, log p, $E_T(30)$	$n_{\text{Int}} = -5,8692 (\pm 2,8972) + 0,1173 (\pm 0,0904) \text{ pKa} - 0,1743 (\pm 0,0693) \log p + 0,1035 (\pm 0,0328) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = 0,3247 (\pm 0,2502); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,4155 (\pm 0,1653); \beta_{\text{Estatístico}}(E_T(30)) = 0,8072 (\pm 0,2559)$	0,7002	1,0169
	pKa, β_s, V_s	$n_{\text{Int}} = 4,5159 (\pm 0,6612) - 0,1360 (\pm 0,0456) \text{ pKa} - 0,0875 (\pm 0,2871) \beta_s - 0,0124 (\pm 0,0019) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = -0,3765 (\pm 0,1263); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,0451 (\pm 0,1481); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7679 (\pm 0,1207)$	0,8648	0,4587
	α_s, β_s, V_s	$n_{\text{Int}} = 2,9613 (\pm 0,5896) - 0,3870 (\pm 0,6036) \alpha_s - 0,6366 (\pm 0,2853) \beta_s - 0,0113 (\pm 0,0025) V_s$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\alpha_s) = -0,0890 (\pm 0,1388); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = -0,3283 (\pm 0,1471); \beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,7047 (\pm 0,1559)$	0,7853	0,7284
	pKa, log p, π_s^*	$n_{\text{Int}} = 0,0543 (\pm 1,8865) + 0,0132 (\pm 0,0942) \text{ pKa} - 0,1354 (\pm 0,0942) \log p + 1,6069 (\pm 0,9064) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\text{pKa}) = 0,0366 (\pm 0,2607); \beta_{\text{Estatístico}}(\log p) = -0,3227 (\pm 0,2244); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,5422 (\pm 0,3058)$	0,5813	1,4205

	$\alpha_s, \log p, \pi_s^*$	$nInt = -0,4638 (\pm 0,5981) + 1,1659 (\pm 0,6944) \alpha_s - 0,1500 (\pm 0,0858) \log p + 1,3649 (\pm 0,6109) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico}(\alpha_s) = 0,2682 (\pm 0,1597); \beta_{Estatístico}(\log p) = -0,3576 (\pm 0,2046); \beta_{Estatístico}(\pi_s^*) = 0,4605 (\pm 0,2061)$	0,6510	1,1840
	$pKa, \beta_s, \log p$	$nInt = 2,1411 (\pm 1,0715) - 0,0201 (\pm 0,0761) pKa - 0,8838 (\pm 0,4133) \beta_s - 0,1789 (\pm 0,0795) \log p$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,0558 (\pm 0,2106); \beta_{Estatístico}(\beta_s) = -0,4559 (\pm 0,2131); \beta_{Estatístico}(\log p) = -0,4264 (\pm 0,1895)$	0,6135	1,3110
	$\alpha_s, \beta_s, \log p$	$nInt = 1,1350 (\pm 0,6771) + 0,8485 (\pm 0,7377) \alpha_s - 0,7925 (\pm 0,3663) \beta_s - 0,1969 (\pm 0,0753) \log p$ $\beta_{Estatístico}(\alpha_s) = 0,1952 (\pm 0,1697); \beta_{Estatístico}(\beta_s) = -0,4087 (\pm 0,1889); \beta_{Estatístico}(\log p) = -0,4693 (\pm 0,1794)$	0,6451	1,2039
	pKa, V_s, π_s^*	$nInt = 4,8049 (\pm 1,3829) - 0,1518 (\pm 0,0613) pKa - 0,0129 (\pm 0,0022) V_s - 0,0856 (\pm 0,5931) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico}(pKa) = -0,4202 (\pm 0,1696); \beta_{Estatístico}(V_s) = -0,8020 (\pm 0,1346); \beta_{Estatístico}(\pi_s^*) = -0,0289 (\pm 0,2001)$	0,8641	0,4611
	α_s, V_s, π_s^*	$nInt = 1,4929 (\pm 0,7092) - 0,0099 (\pm 0,5803) \alpha_s - 0,0103 (\pm 0,0025) V_s + 1,1041 (\pm 0,4221) \pi_s^*$ $\beta_{Estatístico}(\alpha_s) = -0,0023 (\pm 0,1335); \beta_{Estatístico}(V_s) = -0,6394 (\pm 0,1577); \beta_{Estatístico}(\pi_s^*) = 0,3725 (\pm 0,1424)$	0,8045	0,6633

Apêndice 3. Correlação entre n_{Int} e dois descritores do solvente.

Celuloses	Parâmetros empregados	Equação da Regressão	r^2	ΣQ^2
MC	V_s ; $E_T(30)$	$n_{\text{Int}} = -2,0748 (\pm 1,1130) + 0,0015 (\pm 0,0031) V_s + 0,0608 (\pm 0,0218) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,1513 (\pm 0,3145)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,8756 (\pm 0,3145)$	0,5873	0,4416
	V_s ; π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,3214 (\pm 0,2117) + 0,0002 (\pm 0,0012) V_s + 1,2232 (\pm 0,2062) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,0247 (\pm 0,1478)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,8770 (\pm 0,1478)$	0,7578	0,2950
	V_s ; δ_P	$n_{\text{Int}} = -0,1982 (\pm 0,2844) + 0,0037 (\pm 0,0022) V_s + 0,0440 (\pm 0,0122) \delta_P$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,3943 (\pm 0,2373)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\delta_P) = 0,8577 (\pm 0,2373)$	0,5666	0,4426
	$\log P_s$; π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,1789 (\pm 0,1640) - 0,0431 (\pm 0,0378) \log P_s + 1,0740 (\pm 0,2246) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\log P_s) = -0,1839 (\pm 0,1610)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,7701 (\pm 0,1610)$	0,7810	0,2667
	V_s ; β_s	$n_{\text{Int}} = 0,6207 (\pm 0,1618) - 0,0054 (\pm 0,0017) V_s + 0,9287 (\pm 0,2236) \beta_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,6350 (\pm 0,2066)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = 0,8578 (\pm 0,2066)$	0,6091	0,4761
Algodão	V_s ; $E_T(30)$	$n_{\text{Int}} = -1,7224 (\pm 1,4135) + 0,0008 (\pm 0,0040) V_s + 0,0531 (\pm 0,0277) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,0763 (\pm 0,3708)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,7094 (\pm 0,3708)$	0,4265	0,7124
	V_s ; π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,3286 (\pm 0,2423) + 0,00001 (\pm 0,0014) V_s + 1,2303 (\pm 0,2360) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,0012 (\pm 0,1617)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,8431 (\pm 0,1617)$	0,7102	0,3864
	V_s ; δ_P	$n_{\text{Int}} = -0,0961 (\pm 0,3595) + 0,0030 (\pm 0,0028) V_s + 0,0372 (\pm 0,0154) \delta_P$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,3070 (\pm 0,2861)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\delta_P) = 0,6924 (\pm 0,2861)$	0,3697	0,7071
	$\log P_s$; π_s^*	$n_{\text{Int}} = -0,1551 (\pm 0,1802) - 0,0643 (\pm 0,0415) \log P_s + 1,0216 (\pm 0,2467) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\log P_s) = -0,2622 (\pm 0,1691)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,7000 (\pm 0,1691)$	0,7586	0,3219
	V_s ; β_s	$n_{\text{Int}} = 0,6150 (\pm 0,1623) - 0,0058 (\pm 0,0018) V_s + 0,9932 (\pm 0,2244) \beta_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,6584 (\pm 0,1981)$; $\beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = 0,8768 (\pm 0,1981)$	0,6406	0,4792
Algodão	V_s ; $E_T(30)$	$n_{\text{Int}} = -3,2681 (\pm 1,6494) + 0,0029 (\pm 0,0046) V_s + 0,0973 (\pm 0,0324) E_T(30)$	0,6121	0,9699

mercerizado		$\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,1881 (\pm 0,3049); \beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,9165 (\pm 0,3049)$		
	$V_s; \pi_s^*$	$n\text{Int} = -0,5847 (\pm 0,1781) + 0,0011 (\pm 0,0010) V_s + 2,1078 (\pm 0,1735) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,0820 (\pm 0,0809); \beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,9825 (\pm 0,0809)$	0,9275	0,2088
	$V_s; \delta_P$	$n\text{Int} = -0,2596 (\pm 0,4155) + 0,0070 (\pm 0,0032) V_s + 0,0648 (\pm 0,0178) \delta_P$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,5058 (\pm 0,2352); \beta_{\text{Estatístico}} (\delta_P) = 0,8568 (\pm 0,2352)$	0,5741	0,9443
	$\text{Log } P_s; \pi_s^*$	$n\text{Int} = -0,3188 (\pm 0,1389) - 0,0476 (\pm 0,0320) \log P_s + 1,9051 (\pm 0,1903) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\log P_s) = -0,1320 (\pm 0,0887); \beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,8880 (\pm 0,0887)$	0,9336	0,1914
	$V_s; \beta_s$	$n\text{Int} = 1,0501 (\pm 0,2509) - 0,0079 (\pm 0,0027) V_s + 1,4348 (\pm 0,3468) \beta_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,6087 (\pm 0,2083); \beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = 0,8616 (\pm 0,2083)$	0,6026	1,1453
Eucalipto	$V_s; E_T(30)$	$n\text{Int} = -0,8693 (\pm 1,5314) - 0,0013 (\pm 0,0043) V_s + 0,0397 (\pm 0,0301) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,1188 (\pm 0,3886); \beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,5128 (\pm 0,3886)$	0,3701	0,8362
	$V_s; \pi_s^*$	$n\text{Int} = -0,2747 (\pm 0,2753) + 0,0004 (\pm 0,0016) V_s + 1,2871 (\pm 0,2681) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,0472 (\pm 0,1728); \beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,8297 (\pm 0,1728)$	0,6690	0,4988
	$V_s; \delta_P$	$n\text{Int} = -0,0419 (\pm 0,3886) + 0,0039 (\pm 0,0030) V_s + 0,0364 (\pm 0,0166) \delta_P$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,3860 (\pm 0,2955); \beta_{\text{Estatístico}} (\delta_P) = 0,6469 (\pm 0,2955)$	0,3278	0,8260
	$\text{Log } P_s; \pi_s^*$	$n\text{Int} = -0,0365 (\pm 0,2084) - 0,0675 (\pm 0,0480) \log P_s + 1,0484 (\pm 0,2855) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\log P_s) = -0,2587 (\pm 0,1840); \beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,6758 (\pm 0,1840)$	0,7140	0,4309
	$V_s; \beta_s$	$n\text{Int} = 0,7115 (\pm 0,1784) - 0,0057 (\pm 0,0019) V_s + 1,0521 (\pm 0,2466) \beta_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,6071 (\pm 0,2048); \beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = 0,8737 (\pm 0,2048)$	0,6158	0,5789
Eucalipto mercerizado	$V_s; E_T(30)$	$n\text{Int} = -3,2346 (\pm 1,6005) + 0,0038 (\pm 0,0045) V_s + 0,0930 (\pm 0,0314) E_T(30)$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,2663 (\pm 0,3186); \beta_{\text{Estatístico}} (E_T(30)) = 0,9429 (\pm 0,3186)$	0,5766	0,9133
	$V_s; \pi_s^*$	$n\text{Int} = -0,6009 (\pm 0,1521) + 0,0015 (\pm 0,0009) V_s + 1,9784 (\pm 0,1481) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,1263 (\pm 0,0746); \beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,9959 (\pm 0,0746)$	0,9383	0,1523

	$V_s; \delta_P$	$nInt = -0,2677 (\pm 0,3989) + 0,0069 (\pm 0,0031)V_s + 0,0592 (\pm 0,0171) \delta_P$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = 0,5335 (\pm 0,2406); \beta_{\text{Estatístico}} (\delta_P) = 0,8348 (\pm 0,2406)$	0,5542	0,8705
	$\text{Log } P_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,3618 (\pm 0,1366) - 0,0155 (\pm 0,0314) \log P_s + 1,8588 (\pm 0,1870) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}} (\log P_s) = -0,0465 (\pm 0,0941); \beta_{\text{Estatístico}} (\pi_s^*) = 0,9357 (\pm 0,0941)$	0,9251	0,1849
	$V_s; \beta_s$	$nInt = 0,9368 (\pm 0,2434) - 0,0067 (\pm 0,0026) V_s + 1,2990 (\pm 0,3364) \beta_s$ $\beta_{\text{Estatístico}} (V_s) = -0,5588 (\pm 0,2182); \beta_{\text{Estatístico}} (\beta_s) = 0,8424 (\pm 0,2182)$	0,5639	1,0774

Apêndice 4. Correlação entre nInt e três descritores do solvente.

Celuloses	Parâmetros empregados	Equação da Regressão	r^2	ΣQ^2
MC	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,0799 (\pm 0,2146) - 0,0020 (\pm 0,0015) V_s + 0,4393 (\pm 0,1999) \beta_s + 0,8928 (\pm 0,2341) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,2382 (\pm 0,1757); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,4058 (\pm 0,1846); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,6402 (\pm 0,1678)$	0,8317	0,2050
	$\delta_{\text{Hildebrand}}; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -1,0813 (\pm 0,2949) + 0,0484 (\pm 0,0180) \delta_{\text{Hildebrand}} + 0,2264 (\pm 0,1334) \beta_s + 0,7012 (\pm 0,2746) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\delta_{\text{Hildebrand}}) = 0,4339 (\pm 0,1617); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,2282 (\pm 0,1344); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,4477 (\pm 0,1753)$	0,8771	0,1255
Algodão	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,0305 (\pm 0,2366) - 0,0027 (\pm 0,0016) V_s + 0,5424 (\pm 0,2203) \beta_s + 0,8225 (\pm 0,2581) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,3090 (\pm 0,1851); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,4788 (\pm 0,1945); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,5636 (\pm 0,1768)$	0,8131	0,2492
	$\delta_{\text{Hildebrand}}; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,9580 (\pm 0,4117) + 0,0388 (\pm 0,0251) \delta_{\text{Hildebrand}} + 0,2773 (\pm 0,1862) \beta_s + 0,7515 (\pm 0,3834) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\delta_{\text{Hildebrand}}) = 0,3325 (\pm 0,2154); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,2666 (\pm 0,1790); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,4578 (\pm 0,2335)$	0,7820	0,2445
Algodão Mercerizado	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,3233 (\pm 0,1524) - 0,0013 (\pm 0,0010) V_s + 0,4755 (\pm 0,1419) \beta_s + 1,7504 (\pm 0,1662) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,1029 (\pm 0,0811); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,2855 (\pm 0,0852); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,8159 (\pm 0,0775)$	0,9641	0,1034
	$\delta_{\text{Hildebrand}}; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,9272 (\pm 0,2371) + 0,0275 (\pm 0,0145) \delta_{\text{Hildebrand}} + 0,3322 (\pm 0,1072) \beta_s + 1,6746 (\pm 0,2208) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\delta_{\text{Hildebrand}}) = 0,1677 (\pm 0,0882); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,2272 (\pm 0,0733); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,7256 (\pm 0,0956)$	0,9634	0,0811
Eucalipto	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = 0,0493 (\pm 0,2749) - 0,0025 (\pm 0,0019) V_s + 0,5895 (\pm 0,2561) \beta_s + 0,8439 (\pm 0,3000) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,2699 (\pm 0,2024); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,4895 (\pm 0,2127); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,5439 (\pm 0,1933)$	0,7765	0,3367
	$\delta_{\text{Hildebrand}}; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,8409 (\pm 0,4643) + 0,0416 (\pm 0,0284) \delta_{\text{Hildebrand}} + 0,3768 (\pm 0,2099) \beta_s + 0,6292 (\pm 0,4323) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\delta_{\text{Hildebrand}}) = 0,3404 (\pm 0,2321); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,3462 (\pm 0,1929); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,3662 (\pm 0,2516)$	0,7469	0,3110
Eucalipto mercerizado	$V_s; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,4002 (\pm 0,1423) - 0,0003 (\pm 0,0010) V_s + 0,3651 (\pm 0,1325) \beta_s + 1,7039 (\pm 0,1552) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(V_s) = -0,0271 (\pm 0,0818); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,2368 (\pm 0,0859); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,8578 (\pm 0,0781)$	0,9635	0,0901
	$\delta_{\text{Hildebrand}}; \beta_s; \pi_s^*$	$nInt = -0,7254 (\pm 0,2218) + 0,0149 (\pm 0,0136) \delta_{\text{Hildebrand}} + 0,3004 (\pm 0,1003) \beta_s + 1,7008 (\pm 0,2066) \pi_s^*$ $\beta_{\text{Estatístico}}(\delta_{\text{Hildebrand}}) = 0,0968 (\pm 0,0880); \beta_{\text{Estatístico}}(\beta_s) = 0,2190 (\pm 0,0731); \beta_{\text{Estatístico}}(\pi_s^*) = 0,7853 (\pm 0,0954)$	0,9636	0,0710

SÚMULA CURRICULAR

Ludmila de Carvalho Fidale

Local e data de nascimento: São Paulo, 05 de maio de 1982

Educação

Colégio Etapa, São Paulo.

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2001-2005.

Graduação (Bacharelado em Química).

Estágio no Exterior

- Estágio no laboratório do Prof. Thomas Heinze, Universidade Friedrich-Schiller em Jena, Alemanha.

Síntese de derivados de celulose sob condições heterogêneas de reação.

Período: 04/08/2009 a 04/11/2009

- Estágio no laboratório do Prof. Thomas Heinze, Universidade Friedrich-Schiller em Jena, Alemanha.

Período: 04/03/2010 a 04/05/2010

Ocupação

Bolsista de Doutorado, FAPESP, de 08/2005 a 08/2010

PUBLICAÇÕES

Fidale, L. C.; Köhler, S.; Precht, M. H. G.; Heinze, T.; El Seoud, O. A. Simple, expedient methods for the determination of water and electrolyte contents of cellulose solvent systems. **Cellulose**, v. 13, p. 581, 2006.

El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2629, 2007.

El Seoud, O. A.; Fidale, L. C.; Ruiz, N.; D'Almeida, M. L. O.; Frollini, E. Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter? **Cellulose**, v. 15, p. 371, 2008.

Fidale, L. C.; Ruiz, N.; Heinze, T.; El Seoud, O. A. Cellulose Swelling by Aprotic and Protic Solvents: What are the Similarities and Differences? **Macromol. Chem. Phys.**, v. 209, p. 1240, 2008.

Fidale, L. C.; Possidonio, S.; El Seoud, O. A. Application of 1-Allyl-3-(1-butyl)imidazolium Chloride in the Synthesis of Cellulose Esters: Properties of the Ionic Liquid, and Comparison with Other Solvents. **Macromol. Biosci.**, v. 9, p. 813, 2009.

Possidonio, S.; Fidale, L. C.; El Seoud, O. A. Microwave-Assisted Derivatization of Cellulose in an Ionic Liquid: An Efficient, Expedient Synthesis of Simple and Mixed Carboxylic Esters. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 48, p. 134, 2009.

Fidale, L. C.; Ißbrücker, C.; Silva, P. L.; Lucheti, C. M.; Heinze, T.; El Seoud, O. A. Probing the dependence of the properties of cellulose acetates and their films on the degree of biopolymer substitution: use of solvatochromic indicators and thermal analysis. **Cellulose**, v. 17, p. 937, 2010.

Casarano, R.; Fidale, L. C.; Lucheti, C. M.; Heinze, T.; El Seoud, O. A. Expedient, accurate methods for the determination of the degree of substitution of cellulose carboxylic esters: Application of Uv-vis spectroscopy (dye solvatochromism) and FTIR. **Carbohydr. Polym.**, D.O.I. 10.1016/j.carbpol.2010.09.035