**Universidade de São Paulo
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

VALDINÉIA CECILIA DA SILVA

**Solventes Verdes para Biopolímeros:
Síntese e Aplicação de Líquidos Iônicos
na Derivatização de Celulose.**

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
14/07/2011

VALDINÉIA CECILIA DA SILVA

**Solventes Verdes para Biopolímeros: Síntese e
Aplicação de Líquidos Iônicos na Derivatização de
Celulose.**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências – Programa de Química*

Orientador: Prof. Dr. Omar A. El Seoud

São Paulo
2011

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

S586s Silva, Valdinéia Cecilia da
Solventes verdes para biopolímeros : síntese e aplicação de
líquidos iônicos na derivatização de celulose / Valdinéia Cecilia da
Silva. -- São Paulo, 2011.
108p.

Tese (doutorado) -- Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: El Seoud, Omar Abdel

1. Celulose 2. Solvente orgânico : Físico-química 3. Reações :
Química orgânica 4. Líquido iônico : Química verde I. T. II. El
Seoud, Omar Abdel, orientador.

547.782 CDD

AGRADECIMENTOS

Pela conquista de mais um objetivo agradeço primeiramente a Deus e ao seu filho unigênito, que sempre nos guiam nas suas infinitas sabedorias e me proporcionaram esta oportunidade única que sem dúvida irei lembrar pelo resto de minha vida.

Aos meus pais, pelo carinho dedicado a minha educação e pelos princípios éticos que me ensinaram.

Aos meus irmãos que mesmo nas limitações e problemas que a vida nos impôs, souberam manter o vínculo de carinho que nos une.

Ao professor Dr. Omar que me proporcionou todo conhecimento e aprendizado necessário para minha formação profissional e pessoal.

Aos grandes amigos Cezar, Shirley, Paula, Carina, Ludmila e Ana Luiza. Agradeço muito a Deus por ter colocado cada um de vocês no meu caminho. A cada dia que eu convivi com vocês eu aprendi muito, não apenas sobre a vida profissional (que mesmo assim devo agradecer a vocês, pois me ensinaram muito), mas pelo ensino de vida, que apenas verdadeiros amigos podem ensinar. A cada choro, a cada risada, a cada cigarro, a cada café, e principalmente no momento da minha vida em que mais precisei de amigos cada um de vocês estive ao meu lado, respeitando minhas opiniões, e com o “jeitinho carinhoso que cada um tem” colocaram suas opiniões, me guiando para um crescimento pessoal. Este é um término de uma fase da minha vida, uma ótima fase e mesmo eu sendo uma a menos para contribuir fazendo o pior café do laboratório, eu irei levar cada um de vocês no meu coração, mesmo que seja para Jardinópolis....rsrsrrrs. Espero também ter contribuído em algo na vida de cada um. E sempre, sempre, sempre, mesmo longe, cada EU TE AMO que eu disse para vocês tenham certeza foi verdadeiro. Com certeza pela humildade e carinho como vocês levam a vida, a passagem de cada um no busão estará garantida....rsrsrsrrrs...

A todos do laboratório Paulinho, Bruno, Romeu, Haq e Luiz Antonio, pelas contribuições diretas e indiretas para este trabalho.

A todos os alunos de Iniciação Científica que passaram por esse laboratório, em especial ao Paulinho, Mariana e Nanci, pela dedicação, paciência e ajuda.

Aos professores Drs. Josef Wilhelm e Elisabeth Arêas por contribuírem para meu crescimento profissional.

À amiga Paula Gimenes, pelas intermináveis conversas no Skype, que contribuíram muito para o meu trabalho.

Aos funcionários do IQ-USP, principalmente ao pessoal da secretária de pós-graduação pela atenção dedicada.

Aos meus novos amigos que também contribuíram muito para o término dessa tese Kátia, Édipo, Gionei e Priscila: obrigada por terem me aceitado com tanta hospitalidade.

Ao CNPQ pelo apoio e pela bolsa concedida.

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

Muito Obrigada!

Aquele que é Rei dos Reis. Aos meus pais, Paulo e Elma, irmãos, sobrinhos e aos verdadeiros amigos que eu fiz nesse laboratório, pelo amor verdadeiro e dedicação incondicional

RESUMO

Silva, V. C. **Solventes Verdes para Biopolímeros: Síntese e Aplicação de Líquidos Iônicos na Derivatização de Celulose**. 2011. 156p. Tese Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese tem como objetivo estudar a derivatização da celulose sob condições homogêneas, utilizando líquidos iônicos (LIs), em micro-ondas, através de um método simples e reproduzível. Foram estudadas três etapas: i) Síntese dos LIs, buscando otimizar seu preparo; ii) Efeitos da estrutura dos LIs sobre a dissolução de celulose; iii) Otimização da derivatização da celulose em LIs.

Foi realizado um planejamento experimental para a otimização da síntese dos LIs, mostrando-se que o uso de solvente molecular como diluente não traz vantagens.

Na dissolução de celuloses fibrosas em LIs, observou-se a importância das estruturas dos cátions e ânions destes.

Estudou-se a influência de um solvente molecular, DMSO, na reação de derivatização de celulose em LIs e percebeu-se que o uso do mesmo não é vantajoso.

Por fim, realizou-se um planejamento experimental da acetilação da celulose, mostrando-se quais fatores mais afetam esse processo: tempo de reação, razão molar de anidrido acético/celulose e temperatura.

Palavras-chave: Dissolução de celulose; derivatização de celulose; síntese de líquidos iônicos; planejamento experimental.

ABSTRACT

Silva, V. C. **Green Solvents for Biopolymers: Synthesis of ionic liquids and their use in derivatization of cellulose** 2011. 156p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

The work reported has the target of studying the acylation of cellulose under homogeneous reaction conditions. Imidazolium-based ionic Liquids (ILs) were employed as solvents, and the reaction was assisted by a microwave. These following processes have been studied: Optimization of the synthesis of ILs; ii) Effects of the structure of ILs on the dissolution of cellulose; iii) Optimization of cellulose acylation. Experimental design has been applied in order to optimize the synthesis of ILs. The use of DMSO as a diluent decreased the efficiency of the synthesis. Dissolution of cellulose (eucalyptus, mercerized eucalyptus and mercerized cotton) in several ILs has shown the importance of the counter-ion and the structure of the cation side-chain. The addition of DMSO decreased the amount of dissolved cellulose. Experimental design has been applied in order to optimize the acetylation of cellulose. Reaction time, molar ratio acetic anhydride/anhydroglucose unit, and cellulose concentration influenced the reaction outcome.

Keywords: Cellulose homogeneous acylation; ionic liquids, dissolution of cellulose, derivatization of cellulose; synthesis optimization; experimental design.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GP: Grau de Polimerização

UAG: Unidade anidra da glicose

Ic: Índice de cristalinidade do biopolímero.

IV: Infra-vermelho

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

α -celulose:

DMAc: N,N-dimetilacetamida.

DMF: N,N-dimetilmetanamida.

DMSO: Dimetilsufóxido

LI: Líquidos Iônicos.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

η : viscosidade

GS: Grau de substituição na unidade anidra de glicose

GP_v: Média do grau de polimerização viscosimétrico

MO: Micro-ondas

Melmz: *N*-Metilimidazol

CH₃N: Acetonitrila

MC: Celulose Microcristalina

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

parâmetros $E_T(33)$: Escala empírica de polaridade do solvente, em kcal/mol

parâmetros (α): “acidez” do solvente, ou habilidade de doar ligação de hidrogênio

parâmetros (β): “basicidade” do solvente, ou habilidade de aceitar ligação de hidrogênio

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

C₄MelmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio

C₇MelmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(1-heptil)-3-metilimidazólio

C₃OMelmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazólio

C₅O₂MelmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(3,6-dioxa)-(1-heptil))-3-metilimidazólio

C₄MelmAc: Líquido Iônico Acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio

C₇MelmAc: Líquido Iônico Acetato de 1-(1-heptil)-3-metilimidazólio

C₃OMelmAc: Líquido Iônico Acetato de 1-metoxietil-3-metilimidazólio

C₅O₂MelmAc: Líquido Iônico Acetato de 1-(3,6-dioxa)-(1-heptil))-3-metilimidazólio

AlMelmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(1-alil)-3-metilimidazólio

AlBulmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(1-alil)-3-butilimidazólio

AlHelmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(1-alil)-3-hexilimidazólio

AlOclmCl: Líquido Iônico Cloreto de 1-(1-alil)-3-octilimidazólio

Estruturas dos LIs

<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio</p>	<p style="text-align: center;">Acetato de 1-(1-heptil)-3-metilimidazólio</p>
<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazólio</p>	<p style="text-align: center;">Acetato de 1-(3,6-dioxa)-(1-heptil)-3-metilimidazólio</p>
<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(1-heptil)-3-metilimidazólio</p>	<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(1-alil)-3-metilimidazólio</p>
<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(3,6-dioxa)-(1-heptil)-3-metilimidazólio</p>	<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(1-alil)-3-butylimidazólio</p>
<p style="text-align: center;">Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio</p>	<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(1-alil)-3-hexilimidazólio</p>
<p style="text-align: center;">Acetato de 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazólio</p>	<p style="text-align: center;">Cloreto de 1-(1-alil)-3-octilimidazólio</p>

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	21
1.1.Celulose: Fontes naturais, aspectos econômicos e ambientais.....	22
1.1.1.Fontes convencionais.....	22
1.1.2. Fontes não convencionais.....	25
1.2. Estrutura, Composição Química e Propriedades da Celulose.....	27
1.2.1. Nível morfológico.....	27
1.2.1.1. Principal fonte de Celulose.....	27
1.2.1.2. Parede Celular.....	30
1.2.1.2.1. Hemiceluloses.....	32
1.2.1.2.2. Lignina.....	33
1.2.2. Nível molecular.....	34
1.2.2.1. Estrutura Química.....	35
1.2.2.2. Estrutura molecular da celulose.....	36
1.2.2.3. Cristalinidade da Celulose.....	37
1.2.3. Nível Supramolecular.....	40
1.2.3.1. Celas Unitárias.....	40
1.2.3.2. Polimorfismo.....	41
1.2.3.3. Mercerização e Intumescimento.....	42
1.3. Extração da celulose de suas fontes naturais.....	45
1.3.1. Métodos de Polpação.....	45
1.3.2. Etapas do branqueamento.....	47
1.4. Dissolução e Derivatização.....	50
1.4.1. Dissolução de celulose por solventes não derivatizantes.....	50
1.4.2. Derivatização de celulose em solventes derivatizantes.....	50
1.4.3. Dissolução e Derivatização de celulose em solventes convencionais.....	52
1.4.4. Derivatização	53
1.5.Líquidos Iônicos.....	53
1.5.1.Reações com reagentes eletrofílicos.....	56

1.5.2. Propriedades Físicas dos LIs.....	57
1.5.2.1. O efeito do tamanho do ânion.....	57
1.5.2.2. O efeito do tamanho do cátion.....	58
1.5.2.3. Viscosidade dos LIs.....	59
1.5.2.4. Solvatação.....	62
1.5.3. Mecanismo de dissolução em celulose-LIs.....	63
1.5.4. Esterificação da celulose LIs.....	65
1.6. Planejamento de Otimização Experimental.....	66
1.6.1. Planejamento Fatorial 2^k	66
1.6.2. Cálculos de Efeitos Principais e Interação.....	67
1.6.3. Erro Padrão de um Efeito.....	68
2.OBJETIVOS.....	72
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	73
3.1. Materiais.....	73
3.1.2. Reagentes e Solventes.....	73
3.2. Caracterização das Celuloses e seus Derivados.....	74
3.2.1. Determinação do Teor de α -Celulose.....	74
3.2.2. Determinação do Grau de Polimerização (GPv).....	74
3.2.3. Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic).....	75
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
3.2.5. Microscopia Óptica.....	76
3.2.6. Determinação do Grau de Substituição dos Derivados de Celulose (GS).....	77
3.2.6.1. Determinação do GS por espectrofotometria UV-vis: uso de sondas Solvatocrômicas.....	78
3.3. Síntese dos Líquidos (LIs).....	79
3.3.1. Síntese do 1-cloro-2-(2-metoxietoxi) etano.....	79
3.3.2. Síntese do 1-(1-hexil)imidazol e 1-(1-octil)imidazol.....	81
3.3.3. Síntese dos LIs C_4 MelmCl e C_7 MelmCl sob condições de aquecimento térmico.....	84
3.3.4. Síntese dos LIs C_3 OMelmCl e C_5O_2 MelmCl sob condições de aquecimento térmico.....	87
3.4. Síntese dos LIs assistida por Microondas (MO).....	90

3.4.1. Planejamento experimental do $C_3OMelmCl$	90
3.4.2. Otimização dos LIs.....	91
3.5. Troca Iônica dos ânions Cl^- para H_3CCOO^-	92
3.6. Síntese dos LIs com cadeia lateral alílicas por aquecimento convencional.....	97
3.7. Propriedades Reológicas dos LIs.....	102
3.8. Dissolução e Funcionalização da Celulose em LIs.....	102
3.8.1. Dissolução da celulose assistida por micro-ondas.....	102
3.8.2. Funcionalização da Celulose Eucalipto e Eucalipto mercerizado em LIs.....	103
3.8.3. Funcionalização de Celulose Algodão mercerizado em LIs.....	103
3.9. Propriedades Solvatocrômicas.....	103
3.10. Planejamento Experimental Utilizado na Acetilação da Celulose.....	104

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....105

4.1.Caracterização da Celulose.....	106
4.1.1. Grau de Polimerização (GP).....	106
4.1.2. Índice de Cristalinidade (IC).....	106
4.1.3. Teor de α -celulose.....	107
4.2. Líquidos Iônicos (LIs).....	108
4.2.1. Síntese dos LIs.....	110
4.3. Dissolução.....	120
4.3.1. Dissolução do Eucalipto nos LIs da série 1, examinada por técnicas diversas: Microscopia Óptica; MEV; RMN de 1H e reologia.....	122
4.3.2. Dissolução de Algodão mercerizado nos solventes da série 2: LIs puros e suas misturas com DMSO.....	131
4.4. Derivatização.....	134
4.4.1. Derivatização da Celulose Eucalipto em LIs puros, série1.....	135

4.4.2. Derivatização da Celulose Algodão em misturas binárias LI-DMSO.....	138
4.5. Planejamento Experimental na Acetilação da Celulose.....	140
5. CONCLUSÕES.....	143
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144
7. APÊNDICES.....	156

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reservas e Produção de Petróleo Mundial.....	21
Figura 2: Área florestada (hectares) necessárias para se produzir 1 milhão de toneladas / ano de celulose.....	23
Figura 3: Estrutura interna da madeira.....	28
Figura 4: Esquema da composição da madeira.....	29
Figura 5: Composição da parede celular.....	31
Figura 6: Semente de algodão.....	32
Figura 7: Conformações equatoriais dos polissacarídeos.....	32
Figura 8: Açúcares e ácidos constituintes das hemiceluloses.....	33
Figura 9: Distribuição, estrutura e biossíntese da lignina.	34
Figura 10: Anômeros da D-Glicose.....	35
Figura 11: Ligações 1-4 monômeros celulose.....	36
Figura 12: Confôrmeros para a AUG na celulose.....	36
Figura 13: Estrutura da celulose.....	37
Figura 14: Esquema de representação das regiões cristalinas e amorfas da celulose.....	38
Figura 15: Esquema de representação das ligações de hidrogênio.....	39
Figura 16: Esquema de formação do retículo.....	41
Figura 17: Interconversão dos polimorfos da celulose.....	41
Figura 18: Micrografia de celulose de eucalipto mercerizado.....	44
Figura 19: Modelo da estrutura fibrilar após tratamento.....	52
Figura 20: Diferença entre Solução Iônica e LIs.....	55
Figura 21: Diversos cátions e ânions que combinam-se para formar os LIs....	56
Figura 22: Esquema de Formação dos LIs.....	57
Figura 23: Mecanismo de dissolução da celulose em LIs.....	64
Figura 24: Estrutura do monômero de celulose com diferentes graus de substituição.....	65
Figura 25: Mecanismo de esterificação via anidrido.....	65
Figura 26: Esquema da síntese do 1-cloro-2-(2-metoxietoxi)etano.....	79

Figura 27: Espectro de RMN DE ^1H 1-cloro-2-(2-metoxietoxi)etano.....	80
Figura 28: Esquema das sínteses dos Alquilimidazol.....	81
Figura 29: Espectro de RMN DE ^1H de 1-(1-hexil)imidazol em CDCl_3	83
Figura 30: Espectro de RMN DE ^1H de 1-(1-octil)imidazol em CDCl_3	83
Figura 31: Esquema da síntese dos LIs.....	84
Figura 32: Espectro de RMN DE ^1H de C_4MelmCl em CDCl_3	86
Figura 33: Espectro de RMN DE ^1H de C_7MelmCl em CDCl_3	86
Figura 34: Esquema da síntese dos LIs.....	87
Figura 35: Espectro de RMN DE ^1H de $\text{C}_3\text{OMelmCl}$ em CDCl_3	89
Figura 36: Espectro de RMN DE ^1H de $\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmCl}$ em CDCl_3	89
Figura 37: Figura da troca dos ânions.....	92
Figura 38: Espectro de RMN DE ^1H C_4MelmAc em CDCl_3	94
Figura 39: Espectro de RMN DE ^1H C_7MelmAc em CDCl_3	94
Figura 40: Espectro de RMN DE ^1H $\text{C}_3\text{OMelmAc}$ em CDCl_3	96
Figura 41: Espectro de RMN DE ^1H $\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmAc}$ em CDCl_3	96
Figura 42: Espectro de RMN DE ^1H AlMelmCl em CDCl_3	99
Figura 43: Espectro de RMN DE ^1H AlBulmCl em CDCl_3	99
Figura 44: Espectro de RMN DE ^1H AlHelmCl em CDCl_3	101
Figura 45: Espectro de RMN DE ^1H AlOclmCl em CDCl_3	101
Figura 46: Difrátogramas de raios X das celulosas: (A) algodão (B) algodão mercerizado (C) Eucalipto e (D) Eucalipto mercerizado :.....	107
Figura 47: Estudo da pureza de diversos LIs.....	109
Figura 48: LI $\text{C}_6\text{Me}_2\text{ImBF}_4$ antes e após o tratamento com carvão ativo.....	110
Figura 49: Esquema de aquecimento: convencional, onde o calor se transfere do banho para a reação; por microondas, onde o calor é gerado dentro da mistura reacional.....	112
Figura 50: Formação de C_7MelmCl e C_4MelmCl	118
Figura 51: Os LIs sintetizados após purificação.....	119
Figura 52: Reação do brometo de benzila em <i>N</i> -metilimidazol com e sem solvente sem diluente e na presença de acetonitrila.....	120
Figura 53: Geometria do LI $[\text{C}_5\text{O}_2\text{Melm}] [\text{X}]$	121

Figura 54: Representação esquemática do mecanismo da dissolução da celulose por LI com cadeias com hidrocarbonetos e contendo oxigênio.....	122
Figura 55: Micrografias com aumento de 500x mostrando a dissolução do eucalipto em diferentes LIs ($C_4\text{MelmCl}$; $C_4\text{MelmAc}$; $C_3\text{OMelmCl}$ e $C_3\text{OMelmAc}$) série 1 ^a	123
Figura 56: Micrografias com aumento de 500x mostrando a dissolução do eucalipto em diferentes LIs ($C_7\text{MelmCl}$; $C_7\text{MelmAc}$; $C_5\text{O}_2\text{MelmCl}$ e $C_5\text{O}_2\text{MelmAc}$) série 1B.....	124
Figura 57: Micrografias do MEV mostrando a morfologia das amostras de eucalipto regenerado em diferentes LIs.....	126
Figura 58: Gráfico de Scott's associação do: Diol: $C_3\text{OMelmAc}$ e Diol: $C_4\text{MelmAc}$	127
Figura 59: Viscosidade dos LIs em função da temperatura.....	128
Figura 60: Solução de celulose algodão mercerizado dissolvidas em diferentes fração molar em DMAc.....	133
Figura 61: Solução de algodão mercerizado dissolvidas em misturas fração de AlMelmCl (LI) e DMSO em função da fração molar (χ) do último.....	134
Figura 62: Dissolução da celulose utilizando dois diferentes modos de agitação.....	135
Figura 63: Dependência do GS obtido no comprimento da cadeia	136
Figura 64: Esquema explicativo do efeito das interações hidrofóbicas entre o anidrido hexanóico e os grupos acilas da celobiose.....	137
Figura 65: Relação da cadeia alquílica com o GS.....	139
Figura 66: Relação fração molar do solvente com o GS.....	140

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação da rotação e rendimentos das espécies de celulose...	23
Tabela 2: Maiores Produtores Mundiais de Celulose e Papel.....	25
Tabela 3: Composição química parcial de alguns materiais polissacarídeos.....	30
Tabela 4: Valores de GP da celulose.....	37
Tabela 5: Diferentes Ic por diferentes técnicas.....	40
Tabela 6: Dimensões das celas unitárias para polimorfos de celulose determinados por difratogramas de raios X.....	42
Tabela 7: Intumescimento da celulose e seus derivados em água.....	43
Tabela 8: Exemplos de solventes derivatizantes e intermediários formados...	51
Tabela 9: LIs e seus pontos de Fusão.....	59
Tabela 10: Valores dos parametros β_s nos LIs investigados	65
Tabela 11: Codificação para a matriz de contraste de um planejamento hipotético 2^3	67
Tabela 12: Matriz de contraste completa de um planejamento hipotético 2^3 ...	68
Tabela 13: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o 1-cloro-2-(2-metoxietoxi)etano	80
Tabela 14: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o 1-(1-hexil)imidazol e 1-(1-octil)imidazol	82
Tabela 15: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o C_4MelmCl e C_7MelmCl	85
Tabela 16: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o $\text{C}_3\text{OMelmCl}$ e $\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmCl}$	88
Tabela 17: Fatores Codificados para o planejamento fatorial 2^4	91
Tabela 18: Sínteses dos Líquidos Iônicos de cadeia alquílica.....	92
Tabela 19: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para C_4MelmAc e C_7MelmAc	93
Tabela 20: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para $\text{C}_3\text{OMelmAc}$ e $\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmAc}$	95

Tabela 21: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para AlMelmCl e AlBulmCl.....	98
Tabela 22: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para AlHelmCl e AlOclmCl.....	100
Tabela 23: Parâmetros avaliados para a acetilação da celulose.....	104
Tabela 24: Fatores Codificados para o planejamento fatorial 2^3	104
Tabela 25: Propriedades físico-químicas das celulosas.....	108
Tabela 26: Rendimentos obtidos nas sínteses dos LIs.....	111
Tabela 27: Síntese de $\text{C}_3\text{OMelmCl}$ usando planejamento experimental: Condições experimentais e rendimentos obtidos.....	113
Tabela 28: Coeficientes gerados a partir dos resultados do planejamento experimental.....	114
Tabela 29: Resultados da variância – ANOVA	114
Tabela 30: Análise dos efeitos de tempo (t) e diluição por DMSO sobre os rendimentos do $\text{C}_3\text{OMelmCl}$	115
Tabela 31: Condições dos experimentos de validação e resultados obtidos (rendimentos).....	116
Tabela 32: Síntese dos Líquidos iônicos de cadeia alquílica e alcoxi assistida por micro-ondas.....	117
Tabela 33: Valores de I_c para amostras regeneradas em LIs.....	125
Tabela 34: Diferença entre os deslocamentos dos LIs puros e na presença de Diol em diferentes concentrações.....	127
Tabela 35: Energia de ativação de fluídos viscosos.....	129
Tabela 36: Valores da viscosidade e $E_{\text{fluído}}$ em diferentes LIs puros.....	130
Tabela 37: Parâmetros Solvatocrômicos para as séries 1A e 1B dos LIs...	131
Tabela 38: Resultados de Anisotropia utilizando algodão mercerizado.....	132
Tabela 39: Composição das soluções de algodão mercerizado nas misturas AlMelmCl com DMAC.....	133
Tabela 40: Composição das soluções de algodão mercerizado nas misturas AlMelmCl (LI) com DMSO	134
Tabela 41: Valores de GS em diferentes LIs.....	136

Tabela 42: Valores de GS utilizando frações molares de DMSO.....	138
Tabela 43: Acetilação da celulose algodão mercerizado usando planejamento experimental: condições experimentais e rendimentos obtidos.....	141
Tabela 44: Coeficientes gerados a partir dos resultados do planejamento experimental.....	141
Tabela 45: Resultados da variância - ANOVA	141

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda do uso do petróleo se contrapõe aos estoques e reservas mundiais tornando o mesmo cada vez mais reduzido. Devido a esta redução, a cada dia que passa torna-se mais importante a opção de se estudar e aplicar novas fontes alternativas, investir na reciclagem e na redução substancial de desperdícios. A **Figura 1** mostra as reservas mundiais e os principais produtores de petróleo no mundo (Jafelice, 2000).

Figura 1: Reservas e Produção de Petróleo Mundial (Jafelice, 2000)

Polímeros sintéticos baseados em petróleo são usados nas indústrias da construção civil, automobilística, alimentícia etc. São quimicamente muito estáveis e podem ser processados por injeção de moldes e por extrusão. Porém, o uso de polímeros sintéticos está associado a dois problemas:

- São derivados de reservas não renováveis;
- São resistentes às biodegradações química, fotoquímica e enzimática.

Assim, o uso desses polímeros cria sérios problemas ambientais: por exemplo, a biodegradação do filme de polietileno pode demorar mais de 200 anos para ocorrer. Por outro lado, polímeros biodegradáveis e biocompatíveis, obtidos de reservas renováveis como a celulose e o amido, têm sido objeto de pesquisa, pois mantêm o desenvolvimento sustentável, e empregam uma tecnologia ecologicamente correta. Esses polímeros estão em conformidade com o conceito da “química verde”, tópico que será melhor detalhado posteriormente.

O acetato de celulose é empregado industrialmente há décadas como filmes, fibras, filtros, membranas, tubos e utensílios, e em outros produtos de consumo, tal como: óculos, acessórios de moda, lápis, escovas, brinquedos etc. Os mono-acetatos de celulose também possuem aplicações diversas, pois a partir deles podem ser preparados materiais absorventes de água e polímeros solúveis em água (El Seoud, et al., 2005).

1.1. Celulose: Fontes naturais, aspectos econômicos e ambientais

A celulose é o composto orgânico mais comum na natureza, constituindo cerca de 40% a 50 % de quase todas as plantas, podendo também ser isolada de algumas algas, fungos e bactérias (Yui, et al., 1998).

As fontes naturais de celulose podem ser convencionais ou não convencionais.

1.1.1. Fontes convencionais

Entre os principais produtores mundiais de celulose e papel, o Brasil é umas das referências internacionais nesse setor. O principal diferencial competitivo é que 100% da produção de celulose e papel no país vêm de florestas plantadas, que são recursos renováveis. Isso coloca o Brasil em níveis superiores, uma vez que em outros países ainda se faz o uso de florestas naturais para produzir celulose e papel.

Desta forma, o setor cultiva florestas plantando e colhendo duas espécies de árvores – o pinus e o Eucalipto – a fim de obter a celulose como matéria-prima para a produção do papel e outros derivados. Atualmente, há cerca de 2,2 milhões de hectares de florestas plantadas para fins industriais e 2,9 milhões de hectares de florestas preservadas, das quais geram 115 mil empregos diretos e 575 mil empregos indiretos. As plantações de Eucalipto produzem, em média anual, 44 m³ de madeira por hectare, em relação às plantações de pinus, cuja produtividade média anual é de 38 m³ de madeira/hectare. Graças ao clima favorável do Brasil e ao avanço alcançado pelas empresas em pesquisa e tecnologia florestal, o Eucalipto pode ser colhido em apenas 7 anos para a produção de celulose, quando atinge até 35 metros de altura, conforme mostra a **Tabela 1** (BRACELPA, 2011).

Tabela 1: Comparação da rotação e rendimentos das espécies de celulose.
(BRACELPA, 2011)

Espécies O	País	Rotação (anos)	Rendimento m³/hec./ano
Eucalipto	Brasil	7	44
Eucalipto	África do Sul	8-10	20
Eucalipto	Chile	10-12	25
Eucalipto	Portugal	12-15	12
Eucalipto	Espanha	12-15	10
Bétula	Suécia	35-40	6
Bétula	Finlândia	35-40	4
<i>Pinus spp</i>	Brasil	15	38
<i>Pinus radiata</i>	Chile	25	22
<i>Pinus Taeda</i>	Estados Unidos	25	10
<i>Pinus de Óregon</i>	Canadá	45	7

O Eucalipto é uma árvore bastante versátil e com inúmeras aplicações industriais. Pode ser usado para a produção de celulose e óleos essenciais, com os quais são fabricados produtos alimentícios e de limpeza, perfumes e remédios. O consumo de água por plantações de Eucalipto está dentro da faixa de consumo de outras espécies florestais. De acordo com os dados da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF), o Eucalipto usa menos água do que culturas de café e cana-de-açúcar e produz mais biomassa por quantidade consumida do que outras culturas comuns no Brasil, tornando o Brasil um dos maiores produtores mundiais de Eucalipto e pinus (**Tabela 2** mostra os países que

competem com o Brasil em produção de celulose e papel). Assim, enquanto no Brasil são necessários cerca de 100 mil hectares para obter a produção anual de um milhão de toneladas de celulose, os países da Escandinávia e da Península Ibérica precisam de uma área de 720 mil e 300 mil hectares, respectivamente, para produzir o mesmo volume anual de celulose. A **Figura 2** mostra essa diferença.

Figura 2: Área florestada (hectares) necessárias para se produzir 1 milhão de toneladas / ano de celulose (BRACELPA, 2011)

Tabela 2: Maiores Produtores Mundiais de Celulose e Papel. (BRACELPA, 2011)

Papel		Celulose	
País	Toneladas (mil)	País	Toneladas (mil)
1.China	86,391	1.EUA	48,329
2.EUA	71,613	2.China	20,813
3.Japão	26,279	3.Canadá	17,079
4.Alemanha	20,902	4.Brasil	13,315
5.Canadá	12,857	5.Suécia	11,463
6.Suécia	10,933	6.Finlândia	9,003
7.Finlândia	10,602	7.Japão	8,506
8.Coreia do Sul	10,481	8.Rússia	7,235
9.Brasil	9,428	9.Indonésia	5,971
10.Indonésia	9,363	10.Chile	5,000
11.Índia	8,693	11.Índia	3,803
12.Itália	8,449	12.Alemanha	2,542
Demais	84,696	Demais	24,898
Total Mundo	370,687	Total Mundo	177,957

1.1.2. Fontes não convencionais

O uso de fontes renováveis tem sido uma alternativa para os problemas ambientais. As pesquisas têm avançado no sentido de reutilizar, como matéria-prima para outros compostos, o que antes era armazenado e/ou descartado de forma errônea, contribuindo para um menor impacto ambiental. Um exemplo deste fato, é a produção mundial de mais de 100 milhões de toneladas de arroz que gera mais de 15 milhões de toneladas de palha de arroz. O acúmulo desse resíduo no solo pode gerar mudanças no ecossistema e uma forma de contornar esse problema é o investimento em pesquisas para transformar resíduos em produtos que sejam benéficos para o homem e ao ambiente (Mussato, et al., 2002).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), com participação em 10% do total da área destinada à agricultura. Além de ser o maior produtor e exportador mundial de açúcar refinado, também é consumidor e exportador do álcool utilizado como combustível de veículos (UNICA, 2011). A quantidade de bagaço de cana-de-açúcar seco, oriunda da produção de cana-de-açúcar, corresponde a 280 kg para cada tonelada de cana-de-açúcar processada. Atualmente, o bagaço de cana-de-açúcar é, em sua maioria, queimado para gerar energia para as usinas, mas uma quantidade considerável é ainda desperdiçada e, por essa

razão, várias pesquisas têm sido feitas na busca de alternativas para sua reciclagem (Cerqueira, et al., 2010).

O sisal é a principal fibra dura produzida no mundo, correspondendo aproximadamente a 70% da produção comercial de todas as fibras desse tipo. No Brasil, o cultivo de sisal se concentra na região Nordeste, sendo os estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte os principais produtores, com 93,5; 3,5; 3%, respectivamente, da produção nacional. O sisal, além de constituir uma fonte de renda e emprego para um grande contingente de trabalhadores, é um importante agente de fixação do homem à região semi-árida nordestina, sendo em algumas regiões a única alternativa de cultivo com resultados econômicos satisfatórios. As principais aplicações da fibra de sisal industrializada são na fabricação de cordas, barbantes, cabos marítimos, tapetes, sacos, vassouras, estofamentos e artesanato. Além disso, tem utilização na fabricação da pasta celulósica para a produção do papel kraft de alta resistência e de outros tipos de papel fino, como filtro de cigarro, absorvente higiênico, fralda etc (Martin, et al., 2009).

Celulose bacteriana, como o nome sugere, é a celulose produzida/cultivada por bactérias em um meio de crescimento. Essa pode ser sintetizada pelos gêneros *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* e *Sarcina*. A produção mais eficiente tem sido da bactéria *Acetobacter xylinum*, a qual tem sido aplicada como modelo em diversos estudos para a produção de celulose. As pesquisas mostram que a celulose bacteriana é quimicamente idêntica à celulose produzida por plantas, o que difere é sua estrutura macromolecular. Suas fibras são mais finas, com uma largura de aproximadamente 1,5 nm contra 3,0 a $7,5 \times 10^{-2}$ mm para a madeira de pinus. A celulose bacteriana também se diferencia da celulose produzida de plantas pela sua alta cristalinidade (acima de 60%) e diferentes graus de polimerização (GP), que se referem ao número de vezes que a estrutura *anidroglicosídica* (UAG) é repetida, a qual varia entre 2.000 e 6.000; em poucos casos variam entre 16.000 e 20.000. No caso da celulose proveniente da madeira, o GP também varia conforme sua fonte (**Tabela 4**). A morfologia da celulose bacteriana depende estritamente das condições da cultura (Bielecki, et al., 2005).

1.2. Estrutura, Composição Química e Propriedades da Celulose

A aplicação da química verde e dos biopolímeros na substituição de materiais sintéticos, requer um entendimento maior dos detalhes da celulose:

- Sua estrutura química;
- Sua dissolução e derivatização, em sistemas de solventes não-derivatizantes;
- O entendimento dos passos da reação com reagentes derivatizantes, ex. ácidos carboxílicos, cloretos de acila, anidridos ácidos e misturas de anidridos;

A estrutura da celulose, assim como sua fonte, tem uma influência significativa na reatividade/derivatização da mesma. Para esclarecimento dos detalhes acima expostos, serão discutidos três níveis estruturais da celulose: *morfológico, molecular e supramolecular*.

Após o entendimento dos níveis estruturais da celulose, far-se-á uma discussão sobre a extração da celulose de suas fontes naturais e a influência destas na dissolução e derivatização da celulose.

1.2.1. Nível morfológico

Nessa seção será melhor discutido a principal fonte de celulose, sua composição na parede celular e seus principais componentes.

1.2.1.1. Principal fonte de Celulose

A madeira é a principal fonte de extração da celulose, por isso, discutiremos mais a respeito dela. É um material orgânico e heterogêneo, onde seu arranjo arquitetônico define suas propriedades físicas, tais como: densidade, capilaridade, condutividade térmica, difusão da água de penetração etc.

A casca da madeira é constituída pelo floema (região onde são transportados os nutrientes sintetizados pelas folhas) e pelo ritidoma (estrutura de proteção formada pelos tecidos mortos). O xilema é formado pelo cerne (zona central sem seiva, de cor escura) e pelo alburno (região exterior, de cor

clara que contém água e substâncias dissolvidas provenientes do solo). A medula é a parte do tronco, constituído por tecido formado no primeiro ano do crescimento do câmbio, onde são produzidas células que, ao longo do tempo, diferenciam-se de acordo com as suas funções, passando a integrar o xilema e o floema. A **Figura 3** ilustra todo esse esquema:

Figura 3: Estrutura interna da madeira (Klock, et al., 2005)

A formação da celulose ocorre através de reações de fotossíntese, onde a água e os sais minerais que estão no solo penetram pelo tronco no xilema até chegar às folhas e, na presença de luz solar e CO_2 da atmosfera, produzem glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e oxigênio. Para a formação da estrutura da celulose, a planta inicia a formação de milhares de unidades de glicose em cadeias, formando longas moléculas de celulose que se cruzam entre si (Klock, et al., 2005). Duas espécies de classes de madeira são conhecidas, as folhosas (hardWood) e as coníferas (softWood). Essas fibras têm características diferenciadas: as folhosas possuem fibras curtas, como no caso do Eucalipto, e as coníferas possuem fibras mais longas, como no caso do pinus. A composição da madeira influencia na eficiência do processo para a extração da celulose e, por isso, a polpação e o branqueamento da madeira folhosa são mais fáceis que as coníferas, pois a primeira é mais fraca e possui menos lignina (17 a 26% contra 20 a 32%). As células lenhosas são formadas por uma estrutura de natureza comum composta por celulose, hemicelulose e lignina. Além destas, a madeira possui componentes não estruturais, nomeados

compostos de baixo peso molecular, como materiais orgânicos e inorgânicos. A **Figura 4** mostra essa distinção.

Figura 4: Esquema da composição da madeira

A **Tabela 3** mostra a composição química de alguns polissacarídeos, com as respectivas porcentagens de celulose, hemicelulose e lignina que serão melhores discutidas posteriormente.

Tabela 3: Composição química parcial de alguns materiais polissacarídeos.
(Nevell, et al., 1985; Tammanini, et al., 2004; Cannetieri, et al., 2001; Mussato, et al., 2002; Bobleter, 1998)

Material Lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Algodão	95	2	1
Juta	60	15	16
Sisal	73	14	11
Pinus	49,5	11,0	27,2
Farelo de cevada	23,0	32,7	24,4
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Folhas de milho	37,6	34,5	12,6
Bagaço de cana	40,2	26,4	25,2
Palha de arroz	43,5	22,0	17,2
Palha de trigo	33,8	31,8	20,1
Palha de sorgo	34,0	44,0	20,0
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
Eucalipto <i>Grandis</i>	40,2	15,7	26,9
Eucalipto <i>Globulus</i>	46,3	17,1	22,9

1.2.1.2. Parede Celular

A parede celular compreende duas regiões: a primária e a secundária. O arranjo estrutural de cada camada é significativamente diferente: a parede primária, que é a primeira camada a ser formada; origina - se durante a divisão celular e aumenta a área superficial rapidamente durante a expansão da célula. Sua espessura varia entre 0,1 a 0,2 μm . (Carpita, et al., 2000) A lamela média é formada pela interface das paredes primárias com as células vizinhas e sua composição difere bastante do restante da parede. Esta é uma fina camada, a qual une as células entre si, formando o tecido. Embora fibrilas simples possam cruzar a lamela média, esta camada é, em princípio, livre de celulose. Sua espessura pode variar de 0,2 a 1,0 μm .

A parede secundária se divide em três subcamadas: S1 (externa), S2 (intermediária) e S3 (interna) e forma-se depois do término do crescimento da célula. (Taiz, et al., 2004) A parede secundária tem a camada mais espessa da célula, depositada sobre a parede primária após seu crescimento superficial ter sido completado. Sua espessura pode variar de 1 a 10 μm e a porcentagem de celulose pode chegar a 90% ou mais. Nesta fase, as microfibrilas já se apresentam orientadas numa determinada direção, conferindo maior rigidez à parede celular. Na

camada S1, o ângulo formado entre as fibrilas em relação ao eixo da célula considerada pode variar entre 50 e 70 ° e a espessura pode variar de 0,2 a 0,3 µm. Na camada S2, as fibrilas estão dispostas num ângulo praticamente reto em relação ao eixo da célula, podendo variar entre 10 e 30 ° e a espessura pode variar de 1 a 9 µm, tornando a camada mais espessa. Além de ocupar cerca de 70 a 80% da parede total, faz com que a camada S2 seja a que mais contribui para as características da fibra. Na camada S3, as fibrilas de celulose são arranjadas numa inclinação suave, porém não numa forma estritamente paralela. No lúmen (região oca do interior das fibras), podem se acumular substâncias como amido, gordura e ceras. Modelos da parede celular são criados para ilustrar como as paredes do polímero são organizadas em estruturas de altas-ordens. (Henrik, et al., 2010) A **Figura 5** mostra esse modelo.

Figura 5: Composição da parede celular (Silva, et al., 2009)

O comprimento e a 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 μm de comprimento e 15 μm de espessura).

O Algodão, em especial, contém regiões de fibra que são de grande interesse. Como se pode notar na **Figura 6**, além das fibras mais longas, o Algodão apresenta também fibras menores que se desenvolvem junto à semente, denominadas *linter*, e empregadas em várias aplicações industriais, dentro das quais pode-se destacar a produção de derivados de celulose e celulose regenerada. (Serad, et al., 1979).

Figura 6: Semente de Algodão (Serad, et al., 1979)

1.2.1.2.1. Hemiceluloses

Hemiceluloses são polissacarídeos ligados à parede celular por ligações β (1 $\rightarrow$ 4) ligados por configurações equatoriais (**Figura 7**). Sua estrutura varia de acordo com a espécie vegetal e é constituída por vários açúcares (pentoses e hexoses) e ácidos, formando uma estrutura ramificada e amorfa. A **Figura 8** mostra alguns tipos desses açúcares e ácidos:

Figura 7: Conformações equatorial dos polissacarídeos

Figura 8: Açúcares e ácidos constituintes das hemiceluloses

Hemiceluloses incluem xiloglucanos que promovem o travamento das microfibrilas de celulose na parede celular. Tal travamento é importante para que a célula vegetal mantenha-se íntegra, independente da pressão interna causada pela entrada da água. O xilano é um componente da hemicelulose, constituído por uma sequência linear de resíduos de xilosa e diversas ramificações e substituições (Carrilo, 2003). Manano é um componente do açúcar manose. Glucomo é um polissacarídeo solúvel em água e é utilizado como fibra dietética, emulsificante e espessante. Produtos contendo glucomanato, comercializados por uma variedade de marcas, também são vendidos como suplementos nutricionais para o tratamento da obesidade, hipercolesterolemia, colesterol alto, acne e diabetes. Assim todos esses compostos não são apenas tratados como impurezas nas celuloses, mas apresentam diversas aplicações.

1.2.1.2.2. Lignina

Lignina é um polímero aromático formado por derivados de fenilpropano e a quantidade de lignina varia muito dependendo da maturidade da planta, podendo estar entre 15 e 36% (Nevell, et al., 1985). Os monômeros das unidades do fenilpropano são chamados de álcool *para*-coumaril, álcool coniferil e álcool sinapil (Madhav, et al., 2011). A **Figura 9** mostra a distribuição, biossíntese e estrutura da

lignina (Nicholas, et al., 2010). Essa é frequentemente encontrada nas paredes celulares e tem como função o transporte de água nas plantas. A insolubilidade da lignina e a ausência de uma estrutura regular fazem com que sua pesquisa seja relativamente difícil. A deposição da lignina é um importante agente na diferenciação das paredes celulares. Os vasos das paredes celulares lignificados são protegidos das degradações enzimáticas durante a formação da estrutura da parede celular (Nevell, et al., 1985).

Figura 9: Distribuição, estrutura e biossíntese da lignina (Nicholas, et al., 2010)

1.2.2. Nível molecular

A estrutura química da celulose será discutida nesse tópico. A informação sobre sua estrutura levará a um melhor entendimento da cristalinidade, grau de polimerização, índice de cristalinidade e acessibilidade da celulose.

1.2.2.1. Estrutura Química

A celulose foi caracterizada por Anselme Payen em 1838. O nome indica que é um tipo de açúcar (“ose”). Sabe-se que este biopolímero consiste de uma cadeia longa de unidades repetidas do monômero da glicose. A estrutura da celulose se forma pela união de moléculas de β -glicose (uma hexosana) através de ligações β -1,4-glicosídicas. O estudo realizado por Payen mostrou por análise elementar que a composição química da celulose contém carbono, hidrogênio e oxigênio nas porcentagens 44,2%, 6,2% e 49,3%, respectivamente, o que é equivalente a uma fórmula empírica de $(C_6H_{10}O_5)_n$ e um peso molecular de 162,14 g/mol (Klock, et al., 2005). Sua estrutura organizada é derivada do comportamento dos átomos que a compõem e, principalmente, das ligações de hidrogênio.

1.2.2.2. Estrutura molecular da celulose

Composto de unidades básicas do anômero β do monossacarídeo D-glicopirranose, a celulose é um homopolímero sindiotático. A **Figura 10** mostra os anômeros da D-glicose com suas conformações β e α . A forma molecular β refere-se à posição do grupo OH no carbono 1, quando o grupo está do lado oposto, da cadeia do anel hemiacetal (C1 – O – C5) o açúcar é chamado de beta (β), e quando esta do mesmo lado é chamado, de alfa (α).

Figura 10: Anômeros da D-Glicose

A condensação da D-glicose origina um grande número de unidades repetidas, formando o polímero celulose. Este é um polissacarídeo, que se apresenta como um polímero de cadeia linear, com comprimento suficiente para serem insolúveis em água, solventes orgânicos, ácidos e álcalis diluídos à temperatura ambiente. Consiste única e exclusivamente de unidades β -D-

*anidroglucopirano*se (UAG), que se ligam entre si através dos carbonos 1-4, como mostra a **Figura 11**, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina.

Figura 11: Ligações 1-4 monômeros celulose (Klock, et al., 2005)

A conformação mais estável da glicose para a formação da celulose é a 4C_1 , (**Figura 12**) com os grupos hidroxilas na posição equatorial. A ligação β resulta numa rotação de 180° do plano de unidades alternadas de glicose, o que torna possível uma molécula de cadeia linear capaz de se orientar em estruturas fibrosas e cristalinas, de alta resistência à tensão.

Figura 12: Confôrmeros para a AUG na celulose (Kovalenko, 2010)

A celulose possui uma extremidade redutora no carbono 1, sendo que no seu estado natural e não degradado só contém monômeros de D-glicose. A celulose de madeira apresenta um grau de polimerização (GP) de aproximadamente 10.000 unidades de glucopiranos e 15.000 na celulose de Algodão nativo. A condensação de duas moléculas de β -D-glicose unidas por ligações glicosídicas β ($1 \rightarrow 4$) origina a celobiose e a repetição dessas unidades dá origem à celulose, como demonstrado na **Figura 13**.

Figura 13: Estrutura da celulose

A repetição da UAG define o polímero. Quanto maior o GP, maior o peso molecular. Entretanto, como a celulose consiste de uma mistura de vários tamanhos, seu GP corresponde a um valor médio, que pode ser alterado com a presença lignina. Os dois métodos mais comuns usados na medida do GP são a viscosimetria e a cromatografia por permeação em gel. A **Tabela 4** mostra os valores de GP de diferentes celulosas.

Tabela 4: Valores de GP da celulose (Hallac, et al., 2011)

<i>Celulose</i>	<i>GP</i>
Pinus	5000
Bacteriana	6500
Eucaliptos	1510
Bagaço de cana-de-açúcar	925
Palha de Trigo	1045
Algodão	1820
<i>linter</i>	358
Sisal	687

1.2.2.3. Cristalinidade da Celulose

Como pode ser notado na **Figura 3**, a celulose é composta de microfibrilas e microfibrilas. As microfibrilas são uma unidade supramolecular da celulose, consistindo de diversas cadeias paralelas do polímero. O comprimento das microfibrilas depende muito da diversidade da planta (Kovalenko, 2010; Klem, et al., 2002). Essas são ocorrências naturais da celulose e contêm duas formas: α e β , podendo ocorrer em várias proporções, de acordo com o tipo de celulose. A celulose produzida por organismos primitivos (bactérias, algas etc) são ricas em celulose na

forma de celulose α e aquela produzida por plantas são ricas na forma β . A ordem das macromoléculas nas fibras de celulose não é completamente uniforme em toda a sua estrutura: existem regiões de baixa ordem chamadas de amorfas, e outras regiões ordenadas chamadas de cristalinas (**Figura 14**). Suas extensas regiões cristalinas têm sempre menor energia que as regiões amorfas, sendo o estado cristalino, portanto, mais difícil de dissolver que o estado amorfo.

Figura 14: Esquema de representação das regiões cristalinas e amorfas da celulose (Silva, et al., 2009)

A desordem das cadeias de celulose é localizada primeiramente na superfície das microfibrilas. Os grupos hidroxilas (OH) são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose em função do seu posicionamento na unidade glicosídica. As ligações podem ser intermoleculares ou intramoleculares, como mostra a **Figura 15**. As intramoleculares são responsáveis por certa rigidez na cadeia, e essa ocorre entre os grupos OH das unidades glicosídicas adjacentes na mesma molécula de celulose. Também ocorrem ligações adjacentes dos grupos hidroxilas da celulose chamadas de intermoleculares, que são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (Klock, et al., 2005).

Figura 15: Esquema de representação das ligações de hidrogênio (Nishiyama, et al., 2008)

A celulose tipo I, melhor discutida posteriormente, tem os grupos hidroximetilas O-6 em conformação trans-gouche, enquanto na celulose tipo II a conformação é gouche-trans. Como consequência desta diferença conformacional dos grupos hidroximetila, a celulose tipo I apresenta uma ligação intramolecular adicional ao longo da cadeia (HO-2'-----O-6), a qual não existente na celulose II. Analisando a Figura 15, no esquema designado como A, há doação do próton O-2 para fazer uma ligação intramolecular no próton O-6, o qual doa seus prótons para uma ligação de hidrogênio com O-3 e O-2. No esquema B, o grupo O-6 doa seus prótons para uma ligação intramolecular com O-2, e então, o O-2 o doa para uma ligação de hidrogênio intermolecular com O-6 (Nishiyama, et al., 2008). Essas ligações são responsáveis por certas propriedades da celulose, gerando uma alta rigidez em sua estrutura e proporcionando um elevado grau de organização cristalina (Sjöholm, et al., 2000). Uma consequência disso, é o fato que, embora

cada UAG contenha três grupos OH, a celulose apenas intumesce e não dissolve em solventes próticos (Klemm, et al., 1998).

A porção mensurável do material cristalino em um polímero é chamada de índice de cristalinidade (Ic). Um alto valor de Ic revela uma estrutura altamente ordenada e pouca acessibilidade do solvente à celulose (Tasker, et al., 1994). O Ic é comumente determinado por difratogramas de raios X, porém outros métodos podem ser utilizados tais como: IV, RMN e métodos químicos. Alguns exemplos de Ic, analisados por diferentes métodos, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Diferentes Ic por diferentes técnicas (Gröber, 1989)

<i>Técnica</i>	<i>Algodão</i>	<i>Algodão mercerizado</i>	<i>Polpa de madeira</i>	<i>Celulose regenerada</i>
Difração Raios X	0,73	0,51	0,60	0,35
Medida de Densidade	0,64	0,36	0,50	0,35
Deuteração	0,58	0,41	0,45	0,25
Hidrólise ácida	0,90	0,80	0,85	0,70
Oxidação (NaIO ₄)	0,92	0,90	0,92	0,80
Absorção de I ₂	0,87	0,68	0,85	0,60
Formilação	0,79	0,65	0,75	0,35

1.2.3. Nível supramolecular

Nesta sessão será discutido sobre as celas unitárias e os polimorfos da celulose.

1.2.3.1. Celas Unitárias

A estrutura da celulose é formada por uma porção de celas unitárias e cristalinidade existe como resultado das forças atrativas entre estas celas. Designa-se por cela unitária a menor estrutura química que apresenta as mesmas características (composição, propriedades químicas, físicas e ópticas) do composto na sua totalidade. As várias celas unitárias dispõem-se no espaço, formando um retículo tridimensional no qual todas as celas unitárias têm a mesma vizinhança. A **Figura 16** mostra como são construídos esses retículos.

Figura 16: Esquema de formação do retículo (Silva, 2005)

A cela unitária é definida e caracterizada por:

- Três vetores (a , b e c) que formam as bordas do paralelepípedo;
- Ângulos entre os vetores: α (ângulo entre b e c), β (ângulo entre a e c) e γ (ângulo entre a e b).

1.2.3.2. Polimorfismo

Polimorfismo ou alotropia refere-se à existência de mais de uma forma cristalina que diferem entre si nas suas propriedades físicas e químicas.

Trabalhos com difratogramas de raios X mostram claramente o polimorfismo das unidades celulares da celulose (Klem, et al., 2002). Esses polimorfismos vão desde a celulose I até IV e dependem do tipo de tratamento químico dado à celulose nativa. Este pode ser dividido em dois grupos: um com uma unidade celular similar à celulose nativa (I, III e IV) e outro com um tipo de arranjo similar à celulose II (II; III₂; e IV₂). Abaixo são mostrados os diferentes tipos de tratamento.

Figura 17: Interconversão dos polimorfos da celulose (Klem, et al., 2002)

A celulose tipo I pode ser transformada em celulose tipo II quando dissolvida e precipitada com um agente alcalino (NaOH ~20%) e lavada com água (processo chamado de mercerização, o qual será melhor discutido posteriormente). A celulose tipo II é termodinamicamente mais estável que a celulose I e a transformação da celulose tipo I para a II é irreversível. Celulose III é transformada por intumescimento da celulose I ou II, com amina ou amônia, este é um polimorfo razoavelmente estável, com subclasses III₁ e III₂, dependendo do material de partida (celulose I ou II). Celulose IV é obtida pela celulose III em glicerol e as subclasses IV₁ e IV₂ também dependem do tipo de celulose de partida (I ou II). Geralmente a celulose IV₁ é a forma desordenada da celulose I (Wertz, et al., 2010). Na **Tabela 6** são mostradas as dimensões das celas unitárias para os polimorfos da celulose.

Tabela 6: Dimensões das celas unitárias para polimorfos de celulose determinados por difratogramas de raios X (Silva, et al., 2009)

<i>Polimorfo</i>	<i>Dimensões</i>		
	<i>a °</i>	<i>b °</i>	<i>c °</i>
Celulose I	7,85	8,17	10,34
Celulose II	9,08	7,92	10,34
Celulose III	9,9	7,74	10,3
Celulose IV	7,9	8,11	10,3

1.2.3.3. Mercerização e Intumescimento

A mercerização é o tratamento das fibras de celulose em solução aquosa de NaOH. Ela altera tanto a estrutura fina e a morfologia da fibra quanto a conformação das cadeias de celulose, transformando celulose I em celulose II e produzindo mudanças na resistência, no brilho das fibras e em suas propriedades de adsorção. Durante esse processo, o material se expande e as cadeias do polissacarídeo são rearranjadas aumentando a quantidade de material menos ordenado e diminuindo a parte cristalina. Esta mudança resulta em um aumento na adsorção, pois a mercerização aumenta a área de superfície específica da fibra,

fazendo com que os grupos hidroxilas das macromoléculas da celulose tornem-se mais facilmente acessíveis (Ass, et al., 2006).

Tabela 7: Intumescimento da celulose e seus derivados em água (Krässig, et al., 2004)

Tipo	% Intumescimento
Algodão	18
Viscose, filamentos contínuos	74
<i>linter</i> Cupraamonium	86
Triacetato de Celulose	10
Tripropionato de Celulose	2,5
Tributirato de Celulose	1,8
Trivalerato de Celulose	1,6
Triesterato de Celulose	1,0

A celulose é relativamente higroscópica. Entretanto, mesmo ocorrendo uma alta porcentagem do intumescimento em água, como mostrado na **Tabela 7**, não ocorre à dissolução da mesma em água e em ácidos diluídos. Por outro lado, em soluções concentradas de ácidos, ocorre uma degradação severa da mesma. Soluções básicas causam o intumescimento e a dissolução de estruturas com baixo grau de polimerização (GP) < 200, como as hemiceluloses (Krässig, et al., 2004).

A presença de microporos na estrutura da celulose é relevante para seu intumescimento. Esses são normalmente identificados como um espaço vazio dentro das microfibrilas e lamelas (**Figura 18**). O sistema de poros é decisivo para a acessibilidade da estrutura molecular do polímero: intumescimento, solubilização e derivatização da celulose. O tamanho dos poros nas fibras de celulose depende das condições do tratamento e, em geral, dos valores de GP, Ic e α -celulose, e consequentemente, no grau de intumescimento. O intumescimento do biopolímero decresce em função do aumento do GP, Ic e α -celulose e do decréscimo de sua área superficial. Os efeitos da mercerização são normalmente avaliados por difratogramas de raios X, FTIR e TGA-DTA.

Figura 18: Micrografia de celulose de Eucalipto mercerizado (El Seoud, et al., 2008)

Após a mercerização, a secagem reduz a área superficial da estrutura interna. Esse processo é chamado de hornificação, termo técnico que se refere ao enrijecimento da estrutura do polímero, após a secagem ou remoção da água. As fibras que já estão sofrendo uma forma de empacotamento durante o processo de secagem, são ainda mais empacotadas com a remoção da água. Esse processo induz a formação de novas ligações de hidrogênio e o fechamento dos raios dos poros, especialmente para as moléculas menos ordenadas, e com alto grau de intumescimento na superfície (Diniz, et al., 2004).

A interação entre os solventes e os grupos OH-Cel se inicia com a degradação da estrutura fibrilar por inchamento da fibra e inserção de moléculas do solvente intumescedor, entre as cadeias, quebrando as ligações intermoleculares. O intumescimento intercrystalino insere as moléculas do solvente quebrando as ligações intermoleculares, porém, o solvente intumecedor 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 nos difratogramas de raios X, onde o I_c sofre pouca variação, porém as regiões amorfas tornam-se mais acessíveis. Esse processo de intumescimento intercrystalino é importante, pois aumenta a reatividade da celulose, através da diminuição da intensidade das ligações de hidrogênio nas regiões não cristalinas, permitindo e facilitando a penetração de reagente nas fibras.

No intumescimento intracrystalino, o agente intumescedor penetra nas regiões não cristalinas e cristalinas das microfibrilas, resultando em mudanças

profundas na estrutura cristalina da macromolécula, fato que pode ser visualizado antes e após os registros dos difratogramas de raios X (Tasker, et al., 1994).

1.3. Extração da celulose de suas fontes naturais

Como dito anteriormente, a maior fonte de celulose é a madeira. Assim, para a produção de seus derivados existe uma série de procedimentos durante o processo de extração da celulose. Estes serão discutidos nessa seção.

1.3.1. Métodos de Polpação

Polpação é um processo utilizado para transformar a madeira em uma massa de fibras individualizadas. Consiste na ruptura das ligações entre as fibras no interior da estrutura da madeira, que dão uma rigidez à celulose. O processo de pré-tratamento pode remover a hemicelulose, lignina, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade dos materiais. (Sun, et al.) As separações das fibras podem ocorrer por vias químicas, mecânica ou a combinação dos dois métodos e isto irá depender do tipo de produto que se deseja fabricar. No método químico, a celulose e a hemicelulose são removidas por solubilização, restando à lignina como um resíduo insolúvel. No método mecânico, há a dissolução e remoção da lignina, levando a resíduos insolúveis de celulose e hemicelulose, seguido da recuperação da lignina na solução. Há também combinações de métodos de polpação, que serão discutidos abaixo (Madhav, et al., 2011).

No **processo mecânico**, toras de madeira (neste caso preferencialmente as coníferas) são prensadas úmidas contra um rolo giratório, cuja superfície é coberta por um material abrasivo, reduzindo-as a uma pasta fibrosa, denominada pasta mecânica (groundWood), podendo-se alcançar um rendimento que varia de 93 a 98%. O papel produzido tende a escurecer com certa rapidez, mesmo depois de passar pela etapa do branqueamento, devido à oxidação da lignina residual. A pasta mecânica pura, ou em composição com outra, é muito usada para a fabricação de papel para jornais, revistas, embrulhos, toaletes etc.

No **processo termomecânico**, a madeira, sob forma de cavacos, é submetida a um aquecimento com vapor (em torno de 140 °C) que provoca na madeira e na lignina uma transição do estado rígido para um estado plástico, favorecendo o processo de desfibrilamento em um refinador. O rendimento obtido é

um pouco menor do que no processo mecânico (~92 a 95%), mas resulta em uma celulose para a produção de papéis de melhor qualidade, pois proporciona maior resistência mecânica e melhor imprimibilidade.

No **processo semi-químico**, alguns produtos químicos em baixas porcentagens são acrescentados para facilitar ainda mais a desfibrilação sem, contudo, reduzir demasiadamente o rendimento, estacionando-se numa faixa de 60 a 90%. Um tipo de pasta derivada do processo termomecânico vem ganhando muito interesse, na qual um pré-tratamento com sulfito de sódio ou álcali é feito na desfibrilagem no refinador. Esta pasta é denominada pasta quimiotermeomecânica.

Nos **processos químicos** que utilizam sulfito, os cavacos são cozidos em digestores com um licor ácido, por exemplo, de sulfito ou bissulfito (dependendo do pH) de sódio, cálcio ou amônio. A pasta obtida dessa maneira tem um rendimento entre 40 a 60% e é de branqueamento muito fácil, apresentando uma coloração clara que permite o seu uso mesmo sem ser branqueada. Esse processo, que era muito utilizado para a confecção de papéis para imprimir e escrever, tem sido substituído pelo processo de sulfato, devido à dificuldade de regeneração dos produtos químicos e os consequentes problemas de poluição nas águas.

Nos processos químicos kraft, a madeira é tratada com soda cáustica e sulfeto de sódio em vasos de pressão, denominados digestores. Esse processo químico visa dissolver a lignina, preservando, assim, a resistência das fibras. Obtêm-se, dessa maneira, uma pasta forte (kraft significa, em alemão, forte), com rendimentos entre 90 a 95%. Essa pasta é muito empregada para a produção de papéis (cujas resistência é o principal fator) como sacolas de supermercado, sacos para cimento etc.

Em contrapartida, nos processos químicos, à base de sulfito, são utilizados os mesmos produtos químicos do processo kraft, porém em condições mais rígidas, ou seja, emprega-se maior quantidade de sulfito, maior tempo de reação e temperaturas mais elevadas. Este é o processo mais usado no Brasil e é empregado para a obtenção de pastas químicas de Eucalipto, pois preserva a resistência das fibras e dissolve bem a lignina, formando uma pasta branqueável e forte. As celulosas (ou pastas de celulose) obtidas por esse processo não apresentam nenhuma restrição ao uso.

1.3.2. Etapas do branqueamento

Branqueamento é o tratamento das fibras celulósicas para aumentar a brancura ou dissolução dos componentes coloridos, provenientes da polpa da madeira cozida. O branqueamento objetiva remover a maior parte dessa lignina residual e destruir os componentes cromóforos (extrativos da madeira, íons metálicos etc). Os compostos usados para gerar O_2 que são usados no branqueamento têm como objetivo melhorar as propriedades da polpa, como alvura (remoção da lignina e conseqüentemente descoloração), pureza química e limpeza (retirada de fibras e sujeira) (Mattio, et al., 2009).

Uso de agentes oxidantes

O uso de compostos oxidantes é um método eficaz para aumentar o efeito do branqueamento, pois o oxigênio melhora a dissolução da lignina. Este processo consiste em remover a lignina residual da celulose pelo uso de oxigênio, em meio alcalino antes da cloração.

Branqueamento com cloro

A dissolução de Cl_2 em água dá origem a mistura de HCl e HOCl. Conforme mostrado na equação abaixo:

Equação 1

Sendo que o HCl formado se ioniza gerando H_3O^+ e Cl^-

O controle do sistema de branqueamento para esse processo é o pH. No processo de cloração deve se processar em pH abaixo de 2, onde ocorre a formação do Cl_2 e não do HOCl.

O cozimento dissolve geralmente 90% da lignina, porém, uma maior deslignificação no cozimento é restrita, pela excessiva degradação e dissolução dos carboidratos. A lignina remanescente na polpa é subsequentemente removida no processo de branqueamento por meios mais seletivos, primeiramente através da cloração, e então, pelo processo de extração alcalina.

Tradicionalmente as indústrias utilizam o gás cloro para esse sistema, porém, as indústrias de papel e celulose estão substituindo o uso tradicional do cloro (como agente de branqueamento) visando à redução de compostos organoclorados nos seus produtos e efluentes. Estes reagentes de branqueamento incluem oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfônico, bromo, amônia e outros componentes de nitrogênio.

Branqueamento usando ClO_2 (Dióxido de Cloro)

A equação abaixo mostra a reação de ClO_2 quando dissolvida na água com dióxido de cloro.

Esta reação é lenta sob condições ácidas e em temperaturas altas e pH ótimo (pH= 2), a lignina torna-se solúvel em água por degradação oxidativa.

Branqueamento com H_2O_2 (Peróxido de Hidrogênio)

O peróxido de hidrogênio é um ácido fraco que se dissocia de acordo com a equação:

A formação do íon peridroxila (HOO^-) é favorecida em meio alcalino.

Sob certas condições o íon peridroxila reage com o peróxido de hidrogênio não dissociado, ou consigo mesmo, iniciando a liberação de oxigênio gasoso.

Por outro lado, o peróxido de hidrogênio não dissociado também pode se decompor como segue:

Equação 7

Geralmente, o licor de branqueamento é uma solução aquosa diluída, contendo peróxido de hidrogênio, soda cáustica e silicato de sódio. A esta solução, se junta algumas vezes componentes diversos, em particular o sulfato de magnésio, que melhora a estabilidade e aumenta a dureza da água.

No branqueamento, o peróxido se encontra em solução alcalina tamponada ou estabilizada com silicato de sódio. A alcalinidade muito elevada produz uma instabilidade na solução de branqueamento, podendo reduzir a ação alvejante. (Milanez, 1979; Fang, et al., 2000)

Branqueamento enzimático

As enzimas são catalisadores altamente específicos de reações. Como catalisadores, as enzimas não são consumidas e apenas uma pequena quantidade é requerida para a realização de uma reação. A catálise enzimática é empregada na indústria de celulose e papel. Por exemplo, as xilanases catalisam a hidrólise das xilanas, mas não da celulose. As enzimas são produzidas por fermentação ou crescimento em grande escala de microorganismos, como por exemplo, o fungo *Acrophialophora Nainiana*, que pode ser encontrado na madeira em processo de decomposição. A xilanase produzida por este fungo tem baixo peso molecular, pH em torno de 7 (que é um pH ótimo para o uso nessa função) e é estável em meios quentes, o qual contribui para seu uso em branqueamento sob altas temperaturas. As enzimas são fornecidas na forma de líquidos concentrados, os quais são estáveis e seguros para o manuseio, não contendo nenhum organismo vivo. A ideia do branqueamento enzimático surgiu, primeiramente, de um trabalho de Paice e Jurasek em 1984. Mais tarde, alguns pesquisadores divulgaram que enzimas poderiam melhorar o branqueamento da polpa e economizar produtos químicos. Os principais objetivos no branqueamento com enzimas foram direcionados no sentido de reduzir o consumo de produtos químicos derivados de cloro e diminuir o conteúdo de organoclorados nos efluentes. (Tuohy, et al., 1993).

1.4. Dissolução e Derivatização

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. Ambas as reações apresentam vantagens e têm limitações em relação às propriedades dos produtos, custo de produção, impacto ambiental, entre outros.

A dissolução dos componentes em um solvente e a formação de uma solução homogênea acontece somente se a energia livre do sistema final (sistema homogêneo) torna-se menor do que quando os componentes estão na fase inicial do processo. Entretanto esse não é o único fator que leva a uma solução dissolvida da celulose: a técnica de dissolução envolve também o sistema de aquecimento e uma agitação eficiente, aumentando, assim, o contato entre o solvente e o soluto.

1.4.1. Dissolução de celulose por solventes não derivatizantes

Solventes não derivatizantes são aqueles que dissolvem o polímero por interações intermoleculares.

Solventes aquosos para a celulose ex.: soluções de sal inorgânicas e complexantes são usadas para a regeneração da celulose: o CUAM (Hidróxido de cupriamônio) e CUEN (Hidróxido de cuprietilenediamina). Soluções complexantes de metal têm sido usadas para a dissolução da celulose, essas soluções são usadas para as medidas de GP da celulose, seja por viscosimetria ou por cromatografia por permeação em gel, entretanto, a solução de Cuen é a mais usada para a técnica de viscosimetria.

Importantes solventes empregados na dissolução da celulose, em solventes não derivatizantes, são LiCl/DMAc ou TBAF/DMSO (Buschle-Diller e Zeronian, 1992; Kennedy et al., 1990).

1.4.2. Derivatização de celulose em solventes derivatizantes

Solventes derivatizantes são aqueles nos quais a dissolução ocorre com a combinação da formação de derivados de éster, éter etc. Exemplos de solventes que envolvem a formação de derivados como partes do mecanismo de dissolução são observados na **Tabela 8**.

Tabela 8: Exemplos de solventes derivatizantes e intermediários formados (Wertz, et al., 2010)

Solvente	Intermediário (Cel-O-R)	R em Cel-O-R
N ₂ O ₄ /DMF	Nitrato de celulose	NO
HCOOH/H ₂ SO ₄	Formiato de celulose	COH
CF ₃ COOH	Trifluoracetato de celulose	COCF ₃
CL ₂ CHCOOH	Dicloroacetato de celulose	COCCl ₂ H
DMSO/PF	Metilol celulose	CH ₂ OH
CLSi(CH ₃) ₃ /DMF	Trimetilsilil celulose	Si(CH ₃) ₃
CS ₂ /NaOH/H ₂ O	Xantato de celulose	CSSNa

O emprego de diferentes tipos de celulose, diferentes produtos químicos e diferentes técnicas de fabricação podem conduzir a três tipos de fibras: a viscose, o cupramônio e a nitrocelulose.

No processo de formação de viscose, baseado em CS₂/NaOH/H₂O, o método industrial é muito importante para a dissolução da celulose. São fibras obtidas através da celulose quimicamente tratada. A fonte de celulose tanto pode ser a polpa da madeira quanto a de Algodão. Neste processo, a pasta de madeira é imersa em solução alcalina, seguida de um tratamento com sulfeto de carbono. O xantato de celulose que então se forma é solúvel em solução aquosa alcalina, formando um líquido viscoso chamado viscose. Posteriormente, faz-se um tratamento industrial para a obtenção de filamentos alongados, consolidando-se a estrutura. (Wertz, et al., 2010). Abaixo as equações que ocorrem nesse tratamento:

Os derivados de nitratos de celulose, que são formados pelo sistema N₂O₄/DMF e os grupos hidroxilas são completamente convertidos a grupos ésteres. Esses derivados são bastante solvatados e razoavelmente estáveis em solvente DMF.

No processo de dissolução, o primeiro passo é a clivagem heterocíclica da molécula N₂O₄, que inicia o processo de esterificação da celulose no nitrito. O

processo N_2O_4 /DMF tem sido considerado no processo de fibras de rayon como uma alternativa ao processo de viscose.

1.4.3. Dissolução e Derivatização de celulose em solventes convencionais

Como dito anteriormente, os métodos para a dissolução e derivatização da celulose podem ser: heterogêneo ou homogêneo. A principal diferença desses métodos é que no método heterogêneo utiliza-se um solvente para ocorrer à ativação da celulose, aumentando sua acessibilidade. Já no método homogêneo, o processo de ativação ocorre simultaneamente ao processo de dissolução, um bom exemplo desses solventes são os líquidos iônicos (que serão melhores discutidos abaixo). Na indústria, a condição mais usual é a heterogênea, mas este método é menos eficaz, pois o solvente apenas aumentará a acessibilidade da celulose em sua superfície, tornando a derivatização um processo de difícil controle. (Nevell, et al., 1985).

Quando ocorre no método homogêneo, a derivatização pode ser completa nos grupos funcionais da celulose, pois as microfibras vão se desprendendo da fibra e solubilizam completamente, como mostra a **Figura 19**.

Figura 19: Modelo da estrutura fibrilar da celulose após tratamento

Nesta tese, discutiremos mais sobre as condições homogêneas de derivatização, que foi o foco deste trabalho.

1.4.4. Derivatização

Cada unidade anidroglicosídica contém três átomos de carbono ligados aos grupos OH disponíveis para a reação (C2, C3, C6). A acessibilidade e a reatividade dos grupos hidroxilas são claramente determinadas pelas etapas de ativação, que envolvem a quebra das ligações de hidrogênio, através do tratamento das fibras celulósicas com compostos alcalinos NaOH (mercerização), e pela interação com o meio reacional. Assim, a transferência linear das reações típicas da química orgânica para a celulose não são facilmente realizadas. (Klem, et al., 2005)

A direta preparação de mono ou dissustituídos derivados de celulose sob condições heterogêneas, como dita anteriormente, é muito difícil. Já sob condições homogêneas, é possível controlar o grau de substituição da celulose e produzir derivados que são substituídos regularmente ao longo da cadeia do polímero. Três passos são envolvidos: ativação da celulose, dissolução e, conseqüente, derivatização. A ordem de reatividade dos grupos OH é C6-OH > C3-OH > C2-OH (Regiani, et al., 1999).

Líquidos iônicos são importantes para a dissolução e derivatização da celulose e são classificados como solventes não derivatizantes. (Heinze, et al., 2005). Nesta tese, a escolha de diferentes líquidos iônicos foi importante para o estudo da celulose.

1.5. Líquidos Iônicos (LIs)

O termo “química verde” (“green chemistry”) veio com a necessidade do progresso industrial atender às expectativas do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações de satisfazerem às suas próprias necessidades. Por outro lado, a atividade química é frequentemente relacionada, direta ou indiretamente, à maioria dos chamados “desastres ambientais”, embora outras atividades humanas também exerçam papel importante na degradação e poluição ambiental.

No início da década de 90, uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada começou a tomar forma. É preciso buscar uma alternativa que evite ou minimize a produção de resíduos, em detrimento

da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção (efluente).

Basicamente, há doze tópicos que precisam ser seguidos quando se pretende implementar a química verde na indústria ou instituição de ensino:

- *Prevenção*: evitar a produção do resíduo é melhor que tratá-lo ou limpá-lo após sua geração;

- *Economia de átomos*: deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possuam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final;

- *Síntese de produtos menos perigosos*: sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

- *Desenhos de produtos seguros*: os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e, ao mesmo tempo, não sejam tóxicos;

- *Solventes e auxiliares mais seguros*: o uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas;

- *Busca pela eficiência de energia*: a utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos, e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes;

- *Uso de fontes renováveis de matéria-prima*: sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis;

- *Evitar a formação de derivados*: a derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos ou químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos;

- *Catálise*: reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos;

- *Desenho para a degradação*: os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, no final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente;

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

-*Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes*: a maneira pela qual uma substância é utilizada em processo químico deve ser escolhida a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosão e incêndios. (Lenardão, et al., 2003)

Líquidos iônicos são compostos constituídos por cátions e ânions, orgânicos ou inorgânicos, e que apresentam temperatura de fusão abaixo do ponto de ebulição da água. São substâncias que podem ser classificadas como solventes verdes, pois apresentam várias características como: baixa volatilidade; baixo ponto de fusão; são térmica e quimicamente estáveis; não inflamáveis; alta condutividade iônica; alta capacidade de aquecimento; alta condutividade térmica e amplo potencial eletroquímico (Zhao, 2006). São constituídos inteiramente por íons e, portanto, diferem de uma solução iônica, na qual existe a presença de um sal e um solvente molecular, como mostra a **Figura 20**. São utilizados como solventes moleculares (Welton, 2011), por exemplo, inclusive na dissolução da celulose.

Figura 20: Diferença entre Solução iônica e LIs

Líquidos iônicos (LIs) são capazes de dissolver numerosos compostos polares e não polares, e são solventes promissores na dissolução de carboidratos,

consequentemente, oferecem várias possibilidades na obtenção de novos materiais, derivados de celulose, com um grande leque de aplicações.

A **Figura 21** 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 21: Diversos cátions e ânions que combinam-se para formar os LIs

Neste trabalho, a dissolução e derivatização da celulose foram realizadas utilizando-se LIs derivados do cátion imidazólio e, por isso, será feita a seguir uma discussão mais detalhada destes LIs.

1.5.1. Reações com reagentes eletrofílicos

Imidazol reage com haloalcanos na ausência de bases fortes devido ao átomo de piridina efetuar uma substituição nucleofílica do halogênio. Os sais quaternários que são formados inicialmente sofrem rápida desprotonação do 1-alquilimidazol. Estes podem reagir com um segundo mol de haloalcanos para formar sais 1,3-dialquilimidazólio, como mostra a **Figura 22**.

Figura 22: Esquema de formação dos LIs (Eicher, et al., 2003)

Neste trabalho nós sintetizamos uma série de Líquidos Iônicos que serão discutidos mais adiante.

1.5.2. Propriedades Físicas dos LIs

Como discutido anteriormente, as propriedades dos Líquidos Iônicos mudam com a troca dos cátions e ânions. Isto é uma grande vantagem, pois permite seu uso para diversas áreas. As propriedades físicas dos LIs são influenciadas por cinco tópicos: a magnitude da energia de interação; o direcionamento; as forças de indução e a relação entre a energia de interação e as propriedades físicas dos LIs. Abaixo serão abordados alguns tópicos das propriedades físicas dos LIs.

1.5.2.1. O efeito do tamanho do ânion

As forças dominantes nos LIs são as atrações coulombicas entre os íons. A equação para esse termo é dada abaixo:

$$E_c = M Z^+ Z^- / 4\pi\epsilon_0 r \quad \text{Equação 10}$$

Na qual: Z^+ e Z^- são as cargas dos íons, r é a distância entre os centro dos íons e ϵ_0 é uma constante de permissividade do vácuo. A energia do retículo do sólido iônico é tratada pela equação de Born-Landé.

$$EC = \frac{Na Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{Equação 11}$$

Onde: ϵ_0 : energia de rede; r_0 : distância dos íons mais próximo; q , z^+ , z^- são cargas dos elétrons, N_A : número de Avogrado; n : exponte de Born. A energia de rede depende: i) da carga dos produtos de rede, ii) separação íon-íon, iii) eficiência do empacotamento dos íons. Assim, sais com baixos pontos de fusão devem ter as cargas dos íons em ± 1 quando o tamanho dos íons é grande, desta forma, garantem a separação dos íons (r), em adição, os grandes íons que permitem a delocalização de cargas, reduzindo ainda mais a densidade geral das cargas.

Para o LI (ex. [BuMelm][Cl]) o aumento da distância do átomo do cloreto do próton mais ácido, reduz a carga para o átomo do cloreto. A geometria das ligações também é um importante fator para as propriedades físicas dos LIs. Por exemplo, o cloreto de sódio possui uma forte ligação de energia e o aumento do tamanho do ânion dessa energia decresce. Este fator, também é demonstrado nos líquidos iônicos (Lehmann, et al., 2010). Em sais iônicos, por exemplo, NaCl, o aumento do ânion diminui o ponto de fusão o que reflete uma fraca interação coulombica no retículo do cristal. O aumento do raio do ânion da série $\text{Cl}^- > \text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{AlCl}_4^-$ decresce o ponto de fusão dos sais de 801 °C para 185 °C.

Em resumo, verifica-se que a mudança do ânion causa mudanças no ponto de fusão devido aos seguintes fatores:

- Tamanho do ânion: o ponto de fusão decresce com o aumento de tamanho;
- Forças de interação: o qual é dependente do nível de delocalização;
- Flexibilidade conformacional: uma alta flexibilidade aumenta o ponto de fusão;
- Eficiência do empacotamento: quanto menor a eficiência no empacotamento, menores os pontos de fusão (Dean, et al., 2010).

1.5.2.2. O efeito do tamanho do cátion

Como conhecido, a série de LIs 1-alkil-imidazólio reduz o ponto de fusão com o aumento do comprimento da cadeia alquila até $n < 8$. Com $n > 8$ os compostos exibem um aumento dos pontos de fusão, o que é atribuído ao empacotamento hidrofóbico intercadeia e subsequente formação de estruturas do tipo micelares.

(Dean, Pringle, & MacFarlane, 2010) Alguns valores de pontos de fusão são apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9: LIs e seus pontos de Fusão. (El Seoud, et al., 2007)

LIs	Ponto de Fusão (°C)
Cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio	147
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio	87
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	73
Cloreto de 1-pentil-3-metilimidazólio	75
Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio	-85
Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio	12,2
Cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio	17-19
Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio	32-34
Cloreto de 1-tetradecil-3-metilimidazólio	51-52
Cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio	64-65

Em resumo, verifica-se que a mudança do cátion causa mudanças no ponto de fusão devido aos seguintes fatores:

- Simetria dos íons: uma alta simetria tende a produzir altos pontos de fusão;
- Comprimento e a conformação da cadeia alquílica e sua habilidade de cristalizar;
- Tipo e extensão da ligação de hidrogênio;
- Grupos funcionais adicionais: substituição de um grupo metileno por um grupo éter resulta em baixo ponto de fusão devido à repulsão do par de elétrons isolado;
- A adição do elétron isolado dentro do grupo do anel de piridínio resulta em um alto ponto de fusão.
- Delocalização da carga: uma grande delocalização de carga resulta em baixos pontos de fusão (Dean, et al., 2010).

1.5.2.3. Viscosidade dos LIs

Reologia é uma parte da físico-química que investiga as propriedades e o comportamento mecânico de corpos que sofrem uma deformação (sólidos elásticos) ou um escoamento (fluido: líquido ou gás) devido à ação de uma tensão de cisalhamento. Muitos sistemas, principalmente os de natureza coloidal, apresentam

um comportamento intermediário entre esses dois extremos, apresentando tanto características viscosas como elásticas. Esses materiais são chamados de viscoelásticos.

A viscosidade de um líquido (inverso da fluidez) mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido. Em um fluxo laminar, diferentes “lâminas” do líquido movem-se com velocidades diferentes. Em um viscosímetro capilar, o líquido em contato com a parede do capilar tem velocidade igual à zero, atingindo uma velocidade máxima no centro do capilar. Em um líquido muito viscoso, a velocidade varia pouco da parede para o centro do capilar e o líquido escoar lentamente. A viscosidade (η) é inversamente proporcional a este gradiente de velocidade, ou taxa de cisalhamento (γ). A viscosidade mede a resistência de um líquido em fluir (escoar).

Matematicamente, a viscosidade (η) é a derivada do gráfico da força de cisalhamento por unidade de área entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo (tensão de cisalhamento, τ) versus a gradiente de velocidade dv/dx (taxa de cisalhamento, γ) entre os planos, isto é, $\tau = \eta \gamma$, onde:

$$\gamma = \frac{dv}{dx} = \frac{\text{velocidade diferencial}}{\text{espessura diferencial}} \quad \text{Taxa de Cisalhamento} \quad \text{Equação 12}$$

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{\text{força}}{\text{área}} \quad \text{Tensão de Cisalhamento} \quad \text{Equação 13}$$

$$\eta = \frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{F/A}{dv/dx} \quad \text{Viscosidade ou Coeficiente de viscosidade} \quad \text{Equação 14}$$

Em algumas situações é conveniente usar a viscosidade cinemática que é o coeficiente de viscosidade dividido pela densidade do líquido, $\nu = \eta/\rho$. Em um viscosímetro capilar.

Se o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, à temperatura e pressão constantes, for linear, a viscosidade será constante e igual ao coeficiente angular da reta. A maioria dos líquidos puros e muitas soluções e dispersões apresentam este tipo de comportamento. A quantidade $d\tau/d\dot{\gamma}$, no caso de sistemas newtonianos, é a viscosidade absoluta.

Muitas soluções de polímeros (especialmente se forem concentradas) apresentam desvio deste comportamento e são denominadas de sistemas não newtonianos. As principais causas do fluxo não newtoniano em sistemas coloidais são a formação de uma estrutura organizada através do sistema e a orientação de partículas assimétricas na direção do fluxo provocadas pelo gradiente de velocidade. A quantidade $d\tau/d\dot{\gamma}$, no caso de sistemas não newtonianos, é a viscosidade aparente, η_{ap} , pois seu valor depende da tensão de cisalhamento aplicada ao líquido.

Os líquidos que apresentam o comportamento da viscosidade aparente com o aumento da tensão de cisalhamento são denominados pseudo-plásticos. Para uma dada tensão de cisalhamento, a taxa de cisalhamento é menor que a do comportamento newtoniano extrapolado. As causas mais comuns desse comportamento em suspensões coloidais são o fracionamento de agregados de partículas e a orientação de partículas assimétricas provocadas pelo aumento da taxa de cisalhamento.

Os líquidos que apresentam a existência de uma tensão de cisalhamento mínima para iniciar o escoamento são denominados plásticos. A taxa de cisalhamento é zero (o líquido não escoar) até que uma tensão de cisalhamento mínima seja aplicada ao sistema (tensão mínima de escoamento, τ_0). Para tensões de cisalhamento maiores que τ_0 os fluidos plásticos apresentam um comportamento semelhante aos fluidos pseudo-plásticos, ou seja, apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da tensão de cisalhamento. Quando a tensão de escoamento é muito pequena, torna-se difícil determinar se o sistema é plástico ou pseudo-plástico. A plasticidade é devida à existência de um retículo estrutural contínuo na amostra em repouso e que deve ser rompido para que o fluido possa escoar.

Os líquidos que aumentam a viscosidade aparente com o aumento da tensão de cisalhamento são denominados dilatantes por apresentarem um efeito de dilatação. Esses fluidos se comportam como um líquido (escoam) a baixas tensões

de cisalhamento, mas podem se tornar tão rígidos (não escoam) quanto um sólido, quando submetidos a tensões de cisalhamento elevadas. Quando a taxa de cisalhamento é aumentada, esse empacotamento deve ser quebrado para permitir que as partículas se movam umas em relação às outras. A expansão resultante faz com que o líquido seja insuficiente para preencher os vazios criados. A essa expansão se opõe as forças de tensão superficial do líquido “aprisionando-o” entre as partículas. Em tensões de cisalhamento pequenas o fluido tende a um comportamento newtoniano. O comportamento reológico de um líquido é frequentemente representado pela sua curva de fluxo (taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento).

No sistema internacional a unidade de viscosidade η é pascal segundo [Pa.s]. A viscosidade absoluta (η) em sais derivados do cátion imidazólio pode ser justada por curvas à partir da equação:

$$\ln(\eta) = k_{\eta} / (T/T_o) + 0,5 \ln (T) + \ln A_{\eta} \quad \text{Equação 15}$$

Onde, A_{η} é um fator dependente da escala na qual a viscosidade absoluta é expressa, T_o é a temperatura de transição vítrea “ideal” e k_{η} é uma constante característica do material. (Teixeira, et al., 2005; Maar, et al., 1975)

A estrutura do cátion influencia bastante a viscosidade dos líquidos iônicos. Mantendo-se o mesmo ânion e variando o comprimento do substituinte alquila verificou-se um aumento na viscosidade. Este aumento foi relacionado com o aumento das interações do tipo van der Waals entre as cadeias.

Consorti e colaboradores, verificaram que as viscosidades dos sais [BuMeIM] [X] onde X = BF₄, PF₆, CF₃SO₃ foram medidas à 30 °C e os resultados foram 2,33; 3,12; 1,27 Pas, respectivamente. Quanto maior a intensidade das interações (por ex. ligações de hidrogênio), mais as espécies estarão fortemente coordenadas às celas cristalinas. Isto acarreta uma maior dificuldade de difusão das espécies ao longo da rede cristalina, fazendo com que a viscosidade do mesmo aumente (Consorti, et al., 2001).

1.5.2.4. Solvatação

O deslocamento dos prótons do anel imidazólico é dependente da natureza do ânion, da concentração do sal e da posição do próton H2, que é a mais sensível comparada aos prótons H4 e H5. Como resultado, há uma extensa interação envolvendo hidrogênio ácido e solventes básicos, a qual influencia o deslocamento químico dos hidrogênios (Headley, et al., 2005).

1.5.3. Mecanismo de Dissolução em Celulose-LIs

A dissolução da celulose teve seu primeiro estudo em 1934, quando Graenacher patenteou a descoberta onde o sal de Cloreto de *N*-etilpiridínio, na presença de bases contendo nitrogênio, dissolvia a celulose. Somente em 2002, novamente, foi reportada a dissolução da celulose em líquidos iônicos e desde então seu estudo vem crescendo. Swatloski e colaboradores mostraram alguns derivados de alquilimidazólio que foram usados para dissolver e modificar a celulose, com esse estudo foi demonstrado que o melhor líquido iônico para a dissolução era o Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [BuMelm] [Cl] (Swatloski, et al., 2002). A alta solubilidade da celulose nesses líquidos iônicos foi atribuída à formação de ligações de hidrogênio entre os prótons dos grupos hidroxila da celulose e os ânions cloretos do líquido iônico (Remsing, et al., 2006). Após esse estudo foi encontrado que o Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio [AlMelm] [Cl] era um potencial solvente para a dissolução, sem nenhum pré-tratamento ou ativação da celulose (Zhang, et al., 2005). Em seguida, foi observado que o Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [EtMelm] [H₃CCOOH] deveria ter uma maior habilidade de dissolver a celulose uma vez que este tem menor ponto de fusão e menor viscosidade que os LIs com ânions cloretos (Cao, et al., 2009). Formatos de dialquilimidazólio ([RRMelm] [HCOO]) e Alquilfosfato de *N*-Etil-3-metilimidazólio ([EtMelm] [(MeO)₂PO₂]), também dissolvem polissacarídeos (Vitz, et al., 2009).

O mecanismo da dissolução da celulose em líquido iônico envolve os átomos de hidrogênio e oxigênio da celulose-OH na formação do complexo de elétron doador-elétron receptor, o qual interage com os líquidos iônicos. Nesta interação, os átomos de oxigênio da celulose atuam como elétrons doadores e os átomos de hidrogênio como elétrons-aceptores. Os cátions dos líquidos iônicos atuam como os elétrons aceptores e os ânions como doadores de elétrons. Os dois centros

(aceptores/doadores) devem estar localizados próximos o suficiente para permitir as interações e, desta forma, permitir a formação do complexo elétron doador-elétron-receptor. Após a interação da celulose e do líquido iônico, os átomos de oxigênio e hidrogênio dos grupos hidroxila são separados, resultando na abertura das ligações de hidrogênio entre as cadeias moleculares da celulose e, finalmente, acarretando na dissolução da celulose (Feng & Chen, 2008). Os íons cloretos livres associados com os prótons hidroxilas da celulose, e os cátions livres complexados com o oxigênio hidroxila da celulose, interrompem a ligação de hidrogênio na celulose e leva a dissolução da mesma (**Figura 23**) (Cao, et al., 2009).

Figura 23: Mecanismo de dissolução da celulose em LIs

Considerando o fato que a dissolução da celulose é significativamente determinada pela natureza dos ânions dos LIs, uma série de líquidos iônicos foram preparados fixando a cadeia alquílica e modificando os ânions (Xu, et al., 2010). A habilidade dos ânions em aceitar as ligações de hidrogênio é dominante para a dissolução da celulose. O parâmetro β_s , introduzido por Kamlet e Taft, tem sido usado como uma medida dessa propriedade. Abaixo serão mostrados alguns parâmetro β_s dos LIs, modificando seus ânions.

Tabela 10: Valores dos parâmetros β_s nos LIs investigados (Xu, et al., 2010)

LIs	β_s
[C ₄ MeIm] [CH ₃ COO]	1,161
[C ₄ MeIm] [HSCH ₂ COO]	1,032
[C ₄ MeIm] [HCOO]	1,008
[C ₄ MeIm] [(C ₆ H ₅)COO]	0,987
[C ₄ MeIm] [H ₂ NCH ₂ COO]	1,096
[C ₄ MeIm] [HOCH ₂ COO]	0,967
[C ₄ MeIm] [CH ₃ CHOHCOO]	0,964
[C ₄ MeIm] [N(CN) ₂]	0,621

1.5.4. Esterificação da celulose LIs

O grau de esterificação de uma fibra de celulose é chamado de grau de substituição (GS). Assumindo que cada glicose (como monômero de celulose) contenha três grupos livres OH, então os valores de GS variam de 0 (todos os grupos OH livres) até 3 (todos os grupos esterificados), como mostra a **Figura 24**

Figura 24: Estrutura do monômero de celulose com diferentes graus de substituição (María, et al., 2008)

A celulose pode ser esterificada através de reações com ácidos inorgânicos, anidridos ou cloreto de acila. A **Figura 25** 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 25: Mecanismo de esterificação via anidrido

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. A formação de agregados em solução de celulose em LiCl/DMAc foi bastante investigada (Burchard, 2003). Alguns fatores influenciam a agregação da celulose na solução: tratamento prévio da celulose, concentração do LiCl e da celulose (o aumento da concentração promove a desestabilização dos agregados, mas favorece a associação da celulose solvatada) (Terbojevich, et al., 1985). Ramos e colaboradores verificaram que eficiência da derivatização é inversamente dependente do número de agregação das cadeias de celulose dissolvida.

1.6. Planejamento e Otimização Experimental

Para descobrir e interpretar as influências de um fator ou variável (propriedade física ou química do sistema) sobre uma resposta analítica, uma importante técnica de planejamento experimental é o planejamento fatorial. Esta técnica é classificada como uma técnica do tipo simultânea, onde os fatores de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliados ao mesmo tempo. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se os fatores a serem estudados e efetuam-se experimentos em diferentes valores ou níveis. Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^k (k fatores com 2 níveis) são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um muito número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis. Entretanto, pode-se observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores.

1.6.1. Planejamento Fatorial 2^k

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre eles encontra-se a necessidade de realizar repetições dos ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, ou seja, onde todas as etapas do procedimento, incluindo as mais elementares, são repetidas para representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no planejamento sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para os fatores ou mesmo levar a erros de interpretação.

Nos planejamentos fatoriais onde os fatores são explorados em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-) para representar os níveis superiores e inferiores, respectivamente, de cada fator, ou seja, sinal (-) para o menor valor e sinal (+) para o maior valor de uma variável. Esta codificação de fatores, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência dos fatores estudados e das suas interações no sistema em estudo. A atribuição dos sinais aos níveis superiores (+) ou inferiores (-) é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de contraste, que são tabelas utilizadas onde são organizados os sinais (+) e (-) e são particularmente úteis quando mais de 2 fatores são estudados conjuntamente. Veja na **Tabela 11** como se apresenta a matriz de um planejamento hipotético 2^3 com os fatores: Fator 1, Fator 2 e Fator 3.

Tabela 11: Codificação para a matriz de contraste de um planejamento hipotético 2^3

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Nível Alto	(+)	(+)	(+)
Nível Baixo	(-)	(-)	(-)

1.6.2. Cálculo dos efeitos principais e interação

Os efeitos são definidos como "a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)" e podem ser classificadas em duas categorias: efeito principal (efeito relativo à alteração de nível de um único fator) e efeito de interação (efeito relativo à alteração de nível entre dois ou mais fatores ao mesmo tempo). Então para o cálculo dos efeitos, além da codificação relativa aos efeitos isolados é necessário também o mesmo para os efeitos de interação. O sinal do efeito de uma interação entre fatores é obtido pela multiplicação de sinais dos fatores envolvidos na interação. Para o caso do planejamento hipotético 2^3 , portanto 8 experimentos deverão ser realizados, a Tabela 12 deve ser estendida para a Tabela 12 que estabelece o sinal (+) para a interação 1-2 entre o fator 1 (com nível -) e o fator 2 (com nível -). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma.

Tabela 12: Matriz de contraste completa de um planejamento hipotético 2^3

EFEITOS							
PRINCIPAIS POR FATOR				INTERAÇÃO ENTRE FATORES			
RESPOSTAS	Fator 1	Fator 2	Fator 3	1-2	1-3	2-3	1-2-3
y^1	-	-	-	+	+	+	-
y^2	+	-	-	-	-	+	+
y^3	-	+	-	-	+	-	+
y^4	+	+	-	+	-	-	-
y^5	-	-	+	+	-	-	+
y^6	+	-	+	-	+	-	-
y^7	-	+	+	-	-	+	-
y^8	+	+	+	+	+	+	+

O efeito principal (EP) é calculado como a diferença entre a média das respostas no nível superior e a média das respostas no nível inferior. Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$EP = 2 \left(\frac{\sum y^{(+)}}{N} - \frac{\sum y^{(-)}}{N} \right) = 2 (\bar{y}^{(+)} - \bar{y}^{(-)}) \quad \text{Equação 116}$$

onde:

$\bar{y}^{(+)}$ - corresponde à média das respostas individuais de um fator no nível superior,

$\bar{y}^{(-)}$ - a média das respostas individuais de um fator no nível inferior e N :

o número total de experimentos planejados.

Considerando ainda o planejamento hipotético da **Tabela 12**, torna-se claro o cálculo das médias das respostas como a seguir:

$$\Sigma y^{(+)} = y_2 + y_4 + y_6 + y_8 \quad e \quad \Sigma y^{(-)} = y_1 + y_3 + y_5 + y_7 \quad \text{Equação 17}$$

Neste caso, o efeito de interação de dois fatores (E_{1-2}) equivale à diferença entre as médias das respostas dos dois fatores com mesmo nível e as médias das respostas de dois fatores com níveis diferentes é dada pela **Equação 18** abaixo:

$$E_{1-2} = 2 \left[\left(\frac{\Sigma y^{(++)}}{N} - \frac{\Sigma y^{(--)}}{N} \right) \right] - \left[\left(\frac{\Sigma y^{(+-)}}{N} - \frac{\Sigma y^{(-+)}}{N} \right) \right] = 2 (\bar{y}^{(++)} - \bar{y}^{(--)}) - (\bar{y}^{(+-)} - \bar{y}^{(-+)}) \quad \text{Equação 18}$$

O efeito de uma interação trifatorial (E_{1-3}) para este caso pode ser definido como sendo:

$$E_{1-3} = 2 (\bar{y}^{(++-)} + \bar{y}^{(-+-)} + \bar{y}^{(--+)} + \bar{y}^{(+++)}) - (\bar{y}^{(---)} + \bar{y}^{(++-)} + \bar{y}^{(+--)} + \bar{y}^{(-++)}) \quad \text{Equação 19}$$

1.6.3. Erro Padrão de um Efeito

O cálculo do erro padrão de um efeito (S_{efeito}), seja de um fator isolado ou de uma interação de fatores, equivale à raiz quadrada da variância do efeito ($\hat{V}_{\text{efeito}}$)

$$S_{\text{efeito}} = \sqrt{\hat{V}_{\text{efeito}}} \quad \text{Equação 20}$$

A variância de um efeito é a combinação linear das variâncias encontradas nas replicatas de cada experimento e pode ser calculada por:

$$\tilde{V}_{efeito} = \sum_{i=0}^n a_i^2 \frac{S_i^2}{n_i}, a = \frac{n_{níveis}}{N} \quad \text{Equação 21}$$

Onde: a é o coeficiente da relação entre o número de níveis de variação ($n_{níveis}$) e o número de experimentos (N), S_i^2 e n_i são respectivamente a variância e o número de replicatas do i ésimo experimento. Porém para que S_i^2 represente a variância populacional (σ^2) é necessário que ela seja estimada com o maior número de graus de liberdade e essa estimativa é encontrada na variância conjunta S_c^2 .

$$S_c^2 = \sum_{i=0}^n v_i S_i^2 / \sum_{i=0}^n v_i \quad \text{Equação 22}$$

Onde: v_i é o número de graus de liberdade do i ésimo experimento. No final, o erro padrão de um efeito será:

$$S_{efeito} = \sqrt{\sum_{i=0}^n a_i^2 \left(\frac{\sum_{i=0}^n v_i S_i^2 / \sum_{i=0}^n v_i}{n_i} \right)}, a = \frac{n_{níveis}}{N} \quad \text{Equação 23}$$

Baseado no S_{efeito} e, portanto nas replicatas, podem-se construir intervalos de confiança para os valores dos efeitos a partir da equação a seguir:

$$\hat{E} - t_v \times S_{efeito} < E < \hat{E} + t_v \times S_{efeito} \quad \text{Equação 24}$$

Onde: E representa o verdadeiro valor de um efeito e $\hat{E}$ o valor de um efeito estimado pelo planejamento experimental.

Uma vez construído, o intervalo de confiança poderá ser usado para definir, em valores absolutos, se um efeito é ou não estatisticamente significativo a certo nível de confiança que usualmente é de 95%. Além da análise por intervalos de confiança a partir das replicatas, outros dois métodos são conhecidos para distinguir os valores dos efeitos dos valores dos —ruídosll, são eles: o método do cálculo do erro padrão pelo efeito de maior ordem e o método do gráfico normal. Nos planejamentos fatoriais em que pequenas variações nos fatores não causam fortes variações nas respostas, espera-se que os valores dos efeitos de maior ordem se confundam com os valores de variação aleatória (—ruídoll) e por isso possam ser usados para estimar o erro padrão dos efeitos. Nesse caso o cálculo do erro padrão será definido como a raiz quadrada da variância conjunta das variâncias dos efeitos, onde cada variância é tomada como o quadrado do valor do efeito de maior ordem. Veja o exemplo no caso de um planejamento 2^4 em que as interações de terceiro e quarto graus são os de maior ordem conforme mostra a **Equação 25**:

$$\hat{S} = \sqrt{\tilde{V}_{efeito}} = \sqrt{\frac{(efeito\ 123)^2 + (efeito\ 124)^2 + (efeito\ 134)^2 + (efeito\ 234)^2 + (efeito\ 1234)^2}{5}}$$

Equação 25

Onde: $\hat{S}$ é o erro padrão do efeito, $\tilde{V}_{efeito}$ é a variância conjunta.

Uma vez determinado o erro padrão dos efeitos basta utilizá-lo nos resultados do planejamento para definir quais efeitos são, estatisticamente, insignificantes para o estudo em questão (Neto, et al., 2007).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo estudar, de forma sistemática, as interações de diferentes líquidos iônicos com a celulose. Foi dada ênfase na relação estrutura/desempenho do LI na dissolução e derivatização do biopolímero.

Os objetivos foram:

- 1- Otimizar a síntese de LIs através de planejamento experimental;
- 2- Investigar a relação entre a estrutura do LI (contra-íon, cadeia lateral) e sua capacidade de dissolver a celulose;
- 3- Otimizar as condições de derivatização de celulose, usando como solventes LIs puros e suas misturas com solventes moleculares.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

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

i) ***Celulose de Eucalipto***: Folhas da celulose Eucalipto fornecidas pela empresa LWarcel Papel e Celulose Ltda, São Paulo, foram trituradas em moinho de facas Thomas Scientific (Swedesboro), Modelo 3383-L10, contra tela de aço inox de orifícios de 1 mm de diâmetro. Posteriormente, foi submetida a peneiramento mecânico, no aparelho FRITSCH analysette 3 SPARTAN (Idar-Oberstein), a fim de se obter celulose com diâmetro entre 100-200 mesh.

ii) ***Celulose de Eucalipto Mercerizada***: A celulose supracitada foi submetida ao processo de mercerização.

iii) ***Celulose linter de Algodão***: As folhas foram fornecidas pela empresa Cia. Nitro Química Brasileira, São Paulo, as quais sofreram o mesmo processo para a celulose de Eucalipto. A partir daqui, ela será denominada como celulose de Algodão.

iv) ***Celulose linter de Algodão Mercerizada***: A celulose acima mencionada foi submetida ao processo de mercerização, como a celulose de Eucalipto.

3.1.2. Reagentes e Solventes

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

Acetonitrila, dimetilacetamida e dimetilssulfóxido foram agitados com CaH_2 e depois destilados. A acetona foi refluxada com K_2CO_3 anidro e depois destilada. Após a destilação, os solventes foram armazenados em frascos com peneiras moleculares de 4Å, previamente ativadas em mufla a 300 °C por 3 horas e,

posteriormente, resfriadas em estufa, sob pressão reduzida de 2 mmHg (Fischer 281A).

Os anidridos acético, butírico e propiônico foram agitados com P_2O_5 por 12 h e, em seguida, destilados sob pressão reduzida e usados logo após a purificação. Os *N*-alquilimidazol e o cloreto de alila foram agitados com CaH_2 , depois filtrados e tratados com K_2CO_3 , quando necessário, e então destilados sob pressão reduzida. O imidazol foi seco a 40 °C, sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 . O bicarbonato de sódio utilizado foi de grau analítico. Para obtenção do etanol anidro, foi dissolvido sódio metálico no etanol comercial, e posteriormente destilado. Para as sínteses dos *N*-alquilimidazóis foi utilizado sódio metálico sem nenhum tratamento.

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

As sondas 4-nitroanilina e 4-nitro-dietilanilina foram adquiridas comercialmente, com grau de pureza de 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 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)

Para a realização do (GPv) foi utilizado um viscosímetro automático Schott, Modelo AVS 360, usando solução de CUEN (solução de etilenodiamina cúprica) (ASTM-D1795-96, 1996).

Todas as amostras foram saturadas com nitrogênio para evitar reações de oxidação. As medidas foram realizadas à 25 °C e em triplicatas. Uma solução de CUEN:H₂O (1:1) foi preparada e o tempo de escoamento dessa solução-mãe foi medido. Em seguida, a celulose seca à pressão reduzida (60 °C por 5 horas) foi dissolvida na solução-mãe, numa proporção de 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}):

$$\eta_{rel} = \left(\frac{t_{solução}}{t_0} \right) \quad \text{Equação 26}$$

Sendo:

η_{rel} = viscosidade relativa;

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

t_0 = 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 CUEN-celulose, 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 (η), de acordo com a **Equação 27**

$$GPV^{0,905} = 0,75 \times [\eta] \quad \text{Equação 27}$$

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 trituras 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 14.(Zeronian, et al., 1992).

$$I_C = 1 - \left(\frac{I_{\min}}{I_{\max}} \right) \quad \text{Equação 28}$$

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

3.2.4. 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 uma estufa sob pressão reduzida, a 50 °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).

3.2.5. Microscopia Óptica

A observação direta da dissolução da celulose Eucalipto em LIs foi realizada utilizando-se um microscópio Olympus BX-51 (Instituto de Farmácia, USP), com aumento 500 x, acoplado a um polarizador Nikon Elipse E600, com uma lente (Linkam). As imagens de vídeo foram obtidas com uma câmera monocromática JAI M50 CCD (Imasys, Suresnes, França). As amostras de celulose/LIs foram colocadas entre duas placas de vidro, tendo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Todos os experimentos tiveram início a uma temperatura de 30 °C.

3.2.6. Determinação do Grau de Substituição dos Derivados de Celulose (GS)

O GS foi determinado de acordo com a norma ASTM-D 817-96, método-A. (ASTM, 2002). **Pesagem:** 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.

Preparação das amostras cujo GS era inferior a 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, os frascos foram tampados (a tampa deve permanecer com uma pequena folga) e mantidos sob agitação magnética até a dissolução parcial ou total (dependendo do GS) da amostra. Em seguida, 3 mL de uma solução de NaOH (1 mol/L) foram adicionados 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 do indicador 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.

Preparação de amostras com GS superior a 2,5: Nos frascos erlenmeyers foram adicionados 7 mL de acetona. Os frascos foram tampados e permaneceram por 10 min em repouso. Em seguida, foram adicionados 3 mL de DMSO e as amostras foram submetidas à agitação magnética até completa dissolução. Novamente, foram adicionados 5 mL de acetona e as amostras foram 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).

$$\% \text{ Acetato} = [(D - C) \times N_{\text{Ácido}} + (A - B) \times N_{\text{Base}}] \times F/W \quad \text{Equação 29}$$

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.

3.2.6.1. Determinação do GS por espectrofotometria UV-vis: uso de sondas solvatômicas

Este método está baseado na determinação da dependência de valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ de absorção de sondas adsorvidas em filmes de celulose preparados com diferentes GS. As amostras de acetato de celulose (0,025 g) foram pesadas em pequenos frascos e 0,25 mL de solução da sonda WB em DMSO ($3,7 \times 10^{-2}$) foi adicionado. Esta mistura ficou sob constante agitação magnética, no frasco fechado, à temperatura ambiente, até a completa dissolução (≥ 30 min). Os filmes foram preparados em placas de quartzo 2x2 cm, com o auxílio do aparelho de formação de filmes “spin-coater”, modelo KW-4A (Chemmat Technology, Northridge). A preparação

do filme foi realizada em duas etapas: inicialmente 3 s a 1000 rpm seguida de 15 s a 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 em 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 butiratos e acetatos. (Casarano, et al., 2011)

3.3. 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 serão apresentados para confirmação das estruturas e pureza dos mesmos. As sínteses dos LIs foram realizadas de duas formas, utilizando um reator de pressão de aço inox e assistida por micro-ondas. Abaixo as duas formas como foram realizadas.

3.3.1. Síntese do 1-Cloro-2-(2-metoxietoxi) etano

O 1-cloro-2-(2-metoxietoxi) etano, reagente precursor para o LI ($\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmCl}$) foi sintetizado. (Gudipati, et al., 2006). A **Figura 26** representa o esquema da síntese.

Figura 26: Esquema da síntese do 1-cloro-2-(2-metoxi) etano

Em um balão de 3 bocas equipado com um funil de adição, um condensador de refluxo, uma torneira para entrada de nitrogênio e uma barra de agitação magnética foram adicionados, sob agitação, 150 mL de clorofórmio, 20 g de metoxietanol (0,26 mol) e 13 g de piridina (0,16 mol). Uma solução de clorofórmio (50 mL) e cloreto de tionila (25 g; 0,21 mol) foi adicionada a um funil de adição e então vagarosamente adicionada ao balão de 3 bocas. A mistura permaneceu sob refluxo à 70 °C por 3 horas. Após o término da reação, o resíduo ácido foi neutralizado com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e a

mistura foi tratada com K_2CO_3 e, em seguida, destilada (P.E. 169 °C). Rendimento: 81,2%. Os dados de RMN de 1H encontram-se na **Tabela 13**.

Tabela 13: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de 1H

	δ/ppm	J/Hz
H1	3,364 (m)	
H2	3,364 (m)	
H3	3,364 (m)	
H4	3,364 (m)	
H5	3,387 (s)	

^a A 500 MHz e 25 °C; solvente $CDCl_3$ referência TMS.

^b As abreviações para os desdobramentos dos picos: m e s; representam multipletto e singleto, respectivamente.

Figura 27: Espectro de RMN de 1H 1-cloro-2-(2-etoxietoxi)etano em $CDCl_3$

3.3.2. Síntese do 1-(1-hexil)imidazol e 1-(1-octil)imidazol

Os alquilimidazol, reagentes percussores para os LIs (AlHelmCl) e o (AlOclmCl) foram sintetizados. A **Figura 28** mostra o esquema da síntese.

Figura 28: Esquema da síntese dos Alquilimidazol

Em um balão 3 bocas equipado com agitador magnético foram adicionados 0,11 mol de imidazol em etanol anidro 25 mL (é importante que seja anidro). Em seguida adicionar aos poucos 0,11 mol foi adicionado sódio metálico até dissolução. Nessa etapa a temperatura começa a aumentar naturalmente, ao final da dissolução a mistura foi aquecida e o mesmo permaneceu sob refluxo por 2 h. Ao final dessas duas horas a solução estava com uma cor amarela clara. Adicionou-se, então, lentamente 0,1 mol do alquilimidazol com funil de adição, mantendo o refluxo. Instantaneamente formou-se um precipitado branco ou amarelado (NaBr), indicando que a reação está ocorrendo, deixou-se sob refluxo por 2 h. Após terminada a reação, o sólido branco foi filtrado sob pressão reduzida, do líquido restante foi realizado três extrações com água de forma a retirar o restante dos reagentes (Imidazol, imidazolato, Na⁺, Br⁻, Etanol) na fase aquosa, enquanto que o alquilimidazol ficou puro ou misturado com brometo de alquila. No caso de mistura emulsionada, pode-se lavar o líquido com solução saturada de NaCl em água para quebrar a emulsão. Os produtos foram destilados e tiveram rendimento maior que 98%. Os pontos de ebulição para os compostos 1-(1-hexil)imidazol e 1-(1-octil)imidazol foram 269,9; 302,4 °C, respectivamente.

Tabela 14: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para o 1-(1-hexil)imidazol e 1-(1-octil)imidazol .

<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">1-(1-hexil)imidazol</div>			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">1-(1-octil)imidazol</div>		
	δ/ppm	J/Hz		δ/ppm	J/Hz
H2	7,455 (s)			7,450 (s)	
H4	7,048 (s)			7,046 (s)	
H5	6,900 (s)			6,896 (s)	
H6	3,919 (t)	$J_{6-7} = 7,153$		3,914 (t)	$J_{6-7} = 7,030$
H7	1,767 (m)			1,765 (m)	
H8	1,291 (m)			1,284 (m)	
H9	1,291 (m)			1,284 (m)	
H10	1,291 (m)			1,284 (m)	
H11	0,881 (t)	$J_{10-11} = 1,519$		1,284 (m)	
H12				1,284 (m)	
H13				0,877 (t)	

a- 500 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram empregadas para picos de multiplicidade :

d. dubleto, qt. quinteto, s. singleto, sx. sexteto, m. multipeto e t. tripleto.

Figura 29: Espectro de RMN de ^1H 1-(1-hexil)imidazol em CDCl_3

Figura 30: Espectro de RMN de ^1H 1-(1-octil)imidazol em CDCl_3

3.3.3. Síntese dos LIs $C_4MelmCl$ (1) e $C_7MelmCl$ (2) sob condições de aquecimento térmico

Figura 31: Esquema da síntese dos LIs

R = Butila ou Heptila

Inicialmente, foram sintetizados os líquidos iônicos de cadeias laterais diferentes. Utilizando-se um copo de vidro com tampa de teflon (não justa) foram adicionadas as quantidades para a formação do composto (1) 18,48 g (0,22 mol) de *N*-metilimidazol 21,67 g (0,25 mol) de 1-clorobutano e 75 mL de acetonitrila. Para a formação do composto (2) 18,48 g (0,22 mol) de *N*-metilimidazol, 4,44 g (0,25 mol) de 1-cloroheptano e 75 mL de acetonitrila foram adicionados em um reator de pressão de aço inox. O reator foi colocado sob uma chapa de aquecimento com agitador magnético, introduzindo-se N_2 até que a pressão atingisse 10 bar. Após a temperatura ser elevada até 85 °C, a mistura reacional permaneceu por 6 horas em reação. O reator foi resfriado, o líquido transferido para um balão e os compostos voláteis foram removidos utilizando um evaporador rotatório (modelo Buchi Rotavapor R110). Em seguida, os LIs passaram por um processo de purificação utilizando acetato de etila sob agitação e resfriados por 3 horas em um freezer. Este processo de purificação foi realizado por 3 vezes. O sólido foi transferido para um frasco e seco sob pressão reduzida por vários dias. O aspecto do composto (1) é de um sólido amarelado com ponto de fusão: 40-41 °C e rendimento de 97%. O composto (2) teve um aspecto líquido viscoso com coloração âmbar e rendimento de 97%.

Tabela 15: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para C_4MelmCl e C_7MelmCl

<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">C₄MelmCl</div>			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">C₇MelmCl</div>		
	δ/ppm	J/Hz		δ/ppm	J/Hz
H2	10,548 (s)		H2	10,430 (s)	
H4	7,793 (s)		H4	7,735 (s)	
H5	7,639 (s)		H5	7,532 (s)	
H6	4,349 (t)	$J_{6-7} = 7,5$	H6	4,337 (t)	$J_{6-7} = 7,437$
H7	1,913 (qt)	$J_{7-8} = 7,5$	H7	1,930 (m)	
H8	1,374 (m)	$J_{8-9} = 7,5$	H8	1,287 (m)	
H9	0,958 (t)		H9	1,287 (m)	
H10			H10	1,287 (m)	
H11			H11	1,287 (m)	
H12			H12	0,853 (t)	$J_{11-12} = 7,198$
H1	4,132 (s)		H1	4,128 (s)	

a- 500 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram empregadas para picos de multicplidade :

d. dubleto, qt. quinteto, s. singleto, sx. sexteto, m. multipeto e t. tripleto.

Figura 32: Espectro de RMN DE ^1H C_4MelmCl em CDCl_3

Figura 33: Espectro de RMN de ^1H C_7MelmCl em CDCl_3

3.3.4. Síntese dos Lis $C_3OMelmCl$ (**3**) e $C_5O_2MelmCl$ (**4**) sob condições de aquecimento térmico

Figura 34: Esquema da síntese dos Lis

O mesmo procedimento utilizado na síntese dos produtos (**1**) e (**2**) foi realizado para a síntese dos produtos $C_3OMelmCl$ (**3**) e $C_5O_2MelmCl$ (**4**), modificando-se apenas as quantidades dos reagentes e o tempo de reação. Foram adicionados 18,48 g (0,22 mol) de *N*-metilimidazol e 25,12 g (0,25 mol) de 1-cloro-2-metoxietano para a formação do composto (**3**); 18,48 g (0,22 mol) de *N*-metilimidazol e 35,43 g (0,25 mol) de 1-cloro-2-(2-etoxietoxi)etano para a formação do composto (**4**). O aspecto do composto (**3**) é de um sólido amarelado com ponto de fusão: 71-72 °C e rendimento de 95%. O composto (**4**) um sólido amarelado com ponto de fusão: 52-53 °C e rendimento de 98%.

Tabela 16: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para $\text{C}_3\text{OMeImCl}$ e $\text{C}_5\text{O}_2\text{MeImCl}$

	δ/ppm	J/Hz		δ/ppm	J/Hz
H2	10,448 (s)			10,380 (s)	
H4	7,620 (s)			7,696 (s)	
H5	7,617 (s)			7,654 (s)	
H6	4,604 (t)	$J_{6-7} = 4,8$		4,624 (t)	$J_{6-7} = 4,798$
H7	3,777 (t)			3,646 (m)	
H8	3,368 (s)			3,894 (t)	
H9				3,536 (m)	
H10				3,364 (s)	
H1	4,113 (s)			4,105 (s)	

a- 500 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram empregadas para picos de multiplicidade :

d. dubleto, qt. quinteto, s. singlete, sx. sexteto, m. multipletoe t. tripleto.

Figura 35: Espectro de RMN de ^1H C₃OMelmCl em CDCl₃

Figura 36: Espectro de RMN de ^1H C₅O₂MelmCl em CDCl₃

3.4. Síntese dos LIs assistida por Micro-ondas (MO)

Para a otimização das condições foi realizado um planejamento experimental do LI $C_3OMelmCl$, qual serviu como exemplo para a otimização dos outros LIs.

3.4.1. Planejamento experimental do $C_3OMelmCl$

Em um frasco de vidro com capacidade de 100 mL, equipado com um condensador de refluxo, adicionaram-se as quantidades necessárias dos reagentes 1-cloro-2-metoxietano, *N*-metilimidazol e de DMSO. O frasco contendo a mistura reacional foi inserido no forno de micro-ondas (Discover modelo DU-8316, CEM, MattheWs, equipamento com controle de temperatura por infravermelho) onde foi submetido a uma potência de 100 W. As sínteses foram realizadas seguindo um planejamento experimental, totalizando 19 experimentos, sendo que os seguintes parâmetros foram estudados: temperatura (60; 80 e 100 °C), tempo de reação (60; 90 e 120 min), quantidade de solvente (0; 50% e 100% m/m de DMSO) e fração molar dos reagentes 1-cloro-2-metoxietano: *N*-metilimidazol (0,83; 1,0 e 1,2). As experiências foram realizadas de forma aleatória.

Tabela 17: Fatores Codificados para o planejamento fatorial 2⁴

Sequência	Fatores Codificados			
	Temperatura	Fração molar Reagente	Tempo de Reação	Solvente (DMSO)
5	1	1	1	-1
9	1	-1	1	-1
12	1	-1	-1	-1
11	1	1	-1	-1
17	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1
8	1	1	1	1
13	-1	-1	1	-1
10	1	-1	1	1
2	-1	1	1	-1
7	-1	1	-1	1
14	-1	1	-1	-1
1	-1	1	1	1
18	-1	-1	-1	1
4	-1	-1	1	1
15	-1	-1	-1	-1
3	0	0	0	0
19	0	0	0	0
16	0	0	0	0

Temperatura: -1 (60 °C), 0 (80 °C), +1 (100 °C); Fração Molar do Reagente: -1 (0.83), 0 (1.0), +1 (1.2);

Tempo de Reação: -1 (60 min), 0 (90 min), +1 (120 min); massa DMSO: -1 (0 g), 0 (10 g), +1 (20 g).

Após o término das sínteses, foram adicionados 30 mL de acetato de etila, sob intensa agitação e o frasco foi refrigerado em um freezer por 4 h. Após este período, foi observada a formação de um sólido. A fase superior (acetato de etila) foi removida e, esta etapa de lavagem foi repetida por mais 2 vezes.

O sólido obtido foi seco sob pressão reduzida até apresentar peso constante (ponto de fusão.: 71-72 °C; sólido levemente amarelado).

3.4.2. Otimização dos LIs

A partir das condições obtidas no planejamento experimental, foram realizadas as sínteses dos LIs antes sintetizados pelo aquecimento convencional. Uma razão equimolar (1:1) dos reagentes (*N*-metilimidazol:cloreto de alquila ou alcóxi), foi submetida a uma potência de 100 W e à temperatura de 100 °C. Os

tempos de reação foram diferentes para todos os líquidos iônicos como mostrado na **Tabela 18**. Os dados de ^1H e seus espectros foram mostrados acima.

Tabela 18: Sínteses dos Líquidos Iônicos de cadeia alquímica e alcóxi assistida por Micro-ondas

ILs	<i>N</i> -metilimidazol	cloreto de alquila ou alcóxi	Tempo de Reação	% rend.	Propriedades; ponto de fusão e cor
C₄MelmCl	20,99 (0,25 mol)	1- clorobutano, 23,14 g (0,25 mol)	1:40h	98,3	40-41 °C; sólido amarelado
C₇MelmCl	20,99 (0,25 mol)	1-cloroheptano, 45,56 g (0,25 mol)	2:00h	98,6	líquido viscoso; Ambar
C₅O₂MelmCl	20,99 g (0,25 mol)	1-cloro-2-(2-etoxietoxi)etano ^a , 35,43 g (0,25 mol)	1:00h	99,1	52-53 °C; sólido amarelado

^a Sintetizado conforme (Gudipati, et al., 2006)

3.5. Troca Iônica dos ânions Cl^- para H_3CCOO^-

Para efeito de verificação da influência dos ânions do LI sob a dissolução da celulose foi realizada a troca dos mesmos como descrito abaixo.

Figura 37: Figura da troca dos ânions

Determinada massa do referido LI foi dissolvida a fim de preparar uma solução 0,1 mol/L em metanol. Esta solução foi eluída em uma coluna que foi empacotada com 170 mL de resina PUROLITE SGA-55-00H (1,10 meq/mL) ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$) tendo como solvente metanol. A passagem da solução pela coluna foi testada até a ausência do íon cloreto, utilizando-se uma solução ácida de nitrato de prata (AgNO_3). O produto eluído foi coletado e neutralizado com uma solução metanólica de ácido acético (CH_3COOH). O solvente foi removido em um evaporador rotatório (modelo Buchi Rotavapor R110). A mistura reacional foi colocada em um banho de gelo (-30 °C) e a ela foi adicionado 30 mL de acetato de etila, sob intensa agitação. Após a adição, a mistura foi mantida em repouso por 3 horas e notou-se uma separação de fases. Com o auxílio de um funil de adição, os

LIs foram separados. Os LIs foram submetidos à pressão de 1 atm e à temperatura de 80 °C. Obteve-se em todos os casos um produto líquido amarelado. Os rendimentos obtidos para todos os LIs foram 98 ± 1 .

Tabela 19: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para C_4MelmAc e C_7MelmAc

	C_4MelmAc		C_7MelmAc	
	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz
H2	11,001(s)		11,068 (s)	
H4	7,429 (s)		7,376 (s)	
H5	7,343 (s)		7,288 (s)	
H6	4,284 (t)	$J_{6-7} = 7,5$	4,256 (t)	$J_{6-7} = 7,391$
H7	1,879 (qt)	$J_{7-8} = 7,5$	1,861 (m)	
H8	1,372 (m)	$J_{8-9} = 7,5$	1,317 (m)	
H9	0,954 (t)		1,317 (m)	
H10	1,954 (s)		1,317 (m)	
H11			1,317 (m)	
H12			0,885 (t)	$J_{11-12} = 7,153$
H13			1,999 (s)	
H1	4,050 (s)		4,054 (s)	

a- 500 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram empregadas para picos de multiplicidade :

d. duplete, qt. quinteto, s. singleto, sx. sexteto, m. multipeto e t. triplete.

Figura 38: Espectro de RMN de ^1H C_4MelmAc em CDCl_3

Figura 39: Espectro de RMN de ^1H C_7MelmAc em CDCl_3

Tabela 20: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para $\text{C}_3\text{OMelmAc}$ e $\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmAc}$

<p>$\text{C}_3\text{OMelmAc}$</p>			<p>$\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmAc}$</p>	
	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz
H2	11,047 (s)		10,924 (s)	
H4	7,437 (s)		7,525 (s)	
H5	7,336 (s)		7,308 (s)	
H6	4,540 (t)	$J_{6-7} = 4,8$	4,566 (t)	$J_{6-7} = 4,739$
H7	3,739 (t)		3,638 (m)	
H8	3,351 (s)		3,852 (m)	$J_{8-9} = 4,739$
H9	1,965 (s)		3,526 (m)	
H10			3,359 (s)	
H1	4,032 (s)		4,018 (s)	
H11			1,973 (s)	

a- 500 MHz e 25°C , solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram empregadas para picos de multiplicidade :

d. dubleto, qt. quinteto, s. singleto, sx. sexteto, m. multipletto e t. tripleto.

Figura 40: Espectro de RMN de ^1H C₃OMelmAc em CDCl₃

Figura 41: Espectro de RMN de ^1H C₅O₂MelmAc em CDCl₃

3.6. Síntese dos LIs com cadeia lateral alílicas por aquecimento convencional

Em um copo de vidro com tampa de teflon (não justa) foram adicionadas as quantidades para a formação dos compostos: **AlMeImCl**: 18,48 g (0,22 mol) de *N*-metilimidazol, 19,13 g (0,25 mol) de cloreto de alila e 75 mL de acetonitrila; para o composto **AlBuImCl**: 27,32 g (0,22 mol) de *N*-butilimidazol, 19,13 g (0,25 mol) de cloreto de alila e 75 mL de acetonitrila; para o composto **AlHeImCl**: 33,49 g (0,22 mol) de *1-(1-hexil)imidazol*, 19,13 g (0,25 mol) de cloreto de alila e 75 mL de acetonitrila; para o composto **AlOcImCl**: 39,66 g (0,22 mol) de *1-(1-octil)imidazol*, 19,13 g (0,25 mol) de cloreto de alila e 75 mL de acetonitrila. Todos os reagentes de cada LI foram adicionados 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, após a temperatura ser elevada até 85 °C a mistura reacional permaneceu por 6 horas em reação. O reator foi resfriado, o líquido transferido para um balão e os compostos voláteis foram removidos utilizando um evaporador rotatório (modelo Buchi Rotavapor R110). Os LIs foram purificados utilizando acetato de etila sob agitação e em seguida mantendo-os em resfriamento por 4 horas em um freezer. Este processo de purificação foi realizado por 3 vezes. Os LIs foram submetidos à pressão de 1 atm e à temperatura de 80 °C por 5 horas. Obteve-se em todos os casos um produto líquido amarelado. Os rendimentos obtidos para todos os LIs foram 98 ± 1.

Tabela 21: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para AlMelmCl e AlBulmCl

<div> Cl⁻</div>			<div> Cl⁻</div>		
	δ/ppm	J/Hz		δ/ppm	J/Hz
H2	10,550 (s)			10,802 (s)	
H4	7,557 (s)			7,471 (s)	
H5	7,391 (s)			7,415 (s)	
H6	5,028 (d)			5,074 (d)	
H7	6,018 (m)			6,043 (m)	
H8	5,466 (m)			5,466 (m)	
H9	5,466 (m)			5,466 (m)	
H10	4,123 (s)			4,362 (t)	J ₁₀₋₁₁ = 7,351
H11				1,919 (qt)	
H12				1,403 (sx)	
H13				0,971 (t)	J ₁₂₋₁₃ = 1,695

a- 500 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram empregadas para picos de multiplicidade :

d. dubleto, qt. quinteto, s. singleto, sx. sexteto, m. multipeto e t. tripleto.

Figura 42: Espectro de RMN de ^1H AlMeImCl em CDCl_3

Figura 43: Espectro de RMN de ^1H AlBulmCl em CDCl_3

Tabela 22: Estrutura molecular, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para AlHelmCl e AlOclmCl

<div> </div>			<div> </div>		
	δ/ppm	J/Hz		δ/ppm	J/Hz
H2	10,808 (s)			10,800 (s)	
H4	7,422 (s)			7,450 (s)	
H5	7,399 (s)			7,431 (s)	
H6	5,077 (d)			5,080 (d)	
H7	6,043 (m)			6,044 (m)	
H8	5,467 (m)			5,466 (m)	
H9	5,467 (m)			5,466 (m)	
H10	4,345 (t)			4,342 (t)	
H11	1,926 (m)			1,925 (m)	
H12	1,321 (m)			1,925 (m)	
H13	1,321 (m)			1,925 (m)	
H14	1,321 (m)			1,925 (m)	
H15	0,877 (t)			1,925 (m)	
H16				1,925 (m)	
H17				0,871 (t)	

a- 500 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram empregadas para picos de multiplicidade :

d. dubleto, qt. quinteto, s. singleto, sx. sexteto, m. multipeto e t. tripleto.

Figura 44: Espectro de RMN de ^1H AlHelmCl em CDCl_3

Figura 45: Espectro de RMN de ^1H AlOclmCl em CDCl_3

3.7. Propriedades Reológicas dos LIs

Foram investigadas as propriedades reológicas dos LIs ($C_4\text{MelmCl}$), ($C_5O_2\text{MelmCl}$), ($C_7\text{MelmCl}$). As viscosidades dos LIs foram medidas em função da temperatura, T , utilizando o Reômetro Physica MRC 300 (Anton Paar, Graz). Um cone com diâmetro de 25 mm/1 ° para as medidas de 40 °C a 60 °C; e para as medidas a temperatura de 80 °C foi utilizado cone de diâmetro de 50 mm/0,5 °. As taxas de cisalhamento variaram de 0,1 até 100 s⁻¹. Para manter os LIs secos durante as medidas, um aparato de Teflon/acrílico (contendo um círculo interno com sílica gel) foi colocado sobre o compartimento da amostra. As temperaturas das amostras foram controladas por um sistema Peltier.

3.8. Dissolução e Funcionalização da Celulose em LIs

Nesta seção serão abordados procedimentos para a dissolução das celulosas Eucalipto e Algodão em diferentes LIs. A dissolução foi assistida por micro-ondas e, após a dissolução, a celulose foi precipitada em água, lavada diversas vezes até a eliminação dos LIs. A partir daqui esta celulose será denominada celulose regenerada.

Após obter soluções de celulose dissolvidas sob condições homogêneas de reação, foram sintetizados os derivados de celulose com as quantidades necessárias de anidridos acéticos, butíricos e hexanóicos.

3.8.1. Dissolução da celulose assistida por micro-ondas

A solução de celulose nos LIs foi obtida por aquecimento da mistura em um reator micro-ondas modelo Discover DU-8316 da CEM Corporation (MattheWs, EUA), durante 10 min., com potência nominal de 30 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.

3.8.2. Funcionalização de Celulose Eucalipto e Eucalipto mercerizado em LIs

A partir da solução de celulose Eucalipto e Eucalipto mercerizado em LIs, foram sintetizados os derivados de celulose utilizando aquecimento por micro-ondas. A quantidade necessária de anidrido carboxílico foi adicionada à solução, a qual foi submetida à potência nominal de 30 W e à temperatura de 80 °C, com agitação mecânica (500 rpm) por 4 horas. Em seguida, os produtos foram adicionados à água (acetato e propionato) ou etanol (butirato e 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.

3.8.3. Funcionalização de Celulose Algodão mercerizado em LIs

A partir da solução de celulose de Algodão mercerizado em LIs, foram sintetizados os derivados de celulose utilizando aquecimento micro-ondas. A quantidade necessária de anidrido acético foi adicionada à solução, a qual foi submetida à potência nominal de 30 W e à temperatura de 80 °C, com agitação mecânica (500 rpm) por 6 horas. Em seguida, os produtos foram adicionados à água. O acetato de celulose foi lavado com água até a neutralização. Estes foram secos sob pressão reduzida a 60 °C.

3.9. Propriedades Solvatocrômicas

Estudos foram feitos para verificar as propriedades solvatocrômicas dos LI. As sondas empregadas para o estudo foram: 4-nitroanilina (**1**), *N,N*-dietil-4-nitroanilina (**2**) e WB (**3**). As sondas foram alíquotas em solução de acetona em frascos com tampas, em seguida a evaporação do solvente foi realizada utilizando pressão reduzida, na presença de P₂O₅. As soluções estudadas foram adicionadas nas sondas que continham a concentração final de $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Um espectrofotômetro UV-vis, modelo Shimadzu UV-2550 foi utilizado. A temperatura foi controlada com um termômetro digital (modelo 4000A, Yellow Springs Instrumentos,

Yellow Springs), os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ foram determinados a partir da primeira derivada dos espectros de absorção.

3.10. Planejamento Experimental Utilizado na Acetilação da Celulose

Um planejamento fatorial 2^3 foi realizado para verificar as melhores condições da acetilação da celulose para isso foram estudados os seguintes parâmetros

Tabela 23: Parâmetros avaliados para a acetilação da celulose

	-1	0	+1
Razão Anidrido (UAG)	3	4,5	6
Tempo	4	6	8
Temperatura	70 °C	80 °C	90 °C

Para esse estudo foi utilizado uma solução dissolvida de celulose de Algodão mercerizada. A dissolução foi realizada por 10 min assistida por aquecimento de micro-ondas 80 °C/30 W. As condições acima foram utilizadas para a derivatização da celulose.

Tabela 24: Fatores Codificados para o planejamento fatorial 2^3

Experimentos	Razão anidrido acético / UAG	Tempo	Temperatura
1	0	0	0
2	-1	-1	-1
3	1	1	-1
4	1	-1	-1
5	0	0	0
6	0	0	0
7	-1	-1	1
8	-1	1	-1
9	1	1	1
10	-1	1	1
11	1	-1	1

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Objetivando facilitar a leitura do presente texto, os resultados serão apresentados e discutidos na ordem mostrada no fluxograma abaixo:

Essa foi à ordem escolhida, pois se trata da ordem natural para a obtenção de derivados de celulose. As amostras utilizadas foram celuloses fibrosas, Algodão e Eucalipto.

4.1. Caracterização da celulose

As amostras fibrosas de celulose de Algodão ou de Eucalipto serão chamadas apenas Algodão e Eucalipto, respectivamente.

4.1.1. Grau de Polimerização (GP)

O Grau de Polimerização de um polímero representa a quantidade média de meros existentes no mesmo. 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.

No processo de mercerização *não deve-se ocorrer degradação excessiva do biopolímero*. Nas amostras fibrosas analisadas temos que o GP_v da celulose natural 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. Com isto, pode-se concluir que as condições (redutivas) 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 enérgicas, temos registro de diminuição de 5,7 e 15,2% para Algodão e sisal, respectivamente. (Ramos et al., 2005)

4.1.2. 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 cristalina (ordenada), dificultando a penetração do solvente/reagente e consequentemente a dissolução/derivatização da celulose. A seguir são apresentados os difratogramas das amostras analisadas.

Figura 46: Difrátogramas de raios X das celuloses: (A) Algodão, (B) Algodão mercerizado, (C) Eucalipto e (D) Eucalipto mercerizado

Através da comparação dos índices de cristalinidade foi observado que o processo de mercerização causa a diminuição na proporção de regiões cristalinas presentes na celulose, devido à modificação da estrutura da celulose de I para II. Para as amostras de Eucalipto essa diminuição foi de 6% e para as de Algodão 5%. Isto demonstra que as celuloses mercerizadas são mais acessíveis, permitindo que o solvente penetre mais facilmente entre suas cadeias.

4.1.3. Teor de α -Celulose

Como dito anteriormente O teor de α -celulose foi calculado pela relação entre a massa de celulose antes e após o processo de mercerização (por 17,5% de NaOH), em que se extrai hemiceluloses e outras impurezas com solução alcalina.

As propriedades da caracterização da celulose encontram-se na **Tabela 25**.

Tabela 25: Propriedades físico-químicas das celulosas.^a

Celuloses	GP_v	Ic	α-Celulose (%)
Algodão	958	0,81	89
M-Algodão	932	0,77	96
Eucalipto	1049	0,74	84
M-Eucalipto	1022	0,70	94

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.

4.2. Líquidos iônicos (LIs)

Líquidos iônicos são compostos produzidos comercialmente, porém ainda apresentam custo elevado e diferentes graus de pureza. Por exemplo, os custos/kg de BuMelmCl (95 %) é R\$ 1.528,00/kg, aumentando para R\$ 61.000,00/kg para pureza de 99 % (preços no exterior, sem encargos). O processo de solubilização e derivatização da celulose, como visto anteriormente, exige um alto grau de pureza do LI, pois a presença de algumas impurezas, mesmo que em pequenas quantidades, pode interferir na dissolução da celulose e/ou na sua derivatização. Um levantamento realizado em um fornecedor de reagentes químicos, mostrou que a pureza dos LIs oferecidos é variável; apenas 5,7 % dos LIs tem pureza de 99 %. Ou seja, independente do custo, a pureza de LI disponível pode não ser adequada para nossa finalidade.

Figura 47. Pureza de diversos LIs fornecidos comercialmente

Em muitos casos, a presença de impurezas é visível, tornando o LI com coloração escura, o que impede uma melhor visualização da dissolução da celulose. Diversos tratamentos são realizados para a descoloração dos LIs, como por exemplo, carvão ativado, alumina. A **Figura 48** mostra uma intensa descoloração do LI quando tratado com carvão ativado, porém esta melhoria não ocorre quando os ânions são cloretos ou brometo, devido a motivos ainda não muito bem conhecidos (Stark, et al., 2008). Assim, todos os LIs empregados no presente trabalho foram sintetizados.

Figura 48: LI $C_6Me_2ImBF_4$ antes e após o tratamento com carvão ativo
(Stark, et al., 2008)

Duas séries de LIs foram sintetizados, série 1 e série 2. Com os LIs da série 1 ($C_4MeImCl$, $C_4MeImAc$, $C_3OMeImCl$, $C_3OMeImAc$, $C_5O_2MeImCl$, $C_5O_2MeImAc$, $C_7MeImCl$, $C_7MeImAc$), foram estudados os efeitos sobre a acilação de celulose quando se realizou i) a troca do contra-íon (cloreto, pequeno e simétrico, para acetato, grande e assimétrico); ii) aumento do comprimento de uma das cadeias alquílicas laterais de C_4 para C_7 ; iii) troca do grupo CH_2 na cadeia alquílica lateral por um átomo de oxigênio.

Com a série 2 ($AlMeImCl$, $AlBuImCl$, $AlHeImCl$, $AlOclImCl$), estudou-se a influência sobre a acetilação de celulose sob: i) O comprimento da cadeia alquílica do LI de C_1 , C_4 , C_6 , e C_8 ; ii) a presença de solvente molecular, DMSO como diluente (reação em misturas binárias LI-DMSO).

4.2.1. Síntese dos LIs

Algumas reações de síntese de LIs foram realizadas sob pressão, num reator de aço inox, por aquecimento convencional, ou seja térmico usando chapa de aquecimento. Mais tarde, optamos por realizar tais reações assistidas por micro-ondas, pois é conhecido que este tipo de aquecimento aumenta o rendimento do LI

e diminui seu tempo de reação. (Bogdal, 2005) Em alguns casos, foi necessário sintetizar os intermediários usados na síntese dos LIs.

A síntese do intermediário 1-(1-butil)imidazol é conhecida e já foi realizada por catálise de transferência de fase (CTF) sólido/líquido, com o auxílio de um banho de ultrassom para facilitar a reação em meio heterogêneo. (Khabnadideh, et al., 2003) Esse é um processo demorado, ca 12 horas, além do custo de manter um equipamento de ultrassom ligado por esse tempo. Para minimizar esse tempo realizamos com sucesso um novo método (vide Experimental) para a síntese de 1-alquilimidazol. Sintetizamos o 1-(1-hexil)imidazol e o 1-(1-octil)imidazol em 4 horas e com rendimentos de cerca de 98% em massa antes a destilação. Todos os alquilimidazois, mesmo os comerciais, foram destilados para a síntese dos LIs. O intermediário para a síntese do $C_5O_2MeImCl$ foi produzido conforme a literatura com um rendimento de 98% após a destilação do produto (Gudipati, et al., 2006).

A síntese de ambas as séries 1 e 2 foi realizada em um reator de aço inox, por aquecimento convencional tendo como solvente a acetonitrila para melhorar a dissipação de calor. Com isso obtivemos os seguintes rendimentos:

Tabela 26: Rendimentos obtidos na síntese dos LIs

Série 1	
<i>LIs</i>	<i>Rendimentos (%)</i>
$C_4MeImCl$	97
$C_3OMeImCl$	95
$C_7MeImCl$	97
$C_5O_2MeImCl$	98
Série 2	
$AlMeImCl$	85
$AlBuImCl$	87
$AlHeImCl$	84
$AlOcImCl$	83

Para a série 1, realizamos a síntese assistida por MO. Este aquecimento é um processo que 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 superaquecimento localizado 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. 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 os solventes ou substratos polares podem ser aquecidos pelo mecanismo de rotação de dipolo. A condução iônica prevalece nos casos em que a substância aquecida é iônica, por exemplo, LIs. Os íons, ao tentarem se alinhar ao campo elétrico oscilante, 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 (Neto, et al., 2007) (Kuang, et al., 2008).

Figura 49. Esquemas de aquecimento: (A) convencional, onde o calor se transfere do banho para a reação ; (B) por micro-ondas, onde o calor é gerado dentro da mistura reacional

Baseado no conceito importante da QV (química verde) de aumentar a economia do processo no sentido amplo da palavra (economia de átomos, alto rendimento) decidimos otimizar a síntese dos LIs da série 1, usando aquecimento por MO. Para alcançar tal objetivo, usamos planejamento experimental, onde as variáveis foram: Tempo (t); temperatura (T), razão entre os dois reagentes, Melmz e o haleto apropriado. Como algumas reações de S_N2 são bastante exotérmicas, o que pode resultar em aquecimento localizado, e produtos escuros (impuros), incluímos também neste estudo o efeito de diluição dos reagentes por um solvente molecular, DMSO. Além de ser solvente altamente dipolar, este deve facilitar a transferência de massa e calor.

Para esse estudo usamos o $C_3OMelmCl$ para o início do teste. Utilizou-se um planejamento fatorial 2^4 com ponto central (19 experimentos, realizados em ordem aleatória). A informação que se pretende encontrar com esse planejamento é qual o grau de influência que os fatores estudados têm sobre o rendimento da reação. Os resultados deste trabalho encontram-se na **Tabela 27**. (Neto, et al., 2007)

**Tabela 27: Síntese de $C_3OMelmCl$ usando planejamento experimental:
Condições experimentais e rendimentos obtidos**

Exp.	Temperatura	Mol ClC_3O	Mol 1-metilimidazol	Razão de massas $DMSO/Li$; (%) ^a	Tempo (min)	Rend. %
1	100	0,10	0,12	0	120	99,6
2	100	0,10	0,12	100	60	77,8
3	100	0,12	0,10	0	120	98,9
4	100	0,10	0,12	100	120	59,1
5	60	0,12	0,10	0	60	10,1
6	60	0,12	0,10	0	120	49,3
7	80	0,10	0,10	50	90	90,9
8	80	0,10	0,10	50	90	82,9
9	60	0,12	0,10	100	120	14,4
10	100	0,10	0,12	0	60	97,8
11	100	0,12	0,10	100	60	79,9
12	60	0,12	0,10	100	60	16,0
13	100	0,12	0,10	100	120	57,2
14	60	0,10	0,12	0	60	37,8
15	60	0,10	0,12	100	60	37,8
16	60	0,10	0,12	0	120	39,8
17	80	0,10	0,10	50	90	89,2
18	60	0,10	0,12	100	120	17,8
19	100	0,12	0,10	0	60	97,9

a- Razão entre as massas ($DMSO/(Melmz + 2\text{-cloroetil-metil éter}) \times 100$)

Tabela 28: Coeficientes gerados a partir dos resultados do planejamento experimental

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão
Mean/Interc.	83,4975	0,368095
Tempo (1) modelo linear	-4,8425	0,368095
DMSO (2) modelo linear	-15,0275	0,368095
Interação entre o 1 e 2	-5,5275	0,368095

Tabela 29: Resultados da variância - ANOVA

Fator	R-sqr = 0,99807			
	SS	df	MS	F
(1) Tempo	187,598	1	187,598	173,069
(2) DMSO	1806,606	1	1806,606	1666,688
Interação 1 e 2	244,426	1	244,426	225,496
Erro Puro	4,336	4	1,084	
Total SS	2242,966	7		

Definição dos termos: SS: soma quadrática; df: número de graus de liberdade; MS: Média quadrática; F: Teste F (F de “Fisher”); Total SS: soma quadrática total.

A análise das tabelas 28 e 29 para a reação mostrou:

- (i) Mantendo as demais variáveis experimentais fixas, a razão entre os dois reagentes influencia muito pouco o rendimento, como mostram os resultados das experiências 10 (rendimento = 97,8%) e 19 (rendimento = 97,9%).
- (ii) Mantendo as demais variáveis experimentais fixas, diminuição do tempo da reação diminuiu o rendimento, como mostram os resultados das experiências 1 (rendimento = 99,6%) e 10 (rendimento = 97,8%).
- (iii) A temperatura e a presença de DMSO são os fatores de maior significância. Ou seja, Olhando a **Tabela 27** vemos que na temperatura de 60 °C os rendimentos são menores que 50% (experiências 5 e 6). Vemos que até 80 °C os rendimentos melhoram, mas ainda estão longe do ótimo (experiências 8 e 17). As experiências 1 e 3 mostram ótimos rendimentos a 100 °C, motivo que realizamos as demais experiências nesta

temperatura. Na **Tabela 30** analisamos a influência do tempo e a presença/ausência do solvente molecular (DMSO).

Tabela 30: Análise dos efeitos de tempo (t) e diluição por DMSO sobre os rendimentos do C₃OMeImCl.^a

Experiência	Tempo (m)	Razão de massas _{DMSO/LI;} %	Rendimento (%)
1	120	0	99,6
4	120	100	59,1
3	120	0	98,8
13	120	100	57,2
19	60	0	97,9
11	60	100	79,9
10	60	0	97,8
2	60	100	77,8

a- Dados da Tabela 27

Com isso, vemos que os fatores tempo e solvente molecular são significativos. Também foi significativo o efeito de interação entre as variáveis: tempo e DMSO.

A equação abaixo descreve a dependência do rendimento sobre tais variáveis a 100 °C, onde o tempo (t) é expresso em minutos:

$$\text{Rendimento} = 83,50 - 15,03 \text{ massa}_{\text{DMSO}} - 4,84 \times (t) - [5,53 \times (\text{massa}_{\text{DMSO}} \times t)]$$

Equação 26

Convertendo os valores da equação codificada para valores reais de massa de DMSO e tempo, temos:

$$\text{Rendimento} = 96,44 + 0,157 \times \text{massa}_{\text{DMSO}} + 0,023 \times (t) - [0,018 \times (\text{massa}_{\text{DMSO}} \times t)]$$

Equação 27

Com a finalidade de validar a equação acima, realizamos a síntese do LI C₃OMeImCl em outras condições não experimentadas no planejamento experimental, a saber:

- (i) razão molar dos reagentes (1:1), tempo: 105 min, razão de massas _{DMSO/LI}: 0% e temperatura: 100 °C;

(ii) razão molar dos reagentes (1:1), tempo: 60 min, razão de massas DMSO/LI : 25% e temperatura: 100 °C;

Os resultados obtidos nos experimentos de validação podem ser visualizados na tabela 31:

Tabela 31: Condições dos experimentos de validação e resultados obtidos (rendimentos).

Experimento	Tempo (min)	Razão de massas DMSO/LI^a (%)	Rendimento teórico ^b (%)	Rendimento obtido (%)
i	105	0	98,9	95,8
ii	60	25	74,7	65,9

a- razão entre as massas ($\text{DMSO}/(\text{Melmz} + 2\text{-cloroetil-metil éter}) \times 100$; b- obtido ao substituir os valores na equação 27.

Analisando os resultados obtidos acima verificamos que os mesmos desviam dos valores teóricos em 3 e 12%, respectivamente.

A partir das condições experimentais obtidas pelo planejamento experimental para a síntese de $\text{C}_3\text{OMelmCl}$, foram realizadas as sínteses dos demais LIs, antes sintetizados pelo aquecimento convencional. Uma razão equimolar (1:1) dos reagentes (*N*-metilimidazol/cloreto de grupo alquila ou alcoxi), foi submetida a uma potência de 100 W e uma temperatura de 100 °C.

Um aspecto interessante da síntese dos LIs com cadeia alquílica é que seu tempo ótimo pode ser ajustado visualmente, como mostra a **Figura 50**. A fase inicial das misturas dos reagentes é homogênea, conforme vai ocorrendo a reação há formação de duas fase, uma de cor levemente amarelada que é o LI, e outra incolor dos reagentes que ainda não sofreram reação. Assim, a reação foi seguida visualmente até que a mistura reacional tornou-se novamente homogênea. Isto foi a razão da diferença dos valores de (t) para C_4MelmCl e C_7MelmCl na Tabela. Não ocorre separação de fase na síntese de $\text{C}_5\text{O}_2\text{MelmCl}$. Pela cor amarela desenvolvida deste último (que mais tarde fica escura) decidimos que 60 minutos serão suficientes, como mostra a **Tabela 32**.

Tabela 32: Sínteses dos Líquidos Iônicos de cadeia alquílica e alcoxi assistida por micro-ondas

ILs	<i>N</i>-metilimidazol	cloreto de alquila ou alcoxi	Tempo de Reação; min	% rend.	Propriedades; ponto de fusão e cor
C₄MelmCl	20,99 g (0,25mol)	1-clorobutano, 23,14 g (0,25mol)	100	98,3	40-41 °C; sólido amarelado
C₇MelmCl	20,99 g (0,25 mol)	1-cloroheptano, 45,56 g (0,25 mol)	120	98,6	líquido viscoso; Ambar
C₅O₂MelmCl	20,99 g (0,25 mol)	1-cloro-2-(2-etoxietoxi)etano ^a 35,43 g (0,25 mol)	60	99,1	52-53 °C; sólido amarelado

^a Sintetizado conforme (Gudipati, et al., 2006)

Figura 50. Formação do C₇MelmCl (direita) e do C₄MeIcI (esquerda)

Nossos dados mostram o efeito benéfico de uso de MO na síntese de LIs. Por exemplo, os LIs C₃OMelmCl e do C₅O₂MelmBr foram sintetizados por aquecimento térmico, com rendimentos de 91 % e 81 %, respectivamente, esses foram sintetizados a 30 °C por 8 horas. (Fei, et al., 2007), Estes últimos são inferiores aos mostrados na **Tabela 32**, mesmo para a reação com CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂Br que é mais reativo que o cloreto correspondente, usado em nosso estudo.

Após o termino da reação os LIs foram submetidos à um processo de purificação, quais os tornarão em alguns casos sólidos. A **Figura 51** mostra a aparência dos LIs.

Figura 51. Os LIs sintetizados após purificação

A dissipação eficiente de calor, obtido pela agitação mecânica eficaz dá origem a produtos de cor clara, indicando que não houve superaquecimento localizado durante a reação. Além de trabalhar com produtos de alta pureza, este aspecto visual facilita a decisão sobre a completa dissolução da celulose, e que não está havendo uma degradação da mesma (Possidonio, et al., 2009). O resultado que os produtos obtidos foram de cor clara, mesmo sem o uso de CH_3CN , pode ser atribuído ao fato que a reação não é exotérmica como acontece com a reação dos brometos correspondentes. Por exemplo, Schelicher e colaboradores mostraram que é vantajoso usar diluente na síntese de brometo de 1-hexil-3metilimidazólio, com isso, pode-se concluir que a polaridade dos solventes moleculares é importante para a formação do LI. Desta forma, mostraram que o melhor solvente para essa reação é o DMSO, o mesmo foi escolhido para o estudo do planejamento experimental da síntese do $\text{C}_3\text{OMeImCl}$ (Schleicher, et al., 2009). O efeito deste caráter exotérmico pode ser visivelmente observado na **Figura 52**. Nesta experiência reagimos brometo de benzila com *N*-metilimidazol sem e com CH_3N como diluente. As condições da reação foram: reação foi aquecimento por MO, 200 W, a 150 °C, agitação magnética. O referido efeito do aquecimento localizado sobre a cor e (pureza) do LI pode ser claramente observado para a reação dos reagentes sem diluente.

Figura 52: Reação do brometo de benzila com *N*-metilimidazol com e sem solvente sem diluente (à esquerda) e na presença de acetonitrila (dois frascos à direita)

4.3. Dissolução

Embora o mecanismo da dissolução da celulose em LIs, ainda não seja completamente entendido, é conhecido que as interações dos ânions dos LIs com os grupos hidroxilas da UAG do bipolímero é um dos maiores fatores que influênciam a dissolução. Os LIs baseados no anel imidazólio com ânions cloreto ou acetato são solventes para a dissolução da celulose. O cátion é importante, pois a relativa acidez C2-H do cátion imidazólio contribui para a dissolução da celulose, devido à sua associação com o oxigênio do grupo hidroxila da UAG. Aumento do comprimento da cadeia lateral do LI diminui a solubilidade da celulose. Espera-se que a introdução dos átomos de oxigênio na cadeia lateral dos LIs aumente a solubilização da celulose, devido a: aumento da flexibilidade conformacional do cátion; e formação da ligação de hidrogênio extras entre tal átomo e os grupos (OH) da UAG, por exemplo, (C₂-H---O-LI), ver a **Figura 53** a seguir para C₅O₂MelmBr (Fei, et al., 2007)

**Figura 53. Geometria do LI [C₅O₂Melm] [X] (onde X = contra-íon)
(Fei, et al., 2007)**

Para a série 1 foram estudados os efeitos das seguintes variáveis sobre a dissolução e derivatização da celulose de Eucalipto: (i) Para o mesmo cátion o efeito da troca do contra-íon (X = cloreto e acetato); (ii) Para o mesmo contra-íon, o comprimento da cadeia lateral (1-butila e 1-heptila); (iii) Para a mesma estrutura o efeito da troca (CH₂ → O) na cadeia lateral.

A **Figura 54** mostra um esquema da dissolução da celulose pelos LIs com cadeias laterais alquila e alcóxi, respectivamente. Baseado na discussão anterior, esperávamos a seguinte ordem de facilidade de dissolução: C₃OMelmX > C₄MelmX

e $C_5O_2MeImX > C_7MeImX$. A eficiência de dissolução de celulose deveria ser mais pronunciado para o C_5O_2MeImX do que para o $C_3OMeImX$, devido a introdução de mais um heteroátomo na cadeia lateral do LI.

Figura 54: Representação esquemática do mecanismo da dissolução da celulose por LI com cadeias com hidrocarbonetos e contendo oxigênio

4.3.1. Dissolução do Eucalipto nos LIs da série 1, examinada por técnicas diversas: Microscopia óptica; MEV; RMN de ^1H e reologia.

Microscopia Óptica

Inicialmente, a dissolução do Eucalipto nos LIs da série 1 foi estudada por microscopia óptica, com auxílio de luz polarizada. Como os resultados foram inesperados, decidimos empregar outras técnicas para entender melhor a razão deste comportamento.

As **Figuras 55 e 56** mostram o efeito da temperatura sobre a dissolução do Eucalipto nos LIs.

Figura 55: Micrografias com aumento de 500x mostrando a dissolução do Eucalipto em diferentes LIs (C₄MelmCl; C₄MelmAc; C₃OMelmCl e C₃OMelmAc)

Série 1A

Figura 56: Micrografias com aumento de 500x mostrando a dissolução do Eucalipto em diferentes LIs ($C_7\text{MelmCl}$; $C_7\text{MelmAc}$; $C_5\text{O}_2\text{MelmCl}$ e $C_5\text{O}_2\text{MelmAc}$)
Série 1B

Para os LIs com 4 átomos (série 1A) na cadeia lateral, a ordem da dissolução foi: $C_3\text{OMelmAc} > C_3\text{OMelmCl}$; e $C_3\text{OMelmAc} > C_4\text{MelmAc}$. A ordem correspondente para os LIs com 7 átomos na cadeia lateral (série 1B) foi: $C_7\text{MelmAc} > C_7\text{MelmCl}$; e $C_7\text{MelmAc} > C_5\text{O}_2\text{MelmAc}$. Estes resultados mostram a importância do contra-íon na dissolução do biopolímero, já que o acetato foi sempre mais eficiente que o cloreto correspondente. Como discutido acima, a ordem $C_3\text{OMelmAc} > C_4\text{MelmAc}$ era esperado. Entretanto, tal ordem foi invertido para os LIs da série 1B, onde foi observado $C_7\text{MelmAc} > C_5\text{O}_2\text{MelmAc}$. O inverso da ordem de dissolução em função do número dos átomos na cadeia lateral dos LIs nos surpreendeu, pois como discutido anteriormente a introdução de mais um

heteroátomo deveria ter aumentado a eficiência do LI. Como visto na **Figura 53** (Fei, et al., 2007) a cadeia lateral é flexível, o que possibilita ligações de hidrogênio intermolecular no próprio LI. Assim, há competição entre estas e as ligações LI-celulose. Esta flexibilidade é menor para os LI da série 1A. Para corroborar tal explicação foram realizadas as experiências discutidas a seguir.

Microscopia por MEV

A **Figura 57** mostra as micrográfias do MEV para amostras de Eucalipto que foram dissolvidas por aquecimento MO nos LIs C₄MelmAc, C₃OMelmAc, C₇MelmAc, e C₅O₂MelmAc; precipitadas; purificadas; secas e examinadas. Assim, as morfologias das amostras da celulose regenerada mostram um aglomerado de aspecto rugoso, que indicam uma tendência da dissolução. Essa mudança não é apenas morfológica uma vez que os valores de Ic das amostras da celulose regenerada mostram a mesma tendência, como já visto anteriormente os valores de Ic das amostras de celulose Eucalipto natural é 0,74. A tabela abaixo mostra os valores do Ic para as diferentes amostras regeneradas em diferentes LIs. Nossas micrografias são semelhantes as obtidas num estudo realizado por Possidonio e colaboradores sobre a dissolução/regeneração de MC (celulose microcristalina) em AlBulmCl.

Tabela 33: Valores de Ic para amostras regeneradas em LIs.^a

LIs	Ic
C ₄ MelmAc	0,61
C ₃ OMelmAc	0,58
C ₇ MelmAc	0,56
C ₅ O ₂ MelmAc	0,60

a- O valor de Ic da amostra antes de dissolvida no LI é 0,74

Figura 57. Micrografias do MEV mostrando a morfologia das amostras de Eucalipto regenerado em diferentes LIs

Estudo por RMN para estudo da dissolução

Para melhor esclarecimento da dissolução da celulose em LIs, foram estudadas as interações com os LIs C₄MelmAc e C₃OMelmAc utilizando como modelo da celulose (grupos OH da UAG) o reagente *trans*-1,2-ciclohexanodiol. A constante de associação (*K*) foi determinada pela equação de Scott, mostrada a seguir (Scott, 1956)

$$[\text{Diol}]/\Delta\delta_{\text{obs}} = \Delta\delta_{\text{max}}/K + [\text{Diol}]/\Delta\delta_{\text{max}} \quad \text{Equação 30}$$

Onde [Diol] é a concentração molar do composto modelo, $\Delta\delta_{\text{obs}}$ é a diferença do deslocamento químico entre os LIs puros (concentração fixada em 0,01 mol/L) e na presença de alguma concentração de diol; $\Delta\delta_{\text{max}}$ é a diferença entre o deslocamento químico do LI na ausência do diol e quando o LI está completamente

ligado ao diol. O gráfico de $[\text{Diol}]/\Delta\delta_{\text{obs}}$ em função de $[\text{Diol}]$ é usado para o cálculo de $(K, \text{ do intercepto})$, e $\Delta\delta_{\text{max}}$ (da coeficiente angular). Os gráficos obtidos são mostrados na **Figura 58**, para o C2-H do anel imidazólio, devido ao seu deslocamento químico maior entre os prótons do anel. A diferença entre o deslocamento do próton H2 no LI puro e a presença do Diol é mostrado na **Tabela 34**. Os resultados de K mostram maior interação (7%) com o diol do LI $\text{C}_3\text{OMelmAc}$, em concordância com os dados de dissolução.

Figura 58. Gráfico de Scott para a associação entre *trans*-1,2-ciclo-hexano e $\text{C}_3\text{OMelmAc}$ ou C_4MelmAc

Tabela 34. Diferença entre os deslocamentos dos LIs puros e na presença do Diol em diferentes concentrações.^a

$[\text{Diol}] : \text{C}_4\text{MelmAc}, \text{ mol.L}^{-1}$	$\Delta\delta, \text{ ppm}$	$[\text{Diol}], \text{ mol.L}^{-1}$	$\Delta\delta, \text{ ppm}$
0,005	0,21	0,007	0,35
0,02	0,47	0,02	0,40
0,04	0,56	0,038	0,49
0,08	0,61	0,08	0,54
0,12	0,65	0,11	0,55

a- A concentração do diol foi mantido fixo a 0,01 mol/L

Propriedades Reológicas do LI puro

A reologia para os LIs puros da série 1 foram estudadas nas temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C. O LI C₃OMelmCl não foi estudada devido ao seu alto ponto de fusão (71-72 °C). Todos os LIs que foram estudados e mostraram comportamento NeWtoniano. A dependência da viscosidade (η) em função da temperatura é mostrada na **Figura 59**.

3

Figura 59. Viscosidade dos LIs em função da temperatura

A partir dos valores de viscosidade, foram avaliados as energias de ativação do fluxo viscoso, E_{fluido} . Para isso, foi utilizado uma equação tipo Arrhenius para correlacionar a dependência da viscosidade η em função da temperatura (T).

$$\ln \eta = \ln A + E_{\text{fluido}} / RT \quad \text{Equação 31}$$

Para o mesmo cátion, a viscosidade do LI com um ânion simétrico (cloreto) é maior do que para um assimétrico (acetato), pois o cloreto gera uma estrutura mais compacta e regular, oferecendo grande resistência ao escoamento. (Cao, et al., 2009) A baixa viscosidade do LI com o contra-íon acetato favorece melhor contato celulose-LI, levando dissolução mais rápida. Os LIs com o mesmo

ânion acetato diferem muito pouco suas viscosidades e energias de fluxo viscoso, mostrando a importância das ligações de hidrogênio entre o contra-íon LI e o hidrogênio mais ácido C2-H.

Uma clara idéia da contribuição das interações (ligações de hidrogênio e hidrofóbicas) para E_{fluido} , pode ser obtida pelo exame de séries homologas de alcools e 2-alcoxietanois com os mesmos comprimentos da cadeia.

Tabela 35: Energia de ativação de fluídos viscosos

Solvente	E_{fluido} (kcal mol⁻¹)	Solvente	E_{fluido} (kcal mol⁻¹)
Água	0,6		
Metanol	2,5		
Etanol	3,3		
1-Propanol	4,3		
1-Butanol	4,6	2-Metoxietanol	3,3
1-Pentanol	5,2	2-Etoxietanol	3,8
1-Hexanol	5,4	2-(1-Butoxi)etanol	4,2
1-Heptanol	5,7		

Esses solventes práticos podem ser empregados como modelos para ambos os LIs. A razão é que os álcoois forma ligações de hidrogênio intermolecular; os 2-alcoxietanois tem a mesma propriedade, além de possuir um centro básico, semelhantes aos LIs com cadeia alcóxi; essa característica estrutural leva a formação de ligações inter e intramoleculares (Brinkley, et al., 1998).

Os pares que tem cadeias curtas, 1-butanol e 2-metoxietanol mostram valores bem similares de E_{fluido} . Já para os pares com 5 e 7 átomos na cadeia 1-pentanol e 1-heptanol, mostraram valores de E_{fluido} maiores que os correspondentes alcóxi derivados, 2-Etoxietanol e 2-(1-Butoxi)etanol, respectivamente. Ou seja, os álcoois (ROH) tem valores maiores atenuados quando comparados aos de cadeia com grupos éter provocado pelo empacotamento estrutural, devido a interações hidrofóbicas entre as cadeias. A introdução de -O- na cadeia, embora aumente a tendência de ligações de hidrogênio, aumenta também a mobilidade conformacional da cadeia, levando a diminuição de E_{fluido} . Uma similar tendência é observada para os LIs. Ou seja, E_{fluido} do C₃OMelmAc é levemente menor que o C₄MelmAc, enquanto que, o inverso é observado para os pares C₇MelmAc e C₅O₂MelmAc o que mostra que as interações hidrofóbicas são importantes.

Tabela 36: Valores da viscosidade e E_{fluido} para diferentes LIs puros

LIs	η , mPas Série 1A			E_{fluido} , kcal mol ⁻¹	r^2
	40 °C	60 °C	80 °C		
C₄MelmCl	625	169	67	13,9	0,983
C₄MelmAc	81	32	16	11,0	0,957
C₃OMelmAc	90	32	16	10,7	0,984
η , mPas Série 1B					
C₇MelmCl	1900	333	115	15	0,973
C₇MelmAc	49	22	12	8,3	0,993
C₅O₂MelmCl	700	171	63	14,4	0,990
C₅O₂MelmAc	51	22	13	8,6	0,987

Parâmetros Solvatômicos dos LIs

Como já discutido, a natureza dos LIs afeta modo significativo a solubilidade da celulose. Determinações dos parâmetros solvatômicos dos LIs levam a determinações das diferenças entre a polaridade, “acidez”, “basicidade” e dipolaridade / polarizabilidade dos mesmos. Tais propriedades são determinadas pelos parâmetros $E_T(33)$, (α) , (β) e π^* , respectivamente (Reichardt, et al., 2010) além de fenômenos químicos incluindo a de-cristalização da celulose (Marson, et al., 1999) e o intumescimento intermolecular (Fidale, et al., 2008). Dissolução da celulose é um processo complexo, qual, não pode apenas ser explicado por um simples parâmetro solvatômico (Zhao, et al., 2008). Por exemplo, os parâmetros α e β são importantes devido a sua relativa capacidade de interação do cátion do LI (em particular C2-H) e do ânion de formar ligações de hidrogênio com os grupos OH da unidade UAG (Zhang, et al., 2005). Como verificado na **Tabela 37** o C₃OMelmAc é mais ácido, mais básico e mais polar que o C₄MelmCl, estas interações mais fortes com o biopolímero leva a dissoluções mais rápida e consequentemente maiores valores de GS. Comparando com o C₄MelmCl o C₃OMelmCl é levemente mais ácido mais básico e mais polar, o que leva a maior eficiência de dissolução da celulose.

Tabela 37: Parâmetros Solvatômicos para as séries 1A e 1B dos LIs.

Parametros Solvatômicos				
LIs / Série 1A	E_T33 (kcal mol⁻¹)	α	β	π*
C ₄ MelmCl	59,9	0,51	0,84	1,08
C ₄ MelmAc	59,6	0,57	0,99	0,97
C ₃ OMelmCl	60,4	0,59	1,06	1,01
LIs / Série 1B	E_T33 (kcal mol⁻¹)	α	β	π*
C ₇ MelmCl	61,1	0,64	0,87	0,73
C ₇ MelmAc	58,5	0,62	1,16	0,81
C ₅ O ₂ MelmCl	60,5	0,76	0,79	0,79
C ₅ O ₂ MelmAc	59,6	0,66	1,05	0,84

Para a série 1B, os resultados são menos claros, provavelmente devido as interações hidrofóbicas entre as cadeias longas quais contribuem para o solvatocromismo. A introdução de um segundo átomo de oxigênio no centro da cadeia não leva ao um aumento na basicidade (comparando C₃OMelmAc e C₅O₂MelmAc) Fei e colaboradores mostraram a existência de ligações de hidrogênio inter- e intra-molecular nos LIs com cadeia alcóxi. Na presença de celulose, há uma competição entre as ligações de hidrogênio intra-moleculares no LI, e as formadas com os grupos OH da UAG, levando a observação de uma baixa eficiência na solubilização, e baixos GS observados para o C₅O₂MelmAc.

4.3.2. Dissolução de Algodão mercerizado nos solventes da série 2: LIs puros e suas misturas com DMSO

Para a série 2 nos estudamos os efeito do comprimento da cadeia lateral, e a adição de um solvente molecular (aprótico dipolar) na dissolução da celulose Algodão mercerizada (para diminuir o teor de hemicelulose). As viscosidades de soluções de celulose em cloretos de dialquilimidazólio são normalmente muito altas, por exemplo, 3,22 cP para o LI AlBuMelmCl puro e 20200 mPa s para uma solução de 5% de MC em AlBulmCl a 25 °C (Possidonio, et al., 2009). Além de diminuir a viscosidade (o que aumente a difusão dos reagentes), a adição de um solvente molecular deve contribuir para melhor transporte de massa e calor. Por outro lado, a presença deste aditivo pode afetar a solubilidade de celulose. Assim, decidimos

investigar os efeitos de adição de DMAc ou DMSO sobre a dissolução, e subsequente derivatização de Algodão nos LIs da série 2.

É conhecido que o efeito do aumento do comprimento da cadeia diminui a dissolução da celulose, devido à diminuição da habilidade de formação de ligações de hidrogênio com a celulose (Mäki-Arvelaa, et al., 2010). Era esperado que a adição de um solvente molecular aumentasse o poder de dissolução / derivatização, devido ao DMSO ser um bom intumescedor. Este resultado não aconteceu, pois nem sempre um bom solvente intumescedor é um bom solvente para a dissolução (Fidale, et al., 2008).

A adição de DMSO pode, em princípio levar a formação de estruturas líquidas cristalinas o que diminui a solubilidade de celulose. Assim, decidimos examinar as soluções celulose/LI/DMSO por luz polarizada (usando placas de Polaróide) para determinar a partir de qual concentração de aditivo a solução torna-se anisotrópica

Nós estudamos esse efeito para diferentes LIs com a celulose Algodão mercerizada. As dissoluções foram todas realizadas no micro-ondas por 10 minutos à 80 °C / 30 W de potência e sob intensa agitação mecânica. Os dados da **Tabela 38** mostram que as soluções de celulose nos três LIs são isotrópicas a uma concentração de celulose $\leq 5\%$; esta foi a concentração empregada nos demais ensaios.

Tabela 38: Resultados de Anisotropia utilizando Algodão mercerizado

LI	% Celulose	Resultado
[AlMeIM] [Cl]	5; 10	isotrópica
[AlMeIM] [Cl]	15,00	anisotrópica
[AlBuIM] [Cl]	5,00	isotrópica
[AlBuIM] [Cl]	7,5	anisotrópica
[AlHeIM] [Cl]	5,00	isotrópica
[AlHeIM] [Cl]	7,5	anisotrópica
[AOcIM] [Cl]	celulose não é solúvel a 3% e 5%	

Usando concentração de celulose de 5%, procedeu-se para verificar os efeitos de dois solventes moleculares, DMAc a DMSO. As soluções produzidas foram classificadas como límpidas ou não (turvo ou mesmo celulose precipitada) As composições empregadas encontram-se nas **Tabela 39** e **Tabela 40**, enquanto as **Figura 60** e **Figura 61** mostram as soluções obtidas após aquecimento por MO de 10 minutos a 80 °C / 30 W de potência e sob intensa agitação mecânica.

Tabela 39: Composição das soluções de algodão mercerizado nas misturas de AIMelmCI com DMAc.

n LI	n solvente	n TOTAL	X LI	X solvente	% celulose / LI
0,004	0,054	0,058	0,069	0,931	4,810
0,007	0,048	0,055	0,127	0,873	4,868
0,010	0,040	0,050	0,200	0,800	4,980
0,013	0,035	0,048	0,271	0,729	4,997
0,016	0,029	0,045	0,355	0,644	5,009
0,019	0,024	0,043	0,442	0,558	4,864
0,022	0,018	0,040	0,550	0,450	4,988
0,026	0,012	0,038	0,684	0,316	5,007
0,029	0,006	0,035	0,829	0,171	4,991

*n e χ referem-se ao número de moles, e fração molar do componente, respectivamente.

χ DMAc

Figura 60: Soluções de algodão mercerizado dissolvidas em misturas de AIMelmCI (LI) e DMAc em função da fração molar (χ) do último

Tabela 40: Composição das soluções de algodão mercerizado nas misturas de AIMelmCl (LI) com DMSO.

n LI	n solvente	n Total	χ_{LI}	χ_{DMSO}	% celulose / LI
0,003	0,060	0,063	0,048	0,952	4,822
0,007	0,055	0,062	0,113	0,887	4,705
0,010	0,046	0,056	0,179	0,821	4,926
0,013	0,039	0,052	0,250	0,750	4,954
0,016	0,032	0,048	0,333	0,666	4,991
0,019	0,026	0,045	0,422	0,578	4,967
0,022	0,023	0,045	0,489	0,511	4,723
0,026	0,015	0,041	0,634	0,366	4,825
0,028	0,007	0,035	0,800	0,200	4,988

χ DMSO

Figura 61: Soluções de algodão mercerizado dissolvidas em misturas de AIMelmCl (LI) e DMSO em função da fração molar (χ) do último

Analisando as figuras percebe-se que o DMAc, mostra menor eficiência na dissolução da celulose; a $\chi_{DMAc} \geq 0,65$ a solução não se encontra límpida, o qual mostra que a celulose não está completamente dissolvida; isto, não ocorre com o DMSO, onde a solução permanece límpida em χ_{DMSO} de 0,67. Neste último, a precipitação ocorre em χ_{DMSO} de 0,89. Assim, decidiu-se continuar os estudos com as misturas LI-DMSO.

4.4. Derivatização

Como discutido anteriormente, as sínteses assistidas por MO diminuem o tempo da reação e na derivatização da celulose em LIs, sempre tendo o cuidado de não provocar o superaquecimento. A **Figura 62** mostra uma dissolução da celulose usando agitação magnética e mecânica, aqui podemos verificar a importância da

agitação mecânica, todas as nossas derivatizações foram realizadas sob agitação de 500 rpm.

Figura 62. Dissolução da Celulose utilizando dois modos de agitação

4.4.1. Derivatização da celulose Eucalipto em LIs puros, série 1

Para os LIs da série 1 foi realizado a derivatização do Eucalipto não tratado e mercerizado, com o objetivo de obter os seguintes derivados: acetato, butanóico, hexanóico sob condições comparáveis. O tempo de reação escolhido foi de 4 horas, menos o que requerido para completar a reação até um GS máximo, porem como nosso objetivo somente era verificar a eficiência dos LIs em cada derivatização um comparativo dos valores de GS foram satisfatórios conforme mostrado na **Tabela 41**.

Tabela 41: Valores de GS em diferentes LIs

LIs/Series A						
	GS (celulose natural) ^a			GS (celulose mercerizada) ^a		
	Acetato	Butirato	Hexanoato	Acetato	Butirato	Hexanoato
C₄MeImAc	0,79	0,63	0,98	0,92	0,74	1,52
C₃OMeImAc	1,35	1,0	1,82	1,83	1,19	1,98
LIs/Series B						
C₇MeImAc	1,25	1,00	1,35	1,50	1,2	1,65
C₅O₂MeImAc	1,0	0,80	1,20	1,32	1,1	1,42

^a Média de três experimentos.

Figura 63. Dependência do GS obtido no comprimento da cadeia (condições de reações = 4 h, 30 W, 80 °C).

A partir da **Figura 63** pode-se concluir que:

i) Em todos os casos, os ésteres do Eucalipto mercerizado tem valores de GS maiores que os contra-pares não tratados. Isto é atribuído ao efeito da mercerização, e da distribuição dos poros na superfície das fibras. (Ramos, et al., 2005). Adicionalmente, a transformação da celulose I → celulose II, que acompanha esse tratamento é determinada pela acessibilidade dos grupos OH, conseqüentemente na reatividade durante a derivatização.

ii) Para cada LI, os valores do GS decrescem na ordem: Hexanóico > Acético > Butanóico, concordando com os resultados previstos. (Possidonio, et al., 2009) Baseado em um modelo cinético simples, hidrólise desses anidridos em solução aquosa de acetonitrila, foi sugerido que a dependência do GS sobre comprimento da cadeia do anidrido é provavelmente devido a dois efeitos opostos: i) A reação é prejudicada pelo efeito estérico (entrópico) devido ao aumento do comprimento da cadeia dos anidridos ii) É favorecida pela (entalpia) interações hidrofóbicas entre a cadeia dos anidridos e a superfície da celulose, enquanto sua lipofilicidade é aumentada, devido a parcial acetilação. (Possidonio, et al., 2009). Isto é plausível dado que o fator entrópico é predominante no caso das sínteses dos butiratos de celulose, enquanto que o fator entálpico é relevante no caso da produção do hexanoato de celulose. (Possidonio, et al., 2009)

Figura 64: Esquema explicativo do efeito das interações hidrofóbicas entre o anidrido hexanóico e os grupos acilas da celobiose

iii) Os dados da acetilação da celulose concordam com o que é mostrado na Figura 63 da dissolução da celulose. Isto para a Série (A) dos LIs, a ordem do GS é $C_3O\text{MelmAc} > C_4\text{MelmAc}$; para a série (B) dos LIs a ordem é $C_7\text{MelmAc} > C_5O_2\text{MelmAc}$.

Em resumo, os resultados da acetilação indicam que a razão fundamental para a observação das diferenças na dissolução e reatividade da

celulose é provavelmente idênticas, as fortes interações da celulose com o C₃OMelmAc e C₇MelmAc conduz a uma rápida dissolução e alta reatividade, a consequência da quebra das ligações de hidrogênio na estrutura dos biopolímeros. As fortes interações nesses casos dependem da estrutura dos LIs, em ambos os casos o contra-íon e o comprimento da cadeia são favorecidas.

4.4.2. Derivatização da celulose Algodão em misturas binárias LI-DMSO

Para a série 2 foi realizado os seguintes estudos

- i) O GS foi realizado com os LIs alterando a cadeia lateral do cátion imidazólico;
- ii) Em seguida foi utilizado um solvente molecular (DMSO) para verificarmos a influência do solvente no GS.

As condições experimentais foram para a dissolução: 10 minutos a 80 °C / 30 W e o tempo de reação de 6 horas utilizado uma razão molar 2 mols de anidrido acético para cada UAG:

Tabela 42: Valores de GS utilizando frações molares de DMSO

LI	χ solvente	GS
AlMelmCl	0	2,62
	0,185	1,88
	0,504	1,31
	0,750	1,13
AlBulmCl	0	2,22
	0,240	1,43
	0,525	0,98
	0,797	0,65
AlHelmCl	0	1,33
	0,250	0,31

Analisando a **Tabela 42**, verifica-se que:

- i) Com o aumento da cadeia alquílicas ocorre à diminuição do GS, fato que se dá pelo aumento da hidrofobicidade. Fukaya e

colaboradores mostraram que cadeias alquílicas maiores, ligadas ao imidazol, necessitam de temperaturas mais altas para dissolver o carboidrato (Fukaya, et al., 2010).

Figura 65: Relação da cadeia alquílica com o GS

ii) Há uma diminuição nos valores do GS com o aumento da fração molar do solvente, esse fato é devido a basicidade do meio. É possível que isto reflete o fato que o LI é capaz de dissolver sozinho a celulose enquanto que o DMSO somente causa intumescimento do mesmo. Ou seja, o ganho em termos de diminuição de viscosidade e melhoria de transferência de massa e calor é contrabalanceado por perda no rendimento da reação. Consequentemente, a adição de um solvente molecular é vantajosa para evitar decomposição térmica ou separação de fase.

Figura 66: Relação fração molar do solvente com o GS

4.5. Planejamento Experimental na Acetilação da Celulose

O planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Devido isso foi realizado um estudo para otimizar as condições na acetilação da celulose. Esse planejamento nunca antes realizado com o objetivo de obter mais informações dessa derivatização qual o conhecimento do mesmo é um processo muito importante devidos aos derivados produzidos (acetato de celulose, butiratos de celulose, etc)

Para esse estudo foi utilizada a celulose de Algodão mercerizado e os fatores estudados foram razão do anidrido acético/UAG, tempo e temperatura.

Tabela 43: Acetilação da celulose Algodão mercerizado usando planejamento experimental: Condições experimentais e rendimentos obtidos

Experimento	Razão anidrido acético / UAG	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Resposta (GS)
1	4,5	6	80	2,11
2	3	4	70	1,13
3	6	8	70	2,04
4	6	4	70	1,74
5	4,5	6	80	1,97
6	4,5	6	80	1,88
7	3	4	90	1,17
8	3	8	70	1,24
9	6	8	90	2,21
10	3	8	90	2,79
11	6	4	90	1,97

Tabela 44: Coeficientes gerados a partir dos resultados do planejamento experimental

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão
Mean/Interc.	1,841	0,0349
Razão (1) modelo linear	0,204	0,0409
Tempo (2) modelo linear	0,284	0,0409
Temperatura (2) modelo linear	0,249	0,0409

Tabela 45: Resultados da variância - ANOVA

Fator	R-sqr = 0,58599			
	SS	df	MS	F
(1) Razão anidrido acético / UAG	0,332	1	0,332	24,72
(2) Tempo h	0,644	1	0,644	47,95
(3) Temperatura °C	0,495	1	0,495	36,85
Erro Puro	0,026867	2	0,013	
Total SS	2,510691	10		

*Definição das abreviações: SS: soma quadrática; df: número de graus de liberdade; MS: Média quadrática; F: Teste F (F de "Fisher"); Total SS: soma quadrática total.

A partir dos dados obtidos na Tabela 43 obtem-se a seguinte equação:

$$\text{Resposta} = 1,84 + 0,20 (\text{razão}) + 0,28 (\text{tempo}) + 0,25 \text{ temperatura}$$

Equação 32

Analisando o conjunto de dados fornecidos acima podemos concluir que:

- i) O ajuste do modelo linear foi adequado, fornecendo respostas estatisticamente significativas. Além disso, verificamos que o erro puro foi pequeno.
- ii) A importância da variável tempo pode ser avaliado analisando os experimentos 2 e 8 (GS = 1,13 e 1,24). Dobrar o tempo da reação aumentou GS em apenas 0,1.
- iii) Analisando os experimentos do ponto central, (experimentos 1, 5 e 6, respectivamente) pode-se notar que há pouca variação nos resultados, isso mostra que é o processo em geral até a derivatização (dissolução, derivatização e verificação dos valores de GS) são reprodutivos.
- iv) Avaliando os experimentos 8 e 10 (GS = 1,24; 2,79, respectivamente), nota-se um aumento significativo no GS, esse fator deve ao fato da temperatura provocar um maior aceleração na cinética da reação.
- v) Com a ajuda do planejamento experimental, podemos verificar com sucesso que é possível, obter um bom rendimento (analisando o experimento 10, GS = 2,79) *sem excesso de reagente*, esse fato deve-se pois a interação dos fatores tempo e temperatura serem estudados de forma planejada e organizada.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho os esforços foram concentrados em otimizar as condições no processo da derivatização, desta forma sob condições de reações homogêneas (para tal usamos diversos LIs) três etapas: as sínteses dos LIs, a dissolução da celulose, e a derivatização da mesma, foram estudadas.

- Na etapa da síntese dos LIs, através de um planejamento experimental, foi mostrado que é possível trabalhar sem solvente.

- Na etapa de dissolução verificou-se que são importantes os seguintes efeitos: i) substituição do contra-íon; ii) substituição de um grupo CH₂ da cadeia alquílica por um heteroátomo; iii) comprimento da cadeia alquílica; iv) presença de um solvente molecular no meio reacional. Nas duas séries 1 e 2 de LIs, foi observado que a dissolução ocorre melhor nos LIs que contêm o ânion acetato, quando comparados àqueles que continham o ânion cloreto. Na série 1, a para os LIs de cadeia curta (C₃OMeImX – C₄MeImX), verificou-se que a presença do átomo de oxigênio facilitou a dissolução da celulose, já para os de cadeia longa (C₅O₂MeImX-C₇MeImX) a presença do heteroátomo diminuiu o poder de dissolução do LI. Na série 2, tanto o aumento do tamanho da cadeia alquílica quanto a presença de um solvente molecular diminuem o potencial de dissolução do LI.

- Na etapa de derivatização verificou-se que, para a série 1, os mesmos efeitos supracitados na dissolução são observados. Nesta etapa, observou-se ainda que a utilização de um planejamento experimental possibilitou a otimização da acetilação, determinando as melhores condições experimentais. Já para a série 2, a basicidade, o comprimento da cadeia e a presença de um solvente molecular são os fatores que influenciam a queda dos valores de GS.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Armagero W. L. F.; Chai C. L. L. ***Purification of Laboratory Chemicals*** - NeW York : Elsevier, 2009. - Vol. 6.

ASS B. A.; Belgacem M. N.; Frollini E. Mercerized Linters Cellulose: Characterization and Acetylation in N, N-Dimethylacetamide / Lithium Chloride ***Carbohydrate Polymers***, vol. 63, p. 19-29, 2006

ASTM Standard Test Methods for Intrinsic Viscosity of Cellulose D1795-94, 2001

ASTM Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate (solution method; procedure A) D817-96, 2002

Barthel S.; Heinze T. Acylation and Carbanilation of Cellulose in Ionic Liquids. ***Green Chemistry***, vol. 8, p. 301-306, 2006

Bielecki, S.; Krystynowicz, A.; Turkiewicz, M.; Kalinowska, H. Bacterial Cellulose. ***Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, Production and Patents.*** Vol. 1, Steinbüchel A.; Rhee S. K., Wiley-VCH, 2005

Bobleter O. Hydrothermal Degradation and Fractionation of Saccharides and Polysaccharides. ***Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*** Dimitriu S., NeW York : Marcel Dekker, 1998

BRACELPA. ***BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL***, 2011, Disponível em: <<http://WWW.bracelpa.org.br>> acessado em Maio 2011

Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. Preparation and characterization of neW room temperature Ionic Liquids. **Chem Eur J.**, vol. 8, p. 3671-3677, 2002

Brinkley R. L.; Gupta R. B. Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonding of 2-Methoxyethanol and 2-Butoxyethanol in n-Hexane. **Ind. Eng. Chem. Res.** vol. 37, p. 4823-4827, 1998

BroWning B. L. **Methods of Wood Chemistry**, New York : John Wiley, 1967

Burchard W. Solubility and solution structure of cellulose derivatives. **Cellulose**, vol. 10, p. 213-225, 2003

Buschle-Diller G.; Zeronian S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibres. **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 45, p. 967-979, 1992

Cannetieri E. V.; Silva J. B. A. E.; Felipe M. G. A. Application of factorial design to the study of xylitol production from eucalyptus hemicellulosic hydrolysate. **Applied Biochemistry and Biotechnonology**, vol. 94, p. 159-168, 2001

Cao, Y.; Wu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Zhang, Y.; He, J. Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): A NeW and Versatile plataform for cellulose processing and derivatization. **Chemical Engineering Journal**, vol. 147, p. 13-21, 2009

Carpita N. C.; McCan M. The Cell Wall; **Biochemistry & Molecular Biology of Plants**. Buchanan B. B.; Gruissen W.; Jones R. L., Rockville: American Society of Plants Phisiologists, 2000

Carrilo L. **Microbiologia Agricola**; Universidade Nacional de Salta, p. 9., 2003

Casarano, R.; Fidale, L; Luchetia, 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. **Carbohydrate Polymers**, vol. 83, p. 1285-1292, 2011

Center Polymer Science Learning. **Starch and Cellulose**, 2011, Disponível em: <[http:// WWW.pslc.Ws/macrog/starlose.htm](http://WWW.pslc.Ws/macrog/starlose.htm)> acessado em Fevereiro 2011

Cerqueira, D. A.; Filho, G. R.; Carvalho, R. A.; Valente, A. J. M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, vol. 20, p. 85-91, 2010

Giacco, G.; 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**, vol. 10, p. 125-132, 2003

Dhepe P. L.; Sahu R. A. Solid-Acid-Based Process for the Conversion of Hemicellulose. **Green Chemistry**, vol. 12, p. 2153-2156, 2010

Diniz F. J.; Gil M. H.; Catro J. A. Hornification - Its Origin and Interpretation in Wood Pulps. **Wood Sci. Technolog.**, vol. 37, p. 489-494, 2004

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**, vol. 15, p. 371-392, 2008

El Seoud O. A.; Heinze T. Organic Esters of Cellulose: NeW Perspectives for Old Polymers. **Adv. Polym. Sci.**, vol. 186, p. 103-149, 2005

El Seoud O. A. Solvation in pure and mixed solvents: Some recent developments. **Pure Appl. Chem.**, vol. 79, p. 1135–1151, 2007

El Seoud O. A. Understanding solvation. **Pure Appl. Chem.** vol. 81, p. 697–707, 2009

Fang J. M.; Sun R. C.; Tomkinson J. Isolation and Characterization of Hemicelluloses and Cellulose from Rye Straw by Alkaline Peroxide Extraction. **Cellulose**, vol. 7, p. 87-107, 2000

Fei, Z.; Ang, W. H.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Zvereva, E. E.; Katsyuba, S. A.; Dyson, P. J. Revisiting Ether-Derivatized Imidazolium-Based Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. B.**, vol. 111, p. 10095-10108, 2007

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.**, vol. 209, p. 1240-1254, 2008

Fukaya, Y.; Hayashi, K.; Wada, M.; Ohno, H. **Cellulose Solvents: for analysis, shaping and chemical modification**. Liebert T. F.; Heinze T. J.; Edgar K. J. Washington, DC : American Chemical Society, 2010

Fukaya, Y.; Hayashi, K.; Kim, S. S.; Ohno, H. Cellulose dissolution With polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions. **Green Chemistry**, vol. 10, p. 44-46, 2008

Gudipati V.; Curran D. P.; Wilcox C. S. Solution-Phase Parallel Synthesis With Oligoethylene Glycol Sorting Tags. Preparation of All Four Stereoisomers of the Hydroxybutenolide Fragment of Murisolin and Related Acetogenins. **J. Org. Chem.**, vol. 71, p. 3599-3607, 2006

Handy S. T. Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties. **Current Organic Chemistry**, vol. 12, p. 268-275, 2005.

Heinze, T.; Dorn, S.; Schöbitz, M.; Liebert, T.; Köhler, S.; Meister, F. Interactions of Ionic Liquids With Polysaccharides – 2: Cellulose. **Macromol. Symp.**, vol. 262, p. 8-22, 2008.

Henrik V. S.; Peter U. Hemicelluloses. ***Annual Review of Plant Biology***, p. 263-289, 2010

Jafelice, A. A eterna crise provocada pelo preço do petróleo. ***Polímeros Ciência e Tecnologia***, vol. 10, p. E4-E5, 2000

Klem D., Schmauder H-P. and Heinze T. Cellulose. ***Biopolymers***, vol. 6, p. 275-319, 2002

Klemm, B.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U. General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose. ***Comprehensive Cellulose Chemistry***. - Germany : Wiley-VCH, vol. 1, 1998

Klock, U.; Muñiz, G. I. B.; Hernandez, J. A.; Andrade, A. S. ***Química da Madeira***, Curitiba : Universidade Federal do Parana, vol. 3, 2005

Köehler S.; Heinze T. NeW Solvents for Cellulose: Dimethyl Sulfoxide/Ammonium Fluorides. ***Macromol. Biosci.***, vol. 7, p. 307-314, 2007

Köhler, S.; Liebert, T.; Schöbitz, M.; Schaller, J.; Meister, F.; Günther, W; Heinze, T. Interactions of Ionic Liquids With Polysaccharides 1. Unexpected Acetylation of Cellulose With 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate. ***Macromol. Rapid Commun.***, vol. 28, p. 2311-2317, 2007

Kovalenko V. I. Crystalline cellulose: structural and hydrogen bonds. ***Russian Chemical Reviews***, vol. 79, p. 231-241, 2010

Krässig, H.; Schurz, J.; Steadman, R.; Schliefer, K.; Albrecht, W.; Mohring, M. ***Encyclopedia of Industrial Chemistry***, Willey Interscience, 2004

Krässig H. A. ***Cellulose structure, accessibility and reactivity***. NeW York : Gordon and Breach, 1992

Kuang, Q-L; Zhao, J-C; Niu, Y-H; Zhang, J.; Wang, Z-G. Celluloses in an Ionic Liquid: the Rheological Properties of the Solutions Spanning the Dilute and Semidilute Regimes. **J. Phys. Chem B.** vol. 112, p. 10234-10240, 2008

Lagalante A. F.; Spadi M.; Bruno T. J. Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters of Eight Alkanolamines. **J. Chem. Eng. Data**, vol. 45, p. 382-385, 2000

Laus, G.; Bentivoglio, G.; Schottenberger, H.; Kahlenberg, V.; Kopacka, H.; Röder, T.; Sixta, H. Ionic Liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications. **Lenzinger Berichte**, vol. 84, p. 71-85, 2005

Le Moige, N.; Spinu, M.; Heinze, T.; Navard, P. Restricted dissolution and derivatization capacities of cellulose fibres. **Polymers**, vol. 51, p. 447-453, 2010

Liebert T.; Heinze T. Interaction of Ionic Liquids With Polysaccharides 5. Solvents and Reaction Media for the Modification of Cellulose. **BioResources**, vol. 3, p. 576-601, 2008

Liu, H.; Sale, K. L.; Holmes, B. M.; Simmons, B. A.; Singh, S. Understanding the Interactions of Cellulose With Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study. **J. Phys. Chem. B.**, vol. 114, p. 4293-4301, 2010

Lopes C. J. N.; Padua A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. B.**, vol. 110, p. 3330-3335, 2006

Maar J. H.; Blucher E. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. ShaW D. S., Universidade de São Paulo, 1975

Madhav P. P.; Chang S. K. Lignin Depolymerization and Coverion: A Review of Thermochemical Methods. **Chemical Engineering Technology**, vol. 34, p. 29-41, 2011

Mäki-Arvelaa, P.; AnugWoma, I.; Virtanena, P.; Sjöholma, R.; Mikkolaa, J. P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids - A review. ***Industrial Crops and Products***, vol. 32, p. 175-201, 2010

Marson G. A.; 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***, vol. 37, p. 3738-3744, 1999

Martin, A. R.; Martins, M. A.; Mattoso, L. H. C.; Silva, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana* ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, vol. 19, p. 40-46, 2009

Mattio E. C.; Bauer P. E. Avaliação Econômica do Uso de Licor Branco Oxidado na Deslignificação. ***Editora PUC - RS***, vol. 2, p. 1-10, 2009

McCormick C. L.; Callais P. A. Derivatization of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide solutions. ***Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)***, vol. 27, p. 91-92, 1986

McCormick C. L.; Callais P. A.; Hutchinson B. H. Jr. Solution Studies of Cellulose in Lithium Chloride and N,N-Dimethylacetamide. ***Macromolecules***, vol. 18, p. 2394-2401, 1985

Milanez A. F. ***Branqueamento da Celulose***. Universidade Federal de Viçosa, vol. 1, p. 1-103, 1979

Mussato I. S.; Roberto I. C. Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz. ***Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento***, vol. 28, p. 34-39, 2002

Neto B. B.; Scarminio I. S.; Bruns R. E. ***Como fazer experimentos***. Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2007

Nevell T. P.; Zeronian S. H. ***Cellulose Chemistry and its Applications***. London : UnWim Brothers of Working, 1985

Nicholas D. B.; Clint C. The Genetics of Lignin Biosynthesis: Connecting Genotype to Phenotype. ***Annual Rev. Gen.*** vol. 44, p. 337-363, 2010

Nishiyama, Y.; Johnson, G. P.; French, A. D.; Forsyth, V. T.; Langan, P. Neutron Crystallography, Molecular Dynamics and Quantum Mechanisms Studies of the Nature of the Hydrogen Bonding in Cellulose I β . ***Biomacromolecules***, vol. 9, p. 3133-3140, 2008

Osterby B. R.; McKelvey R. D. Convergent Synthesis of Betaine-30, a Solvatochromic Dye: An Advanced Undergraduate Project and Demonstration. ***Journal Chemical Education***, vol. 73, p. 260-261, 1996

Pinkert, A.; Marsh, K. N.; Pang, S.; Staiger, M. P. Ionic Liquids and Their Interaction With Cellulose. ***Chem. Rev.***, vol. 109, p. 6712-6728, 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. ***Journal of Polymer Science: Part A.***, vol. 48, p. 134-143, 2009

Ramos, L. A.; Morgado, D. L.; El Seoud, O. A.; Silva, V. C.; 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***, vol. 6, p. 2638-2647, 2005

Regiani, A. M.; Frollini, E.; Marson, G. A.; Arantes, G. M. Some Aspects of Acylation of Cellulose Under Homogeneous Solutions Conditions. ***Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry***, vol. 37, p. 1357-1363, 1999

Reichardt C.; Welton T. ***Empirical Parameters of Solvent Polarity Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry***. Hardcover, 2010

Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chem. Rev.** vol. 94, p. 2319-2358, 1994

Sashina E. S.; Novoselov N. P. Effect of Structure of Ionic Liquids on Their Dissolving PoWer ToWard Natural Polymers. **Russia Journal of General Chemistry**, vol. 79, p. 1057-1062, 2009

Scott R. L. Some comments on the Benesi-Hildebrand equation. **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.**, vol. 75, p. 787-789, 1956

Serad G. A.; Sanders J. R. Encyclopedia Polymer Science Technology **Encyclopedia Polymer Science Technology**, Mark F. H.; Othmer D. F.; Seaborg G. T. NeW York : Interscience, 1979

Silva D. L.; D'Almeida M. L. Nanocristais de Celulose. **O Papel**, vol. 70, p. 34-52, 2009

Silva P. L.; Pires P. A. R.; Trassi M. A. S. Solvation in Pure Liquids: What Can Be Learned from the Use of Pairs of Indicators?. **J. Phys. Chem. B.**, vol. 112, p. 14976-14984, 2008

Sun Y.; Cheng J. Dilute Acid Pretreatment of Rye StraW and Bermudagrass for Ethanol Production. **Biosource Technology**, vol. 96, p. 1599-1606, 2005

SWatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Dissolution of Cellose With Ionic Liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 124, p. 4974-4975, 2002

SWatloWski R. P.; Rogers R. D.; Holdbrey J.D. Dissolution and Processing of Cellulose using Ionic Liquids. **Patente : WO 03/029329**, 2003

Tada E. B.; P. Novaki L.; El Seoud O. A. Solvatochromism in pure and binary solvent mixtures: effects of the molecular structure of the zWitterionic probe. **J Phys Org Chem.**, vol. 13, p. 679-687, 2000

Taiz L.; Zeider E. Paredes Celulares: Estrutura Biogênese e Expansão **Fisiologia Vegetal**, Porto Alegre : Artmed, 2004

Tammanini C.; Haully M. C. O. Resíduos Agroindustriais para a produção biotecnológica de xilitol. **Ciências Agrárias**, Londrina, vol. 25, p. 315-330, 2004

Teixeira, O. P. B.; Cindra, J. L.; Monteiro, M. A. A.; Amarante, A. R. S. Mecânica dos Fluidos: Algumas Considerações sobre a Viscosidade. **XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física 1**, p. 1-5, 2005

Terbojevich, M.; Cosani, A.; Conio, G.; Ciferri, A.; Bianchi, E. Mesophase formation and chain rigidity in cellulose and derivates. 3. Aggregation of cellulose in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, vol. 18, p. 640-646, 1985

Tuohy, M. G.; Puls, J.; Claeysens, M.; Vrsankas, M.; Coughlan, M. P. The Xylan-Degrading Enzyme System of Talaromyces Emersoni: Novel Enzymes With Activity Against Aryl B-D-Xylosides and Unsubstituted Xylans. **Biochem. J.**, vol. 290, p. 515-523, 1993

UNICA. **UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR**, 2011, Disponível em: <<http://WWW.unica.com.br>> acessado em Abril 2011

Urahata S. M.; Ribeiro M. C. C. Single particle dynamics in ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations. **J. Chem. Phys.**, vol. 122, p. 24511-24519, 2005

Vitz, J.; Erdmenger, T.; Haensch, C.; Schubert, U. S. Extended Dissolution Studies of Cellulose in Imidazolium based Ionic Liquids. **Green Chemistry**, vol. 11, p. 417-424, 2009

Wang Y. T.; Voth G. A. Tail Aggregation and Domain Diffusion in Ionic Liquids. **J. Chem. Phys. B.**, vol. 110, p. 18601-18608, 2006

Wertz J-C.; Bédué O.; Mercier J. P. Structure and Properties of Cellulose **Cellulose Science and Technology**, vol. 1, EPFL Press, 2010

Xin-Wen, P.; Jun-Li, R.; Lin-Xin, Z.; Xue-Fei, C.; Ru-Cang, S. MicroWave-Induced Synthesis of Carboxymethyl Hemicelluloses and their Rheological Properties. **J. Agric. Food and Chem.**, vol. 59, p. 570-576, 2011

Xu A.; Wang H.; Wang H. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems. **Green Chem.**, vol. 12, p. 268-275, 2010

Yui T.; OgaWa K. X-ray Diffraction Study of Polysaccharides. **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. Dumitriu S., Marcel Dekker, Inc., 1998

ZakreWska M. E.; Bogel-Lukasik E.; Bogel-Lukasik R. Solubility of Carbohydrates in Ionic Liquids. **Energy Fuels**, vol. 24, p. 737-745, 2010

Zeronian S. H.; Buschle-Diller G. Enhancing the reactivity and strenght of cotton fibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 45, p. 967-979, 1992

Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J. 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A NeW and PoWerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose. **Macromolecules**, vol. 38, p. 8272-8277, 2005

Zhao, H.; Baker, G. A.; Song, Z.; Olubajo, O.; Crittle, T.; Peters, D. Designing Enzyme-Compatible Ionic Liquids that can Dissolve Carbohydrates. **Green Chemistry**, vol. 10, p. 696-705, 2008

Zhu, S.; Wu, Y.; Chen, Q.; Yu, Z.; Wang, C.; Jin, S.; Ding, Y.; Wu, G.
Dissolution of Cellulose With Ionic Liquids and its Application: a mini-review. **Green Chem.**, vol. 8, p. 325-327, 2006

Publicações

Casarano, R.; Nawaz, Haq; Possidonio, Shirley; Silva V. C.; El Seoud; Omar A. A convenient solvent system for cellulose dissolution and derivatization: Mechanistic aspects of the acylation of the biopolymer in tetraallylammonium fluoride/dimethyl sulfoxide. ***Carbohydrate Polymers***, vol. 86, p. 1395-1402, 2011

Ramos, L. A.; Morgado, D. L.; El Seoud, O. A.; Silva, V. C.; Frollini, E. Acetylation of cellulose in LiCl-N,N-dimethylacetamide: first report on the correlation between the reaction efficiency and the aggregation number of dissolved cellulose. ***Cellulose***, vol. 18, p. 385-392, 2011

Artigo aceito para publicação

EL Seoud, O. A.; Silva, V. C.; Possidonio, S.; Casarano, R.; Arêas, E. P. G.; Gimenes, P. Microwave-assisted derivatization of cellulose: 2- The surprising effect of the structure of ionic liquids on the dissolution and acylation of the biopolymer. ***MACROMOLECULAR CHEMISTRY & PHYSICS***, DOI 10.1002/macp.201100348