UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

DANIELA COLEVATI FERREIRA

**Ésteres Mistos de Celulose:
síntese em meio homogêneo, caracterização e
moldagem**

Versão original da tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

23/03/2018

Daniela Colevati Ferreira

**“Ésteres Mistos de Celulose: síntese em meio homogêneo,
caracterização e moldagem”**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciência (programa de
química)

Orientador: Prof. Dr. Omar A. El Seoud

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

F383É	Ferreira, Daniela Colevati Ésteres mistos de celulose: síntese em meio homogêneo, caracterização e moldagem / Daniela Colevati Ferreira. - São Paulo, 2018. 260 p. Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: El Seoud, Omar Abou 1. celulose. 2. líquido iônico. 3. éster misto de celulose. 4. dissolução de celulose. 5. solvatocromismo. I. T. II. El Seoud, Omar Abou, orientador.
-------	--

Daniela Colevati Ferreira

“Ésteres mistos de celulose: síntese em meio homogêneo, caracterização e moldagem”

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Programa de Química).

Aprovado em: __ / __ / ____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Omar A. El Seoud (Orientador)

Instituição: Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Assinatura: _____

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura: _____

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura: _____

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura: _____

Monte Roraima – Out/2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, meus pais João e Marcia e meu irmão Eduardo, por sempre estar ao meu lado, me compreender e apoiar em todos os momentos de minha vida.

Ao prof. Omar, meu orientador, e à Maria Luíza, minha chefe no IPT, pela orientação, confiança e oportunidades que ofereceram a mim ao longo dessa jornada.

Aos professores Thomas Heinze e Herbert Sixta pela oportunidade de trabalhar em seus laboratórios, um grande aprendizado químico e pessoal.

Ao César e ao Paulinho, funcionários do laboratório do Prof. Omar, pela amizade e ajuda diária permitindo o bom funcionamento do laboratório. À Annett Pfeifer, técnica no laboratório do Prof. Heinze, pelo carinho e paciência com que me recebeu e ensinou.

Às professoras Denise Petri, Elizabete Arêas, Maria Teresa Machini e Vera Constantino pelas colaborações e discussões dos meus resultados.

À Thaís Bioní (IQ-USP) pelas medidas de NMR e de viscosidade e muitas outras ajudas; ao Dr. Ricardo Pereira Couto (IQ-USP) pelas medidas de TG-MS; ao Henrique J. Traesel (IQ-USP) pelas discussões sobre ajuste de curva; ao Dr. Cleber Wanderlei Liria (IQ-USP) e ao Vitor Augusto Ungaro pela ajuda nos ensaios de imobilização de enzimas; à MSc. Luciana dos Santos Galvão (LAQ-IPT) pelas medidas de análise térmica; à Dra. Taeko Y. Fukuhara (LCP-IPT) pelas medidas de MEV; à Dra. Maria Helena Zanin e ao Dr. Adriano Marim pelas fibras de celulose. Ao Fernando Soares de Lima (LTT-IPT) pelas medidas de espessura de filmes. À Mariza Koga (LPC-IPT) pelas inúmeras ajudas, amizade e apoio.

Aos meus “filhos” científicos Gustavo e Mayara, o trabalho de vocês foi essencial para a finalização deste projeto.

À profa. Marcia Temperini e ao prof. Yoshio Kawano, pela amizade e carinho.

Aos amigos do IPT, do IQ-USP, da FSU e da Aalto, vocês todos são especiais e tornaram as longas horas de trabalho mais amenas e divertidas:

Aos funcionários do IQ-USP: parte administrativa, central analítica, secretarias, manutenção e biblioteca, que mantêm a estrutura do IQ-USP para que possamos desenvolver nosso trabalho com excelência.

À Fundação de apoio ao IPT (FIPT) pela bolsa concedida para treinamento dentro do “Programa de Desenvolvimento e Capacitação no exterior” realizado em Jena e Espoo no ano de 2013, que deu origem a este trabalho de doutoramento. Ao IPT pelas horas concedidas para realização desse trabalho.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo, fará coisas admiráveis.”

~ José de Alencar ~

RESUMO

FERREIRA, D. C. **Ésteres Mistos de Celulose: síntese em meio homogêneo, caracterização e moldagem**. 2018. 260p. Tese de Doutorado – Programa de Química. Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo.

A celulose é o biopolímero mais abundante da Terra. Ela contempla muitos dos requisitos desejados para substituição de polímeros sintéticos oriundos de petróleo. Entretanto, a insolubilidade da celulose em água e em solventes orgânicos comuns e a sua decomposição antes da fusão impedem seu processamento por extrusão. Uma solução para esse problema é a preparação de derivados de celulose que possam ser processados por extrusão ou regeneração em não solvente. Nesse ponto, os ésteres de celulose, utilizados há décadas, possuem destaque apresentando grande interesse comercial. Contudo, o contínuo estudo dos ésteres de celulose quanto aos métodos de preparação, de suas propriedades e o desenvolvimento de novos compostos se faz necessário para melhorar e ampliar suas aplicações. Sendo assim, essa tese de doutoramento contribuiu para a química dos ésteres de celulose das seguintes formas: (i) estudo de solventes para síntese de ésteres de celulose em condições reacionais homogêneas; e (ii) síntese, caracterização e moldagem de ésteres mistos de celulose com estrutura controlada. Dentro do primeiro tema, soluções binárias de dimetilsulfóxido (DMSO) e líquidos iônicos (ILs) a base de 1-metilimidazol (acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio, C₄MelmAc; acetato de 1-(2-metóxi-etil)-3-metilimidazólio, C₃OMelmAc) foram avaliadas como solvente para dissolução e acilação (síntese de acetato de celulose e benzoato de celulose) de celulose sob condições reacionais homogêneas. O foco dessa etapa de trabalho foi verificar se a presença de oxigênio etéreo na cadeia lateral do anel imidazólio favorecia a dissolução e acilação da celulose, uma vez que ele é mais básico que o correspondente grupo metilênico. Surpreendentemente, o C₄MelmAc apresentou melhor capacidade de dissolução de celulose e os ésteres de celulose nele preparados possuem maior grau de substituição. Para compreensão dessa aparente contradição foram utilizadas as técnicas de reologia; de espectroscopia de ¹H e ¹³C NMR de soluções de celobiose em IL/DMSO; e de solvatocromismo (avaliação da acidez e basicidade de Lewis). Todos esses

resultados indicam uma menor interação entre a celulose e o IL contendo cadeia alcóxi e corroboram os dados recém-publicados de cálculos teóricos, que indicam a ciclização, via formação de ligações de hidrogênio intramolecular, do cátion C_3OMelm^+ . Na tentativa de impedir a ciclização do cátion imidazólio e consequentemente melhorar as propriedades do IL contendo cadeia alcóxi, ILs metilados nas posições 1 e 2 do anel imidazólio foram testados. Apesar de a metilação melhorar a capacidade dos ILs para dissolução e acilação da celulose, não foi observado o efeito esperado para a presença do oxigênio etéreo na cadeia lateral do IL. No segundo tema de estudo, ésteres mistos de celulose (Cell-Carboxy/Ts) contendo grupo tosilato (com grau de substituição fixo, $DS_{Ts} \approx 1,0$) e grupos carboxilatos (com grau de substituição variável, DS_{Acyl}) com diferentes hidrofobicidades (acetato, butanoato, hexanoato) foram sintetizados em meio homogêneo de cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida (LiCl/DMAc). A dependência no DS_{Acyl} das propriedades de superfície (polaridade empírica, acidez e basicidade de Lewis; ângulo de contato e energia de superfície) desses ésteres de celulose foi determinada e apresentam correlações simples. Os Cell-Carboxy/Ts também foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas verificando-se que o aquecimento dos ésteres leva à saída dos grupos acila antes do grupo tosilato e que a temperatura de decomposição desses ésteres é menor que a de fusão. Portanto, os Cell-Carboxy/Ts só podem ser moldados por regeneração a partir de soluções. Sendo assim, as técnicas de gotejamento de solução de éster de celulose (solvente acetona) em não solvente (água) e de eletrofiação de solução de Cell-Carboxy/Ts (solvente acetona/DMAc) foram otimizadas para preparação de microesferas e microfibras, respectivamente. As estruturas obtidas apresentaram diâmetro médio de 240 ± 35 nm e 230 ± 20 nm, respectivamente. A aplicabilidade da espectroscopia no infravermelho e no UV-VIS foi avaliada para determinação do DS_{Acyl} dos ésteres mistos obtendo-se resultados satisfatórios. Esses métodos são interessantes, pois permitem a economia de amostra (ca. de 1 % da massa necessária no método tradicional de titulação), o que é relevante em estudos exploratórios de ésteres de celulose onde poucos gramas de amostra são preparados.

Palavras-chave: celulose; líquido iônico; éster misto de celulose; dissolução de celulose; reação homogênea; solvatocromismo

ABSTRACT

FERREIRA, D. C. **Cellulose Mixed Esters: synthesis in homogeneous conditions, characterization and shaping**. 2018. 260p. PhD thesis – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry. University of São Paulo, São Paulo.

Cellulose is most abundant biopolymer in the Earth. It complies with many desired requirements for substitution of petroleum-based polymers. However, cellulose is insoluble in water and common organic solvents and decomposes before undergoes melt flow, which prevents its extrusion processing. One possible solution for this problem is the preparation of cellulose derivatives that can be process by extrusion or by regeneration into non-solvents. In this point, cellulose esters, used for decades, stand out showing great commercial interest. In spite of their long use, the continuous research on cellulose ester focused on new synthetic methods, determination of properties and development of new compounds is necessary to improve and expand their commercial application. Therefore, this PhD thesis contributes to the cellulose esters chemistry in the following way: (i) study of solvents for synthesis of cellulose esters in homogenous reaction conditions (HRC); and (ii) synthesis, characterization and shaping of cellulose mixed esters with controlled structure. In the first approach, binary mixtures of dimethyl sulfoxide (DMSO) and ionic liquids (ILs) based on 1-methylimidazole (1-(1-butyl)-3-methylimidazolium acetate, C₄MeImAc; 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium acetate, C₃OMeImAc) were evaluated as solvent for cellulose dissolution and acylation (synthesis of cellulose acetate and cellulose benzoate) under HRC. This part of project aim was verify if the presence of ether oxygen on side chain of imidazolium ring can favored the cellulose dissolution and acylation, once it is more basic than the corresponding methylene group. Surprisingly, the C₄MeImAc shows higher ability to dissolves cellulose and the biopolymer esters prepared in it have higher degree of substitution. In order to understand this apparent contradiction, were employed the following techniques: rheology, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy of cellobiose solution in IL/DMSO; and solvatochromism (evaluation of Lewis acidity and basicity). All results indicate a lower interaction between cellulose and the IL with alkoxy side chain and corroborate the recently published data of theoretical calculation which proposed the cyclization of C₃OMeIm⁺ cation, via intramolecular hydrogen bond. In attempt to avoid the imidazolium cation cyclization and consequently improve the properties of

IL containing alkoxy side chain, ILs methylated at positions 1 and 2 of imidazolium cation were tested. Despite methylation improve the IL ability on cellulose dissolution and acylation, the expected effect for the presence of ether oxygen on IL side chain was not observed. In the second part of this study, cellulose mixed esters (Cell-Carboxy/Ts) containing tosylate unit (fixed degree of substitution, $DS_{Ts} \approx 1.0$) and carboxylate groups (variable degree of substitution, DS_{AcyI}) with different hydrophobicity (acetate, butanoate, hexanoate) were synthesized in homogeneous medium of lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide (LiCl/DMAc). The dependence on DS_{AcyI} of surface properties (empirical polarity, Lewis acidity and basicity, contact angle, surface energy) of Cell-Carboxy/Ts was determined and show simple correlation. The thermal properties of Cell-Carboxy/Ts were also evaluated verifying that the heating of these cellulose esters promotes the scission of acetate group before the tosylate ones. Further Cell-Carboxy/Ts decompose before they undergo melt-flow, so these cellulose esters can be shaped only by regeneration from their solution. In this way, Cell-Carboxy/Ts was shaped into microspheres and microfibers using the techniques of dropping (acetone solution into water) and electrospinning (acetone/DMAc solution), respectively. The structures obtained have average diameter of 240 ± 35 nm e 230 ± 20 nm, respectively. The applicability of infrared and UV-VIS spectroscopies to determine the DS_{AcyI} of cellulose mixed esters was evaluated obtaining satisfactory results. These methods are interesting because they use few amount of sample (about 1 % of weight required by traditional titration method). The sample economy is relevant in exploratory studies of cellulose esters since they are carried out on few grams of sample.

Keywords: cellulose; ionic liquid; cellulose mixed ester; cellulose dissolution; homogeneous reaction; solvatochromism

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	i
 CAPÍTULO 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	43
1.1. FONTES E OBTENÇÃO DA CELULOSE	43
1.2. ESTRUTURA MOLECULAR E PROPRIEDADES DA CELULOSE	49
1.3. DISSOLUÇÃO DA CELULOSE	55
1.3.1. Solventes Derivatizantes.....	59
1.3.2. Solventes Não Derivatizantes.....	62
1.3.2.1. Líquidos iônicos como solventes para celulose.....	70
1.4. REATIVIDADE DA CELULOSE.....	79
1.5. DERIVATIZAÇÃO DA CELULOSE.....	84
1.5.1. Ésteres de Ácidos Carboxílicos de Celulose.....	87
1.5.2. Tosilato de Celulose	90
1.5.3. Ésteres Mistos de Celulose.....	92
1.6. CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTERES DE CELULOSE	96
1.6.1. Determinação do Grau de Substituição	96
1.6.2. Análises Térmicas.....	103
1.6.3. Propriedades de Superfícies.....	105
1.6.3.1. Pericromismo.....	106
1.6.3.2. Ângulo de contato e energia livre de superfície.....	112
1.7. MOLDAGEM DA CELULOSE	114
1.7.1. Gotejamento	115
1.7.2. Eletrofiação.....	119
 CAPÍTULO 2. MISTURAS BINÁRIAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS/DMSO COMO SOLVENTES PARA DISSOLUÇÃO E DERIVATIZAÇÃO DE CELULOSE: EFEITOS DA ESTRUTURA DO IL	 123
2.1. INTRODUÇÃO	123
2.2. OBJETIVOS	124
2.3. PARTE EXPERIMENTAL	124
2.3.1. Materiais	124

2.3.2. Equipamentos.....	126
2.3.3. Síntese dos Líquidos Iônicos a Base de 1-Metilimidazol e 1,2-Dimetilimidazol	127
2.3.4. Dissolução de Celulose em IL e suas Misturas Binárias com DMSO	129
2.3.5. Acilação de Celulose Microcristalina em IL/DMSO Assistida por Micro-ondas.....	130
2.3.6. Estudo Espectroscópico de NMR da Interação Celobiose-IL/DMSO.....	132
2.3.7. Determinação Espectrofotométrica da Acidez/Basicidade de Lewis de Misturas Binárias de IL/DMSO Usando Sondas Solvatocrômicas.....	132
2.3.8. Medidas de Viscosidade das Misturas Binárias de IL/DMSO	134
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	135
2.4.1. Efeito da Estrutura da Cadeia Lateral do IL na Dissolução de Celulose: C ₄ MelmAc/DMSO versus C ₃ OMelmAc/DMSO.....	135
2.4.2. Efeito da Estrutura da Cadeia Lateral do IL na Acilação de Celulose: C ₄ MelmAc/DMSO versus C ₃ OMelmAc/DMSO.....	136
2.4.2.1. Acetilação da celulose como reação paralela em IL contendo acetato	139
2.4.3. Racionalizando o Efeito da Estrutura da Cadeia Lateral do IL na Dissolução e Acilação de Celulose em IL/DMSO.....	142
2.4.3.1. Reologia das misturas binárias de IL/DMSO	143
2.4.3.2. Efeito da concentração de celobiose no deslocamento químico de espectros ¹ H NMR e ¹³ C NMR de IL/DMSO-d ₆ ..	146
2.4.3.3. Dados solvatocrômicos dos sistemas ILs/DMSO	149
2.4.3.4. Implicações das simulações por química quântica de soluções aquosas de C ₄ MelmAc e C ₃ OMelmAc	151
2.4.4. Proposta para Solução do Problema: “Bloqueio” da Posição Dois do Anel Imidazólio	152
2.5. CONCLUSÕES PARCIAIS	155

CAPÍTULO 3. SÍNTESE, PROPRIEDADES E MOLDABILIDADE DE	
CARBOXILATOS/TOSILATO DE CELULOSE	157
3.1. INTRODUÇÃO	157
3.2. OBJETIVOS	158
3.3. PARTE EXPERIMENTAL	158
3.3.1. <i>Materiais</i>	158
3.3.2. <i>Equipamentos</i>	160
3.3.3. <i>Preparação dos Carboxilatos/Tosilato de Celulose</i>	162
3.3.3.1. <i>Tosilação da celulose</i>	162
3.3.3.2. <i>Acilação do tosilato de celulose</i>	163
3.3.4. <i>Preparação de Compostos Modelo para Acetato/Tosilato de Celulose por Mistura Física de Cell-Ts e Cell-Ac/Ts (Cell-Ac/Ts_{mix})</i>	164
3.3.5. <i>Cálculo do Grau de Substituição dos Derivados de Celulose</i>	165
3.3.6. <i>Medidas Quantitativas de Infravermelho para Determinação do DS_{Acyl}</i>	166
3.3.7. <i>Determinação das Propriedades de Superfície dos Filmes de Cell-Carboxy/Ts por Pericromismo</i>	166
3.3.7.1. <i>Cálculo das propriedades pericrômicas</i>	167
3.3.8. <i>Ângulo de Contato e Energia de Superfície de Filmes de Cell-Carboxy/Ts</i>	169
3.3.9. <i>Análise Térmica dos Cell-Carboxy/Ts</i>	170
3.3.10. <i>Fabricação de Microesferas de Cell-Carboxy/Ts por Gotejamento</i>	171
3.3.11. <i>Adsorção de Corante por Microesferas de Cell-Carboxy/Ts</i>	171
3.3.12. <i>Fabricação de Microfibras de Cell-Carboxy/Ts por Eletrofiação</i>	173
3.3.13. <i>Caracterização das Microfibras de Cell-Carboxy/Ts</i>	174
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	175
3.4.1. <i>Síntese de Ésteres Mistos de Carboxilato/Tosilato de Celulose</i>	175
3.4.2. <i>Métodos para Determinação do DS_{Acyl} dos Cell-Carboxy/Ts</i>	178
3.4.2.1. <i>Determinação do DS_{Acyl} dos Cell-Carboxy/Ts por espectroscopia FTIR</i>	178
3.4.2.2. <i>Determinação do DS_{Acyl} dos Cell-Carboxy/Ts por sonda pericrômica</i>	183

3.4.3. Simulação de Ésteres Mistos de Celulose por Mistura Física de Tosilato de Celulose e Acetato/Tosilato de Celulose	185
3.4.4. Dependência das Propriedades Térmicas dos Cell-Carboxy/Ts no DS_{Acyl}	187
3.4.4.1. Análise termogravimétrica	187
3.4.4.2. Calorimetria diferencial exploratória	190
3.4.5. Influência do DS_{Acyl} nas Propriedades de Superfície dos Cell-Carboxy/Ts.....	191
3.4.5.1. Uso de sondas pericrômicas	191
3.4.5.2. Ângulo de contato e energia de superfície	196
3.4.5.3. Adsorção de corantes: efeito das propriedades de superfície	199
3.4.6. Moldagem dos Cell-Carboxy/Ts.....	201
3.4.6.1. Obtenção de microesferas por gotejamento de não solvente	201
3.4.6.2. Obtenção de microfibras por eletrofiação	204
3.5. CONCLUSÕES PARCIAIS	210
CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	213
4.1. CONCLUSÕES	213
4.2. PERSPECTIVAS FUTURAS	215
REFERÊNCIAS	217
ANEXOS	
ANEXO A. <i>Súmula Curricular (10 páginas)</i>	233
ANEXO B. <i>Dados dos Estudos de ILs para Dissolução e Acilação da Celulose (8 páginas)</i>	243
ANEXO C. <i>Dados dos Estudos de Cell-Carboxy/Ts (11 páginas)</i>	251

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fontes de celulose. Vegetal: Eucalipto (A); Bambu (B) e Algodão (C); animal: <i>Pyura spinifera</i> , tunicato (D); alga: <i>Cladophora glomerata</i> (D) e bactéria: <i>Komagataeibacter europaeus</i> (E). As fontes das fotos estão citadas na seção Referências pelo nome da espécie mostrada.	44
Figura 2. Principais açúcares e ácido constituintes das hemiceluloses (HANSEN, PLACKETT, 2008).	44
Figura 3. Estrutura esquemática da lignina (VANHOLME et al., 2010).	45
Figura 4. Esquema das etapas envolvidas no processo de branqueamento e foto de pastas celulósicas obtidas em diferentes etapas desse processo (REIS, 2013; <i>Polpa branqueada</i>).	47
Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura de amostra de MCC com diferentes granulometria. A barra da escala corresponde a 100 µm (HINDI, 2017).....	49
Figura 6. Estrutura molecular da β-D-glicose e da celulose. Os números em vermelho indicam a convenção de numeração dos átomos de carbono da AGU. n corresponde ao grau de polimerização.	50
Figura 7. Representação das ligações intra e intermoleculares nas cadeias de celulose (PINKERT, MARSH, PANG, 2010).....	52
Figura 8. Esquema da associação da celulose para formação da fibra celulósica da parede celular de plantas (HEINZE, 2015).	53
Figura 9. Esquema de formação dos polimorfos de celulose (ROJAS, 2013).	54
Figura 10. Representação esquemática do arranjo de cadeias poliméricas em diferentes estágios de dissolução (GRASSINO, 2000).....	57
Figura 11. Representação da superfície de van der Waals da cadeia de celulose observada de cima (A) e pelo lado (B). Os átomos de oxigênio e os átomos de carbono estão representados em preto e cinza, respectivamente. As regiões hidrofílicas e hidrofóbicas são destacadas pelas elipses tracejadas. Os prótons alifáticos estão em posição axial em relação ao anel glicosídico e não foram representados para que as imagens ficassem claras (MEDRONHO, LINDMAN, 2014).	58
Figura 12. Classificação dos solventes para celulose. NMMO = N-metilmorfolina N-óxido, ILs = líquidos iônicos; SE/DAS = eletrólitos fortes/solvente aprótico dipolar.	59

Figura 13. Esquema de reações envolvidas no processo viscoso. (A) formação do álcali-celulose; (B) formação do xantato de celulose e (C) regeneração da celulose (QI, 2017).	61
Figura 14. Esquema de reações envolvidas no processo carbamato. (A) Formação do álcali-celulose; (B) formação do carbamato de celulose e (C) regeneração da celulose (QI, 2017).	62
Figura 15. (A) <i>N</i> -metilmorfolina <i>N</i> -óxido (NMMO), (B) complexo de ligação de hidrogênio entre celulose e NMMO formado durante o processo de dissolução (KLEMM et al., 1998).	63
Figura 16. Esquema proposta para o mecanismo de dissolução da celulose em LiCl/DMAc (EL SEOUD, NAWAZ, ARÊAS, 2013).	64
Figura 17. (A) Esquema da formação do cloreto de <i>N,N</i> -dimetilcetenimínio pelo aquecimento acima de 120 °C de DMAc/LiCl; (B) esquema da despolimerização da celulose causada pela reação com cloreto de <i>N,N</i> -dimetilcetenimínio (ROSENAU, POTTHAST, KOSMA, 2006).	66
Figura 18. Modelo de agregados de celulose, “ <i>finged micelle</i> ”, formados durante a dissolução em LiCl/DMAc (CIACCO et al., 2010).	66
Figura 19. Esquema simplificado das interações entre (A) TBAF e DMSO e (B) TBAF/DMSO e celulose (PINKERT, MARSH, PANG, 2010).	68
Figura 20. Ilustração esquemática do mecanismo de gelificação da celulose dissolvida em TBAF/DMSO, onde os quadrados verdes representam o F ⁻ , as linhas pretas representam a celulose e os círculos amarelos destacam as regiões onde ocorre a regeneração das ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose. (A) Solução da celulose; (B) a adição de água causa remoção de íons fluoreto da cadeia celulósica pela interação água-F ⁻ ; (C) as regiões das cadeias celulósicas sem F ⁻ estabelecem ligações de hidrogênio entre si causando a reagregação das cadeias poliméricas formando gel (ÖSTLUND et al., 2009).	68
Figura 21. Estruturas moleculares gerais de eletrólitos a base de nitrogênio quartenário capazes de dissolver celulose (KOSTAG et al., 2018).	69
Figura 22. Estruturas moleculares de cátions e ânions empregados na síntese de ILs comumente usados na química de celulose (EL SEOUD et al., 2007).	73
Figura 23. Esquema da interação de celulose e IL do tipo cloreto de dialquilimidazólio (OLSSON, WESTMAN, 2013).	74
Figura 24. Representação esquemática das reações paralelas observadas na dissolução e derivatização da celulose em acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMelmAc) (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012).	78

Figura 25. (A) Complexo de celulose e hidróxido de cupramônio e (B) álcali-celulose.	79
Figura 26. Representação dos padrões de distribuição dos substituintes (A) na AGU; (B) ao longo de uma cadeia de celulose; e (C) entre duas cadeias de celulose (KLEMM et al., 1998).	81
Figura 27. Mecanismo de esterificação da celulose via anidrido de ácido carboxílico.	87
Figura 28. Dependência do grau de substituição de ésteres de celulose no número de átomos de carbono do grupo acila de anidridos de ácido carboxílico ((RCO) ₂ O). O IL empregado no estudo por aquecimento térmico é o BMelmCl e no aquecimento por micro ondas é o AMelmCl (NAWAZ, CASARANO, EL SEOUD, 2012).....	88
Figura 29. Mecanismo de tosilação da celulose em DMA/LiCl. No tosilato de celulose o R pode se referir a –H ou –tosilato (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006, p. 121).	91
Figura 30. Reações de substituição nucleofílica do tosilato de celulose para obtenção de derivados deoxi-celulose (KLEMM et al., 2005).....	92
Figura 31. Espectro ¹ H NMR de triacetato de celulose em CDCl ₃ (adaptado de DEUS, FRIEBOLIN, SIEFERT, 1991).	99
Figura 32. Variação da coloração de 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridínio) em (da esquerda para direita): etilcelulose; acetato/butanoato de celulose 321 (32,5 % m/m de butanoato); e acetato/butanoato de celulose 531-1 (50 % m/m de butanoato).	101
Figura 33. Dependência da polaridade empírica no <i>DS</i> de ésteres de celulose. Os pontos em preto se referem ao acetato de celulose. (*) = acetato de celulose obtido pela acetilação de MCC em LiCl/DMAc; (+) = acetilação de MCC em IL; (■) = acetilação de celulose fibrosa em LiCl/DMAc. (●) = butanoato de celulose; e (▲) = hexanoato de celulose (CASARANO et al., 2011a).	102
Figura 34. (A) Dependência da <i>T_{Decomp}</i> de acetato de celulose no <i>DS</i> (FIDALE et al., 2010), (B) efeito do comprimento da cadeia alifática do grupo acila de ésteres de amido na <i>T_{Decomp}</i> (GARG, JANA, 2011).	104
Figura 35. Curva DSC de acetato de celulose bacteriana (<i>DS_{Ac}</i> 2,6) com indicação dos processos térmicos observados (BARUD et al., 2008).	105
Figura 36. (A) Representação dos estados, fundamental e excitado, da betaína de Reichardt (RB); (B) representação dos efeitos da polaridade do solvente na energia de transição de carga interna da sonda (esferas azuis correspondem ao solvente; esferas amarela, vermelha e verde se referem à molécula de corante em estado sólido e solvatada em solvente apolar e polar; <i>E_T</i> é a energia de transição e “s” indica a	

presença do solvente); e (C) Ilustração variação da cor da RB em diferentes solvente.....	109
Figura 37. Representação esquemática do ângulo de contato (θ) formado entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (lisa e horizontal). γ_S , γ_L e γ_{SL} são as energias superficiais do sólido e líquido e interfacial do sólido/líquido, respectivamente.....	112
Figura 38. Esquema dos procedimentos empregados na preparação de esferas de celulose por gotejamento (A) e por dispersão (B) (GERICKE et al., 2012).	117
Figura 39. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de partículas de acetato de celulose formada por gotejamento de solução em acetona (4 mg.mL ⁻¹) em água (HORNIG, HEINZE, 2008).	118
Figura 40. Esquema de aparato típico empregado na eletrofiação horizontal.	120
Figura 41. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas de acetato de celulose preparadas a partir de solução em acetona/DMAc (2:1, v/v) e concentração de (A) 12 % (m/v) e (B) 16 % (m/v) empregando voltagem de 12 kV e distância capilar-coletor de 15 cm (TUNGPRAPA et al., 2007). As setas em vermelho indicam as regiões de defeito da fibra, “beads”.	121
Figura 42. Estruturas moleculares das sondas pericrômicas empregadas nesse estudo. (A) Betaína- <i>o-tert</i> -butilstilbazólio - TBSB; (B) Betaína- <i>o,o'</i> - <i>tert</i> -butilstilbazólio - DTBSB; (C) 4-nitroanilina – NA; (D) 4-nitro- <i>N,N</i> -dimetilanilina – DMNA.	125
Figura 43. Estrutura molecular dos líquidos iônicos preparados: (A) acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio (C ₄ MeImAc); (B) acetato de 1-(2-metóxi- <i>etil</i>)-3-metilimidazólio (C ₃ OMeImAc); (C) acetato de 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazólio (C ₄ Me ₂ ImAc) e (D) acetato de 1-(2-metóxi- <i>etil</i>)-2,3-dimetilimidazólio (C ₃ OMe ₂ ImAc). Os números em preto indicam a convenção adotada para a numeração dos átomos.	127
Figura 44. Esquema da síntese de um IL: (A) preparação da forma cloreto do IL; (B) obtenção da forma hidróxido do IL por troca iônica; e (C) obtenção da forma acetato do IL por neutralização com ácido acético.	128
Figura 45. Imagens observadas em microscópio óptico com luz polarizada (A) quando MCC é solúvel e (B) quando MCC é insolúvel.	130
Figura 46. Fotos do aparato caseiro empregado nas medidas de viscosidade a fim de diminuir a absorção de água pela amostra de IL.	134

Figura 47. Curva de dissolução da MCC em mistura binária de RMelmAc (R = 1-butil ou 1-(2-metóxi)etil) e DMSO em diferentes frações molares de DMSO (χ_{DMSO}) determinada a 60 °C (os dados de dissolução são disponibilizados na Tabela B2 do ANEXO B).	135
Figura 48. (A) Esquema da oxidação de álcoois por DMSO ativado por anidrido de ácido carboxílico, oxidação de Swern (ALBRIGHT, GOLDMAN, 1965) e (B) esquema da reação de formação de <i>N</i> -acilimidazol.	137
Figura 49. Espectros ^1H NMR de benzoato de celulose. (A) Sintetizado em $\text{C}_3\text{OMelmAc/DMSO}$ empregando <i>N</i> -benzoilimidazol como agente acilante; (B) sintetizado em AlMelmCl empregando anidrido benzoico como agente acilante; (C) sintetizado como descrito em (B) e agitado em $\text{C}_3\text{OMelmAc}$; (D) sintetizado como descrito em (B) e agitado em $\text{C}_3\text{OMelmAc/DMSO}$ (χ_{DMSO} 0,6). As condições reacionais em todos os casos foi 2 h, 15 W a 60 °C. Os picos destacados por (*) correspondem ao solvente deuterado, $\text{DMSO-}d_6$ ($\delta \approx 2,5$ ppm) e CDCl_3 ($\delta \approx 7,2$ ppm).	138
Figura 50. Esquema da reação que resulta em acetato de celulose em EMelmAc durante a conversão com cloreto de 2-furoil e cloreto de <i>p</i> -toluenosulfonil. R indica o grupo acetil ou hidrogênio dependendo do DS (adaptado de KÖHLER et al., 2007).	140
Figura 51. Acetilação da celulose por RMelmAc. (A) Formação de ácido acético, <i>in situ</i> , pela reação entre acetato, ânion fortemente básico, e cátion imidazólio; (B) formação de anidrido acético pela desidratação do ácido acético gerado <i>in situ</i> ; (C) acetilação da celulose (KARATZOS, EDYE, WELLARD, 2012).	140
Figura 52. Representação esquemática da reação de <i>N</i> -acilimidazol e acetato. Após a formação do intermediário tetraédrico há duas possibilidades de grupo de partida: acetato (A) ou imidazol (B). Como o pK_a do ácido conjugado do acetato é maior, a reação seguirá por (A) regenerando os reagentes de partida.	141
Figura 53. Dependência da viscosidade (60 °C, cisalhamento de 90 s^{-1}) na fração molar de DMSO das misturas $\text{C}_4\text{MelmAc/DMSO}$ e $\text{C}_3\text{OMelmOAc/DMSO}$	144
Figura 54. Dependência da energia de ativação de escoamento viscoso (E_{flow}) na fração molar de DMSO de misturas binárias de RMelmAc/DMSO (R = 1-butil ou 2-metóxi)etil). (A) sem adição de MCC e (B) após dissolução de MCC (1 % w/w) (Os valores da viscosidade empregados no cálculo da E_{flow} são listados na Tabela B3 do ANEXO B).	145

- Figura 55.** Efeito da concentração da celobiose no deslocamento químico de ^1H e de ^{13}C de C_4MelmAc (A-B) e de $\text{C}_3\text{OMelmAc}$ (C-D) em mistura binária com $\text{DMSO-}d_6$ (χ_{DMSO} 0,9).
 $[\text{celobiose}] = (m_{\text{celobiose}}/m_{\text{solvente}}) \times 100$; $\Delta\delta = \delta_{(\text{celobiose/solvente})} - \delta_{(\text{solvente})}$.
 (Os dados de $\Delta\delta$ são mostrados na **Tabela B4** do **ANEXO B**)..... 147
- Figura 56.** Dependência da basicidade efetiva ($SB-SA$) de $\text{C}_4\text{MelmAc/DMSO}$ e $\text{C}_3\text{OMelmAc/DMSO}$ na fração molar de DMSO (χ_{DMSO}), determinada a 60°C 150
- Figura 57.** Representação esquemática das possíveis ligações de hidrogênio intramolecular no cátion C_3OMelm^+ entre o oxigênio etéreo e o C2-H (A) e C5-H (B). Essas configurações são baseadas em cálculos de química quântica para soluções aquosas de $\text{C}_3\text{OMelmAc}$ (DE JESUS et al., 2017a). 151
- Figura 58.** Solubilidade da celulose em misturas binárias de DMSO e (A) RMelmAc e (B) RMe_2lmAc determinada a 60°C , onde $\text{R} = 1\text{-butil}$ ou 2-metóxiethyl (dados empregados na construção desse gráfico são listados na **Tabela B2** do **ANEXO B**). 153
- Figura 59.** Dependência na fração molar de DMSO da basicidade efetiva de misturas binárias com DMSO de IL baseados em 1-metilimidazol e 1,2-dimetilimidazol. (Dados de SA e SB dos RMe_2lmAc são listados na **Tabela B5** do **ANEXO B**). 154
- Figura 60.** Estruturas moleculares das sondas pericrômicas. (A) 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridínio) - WB; (B) Betaína-*o-tert*-butilstilbazólio - TBSB; (C) Betaína-*o,o'*-di-*tert*-butilstilbazólio - DTBSB; (D) 5-nitroinodolina - NI; (E) 1-metil-5-nitrindolina - MNI; (F) 2-(*N,N*-dimetilamino)-7-nitro-9H-fluoreno - DMANF; (G) β -caroteno..... 159
- Figura 61.** Esquema de obtenção de acetato/tosilato de celulose. (A) dissolução da celulose em DMAc/LiCl ; (B) tosilação da celulose; (C) acetilação do tosilato de celulose. 1 = tosilato de celulose (Cell-Ts); 2 = deoxi-cloro celulose (subproduto) e 3 = acetato/tosilato de celulose (Cell-Ac/Ts), onde $\text{R} = \text{H}$ para o produto não substituído ou C(O)CH_3 , para acetato. 162
- Figura 62.** Estruturas moleculares do (A) azul de metileno (MB) e (B) do sudan-IV (SU-IV). 172
- Figura 63.** Sistema de eletrofiliação utilizado. 173
- Figura 64.** Dependência da área da banda do $\nu_{\text{C=O}}$ no grau de substituição dos ésteres mistos de celulose. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência da $A(\nu_{\text{C=O}})$ no

- $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C3** do **ANEXO C**).....179
- Figura 65.** Dependência da frequência de estiramento da C=O no grau de substituição dos carboxilatos tosilato de celulose. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência da $\nu(\nu_C = 0)$ no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C3** do **ANEXO C**).....182
- Figura 66.** Dependência da frequência de estiramento assimétrico do SO₂ no grau de substituição dos carboxilatos tosilatos de celulose. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência da $\nu(\nu_{assSO2})$ no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C3** do **ANEXO C**).....183
- Figura 67.** Dependência da polaridade empírica dos filmes de Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da unidade acila. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência do $E_T(WB)$ no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C4** do **ANEXO C**).....185
- Figura 68.** Dependência no $DS_{Ac}mix$ (A) da frequência da banda da carbonila do acetato e (B) da polaridade empírica ($E_T(WB)$).186
- Figura 69.** Dependência no DS_{Acyl} das temperaturas de decomposição inicial (IDT) dos Cell-Carboxy/Ts. (A) primeiro evento de decomposição e (B) segundo evento de decomposição. (C) Correlação entre os dados de DSC e TGA. (Dados listados na **Tabela C5** e na **Tabela C6** do **ANEXO C**).....190
- Figura 70.** Dependência da acidez de Lewis de filmes de Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da unidade acila. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência do SA no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C4** do **ANEXO C**).....194
- Figura 71.** Dependência da basicidade de Lewis de filmes de Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da unidade acila. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-

se as equações de regressão, a dependência do SB no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na Tabela C4 do ANEXO C).	195
Figura 72. Imagens de SEM (com magnificação de 100 000x A-C, E e 4 000x D) de Cell-Ac moldado por gotejamento de água à solução de polímero em acetona. (A) banho de coagulação sob agitação; (B) banho de coagulação sem agitação; (B) gotejamento feito com pipeta Pasteur de vidro; (D) solução de polímero em DMSO; (E) uso de triton X-200 no banho de coagulação.	203
Figura 73. Imagens de SEM das microesferas de Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 0,37$) com magnificações (A) de 20 000x e (B) de 50 000x; e das microesferas de Cell-Hx/Ts ($DS_{Hx} = 0,26$) com magnificações (C) de 20 000x e (D) de 50 000x.	204
Figura 74. Imagem de microscopia óptica com luz transmitida (400 x de magnificação) de fibras de Cell-Ac em placa de vidro preparadas nas condições experimentais listadas na entrada 3 da Tabela 32	205
Figura 75. Fotografias das malhas de Cell-Ac/Ts eletrofiado: concentração 18,5 % (acetona/DMAc 2:1); voltagem 13 kV; vazão 0,3 mL.h ⁻¹ ; distância 4 cm; rotação do coletor: 100 rpm; material do suporte: (A) papel manteiga para cocção de alimentos, (B) papel siliconado de liner de etiqueta; e tempo 5 h.	207
Figura 76. Imagens de SEM (10 000x de magnificação) e histogramas de distribuição dos diâmetros das fibras de Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} 0,88$; $DS_{Ts} 1,05$) coletadas em (A) papel alumínio; (B) papel manteiga e (C) papel siliconado.	208
Figura 77. Espectros FTIR do Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} 0,88$, $DS_{Ts} 1,05$) como obtido (linha preta) e após eletrofição com coleta em papel manteiga (linha vermelha) e em papel siliconado (linha azul).	209
Figura C1. Espectros ¹ H NMR (300 MHz) de (A) Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 1,02$); (B) Cell-Bu/Ts ($DS_{Bu} = 0,92$) e (C) Cell-Hx/Ts ($DS_{Hx} = 1,05$) obtidos de soluções em DMSO- <i>d</i> ₆ (concentração 33 mg.mL ⁻¹) contendo 2-3 gotas de ácido trifluoracético	254
Figura C2. Espectros FTIR do (A) Cell-Ts ($DS_{Ts} = 0,98$); (B) Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 1,02$); (C) Cell-Bu/Ts ($DS_{Bu} = 0,92$); e (D) Cell-Hx/Ts ($DS_{Hx} = 1,05$) obtidos de pastilhas em KBr (1 amostra : 100 KBr, em massa), 32 acumulações, 0,5 cm ⁻¹ de resolução.	255
Figura C3. Análise térmica do Cell-Ts ($DS_{Ts} = 0,98$) e dos Cell-Carboxy/Ts ($DS_{Acyl} \approx 1,0$). (A) curvas de TGA; (B) curvas de DSC, processo de recozimento; (C) curvas de DSC, processo de aquecimento após recozimento	259

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição típica de algumas fontes de celulose (HEINZE, LIEBERT, 2001).....	46
Tabela 2. Grau de polimerização de celuloses obtidas de diferentes fontes e diferentes métodos de isolamento (KLEMM et al., 1998)	51
Tabela 3. Índice de cristalinidade de pastas celulósicas de diferentes origens (KLEMM et al., 2005).....	54
Tabela 4. Exemplos de solubilidade de celulose em carboxilatos de amônios quartenários (KOSTAG et al., 2018).....	69
Tabela 5. Solubilidade e <i>DP</i> de amostras de celulose em ILs (LIEBERT, HEINZE, 2008)	72
Tabela 6. Parâmetros solvatocrômicos de líquidos iônicos que são ou não capazes de dissolver celulose	75
Tabela 7. Massa molecular, grau de substituição e solubilidade em acetato de etila de diferentes amostras de acetato de celulose (FISCHER et al., 2008)	82
Tabela 8. Características das celuloses e resultados de sua acetilação sob condições reacionais fixas (4 h, 110 °C, LiCl/DMAc) (RAMOS et al., 2011)	83
Tabela 9. Exemplos de ésteres e éteres de celulose produzidos comercialmente (HEINZE, LIEBERT, 2001)	85
Tabela 10. Resultados de <i>DS</i> de ésteres mistos de celulose obtidos em AMelmCl (80 °C, 30 W, 6 h) (POSSIDONIO, FIDALE, EL SEOUD, 2009)	94
Tabela 11. Resultados de <i>DS</i> de ésteres mistos de celulose obtidos pela acilação de tosilato de celulose (HEINZE et al., 1996a)	95
Tabela 12. Efeitos dos parâmetros de eletrofiação na morfologia de fibras obtidas (SILL, VON RECUM, 2008).....	121
Tabela 13. Procedência das sondas pericrômicas empregadas	125
Tabela 14. Lista dos equipamentos utilizados.....	126
Tabela 15. Condições de síntese e rendimento dos líquidos iônicos preparados..	129
Tabela 16. Grau de substituição de ésteres de celulose preparados em IL/DMSO (χ_{DMSO} 0,6).....	138
Tabela 17. Dependência da viscosidade na temperatura de RMelmAc puro (R = 1-butil ou 2-metóxi-etil) e suas misturas binárias com DMSO e a correspondente energia de ativação de escoamento viscoso	145

Tabela 18. Equações de regressão linear da dependência, na concentração de celobiose, do deslocamento químico de 1H e ^{13}C de RMelmAc (R = 1-butil ou 1-(2-metóxietyl)) em mistura binária com DMSO- d_6 (χ_{DMSO} 0,9)	148
Tabela 19. Dados solvatocrômicos (acidez de Lewis e basicidade de Lewis) dos ILs puros, DMSO puro e misturas binárias IL/DMSO (χ_{DMSO} 0,1 – 0,9) determinados a 60 °C empregando-se os pares de sonda TBSB/DTBSB (SA) e NA/DMNA (SB).....	149
Tabela 20. Procedência das sondas pericrômicas empregadas	159
Tabela 21. Lista dos equipamentos utilizados.....	160
Tabela 22. Condições reacionais da síntese dos ésteres mistos carboxilato/tosilato de celulose e seus graus de substituição.....	176
Tabela 23. Solubilidade de Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts	177
Tabela 24. Dependência das propriedades de ésteres simples de celulose, de ésteres mistos de celulose e de ésteres mistos de celulose obtidos por mistura física (sistema modelo) no grau de substituição dos grupos carboxilatos.....	180
Tabela 25. Resultados da frequência da banda de estiramento da carbonila do acetato para Cell-Ac/Ts e Cell-Ac/Ts _{mix}	187
Tabela 26. Resultados de TG-MS (10 °C.min ⁻¹ , sob fluxo de N ₂) do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts e atribuição dos valores de m/z.....	188
Tabela 27. Dependência das propriedades térmicas dos Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição das unidades carboxilato	189
Tabela 28. Dependência das propriedades pericrômicas dos Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da carboxila	193
Tabela 29. Medidas de ângulo de contato em avanço (θ_a) e recesso (θ_r) a (24 ± 1) °C para gotas de água na superfície de filmes de ésteres mistos de celulose	197
Tabela 30. Valores de θ calculados para gotas de água (W) e diiodometano (DIM) na superfície de filmes de ésteres mistos de celulose, a correspondente energia de superfície (γS) e suas componentes polar (γSp) e dispersiva (γSd)	198
Tabela 31. Eficiência de remoção de corantes por microesferas de Cell-Carboxy/Ts	200
Tabela 32. Condições experimentais empregadas na eletrofiação de Cell-Ac e Cell-Ac/Ts	205

Tabela 33. Dados de análise termogravimétrica de Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 0,88; DS_{Ts} 1,05) como obtido e após eletrofiação com coleta em papel manteiga e papel siliconado	209
Tabela 34. Dados de densidade aparente e porosidade das fibras eletrofiadas de Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 0,88; DS_{Ts} 1,05).....	210
Tabela B1. Dados espectroscópicos de 1H NMR dos ILs sintetizados	245
Tabela B2. Solubilidade de celulose microcristalina in IL puro, DMSO puro e misturas binárias de IL/DMSO com χ_{DMSO} 0,1 – 0,9, determinada a 60 °C	246
Tabela B3. Dependência da viscosidade na fração molar de DMSO de misturas binárias de IL/DMSO com e sem adição de MCC determinada em diferentes temperaturas	247
Tabela B4. Efeito da concentração da celobiose no deslocamento químico de picos de interesse presentes nos espectros 1H NMR e ^{13}C NMR de RMelmAc em mistura binária com DMSO- d_6	248
Tabela B5. Valores de acidez de Lewis e basicidade de Lewis determinados para ILs puros, DMSO puro e misturas binárias de IL/DMSO a 60 °C ..	248
Tabela C1. Rendimento das sínteses de Cell-Carboxy/Ts.....	253
Tabela C2. Dados espectroscópicos de 1H NMR e FTIR do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts	256
Tabela C3. Dados espectroscópicos no infravermelho dos Cell-Carboxy/Ts.....	257
Tabela C4. Dados pericrômicos dos Cell-Carboxy/Ts.....	258
Tabela C5. Dados de análise termogravimétrica do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts	260
Tabela C6. Análise por calorimetria diferencial exploratória do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts	260

LISTA DE EQUAÇÕES

- Equação 1.** $[\eta] = K(\bar{M})^a$,
onde, $\bar{M}$ é a massa molecular média do polímero, K e a são constantes empíricas que para solução de celulose/CUEN valem $13,13 \times 10^{-3}$ e 0,905, respectivamente (DE ALMEIDA, 2009) 51
- Equação 2.** $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,
onde, ΔG é a energia livre de Gibbs; ΔH é a entalpia, T é a temperatura, em kelvin e ΔS é a entropia..... 57
- Equação 3.** $DS = \frac{\% \text{ Analito} \cdot Mr(RU) - 100 \cdot a \cdot Mr(RU)}{100 \cdot b \cdot Mr(\text{Analito}) \cdot Mr(\text{massa introduzida})}$,
onde, a = número de analitos na unidade de repetição; b = número de analitos no grupo introduzido; $Mr(RU)$ = massa molar da unidade de repetição 97
- Equação 4.** $DS_{Acyl} = \frac{7 \cdot I_{H,Acyl}}{3 \cdot I_{H,AGU}}$,
onde, DS_{Acyl} = grau de substituição de um éster de ácido carboxílico; $I_{H,Acyl}$ e $I_{H,AGU}$ são as integrais dos picos de hidrogênio do grupo acila, normalmente a metila (δ , em ~2,0 ppm) e integral dos sete hidrogênios do anel glicosídico da AGU (δ = 3,4 ppm – 5,0 ppm). 98
- Equação 5.** $E_T(\text{sonda}), kcal.mol^{-1} = \frac{hc}{\lambda_{max}} = \frac{28591,5}{\lambda_{max}}$,
onde, h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} m^2kg.s^{-1}$; c = constante de velocidade da luz no vácuo = $3 \times 10^8 m.s^{-1}$ e λ_{max} = comprimento de onda máximo da banda de transferência de carga intramolecular da sonda. Costuma-se reportar os valores de $E_T(\text{sonda})$ em $kcal.mol^{-1}$ e não em $kJ.mol^{-1}$ 108
- Equação 6.** $E_T^N = \frac{E_T(ops) - E_T(menor)}{E_T(maior) - E_T(menor)}$,
onde, $E_T(ops)$ é o valor observado que será normalizado, $E_T(maior)$ e $E_T(menor)$ são, respectivamente, os valores maior e menor da escala a ser normalizada. Normalmente, $E_T(menor)$ e $E_T(maior)$ correspondem àqueles determinados para tetrametilsilano (composto menos polar) e água (composto mais polar), respectivamente 110

Equação 7. $E_T(sonda) = [E_T(sonda)]_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta)$,
 onde, $d\delta$ = é um termo de correção da polarizabilidade;
 $[E_T(sonda)]_0$ = valor de E_T da sonda no vácuo; a, b e s = coeficientes de correlação e indicam a suscetibilidade da sonda às respectivas propriedades do solvente: α = recepção de ligação de hidrogênio;
 β = doação de ligação de hidrogênio e
 π^* = dipolaridade/polarizabilidade 111

Equação 8. $E_T(sonda) = [E_T(sonda)]_0 + aSA + bSB + dSD + pSP$,
 onde, $[E_T(sonda)]_0$ = valor de E_T da sonda no vácuo; a, b, d e p = coeficientes de correlação e indicam a suscetibilidade da sonda às respectivas propriedades do solvente: SA = acidez de Lewis;
 SB = basicidade de Lewis; SP = polarizabilidade e SD = dipolaridade .. 111

Equação 9. $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$,
 onde, θ é o ângulo de contato; γ_S , γ_L e γ_{SL} são as energias interfaciais sólido-ar, líquido-ar e sólido-líquido, respectivamente 113

Equação 10. $W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta)$,
 onde, γ_L é a tensão interfacial liquid-ar e θ é o ângulo de contato da gota-superfície 113

Equação 11. $W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right)$,
 onde, os índices S e L correspondem ao sólido e líquido e d e p às componentes dispersiva e polar, respectivamente 114

Equação 12. $Solubilidade\ de\ celulose\ (\%) = \frac{m_{celulose}}{m_{solvente}} \times 100$,
 onde, $m_{celulose}$ é a massa total de celulose dissolvida em g; e $m_{solvente}$ é a massa de solvente usada no teste de dissolução, em g 130

Equação 13. $DS_{Bz} = \frac{7 \cdot I_{H,Bz}}{5 \cdot I_{H,AGU}}$,
 onde, DS_{Bz} = grau de substituição da unidade benzoato;
 $I_{H,Bz}$ = integral do duplo dubleto dos hidrogênios aromáticos do benzoato; $I_{H,AGU}$ = integral dos picos referentes aos hidrogênios da cadeia carbônica da celulose 131

- Equação 14.** $SA = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra}}{\Delta\bar{\nu}_{etanol}} \cdot 0,4 = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra}}{1299} \cdot 0,4,$
 onde, $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{TBSB} - (1,4049 \bar{\nu}_{DTBSB} - 6288,7)$ e $\bar{\nu}_{TBSB}$ e $\bar{\nu}_{DTBSB}$ são as frequências da banda de transferência de carga intramolecular das sondas TBSB e DTBSB (**Figura 42**), respectivamente. O segundo termo da equação de $\Delta\bar{\nu}$ corresponde à correlação de $\bar{\nu}_{TBSB} \times \bar{\nu}_{DTBSB}$ dos solventes estudados que não apresentam capacidade de doação de ligação de hidrogênio e por isso foram considerados como zero da escala. Etanol foi escolhido como solvente de normalização da escala atribuindo-se a ele o valor de 0,4 (CATALÁN e DÍAZ, 1997)..... 133
- Equação 15.** $SB = \frac{\Delta\Delta\bar{\nu}}{\Delta\Delta\bar{\nu}_{HMPA}} = \frac{\Delta\Delta\bar{\nu}}{2,759},$
 onde, $\Delta\Delta\bar{\nu} = 0,984 \bar{\nu}_{DMNA} + 3,49 - \bar{\nu}_{NA}$; $\bar{\nu}_{DMNA}$ e $\bar{\nu}_{NA}$ são as frequências de absorção da banda de transferência de carga intramolecular das sondas DMNA e NA, respectivamente (REICHARDT, WELTON, 2011). A equação de $\Delta\Delta\bar{\nu}$ corresponde à regressão da curva de $\bar{\nu}_{DMNA} \times \bar{\nu}_{NA}$ e refere-se aos solventes que não possuem capacidade de acepção de ligações de hidrogênio. O solvente hexametilfosfotriamida (HMPA) foi escolhido como referência para escala por se tratar de um aceptor de ligações de hidrogênio forte. 133
- Equação 16.** $D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta a},$
 onde, k_B e “a” se referem à constante de Boltzman e raio da partícula, respectivamente (BERRY, RICE, ROSS, 2000) 143
- Equação 17.** $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right),$
 onde, η é a viscosidade, η_0 é um parâmetro ajustável, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em kelvin 144
- Equação 18.** $DS_{Ts} = \frac{(S\%/100\%) \cdot 162,1 \cdot 35,5}{32,1 \cdot 35,5 - (S\%/100\%) \cdot 35,5 \cdot 154,1 - (Cl\%/100\%) \cdot 32,1 \cdot 18,5},$
 onde, DS_{Ts} = grau de substituição da unidade tosilato; $S\%$ e $Cl\%$ = teor de enxofre e cloro, respectivamente, determinados por análise elementar (GERICKE et al., 2012) 165

Equação 19.
$$DS_{Cl} = \frac{(Cl\%/100\%) \cdot (162,1 + DS_{Ts} \cdot 154,1)}{35,5 - 18,5 (Cl\%/100\%)},$$

 onde, DS_{Cl} = grau de substituição das unidades deoxi-cloro; $Cl\%$ = teor de cloro determinado por análise elementar e DS_{Ts} = grau de substituição da unidade tosilato calculado na **Equação 18** (GERICKE et al., 2012)..... 165

Equação 20.
$$DS_{Ts} = \frac{162,1 + DS_{Acyl} (M_{Acyl} - M_H)}{\left(\frac{M_S \cdot 100\%}{S\%}\right) - (M_{Ts} - M_H)},$$

 onde, DS_{Ts} e DS_{Acyl} são os graus de substituição das unidades tosilato e acila, respectivamente; M_{Acyl} é a massa molar do substituinte acila; M_H é a massa atômica do átomo de hidrogênio; M_S é a massa atômica do átomo de enxofre e M_{Ts} é a massa molar do substituinte tosilato 165

Equação 21.
$$DS_{Acyl} = \frac{3,92 \cdot A_{H,CH_3-Acyl}}{3 \cdot A_{H,Ar}},$$

 onde, DS_{Acyl} é o grau de substituição das unidades acila; A_{H,CH_3-Acyl} e $A_{H,Ar}$ são as áreas do pico referente à metila da unidade acila (em ca. 1,98 ppm) e do pico dos hidrogênios aromáticos (em ca. 7,50-7,80 ppm), respectivamente. Os cálculos também foram realizados de acordo com a **Equação 4**. Os resultados de ambos os cálculos apresentam boa concordância. A A_{H,CH_3-Acyl} foi calculada por ajuste de curva empregando-se curvas lorentzianas no *software* MestReNova 8.1.2-11880 (Mestrelab Research S.L.)..... 166

Equação 22.
$$SB = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra} - \Delta\bar{\nu}_{gás}}{(\Delta\bar{\nu}_{TMG} - \Delta\bar{\nu}_{gás})} = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra} - 1570}{-1735},$$

 onde, $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{NI} - \bar{\nu}_{MNI}$, $\bar{\nu}_{NI}$ e $\bar{\nu}_{MNI}$ são as frequências de absorção da banda de transferência de carga intramolecular da 5-nitroindolina e 1-metil-5-nitroindolina, respectivamente. Os índices gás e TMG se referem à sonda em fase gasosa e tetrametilguanidina, respectivamente. A TMG foi escolhida como solvente de referência por se tratar da base mais forte da série de solventes estudados por CATALÁN et al. (1996). O valor de $\Delta\bar{\nu}_{gás}$ foi obtido por cálculo teórico CATALÁN et al. (1996)..... 168

Equação 23.
$$SP = \frac{\bar{\nu}_{max,\beta-carot;gás} - \bar{\nu}_{max,\beta-carot;amostra}}{\bar{\nu}_{max,\beta-carot;gas} - \bar{\nu}_{max,\beta-carot;CS_2}},$$

onde, $\bar{\nu}_{max, \beta-carot; gas}$ = número de onda máximo calculado para absorção da β -caroteno em fase gasosa = 24402 cm^{-1} ; $\bar{\nu}_{max, \beta-carot; CS_2}$ = número de onda máximo da absorção da β -caroteno em CS_2 = 20730 cm^{-1} ; $\bar{\nu}_{max, \beta-carot; amostra}$ = número de onda máximo da absorção da β -caroteno na amostra (EL SEOUD et al., 2013) 168

Equação 24.
$$SD = \frac{\bar{\nu}_{max;DMANF,amostra}^0 - \bar{\nu}_{max;DMANF,amostra}}{\bar{\nu}_{max;DMANF,DMSO}^0 - \bar{\nu}_{max;DMANF,DMSO}},$$

onde, $\bar{\nu}_{max;DMANF}^0 = 28134 - 4884 \cdot SP_{\beta-caroteno}$ (equação de regressão linear de $\bar{\nu}_{max;DMANF}^0 \times SP$ para solventes que influenciam a DMANF apenas por meio da polarizabilidade) e $\bar{\nu}_{max;DMANF}$ = número de onda máximo da DMANF na amostra ou em DMSO (solvente fortemente dipolar escolhido como referência) (EL SEOUD et al., 2013)..... 169

Equação 25.
$$Eficiência\ de\ remoção\ do\ corante\ (\%) = \frac{A_0 - A_e}{A_0} 100,$$

onde, A_0 e A_e referem-se à absorbância inicial e final do corante, respectivamente 172

Equação 26.
$$Densidade\ aparente\ \left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{massa_{malha}(g)}{espessura_{malha}(cm) \times área_{malha}(cm^2)} \dots\dots 174$$

Equação 27.
$$Porosidade\ (\%) = \left(1 - \frac{densidade\ aparente_{malha}\left(\frac{g}{cm^3}\right)}{densidade\ aparente_{filme}\left(\frac{g}{cm^3}\right)}\right) \times 100 \dots\dots 174$$

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

Observação: por uma questão de homogeneidade no texto optou-se pelo emprego das siglas e abreviações em inglês e por não utilizar as siglas comumente empregadas para ésteres de celulose, por exemplo, acetato de celulose é conhecido como CA, porém aqui será abreviado para Cell-Ac, isto porque, não há uma convenção para os carboxilatos/tosilatos de celulose que foram chamados aqui de Cell-Carboxy/Ts.

AGU	Unidade anidroglicosídica (<i>anhydroglucose unit</i>)
AGU- <u>OH</u>	Hidroxilas da AGU
ATR	Refletância total atenuada
<u>C2</u>	carbono dois do anel imidazol(ólio)
C2- <u>H</u>	hidrogênio ligado ao carbono dois do anel imidazol(ólio)
C2- <u>OH</u>	Hidroxila ligada ao carbono dois da AGU
C3- <u>OH</u>	Hidroxila ligada ao carbono três da AGU
C6- <u>OH</u>	Hidroxila ligada ao carbono seis da AGU
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
Cell-Ac	Acetato de celulose
Cell-Bz	Benzoato de celulose
Cell-Carboxy/Ts	Carboxilato/tosilato de celulose
Cell-Ac/Ts	Acetato/tosilato de celulose
Cell-Ac/Ts _{mix}	Acetato/tosilato de celulose obtido por mistura física de Cell-Ts e Cell-Ac/Ts
Cell-Bu/Ts	Butanoato/tosilato de celulose
Cell-Hx/Ts	Hexanoato/tosilato de celulose
Cell-Ts	Tosilato de celulose
DAS	Solvente dipolar aprótico (<i>dipolar aprotic solvent</i>)
DMAc	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DMANF	2-(<i>N,N</i> -dimetilamino)-7-nitro-9H-fluoreno
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMNA	4-nitro- <i>N,N</i> -dimetilanilina
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsufóxido deuterado
DP	Grau de polimerização (<i>degree of polymerization</i>)

DS	Grau de substituição (<i>degree of substitution</i>)
DS_{Ac}	Grau de substituição do grupo acetato
$DS_{Ac\,mix}$	Grau de substituição do grupo acetato no Cell-Carboxy/Ts _{mix}
DS_{Acyl}	Grau de substituição do grupo acila
DS_{Bz}	Grau de substituição do grupo benzoato
DS_{Cl}	Grau de substituição do grupo deoxi-cloro
DS_{Hx}	Grau de substituição do grupo hexanoato
DS_{Ts}	Grau de substituição do grupo tosilato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>differential scanning calorimetry</i>)
DTBSB	Betaína- <i>o,o'</i> -di- <i>tert</i> -butilstilbazólio
E_{flow}	Energia de ativação de escoamento viscoso (<i>flow activation energy</i>)
E_T	Energia de transição interna da banda de transferência de carga da sonda pericrômica. Essa energia é usada para construção de escalas empíricas de polaridade do meio onde a sonda se encontra
$E_T(RB)$	Polaridade empírica determinada com a sonda RB
$E_T(sonda)$	Polaridade empírica determinada com sonda pericrômica genérica
$E_T(WB)$	Polaridade empírica determinada com a sonda WB
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier
HRC	Condições reacionais homogêneas (<i>homogeneous reaction conditions</i>)
I_c	Índice de cristalinidade (<i>index of crystallinity</i>)
IDT	Temperatura de início do evento de decomposição térmica (<i>initial decomposition temperature</i>)
IL	Líquidos iônicos (<i>ionic liquid</i>)
IL/DMSO	Mistura binária de líquido iônico/DMSO
MB	Azul de metileno (<i>methyl blue</i>)
MCC	Celulose microcristalina (<i>microcrystalline cellulose</i>)
MNI	1-metil-5-nitroindolina
MS	Solvente molecular (<i>molecular solvent</i>)

NA	4-nitroanilina
NI	5-nitroindolina
NMMO	<i>N</i> -metilmorfolina <i>N</i> -óxido
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
¹ H NMR	Espectroscopia NMR de próton
¹³ C NMR	Espectroscopia NMR de carbono-13
RCO	Grupo acila
<u>R</u> CO	Cadeia alquílica do grupo acila
<u>R</u> CO	Carbonila do grupo acila
RB	1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)
RMelmAc	Acetato de 1-alquil-3-metilimidazólio
RMelmCl	Cloreto de 1-alquil-3-metilimidazólio
AMelmBr	Brometo de 1-alil-3-metilimidazólio
AMelmCl	Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio
BMelmCl	Cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio
BDMelmCl	Cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio
C ₃ OMe ₂ ImAc	Acetato de 1-(2-metóxi-etil)-2,3-dimetilimidazólio
C ₃ OMelmAc	Acetato de 1-(2-métoxi-etil)-3-metilimidazólio
C ₄ Me ₂ ImAc	Acetato de 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazólio
C ₄ MelmAc	Acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio
EMelmAc	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio
EMelmCl	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
SA	Acidez de Lewis = capacidade de doação de ligações de hidrogênio
SB	Basicidade de Lewis = capacidade de recepção de ligações de hidrogênio (calculado pelas sondas NA/DMNA ou NI/MNI)
SD	Dipolaridade
SE	eletrólito forte (<i>strong eletrolyte</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (<i>scanning electron microscopy</i>)
SP	Polarizabilidade
SU-IV	Sudan-IV
TBAF	Fluoreto de tetrabutilamônio

TBSB	Betaína- <i>o-tert</i> -butilstilbazólio
T_{Decomp}	Temperatura de decomposição térmica (<i>temperature of decomposition</i>)
T_{exo}	Temperatura máxima do evento exotérmico na curva DSC
T_g	Temperatura de transição vítrea (<i>glass temperature</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>thermal gravimetric analysis</i>)
TG-MS	Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas (<i>thermal gravimetric mass spectroscopy</i>)
THF	Tetrahidrofurano
T_m	Temperatura de fusão (<i>melting temperature</i>)
UV-VIS	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
WB	1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridínio)
wt %	Porcentagem em massa
γ_L	Energia interfacial líquido-ar
γ_L^d	Componente dipolar da energia interfacial líquido-ar
γ_L^p	Componente polar da energia interfacial líquido-ar
γ_S	Energia de superfície (energia interfacial sólido-ar)
γ_S^d	Componente dipolar da energia interfacial sólido-ar
γ_S^p	Componente polar da energia interfacial sólido-ar
δ	Deslocamento químico
$\Delta\delta$	Variação do deslocamento químico ($\Delta\delta = \delta_{(celobiose/solvente)} - \delta_{(solvente)}$)
ΔH_{fusion}	Entalpia de fusão (<i>enthalpy of fusion</i>)
η	Viscosidade
θ	Ângulo de contato
θ_a	Ângulo de contato determinado em avanço
θ_{DIM}	Ângulo de contato determinado com diiodometano
θ_r	Ângulo de contato determinado em recesso
θ_w	Ângulo de contato determinado com água
$\Delta\theta$	Histerese do ângulo de contato
λ_{max}	Comprimento de onda de máxima absorção da banda de transferência de carga da sonda pericrômica

$\nu_{C=O}$	Modo vibracional de estiramento da carbonila do grupo acila
$A(\nu_{C=O})$	Área da banda FTIR de estiramento da carbonila do grupo acila
$\bar{\nu}(\nu_{C=O})$	Frequência da banda FTIR de estiramento da carbonila do grupo acila
$\nu_{ass}SO_2$	Modo vibracional de estiramento assimétrico do grupo SO_2 do tosilato
$\bar{\nu}(\nu_{ass}SO_2)$	Frequência da banda FTIR de estiramento assimétrico da ligação S=O do tosilato
χ_{DMSO}	Fração molar de DMSO

APRESENTAÇÃO

A busca por matéria-prima renovável, não tóxica e de fácil degradação no meio ambiente tem crescido nos últimos anos, como resultado do aumento do preço e diminuição das reservas de petróleo; e do impacto ambiental negativo causado pelo acúmulo de polímeros sintéticos que possuem longos períodos para degradação. A celulose contempla muitos dos requisitos desejados para substituição dos polímeros sintéticos oriundos de petróleo, por isso tem chamado atenção de pesquisadores e indústrias.

Por conta de sua estrutura química, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Ela degrada termicamente antes de fundir o que impossibilita seu processamento por extrusão. Essas dificuldades podem ser facilmente revertidas pela modificação química de sua estrutura produzindo os derivados de celulose. Por exemplo, a transformação da celulose em ésteres baixa sua temperatura de fusão (T_m) para valores similares aos observados para polímeros sintéticos comumente empregados pela indústria (polímero, T_m em °C): polietileno, 137; polipropileno, 176; poliamida (*nylon-6*), 270; acetato de celulose com grau de substituição (DS_{Ac} 3,0), 306; hexanoato de celulose (DS_{Hx} 3,0), 115; acetato/hexanoato de celulose (DS_{Ac} 1,0; DS_{Hx} 2,0), 141 (EL SEOUD, HEINZE, 2005).

Dentre os derivados de celulose, os éteres e os ésteres, são os mais importantes comercialmente. Os ésteres orgânicos e inorgânicos de celulose possuem amplo espectro de utilização em diferentes segmentos industriais, como

por exemplo, o farmacêutico, o de plásticos e o de tintas e revestimentos. O uso desses materiais é feito desde meados de 1830, após a síntese, pela primeira vez, de nitrato de celulose (KAMIDE, 2005).

Apesar de serem conhecidos e utilizados há quase dois séculos, os ésteres de celulose ainda são tema de inúmeras pesquisas que buscam sintetizar novos compostos, novas formas de melhorar seu desempenho e novas aplicações comerciais. Para isso, é necessário compreender como as mudanças estruturais ocorrem na derivatização; como essas mudanças impactam nas propriedades dos derivados de celulose e como se refletem nos requisitos de desempenho versus aplicação (EDGAR et al., 2001).

Esse projeto de doutoramento visa contribuir para a aquisição desses conhecimentos necessários ao sucesso do desenvolvimento e aplicação de ésteres de celulose. O estudo realizado atua em duas frentes: (i) estudo de novos solventes para dissolução de celulose e síntese de ésteres de celulose; e (ii) síntese, caracterização e avaliação da moldabilidade (*shaping*) de ésteres mistos de celulose contendo grupos carboxilato e tosilato com estrutura controlada.

Apesar de essas frentes estarem correlacionadas, pois se tratam de etapas de compreensão e desenvolvimento da química de ésteres de celulose, achou-se melhor tratá-las em separado, pois se entendeu que dessa forma a compreensão dos estudos realizados seria facilitada. Essa tese de doutoramento está dividida em quatro capítulos. No primeiro capítulo é apresentada uma fundamentação teórica dos conceitos importantes para a compreensão dos estudos realizados. No segundo capítulo são discutidos os resultados obtidos para o uso de líquidos iônicos (ILs) como solventes para dissolução e acilação da celulose. O terceiro capítulo compreende os estudos sobre os ésteres mistos de celulose. Por fim, no quarto e

último capítulo são apresentadas as conclusões gerais e perspectivas para trabalhos futuros. Os objetivos desse estudo também foram separados em dois de acordo com o assunto abordado e são apresentados individualmente nos Capítulos 2 e 3.

Deve-se ressaltar que por uma questão de homogeneidade no texto optou-se pelo emprego das siglas e abreviações dos termos em inglês e por não utilizar as siglas comumente empregadas para ésteres de celulose, por exemplo, acetato de celulose é conhecido como CA, porém aqui será abreviado para Cell-Ac, isto porque, não há uma convenção para os carboxilatos/tosilatos de celulose que foram chamados aqui de Cell-Carboxy/Ts

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. FONTES E OBTENÇÃO DA CELULOSE

Com uma produção anual estimada em aproximadamente $1,5 \times 10^{12}$ ton.ano⁻¹ (HEINZE, 2015), a celulose representa o polímero natural mais abundante na Terra e, em princípio, uma fonte inesgotável de matéria-prima para a crescente demanda por produtos biocompatíveis e ecologicamente corretos (KLEMM et al., 2005).

A celulose é encontrada em plantas, animais, algas, fungos e bactérias (**Figura 1**). A fonte mais utilizada para sua obtenção são os vegetais, dentre esses o algodão e as árvores têm grande destaque (KAMIDE, 2005). Outros materiais lignocelulósicos como bambu, bagaço de cana e resíduos agrícolas também são empregados na sua produção.

Nas plantas, a celulose é encontrada principalmente na parede celular juntamente com outros compostos:

- **Hemiceluloses**, polissacarídeos constituídos por diferentes tipos de unidades de açúcar (hexoses e pentoses) e ácido urônico (**Figura 2**), formando polímeros ramificados, amorfos e de baixa massa molecular. As hemiceluloses são comumente empregadas em revestimentos e embalagens, principalmente de alimentos e medicamentos (HANSEN, PLACKETT, 2008).

Figura 1. Fontes de celulose. Vegetal: Eucalipto (A); Bambu (B) e Algodão (C); animal: *Pyura spinifera*, tunicato (D); alga: *Cladophora glomerata* (D) e bactéria: *Komagataeibacter europaeus* (E). As fontes das fotos estão citadas na seção Referências pelo nome da espécie mostrada.

Figura 2. Principais açúcares e ácido constituintes das hemiceluloses (HANSEN, PLACKETT, 2008).

- **Ligninas**, polímeros altamente ramificados com estrutura 3D (**Figura 3**). Contém composição variável dependendo da sua origem, mas resultam basicamente da polimerização dos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico. Este composto confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras

celulósicas (NASEEM et al., 2016). Nos últimos anos, a lignina tem despertado a atenção de inúmeros cientistas que desejam obter compostos químicos de alto valor a partir dela, num processo conhecido como biorrefinaria. Sendo assim, a lignina guarda em sua estrutura uma alternativa para obtenção de inúmeros compostos que hoje têm origem no petróleo (RINALDI et al., 2016).

Figura 3. Estrutura esquemática da lignina (VANHOLME et al., 2010).

- **Constituintes menores**, conjunto de compostos que recebem esse nome por estarem em menores proporções. São constituídos por compostos de natureza polimérica (pectina, amido e proteínas), por compostos orgânicos de baixa massa molecular (terpenos, ácidos alifáticos, alcoóis, etc.) e por compostos inorgânicos, denominados cinzas (sais de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Si^{4+}) (D'ALMEIDA et al., 2013).

O teor e a proporção dos diferentes compostos na parede celular vegetal variam com a espécie e também sofrem influência de diversos fatores, como por exemplo, a região de crescimento da planta, idade, espécie, entre outros

(D'ALMEIDA et al., 2013). Na **Tabela 1** é mostrada uma comparação das composições típicas de materiais lignocelulósicos usados como fontes de celulose.

Tabela 1. Composição típica de algumas fontes de celulose (HEINZE, LIEBERT, 2001)

Fonte	Composição (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Constituintes menores
Palha de trigo	30	50	15	5
Bagaço de cana	40	30	20	10
Madeira de conífera (<i>Softwood</i>)	40-44	25-29	25-31	1-5
Madeira de folhosa (<i>Hardwood</i>)	43-47	25-35	16-24	2-8
Sisal	71	21	2	6
Algodão	95	2	0,9	0,4

A celulose é extraída da madeira e separada dos demais componentes da célula vegetal em um processo chamado polpação. Nesse processo as fibras do vegetal são individualizadas pela quebra das forças coesivas que as unem, empregando-se etapas mecânicas (cisalhamento) e/ou químicas e aquecimento (TOUCINI, 2013). Dentre os processos de polpação disponíveis destaca-se o processo *Kraft*, um dos processos mais empregados industrialmente, pois causa pouca degradação na celulose, apresenta flexibilidade em relação à madeira utilizada, tempo de tratamento curto, entre outros. No processo *Kraft*, hemicelulose, lignina e demais componentes da madeira são separados da celulose por dissolução a quente (155 °C – 175 °C) em soluções aquosas de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (TOUCINI, 2013).

O material obtido no processo de polpação é denominado pasta celulósica que possui coloração escura devido à presença residual de lignina e outros

compostos cromóforos (extrativos da madeira, íons metálicos, etc.), não removidos totalmente durante a etapa de polpação. Entretanto, muitas aplicações da pasta celulósica requerem que esta seja branca, por exemplo, a indústria de papel. Resumidamente, o branqueamento consiste no emprego de substâncias oxidantes que removem ou modificam os grupos cromóforos, dando origem a derivados não coloridos (REIS, 2013). O tipo e o número de etapas envolvidas no processo de branqueamento dependem das características da matéria-prima, do processo de polpação e da polpa desejada. Porém, de maneira geral, o branqueamento pode ser resumido nas etapas esquematizadas na **Figura 4**.

Figura 4. Esquema das etapas envolvidas no processo de branqueamento e foto de pastas celulósicas obtidas em diferentes etapas desse processo (REIS, 2013; *Polpa branqueada*).

Durante o processo de polpação e branqueamento, a celulose sofre degradação o que influencia o rendimento, o tamanho médio das cadeias, a pureza da pasta celulósica obtida o que se reflete nas propriedades físicas (resistência mecânica e alvura) dos produtos confeccionados com essa pasta (REIS, 2013). Sendo assim, a escolha do método de polpação e de branqueamento deve ser pautada pela destinação a ser dada à pasta celulósica. Por exemplo, no Brasil, 41 % da celulose produzida se destinam à indústria de papel (IBÁ, 2017) e nesse mercado é comum a necessidade de polpa de elevada alvura o que implica em muitas etapas de branqueamento. Porém o cuidado com o grau de degradação da fibra é necessário para evitar perdas de resistência à tração do papel formado, o que levaria a quebras no processo de formação de folhas e consequentemente aumento de custos para a indústria papeleira.

Para produção de derivados de celulose são necessárias polpas de celulose com elevado grau de pureza (KLEMM et al., 1998). Em escala laboratorial, normalmente emprega-se celulose microcristalina (MCC), por ser um material de elevada pureza cujas soluções apresentam viscosidade relativamente baixa (HEINZE, 2015).

A MCC é um polímero cristalino, com grau de polimerização (*DP*) relativamente baixo (**Tabela 2**). A fonte da pasta celulósica para MCC pode ser algodão, madeira, casca de coco, palha de milho e outros (HINDI, 2017). Ela é produzida, principalmente, por hidrólise ácida (HCl ou H₂SO₄) da pasta celulósica branqueada (HEINZE, 2015). Esse processo é preferido devido ao curto tempo de reação (se comparado aos demais processos), possibilidade de aplicação em processo contínuo, consumo limitado de ácido e por permitir a obtenção de partículas finas de MCC (HINDI, 2017). A desvantagem é que o tratamento com

H₂SO₄ pode oxidar a celulose levando à introdução de carbonilas na estrutura polimérica (HEINZE, 2015).

Após o tratamento ácido, a MCC é filtrada em peneira (710 µm), neutralizada e seca, principalmente, por processo “*spray-drying*”. O controle das condições de secagem permite a obtenção de partículas de MCC (**Figura 5**) com diferentes graus de aglomeração e umidade (HINDI, 2017). Nesse trabalho foi utilizada a MCC PH 101 (**Figura 5A**) cujo tamanho médio das partículas é de 50 µm. Nesse caso uma etapa adicional de moagem da MCC é realizada (HINDI, 2017).

Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura de amostra de MCC com diferentes granulometria. A barra da escala corresponde a 100 µm (HINDI, 2017).

1.2. ESTRUTURA MOLECULAR E PROPRIEDADES DA CELULOSE

A celulose foi isolada pela primeira vez em 1838 pelo químico francês Anselme Payen. Independentemente da fonte de celulose, a proporção de elementos C, H, O coincide com aquela calculada para uma unidade anidra de

glicose (AGU), C: 44,4 %; H: 6,2 %; O: 49,4 %, indicando que sua fórmula molecular é $C_6H_{10}O_5$ (KAMIDE, 2005; KLEMM et al., 2005).

Na **Figura 6** é mostrada a estrutura molecular da celulose, um polissacarídeo linear constituído por um único tipo de açúcar, a β -D-glicose, unidos entre si por ligações β -1,4-glicosídicas. As unidades monoméricas que formam a cadeia de celulose são as AGU de massa molecular 162 g.mol^{-1} . A unidade repetitiva da celulose é formada por duas unidades de AGU e é denominada celobiose.

Figura 6. Estrutura molecular da β -D-glicose e da celulose. Os números em vermelho indicam a convenção de numeração dos átomos de carbono da AGU. n corresponde ao grau de polimerização.

O número de AGU presentes na molécula de celulose corresponde ao *DP*. Como as moléculas de celulose possuem tamanhos diferentes, o *DP* de uma amostra de celulose corresponde a um valor médio e depende da fonte e do tratamento empregado no isolamento do biopolímero como evidenciado pelos dados apresentados na **Tabela 2** (KLEMM et al., 1998).

Tabela 2. Grau de polimerização de celuloses obtidas de diferentes fontes e diferentes métodos de isolamento (KLEMM et al., 1998)

Material	Grau de polimerização
Celulose bacteriana (<i>Acetobacter xylinum</i>) ^{a)}	12000 - 15000
Algodão nativo	até 12000
Línter de algodão branqueado	800 - 1800
Polpa de madeira (polpa para dissolução)	600 - 1200
Fibras de celulose sintéticas	250 - 500
Celulose microcristalina	100 - 200

Nota da Tabela 2:

a) WATANABE et al. (1998).

O *DP* é, normalmente, determinado viscosimetricamente a partir da celulose dissolvida em solução aquosa de hidróxido de etilenodiamina cúprica 0,5 mol.L⁻¹ (CUEN, [Cu(NH₂-(CH₂)₂-NH₂)(OH)₂], que dissolve a celulose por complexação com as hidroxilas da AGU (ABNT NBR ISO 5351, 2012). Nesse método, solução diluída de celulose é empregada para que a viscosidade não dependa da concentração da solução. Então se pode considerar que a viscosidade da solução reflete às propriedades das cadeias poliméricas individuais permitindo o uso do modelo de Inmergut, Schurz e Mark (**Equação 1**). O *DP* é calculado multiplicando-se a massa molecular média pela massa molecular de cada AGU (162 g.mol⁻¹).

$$[\eta] = K(\bar{M})^a \quad (1)$$

onde, $\bar{M}$ é a massa molecular média do polímero, K e a são constantes empíricas que para solução de celulose/CUEN valem $13,13 \times 10^{-3}$ e 0,905, respectivamente (DE ALMEIDA, 2009).

Como resultado do processo de polimerização, as AGUs das extremidades da celulose não são equivalentes (**Figura 6**), em uma das pontas o carbono anomérico

(C1) está livre e em equilíbrio com a sua forma aldeídica, o que torna essa extremidade redutora. Na outra extremidade, o carbono anomérico está envolvido na ligação β -1,4-glicosídica e, portanto, não está em equilíbrio com a forma aldeído. Essa extremidade é dita não redutora (OLSSON, WESTMAN, 2013). Cada AGU contém três grupos hidroxilas livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6 (**Figura 6**). Essas hidroxilas são responsáveis pela reatividade da celulose como será discutido de forma mais aprofundada na **seção 1.4**. Elas também interagem entre si e com o oxigênio do anel glicosídico por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas distintas) (**Figura 7**).

Figura 7. Representação das ligações intra e intermoleculares nas cadeias de celulose (PINKERT, MARSH, PANG, 2010).

As ligações de hidrogênio intramoleculares conferem rigidez à cadeia polimérica e as interações intermoleculares promovem agregação e ordenamento das macromoléculas (OLSSON, WESTMAN, 2013). Ambas são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular na fibra de celulose: as moléculas do biopolímero se alinham, formando as microfibrilas; as microfibrilas se agregam em

fibrilas mais espessas (macrofibrilas) que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes da fibra vegetal (HEINZE, 2015), como esquematizado na

Figura 8.

Figura 8. Esquema da associação da celulose para formação da fibra celulósica da parede celular de plantas (HEINZE, 2015).

O ordenamento das moléculas de celulose na fibra vegetal não ocorre de forma homogênea, sendo observadas porções altamente ordenadas (regiões cristalinas) e porções menos ordenadas (regiões amorfas ou não cristalinas). Ambas as regiões não possuem fronteiras bem definidas e a razão entre elas, denominada de índice de cristalinidade (I_C), varia conforme a origem, o tratamento empregado na obtenção da celulose e o método de determinação utilizado. Na **Tabela 3** são apresentados valores típicos de I_C de diferentes pastas celulósicas obtidos por difração de raios X.

Tabela 3. Índice de cristalinidade de pastas celulósicas de diferentes origens (KLEMM et al., 2005)

Fonte da celulose	I_c (%) ^{a)}
Alga	> 80
Bactéria	65-79
Algodão	56-63
Rami	44-47
Madeira (processo sulfato)	50-56 ^{b)}
Madeira (processo viscase)	27-40 ^{b)}

Notas da Tabela 3:a) I_c determinados pela técnica de difração de raios X;

b) KLEMM et al. (1998), p.16).

A conformação da celulose nas regiões cristalinas pode mudar de acordo com o tratamento químico aplicado à polpa celulósica, o que dá origem a diferentes polimorfos de celulose (**Figura 9**). Os mais comuns são a celulose I e a celulose II. A celulose I corresponde àquela encontrada na polpa obtida de vegetais e é a forma predominante na natureza. A celulose II é a forma mais estável, sendo obtida no processo de mercerização (tratamento com hidróxido de sódio) (ROJAS, 2013). A conversão de celulose I em celulose II é considerada irreversível, ou seja, celulose I não pode ser obtida por tratamento químico ou físico da celulose II (KLEMM et al., 1998).

Figura 9. Esquema de formação dos polimorfos de celulose (ROJAS, 2013).

A forte rede de ligações de hidrogênio da celulose contribui para sua insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns, que associada ao fato dela se decompor antes de fundir (GLASSER et al., 1995) e, portanto, não poder ser processada por extrusão, impossibilita sua aplicação pela indústria na substituição de polímeros sintéticos. Sendo assim, as estratégias empregadas para possibilitar o processamento da celulose são:

- (i) *regeneração a partir de solução de celulose em solvente adequado*, uma solução de celulose é vertida a um não solvente (tipicamente água ou álcool) o que resulta na precipitação da celulose com forma desejada: filmes, esferas ou fibras;
- (ii) *derivatização da celulose*, modificação química das hidroxilas da celulose para obtenção de um produto derivado (normalmente éster ou éter de celulose) que, em geral, pode ser processado na forma fundida ou a partir de solução em solventes orgânicos (ésteres de celulose) ou em água (éteres não iônicos ou iônicos de celulose).

Os objetivos desse trabalho de doutoramento se encaixam principalmente na segunda estratégia mencionada. Ambos os processos citados dependem (em maior ou menor grau) da obtenção de soluções de celulose, tema da próxima seção.

1.3. DISSOLUÇÃO DA CELULOSE

A dissolução da celulose é importante não apenas para sua derivatização, como também para sua caracterização (por exemplo, a determinação do *DP* por meio de medidas viscosimétricas emprega solução de celulose em hidróxido de

etilenodiamina cúprica, (ABNT NBR ISO 5351, 2012)) e para sua moldagem (“*shaping*”) que é feita por regeneração a partir de uma solução de celulose por meio da evaporação de solvente ou por precipitação em não solvente. Com relação à moldagem da celulose, a obtenção de fibras, principalmente para indústria têxtil, se torna cada vez mais necessária uma vez que projeções publicadas em 2011 indicavam que em 2030 haverá um descompasso entre a demanda populacional e a oferta de celulose provinda de algodão, o chamado “*cellulose gap*” (HÄMMERLE, 2011). Dessa forma, a busca por novos e adequados solventes para celulose e a compreensão dos mecanismos de dissolução desse biopolímero são de extrema importância para o futuro de sua aplicação tecnológica.

A dissolução da celulose pode ser descrita em termos de uma sucessão de múltiplas etapas, nas quais a difusão do solvente para dentro da estrutura do sólido aumenta o grau de separação das cadeias poliméricas até chegar à condição ideal de solução, que corresponde às cadeias totalmente isoladas em soluções bastante diluídas (**Figura 10**). O estágio intermediário da dissolução é chamado intumescimento, ou seja, moléculas de solvente penetram a estrutura da fibra celulósica pela interação com o polímero, causando mudanças significativas no volume e nas propriedades físicas da celulose, entretanto o estado sólido ou semissólido é mantido (OLSSON, WESTMAN, 2013).

A eficiência da separação das cadeias poliméricas pelo solvente é governada tanto por fatores termodinâmicos como por fatores cinéticos. Por apresentar um elevado *DP*, a difusão das moléculas de celulose em solução é prejudicada, dificultando sua dissolução. O aumento da temperatura e agitação física da suspensão de celulose (controles cinéticos) auxiliam a dissolução, pois diminui a viscosidade do meio facilitando a difusão das macromoléculas e promove a

separação física das cadeias poliméricas intumescidas pelo cisalhamento físico causado pela agitação, respectivamente (OLSSON, WESTMAN, 2013).

Figura 10. Representação esquemática do arranjo de cadeias poliméricas em diferentes estágios de dissolução (GRASSINO, 2000).

Com relação ao fator termodinâmico a regra é clara, a energia livre de Gibbs do processo de dissolução deve ser menor que zero (**Equação 2**). Portanto, o termo de entropia deve ser maximizado e o termo de entalpia minimizado. O elevado *DP* da celulose faz com que o ganho entrópico durante a dissolução não seja muito grande. Dessa forma, a minimização do termo entálpico, que corresponde às interações entre celulose/solvente, se torna decisivo para dissolução desse biopolímero (OLSSON, WESTMAN, 2013). É por isso, que as discussões sobre dissolução de celulose, em sua grande maioria, focam nas interações entre a celulose e o sistema solvente.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2)$$

onde, ΔG é a energia livre de Gibbs; ΔH é a entalpia, T é a temperatura, em kelvin e ΔS é a entropia.

A insolubilidade da celulose em solventes comuns é frequentemente atribuída à extensa e forte rede de ligações de hidrogênio e à cristalinidade das fibras de

biopolímero. Mais recentemente, uma série de trabalhos foram publicados chamando a atenção para o fato da celulose ser anfifílica (**Figura 11**) e portanto, para a importância das interações hidrofóbicas (em soluções aquosas) ou solvofóbicas (em solventes não aquosos) entre celulose e solvente na sua dissolução (LINDMAN, KARLSTRÖM, STIGSSON, 2010; MEDRONHO et al., 2012; MEDRONHO, LINDMAN, 2014; MEDRONHO et al., 2015).

Dessa forma, pode-se dizer que um solvente adequado para celulose deve apresentar as seguintes características: (i) ser capaz de penetrar na fibra de celulose, atingindo seu interior e promovendo a separação das cadeias poliméricas; (ii) ser capaz de romper as ligações de hidrogênio intermoleculares da celulose e estabilizá-las pela formação de novas ligações; (iii) ser anfifílico, estabilizando tanto a parte polar (hidroxilas) quanto à parte apolar (plano do anel glicosídico) da celulose.

Figura 11. Representação da superfície de van der Waals da cadeia de celulose observada de cima (A) e pelo lado (B). Os átomos de oxigênio e os átomos de carbono estão representados em preto e cinza, respectivamente. As regiões hidrofílicas e hidrofóbicas são destacadas pelas elipses tracejadas. Os prótons alifáticos estão em posição axial em relação ao anel glicosídico e não foram representados para que as imagens ficassem claras (MEDRONHO, LINDMAN, 2014).

Os solventes conhecidos para celulose podem ser classificados como solventes derivatizantes ou não derivatizantes dependendo da interação entre os grupos hidroxila da AGU e as moléculas de solvente. Na **Figura 12** é apresentado um esquema da classificação de sistemas solventes para celulose, onde foram destacados alguns sistemas de importância comercial ou acadêmica, que serão discutidos em maior profundidade nessa Tese.

Figura 12. Classificação dos solventes para celulose. NMMO = *N*-metilmorfolina *N*-óxido, ILs = líquidos iônicos; SE/DAS = eletrólitos fortes/solvente aprótico dipolar.

1.3.1. Solventes Derivatizantes

Compreende o grupo de solventes onde a dissolução da celulose ocorre devido à formação de ligações covalentes, levando a derivados (éter, éster ou acetal) de estabilidade variável. Os grupos funcionais introduzidos durante a dissolução podem ser facilmente removidos na etapa de regeneração da celulose. A principal desvantagem dessa classe de solventes é a presença de reações paralelas

durante a dissolução e a formação de estruturas indefinidas que leva a produtos com baixa reprodutibilidade (HEINZE, KOSCHELLA, 2005).

Dentro dessa classe de solventes, CS_2 que dissolve o chamado álcali-celulose, é, sem dúvidas, o mais importante. Esse solvente é utilizado no principal processo industrial de produção de fibras de celulose regenerada. Esse processo é denominado “viscose” e a fibra regenerada é conhecida como “rayon”. Em 2016, a produção anual de fibras de celulose por processo viscose foi estimada em 5,3 milhões de toneladas, o que corresponde à cerca de 5 % das fibras sintéticas produzidas nesse ano (99 milhões de toneladas, incluindo fibras sintéticas derivadas do petróleo, lã e fibras de celulose regenerada) (LENZING, 2018).

O processo viscose consiste de três etapas (**Figura 13**): (i) formação do álcali-celulose pela reação com NaOH , que provoca a diminuição do DP para *ca.* 270-350; (ii) formação de xantato de celulose (**Figura 13B**), produto de elevada viscosidade o que dá nome ao processo) pela reação com CS_2 ; e (iii) regeneração da celulose na forma de fibra em solução de sulfato de Na_2SO_4 (ou ZnSO_4)/ H_2SO_4 (WILKES, 2001).

Apesar de ser amplamente utilizado, o processo viscose emprega substâncias de alta toxicidade ambiental e para saúde humana (sais de metais pesados; CS_2 , soluções extremamente alcalinas e ácidas), o que encarece o tratamento dos resíduos do processo (água de rejeito e gases liberados). Além disso, o processo é complexo e demorado, um ciclo de produção pode levar mais de uma semana (QI, 2017). Essas desvantagens motivam, até hoje, a busca por novos processos de custo viável e ambientalmente correto.

Uma alternativa ambientalmente favorável é o processo Carbacell. Nesse processo, as etapas de dissolução da celulose são semelhantes aos usados no

processo viscose (**Figura 14**), entretanto uma solução aquosa ou orgânica de ureia é utilizada no lugar do tóxico CS_2 (ROSE, PALKOVITS, 2011). Nesse processo o derivado intermediário formado é o carbamato de celulose (**Figura 14B**), um composto relativamente estável em temperatura ambiente que pode ser armazenado por mais de um ano.

Figura 13. Esquema de reações envolvidas no processo viscose. (A) formação do álcali-celulose; (B) formação do xantato de celulose e (C) regeneração da celulose (QI, 2017).

Apesar das vantagens ambientais em relação ao processo viscose, o processo Carbacell ainda não é empregado industrialmente devido ao seu alto custo de implementação resultante das necessidades de catalisadores, de solventes orgânicos, de longos tempos de reação e de altas temperaturas (ROSE, PALKOVITS, 2011).

Figura 14. Esquema de reações envolvidas no processo carbamato. (A) Formação do álcali-celulose; (B) formação do carbamato de celulose e (C) regeneração da celulose (QI, 2017).

1.3.2. Solventes Não Derivatizantes

Solventes não derivatizantes da celulose são aqueles que atuam apenas pela interação intermolecular entre solvente e celulose, por exemplo, pela formação de ligações de hidrogênio. Esses solventes podem ser divididos em aquosos e não aquosos (HEINZE, KOSCHELLA, 2005).

Dentre os solventes aquosos, o destaque é para a solução aquosa do *N*-metilmorfolina *N*-óxido (NMMO, **Figura 15A**). A forma mono-hidratada desse composto é capaz de dissolver ca. 21 % em massa de celulose (72 °C – 120 °C) (ROSENAU et al., 2001). Além disso, a possibilidade de reciclagem de 99 % desse solvente após o uso o tornou viável para aplicação na preparação de fibras sintéticas de celulose que recebem diversos nomes comerciais: Lyocell® (Lenzing); Tencel® (Courtaulds); Alceru® (TITK Rudolstadt) e Newcell® (Akzo Nobel) (LIEBERT, 2010).

A interação do NMMO com a celulose ocorre pela formação de um complexo de ligação de hidrogênio entre polímero e solvente (**Figura 15B**). Como o oxigênio do óxido pode formar apenas duas ligações de hidrogênio, a água compete com a celulose pela interação com NMMO. Essa competição é a base central do processo industrial para produção de fibras celulósicas empregando esse solvente.

O NMMO é termicamente instável, seu aquecimento pode formar radicais pela quebra homolítica da ligação N-O, um processo extremamente exotérmico (222 kJ.mol^{-1}), o que leva à perda de solvente e torna o processo de dissolução explosivo. Além do risco de explosão, a formação dos radicais de NMMO dá origem a reações paralelas que diminuem o *DP* da celulose regenerada (ROSENAU et al., 2001).

Figura 15. (A) *N*-metilmorfolina *N*-óxido (NMMO), (B) complexo de ligação de hidrogênio entre celulose e NMMO formado durante o processo de dissolução (KLEMM et al., 1998).

Dentre os solventes não derivatizantes não aquosos destacam-se as misturas de eletrólitos fortes (SE) e solvente dipolar aprótico (DAS) como é o caso do LiCl/*N,N*-dimetilacetamida (LiCl/DMAc) e do fluoreto de tetrabutylamônio trihidratado em DMSO (TBAF/DMSO).

O LiCl/DMAc é muito útil para caracterização da celulose e preparação de inúmeros derivados, em escala laboratorial. Na análise de celulose, o solvente se destaca por ser incolor, compatível com colunas cromatográficas e pelo fato da dissolução ocorrer sem degradação (ou degradação mínima) da cadeia polimérica, mesmo para compostos de elevada massa molecular como celulose bacteriana (HEINZE, KOSCHELLA, 2005).

O mecanismo de dissolução da celulose por LiCl/DMAc ainda não está totalmente elucidado e é tema de inúmeras pesquisas. A teoria mais aceita é que a dissolução ocorre pela formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da AGU, um macrocátion formado por Li^+ -DMAc e Cl^- (**Figura 16**) (MCCORMICK, CALLAIS, HUTCHINSON, 1985; EL SEOUD, NAWAZ, ARÊAS, 2013). Essa proposta é suportada por dados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) de lítio-7, que indicam que a esfera de solvatação do Li^+ muda com a concentração de celulose e dados de solvatocromismo (ver **seção 1.6.3.1**) que mostram que a basicidade do meio, devido ao Cl^- e C=O (DMAc) afetam muito mais a solubilidade da celulose que a acidez do Li^+ (EL SEOUD, NAWAZ, ARÊAS, 2013).

Figura 16. Esquema proposta para o mecanismo de dissolução da celulose em LiCl/DMAc (EL SEOUD, NAWAZ, ARÊAS, 2013).

A eficiência do LiCl/DMAc na dissolução da celulose é extremamente sensível à água, o conteúdo máximo de água deve ser $< 3\%$. Portanto, um processo de ativação da celulose, para remoção da água adsorvida, é necessário, além é claro do emprego de DMAc e LiCl secos. A ativação é feita com aquecimento (REGIANI et al., 1999) ou destilação de parte de DMAc presente no sistema DMAc/LiCl/celulose (ca. 25 %) (EL SEOUD, NAWAZ, ARÊAS, 2013), ambos os protocolos demandam tempo e consomem muita energia, o que contribui para inviabilização do uso desse sistema solvente pela indústria. Além disso, o aquecimento de DMAc/LiCl leva a formação de compostos derivados de DMAc que em presença de celulose causam a despolimerização do biopolímero. A reação que ocorre em maior extensão é aquela provocada pelo cátion *N,N*-dimetilcetenimínio formado em temperaturas maiores que $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 17**). Apesar de ser formado em pequenas quantidades, o cátion é extremamente reativo e pode ser rapidamente repostado em solução após seu consumo pela reação com a celulose fazendo com que a despolimerização ocorra em grande extensão (ROSENAU, POTTHAST, KOSMA, 2006).

Apesar das soluções de celulose em LiCl/DMAc serem claras e macroscopicamente homogêneas, não é raro que microscopicamente as cadeias poliméricas estejam agregadas. A formação de agregados de celulose (chamados de “*fringed micelles*”, **Figura 18**) e o número de moléculas associadas nesses agregados dependem das propriedades estruturais da celulose (DP , I_c), sua concentração em solução e do método de preparação da solução (CIACCO et al., 2010). A formação desses agregados em solução terá efeitos diretos na derivatização da celulose por conta da diminuição da acessibilidade das hidroxilas.

Figura 17. (A) Esquema da formação do cloreto de *N,N*-dimetilcetenimínio pelo aquecimento acima de 120 °C de DMac/LiCl; (B) esquema da despolimerização da celulose causada pela reação com cloreto de *N,N*-dimetilcetenimínio (ROSENAU, POTTHAST, KOSMA, 2006).

Figura 18. Modelo de agregados de celulose, “*finged micelle*”, formados durante a dissolução em LiCl/DMAc (CIACCO et al., 2010).

O uso TBAF/DMSO como solvente para celulose é relativamente recente. No ano de 2000, Heinze et al. mostraram que esse sistema era capaz de dissolver ~3 % (em massa) de celulose em apenas 15 minutos sem necessidade de pré-tratamento (HEINZE et al., 2000). Desde então pesquisas têm sido realizadas com o intuito de compreender o mecanismo de dissolução (ÖSTLUND et al., 2009) e o uso desse sistema para derivatização da celulose (CIACCO et al., 2003; ASS, FROLLINI, HEINZE, 2004; RAMOS, FROLLINI, HEINZE, 2005; RAMOS et al., 2005).

O mecanismo de dissolução da celulose no TBAF/DMSO é semelhante ao proposto para LiCl/DMAc no que diz respeito à formação de ligações de hidrogênio entre OH-AGU, ânion e macrocátion $\text{TBA}^+\text{-DMSO}$ (**Figura 19**) (PINKERT, MARSH, PANG, 2010). Estudos de ^{19}F NMR e de ^1H NMR mostram a formação de ligações de hidrogênio fortes entre $\text{AGU-}\underline{\text{OH}}\cdots\text{F}^-$ que causam a dissolução do biopolímero. A dissolução é ainda favorecida pela repulsão eletrostática entre as cadeias de celulose negativamente carregadas devido aos ânions fluoretos adsorvidos (ÖSTLUND et al., 2009) e por impedimento estérico causado pela presença do cátion volumoso TBA^+ nas vizinhanças da cadeia celulósica negativamente carregada pelos ânions F^- (IDSTRÖM et al., 2017).

Um dos problemas associados ao uso do TBAF/DMSO na química de celulose é a presença da água de hidratação além da sua elevada higroscopicidade. Assim, em contato com ar, a solução de TBAF/DMSO adsorve água continuamente por horas (FIDALE et al., 2006). A presença de água (não solvente para celulose) no meio de dissolução da celulose diminui a solubilidade do biopolímero levando à formação de soluções viscosas ou gel (**Figura 20**). No caso do uso da solução de celulose para derivatização, a água pode causar hidrólise do reagente derivatizante prejudicando o *DS* do produto obtido.

Figura 19. Esquema simplificado das interações entre (A) TBAF e DMSO e (B) TBAF/DMSO e celulose (PINKERT, MARSH, PANG, 2010).

Figura 20. Ilustração esquemática do mecanismo de gelificação da celulose dissolvida em TBAF/DMSO, onde os quadrados verdes representam o F^- , as linhas pretas representam a celulose e os círculos amarelos destacam as regiões onde ocorre a regeneração das ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose. (A) Solução da celulose; (B) a adição de água causa remoção de íons fluoreto da cadeia celulósica pela interação água- F^- ; (C) as regiões das cadeias celulósicas sem F^- estabelecem ligações de hidrogênio entre si causando a reagregação das cadeias poliméricas formando gel (ÖSTLUND et al., 2009).

Outros sais de nitrogênio quartenário contendo carboxilatos, haletos, hidróxidos e fosfatos como ânion (**Figura 21**), também possuem capacidade de dissolução da celulose, tanto puros quanto em misturas com água ou solvente molecular (MS) (**Tabela 4**), entretanto ainda são pouco explorados (KOSTAG et al., 2018).

Figura 21. Estruturas moleculares gerais de eletrólitos a base de nitrogênio quartenário capazes de dissolver celulose (KOSTAG et al., 2018).

Tabela 4. Exemplos de solubilidade de celulose em carboxilatos de amônios quartenários (KOSTAG et al., 2018)

Solvente	Celulose dissolvida (wt%)	Condições de dissolução	Tipo de celulose (DP)
N ₁₂₂₂ Fo/Ácido fórmico/H ₂ O (92/2/6 wt %) ^{a, b)}	10	80 °C, 15 min	MCC (330)
TBAAcO/DMSO (15/85 wt %) ^{c)}	1	RT, 13 min ^{g)}	Algodão (4080)
TBAAcO/DMSO (33/67 wt %) ^{d)}	15	40 °C	MCC (330)
DMSO/TAAF.H ₂ O (93/7 wt %) ^{e)}	1.5	RT, 15 min	MCC (175) Algodão (920)
Acetato de N,N-alil-metilmorfolínio ^{f)}	28	100 °C	MCC (789)

Notas da Tabela 4:

- a) N₁₂₂₂Fo = formiato de metil-trietilamônio;
b) KÖHLER, LIEBERT, HEINZE (2009);
c) HUANG et al. (2016);
d) CASARANO et al. (2011b);
e) IDSTRÖM et al. (2017);
f) RAUT et al. (2015);
g) RT = temperatura ambiente (“room temperature”).

Alguns desses sais apresentam ponto de fusão abaixo de 100 °C, por exemplo o acetato de 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno (T_m 63 °C), o brometo de trioctil-propilamônio (T_m 74 °C) e o TBAF (T_m 60 °C), o que permite classificá-los

como ILs. Os ILs compreendem uma classe de solventes não derivatizantes e não aquosos importantes para celulose, que têm sido tema de inúmeras pesquisas nas últimas décadas.

Além do ponto de fusão baixo, os sais de nitrogênio quartenário apresentam similaridades com os ILs quanto à interação com celulose. A presença de ânions básicos e cátions assimétricos e volumosos favorecem a dissolução de celulose em ambos os sistemas. Como o uso de ILs para dissolução e acilação da celulose foi um dos temas abordados no presente trabalho de doutoramento, uma discussão mais aprofundada sobre eles será feita na subseção a seguir.

1.3.2.1. Líquidos iônicos como solventes para celulose

Líquidos iônicos são sais orgânicos que apresentam ponto de fusão abaixo da temperatura de ebulição da água, ou seja, abaixo de 100 °C (EL SEOUD et al., 2007). Apesar de serem conhecidos desde a década de 1930, foi somente em 2002, após a publicação de trabalho que mostrava que o cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio era capaz de dissolver elevada quantidade de celulose (10 % – 20 %) em períodos curtos de tempo (1 h – 12 h) sem pré-tratamento, que as atenções se voltaram para tais compostos dentro da área da celulose (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012). Desde então, ILs têm sido aplicados em vários campos da química da celulose como dissolução para regeneração, derivatização em condições homogêneas e processamento de biomassa, por exemplo, para separação dos componentes da madeira (OLSSON, WESTMAN, 2013).

O uso de ILs na dissolução e derivatização homogênea da celulose ainda está restrito à área acadêmica, mas o grupo de pesquisa do Prof. Sixta

(Universidade Aalto, Finlândia) desenvolveu um processo de regeneração da celulose para obtenção de fibras para indústria têxtil similar ao processo do NMMO, porém empregando DBNHAc (acetato de 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno) como solvente. Esse novo processo recebeu o nome de “*loncell*” e as fibras obtidas têm características físicas semelhantes às fibras provenientes dos demais processos (HUMMEL et al., 2015; SIXTA et al., 2015; MICHUD et al., 2015).

O grande interesse pelos ILs se justifica por suas propriedades e características, dentre as quais se podem destacar (EL SEOUD et al., 2007):

- o alinhamento com alguns dos princípios da chamada “química verde”, que tem como intuito reduzir o impacto ambiental e direcionar os processos químicos rumo ao desenvolvimento sustentável;
- a facilidade de modulação das propriedades físico-químicas (temperatura de fusão, viscosidade, miscibilidade com água e solventes orgânicos, etc.) pela combinação correta entre ânions e cátions;
- a facilidade de síntese, grande número dos ILs podem ser preparados pela mistura estequiométrica de reagentes em presença ou não de solvente adequado, seguido de etapas de purificação por lavagem com solventes orgânicos e secagem sob pressão reduzida;
- a pressão de vapor extremamente baixa, mesmo em altas temperaturas, o que previne sua perda para o meio ambiente por evaporação; e
- a elevada estabilidade térmica e, normalmente, química, além de alta polaridade.

Dentre os inúmeros ILs possíveis de serem sintetizados, verificou-se que somente os sais orgânicos de cadeia assimétrica e contendo heteroátomo em sua estrutura interagem com a celulose de forma adequada formando soluções (**Tabela 5**). Portanto, os sais de dialquilimidazólio, de piridínio e de amônio e fosfônio quartenário (**Figura 22**) são os comumente empregados na química da celulose (LIEBERT, 2010). Entre os ânions se destacam aqueles capazes de formar ligações de hidrogênio com a celulose, por exemplo, haletos, carboxilatos e dialquilfosfonatos.

Tabela 5. Solubilidade e *DP* de amostras de celulose em ILs (LIEBERT, HEINZE, 2008)

<i>Celulose</i>		<i>Solvente^{a)}</i>					
Tipo	<i>DP</i>	<i>BMelmCl</i>		<i>BMPyCl</i>		<i>BDTACl</i>	
		% ^{b)}	<i>DP^{c)}</i>	% ^{b)}	<i>DP^{c)}</i>	% ^{b)}	<i>DP^{c)}</i>
MCC	286	18	307	39	172	5	327
Polpa de madeira, processo sulfito	593	13	544	37	412	2	527
Línter de algodão	1198	10	812	12	368	1	966

Notas da Tabela 5:

a) BMelmCl = cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio; BMPyCl = cloreto de 1-(1-butil)-3-metilpiridínio; BDTACl = cloreto de benzildimetil(tetradecil)-amônio;

b) Solubilidade da celulose nos referidos ILs;

c) Grau de polimerização da celulose regenerada a partir de solução no IL indicado.

Os sais de imidazólio contendo diferentes cadeias alquílicas são os mais amplamente pesquisados na dissolução e derivatização da celulose, incluindo o presente trabalho. Por esse motivo as discussões aqui feitas sobre dissolução em ILs se focará nessa classe de solventes, embora muitos dos conceitos discutidos aplicam-se igualmente para outras classes de ILs.

Figura 22. Estruturas moleculares de cátions e ânions empregados na síntese de ILs comumente usados na química de celulose (EL SEOUD et al., 2007).

Resultados de espectroscopia ¹³C NMR mostraram que a dissolução da celulose em ILs ocorre pela interação física (formação de ligação de hidrogênio) entre solvente/soluto, sem a formação de derivados (HEINZE, SCHWIKAL, BARTHEL, 2005). A contribuição para o mecanismo de dissolução de cada componente do sal (ânion e cátion), bem como se agem isolados ou em pares, ainda é tema de intensa pesquisa e discussão na literatura (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012). O fato é que ambas as espécies influenciam a dissolução da celulose e podem formar ligações de hidrogênio com as AGU-OH. Um esquema do mecanismo de dissolução da celulose proposto para o cloreto de 1-alquil-3-metilimidazólio (RMImCl) é ilustrado na **Figura 23**.

A influência do ânion na dissolução se deve principalmente à sua natureza química. ILs contendo ânions que são bons aceptores de ligações de hidrogênio são melhores solventes, enquanto que os ILs que contêm ânions não-coordenantes (BF₄⁻ e PF₆⁻) não dissolvem celulose (SWATLOSKI et al., 2002). A capacidade de receber

ligações de hidrogênio, basicidade de Lewis, pode ser avaliada de forma empírica por medidas de solvatocromismo (ver **seção 1.6.3.1**). Uma regra geral que provém dessas medidas é que um IL será capaz de dissolver celulose quando apresentar basicidade de Lewis $> 0,8$ na escala solvatocrômica (**Tabela 6**) (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012).

Figura 23. Esquema da interação de celulose e IL do tipo cloreto de dialquilimidazólio (OLSSON, WESTMAN, 2013).

Com relação às contribuições dos cátions, os dados da literatura mostram que sais de imidazólio não simétricos, ou seja, que contém substituintes distintos no anel heterocíclico são melhores solventes para celulose que os simétricos (EL SEOUD et al., 2007). A solubilidade da celulose em RMImCl também apresenta dependência no comprimento da cadeia alquílica. ILs com número ímpar de átomos de carbono na cadeia lateral dissolvem menos celulose que aqueles com número par de átomos de carbono (VITZ, EDMENGER, SCHUBERT, 2010). Ambos os efeitos estão relacionados com o empacotamento dos cátions que influencia a viscosidade dos ILs e consequentemente a difusão da celulose nesses sistemas.

Tabela 6. Parâmetros solvatocrômicos de líquidos iônicos que são ou não capazes de dissolver celulose

IL ^{a)}	Acidez	Basicidade	Basicidade efetiva ^{b)}	Dissolução da celulose ^{c)}
[TMGH][Ac] ^{d)}	0,71	1,16	0,46	+
[DBNH][Ac] ^{d)}	0,64	1,11	0,47	+
EMelmAc ^{d)}	0,54	1,09	0,56	+
[DMPH][Ac] ^{d)}	0,56	1,08	0,52	+
BMelmAc ^{e)}	0,43	1,05	0,62	+
AMelmFo ^{e)}	0,48	0,99	0,51	+
BMelmCl ^{e)}	0,47	0,87	0,40	+
BMelmN(CN) ₂ ^{e)}	0,44	0,64	0,20	-
BMelmBF ₄ ^{e)}	0,63	0,38	-0,25	-

Notas da Tabela 6:

- a)** [TMGH][Ac] = acetato de tetrametilguanidina; [DBNH][Ac] = acetato de 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno; EMelmAc = acetato de 1-etil-3-metilimidazólio; [DMPH][Ac] = acetato de 1,2-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina; BMelmAc = acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio; AMelmFo = formiato de 1-alil-3-metilimidazólio; BMelmCl = cloreto de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio; BMelmN(CN)₂ = diacianoamida de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio; BMelmBF₄ = tetrafluorborato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio;
- b)** Basicidade efetiva = basicidade – acidez (PARVIAINEN et al., 2013);
- c)** (+) = dissolve celulose; (-) = não dissolve celulose;
- d)** PARVIAINEN et al. (2013);
- e)** GERICKE, FARDIM, HEINZE (2012).

Outra característica dos cátions que é determinante para dissolução da celulose é a presença de hidrogênios ácidos, por exemplo, o hidrogênio da posição dois do cátion imidazólio é relativamente ácido (pK_a em água e DMSO = 21-24) (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012; SOWMIAH et al., 2009). Isso porque, os cátions ácidos podem formar ligações de hidrogênio com os ânions, se tornando um concorrente para celulose. De acordo com estudo realizado por Parvianien et al., para esses ILs o parâmetro de estimativa da sua eficiência na dissolução da celulose é a basicidade efetiva (basicidade menos acidez), ou seja, a basicidade que excede da interação ânion-cátion (PARVIAINEN et al., 2013). Nesse caso o princípio básico para dissolução da celulose é que os ILs devem apresentar basicidade efetiva > 0,4 (**Tabela 6**).

A dissolução da celulose em ILs leva, muitas vezes, a formação de soluções bastante viscosas, ou géis. A elevada viscosidade é um desafio para dissolução, derivatização e moldagem da celulose via extrusão da solução. Uma maneira de diminuir a viscosidade dessas soluções é o uso de misturas binárias de IL/MS. O uso de solventes dipolares apróticos (DMSO, DMF, DMAc) como co-solvente, diminui a viscosidade de soluções de celulose, sendo observada uma dependência exponencial da viscosidade na quantidade co-solvente adicionado (GRANSTRÖM et al., 2009). Além disso, estudos reológicos mostram que a adição do co-solvente não altera a conformação da celulose dissolvida em ILs (LV et al., 2012).

Outras limitações para o uso de ILs na química da celulose são (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012):

- *Grau de pureza do ILs.* Resíduos dos reagentes, produtos de reações paralelas e/ou subprodutos da troca iônica (quando aplicável) podem estar presentes em pequenas proporções, alterando as propriedades físico-químicas dos ILs (ponto de fusão, viscosidade, condutividade, etc.);
- *Higroscopicidade.* Vários ILs são extremamente higroscópicos, a presença de água no solvente pode diminuir a solubilidade da celulose. De acordo com (MAZZA et al., 2009) a adição de 8,8 % (m/m, 95 °C) de água à solução de celulose em BMelmCl causa precipitação do biopolímero, enquanto que para o dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazólio essa tolerância é de apenas 2,3 % (m/m, 30 °C). No caso de emprego da solução de celulose para obtenção de seus derivados, a presença de água pode causar a hidrólise do reagente derivatizante comprometendo o *DS* obtido;

- *Reciclagem.* Apesar de muitos trabalhos dizerem que a reciclagem dos ILs, por destilação dos subprodutos, ser possível, a reciclagem desses solventes ainda é um desafio. O acúmulo de impurezas orgânicas e inorgânicas, provenientes das reações de derivatização e decomposição térmica do ILs durante a evaporação dos solventes de lavagem, poderiam afetar o seu subsequente uso. Além disso, deve-se ressaltar que os processos de reciclagem disponíveis envolvem várias etapas de extração com solventes orgânicos e secagem do IL em pressão reduzida, implicando em elevados custos (ABU-EISHAH, 2011);
- *Toxicidade.* Os ILs são apontados como solventes para celulose mais verdes que os comercialmente utilizados. Isso é uma verdade do ponto de vista da liberação de vapores tóxicos (quando comparado com o CS₂ do processo viscoso) e estabilidade térmica (quando comparados com o NMMO explosivo). Entretanto, a sua toxicidade para seres vivos (que depende da natureza do cátion e ânion, bem como do organismo modelo empregado para avaliação da toxicidade) pode ser igual ou maior que a de solventes orgânicos tradicionais como, por exemplo, acetona, acetonitrila, metanol, etc. (AMDE, LIU, PANG, 2015). Uma comparação do ciclo de vida de BMelmCl (IL mais estudado para dissolução e derivatização da celulose) e de NMMO indicou que o IL apresenta desvantagens ambientais devido à elevada toxicidade dos reagentes de partida e uso de solventes orgânicos empregados na sua síntese e purificação. Ainda, o uso do BMelmCl no processo de regeneração de celulose na forma de fibra acarretaria em maiores impactos ambientais devidos: maior potencial de liberação de ozônio fotoquímico, emissão de compostos orgânicos voláteis

e ecotoxicidade aquática (RIGHI et al., 2011).

- *Reações com a celulose.* Principalmente os ILs do tipo acetato de 1-alkil-3-metilimidazólio (RMelmAc) não são solventes inertes quimicamente frente à celulose, ou seja, podem reagir com ela (**Figura 24**). O ânion de alta basicidade é capaz de eliminar o hidrogênio ácido do cátion imidazólio formando carbenos que podem se adicionar às extremidades redutoras da celulose. E mais, na acilação empregando-se cloreto de acila, o ânion acetato pode formar anidridos mistos de ácido carboxílico, fazendo com que o produto de celulose contenha acetato de celulose.

Figura 24. Representação esquemática das reações paralelas observadas na dissolução e derivatização da celulose em acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMelmAc) (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012).

1.4. REATIVIDADE DA CELULOSE

Uma das formas de atingir a processabilidade da celulose é transformá-la em derivados que possam ser processados por extrusão ou regeneração em não solvente.

A celulose possui três pontos relevantes para sua reatividade: as hidroxilas livres e as duas extremidades da cadeia celulósica que são relevantes para os processos de degradação da molécula de celulose (KLEMM et al., 1998).

As hidroxilas livres da AGU são os sítios responsáveis pela derivatização da celulose. Elas podem reagir via reações clássicas de alcoóis, sendo a eterificação, a esterificação e a oxidação, as mais relevantes. As hidroxilas também podem atuar como ligantes em complexos metálicos, princípio da dissolução da celulose em solução aquosa de hidróxido cupramônio (**Figura 25A**), por exemplo; e formar compostos de adição com ácidos e bases. A formação de álcali-celulose (**Figura 25B**) pela reação com NaOH é a base do processo viscose (KLEMM et al., 1998).

Figura 25. (A) Complexo de celulose e hidróxido de cupramônio e (B) álcali-celulose.

As hidroxilas da AGU não são equivalentes, a C6-OH é uma hidroxila primária, enquanto que as C2-OH e C3-OH são hidroxilas secundárias, resultando em reatividades diferentes. Em geral, a C6-OH, estericamente menos impedida, é a mais reativa (DAWSEY, MCCORNICK, 1999). As C2-OH e C3-OH estão envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares deixando-as menos acessíveis às moléculas de reagentes e consequentemente menos reativas (BURCHARD, 2003). De uma maneira geral, a ordem de reatividade das hidroxilas é C6-OH > C2-OH > C3-OH, mas essa ordem pode ser alterada dependendo do reagente derivatizante e das condições de síntese empregadas (EL SEOUD et al., 2000).

A diferença de acessibilidade e reatividade das hidroxilas da AGU comumente leva a produtos onde essas foram parcialmente substituídas. A extensão das reações de substituição é caracterizada pelo grau de substituição (*DS*), que denota o número médio de hidroxilas, por AGU, que foram modificadas e pode variar, livremente, dentro do intervalo $0 < DS \leq 3$, pelo ajuste da razão molar de reagente derivatizante/AGU e condições reacionais (tempo e temperatura, por exemplo) (KLEMM et al., 1998), (HEINZE, EL SEOUD, KOSCHELLA, 2018).

O *DS* está relacionado a não homogeneidade de distribuição dos substituintes na mesma AGU (**Figura 26A**). Entretanto, o *Ic* e o *DP* da celulose podem ocasionar outras duas formas de não homogeneidade de distribuição dos substituintes na cadeia celulósica: (i) diferença de substituição entre AGUs da mesma cadeia (**Figura 26B**); e (ii) diferença de substituição entre AGUs de cadeias distintas (**Figura 26C**).

Figura 26. Representação dos padrões de distribuição dos substituintes (A) na AGU; (B) ao longo de uma cadeia de celulose; e (C) entre duas cadeias de celulose (KLEMM et al., 1998).

Isso ocorre porque cadeias poliméricas de elevado *DP* têm maior dificuldade de difusão nos solventes, o que atrapalha a separação das cadeias, levando à formação dos aglomerados de celulose em solução (**Figura 18**). Nos aglomerados, as moléculas de reagente têm dificuldade de permeação acarretando diferenças de reatividade das hidroxilas. As hidroxilas das cadeias poliméricas superficiais dos aglomerados, mais acessíveis às moléculas de reagentes, acabam sendo mais modificadas que as hidroxilas de localização interna no aglomerado.

O *lc* tem efeito semelhante, pois as regiões cristalinas apresentam um elevado ordenamento das cadeias poliméricas o que dificulta a entrada de solvente para separação dessas macromoléculas, contribuindo assim para a formação de aglomerados de celulose em solução. Dessa forma, as hidroxilas localizadas em regiões cristalinas são menos acessíveis que aquelas presentes nas regiões amorfas. Além disso, as ligações de hidrogênio intramoleculares de hidroxilas presentes nas regiões cristalinas ficam preservadas nos aglomerados de celulose, diminuindo sua reatividade, pois já estão ligadas.

A não uniformidade na distribuição dos substituintes na celulose faz com que seus compostos derivados apresentem, às vezes, propriedades não reprodutivas (D'ALMEIDA et al., 2013). Um exemplo disso é ilustrado na **Tabela 7**, onde diferentes amostras de acetato de celulose contendo o mesmo *DS* apresentam variação na solubilidade em acetato de etila (FISCHER et al., 2008). A solubilidade de acetato de celulose é uma propriedade importante para sua aplicação, pois fibras, filmes e filtros desse material são obtidos por extrusão de soluções poliméricas. A formação de géis pela não dissolução adequada do acetato de celulose pode, portanto, entupir o maquinário empregado na moldagem desse material (LAW, 2004).

Tabela 7. Massa molecular, grau de substituição e solubilidade em acetato de etila de diferentes amostras de acetato de celulose (FISCHER et al., 2008)

Amostra	Massa molar	DS	Solubilidade em acetato de etila
1	136 100	2,55	Não
2	107 300	2,53	Não
3	111 100	2,54	Sim
4	79 630	2,53	Não
5	86 400	2,55	Não
6	96 560	2,52	Não
7	83 580	2,57	Não

Esses resultados indicam que o controle do *DS* é importante, porém não é determinante para a obtenção de derivados de celulose com as propriedades desejadas.

Além da não uniformidade de distribuição dos substituintes, o *DP* e o *Ic* influenciam a eficiência de reação, tornando-a não estequiométrica. Ramos et al. estudaram a acetilação de celulose com diferentes graus de polimerização e *Ic*. Foi verificado que a eficiência da reação, medida pela razão entre os *DS* obtido e desejado estequiometricamente, é maior para amostras de celulose de partida com menor *DP* e *Ic* (**Tabela 8**). Essa observação foi atribuída à maior formação de aglomerados nas soluções de celuloses de maior *DP/Ic* (RAMOS et al., 2011).

Tabela 8. Características das celuloses e resultados de sua acetilação sob condições reacionais fixas (4 h, 110 °C, LiCl/DMAc) (RAMOS et al., 2011)

Amostra ^{a)}	<i>DP</i> ^{b)}	<i>Ic</i>	<i>N</i> _{agg} ^{c)}	Ac ₂ O/AGU ^{d)}	Eficiência de reação (%) ^{e)}
MCC	150	0,83	11	1,7	76
M-sisal	581	0,64	21	1,7	59
M-algodão	400	0,72	40	1,7	40

Notas da Tabela 8:

- a)** O prefixo “M-“ no nome das amostras indicam que estas foram submetidas a tratamento com NaOH(aq), conhecido como mercerização;
- b)** Grau de polimerização determinado viscosimetricamente;
- c)** Número de agregação determinado por espalhamento de luz;
- d)** Razão molar entre reagente derivatizante (anidrido acético) e AGU;
- e)** Eficiência de reação = $(DS_{obtido}/DS_{estequiométrico}) \times 100$.

Uma maneira de minimizar a distribuição irregular de substituintes na celulose seria eliminar os efeitos de sua estrutura supramolecular, ou seja, dissolvendo a celulose em solvente adequado de forma a obter as cadeias poliméricas menos associadas ou, em concentrações diluídas, praticamente isoladas para proceder as reações de derivatização (HEINZE, LIEBERT, 2001). A derivatização da celulose

totalmente dissolvida (solução límpida) é chamada derivatização sob condições homogêneas (HRC) em contraposição àquela em que a celulose está no estado sólido ou intumescida, derivatização em condições heterogêneas.

1.5. DERIVATIZAÇÃO DA CELULOSE

Os compostos resultantes da modificação química da celulose são chamados de derivados de celulose e apresentam inúmeras aplicações como revestimentos, filmes ópticos, adsorventes, fibras têxteis, aditivos de medicamentos e alimentos entre outros. Exemplos de derivados de celulose e suas aplicações industriais estão resumidos na **Tabela 9**. A aplicação dada aos derivados de celulose depende de suas propriedades e são determinadas não apenas pelo tipo de grupo funcional, mas também pelo *DS* e pelo *DP* da celulose. O efeito do *DS* na solubilidade de derivados de celulose também é mostrado na **Tabela 9**.

Comercialmente, os derivados de celulose são produzidos sob condições reacionais heterogêneas, ou seja, com a celulose em estado sólido ou intumescida em duas etapas. Por exemplo, triacetato de celulose é obtido em condições heterogêneas em banho de ácido acético glacial a partir de uma mistura de anidrido acético (agente acetilante, em excesso de até 40 % da quantidade necessária para formar o triéster) e ácido sulfúrico (catalisador) (HUMMEL, 2004; BALSER et al., 2004). Na segunda etapa, acetato de celulose com *DS* intermediário desejado é obtido pela hidrólise parcial do triacetato em solução aquosa ácida. O processo de hidrólise é controlado pela concentração da solução ácida e pela temperatura do processo (BALSER et al., 2004).

Tabela 9. Exemplos de ésteres e éteres de celulose produzidos comercialmente (HEINZE, LIEBERT, 2001)

Produto	Produção mundial (ton/ano) ^{a)}	Grupo funcional	DS	Solubilidade	Aplicação
Acetato de celulose	900 000	-C(O)CH ₃	0,6 – 0,9 2,2 – 2,7 2,8 – 3,0	Água Acetona clorofórmio	Revestimentos, filmes, membranas, fibras para tecido
Nitrato de celulose	200 000	-NO ₂	1,8 – 2,0 2,0 – 2,3	Etanol Metanol, acetona	Membranas e explosivos
Xantato de celulose	3 200 000	-C(S)SNa	0,5 - 0,6	NaOH(aq)	Fibras para indústria têxtil
Carboximetil celulose	300 000	-CH ₂ CONa	0,5 – 2,9	água	Tintas, revestimentos, adesivos e medicamentos
Metil celulose	150 000	-CH ₃	0,4 – 0,6 1,3 – 2,6 2,5 – 3,0	NaOH (aq. 4 %) Água fria Solventes orgânicos	Filmes, fibras para tecidos, filtros para cigarro

Nota da Tabela 9:

a) Dados de produção de 2001.

Apesar de sua ampla utilização, a derivatização sob condições heterogêneas apresenta uma série de problemas (FIDALE, 2010, p.38-39; e trabalhos nela citados; HEINZE, EL SEOUD, KOSCHELLA, 2018): consumo energético elevado (principalmente para controle da temperatura reacional que, em geral, é exotérmica); degradação da cadeia polimérica por hidrólise ácida; dificuldades de obtenção de derivados de celulose com *DS* controlado; distribuição irregular dos grupos substituintes na cadeia polimérica, levando a produtos com baixa reprodutibilidade de propriedades.

Grande parte dos problemas acima mencionados pode ser minimizada ou suprimida se a celulose é dissolvida antes de ser submetida à derivatização. A chamada derivatização HRC tem sido uma excelente rota para desenvolvimento de

novos e não convencionais derivados de celulose. Ela apresenta algumas vantagens em relação à condição heterogênea, dentre as quais se destacam (EL SEOUD, HEINZE, 2005): controle reprodutível do *DS* pela variação da razão molar entre reagente derivatizante e AGU; regioseletividade dos grupos substituintes na cadeia da celulose (controle da hidroxila a ser modificada); distribuição regular dos substituintes na cadeia polimérica; baixo consumo de reagentes (em geral as reações são estequiométricas); baixa degradação polimérica; e possibilidade de síntese de derivados que são difíceis ou impossíveis de obter em condições reacionais heterogêneas como, por exemplo, ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa. Apesar de suas vantagens, a derivatização em HRC ainda não é aplicada industrialmente devido ao alto custo e dificuldades de reciclagem dos sistemas solventes (POSSIDONIO, FIDALE, EL SEOUD, 2009). Sendo assim, o entendimento e otimização das etapas envolvidas na derivatização em HRC são essenciais para torná-la economicamente viável, em particular para produtos onde a reprodutibilidade é importante, por exemplo, nas membranas de hemodiálise.

Soluções diluídas de celulose em LiCl/DMAc, contendo tipicamente 2 % – 3 % em massa de celulose, para evitar a formação de agregados, é o meio reacional mais comumente empregado na derivatização em HRC (EL SEOUD, HEINZE, 2005). O elevado custo do sistema solvente e as dificuldades de reciclagem de seus componentes inviabilizam a aplicação da HRC em processo industrial até o momento (EL SEOUD, NAWAZ, ARÊAS, 2013).

No presente trabalho foram estudados, ésteres de celulose oriundos de ácidos carboxílicos e ácido *p*-toluenosulfônico obtidos em HRC de IL/DMSO e/ou de DMAc/LiCl. Nas subseções a seguir são discutidas as sínteses desses ésteres de celulose.

1.5.1. Ésteres de Ácidos Carboxílicos de Celulose

Os ésteres de celulose provenientes de ácidos carboxílicos são conhecidos há muitos anos, por exemplo, a primeira patente para produção de acetato de celulose (Cell-Ac) foi depositada em 1894 (RUSTEMEYER, 2004). Tais compostos apresentam inúmeras aplicações como filmes, membranas, revestimentos, filtros de cigarro, fibras, fios para indústria têxtil, entre outras (EDGAR et al., 2001; RUSTEMEYER, 2004).

Em condições reacionais homogêneas, carboxilatos de celulose podem ser preparados pela reação com ácidos carboxílicos ativados (por exemplo, acilimidazolidina resultante da reação de ácido carboxílico e *N,N'*-carbonildiimidazol) ou com derivados de ácidos carboxílicos reativos como é o caso de cloreto de acila ou anidridos de ácido carboxílico. O mecanismo de reação de esterificação ocorre via ataque nucleofílico das hidroxilas ao agente acilante como esquematizado para reação com anidrido de ácido carboxílico na **Figura 27**.

Figura 27. Mecanismo de esterificação da celulose via anidrido de ácido carboxílico.

As esterificações empregando cloreto de acila e anidridos carboxílicos são as frequentemente usadas em síntese em HRC. Nesses casos, bases terciárias, como

piridina, trietilamina e *N,N*-dimetilanilina, são utilizadas como catalisadores. Dependendo da sua concentração, essas bases têm dupla função: ativar o reagente acilante pela formação do íon acilamônio correspondente; e neutralizar o ácido gerado na reação prevenindo a degradação da cadeia celulósica (EL SEOUD, HEINZE, 2005).

A acilação da celulose em meio de DMAc/LiCl permite um excelente controle do *DS* no intervalo de 1 a 3. E nessas condições reacionais a ordem de distribuição dos substituintes (para *DS* < 3) é C6-OH > C2-OH > C3-OH. Essa mesma ordem de reatividade é observada quando AMelmCl (cloreto de 3-alil-1-metilimidazólio) é usado como solvente (LIEBERT, HEINZE, 2008).

O número de carbonos presentes no grupo acila (*Nc*) influencia o *DS* obtido sendo observado que o *DS* diminui entre acetil e butil e aumenta de butil para hexil (**Figura 28**), devido a um complexo efeito do *Nc* na entalpia e entropia de ativação (EL SEOUD, NAWAZ, ARÊAS, 2013; POSSIDONIO, FIDALE, EL SEOUD, 2009).

Figura 28. Dependência do grau de substituição de ésteres de celulose no número de átomos de carbono do grupo acila de anidridos de ácido carboxílico ((RCO)₂O). O IL empregado no estudo por aquecimento térmico é o BMelmCl e no aquecimento por micro ondas é o AMelmCl (NAWAZ, CASARANO, EL SEOUD, 2012).

Nos últimos anos, vários solventes têm sido estudados como meio reacional para acilação da celulose em HRC, mas somente alguns deles têm apresentado resultados satisfatórios. Dentre as limitações observadas para esses solventes se podem citar: alta toxicidade; reatividade com os reagentes levando a reações paralelas não desejáveis e perda da solubilidade do produto durante a reação (HEINZE, 2015).

Dentre os novos solventes, os ILs têm se mostrado eficientes no preparo de inúmeros ésteres de celulose com *DS* controlado e baixa degradação da cadeia polimérica. Como exemplo podem ser citados carbamatos, ésteres de ácido carboxílico alifático ou aromático, estearatos, ftalatos e entre outros (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012). Dentre os ILs disponíveis o BMelmCl é o mais promissor para uso comercial apesar de ser corrosivo e apresentar certa toxicidade. Além desse, outros ILs derivados de imidazol e contendo ânion cloreto, brometo e acetato têm sido estudados como solventes para acilação da celulose (BARTHEL, HEINZE, 2006; POSSIDONIO, FIDALE, EL SEOUD, 2009; EL SEOUD et al., 2011). A estrutura do IL influencia a eficiência da acilação. Sob as mesmas condições experimentais o *DS* de acetato de celulose apresenta a seguinte ordem: EMelmCl > BDMelmCl > AMelmBr > BMelmCl (BARTHEL, HEINZE, 2006).

A influência da estrutura de ILs, contendo ânion acetato e cátions a base de dialquilimidazólio, na acetilação e benzoilação da celulose foi estudada nessa tese de doutoramento.

1.5.2. Tosilato de Celulose

Os ésteres de celulose derivados de ácidos sulfônicos são compostos de grande interesse e tema de extensos estudos por se tratarem de intermediários de síntese versáteis permitindo a preparação de inúmeros derivados de celulose. Dentre os sulfonatos de celulose se pode destacar o éster de ácido *p*-toluenosulfônico, chamado tosilato de celulose (Cell-Ts, **Figura 29**). O grupo tosil é um excelente grupo de partida em substituições nucleofílicas e pode ser substituído por haletos, azidas ou aminas produzindo os derivados deoxi-celulose correspondentes (**Figura 30**, GERICKE et al., 2012).

A introdução do grupo sulfonato na celulose diminui a temperatura de decomposição do composto derivado o que reduz a quantidade de produtos voláteis gerados na combustão, conferindo a esses materiais um caráter redutor de chamas (JAIN, LAL, BHATNAGAR, 1989). Além disso, soluções de Cell-Ts apresentam boa processabilidade e capacidade de formação de filmes flexíveis mesmo sem adição de plastificantes (HEINZE, RAHN, 1997). Membranas de tosilato de celulose apresentam permeabilidade seletiva ao benzeno e mostraram bons resultados na separação de misturas de benzeno/ciclohexano (URAGAMI et al., 1999).

Cell-Ts, com *DS* bem definido e controlado pela razão molar entre agente derivatizante e AGU, podem ser preparados em meio de DMAc/LiCl empregando-se cloreto de tosil, como agente esterificante, curto de tempo de reação (tipicamente 24 h) e temperatura baixa (tipicamente 24 h e 10 °C). O mecanismo de reação é do tipo Vilsmeier-Haack, conforme esquematizado na **Figura 29**. Estudos de ¹³C NMR indicam que a reatividade dos hidrogênios alcoólicos da unidade AGU da celulose, nas condições de síntese homogênea, segue a seguinte ordem C6-**OH** > C2-**OH** > C3-**OH** (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006).

Figura 29. Mecanismo de tosilção da celulose em DMAc/LiCl. No tosilato de celulose o R pode se referir a –H ou –tosilato (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006, p. 121).

Devido à presença de íons cloreto no meio, derivados deoxi-cloro da celulose podem ser obtidos como subprodutos da síntese (**Figura 29**). Isto ocorre principalmente quando bases orgânicas fracas, como piridina ($pK_a = 5,25$) ou *N,N*-dimetilanilina ($pK_a = 5,15$), são empregadas. Para evitar a formação desses subprodutos, trietilamina ($pK_a = 10,65$) é geralmente utilizada como base na tosilção (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006).

Figura 30. Reações de substituição nucleofílica do tosilato de celulose para obtenção de derivados deoxi-celulose (KLEMM et al., 2005).

Mais recentemente ILs (RMelmCl) foram testados como meio reacional para síntese de Cell-Ts (GERICKE et al., 2012). Os resultados mostraram que apesar da presença do íon cloreto, a formação de derivado deoxi-cloro foi mínima ($DS_{Cl} = 0,01 - 0,16$) mesmo quando piridina ou *N,N*-dimetilanilina foram usadas como base. A redução do tempo reacional (8 h – 16 h) e o uso de temperatura ambiente foram considerados vantagens introduzidas pelo novo meio reacional em relação ao sistema LiCl/DMAc onde tempos de reação de 24 h – 48 h e temperaturas baixas (10 °C) são requeridas.

1.5.3. Ésteres Mistos de Celulose

Derivados mistos de celulose são aqueles que possuem dois ou mais grupos substituintes diferentes ligados, em média, à mesma AGU. Tais compostos são interessantes, pois podem apresentar propriedades físico-químicas distintas dos seus correspondentes derivados simples. Por exemplo, ésteres mistos de ácidos carboxílicos (acetato/propionato, acetato/butanoato e acetato/ftalato) têm

propriedades (por exemplo, de brilho e dureza) melhores que os respectivos ésteres simples (acetato, propionato e ftalato), provavelmente devido à presença de ambas as unidades acila na mesma AGU (BALSER et al., 2004). Ésteres mistos de celulose são empregados em vernizes, plásticos moldáveis, filmes, laquês, revestimentos por imersão em material fundido e liberação controlada de drogas (BALSER et al., 2004; EDGAR et al., 2001; EDGAR, 2007; KLEMM et al., 2005).

Comercialmente estão disponíveis apenas os ésteres mistos de acetato/propionato, acetato/butanoato e acetato/ftalato que são produzidos pela *Eastman Chemical Company* (Estados Unidos da América). Ésteres misto de acetato e carboxilatos com cadeia acílica maiores (isobutanoato, valerato, caprolato, laurato, palmitato, etc.), não estão disponíveis devido às dificuldades de produção industrial decorrentes do elevado impedimento estérico dos seus respectivos anidridos (BALSER et al., 2004).

Os ésteres de acetato/propionato e acetato/butanoato de celulose são produzidos com amplo intervalo de *DS* de ambos os substituintes em condições heterogêneas similares àquelas descritas anteriormente para obtenção de acetato de celulose simples (**seção 1.5**). O reagente derivatizante consiste de uma mistura de anidridos acético e propiônico (ou butírico) e ácido sulfúrico é usado como catalisador (BALSER et al., 2004). O *DS* de cada unidade acila é controlado pela razão molar entre os diferentes anidridos e pela hidrólise parcial dos triésteres mistos. Acetato/ftalato de celulose, por sua vez é produzido pela reação de acetato de celulose com *DS* intermediário preparado como descrito na **seção 1.5** e anidrido ftálico.

Em escala laboratorial, ésteres mistos de celulose, mesmo aqueles de cadeia longa, podem ser preparados em meio homogêneo a partir de anidridos ou cloretos

de acila (EDGAR, PECORINI, GLASSER, 1998; EDGAR et al., 2001; VACAGARCIA et al., 1998). A síntese pode ser feita em uma única etapa, onde o agente derivatizante corresponde à mistura dos agentes acilantes, *método 1*; ou em múltiplas etapas onde ocorre a acilação do éster de celulose, *método 2*.

No *método 1*, o *DS* das diferentes unidades acilas pode ser controlado pela razão molar entre os reagentes acilantes e ordem de introdução na mistura reacional (POSSIDONIO, FIDALE, EL SEOUD, 2009). Quando ambos reagentes acilantes são introduzidos no meio reacional como uma mistura, outros fatores tais como, coeficiente de difusão em solução, caráter eletrofílico da carbonila e impedimento estérico, podem levar a *DS* distintos entre os grupos derivatizantes. Por exemplo, na derivatização de celulose em meio do IL AMelmCl empregando-se misturas de anidridos carboxílicos (razão molar 1:1 entre os anidridos), POSSIDONIO e colaboradores (2009) observaram que o grupo acetil sempre apresentava excesso em relação aos demais grupos acila (**Tabela 10**).

Tabela 10. Resultados de *DS* de ésteres de mistos de celulose obtidos em AMelmCl (80 °C, 30 W, 6 h) (POSSIDONIO, FIDALE, EL SEOUD, 2009)

Éster misto de celulose	<i>DS</i> _{Total} ^{a,b)}	<i>DS</i> _{Ac} ^{c)}	<i>DS</i> _{Acyl} ^{c)}
Acetato/propionato	2,8	1,5	1,3
Acetato/butanoato	2,4	1,4	1,0
Acetato/pentanoato	2,5	1,4	1,1
Acetato/hexanoato	2,5	1,4	1,1

Notas da Tabela 10:

- a) O *DS* desejado era 3. Foi empregado excesso de 50 % de agente derivatizante, constituído de uma mistura de anidridos de ácido carboxílico com uma proporção de 1:1 (razão molar);
- b) Os *DS* total e parciais foram determinados a partir de espectros ¹H NMR;
- c) *DS*_{Ac} = grau de substituição da unidade acetil; *DS*_{Acyl} = grau de substituição do grupo acil, nesse caso diferente do acetil.

O método 2 é bem mais trabalhoso, pois o primeiro éster de celulose deve ser isolado do meio reacional para posterior acilação. Entretanto, esse método permite um maior controle dos *DS* parciais de cada unidade acila e a obtenção de derivados mistos de celulose com substituintes de natureza química distinta, por exemplo, éter/éster de celulose ou carboxilato/sulfonato de celulose. HEINZE et al. (1996a) mostraram que ésteres mistos de celulose contendo grupos tosilato e acila (derivados de ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos e insaturados), com bom controle dos *DS* parciais, podem ser preparados pela acilação das hidroxilas remanescentes de tosilato de celulose empregando-se anidrido de ácido carboxílico em presença de piridina e acetato de sódio como catalisador (**Tabela 11**). Apesar de conhecidos, os ésteres mistos de tosilato de celulose foram pouco estudados quanto às suas propriedades físico-químicas e o preenchimento dessa lacuna compreende um dos objetivos dessa tese de doutoramento.

Tabela 11. Resultados de *DS* de ésteres mistos de celulose obtidos pela acilação de tosilato de celulose (HEINZE et al., 1996a)

Éster de celulose	Razão molar ^{a)}	Tempo, h	Temperatura (°C)	<i>DS</i> _{Ts} ^{b)}	<i>DS</i> _{Acyl} ^{b)}
Tosilato/acetato	9,0	15	40	0,93	2,07
Tosilato/acetato	9,0	15	40	1,39	1,25
Tosilato/propionato	9,0	10	40	0,93	1,45
Tosilato/hexanoato	9,0	10	40	0,93	1,80
Tosilato/estearato	1,5	4	40	0,93	1,55
Tosilato/benzoato	3,0	7	40	0,93	1,05
Tosilato/ftalato	3,0	7	60	0,46	0,90

Notas da Tabela 11:

a) Razão molar de anidrido e hidroxilas não modificadas do tosilato de celulose;

b) *DS*_{Ts} = grau de substituição do tosilato; *DS*_{Acyl} = grau de substituição do grupo acila.

1.6. CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTERES DE CELULOSE

As propriedades de derivados de celulose, tais como solubilidade, *DS* e distribuição dos substituintes na cadeia polimérica, propriedades térmicas e de superfície são determinantes para aplicabilidade desses compostos.

A seguir são discutidos os princípios de algumas análises empregadas no presente trabalho para caracterização dos ésteres de celulose.

1.6.1. Determinação do Grau de Substituição

O *DS* de derivados de celulose pode ser estimado por método de química clássica (análise elementar, titulações, gravimetria), espectroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR ou cromatografia de camada delgada (KAMIDE, 2005). No caso dos tosilatos de celulose, a determinação do *DS* é feita, principalmente, por análise elementar de enxofre (produto principal) e cloro (subproduto) (HEINZE et al., 1996a; GERICKE et al., 2012). Os ésteres de celulose derivados de ácidos carboxílicos apresentam uma gama maior de métodos que permitem a determinação do *DS* como, por exemplo, saponificação do éster de celulose seguida de titulação do excesso de base (ASTM D871-96: 2010); espectroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (KLEMM et al., 1998; CASARANO et al., 2011a) e espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) com o emprego de sondas pericrômicas (FIDALE et al., 2010; CASARANO et al., 2011a).

Nessa tese de doutoramento foram empregadas as seguintes técnicas:

(i) **Análise elementar:** a amostra é queimada em alta temperatura em fluxo de hélio e oxigênio. Os gases CO₂, H₂O, SO₃ e N₂ liberados durante a queima são analisados quantitativamente permitindo a determinação do conteúdo C, H, N, S da amostra. Para quantificação de halogênios, a amostra é queimada em atmosfera de oxigênio e os íons cloretos formados são quantificados por titulação argentométrica. O *DS* determinado por análise elementar é calculado, de forma geral, pela **Equação 3** (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006).

$$DS = \frac{\% \text{ Analito} \cdot Mr(RU) - 100 \cdot a \cdot Mr(RU)}{100 \cdot b \cdot Mr(\text{Analito}) \cdot Mr(\text{massa introduzida})} \quad (3)$$

onde, *a* = número de analitos na unidade de repetição; *b* = número de analitos no grupo introduzido; *Mr(RU)* = massa molar da unidade de repetição.

(ii) **Espectroscopia ¹H NMR:** a espectroscopia NMR é a técnica mais empregada para investigação da estrutura de polissacarídeos. Dependendo do *DS* (que controla a solubilidade), uma ampla gama de solventes deuterados pode ser usada para obtenção de espectros NMR de derivados de celulose: acetona-*d*₆; acetonitrila-*d*₃; CDCl₃; DMSO-*d*₆; piridina-*d*₅ e muitos outros. Dentre esses, o DMSO-*d*₆ é o preferido por dissolver ésteres de celulose com amplo intervalo de *DS* e o preço é acessível (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006).

O cálculo do *DS*, a partir do espectro ¹H NMR, é feito pela razão da integração de picos característicos do substituinte e os hidrogênios glicosídicos da AGU como indicado na **Equação 4** para um éster de ácido carboxílico, onde o pico característico usado foi o da metila (três hidrogênios).

$$DS_{Acyl} = \frac{7 \cdot I_{H,Acyl}}{3 \cdot I_{H,AGU}} \quad (4)$$

onde, DS_{Acyl} = grau de substituição de um éster de ácido carboxílico; $I_{H,Acyl}$ e $I_{H,AGU}$ são as integrais dos picos de hidrogênio do grupo acila, normalmente a metila (δ , em ~2,0 ppm) e integral dos sete hidrogênios do anel glicosídico da AGU (δ = 3,4 ppm – 5,0 ppm).

Para o emprego dessa metodologia é necessário que os picos presentes no espectro ^1H NMR estejam livres de interferência (por exemplo, limpos de sobreposição com outros picos) seja da própria macromolécula, seja do solvente. Por exemplo, o DMSO- d_6 (99,0 – 99,8 %D), possui pico residual de ^1H com deslocamento químico (δ) = 2,5 ppm e o CDCl_3 apresenta pico com δ = 7,2 ppm. Ambos os picos podem atrapalhar a determinação do DS de ésteres de ácidos carboxílicos alifático e aromático, respectivamente.

Os espectros ^1H NMR de ésteres de celulose parcialmente substituídos podem ser bastantes complexos devido à combinação de diferentes substituições na AGU. Além disso, as hidroxilas não substituídas podem apresentar sobreposição de picos com os hidrogênios glicosídicos. Um espectro ^1H NMR bem mais simples é obtido quando a celulose é trissubstituída (**Figura 31**). Por isso, é comum realizar a peracilação dos ésteres de celulose, ou seja, acilar um éster de celulose com um grupo acila diferente do inicial até obter-se o triéster misto de celulose. No caso de acetato de celulose a peracilação é comumente feita empregando-se anidrido propiônico (5 mL por 0,3 g de éster) em piridina (5 mL) por 16 h a 70 °C (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006). Dessa forma, removem-se os picos das hidroxilas livres e torna o éster de

celulose solúvel em CDCl_3 , deixando a região dos hidrogênios metílico e metilênico limpa para determinação do *DS*. A desvantagem da peracilação é a introdução de mais uma trabalhosa etapa de derivatização.

Outra maneira de eliminar a sobreposição dos picos das hidroxilas livres e hidrogênios da AGU e que foi utilizada nesse trabalho é a adição de ácido trifluoracético à solução de éster de celulose. O ácido causa protonação das hidroxilas livres deslocando seus picos para região de campo baixo ($\delta > 7$ ppm, dependendo da quantidade de ácido adicionada). Uma desvantagem dessa metodologia é que o ácido pode causar a hidrólise tanto da unidade acila quanto da cadeia celulósica devendo, portanto, ser adicionado à solução de polímero imediatamente antes da obtenção do espectro NMR.

Figura 31. Espectro ^1H NMR de triacetato de celulose em CDCl_3 (adaptado de DEUS, FRIEBOLIN, SIEFERT, 1991).

(iii) Espectroscopia no infravermelho: os espectros vibracionais na região do infravermelho apresentam bandas características das vibrações das ligações químicas de moléculas. No caso dos ésteres carboxílicos de celulose dois grupos químicos podem ser utilizados para o cálculo do *DS*, a carbonila do éster (banda de estiramento entre 1740 cm^{-1} – 1750 cm^{-1}) e as hidroxilas não modificadas (bandas de estiramento em 3660 cm^{-1} C6-**OH** e 3520 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} C2-**OH** e C3-**OH**) (HEINZE, LIEBERT, KOSCHELLA, 2006). Como os espectros FTIR seguem a lei de Beer, a área das bandas é diretamente proporcional à concentração do grupo absorvedor da radiação eletromagnética permitindo-se a determinação quantitativa do *DS* do éster de celulose.

Essa metodologia apresenta como desvantagens (CASARANO et al., 2011a): (i) a necessidade de construção de curvas de calibração, o que pode ser bastante trabalhoso uma vez que requer uma série de ésteres de celulose com *DS* regularmente espaçado; (ii) possibilidade de irreprodutibilidade dos resultados por conta da dispersão não homogênea do éster no KBr; e (iii) necessidade de deconvolução das bandas para cálculo da área.

Apesar dos pontos negativos citados acima, o método de determinação do *DS* por FTIR apresenta como vantagem a economia de amostra, aproximadamente 1 % da quantidade usada no método de saponificação é necessário para determinação do *DS*; e facilidade de preparo da amostra (CASARANO et al., 2011a).

(iv) Espectroscopia de absorção no UV-VIS empregando sondas

pericrômicas: alguns corantes possuem a capacidade de mudar de cor, e então mudar o comprimento de onda de absorção na região do visível, dependendo do meio em que se encontra (solvente, superfície de sólidos, etc.). Essa capacidade de mudança de cor é chamada, de forma abrangente, de pericromismo e o corante, de sonda pericrômica. A variação de cor da sonda WB (1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridínio) quando adsorvida em ésteres de celulose é ilustrada na **Figura 32** e uma discussão mais detalhada sobre pericromismo é feita na **seção 1.6.3.1**.

Figura 32. Variação da coloração de 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridínio) em (da esquerda para direita): etilcelulose; acetato/butanoato de celulose 321 (32,5 % m/m de butanoato); e acetato/butanoato de celulose 531-1 (50 % m/m de butanoato).

Trabalhos publicados pelo nosso grupo de pesquisa mostraram que a polaridade empírica de filmes de ésteres de celulose (acetato, butanoato e hexanoato; (FIDALE et al., 2010; CASARANO et al., 2011a) e éter de celulose (carboximetil celulose; (FIDALE et al., 2012)),

determinada por pericromismo, pode ser empregada na determinação do *DS* desses derivados de celulose uma vez que uma dependência linear no *DS* foi obtida (**Figura 33**).

Figura 33. Dependência da polaridade empírica no *DS* de ésteres de celulose. Os pontos em preto se referem ao acetato de celulose. (*) = acetato de celulose obtido pela acetilação de MCC em LiCl/DMAc; (+) = acetilação de MCC em IL; (■) = acetilação de celulose fibrosa em LiCl/DMAc. (●) = butanoato de celulose; e (▲) = hexanoato de celulose (CASARANO et al., 2011a).

As vantagens dessa metodologia são a economia de amostra (ca. 13 % da massa empregada no método clássico de titulação do produto de saponificação do éster de celulose); e simplicidade no tratamento dos dados obtidos, apenas o comprimento de onda de máxima absorção é requerido para os cálculos, descartando-se a necessidade de deconvoluções ou cálculos de áreas de bandas.

1.6.2. Análises Térmicas

Propriedades térmicas de polímeros são determinantes para sua aplicabilidade industrial. Durante seu processamento, os polímeros podem ser submetidos a altas temperaturas, sua fusão pode ser necessária para moldagem por extrusão ou seu aquecimento acima da temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser requerido para obtenção de superfícies mais lisas.

A determinação da temperatura de decomposição térmica (T_{Decomp}), da temperatura de fusão (T_m) e da T_g é feita por meio de técnicas de análise térmica. Nesse trabalho foram empregadas as seguintes técnicas:

(i) **Análise termogravimétrica** (TGA), técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. A partir da curva TGA obtém-se informações sobre o processo de decomposição (faixa de temperatura em que a decomposição ocorre, T_{Decomp} da amostra, número de eventos de decomposição, porcentagem de perda de massa associada a cada evento de decomposição), bem como acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, etc. (CANEVAROLO, 2003).

A derivatização da celulose, em geral, confere estabilidade térmica ao biopolímero, aumentando sua T_{Decomp} . A temperatura de decomposição dos ésteres de celulose é proporcional não só à massa molecular do derivado, como aumenta com o *DS* (**Figura 34A**) e o comprimento da cadeia alifática de grupos acila também pode influenciar a estabilidade térmica (**Figura 34B**).

Figura 34. (A) Dependência da T_{Decomp} de acetato de celulose no DS (FIDALE et al., 2010), (B) efeito do comprimento da cadeia alifática do grupo acila de ésteres de amido na T_{Decomp} (GARG, JANA, 2011).

(ii) **Calorimetria exploratória diferencial (DSC) por fluxo de calor**, técnica analítica na qual variações de temperatura da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura. A variação de temperatura da amostra em relação ao material de referência é proporcional à entalpia associada a um processo térmico (transição vítrea, cristalização, fusão, degradação) sofrido pela amostra (CANEVAROLO, 2003). Uma curva DSC típica de acetato de celulose é mostrada da **Figura 35**, onde estão indicados os processos térmicos sofridos pela amostra. A transição vítrea aparece como uma inflexão da linha base da curva, na direção endotérmica; a fusão e a decomposição correspondem aos picos endotérmico e exotérmico, respectivamente.

Figura 35. Curva DSC de acetato de celulose bacteriana (DS_{Ac} 2,6) com indicação dos processos térmicos observados (BARUD et al., 2008).

1.6.3. Propriedades de Superfície

A interação dos derivados de celulose com outros compostos é de extrema importância para sua aplicabilidade. Por exemplo, derivados de celulose podem ser utilizados para formação de blendas com outros polímeros para se obter materiais com resistência mecânica (força e rigidez) adequada (QIU, HU, 2013; EDGAR et al., 2001). A miscibilidade do derivado de celulose com os outros polímeros (determinada pela formação de ligações de hidrogênio e outras interações fortes) é decisória para a obtenção de blendas com as propriedades físicas desejadas. Os ésteres de celulose, por exemplo, formam bons compósitos com acrilatos e poliésteres, isto porque ambos os polímeros podem interagir entre si via formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e carbonila dos ésteres (EDGAR et al., 2001).

A capacidade de doação e recepção de ligações de hidrogênio de celulose e seus derivados correspondem à acidez de Lewis e à basicidade de Lewis, respectivamente. Ambas podem ser determinadas empiricamente pela razão entre o número aceptor e o número doador de Gutmann (REICHARDT, WELTON, 2011);

por medidas de pericromismo onde se obtém a polaridade empírica ($E_T(\text{sonda})$) e seus parâmetros descritores previstos nos modelos de Kamlet-Taft-Aboud (REICHARDT, WELTON, 2011) ou de Catalán (CATALÁN, 2009); ou pela energia de superfície e seus descritores de acidez/basicidade conforme indicado na abordagem de vCG (van Oss, Chaudhury e Good) (SHEN, 2009).

As interações hidrofóbicas (van der Waals e dispersão de London), em geral menos discutidas na química da celulose e seus derivados, também são importantes para suas aplicações. Elas podem ser determinadas empiricamente por medidas de pericromismo e as diferentes abordagens do cálculo de energia de superfície (SHEN, 2009).

Neste trabalho, as propriedades de superfície (acidez/basicidade de Lewis, hidrofobicidade e energia de superfície) dos ésteres mistos de celulose sintetizados bem como sua dependência no *DS* do grupo carboxilato foram avaliadas empregando-se medidas de pericromismo e de ângulo de contato. Os princípios dessas técnicas são apresentados a seguir.

1.6.3.1. Pericromismo

Pericromismo é o fenômeno de alteração da cor de uma substância, causado pelo meio em que ela se encontra. Isso ocorre, pois a interação da molécula com o meio resulta em mudanças em seu espectro de absorção ou emissão na região do UV-VIS. Dependendo da propriedade do meio que causa a alteração de cor na molécula o pericromismo recebe um nome específico (REICHARDT, 1992), como por exemplo:

- **Solvatocromismo:** alteração de cor causada pelo solvente;
- **Termosolvatocromismo:** alteração de cor causada pelos efeitos da temperatura na solvatação da molécula;
- **Quirosolvatocromismo:** efeitos da quiralidade do solvente na solvatação de moléculas quirais;
- **Halocromismo:** efeitos provocados pela interação com eletrólitos.

As moléculas que apresentam pericromismo são denominadas sondas pericrômicas. As sondas são compostos químicos que possuem uma transição eletrônica cuja energia é muito sensível ao meio em que se encontram. Em geral, moléculas que apresentam transferência de carga interna são boas sondas pericrômicas, por exemplo, as betaínas e as merocianinas (MACHADO, STOCK, REICHARDT, 2014).

A sonda 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), conhecida como betaína de Reichardt (RB, **Figura 36A**), é uma das sondas mais estudadas. Sua coloração é extremamente dependente do solvente em que se encontra como ilustrado na **Figura 36C**. Sua elevada sensibilidade se deve:

- (i) ao estado fundamental exibir um grande momento de dipolo permanente, tornando-o adequado para mensurar interações do tipo dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido;
- (ii) à sonda possuir um extenso sistema de elétrons π sensível às interações de dispersão; e
- (iii) ao oxigênio do grupo fenolato ser básico (pK_a , em água = 8,63 (REICHARDT, 1992)) tornando-o sensível às interações com ácidos de Brønsted e de Lewis.

Representações dos estados fundamental e excitado da RB são mostradas na **Figura 36A**. A transição eletrônica, da RB, sensível ao meio corresponde à transferência de elétron do fenolato para o nitrogênio transformando o estado fundamental zwitteriônico fortemente dipolar, em um di-radical, menos dipolar. O tempo desta transição (ca. 10 – 15 s) é mais curto que o tempo necessário para o rearranjo dos dipolos de solvente (ca. 10 – 12 s). Assim, os dipolos de solvente essencialmente estabilizam o estado fundamental da sonda. Quando maior a dipolaridade do solvente maior esta estabilização, ou seja, maior a energia da transição de transferência de carga interna (REICHARDT, 1994) o que leva ao fenômeno de solvatocromismo negativo (valores menores de λ_{max} para solventes mais dipolares) mostrado na **Figura 36B**.

Baseando-se nos efeitos da polaridade do solvente no espectro de absorção e emissão de sondas foram propostas inúmeras escalas empíricas de solvente (E_T), calculadas conforme a **Equação 5**.

$$E_T(sonda), kcal.mol^{-1} = \frac{hc}{\lambda_{max}} = \frac{28591,5}{\lambda_{max}} \quad (5)$$

onde, h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg.s}^{-1}$; c = constante de velocidade da luz no vácuo = $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ e λ_{max} = comprimento de onda máximo da banda de transferência de carga intramolecular da sonda. Costuma-se reportar os valores de $E_T(sonda)$ em $kcal.mol^{-1}$ e não em $kJ.mol^{-1}$.

Figura 36. (A) Representação dos estados, fundamental e excitado, da betaína de Reichardt (RB); (B) representação dos efeitos da polaridade do solvente na energia de transição de carga interna da sonda (esferas azuis correspondem ao solvente; esferas amarela, vermelha e verde se referem à molécula de corante em estado sólido e solvatada em solvente apolar e polar; E_T é a energia de transição e “s” indica a presença do solvente); e (C) Ilustração variação da cor da RB em diferentes solvente.

Para um mesmo conjunto de solventes, os valores da escala empírica de polaridade podem assumir valores distintos dependendo da estrutura química da sonda. Por esse motivo, sempre se indica a sonda utilizada na construção da escala, por exemplo, a escala obtida a partir da RB é denominada $E_T(RB)$ ou $E_T(30)$, pois a RB ocupava a 30ª posição na lista de betaínas estudadas por Reichardt em seu primeiro trabalho sobre o assunto (MACHADO, STOCK, REICHARDT, 2014). Para que os valores de E_T obtidos com sondas diferentes possam ser comparados é

preciso trabalhar com ambas as escalas normalizadas, E_T^N (**Equação 6**). A normalização é feita considerando-se os valores extremos das escalas (REICHARDT, 1982).

$$E_T^N = \frac{E_T(obs) - E_T(menor)}{E_T(maior) - E_T(menor)} \quad (6)$$

onde, $E_T(obs)$ é o valor observado que será normalizado, $E_T(maior)$ e $E_T(menor)$ são, respectivamente, os valores maior e menor da escala a ser normalizada. Normalmente, $E_T(menor)$ e $E_T(maior)$ correspondem àqueles determinados para tetrametilsilano (composto menos polar) e água (composto mais polar), respectivamente.

A variação na E_T resulta das múltiplas interações específicas e não específicas (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, recepção/doação de ligações de hidrogênio e interações dispersivas) entre sonda-solvente. Uma maneira de compreender a contribuição de cada uma dessas interações para a E_T é empregando-se uma abordagem multiparamétrica, ou seja, descrevendo a energia da transição de carga como uma combinação linear dessas interações. Dois modelos são aplicados para isso, o mais difundido é o chamado Kamlet-Taft-Aboud (**Equação 7**), cujos parâmetros considerados são a doação de ligações de hidrogênio (α), a recepção de ligações de hidrogênio (β) e a dipolaridade/polarizabilidade (π^*) (MACHADO, STOCK, REICHARDT, 2014). A determinação dos coeficientes de correlação permite verificar qual interação contribui mais fortemente para a variação de $E_T(sonda)$ determinada. Por exemplo, um estudo do efeito de mais de 100 solventes no $E_T(RB)$ mostrou que as interações moleculares sonda-solvente mais importantes, para essa sonda, são a recepção de ligações de hidrogênio e as interações não específicas resultantes da dipolaridade e da polarizabilidade (MARCUS, 1991).

Outra abordagem multiparamétrica foi proposta pelo grupo de Catalán (CATALÁN, 2009). A vantagem dessa abordagem é a separação, em termos independentes, das contribuições dipolares e de polarizabilidade (**Equação 8**). Em qualquer uma das duas abordagens, os parâmetros independentes das interações sonda-solvente também são determinados por pericromismo, empregando-se sondas ou pares de sondas apropriadas.

$$E_T(\text{sonda}) = [E_T(\text{sonda})]_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) \quad (7)$$

onde, $d\delta$ = é um termo de correção da polarizabilidade; $[E_T(\text{sonda})]_0$ = valor de E_T da sonda no vácuo; a , b e s = coeficientes de correlação e indicam a suscetibilidade da sonda às respectivas propriedades do solvente: α = recepção de ligação de hidrogênio; β = doação de ligação de hidrogênio e π^* = dipolaridade/polarizabilidade.

$$E_T(\text{sonda}) = [E_T(\text{sonda})]_0 + aSA + bSB + dSD + pSP \quad (8)$$

onde, $[E_T(\text{sonda})]_0$ = valor de E_T da sonda no vácuo; a , b , d e p = coeficientes de correlação e indicam a suscetibilidade da sonda às respectivas propriedades do solvente: SA = acidez de Lewis; SB = basicidade de Lewis; SP = polarizabilidade e SD = dipolaridade.

Nesse projeto, sondas pericrômicas foram empregadas em dois momentos: (i) para investigar as propriedades de misturas binárias de IL/DMSO visando-se avaliar a capacidade de doação/recepção de ligações de hidrogênio desse sistema solvente para prever sua eficiência como solvente para celulose; e (ii) para investigar a dependência das interações sonda-ésteres mistos de celulose no grau de substituição do grupo carboxilato para prever suas interações com outras moléculas em possíveis aplicações como, por exemplo, como suportes de enzimas em biocatalisadores.

1.6.3.2. Ângulo de contato e energia livre de superfície

A energia livre de superfície (γ_s) é um parâmetro de importância teórica e prática no campo da química de superfície. Ela é a chave para o entendimento e predição de fenômenos que ocorrem na superfície de sólidos tais como coesão, adsorção, molhabilidade e ligações interfaciais (SHEN, 2009). A γ_s pode ser determinada por medidas de ângulo de contato (θ) combinadas a modelos teóricos.

Quando um líquido é colocado sobre uma superfície sólida plana e horizontal, o desbalanceamento das forças interfaciais entre o líquido, ar e sólido, podem levar à formação de uma gota. O ângulo formado na interface tríplice (líquido, sólido, ar) é denominado ângulo de contato e definido como esquematizado na **Figura 37**.

Figura 37. Representação esquemática do ângulo de contato (θ) formado entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (lisa e horizontal). γ_s , γ_L e γ_{SL} são as energias superficiais do sólido e líquido e interfacial do sólido/líquido, respectivamente.

Como o formato da gota resulta das interações favoráveis ou desfavoráveis do líquido-sólido, a magnitude do ângulo de contato pode ser usada para avaliar essas interações: $\theta < 90^\circ$ indica que a interação é favorecida; e $\theta > 90^\circ$ indica que a interação é desfavorecida (YUAN, LEE, 2013). Quando o líquido empregado na

determinação do θ é água, as informações, sobre as interações entre líquido e sólido obtidas se correlacionam com a hidrofobicidade do sólido. Sólidos hidrofóbicos resultarão em $\theta > 90^\circ$ enquanto que sólidos hidrofílicos terão $\theta < 90^\circ$.

Em 1805, Young mostrou que nas condições de equilíbrio termodinâmico, o ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície sólida (lisa e quimicamente homogênea) pode ser descrito em termos das forças de tensão interfacial como mostrado na **Equação 9** (BERG, WEBER, RIEGLER, 2010):

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (9)$$

onde, θ é o ângulo de contato; γ_S , γ_L e γ_{SL} são as energias interfaciais sólido-ar, líquido-ar e sólido-líquido, respectivamente.

Apesar de indicar a correlação entre o ângulo de contato e a energia livre de superfície do sólido, essa equação não permite o cálculo de γ_S . Isso porque somente θ e γ_L podem ser obtidos por medidas diretas (KOSAKA, 2007).

A **Equação 9** pode ser simplificada se considerado o trabalho de adesão (W_{SL}) entre líquido e a superfície como determinado pela equação de Young-Dupré (BERG, WEBER, RIEGLER, 2010; CHAUDHURY, 1996; KOSAKA et al., 2009):

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (10)$$

onde, γ_L é a tensão interfacial líquido-ar e θ é o ângulo de contato da gota-superfície.

Como W_{SL} também não pode ser determinado experimentalmente, mais uma aproximação deve ser feita. A energia de superfície do sólido é resultante de diferentes tipos de interações intermoleculares e, portanto, pode ser decomposta em componentes polar, dispersiva e indutiva, sendo essa última desprezível

(ADAMSON, 1990). Sendo assim, W_{SL} pode ser determinado através da média geométrica das componentes polar (γ^p) e dispersiva (γ^d) da superfície e do líquido, empregando-se a equação de média geométrica de Owens-Wendt:

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (11)$$

onde, os índices S e L correspondem ao sólido e líquido e d e p às componentes dispersiva e polar, respectivamente.

Se medidas de ângulo de contato forem realizadas empregando-se pelo menos dois líquidos com componentes polar (γ_L^p) e dispersiva (γ_L^d) conhecidas, é possível determinar as componentes polar (γ_S^p) e dispersiva (γ_S^d) do sólido investigado por meio da **Equação 11**. A γ_S corresponde ao somatório simples dessas duas componentes. Esses parâmetros indicam a contribuição de cada tipo de interação (polar ou de van der Waals) entre um sólido e um líquido para diminuir a tensão interfacial. Altos valores de γ_S^p indicam que a superfície é rica de grupos hidrofílicos, enquanto que a componente γ_S^d inclui forças entre dipolo-dipolo; dipolo-dipolo induzido e entre dipolos induzidos.

1.7. MOLDAGEM DA CELULOSE

Dependendo da aplicação desejada para celulose e seus derivados, pode ser necessária uma elevada área superficial, que é obtida empregando-se técnicas de moldagem da celulose. Esferas, bastões, filmes e fibras podem ser obtidos a partir de soluções de celulose por precipitação em não solvente ou por evaporação do solvente.

Nessa tese, os ésteres mistos de celulose, contendo grupos carboxilato e tosilato, foram moldados em microesferas por gotejamento em água sob agitação e em nanofibras por eletrofiação. Os princípios de ambas as técnicas são discutidos nas subseções a seguir.

1.7.1. Gotejamento

Polímeros sintéticos podem ser moldados pela polimerização em presença de moldes nanométricos como, por exemplo, a polimerização em emulsão (onde o “molde” são as micelas). Entretanto, essa estratégia não pode ser aplicada a polímeros naturais ou semissintéticos, como é o caso da celulose e seus derivados. Sendo assim, técnicas de moldagem baseadas na precipitação do polímero a partir de suas soluções em solvente adequado devem ser empregadas (HORNIG et al., 2009).

Esferas de celulose e seus derivados podem ser obtidas empregando-se soluções em diferentes solventes e as mais variadas técnicas (gotejamento, emulsão, dispersão, aerossol, etc.) (GERICKE et al., 2012). As esferas com diâmetro médio na escala de milímetros, chamadas “beads” podem ser empregadas para preencher colunas cromatográficas uma vez que são fáceis de manusear e empacotar na forma de coluna; oferecem menor resistência ao fluxo que os pós e podem suportar fluxos mais rápidos de eluentes que as partículas de dextran sem serem observadas deformações ou rachaduras. Esferas de diâmetro médio menores, da ordem de micrômetros ou nanômetros, podem ser usadas em tratamento de água ou como suporte para imobilização de enzimas visando à obtenção de biossensores e/ou catalisadores heterogêneos (GERICKE et al., 2012).

Em princípio, a preparação de esferas de celulose e seus derivados consiste de três etapas (GERICKE et al., 2012):

- (i) **Dissolução da celulose ou seu derivado em solvente adequado**, qualquer um dos sistemas solventes discutidos na **seção 1.3** podem ser empregados para obtenção de solução de celulose. Para derivados de celulose é mais fácil, pois em geral esses compostos são solúveis em solventes orgânicos comuns tais como acetona, clorofórmio, etc.
- (ii) **Moldagem do biopolímero em partículas esféricas**, diversas técnicas de moldagem estão disponíveis, entretanto todas elas se baseiam em dois princípios: gotejamento ou dispersão (**Figura 38**).

Na técnica de gotejamento (**Figura 38A**), a solução de biopolímero é pressionada contra uma pequena abertura, normalmente uma agulha de seringa, formando uma gota que é despejada em banho de não solvente. Em geral, o diâmetro médio das esferas de celulose obtidas pela técnica de gotejamento varia entre 0,5 mm – 3 mm, uma vez que está restrita ao tamanho da gota que pode ser preparada.

Na técnica de dispersão (**Figura 38B**), uma solução de biopolímero é emulsionada em um solvente imiscível por meio de agitação com alta velocidade. As pequenas gotas de solução de biopolímero podem ser estabilizadas com o uso de surfactantes permitindo a solidificação do biopolímero na forma de pequenas esferas (FAN, LIU, LIU, 2010). O diâmetro médio das esferas obtidas por dispersão é da ordem de 10 μm – 100 μm e a distribuição de tamanhos é mais regular que a obtida para técnica de gotejamento.

Figura 38. Esquema dos procedimentos empregados na preparação de esferas de celulose por gotejamento (A) e por dispersão (B) (GERICKE et al., 2012).

(iii) **Regeneração do biopolímero em não solvente;** a regeneração da celulose ou seu derivado é feita empregando-se um não solvente o que causa sua precipitação no formato adequado. Na técnica de gotejamento, o banho de não solvente, chamado de banho de coagulação, pode ser estático (com não solvente parado) ou dinâmico (não solvente agitado). De maneira geral, a agitação do banho de coagulação ajuda na manutenção da forma esférica do precipitado uma vez que o impacto da gota com a superfície do não solvente pode levar ao seu achatamento dando origem a uma forma elíptica ou de disco ao polímero moldado (HORNIG, HEINZE, 2008; HORNIG et al., 2009), como mostrado na **Figura 39** para partículas de Cell-Ac moldadas por gotejamento em água de solução em acetona.

O tamanho das esferas obtidas é determinado principalmente pela técnica de moldagem empregada (gotejamento produz esferas de diâmetro maiores que a técnica de dispersão). As propriedades físicas

tais como densidade, área específica, estrutura dos poros, são determinadas pelo processo de solidificação (GERICKE et al., 2012): a concentração da solução de biopolímero influencia a quantidade de poros nas esferas (soluções mais concentradas produzem esferas menos porosas); a natureza do solvente e não solvente e a temperatura do banho de coagulação onde ocorre a regeneração da celulose influenciam a morfologia, área superficial interna e distribuição dos poros. Sendo assim, o conhecimento da influência dos parâmetros individuais do processo de moldagem nas propriedades das esferas é importante para o desenho de esferas adequadas para aplicações específicas.

Figura 39. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de partículas de acetato de celulose formada por gotejamento de solução em acetona (4 mg.mL^{-1}) em água (HORNIG, HEINZE, 2008).

1.7.2. Eletrofiação

As fibras de celulose e seus derivados obtidas por eletrofiação visam aplicações em vários campos como farmacêutico, biomedicina, compósitos, filtros, catalisadores e tecidos (HEINZE, 2015). Na área de catálise, por exemplo, a elevada área superficial desses materiais permite obtenção de catalisadores heterogêneos com grande quantidade de enzimas por unidade de massa e apresentam a vantagem, em relação às nanopartículas, de serem facilmente removidas do meio, mostrando-se ser um material promissor para operações contínuas (CHEN et al., 2011).

A técnica de eletrofiação se baseia no princípio eletrostático para produzir fibras finas de soluções poliméricas ou polímeros fundidos. Existem diversos aparatos para realização da eletrofiação que pode ser horizontal ou vertical (BHARDWAJ, KUNDU, 2010). Um esquema de aparato típico empregado em sistema horizontal é mostrado na **Figura 40** e consiste principalmente de: fonte de alta tensão para indução das cargas eletrostáticas; coletor aterrado; seringa com agulha metálica de dimensões conhecidas para armazenamento e ejeção da solução polimérica; e bomba de seringa ou gás pressurizado, para forçar a saída da solução pelo pequeno diâmetro da agulha.

No processo de eletrofiação, cargas elétricas de polaridade opostas são induzidas na solução polimérica (ou polímero fundido), que é ejetada de um capilar, e no coletor metálico. Devido ao campo elétrico gerado pelas cargas opostas, a solução polimérica ejetada é acelerada em direção ao coletor. Durante o percurso percorrido pela solução polimérica, entre a ponta do capilar e o coletor, o solvente da solução evapora levando à deposição de fibras poliméricas sólidas (SILL, VON RECUM, 2008; LIM et al., 2010).

Figura 40. Esquema de aparato típico empregado na eletrofição horizontal.

O diâmetro médio das fibras e a presença e a quantidade de defeitos (“beads”, **Figura 41A**) vão depender dos parâmetros instrumentais (voltagem, taxa de escoamento, distância entre o capilar e o coletor, etc.) (CIPITRIA et al., 2011); de parâmetros ambientais (temperatura da solução, umidade e velocidade do ar) e das propriedades da solução polimérica empregada (natureza do solvente, concentração, viscosidade, presença de eletrólitos, etc.) (SILL, VON RECUM, 2008). Um resumo dos principais parâmetros de controle para eletrofição e seus efeitos nas características da fibra obtida é feito na **Tabela 12**.

Figura 41. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras eletrofiadas de acetato de celulose preparadas a partir de solução em acetona/DMAc (2:1, v/v) e concentração de (A) 12 % (m/v) e (B) 16 % (m/v) empregando voltagem de 12 kV e distância capilar-coletor de 15 cm (TUNGPRAPA et al., 2007). As setas em vermelho indicam as regiões de defeito da fibra, “beads”.

Tabela 12. Efeitos dos parâmetros de eletrofiação na morfologia de fibras obtidas (SILL, VON RECUM, 2008).

Parâmetro ^{a)}	Efeito observado na morfologia da fibra ^{a)}
↑ Voltagem aplicada	Diâmetro da fibra: inicialmente ↓ e então ↑ (não monotônico)
↑ Taxa de escoamento	Diâmetro da fibra: ↑ Formação de “beads”, se a taxa de escoamento for muito alta
↑ Distância entre o capilar e o coletor	Diâmetro da fibra: ↓ Formação de “beads”, se a distância for muito pequena
↑ Concentração da solução de polímero (viscosidade)	Diâmetro da fibra: ↑ (dentro da faixa ótima)
↑ Condutividade da solução	Diâmetro da fibra: ↓ (observação de ampla distribuição de diâmetro)
↑ Volatilidade do solvente	Fibras com microestrutura (poros na superfície, com aumento da área superficial)

Notas da Tabela 12:

a) as setas (↑) e (↓) indicam, respectivamente aumento e redução do termo a que se refere.

MISTURAS BINÁRIAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS/DMSO COMO SOLVENTES PARA DISSOLUÇÃO E DERIVATIZAÇÃO DE CELULOSE: EFEITOS DA ESTRUTURA DO IL

2.1. INTRODUÇÃO

Conforme discutido anteriormente na **seção 1.3** o desenvolvimento de novos solventes para celulose, seja para dissolução seja para derivatização, e a compreensão dos mecanismos de dissolução desse biopolímero são indispensáveis para a manutenção e desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas.

Dentro da busca de novos solventes, os ILs têm se destacado por conta das suas propriedades físico-químicas adequadas e aderência a alguns dos requisitos previstos pela química verde. A eficiência de um IL como solvente para celulose depende da densidade de carga e volume dos íons constituintes, que afetam as interações cátion-ânion do solvente, íons-celulose e, quando aplicável, das interações entre íons e solvente molecular. A compreensão das contribuições relativas dessas variáveis experimentais para eficiência do IL na química da celulose requer que estas sejam examinadas uma a uma. O efeito da estrutura química de cátions de ILs, baseados em 1-metilimidazol e 1,2-dimetilimidazol, foi o foco do presente estudo. A hipótese testada é a de que a presença de um oxigênio etéreo na cadeia lateral compreende em um ponto adicional de interação com a celulose (via ligação de hidrogênio) aumentando a eficiência de dissolução e de derivação da celulose nesse IL.

2.2. OBJETIVOS

Essa etapa do trabalho tem por objetivo compreender os efeitos da estrutura dos ILs na sua eficiência de dissolução da celulose visando sua aplicação, em misturas binárias com DMSO, como meio reacional para síntese de ésteres de celulose em condições reacionais homogêneas. As estratégias empregadas foram:

- i.* Sintetizar líquidos iônicos com ânion acetato e cátion a base de 1-metilimidazol e de 1,2-dimetilimidazol onde o substituinte da cadeia lateral do anel era 1-butil ou 2-metóxiethyl;
- ii.* Avaliar a eficiência desses líquidos iônicos puros e em mistura binária com solvente molecular (DMSO) na dissolução de celulose;
- iii.* Avaliar os efeitos da estrutura química do cátion no grau de substituição de ésteres de celulose obtidos em meio homogêneo de IL/DMSO;
- iv.* Racionalizar os dados de dissolução e derivatização da celulose em IL/DMSO por meio de medidas das propriedades macroscópicas (viscosidade) e microscópicas (eficiência da formação de ligações de hidrogênio entre celulose e IL/DMSO por meio de espectroscopia NMR e solvatocromismo).

2.3. PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1. Materiais

Celulose microcristalina, Avicel PH 101 (DP viscosimétrico = 175), foi adquirida da Sigma-Aldrich e celulose fibrosa de eucalipto, (DP viscosimétrico = 497) foi fornecida pela Bahia Specialty S.A., Salvador, Brasil.

Os reagentes e solventes foram adquiridos da Sigma-Aldrich ou da Merck e purificados como recomendado por ARMAREGO e CHAI (2009). A resina de troca iônica empregada na obtenção da forma acetato dos líquidos iônicos foi a Amberlite (Sigma-Aldrich, IRN 78, com capacidade de troca iônica de $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$). As sondas empregadas nos ensaios de solvatocromismo (**Figura 42**) são comerciais ou provenientes de trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa e sintetizadas como listado na **Tabela 13**.

Tabela 13. Procedência das sondas pericrômicas empregadas

Sonda	Procedência
Betaína- <i>o-tert</i> -butilstilbazólio – TBSB	Sintetizadas como descrito por CATALÁN, DÍAZ (1997)
Betaína- <i>o,o'</i> -di- <i>tert</i> -butilstilbazólio – DTBSB	
4-nitroanilina – NA	Adquiridas da Sigma-Aldrich
4-nitro- <i>N,N</i> -dimetilaniлина – DMNA

Figura 42. Estruturas moleculares das sondas pericrômicas empregadas nesse estudo. (A) Betaína-*o-tert*-butilstilbazólio - TBSB; (B) Betaína-*o,o'*-di-*tert*-butilstilbazólio - DTBSB; (C) 4-nitroanilina – NA; (D) 4-nitro-*N,N*-dimetilaniлина – DMNA.

2.3.2. Equipamentos

Tabela 14. Lista dos equipamentos utilizados

Etapas/Análise	Equipamento	Marca	Modelo
Síntese dos ILs	Reator de aço inox contendo copo de vidro e tampa de poli(tetrafluoretileno) (PTFE)	-	-
Síntese de ésteres de celulose em meio homogêneo de IL/DMSO	Aparelho de microondas com sensor de controle de temperatura por infravermelho	CEM	Discover DU-8316
	Agitador mecânico	IKA Labortechnique	RW E200
Solubilidade de celulose em IL/DMSO	Microscópio óptico com luz polarizada	Nikon	Eclipse E200
Viscosidade de IL/DMSO	Reômetro com geometria cone/placa (50 cm diâmetro)	Physica-Paar	MCR 300
	Software Rheoplus	Physica-Paar	-
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)			
• Avaliação da síntese de IL	Espectrômetro de NMR	Varian	Innova 300
• Avaliação de ésteres de celulose obtidos em IL/DMSO			
• Avaliação da interação IL/celobiose	Espectrômetro de NMR	Bruker	500
Espectroscopia no UV-VIS			
• Termosolvatocromismo de IL/DMSO	Rotor de tubos	Lab. Industries	Labquake
	Espectrofotômetro UV-VIS acoplado a:	Shimadzu	UV-2550
	Termômetro digital com capacidade para determinar a temperatura na cabine de leitura com precisão de $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$	Yellow Springs Instruments	4000A

2.3.3. Síntese dos Líquidos Iônicos a Base de 1-Metilimidazol e 1,2-Dimetilimidazol

Quatro líquidos iônicos foram preparados: acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio ($C_4MeImAc$); acetato de 1-(2-metóxietil)-3-metilimidazólio ($C_3OMeImAc$); acetato de 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazólio (C_4Me_2ImAc); e acetato de 1-(2-metóxietil)-2,3-dimetilimidazólio (C_3OMe_2ImAc). Na **Figura 43** são mostradas as estruturas moleculares desses ILs e a convenção adotada para numeração dos átomos.

Figura 43. Estrutura molecular dos líquidos iônicos preparados: (A) acetato de 1-(1-butil)-3-metilimidazólio ($C_4MeImAc$); (B) acetato de 1-(2-metóxietil)-3-metilimidazólio ($C_3OMeImAc$); (C) acetato de 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazólio (C_4Me_2ImAc) e (D) acetato de 1-(2-metóxietil)-2,3-dimetilimidazólio (C_3OMe_2ImAc). Os números em preto indicam a convenção adotada para a numeração dos átomos.

Os ILs foram sintetizados como esquematizado na **Figura 44** e descrito previamente por EL SEOUD et al. (2011). Em uma síntese típica, os volumes apropriados de reagentes (**Tabela 15**) foram misturados em um cilindro de vidro

grosso colocado em reator de aço com tampa de politetrafluoretileno e aquecidos a 110 °C por 6 h sob pressão (N₂, 10 bar). Após o resfriamento à temperatura ambiente e remoção da acetonitrila por evaporação sob pressão reduzida, o IL na forma de cloreto (IL-Cl) foi lavada com acetato de etila frio (três vezes, 75 mL cada vez); sua camada (inferior) foi separada e seca a 40 °C sob pressão reduzida em presença de P₄O₁₀ por 72 h. A forma acetato do líquido iônico (IL-OAc) foi obtida por troca iônica (IL-Cl → IL-OH) seguida de neutralização do IL-OH com ácido acético em metanol. A eficiência da troca iônica foi verificada por teste de cloreto usando solução de AgNO₃/HNO₃. Após a troca iônica, o metanol foi evaporado sob pressão reduzida e o IL foi seco a 40 °C sob pressão reduzida em presença de P₄O₁₀ por 96 h. O rendimento de cada IL preparado é mostrado na **Tabela 15**. A formação do IL desejado foi confirmada por espectroscopia ¹H NMR (**Tabela B1** do **ANEXO B**)

Figura 44. Esquema da síntese de um IL: (A) preparação da forma cloreto do IL; (B) obtenção da forma hidróxido do IL por troca iônica; e (C) obtenção da forma acetato do IL por neutralização com ácido acético.

Tabela 15. Condições de síntese e rendimento dos líquidos iônicos preparados

Líquido iônico	(Di)metilimidazol			Cloreto de alquila ou alcóxido			Acetoni-trila	Rendimento (%)
	Tipo ^{a)}	Massa (g)	n (mol)	Tipo ^{b)}	Massa (g)	n (mol)		
C ₄ MeImAc	A	38.7	0.50	C	47.3	0.45	150	79
C ₄ Me ₂ ImAc	B							97
C ₃ OMeImAc	A	23.4	0.30	D	29.5	0.27	55	92
C ₃ OMe ₂ ImAc	B							97

Notas Tabela 15:

a) **A** = *N*-metilimidazol; **B** = 1,2-dimetilimidazol;

b) **C** = 1-cloro-butano; **D** = 1-cloro-2-metóxi-etano;

2.3.4. Dissolução de Celulose em IL e suas Misturas Binárias com DMSO

A solubilidade da MCC foi avaliada para os seguintes solventes: IL puro, DMSO puro e misturas binárias de IL/DMSO em frações molares de DMSO (χ_{DMSO}) entre 0,1 e 0,9.

Em um experimento típico de dissolução, o solvente (puro ou mistura binária; 1,5 g) foi adicionado a um frasco de vidro com tampa de plástico e aquecido a 60 °C sob agitação contínua com barra magnética por 15 min. Uma pequena quantidade de MCC (ca. 5 mg; previamente seca a 60 °C sob pressão reduzida por 8 h) foi adicionada ao solvente quente. A suspensão foi aquecida a 60 °C por 15 min. sob agitação constante. A solubilidade da celulose foi avaliada observando-se uma gota da mistura em microscópio óptico com luz polarizada: (i) se uma imagem totalmente escura (**Figura 45A**) foi observada devido à completa dissolução da celulose, mais MCC foi adicionada à mistura e o procedimento de dissolução foi repetido; (ii) se pontos luminosos (**Figura 45B**) foram observados devido à presença de cristais residuais de celulose não dissolvida, a mistura foi aquecida a 60 °C sob agitação constante por 1 h. Após esse período a solubilidade foi avaliada novamente usando

microscópio óptico. Se uma imagem escura foi observada o procedimento de dissolução foi continuado; se os cristais de celulose permaneciam presentes considerou-se que a saturação foi atingida (usando esse protocolo). A porcentagem de celulose dissolvida foi calculada como indicado na **Equação 12**. A massa de celulose dissolvida corresponde àquela onde se obteve solução límpida quando analisada ao microscópio. Procedimento similar foi aplicado à celulose de eucalipto empregando-se solvente (IL/DMSO) com composição onde o máximo de solubilidade da MCC foi observado.

Figura 45. Imagens observadas em microscópio óptico com luz polarizada (A) quando MCC é solúvel e (B) quando MCC é insolúvel.

$$\text{Solubilidade de celulose (\%)} = \frac{m_{\text{celulose}}}{m_{\text{solvente}}} \times 100 \quad (12)$$

onde, m_{celulose} é a massa total de celulose dissolvida em g; e m_{solvente} é a massa de solvente usada no teste de dissolução, em g.

2.3.5. Acilação de Celulose Microcristalina em IL/DMSO Assistida por Micro-ondas

Acetato de celulose (Cell-Ac) e benzoato de celulose (Cell-Bz) foram preparados conforme descrito por POSSIDONIO, FIDALE, EL SEOUD (2009), empregando-se *N*-acilimidazol como agente acilante.

Primeiramente, MCC (0,5 g; 3,1 mmol) foi adicionada a uma solução de IL/DMSO (10 g de IL/DMSO; χ_{DMSO} 0,6) e aquecida em equipamento de micro-ondas por 10 min. com potência nominal de 30 W sob agitação mecânica (~500 rpm).

Em um frasco de vidro com tampa de plástico, *N*-acilimidazol foi gerado pela reação de anidrido acético (0,44 mL; 4,6 mmol) ou anidrido benzóico (1,05 g; 4,6 mmol) e imidazol (0,66 g; 9,2 mmol) em DMSO (2 mL). A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 30 min., obtendo-se um sólido branco.

N-acilimidazol, sólido, foi adicionado de uma só vez à solução de MCC em IL/DMSO e a mistura foi aquecida por micro-ondas com agitação mecânica (2 h; 60 °C; 15 W; 500 rpm). O éster de celulose foi isolado por precipitação em etanol (70 mL) e lavado cinco vezes com etanol quente (50 mL cada lavagem, 40 °C).

O grau de substituição do Cell-Ac (DS_{Ac}) e Cell-Bz (DS_{Bz}) foi determinado pelo espectro 1H NMR (300 MHz) obtido de solução de éster de celulose em DMSO- d_6 (~ 33 mg.mL $^{-1}$), contendo 2-3 gotas de ácido trifluoracético. Os cálculos dos DS são indicados a seguir:

i. Acetato de celulose (Cell-Ac)

O DS_{Ac} foi calculado empregando-se a **Equação 4**.

ii. Benzoato de celulose (Cell-Bz)

$$DS_{Bz} = \frac{7 \cdot I_{H,Bz}}{5 \cdot I_{H,AGU}} \quad (13)$$

onde, DS_{Bz} = grau de substituição da unidade benzoato; $I_{H,Bz}$ = integral do duplo dubleto dos hidrogênios aromáticos do benzoato; $I_{H,AGU}$ = integral dos picos referentes aos hidrogênios da cadeia carbônica da celulose.

2.3.6. Estudo Espectroscópico de NMR da Interação Celobiose-IL/DMSO

Soluções de celobiose em IL/DMSO- d_6 foram preparadas como segue: em dez pequenos frascos de vidro com tampa de plástico adicionou-se 200 mg de IL; 1 mL de DMSO- d_6 ; e celobiose em quantidade crescente (2 mg – 25 mg). As misturas foram agitadas com barra magnética a 40 °C por 30 min. até a dissolução completa da celobiose. As soluções (0,5 mL) foram transferidas para tubos de NMR e os espectros ^1H NMR adquiridos em temperatura ambiente (27 °C).

2.3.7. Determinação Espectrofotométrica da Acidez e Basicidade de Lewis de Misturas Binárias de IL/DMSO Usando Sondas Solvatocrômicas

Misturas binárias de IL/DMSO foram preparadas por pesagem a 25 °C obtendo-se χ_{DMSO} no intervalo de 0,1 a 0,9. Soluções em acetona das sondas solvatocrômicas apropriadas (**Figura 42**, $6 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$) foram pipetadas em pequenos frascos de vidro com tampa plástica e o solvente evaporado sob pressão reduzida em presença de P_4O_{10} . Aos frascos de vidro contendo as sondas solvatocrômicas sólidas foram adicionados ao IL puro, ao DMSO puro ou às misturas binárias de IL/DMSO; a sonda foi dissolvida em temperatura ambiente empregando um rotor de tubos (30 min.). A concentração final das sondas foi de $2-5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em todos os casos.

Os espectros UV-VIS das soluções contendo as sondas solvatocrômicas foram obtidos em duplicidade com os seguintes parâmetros de aquisição: velocidade de varredura de $120 \text{ nm}.\text{min}^{-1}$, resolução de 0,2 nm e temperatura de 60 °C. O valor de $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de transferência de carga foi determinado a partir da curva

derivada primeira do espectro de absorção. A incerteza associada à determinação era de ± 1 nm.

A acidez de Lewis (*SA*) e a basicidade de Lewis (*SB*) foram calculados a partir do $\lambda_{m\acute{a}x}$ da banda de transição de carga intramolecular da sonda apropriada como mostrado a seguir:

i. Acidez de Lewis (*SA*)

$$SA = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra}}{\Delta\bar{\nu}_{etanol}} \cdot 0,4 = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra}}{1299} \cdot 0,4 \quad (14)$$

onde, $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{TBSB} - (1,4049 \bar{\nu}_{DTBSB} - 6288,7)$ e $\bar{\nu}_{TBSB}$ e $\bar{\nu}_{DTBSB}$ são as frequências da banda de transferência de carga intramolecular das sondas TBSB e DTBSB (**Figura 42**), respectivamente. O segundo termo da equação de $\Delta\bar{\nu}$ corresponde à correlação de $\bar{\nu}_{TBSB} \times \bar{\nu}_{DTBSB}$ dos solventes estudados que não apresentam capacidade de doação de ligação de hidrogênio e por isso foram considerados como zero da escala. Etanol foi escolhido como solvente de normalização da escala atribuindo-se a ele o valor de 0,4 (CATALÁN e DÍAZ, 1997).

ii. Basicidade de Lewis (*SB*)

$$SB = \frac{\Delta\Delta\bar{\nu}}{\Delta\Delta\bar{\nu}_{HMPA}} = \frac{\Delta\Delta\bar{\nu}}{2,759} \quad (15)$$

onde, $\Delta\Delta\bar{\nu} = 0,984 \bar{\nu}_{DMNA} + 3,49 - \bar{\nu}_{NA}$; $\bar{\nu}_{DMNA}$ e $\bar{\nu}_{NA}$ são as frequências de absorção da banda de transferência de carga intramolecular das sondas DMNA e NA, respectivamente (REICHARDT, WELTON, 2011). A equação de $\Delta\Delta\bar{\nu}$ corresponde à regressão da curva de $\bar{\nu}_{DMNA} \times \bar{\nu}_{NA}$ e refere-se aos solventes que não possuem capacidade de acepção de ligações de hidrogênio. O solvente hexametilfosfotriamida (HMPA) foi escolhido como referência para escala por se tratar de um aceptor de ligações de hidrogênio forte.

2.3.8. Medidas de Viscosidade das Misturas Binárias de IL/DMSO

As curvas de fluxo dos ILs puros e das misturas binárias IL/DMSO foram obtidas a $(60,00 \pm 0,05) ^\circ\text{C}$ empregando-se taxa fixa de cisalhamento de 90 s^{-1} (geometria cone/prato com 50 cm de diâmetro). Para eliminar a absorção de água da atmosfera, o prato foi envolvido com calha circular caseira de politetrafluoretileno, preenchida com sílica gel e coberta com placa de vidro contendo um buraco circular central como mostrado na **Figura 46**.

Para calcular a energia de ativação de escoamento viscoso, a viscosidade das misturas binárias de IL/DMSO, com e sem celulose dissolvida (1 % em massa) foram obtidas a $40 ^\circ\text{C}$, $60 ^\circ\text{C}$ e $80 ^\circ\text{C}$ usando taxa de cisalhamento constante de 90 s^{-1} . A energia de ativação de escoamento viscoso foi calculada a partir do coeficiente angular das curvas $\ln(\eta) \times 1/T$, assumindo-se que a viscosidade apresentava uma dependência na temperatura do tipo Arrhenius (GERICKE et al., 2009).

Figura 46. Fotos do aparato caseiro empregado nas medidas de viscosidade a fim de diminuir a absorção de água pela amostra de IL.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1. Efeito da Estrutura da Cadeia Lateral do IL na Dissolução de Celulose: $C_4\text{MelmAc}/\text{DMSO}$ versus $C_3\text{OMelmAc}/\text{DMSO}$

Na **Figura 47** é mostrada a porcentagem em massa (wt %) de MCC dissolvida em IL puro, DMSO puro (apenas intusmesce a celulose) e misturas binárias de IL/DMSO com χ_{DMSO} entre 0,1 e 0,9 determinada a 60 °C. A dissolução máxima em ambos RMelmAc (R = 1-butil ou 1-(2-metóxi)etil) ocorre na mesma $\chi_{\text{DMSO}} = 0,6$. Nessa fração molar, wt % de MCC dissolvida foi 13 % no $C_3\text{OMelmAc}/\text{DMSO}$ e 16 % no $C_4\text{MelmAc}/\text{DMSO}$. Para celulose fibrosa de eucalipto, a solubilidade foi 4,5 % e 6,0 %, para $C_3\text{OMelmAc}/\text{DMSO}$ e $C_4\text{MelmAc}/\text{DMSO}$ ($\chi_{\text{DMSO}} 0,6$), respectivamente.

Figura 47. Curva de dissolução da MCC em mistura binária de RMelmAc (R = 1-butil ou 1-(2-metóxi)etil) e DMSO em diferentes frações molares de DMSO (χ_{DMSO}) determinada a 60 °C (os dados de dissolução são disponibilizados na **Tabela B2** do **ANEXO B**).

Em resumo, (i) as misturas de IL/DMSO dissolvem mais MCC que celulose de eucalipto; (ii) sob as mesmas condições, o IL com cadeia lateral alquílica ($C_4\text{MelmAc}$) dissolve mais celulose que aquele com cadeia lateral alcóxi

(C₃OMelmAc). Ou seja, o esperado efeito benéfico sobre a dissolução de celulose da presença do oxigênio etéreo na cadeia lateral do C₃OMelmAc não foi observado.

2.4.2.Efeito da Estrutura da Cadeia Lateral do IL na Acilação de Celulose: C₄MelmAc/DMSO versus C₃OMelmAc/DMSO

A acilação da MCC por *N*-acilimidazol (acil = acetil ou benzoil) foi realizada em mistura binária de IL/DMSO (χ_{DMSO} 0,6), composição de solvente de máxima solubilidade da MCC. Essa fração molar permite dissolver maior quantidade de celulose por massa de solvente. Entretanto, nada se pode afirmar a respeito da eficiência da derivatização nessa χ_{DMSO} em relação às demais, uma vez que apesar de límpida, a solução de celulose pode conter agregados de biopolímero o que atrapalharia a reação de derivatização (**seção 1.4**). Ou seja, a composição de solvente de máxima de dissolução não necessariamente proporciona o máximo de eficiência na acilação.

O uso de *N*-acilimidazol em lugar dos anidridos de ácidos carboxílicos se deve à reação paralela entre o último e DMSO, que leva à oxidação de celulose via reação de Swern, **Figura 48A** (ALBRIGHT, GOLDMAN, 1965; ALBRIGHT, GOLDMAN, 1967; OMURA, SWERN, 1978, MARX, TIDWELL, 1984). O reagente acilante foi gerado pela reação de imidazol e anidrido como esquematizado na **Figura 48B**. Em trabalhos prévios foi mostrado que nas condições experimentais empregadas, a formação de *N*-acilimidazol é quantitativa; o acetato de imidazólio formado não afeta a velocidade de acilação, ou seja, ele não atua como um catalisador ácido/base (NAWAZ, PIRES, EL SEOUD, 2013; PIRES et al., 2015).

Os valores de *DS* dos ésteres de celulose preparados em C₄MelmAc/DMSO e C₃OMelmAc/DMSO são listados na **Tabela 16**. Em todos os casos, o *DS* do Cell-Ac

é maior que o do Cell-Bz. Resultados similares foram observados por NAGEL, HEINZE (2012) para acilação de MCC em condições homogêneas de TBAF/DMSO e LiCl/DMAc usando anidridos de ácidos carboxílicos. Ainda, os valores de DS_{Ac} e o DS_{Bz} dos ésteres preparados em $C_4MelmAc/DMSO$ são maiores que aqueles obtidos em $C_3OMelmAc/DMSO$, indicando uma melhor eficiência de reação no primeiro sistema solvente, assim como observado nos experimentos de dissolução.

Figura 48. (A) Esquema da oxidação de alcoóis por DMSO ativado por anidrido de ácido carboxílico, oxidação de Swern (ALBRIGHT, GOLDMAN, 1965) e (B) esquema da reação de formação de *N*-acilimidazol.

Os espectros 1H NMR do benzoato de celulose sempre mostraram um singlete em $\delta \approx 2,00$ ppm (**Figura 49A**), característico do grupo metila de acetato. Dos dados da **Tabela 16**, verifica-se que Cell-Ac com $DS_{Ac} \approx 0,5$ é obtido como subproduto quando Cell-Bz é preparado em IL/DMSO. Além disso, o DS_{Ac} de acetato de celulose obtido em $C_4MelmAc/DMSO$ é 1,64; considerando a proporção dos reagentes, o DS máximo seria de apenas 1,5. Esses resultados sugerem que acetilação da celulose está ocorrendo como uma reação paralela.

Tabela 16. Grau de substituição de ésteres de celulose preparados em IL/DMSO (χ_{DMSO} 0,6)

Entrada	IL/MS	Agente acilante	Éster obtido ^{a, b)}	DS_{Ac}	DS_{Bz}
Líquido iônico baseado em 1-metilimidazol					
1	C ₄ MeImAc/DMSO	N-acetilimidazol	Acetato	1,64	-
2	C ₃ OMeImAc/DMSO	N-acetilimidazol	Acetato	0,81	-
3	C ₄ MeImAc/DMSO	N-benzoilimidazol	Acetato/Benzoato	0,46	1,02
4	C ₃ OMeImAc/DMSO	N-benzoilimidazol	Acetato/Benzoato	0,63	0,41
Líquido iônico baseado em 1,2-dimetilimidazol					
5	C ₄ Me ₂ ImAc/DMSO	N-acetilimidazol	Acetato	1,10	-
6	C ₃ OMe ₂ ImAc/DMSO	N-acetilimidazol	Acetato	1,00	-

Notas da Tabela 16:

a) Acilação assistida por micro-ondas empregando 15 W, 60 °C e 2 h de reação;

b) Razão molar MCC : N-acilimidazol = 1,0 : 1,5.

Figura 49. Espectros ¹H NMR de benzoato de celulose. (A) Sintetizado em C₃OMeImAc/DMSO empregando N-benzoilimidazol como agente acilante; (B) sintetizado em AlMeImCl empregando anidrido benzoico como agente acilante; (C) sintetizado como descrito em (B) e agitado em C₃OMeImAc; (D) sintetizado como descrito em (B) e agitado em C₃OMeImAc/DMSO (χ_{DMSO} 0,6). As condições reacionais em todos os casos foi 2 h, 15 W a 60 °C. Os picos destacados por (*) correspondem ao solvente deuterado, DMSO-*d*₆ ($\delta \approx 2,5$ ppm) e CDCl₃ ($\delta \approx 7,2$ ppm).

2.4.2.1. Acetilação da celulose como reação paralela em IL contendo acetato

A acetilação da celulose em IL-AcO é conhecida na literatura. KÖHLER et al. (2007) mostraram que acetato de celulose puro é obtido quando celulose reage com cloreto de furoila ou de tosila em EMelmAc (**Figura 50**). De acordo com esses autores, o acetato do IL reage com o agente derivatizante formando um anidrido misto que atua como reagente acetilante. Éster misto, acetato/propionato de celulose, com mais acetato que propionato, foi obtido reagindo-se celulose e anidrido propiônico em EMelmAc, também atribuído à formação de anidrido misto (DORN, 2009). KARATZOS, EDYE e WELLARD (2012) mostraram que Cell-Ac (DS_{Ac} 0,017) pode ser obtido de EMelmAc mesmo sem adição de reagente acetilante. A proposta é que anidrido acético seja gerado, *in situ*, via desidratação de ácido acético oriundo da reação entre acetato e o hidrogênio relativamente ácido do carbono dois do anel imidazólio (**Figura 51**).

Os resultados de KARATZOS, EDYE e WELLARD (2012) mostram que o DS_{Ac} de acetato de celulose obtido em IL sem adição de reagente acetilante é muito baixo e, portanto não pode ser usado para explicar os dados de DS_{Ac} observados na **Tabela 16**. Considerando que o reagente acilante na reação de acilação realizada é *N*-acilimidazol, a formação de anidrido misto foi descartada uma vez que o pK_a do imidazol é 7,1 e do ácido acético é 4,75; então se AcO^- se adicionar ao *N*-acilimidazol, no intermediário tetraédrico formado, AcO^- será o melhor grupo abandonador que o imidazol, restaurando os compostos de partida (**Figura 52**). Dessa forma, a possibilidade era que DMSO estivesse catalisando a formação de acetato de celulose.

Figura 50. Esquema da reação que resulta em acetato de celulose em EMImAc durante a conversão com cloreto de 2-furoil e cloreto de *p*-toluenosulfonil. R indica o grupo acetil ou hidrogênio dependendo do *DS* (adaptado de KÖHLER et al., 2007).

Figura 51. Acetilação da celulose por RMImAc. (A) Formação de ácido acético, *in situ*, pela reação entre acetato, ânion fortemente básico, e cátion imidazólio; (B) formação de anidrido acético pela desidratação do ácido acético gerado *in situ*; (C) acetilação da celulose (KARATZOS, EDYE, WELLARD, 2012).

Figura 52. Representação esquemática da reação de *N*-acilimidazol e acetato. Após a formação do intermediário tetraédrico há duas possibilidades de grupo de partida: acetato (A) ou imidazol (B). Como o pK_a do ácido conjugado do acetato é maior, a reação seguirá por (A) regenerando os reagentes de partida.

Para verificar essa hipótese, benzoato de celulose com DS_{Bz} 2,6 foi preparado em AMelmCl para evitar a formação do éster misto acetato/benzoato de celulose (**Figura 49B**, espectro 1H NMR sem pico em $\delta = 2,0$ ppm). O éster obtido foi dissolvido em $C_3OMelmAc$ (**Figura 49C**) e em $C_3OMelmAc/DMSO$ (χ_{DMSO} 0,6; **Figura 49D**). As duas soluções foram mantidas sob as condições de acilação (15 W, 60 °C, 2 h), exceto que agente acilante não foi adicionado. Após esses tratamentos, os ésteres de cada experimento foram isolados e seus espectros 1H NMR registrados. O singlete em 2,0 ppm foi observado apenas para o produto obtido da mistura $C_3OMelmAc/DMSO$, confirmando que o DMSO está catalisando a entrada do acetato. Esse é mais um exemplo dos frequentes comentários que chamam atenção para o fato de que ILs não são, sempre, apenas expectadores na química da celulose (WANG et al., 2017).

2.4.3. Racionalizando o Efeito da Estrutura da Cadeia Lateral do IL na Dissolução e Acilação de Celulose em IL/DMSO

O C₃OMelmAc possui um oxigênio etéreo básico na sua cadeia lateral enquanto que o C₄MelmAc possui apenas grupos metilênicos apolares. Sendo assim, era esperado: (i) que C₃OMelmAc formasse mais ligações de hidrogênio com as AGU-**OH** levando a uma maior dissolução de celulose nesse sistema solvente; (ii) que a maior basicidade do C₃OMelmAc influenciasse de forma positiva na acilação da celulose, devido a menor formação de agregados de biopolímero em solução resultando em maior *DS*; (iii) que o intermediário tetraédrico da reação de acilação, contendo cargas parciais, fosse melhor estabilizado pelo solvente mais básico (C₃OMelmAc), levando a produtos com maior *DS*. Entretanto, os dados de dissolução (**Figura 47**) e acilação da celulose (**Tabela 16**) mostram comportamento contrário, C₄MelmAc é sempre mais eficiente que C₃OMelmAc.

A atenuação/eliminação dos efeitos da basicidade do oxigênio etéreo observada pode ser resultado de efeitos macroscópicos (dificuldade de difusão das moléculas celulósicas no sistema solvente) e de efeitos microscópicos (menor interação celulose-solvente), ou de ambos. Os efeitos macroscópicos foram avaliados por medidas de viscosidade, enquanto que os microscópicos foram investigados por medidas de espectroscopia NMR de soluções de celobiose em IL/DMSO e de parâmetros solvatocrômicos. Esses resultados serão apresentados a seguir na ordem citada acima, e quando aplicável, corroborados por cálculos teóricos e resultados experimentais de nosso grupo de pesquisa.

2.4.3.1. Reologia das misturas binárias de IL/DMSO

O coeficiente de difusão (D) de moléculas em solução é inversamente proporcional à viscosidade do meio como indicado pela equação de Stokes-Einstein (**Equação 16**), o que pode favorecer a dissolução e velocidade de reações no meio em questão. Essa expectativa, aumento da velocidade como função da diminuição da viscosidade do meio, foi verificada experimentalmente para reações de isomerização (BABA et al., 2006) e de Diels-Alder (TIWARI, KUMAR, 2012; KHUPSE, KUMAR, 2011) em ILs puros e suas misturas com MSs.

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta a} \quad (16)$$

onde, k_B e “ a ” se referem à constante de Boltzman e raio da partícula, respectivamente (BERRY, RICE, ROSS, 2000).

O comportamento reológico das misturas binárias de IL/DMSO a 60 °C (temperatura da dissolução e acilação da celulose) foi investigado. A dependência da viscosidade (η) na taxa de cisalhamento (0,01 – 100 s⁻¹) para as misturas binárias de IL/DMSO com χ_{DMSO} entre 0,1 - 0,9 foi avaliada (não mostrado) e ambas apresentaram comportamento Newtoniano, ou seja, a viscosidade não variou com a taxa de cisalhamento.

A dependência de η das misturas de IL/DMSO na χ_{DMSO} é mostrada na **Figura 53**. Como esperado, a viscosidade diminui com o aumento da quantidade de solvente molecular (GERICKE, FARDIM, HEINZE, 2012). Além disso, a viscosidade do C₃OMelmAc é maior que do C₄MelmAc em todas as frações molares.

A dependência da η da solução IL/DMSO (χ_{DMSO} 0,0; 0,4; 0,6 e 0,8) na temperatura (T) foi investigada. Desses dados calculou-se a energia de ativação de escoamento viscoso (E_{flow}) considerando-se um comportamento do tipo-Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (17)$$

onde, η é a viscosidade, η_0 é um parâmetro ajustável, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em kelvin.

Figura 53. Dependência da viscosidade (60 °C, cisalhamento de 90 s⁻¹) na fração molar de DMSO das misturas C₄MelmAc/DMSO e C₃OMelmOAc/DMSO.

Da **Figura 54** e **Tabela 17** tem-se que soluções com 1 %wt de MCC em C₄MelmAc/DMSO são menos viscosas (ca. 4 %) que em C₃OMelmAc/DMSO em todo o intervalo de χ_{DMSO} investigado e possuem valores de E_{flow} também menores (1-2 J.mol⁻¹).

Os resultados de reologia das misturas IL/DMSO mostram que a viscosidade e a E_{flow} no C₄MelmAc é sempre menor que em C₃OMelmAc indicando que a dissolução da celulose é favorecida no primeiro IL o que corrobora os dados de solubilidade. Eles também indicam que, considerando-se a difusão, as reações em meio de C₄MelmAc devem ser mais rápidas e então levar a maiores DS , em acordo com os resultados da **Tabela 16**.

Figura 54. Dependência da energia de ativação de escoamento viscoso (E_{flow}) na fração molar de DMSO de misturas binárias de RMelmAc/DMSO (R = 1-butil ou 2-metóxietyl). (A) sem adição de MCC e (B) após dissolução de MCC (1 % w/w) (Os valores da viscosidade empregados no cálculo da E_{flow} são listados na Tabela B3 do ANEXO B).

Tabela 17. Dependência da viscosidade na temperatura de RMelmAc puro (R = 1-butil ou 2-metóxietyl) e suas misturas binárias com DMSO e a correspondente energia de ativação de escoamento viscoso

Entrada	IL	MCC	χ_{DMSO}	Equação de Regressão	R	E_{flow} (kJ.mol ⁻¹)
1	C ₄ MelmAc	ausente	0,0	$\ln(\eta) = -10,076 + 4509,744 \ 1/T$	0,9979	28
2			0,4	$\ln(\eta) = -6,433 + 2884,470 \ 1/T$	0,9990	24
3			0,6	$\ln(\eta) = -6,229 + 2672,614 \ 1/T$	0,9990	22
4			0,8	$\ln(\eta) = -5,291 + 2113,610 \ 1/T$	0,9988	18
5	C ₃ OMelmAc	ausente	0,0	$\ln(\eta) = -9,840 + 4388,743 \ 1/T$	0,9980	37
6			0,4	$\ln(\eta) = -7,574 + 3331,929 \ 1/T$	0,9988	28
7			0,6	$\ln(\eta) = -6,846 + 2947,282 \ 1/T$	0,9979	25
8			0,8	$\ln(\eta) = -5,457 + 2184,461 \ 1/T$	0,9984	18
9	C ₄ MelmAc	presente	0,0	$\ln(\eta) = -10,695 + 4870,049 \ 1/T$	0,9983	41
10			0,4	$\ln(\eta) = -6,709 + 3221,444 \ 1/T$	0,9987	27
11			0,6	$\ln(\eta) = -6,218 + 2994,052 \ 1/T$	0,9990	25
12			0,8	$\ln(\eta) = -5,291 + 2113,610 \ 1/T$	0,9989	21
13	C ₃ OMelmAc	presente	0,0	$\ln(\eta) = -10,090 + 4810,112 \ 1/T$	0,9980	41
14			0,4	$\ln(\eta) = -7,730 + 3704,820 \ 1/T$	0,9983	31
15			0,6	$\ln(\eta) = -6,782 + 3274,928 \ 1/T$	0,9983	28
16			0,8	$\ln(\eta) = -5,459 + 2568,648 \ 1/T$	0,9994	22

2.4.3.2. Efeito da concentração de celobiose no deslocamento químico de espectros de ^1H NMR e de ^{13}C NMR de IL/DMSO- d_6

A eficiência de formação de ligação de hidrogênio entre a celulose e os dois solventes IL/DMSO foi testada por medidas de ^1H NMR e de ^{13}C NMR. Para isso, foram utilizadas soluções de celobiose nesses solventes. Celobiose, dímero de glicose e unidade de repetição da celulose, é comumente empregada como sistema modelo para compreender as interações entre celulose e solvente devido à sua simplicidade estrutural, fácil solubilidade em solventes orgânicos e baixa viscosidade de suas soluções, frente ao polímero o que leva a espectros NMR com largura de linha mais estreitas facilitando o tratamento dos dados (ZHANG et al., 2010; CAO et al., 2016; LU et al., 2017).

Na ausência de celobiose, as ligações de hidrogênio presentes nas misturas IL/DMSO são aquelas entre os hidrogênios do cátion imidazólio, do ânion acetato e o dipolo S=O do DMSO. Na dissolução de celobiose em IL/DMSO, os grupos hidroxilas da celobiose formam ligações de hidrogênio com ambos os íons do IL e com DMSO; isto se manifesta como mudanças nos valores correspondentes de δ . A avaliação dos dados se focará na magnitude da variação do deslocamento químico ($\Delta\delta$) e não no seu sinal (positivo ou negativo), pois este último é resultado de mudanças na densidade eletrônica dos átomos (devido à formação de ligações de hidrogênio) acoplado a mudanças na blindagem/desblindagem diamagnética pela anisotropia do íon acetato e S=O do DMSO (LAMBERT, MAZZOLA, 2011). Os efeitos de blindagem/desblindagem diamagnética sobre os valores de δ resultam dos movimentos (difusão, rotação, etc.) dos íons e dipolos do solvente, causadas pela sua interação com a celobiose; então a magnitude dessas mudanças não é conhecida.

A dependência linear, na concentração de celobiose, de $\Delta\delta$ (espectros de ^1H NMR e de ^{13}C NMR) relevantes dos ILs estudados em misturas binárias com $\text{DMSO-}d_6$ é mostrada na **Figura 55**, enquanto que as equações que descrevem essa dependência são listadas na **Tabela 18**.

Figura 55. Efeito da concentração da celobiose no deslocamento químico de ^1H e de ^{13}C de C_4MelmAc (A-B) e de $\text{C}_3\text{OMelmAc}$ (C-D) em mistura binária com $\text{DMSO-}d_6$ (χ_{DMSO} 0,9). $[\text{celobiose}] = (m_{\text{celobiose}}/m_{\text{solvente}}) \times 100$; $\Delta\delta = \delta_{(\text{celobiose/solvente})} - \delta_{(\text{solvente})}$. (Os dados de $\Delta\delta$ são mostrados na **Tabela B4** do **ANEXO B**).

O coeficiente angular de todas as equações mostradas na **Tabela 18** são maiores para C_4MelmAc que para $\text{C}_3\text{OMelmAc}$, indicando que a força das ligações de hidrogênio entre celobiose-OH... RMelm^+ é maior para o primeiro IL. Adicionalmente, as equações do C2-H e C2 apresentam os maiores coeficientes

angulares, como esperado para este sítio relativamente ácido (pK_a 21 - 24; (ALDER, ALLEN, WILLIAMS, 1995; AMYES et al., 2004)), indicando que a interação celobiose-RMelm⁺ ocorre preferencialmente por esse hidrogênio em acordo com dados prévios da literatura (ZHANG et al., 2010; EL SEOUD et al., 2011; LU, XU, WANG, 2014).

Tabela 18. Equações de regressão linear da dependência, na concentração de celobiose, do deslocamento químico de 1H e ^{13}C de RMelmAc (R = 1-butil ou 1-(2-metóxi)etil) em mistura binária com DMSO- d_6 (χ_{DMSO} 0,9)

Entrada	Átomo	IL	Dependência do $\Delta\delta$ na [celobiose]	Coefficiente de correlação
1H NMR				
1	C2- <u>H</u>	C ₄ MelmAc	$\Delta\delta = 0,445 - 62,103$ [celobiose]	-0,9999
2	C2- <u>H</u>	C ₃ OMelmAc	$\Delta\delta = -1,875 - 51,146$ [celobiose]	-0,9983
3	C4- <u>H</u>	C ₄ MelmAc	$\Delta\delta = -0,0455 - 12,280$ [celobiose]	-0,9983
4	C4- <u>H</u>	C ₃ OMelmAc	$\Delta\delta = -0,539 - 11,621$ [celobiose]	-0,9859
5	C5- <u>H</u>	C ₄ MelmAc	$\Delta\delta = 0,177 - 11,540$ [celobiose]	-0,9986
6	C5- <u>H</u>	C ₃ OMelmAc	$\Delta\delta = -1,167 - 9,222$ [celobiose]	-0,9838
^{13}C NMR				
7	<u>C2</u>	C ₄ MelmAc	$\Delta\delta = -2,92 - 41,759$ [celobiose]	-0,9943
8	<u>C2</u>	C ₃ OMelmAc	$\Delta\delta = -5,738 - 31,890$ [celobiose]	-0,9825
9	<u>C4</u>	C ₄ MelmAc	$\Delta\delta = -0,405 + 1,212$ [celobiose]	0,9861
10	<u>C4</u>	C ₃ OMelmAc	$\Delta\delta = 0,114 + 1,065$ [celobiose]	0,8751
11	<u>C5</u>	C ₄ MelmAc	$\Delta\delta = -0,0727 - 2,489$ [celobiose]	0,9839
12	<u>C5</u>	C ₃ OMelmAc	$\Delta\delta = -0,316 + 1,124$ [celobiose]	0,8116

Resumindo, os resultados de espectroscopia NMR mostram claramente: (i) a formação de ligações de hidrogênio entre cátions dos ILs e os grupos hidroxilas da celobiose; (ii) que a força dessas interações depende da acidez do hidrogênio do anel imidazólio; e (iii) que essas interações são mais fortes para C₄MelmAc que para

C₃OMelmAc. Para corroborar os dados de NMR sobre a formação de ligações de hidrogênio foram realizadas medidas de acidez e basicidade de Lewis dos ILs/DMSO empregando-se sondas solvatocrômicas.

2.4.3.3. Dados solvatocrômicos dos sistemas ILs/DMSO

Na **Tabela 19** são mostrados os dados de acidez (*SA*) e basicidade (*SB*) de Lewis das misturas de IL/DMSO, calculados pelo uso de sondas solvatocrômicas. O C₄MelmAc apresenta valores tanto de *SA* quanto de *SB* maiores que o C₃OMelmAc.

Tabela 19. Dados solvatocrômicos (acidez de Lewis e basicidade de Lewis) dos ILs puros, DMSO puro e misturas binárias IL/DMSO (χ_{DMSO} 0,1 – 0,9) determinados a 60 °C empregando-se os pares de sonda TBSB/DTBSB (*SA*) e NA/DMNA (*SB*)

χ_{DMSO}	C ₄ MelmAc			C ₃ OMelmAc		
	<i>SA</i>	<i>SB</i>	<i>SB-SA</i>	<i>SA</i>	<i>SB</i>	<i>SB-SA</i>
0,0	0,183	1,043	0,860	0,177	0,945	0,768
0,3	0,179	1,041	0,862	0,172	0,927	0,755
0,4	0,177	1,038	0,861	0,167	0,922	0,755
0,5	0,172	1,029	0,857	0,163	0,915	0,752
0,6	0,167	1,027	0,860	0,158	0,910	0,752
0,7	0,163	1,023	0,860	0,145	0,880	0,735
0,8	0,148	0,997	0,849	0,135	0,870	0,735
0,9	0,105	0,903	0,798	0,094	0,784	0,690
1,0	0,059	0,648	0,589	0,059	0,648	0,589

Como mencionado na **seção 1.3.2.1**, a eficiência de dissolução de ILs contendo cátions ácidos é melhor avaliada pela chamada basicidade efetiva (*SB-SA*). Sendo assim, ILs com alto valor de *SB* e pequeno valor de *SA* são melhores solventes para celulose. A comparação dos valores de basicidade efetiva para

ambos os ILs é apresentada na **Figura 56**. Como verificado, C₄MelmAc possui maior basicidade efetiva que o C₃OMelmAc em qualquer χ_{DMSO} , portanto possui capacidade de formar ligações de hidrogênio mais fortes com os grupos hidroxila da AGU o que, de acordo com esse critério, levaria a uma dissolução de celulose mais efetiva pelo IL com cadeia alquílica, corroborando os dados de dissolução mostrados na **Figura 47**.

Figura 56. Dependência da basicidade efetiva (SB-SA) de C₄MelmAc/DMSO e C₃OMelmAc/DMSO na fração molar de DMSO (χ_{DMSO}), determinada a 60 °C.

A maior basicidade efetiva do C₄MelmAc também está em acordo os dados de acilação de celulose (**Tabela 16**), pois (i) a melhor interação solvente-celulose diminui a formação de agregados em solução deixando os grupos hidroxilas mais acessíveis para o agente acilante e (ii) o intermediário tetraédrico da acilação (contendo cargas parciais) é melhor estabilizado pelo solvente mais básico aumentando a eficiência da reação.

Finalmente, consideraram-se os dados de cálculo teórico, recém-publicados, para entender o mecanismo de supressão do efeito esperado da presença de oxigênio etéreo na cadeia lateral do C₃OMelmAc.

2.4.3.4. Implicações das simulações por química quântica de soluções aquosas de $C_4\text{MelmAc}$ e $C_3\text{OMelmAc}$

Resultados de cálculo de química quântica para o cátion $C_3\text{OMelm}^+$ em solução aquosa, publicados recentemente pelo nosso grupo de pesquisa (DE JESUS et al., 2017a), mostraram que as conformações de menor energia para esse cátion são aquelas nas quais o oxigênio da cadeia lateral alcóxi está envolvido em ligações de hidrogênio intramoleculares com hidrogênios do C2 e C5 do anel imidazólio (**Figura 57**). A posição do oxigênio a quatro ligações do anel aromático favorece a ciclização do cátion devido à formação de anel estável de seis membros.

Figura 57. Representação esquemática das possíveis ligações de hidrogênio intramolecular no cátion $C_3\text{OMelm}^+$ entre o oxigênio etéreo e o C2-H (A) e C5-H (B). Essas configurações são baseadas em cálculos de química quântica para soluções aquosas de $C_3\text{OMelmAc}$ (DE JESUS et al., 2017a).

A ciclização do $C_3\text{OMelm}^+$, sugerida pelos dados de cálculo teórico, foi corroborada por medidas de ^1H NMR e de densidade: (i) o δ de C2-H de $C_3\text{OMelm}^+$ é maior que do $C_4\text{Melm}^+$, sugerindo formação de ligações mais efetivas com espécies ricas em elétrons (acetato e oxigênio etéreo) no primeiro IL; (ii) a largura de linha do pico referente ao C2-H no $C_3\text{OMelm}^+$ é maior que no $C_4\text{Melm}^+$, o que indica, considerando-se o tempo de relaxação transversal, que o hidrogênio do primeiro

cátion é menos móvel que o do segundo, em acordo com a formação de ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio etéreo; e (ii) C₃OMelmAc é mais denso que C₄MelmAc, o que está em acordo com uma conformação molecular mais compacta no primeiro IL (DE JESUS et al., 2017a).

A menor eficiência de interação entre celulose/C₃OMelmAc indicada pelos dados de espectroscopia NMR de celobiose em IL/DMSO e de solvatocromismo, pode ser explicada pela ciclização do C₃OMelm⁺. Isto porque, a formação de eficientes ligações de hidrogênio intramoleculares ao cátion diminui a capacidade do IL de formar novas ligações de hidrogênio com a celulose por dois motivos: (i) atenua/elimina o suposto efeito favorável da presença do grupo alcóxi na cadeia lateral do anel imidazólio; (ii) envolve o C2-H do imidazólio, principal hidrogênio de interação cátion/celulose. Como discutido nas subseções anteriores, a menor interação celulose/solvente causa diminuição da solubilidade da celulose e do *DS* dos ésteres em consequência da maior formação de agregados em solução e menor estabilização do intermediário reacional tetraédrico.

Dessa forma, conclui-se que: (i) a inserção de grupo alcóxi na cadeia lateral do cátion imidazólio de ILs não compreende em vantagem experimental para dissolução e acilação da celulose nesse solvente; e (ii) tanto os efeitos macroscópicos, quanto os microscópicos da mistura RMelmAc/DMSO contribuem para melhor eficiência de C₄MelmAc.

2.4.4.Proposta para Solução do Problema: “Bloqueio” da Posição Dois do Anel Imidazólio

Em trabalho recente do nosso grupo de pesquisa foi mostrado que soluções aquosas de C₄MelmAc e C₃OMelmAc apresentam a seguinte ordem de polaridade empírica: C₄MelmAc/H₂O > C₃OMelmAc/H₂O. Essa ordem foi invertida quando o IL

era baseado em 1,2-dimetilimidazol, ou seja, a ordem da polaridade empírica foi: $C_3OMe_2ImAc/H_2O > C_4Me_2ImAc/H_2O$ (DE JESUS et al., 2017b). Decidiu-se então determinar se efeito similar da metilação do C2 do anel imidazólio é observado para o presente estudo. Isto é, se ILs baseados em 1,2-dimetilimidazol são melhores solventes para dissolução da celulose e sua acilação que os seus correspondentes ILs baseados em 1-metilimidazol.

Como mostrado na **Figura 58**, a metilação do C2 do anel imidazólio aumentou a quantidade de celulose dissolvida em todas as χ_{DMSO} em relação aos ILs não metilados, entretanto não foi possível inverter a ordem de eficiência, ou seja, $C_4Me_2ImAc/DMSO$ continua sendo melhor solvente para celulose que $C_3OMe_2ImAc/DMSO$ em toda faixa de χ_{DMSO} investigada.

Figura 58. Solubilidade da celulose em misturas binárias de DMSO e (A) $RMImAc$ e (B) RMe_2ImAc determinada a 60 °C, onde $R = 1$ -butil ou 2-metóxiethyl (dados empregados na construção desse gráfico são listados na **Tabela B2** do **ANEXO B**).

Isso sugere que o efeito de ciclização via ligação de hidrogênio intramolecular ainda está ocorrendo no IL dimetilado contendo cadeia lateral alcóxi prejudicando sua interação com a celulose. A menor eficiência das interações com celulose em C_3OMe_2ImAc em relação ao C_4Me_2ImAc foi confirmada por medidas de solvatocromismo **Figura 59**. A basicidade efetiva do C_4Me_2ImAc é maior que a do C_3OMe_2ImAc em qualquer χ_{DMSO} .

Figura 59. Dependência na fração molar de DMSO da basicidade efetiva de misturas binárias com DMSO de IL baseados em 1-metilimidazol e 1,2-dimetilimidazol. (Dados de SA e SB dos RMe_2ImAc são listados na **Tabela B5** do **ANEXO B**).

A ciclização do cátion $C_3OMe_2Im^+$ é possível, pois os hidrogênios $C2-CH_3$ ainda são relativamente ácidos e trocam H/D em D_2O , embora bem mais devagar. Sendo assim, um bloqueio eficiente da posição 2 do anel imidazólio só é possível empregando-se grupos substituintes mais volumosos que a metila, como a isopropila. Dados obtidos pelo nosso grupo de pesquisa, ainda não publicados, mostram que o cloreto e o acetato de 1-alil-2-isopropil-3-metilimidazólio são sólidos de alto ponto de fusão ($T_m > 250\text{ }^\circ C$), insolúveis em DMSO e incapazes de dissolver

celulose. Portanto, o bloqueio da posição dois pelo grupo isopropila torna o IL a base de 1-metilimidazol inadequado para uso na química da celulose.

Os efeitos da metilação do C2 do anel imidazólio também foram avaliados na acetilação da celulose. Os valores de DS de Cell-Ac preparados em $C_4Me_2ImAc/DMSO$ e $C_3OMe_2ImAc/DMSO$ (χ_{DMSO} 0,6) são listados nas entradas 5 e 6 da **Tabela 16**. Esses resultados mostram que a formação do éster de celulose é mais favorecida em C_4Me_2ImAc que C_3OMe_2ImAc , como esperado pelos dados de solvatocromismo.

A ordem de DS_{Ac} em função do IL empregado como solvente é $C_4MeImAc > C_4Me_2ImAc > C_3OMe_2ImAc > C_3OMeImAc$, aproximadamente a mesma ordem observada para $SB-SA$ (χ_{DMSO} 0,6), reforçando que o DS do acetato de celulose apresenta forte dependência na interação celulose-solvente.

Os resultados apresentados mostram que a metilação da posição dois do anel imidazólio do IL não foi capaz de eliminar totalmente o efeito atenuante da ciclização do cátion imidazólio contendo cadeia lateral alcóxi. O IL contendo cadeia lateral alquílica apresentou melhores resultados de dissolução e derivatização da celulose tanto para os ILs baseados em 1-metilimidazol quanto para os 1,2-dimetilimidazol.

2.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

O efeito da cadeia lateral alcóxi em ILs baseados em 1-metilimidazol e 1,2-dimetilimidazol contendo acetato como ânion foi avaliado na dissolução e acilação da celulose. Ao contrário do esperado, a presença de um oxigênio etéreo básico na cadeia lateral em lugar de um grupo metilênico não causou um aumento da eficiência do IL como solvente ou meio reacional para celulose.

A menor eficiência do IL contendo grupo alcóxi na cadeia lateral foi atribuída à ciclização do cátion devido à formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre o oxigênio da cadeia lateral e hidrogênios do anel aromático, que acarretam em menor interação do cátion com a celulose. A atenuação das interações do IL-celulose em presença de DMSO foi confirmada por medidas de espectroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR e de solvatocromismo. Além disso, medidas de reologia de misturas dos ILs/DMSO mostraram que a viscosidade e a energia de ativação de fluxo viscoso do IL contendo oxigênio etéreo na cadeia lateral são maiores que no IL correspondente contendo apenas grupos metilênicos. Esses resultados corroboram a menor dissolução da celulose e menor *DS* dos ésteres preparados nesse meio, pois quanto maior a viscosidade menor a difusão de moléculas em solução.

O bloqueio da posição dois do anel imidazólio por grupo metila melhorou a capacidade do IL como solvente para dissolução e acilação da celulose, embora a eficiência do IL contendo oxigênio etéreo na cadeia lateral continua sendo menor que o correspondente com cadeia alquílica.

SÍNTESE, PROPRIEDADES E MOLDABILIDADE DE CARBOXILATOS/TOSILATO DE CELULOSE

3.1. INTRODUÇÃO

Nessa etapa do trabalho foram estudados os ésteres de celulose contendo grupos tosilato e carboxilato (Cell-Carboxy/Ts), que são interessantes, pois são fortemente dipolares com diferentes basicidades ($C=O$ e $S=O$), além de conter anel aromático polarizável.

Apesar de a literatura trazer informações a respeito de Cell-Carboxy/Ts, esses trabalhos não são sistemáticos em relação às consequências da variação do grau de substituição e focam apenas em mostrar a possibilidade de síntese (MALM, TANGHE, LAIRD, 1948; HEINZE et al., 1996a) e caracterização térmica de alguns desses polímeros (JAIN, LAL, BHATNAGAR, 1989; HEINZE et al., 1996b). Espera-se que a presença das diferentes funcionalidades e o controle do grau de substituição permita a modulação das propriedades físico-químicas dos Cell-Carboxy/Ts, aumentando seu potencial uso em aplicações onde interações ácido-base e hidrofóbica são importantes, tais como na imobilização de biomacromoléculas por adsorção.

3.2. OBJETIVOS

Essa parte do trabalho teve como objetivo estudar ésteres mistos de celulose que possuem tosilato e carboxilato como substituintes, visando compreender os efeitos do aumento do grau de substituição do grupo carboxilato e do tamanho da cadeia acíclica em suas propriedades relevantes para aplicação. Para isso foram empregadas as seguintes estratégias:

- i.* Síntese de ésteres mistos (carboxilato/tosilato) de celulose com estrutura controlada;
- ii.* Investigação de métodos espectroscópicos para determinação do grau de substituição;
- iii.* Estudo do efeito da variação da estrutura dos derivados mistos de celulose em propriedades que são relevantes para sua aplicação incluindo as propriedades espectroscópicas, termogravimétricas e de superfície;
- iv.* Avaliação da moldabilidade dos ésteres mistos em esferas e fibras visando futura aplicação como suporte para biomacromoléculas.

3.3. PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1. Materiais

Celulose microcristalina, Avicel PH 101 ($DP_{\text{viscosimétrico}} = 175$), foi adquirida da Sigma-Aldrich. Acetato de celulose ($DS_{Ac} = 2,7$) foi fornecido pela *Eastman Chemical Company*. Os reagentes e solventes com grau analítico foram adquiridos da Sigma-Aldrich ou da Merck e purificados como recomendado por ARMAREGO e CHAI (2009). As sondas empregadas nos ensaios de pericromismo (**Figura 60**) são comerciais ou provenientes de trabalhos anteriores desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa e sintetizadas como listado na **Tabela 20**.

Tabela 20. Procedência das sondas pericrômicas empregadas

Sonda	Procedência
1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridínio) – WB	Sintetizada como descrito por TADA, NOVAKI, EL SEOUD (2000)
Betaína- <i>o-tert</i> -butilstilbazólio – TBSB	Sintetizadas como descrito por CATALÁN, DÍAZ (1997)
Betaína- <i>o,o'</i> -di- <i>tert</i> -butilstilbazólio – DTBSB	
5-nitroindolina – NI	Adquirido da Sigma-Aldrich
1-metil-5-nitrindolina – MNI	Sintetizada como descrito por CATALÁN et al. (1996)
β -caroteno	Adquirido da Fluka e recristalizada de etanol/tolueno
2-(<i>N,N</i> -dimetilamino)-7-nitro-9H-fluoreno – DMANF	Sintetizada como descrito por EL SEOUD et al. (2013)

Figura 60. Estruturas moleculares das sondas pericrômicas. (A) 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-piridínio) - WB; (B) Betaína-*o-tert*-butilstilbazólio - TBSB; (C) Betaína-*o,o'*-di-*tert*-butilstilbazólio - DTBSB; (D) 5-nitroindolina – NI; (E) 1-metil-5-nitrindolina – MNI; (F) 2-(*N,N*-dimetilamino)-7-nitro-9H-fluoreno – DMANF; (G) β -caroteno.

3.3.2. Equipamentos

Tabela 21. Lista dos equipamentos utilizados

Etapas/Análise	Equipamento	Marca	Modelo
Análise elementar	Analisador elementar CHNS	Elementaranalysen systeme Hanau	Vario EL III
Determinação do DS_{Agly} por: Espectroscopia NMR	Espectrômetro NMR	Bruker	Advance 250
Espectroscopia FTIR	Espectrômetro FTIR	Bruker	Vector 22
Análise termogravimétrica	Termobalança	TA Instrumentts	Q50
Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas	Termoanalisador acoplado a Espectrômetro de massas	Netzsch Aëlos	STA 490 PC Luxx QMS 403C
Calorimetria exploratória de varredura	Calorímetro	TA Instruments	Q20
Espectroscopia no UV-VIS	Espectrofotômetro UV-VIS acoplado a:	Shimadzu	UV-2550
	Acessório de reflectância difusa	Shimadzu	IST-204A
Ângulo de contato	Câmera	Surface Electro Optics	Phoenix-i
Preparação de microesferas	Agitador mecânico	Ika Labortechnik	Rw 20.n
	Bomba peristáltica	Cole-Parmer	Máster flex L/S 7523-80
	Cabeça de injeção	Easy-load 3	77800-60
	Tubo de silicone com diâmetro interno de	Materflex L/S	-
	Banho ultrassônico	Fritsch	RK 106

Continua na próxima página

Continuação da Tabela 21

Etapa/Análise	Equipamento	Marca	Modelo
Preparação de fibras por eletrospiação	Seringa de plástico descartável de 5 mL com 12,1 mm de diâmetro interno acoplada a uma agulha metálica de extremidade plana (calibre 23; diâmetro interno 0,33 mm)		
	Bomba de seringa	Harvard Apparatus	PHD 2000 infuse/withdraw
	Fonte de alta tensão	Gamma High Voltage Research	ES30P-10/SDPM
	Coletor metálico rotativo com 46,5 mm de	-	-
Recobrimento de partículas para obtenção de imagens de SEM	Equipamento de recobrimento por pulverização (<i>sputter coater</i>)	Emitech	SC7640
	Platina	-	-
Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	Microscópio eletrônico de varredura operando em 20 kV e usando fonte de filamento de	FEI	QUANTA 400
Adsorção de corante por microesferas	Rotor de tubos	Lab. Industries	Labquarke
	Sistema de condicionamento de ar operando em 25 °C	Carrier	CR 4104010
Espessura da malha de nanofibras	Micrômetro	Digimatic Indicator	ID-C112CB
Massa da malha de nanofibras	Balança analítica	Mettler Toledo	AB204-S/Fact
Caracterização da fibra por FTIR-ATR	Espectrômetro no infravermelho com acessório de reflectância total atenuada	Thermo Fischer	Nicolet iS10

3.3.3. Preparação dos Carboxilatos/Tosilato de Celulose

Os Cell-Carboxy/Ts com grau de substituição de tosilato (DS_{Ts}) fixo em aproximadamente um e grau de substituição de carboxilato (DS_{Acy}) variável foram preparados em meio homogêneo de DMAc em três etapas: (i) dissolução da celulose; (ii) tosilatação da celulose; (iii) acilação do tosilato de celulose. Uma breve descrição dessas etapas para o acetato/tosilato de celulose é feita a seguir e esquematizada na **Figura 61**.

Figura 61. Esquema de obtenção de acetato/tosilato de celulose. (A) dissolução da celulose em DMAc/LiCl; (B) tosilatação da celulose; (C) acetilação do tosilato de celulose. 1 = tosilato de celulose (Cell-Ts); 2 = deoxi-cloro celulose (subproduto) e 3 = acetato/tosilato de celulose (Cell-Ac/Ts), onde R = H para o produto não substituído ou C(O)CH_3 , para acetato.

3.3.3.1. Tosilação da celulose

Tosilato de celulose (Cell-Ts) com $DS_{Ts} \approx 1$ foi preparado conforme descrito por HEINZE et al. (1996a). MCC seca (60 °C, pressão reduzida, 24 h; 10 g; 61,7 mmol) foi suspensa em 300 mL de DMAc seco por 2 h a 120 °C. A suspensão

foi resfriada a 80 °C e então se adicionaram 18 g de cloreto de lítio anidro (424,6 mmol) em uma única adição. A mistura foi mantida sob agitação constante a 80 °C por 12 h, obtendo-se uma solução amarela clara. Trietilamina (34,5 mL, 246,6 mmol) e cloreto de tosilato (23,5 g; 123,5 mmol) foram adicionados à solução de biopolímero; a mistura reacional foi agitada por 5 h à temperatura ambiente e então lentamente vertida em 2 L de água gelada sob agitação vigorosa. O precipitado foi filtrado, lavado três vezes com água fria e seco a 40 °C sob pressão reduzida por 24 h. O rendimento da síntese foi de 60 %.

A obtenção do produto desejado foi confirmada por espectroscopia ^1H NMR e FTIR como mostrado na **Tabela C2** do **ANEXO C**.

Os graus de substituição do grupo tosilato (DS_{Ts}) e do subproduto deoxi-cloro (DS_{Cl}) foram determinados por análise elementar de enxofre e cloro, respectivamente, como descrito na **seção 3.3.5**. $DS_{Ts} = 0,98$ (% S = 10,03 %) e $DS_{Cl} = 0,04$ (% Cl = 0,35 %).

3.3.3.2. Acilação do tosilato de celulose

(Exemplo do preparo de uma amostra de acetato/tosilato de celulose; $DS_{Ac} = 1,02$)

Cell-Carboxy/Ts com diferentes graus de substituição do grupo carboxilato (DS_{Acyl}) foram obtidos a partir da reação do Cell-Ts preparado como descrito no item anterior e do anidrido de ácido carboxílico correspondente ao grupo acila desejado (acetato (Cell-Ac/Ts), butanoato (Cell-Bu/Ts) ou hexanoato (Cell-Hx/Ts)) segundo procedimento descrito por HEINZE et al. (1996a) e brevemente relatado a seguir para o Cell-Ac/Ts: tosilato de celulose (3 g; 9,2 mmol; $DS_{Ts} = 0,98$) foi agitado em DMAc seco (30 mL), à temperatura ambiente até a completa dissolução (ca. 2 h).

Piridina (4,5 mL; 55,2 mmol); anidrido acético (2,6 mL; 27,6 mmol) e acetato de sódio (22,6 mg; 2,76 mmol) foram adicionados à solução de Cell-Ts. A mistura reacional foi agitada por 2 h a 60 °C e então vertida em 200 mL de etanol. O precipitado foi lavado com etanol (3x 200 mL de etanol em cada lavagem, temperatura ambiente). O sólido obtido foi seco a 40 °C sob pressão reduzida por 24 h. O rendimento dessa síntese foi de 68 %. O rendimento das sínteses dos Cell-Carboxy/Ts é mostrado na **Tabela C1** do **ANEXO C**.

A obtenção dos produtos desejados foi confirmada por espectroscopias ^1H NMR e FTIR como mostrado no **ANEXO C** (**Figura C1**, **Figura C2** e **Tabela C2**). O grau de substituição do grupo acila (DS_{Acyl}) foi calculado a partir das áreas dos picos do espectro ^1H NMR conforme discutido na **seção 3.3.5**.

3.3.4. Preparação de Compostos Modelo para Acetato/Tosilato de Celulose por Mistura Física de Cell-Ts e Cell-Ac/Ts (Cell-Ac/Ts_{mix})

Cell-Ts (0,3 g; 0,92 mmol; $DS_{Ts} = 0,98$) e Cell-Ac/Ts (0,3 g; 0,80 mmol; $DS_{Ac} = 1,50$; $DS_{Ts} = 1,01$) foram dissolvidos separadamente, cada um em 6,5 mL de DMAc seco. Os volumes apropriados dessas soluções foram misturados para obter uma solução de Cell-Ac/Ts_{mix} com " DS_{Ac} " desejado. A mistura foi agitada por 2 h em temperatura ambiente e o polímero recuperado por precipitação em 35 mL de água. O precipitado foi filtrado, lavado cinco vezes, cada uma com 100 mL de água e uma vez com etanol. O sólido obtido foi seco a 40 °C, sob pressão reduzida por 24 h.

Um exemplo típico da diluição para obtenção de Cell-Ac/Ts_{mix} com " DS_{Ac} " desejado = 1,02 é: 0,998 mL de Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 1,50) e 0,440 mL de Cell-Ts ($DS_{Ts} = 0,98$).

3.3.5. Cálculo do Grau de Substituição dos Derivados de Celulose

O grau de substituição dos ésteres simples de celulose e dos grupos acila dos Cell-Carboxy/Ts foram calculados pela razão entre as áreas dos picos observados nos espectros ^1H NMR dos derivados de celulose obtidos de soluções em $\text{DMSO}-d_6$ ($\sim 33 \text{ mg.mL}^{-1}$) contendo 2-3 gotas de ácido trifluoracético. O grau de substituição do grupo tosilato e deoxi-cloro presentes nos Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts foram calculados a partir de dados de análise elementar de enxofre e cloro, respectivamente. As equações empregadas nos cálculos do grau de substituição são mostradas a seguir conforme o derivado de celulose.

i. Tosilato de celulose (Cell-Ts)

$$DS_{Ts} = \frac{(S\%/100\%) \cdot 162,1 \cdot 35,5}{32,1 \cdot 35,5 - (S\%/100\%) \cdot 35,5 \cdot 154,1 - (Cl\%/100\%) \cdot 32,1 \cdot 18,5} \quad (18)$$

onde, DS_{Ts} = grau de substituição da unidade tosilato; $S\%$ e $Cl\%$ = teor de enxofre e cloro, respectivamente, determinados por análise elementar (GERICKE et al., 2012).

$$DS_{Cl} = \frac{(Cl\%/100\%) \cdot (162,1 + DS_{Ts} \cdot 154,1)}{35,5 - 18,5 (Cl\%/100\%)} \quad (19)$$

onde, DS_{Cl} = grau de substituição das unidades deoxi-cloro; $Cl\%$ = teor de cloro determinado por análise elementar e DS_{Ts} = grau de substituição da unidade tosilato calculado na **Equação 18** (GERICKE et al., 2012).

ii. Carboxilato/tosilato de celulose (Cell-Carboxy/Ts)

$$DS_{Ts} = \frac{162,1 + DS_{Acyl} (M_{Acyl} - M_H)}{(M_S \cdot 100\% / S\%) - (M_{Ts} - M_H)} \quad (20)$$

onde, DS_{Ts} e DS_{Acyl} são os graus de substituição das unidades tosilato e acila, respectivamente; M_{Acyl} é a massa molar do substituinte acila; M_H é a massa atômica do átomo de hidrogênio; M_S é a massa atômica do átomo de enxofre e M_{Ts} é a massa molar do substituinte tosilato.

$$DS_{Acyl} = \frac{3,92 \cdot A_{H,CH_3-Acyl}}{3 \cdot A_{H,Ar}} \quad (21)$$

onde, DS_{Acyl} é o grau de substituição das unidades acila; A_{H,CH_3-Acyl} e $A_{H,Ar}$ são as áreas do pico referente à metila da unidade acila (em ca. 1,98 ppm) e do pico dos hidrogênios aromáticos (em ca. 7,50-7,80 ppm), respectivamente. Os cálculos também foram realizados de acordo com a **Equação 4**. Os resultados de ambos os cálculos apresentam boa concordância. A A_{H,CH_3-Acyl} foi calculada por ajuste de curva empregando-se curvas lorentzianas no *software* MestReNova 8.1.2-11880 (Mestrelab Research S.L.).

3.3.6. Medidas Quantitativas de Infravermelho para Determinação do DS_{Acyl}

Amostras de Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts foram pesadas, secas (24 h sob pressão reduzida a 60 °C), maceradas com KBr seco (400 °C, 4 h) numa proporção de 1:100 (amostra:KBr) em massa, e prensadas em pastilhas. Os espectros FTIR das pastilhas foram adquiridos empregando-se 32 acumulações e 0,5 cm⁻¹ de resolução digital. As áreas sob a banda de estiramento da carbonila ($\nu_{C=O}$) foram determinadas por ajuste de curva da banda usando *software* comercial (Grams/Al 8.00, Thermo Eletcron Co.). Para o ajuste de curva, foram empregadas duas curvas gaussianas-lorentzianas sem qualquer restrição de parâmetros descritores dessas curvas.

3.3.7. Determinação das Propriedades de Superfície dos Filmes de Cell-Carboxy/Ts por Pericromismo

Os filmes de derivados de celulose para análise pericrômica foram obtidos seguindo-se procedimento descrito por FIDALE et al. (2010). Inicialmente, foram preparadas soluções das sondas pericrômicas adequadas mostradas na **Figura 60** em acetona, nas seguintes concentrações: 1 x 10⁻³ mol.L⁻¹ para as sondas A – C e G

e $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para as sondas D – F. Misturas dos ésteres mistos de celulose e solução das sondas pericrômicas em acetona ($\sim 0,1 \text{ g.mL}^{-1}$) foram preparadas em pequenos frascos de vidro com tampa plástica de rosca. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente por 45 minutos obtendo-se soluções dos ésteres mistos.

Os filmes foram preparados em placas de vidro de 2 cm x 2 cm (previamente limpas com solução desengordurante (PETRI et al., 1999)), por gotejamento da solução obtida como descrito acima e posterior secagem do solvente por 1 h a temperatura ambiente, em dessecador contendo sílica sob pressão reduzida.

Os espectros de refletância difusa dos filmes de derivados de celulose contendo as sondas pericrômicas em placas de vidro foram obtidos em temperatura ambiente imediatamente após a evaporação do solvente. As condições empregadas foram: cada espectro foi obtido contra padrão de referência branco de BaSO_4 ; velocidade de varredura = 140 nm.min^{-1} ; largura da fenda = 1,0 nm; intervalo de amostragem de 0,5 nm. Os espectros de refletância foram convertidos para absorbância por meio da transformada de Kubelka-Munk (MYRICK et al., 2011) em *software* UV Probe (versão 2.35, Shimadzu Corporation) e os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ foram calculados pela curva derivada primeira dos espectros de absorção empregando-se o *software* Microcal (TM) Origin (versão 6.0, Microcal Software, Inc.). Para essas determinações considerou-se um erro de $\pm 1 \text{ nm}$.

3.3.7.1. Cálculo das propriedades pericrômicas

As propriedades pericrômicas, polaridade empírica ($E_T(WB)$); acidez de Lewis (SA); basicidade de Lewis (SB); dipolaridade (SD) e polarizabilidade (SP) foram calculadas a partir do $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de transição de carga intramolecular da sonda apropriada. As equações empregadas são mostradas a seguir.

i. Polaridade empírica ($E_T(WB)$)

O cálculo de $E_T(WB)$ foi realizado como indicado na **Equação 5**.

ii. Acidez de Lewis (SA)

O cálculo de SA foi realizado como indicado na **Equação 14**.

iii. Basicidade de Lewis (SB)

$$SB = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra} - \Delta\bar{\nu}_{gás}}{(\Delta\bar{\nu}_{TMG} - \Delta\bar{\nu}_{gás})} = \frac{\Delta\bar{\nu}_{amostra} - 1570}{-1735} \quad (22)$$

onde, $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{NI} - \bar{\nu}_{MNI}$, $\bar{\nu}_{NI}$ e $\bar{\nu}_{MNI}$ são as frequências de absorção da banda de transferência de carga intramolecular da 5-nitroindolina e 1-metil-5-nitroindolina, respectivamente. Os índices gás e TMG se referem à sonda em fase gasosa e tetrametilguanidina, respectivamente. A TMG foi escolhida como solvente de referência por se tratar da base mais forte da série de solventes estudados por CATALÁN et al. (1996). O valor de $\Delta\bar{\nu}_{gás}$ foi obtido por cálculo teórico CATALÁN et al. (1996).

iv. Polarizabilidade (SP)

$$SP = \frac{\bar{\nu}_{max, \beta-carot; gás} - \bar{\nu}_{max, \beta-carot; amostra}}{\bar{\nu}_{max, \beta-carot; gás} - \bar{\nu}_{max, \beta-carot; CS_2}} \quad (23)$$

onde, $\bar{\nu}_{max, \beta-carot; gás}$ = número de onda máximo calculado para absorção do β -caroteno em fase gasosa = 24402 cm^{-1} ; $\bar{\nu}_{max, \beta-carot; CS_2}$ = número de onda máximo da absorção do β -caroteno em CS_2 = 20730 cm^{-1} ; $\bar{\nu}_{max, \beta-carot; amostra}$ = número de onda máximo da absorção do β -caroteno na amostra (EL SEOUD et al., 2013).

v. **Dipolaridade (SD)**

$$SD = \frac{\bar{\nu}_{max;DMANF,amostra}^0 - \bar{\nu}_{max;DMANF,amostra}}{\bar{\nu}_{max;DMANF,DMSO}^0 - \bar{\nu}_{max;DMANF,DMSO}} \quad (24)$$

onde, $\bar{\nu}_{max;DMANF}^0 = 28134 - 4884 \cdot SP_{\beta-caroteno}$ (equação de regressão linear de $\bar{\nu}_{max;DMANF}^0 \times SP$ para solventes que influenciam a DMANF apenas por meio da polarizabilidade) e $\bar{\nu}_{max;DMANF}$ = número de onda máximo da DMANF na amostra ou em DMSO (solvente fortemente dipolar escolhido como referência) (EL SEOUD et al., 2013).

3.3.8. **Ângulo de Contato e Energia de Superfície de Filmes de Cell-Carboxy/Ts**

Filmes de Cell-Carboxy/Ts foram preparados por gotejamento das soluções em DMSO dos ésteres mistos ($0,1 \text{ g.mL}^{-1}$) em placas de silício previamente limpas como recomendado por PETRI et al. (1999). O solvente foi evaporado sob pressão reduzida a 40°C por 4 h para permitir a formação de filmes lisos.

Para determinar a energia de superfície (γ_s) dos filmes poliméricos, medidas de ângulo de contato foram realizadas com diiodometano (θ_{DIM}) e água destilada (θ_w) a $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ empregando-se o método da gota séssil (ADAMSON, 1990); gotas com volume de $10 \mu\text{L}$ foram usadas nas determinações. Pelo menos três amostras de cada material foram analisadas.

A energia de superfície dos filmes de ésteres mistos de celulose e suas componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) foram calculadas empregando-se a **Equação 11**. Para isto, θ_w e θ_{DIM} foram determinados e as componentes da energia de superfície do diiodometano ($\gamma_L = 50,8 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$; $\gamma_L^p = 50,8 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$) e da água ($\gamma_L = 72,8 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$; $\gamma_L^p = 51,0 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ e $\gamma_L^d = 21,8 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$) foram retirados da literatura (BOUALI et al., 1998).

Os ângulos de contato em avanço (θ_a) e recesso (θ_r) foram medidos a $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ para gotas de água. Para determinação do θ_a , o volume da gota era de 10 μL ; após a medida do θ_a , 5 μL foram retirados da gota e θ_r foi determinado. A histerese do ângulo de contato ($\Delta\theta$) foi calculada como a diferença entre os valores de θ_a e θ_r (ADAMSON, 1990). Pelo menos três amostras do mesmo material foram analisadas.

A análise de variância (ANOVA) com teste “*post hoc*” (p) foi usada para avaliar as diferenças entre os dados do mesmo grupo. Um valor de $p < 0,05$ foi considerado uma diferença significativa. A análise dos dados foi realizada com *software* Excel 2013® for Windows® (Microsoft Office Home and Student®, 2013).

3.3.9. Análise Térmica dos Cell-Carboxy/Ts

Para obter as curvas de calorimetria diferencial exploratória dos Cell-Carboxy/Ts, aproximadamente 3 mg de cada amostra foram pesados em cadinho de alumínio selável. O último foi selado e então aquecido com uma taxa de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. As amostras foram, primeiramente, recozidas (“*annealed*”) por aquecimento de 25°C a 220°C , resfriadas a 25°C , então aquecidas novamente. A cela de DSC foi calibrada empregando-se índio ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$; $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,42\text{ J}.\text{g}^{-1}$) e zinco ($T_m = 419,6^\circ\text{C}$; $\Delta H_{\text{fusion}} = 112,0\text{ J}.\text{g}^{-1}$).

As curvas de análise termogravimétrica foram obtidas em intervalo de temperatura de 25°C a 400°C . Um cadinho de platina com cerca de 5 mg de amostra foi aquecido sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. As temperaturas de decomposição (T_{Decomp})

foram obtidas da curva derivada primeira da curva termogravimétrica. Os gases liberados durante o processo de decomposição das amostras foram analisados por espectrometria de massas.

3.3.10. Fabricação de Microesferas de Cell-Carboxy/Ts por Gotejamento

Para fabricação de microesferas de Cell-Carboxy/Ts foi empregada técnica de gotejamento (HORNIG, HEINZE, 2008; ZHANG, GEISLER, HEINZE, 2015) e os seguintes derivados: Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 0,37 e 1,50); e Cell-Hx/Ts (DS_{Hx} 0,26 e 1,05). Os ésteres mistos foram dissolvidos em 5 mL de acetona por agitação a temperatura ambiente. Empregando-se bomba peristáltica, 15 mL de água foram adicionados a uma velocidade $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à solução de Cell-Carboxy/Ts agitada mecanicamente (800 rpm, temperatura ambiente). A suspensão de microesferas de éster misto de celulose foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL que foi avolumado com água destilada e a suspensão foi sonicada por 15 min.

A formação das microesferas de Cell-Carboxy/Ts foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura. O diâmetro médio das esferas foi determinado pela média de 25 determinações, escolhidas aleatoriamente, realizadas por meio do *software* do microscópio eletrônico.

3.3.11. Adsorção de Corante por Microesferas de Cell-Carboxy/Ts

Amostras de Cell-Carboxy/Ts (cada uma com $DS_{AcyI} \approx 0,4$ e 1,0) foram moldadas em microesferas conforme descrito na **seção 3.3.10**. A influência do DS_{AcyI} na capacidade de adsorção das microesferas de Cell-Carboxy/Ts foi testada

usando-se os corantes azul de metileno (MB) e sudan-IV (SU-IV). Estruturas moleculares desses corantes são mostradas na **Figura 62**.

Figura 62. Estruturas moleculares do (A) azul de metileno (MB) e (B) do sudan-IV (SU-IV).

Cell-Carboxy/Ts (5 mg) foi moldado em esferas resultando em 2,5 mL de suspensão acetona/água (20 % de acetona em água). À suspensão de esferas foram adicionados 0,5 mL de solução aquosa de corante (430 mg.L⁻¹). A suspensão foi agitada por 24 h (25 ± 1 °C). As microesferas de Cell-Carboxy/Ts foram removidas por centrifugação (14900 rpm, 10 G) e a solução sobrenadante foi analisada por espectroscopia no UV-VIS. No caso do SU-IV, um procedimento similar foi realizado, porém isopropanol foi utilizado no lugar de água para moldagem das esferas de ésteres mistos de celulose e preparar a solução de corante (206 mg.L⁻¹).

A eficiência de remoção das microesferas de Cell-Carboxy/Ts foi calculada como recomendado por DENG et al. (2011):

$$\text{Eficiência de remoção do corante (\%)} = \frac{A_0 - A_e}{A_0} 100 \quad (25)$$

onde, A_0 e A_e referem-se à absorbância inicial e final do corante, respectivamente.

3.3.12. Fabricação de Microfibras de Cell-Carboxy/Ts por Eletrofiação

Em frasco de vidro com tampa plástica de rosca, Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 1,02$; $DS_{Ts} = 0,98$; $m = 0,43$ g) foi dissolvida em mistura de acetona/DMAc (2:1 em volume; 2,5 g) por agitação em temperatura ambiente por 1 h para obtenção de solução 17 % em m/m.

A solução foi transferida para uma seringa plástica contendo agulha de ponta plana, que foi alocada em bomba de seringa e conectada à fonte de alta tensão (**Figura 63**). Os parâmetros de eletrofiação foram ajustados um a um até que fibras de Cell-Ac/Ts fossem coletadas. A melhor condição de eletrofiação encontrada foi: distância ponta da agulha/coletor = 4 cm; tensão aplicada = 13 kV; vazão da solução = $0,3 \text{ mL.h}^{-1}$; rotação do coletor = 100 rpm e superfície coletora de papel alumínio. A temperatura de fiação foi a ambiente e a umidade do ar não foi controlada. As malhas de fibras obtidas foram armazenadas em dessecador contendo sílica por pelo menos sete dias antes de serem caracterizadas.

Figura 63. Sistema de eletrofiação utilizado.

3.3.13. Caracterização das Microfibras de Cell-Carboxy/Ts

(i) Morfologia e diâmetro das fibras

A caracterização morfológica das microfibras foi feita por SEM das amostras recobertas com platina (espessura ~25 nm). O diâmetro médio das fibras foi determinado a partir das imagens SEM utilizando-se a ferramenta “Straight” do software *ImageJ 1.5t* (National Institute of Health, USA). Foram capturadas três imagens em regiões distintas de cada amostra e realizadas 15 determinações de diâmetro por imagem totalizando 45 medidas das quais se obteve o diâmetro médio.

(ii) Espessura, densidade aparente e porosidade das malhas de fibras

A espessura média da malha de fibras de Cell-Ac/Ts foi calculada como a média de 25 determinações realizadas em diferentes pontos da região homogênea da malha.

A densidade aparente e a porosidade foram estimadas empregando-se as **Equações 26 e 27**, respectivamente (CHONG et al., 2007). Para o cálculo da porosidade, um filme de Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 1,02$; $DS_{Ts} = 0,98$) foi preparado por evaporação de solvente (acetona/DMAc 2:1 v/v) em placa de vidro (2 cm x 8 cm), 40 °C; 4 h, sob pressão reduzida; para determinação do parâmetro *densidade aparente_{filme}* (**Equação 27**).

$$Densidade\ aparente\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{massa_{malha}(g)}{espessura_{malha}(cm) \times área_{malha}(cm^2)} \quad (26)$$

$$Porosidade\ (%) = \left(1 - \frac{densidade\ aparente_{malha}\left(\frac{g}{cm^3}\right)}{densidade\ aparente_{filme}\left(\frac{g}{cm^3}\right)}\right) \times 100 \quad (27)$$

(iii) Análise térmica e vibracional

As fibras de Cell-Ac/Ts foram caracterizadas por TGA e FTIR para verificar a presença de possíveis alterações químicas durante o processo de eletrofiação. A análise TGA foi realizada com os mesmo parâmetros descritos na **seção 3.3.9**. A análise vibracional foi feita empregando-se refletância total atenuada (ATR), 16 acumulações e resolução de 1 cm^{-1} .

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1. Síntese dos Ésteres Mistos Carboxilato/Tosilato de Celulose

Para obter Cell-Carboxy/Ts com DS_{Acyl} variável, o tempo de reação e a razão molar dos reagentes (anidrido de ácido carboxílico/AGU) foram variados sistematicamente (**Tabela 22**). As entradas 4, 6, 12, 13, 19 e 20 da **Tabela 22** mostram que o aumento do tempo de reação aumenta o DS_{Acyl} porém diminui o DS_{Ts} , portanto, a reação é melhor controlada pelo ajuste da razão molar dos reagentes que pelo tempo de reação. Como o objetivo desse estudo era obter ésteres mistos de celulose com DS_{Ts} constante e DS_{Acyl} variável, amostras com $DS_{Ts} < 0,90$ (amostras das entradas 13 e 20 na **Tabela 22**) foram descartadas.

Dos dados da **Tabela 22** verifica-se que o DS_{Acyl} máximo atingido é influenciado pelo comprimento da cadeia do anidrido de ácido carboxílico: etanóico > hexanóico > butanóico. Esta ordem está em acordo com os dados de cinética de acilação da celulose em condições homogêneas de LiCl/DMAc (NAWAZ, CASARANO, EL SEOUD, 2012). Os estudos cinéticos indicam que a velocidade de reação é determinada por efeitos estéricos (fator entrópico) e interações hidrofóbicas (fator entálpico) e esse último se torna mais importante à medida que o comprimento

da cadeia do anidrido cresce. Considerando-se os dados da **Tabela 22** tem-se que os efeitos estéricos são os mais importantes para acilação do Cell-Ts.

Tabela 22. Condições reacionais da síntese dos ésteres mistos carboxilato/tosilato de celulose e seus graus de substituição

Entrada	Amostra ^{a)}	Razão molar ^{b)}	Tempo de reação (h) ^{c)}	DS _{Acyl}	DS _{Ts}	DS _{Cl}
1	Cell-Ac/Ts	1,00 : 0,50 : 0,30	2	0,37	1,03	0,04
2		1,00 : 1,00 : 0,50	2	0,53	1,04	0,04
3		1,00 : 1,50 : 0,80	2	0,88	1,05	0,05
4		1,00 : 3,00 : 1,50	2	1,02	0,98	0,04
5		1,00 : 6,00 : 3,00	2	1,17	1,01	0,05
6		1,00 : 3,00 : 1,50	6	1,37	0,93	0,03
7		1,00 : 6,00 : 3,00	2	1,50	1,01	0,06
8	Cell-Bu/Ts	1,00 : 1,50 : 0,75	2	0,39	0,99	0,03
9		1,00 : 3,00 : 1,50	2	0,66	0,94	0,03
10		1,00 : 4,50 : 2,25	2	0,75	1,04	0,07
11		1,00 : 9,00 : 4,50	2	0,85	0,98	0,03
12		1,00 : 6,00 : 3,00	2	0,92	1,03	0,04
13		1,00 : 6,00 : 3,00	6	1,07	0,64	0,05
14	Cell-Hx/Ts	1,00 : 0,75 : 0,28	2	0,26	1,04	0,03
15		1,00 : 1,50 : 0,75	2	0,48	0,93	0,04
16		1,00 : 3,00 : 1,50	2	0,62	0,98	0,03
17		1,00 : 3,50 : 1,75	2	0,80	0,94	0,00
18		1,00 : 4,50 : 2,25	2	0,96	0,98	0,06
19		1,00 : 6,00 : 3,00	2	1,05	0,99	0,03
20		1,00 : 6,00 : 3,00	6	1,29	0,83	0,03

Notas da Tabela 22:

a) Cell-Ac/Ts = acetato/tosilato de celulose; Cell-Bu/Ts = butanoato/tosilato de celulose; e Cell-Hx/Ts = hexanoato/tosilato de celulose;

b) Razão molar refere-se à Cell-Ts: piridina: anidrido de ácido carboxílico;

c) Temperatura de reação: 60 °C.

A dissolução, em temperatura ambiente, das amostras de Cell-Carboxy/Ts em solventes orgânicos comuns e solução aquosa de NaOH (1 mol.L⁻¹) foi determinada e alguns dos resultados são mostrados na **Tabela 23**.

Tabela 23. Solubilidade de Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts

Amostra	DS_{Acyl}	Acetona	DMSO	DMAc	DMF	THF	$CHCl_3$
Cell-Ts	0,00	+	+	-	+	-	-
Cell-Ac/Ts	0,37	+	+	-	+	+	-
	0,53	+	+	-	+	+	-
	0,88	+	+	-	+	+	-
	1,02	+	+	-	+	+	+
	1,17	+	+	-	+	+	+
	1,37	+	+	-	+	+	+
	1,50	+	+	-	+	+	+
Cell-Bu/Ts	0,39	+	+	+	+	+	-
	0,66	+	+	+	+	+	-
	0,76	+	+	+	+	+	-
	0,85	+	+	+	+	+	+
	0,92	+	+	+	+	+	+
Cell-Hx/Ts	0,26	+	+	+	+	-	-
	0,48	+	+	+	+	-	-
	0,62	+	+	+	+	+	+
	0,80	+	+	+	+	+	+
	0,96	+	+	+	+	+	+
	1,05	+	+	+	+	+	+

Notas Tabela 23:

- a) Solubilidade determinada com concentração de 1 g.100 mL⁻¹ e temperatura de 22 °C;
b) + = solúvel; - = insolúvel;
c) DMSO = dimetilsulfóxido; DMAc = *N,N*-dimetilacetamida; DMF = *N,N*-dimetilformamida; THF = tetrahydrofurano; $CHCl_3$ = clorofórmio.

Todas as amostras são insolúveis em tolueno, etanol ou solução aquosa de base. Em comparação ao Cell-Ts, os Cell-Carboxy/Ts são solúveis em THF e em $CHCl_3$. Cell-Ac/Ts e Cell-Bu/Ts são solúveis em THF, independentemente do DS_{Acyl} , mas Cell-Hx/Ts são solúveis apenas quando $DS_{Hx} > 0,60$. A solubilidade dos Cell-Carboxy/Ts em $CHCl_3$ aumenta em função do aumento da cadeia do grupo acila. Quanto maior número de átomos de carbono na cadeia alquila, menor o DS_{Acyl} necessário para a dissolução de Cell-Carboxy/Ts.

3.4.2. Métodos para Determinação do DS_{AcyI} dos Cell-Carboxy/Ts

O método normal de determinação do grau de substituição de ésteres de celulose é baseado na hidrólise do éster carboxílico seguido da titulação reversa da base remanescente (ASTM D 871-96 2010; GORDON, MASKILL, RUASSE, 1989). Apesar da massa de éster necessária para determinação (1,9 g) poder ser reduzida (CASARANO et al., 2011a), seria necessário comprovar que a hidrólise do grupo sulfonato não ocorreu durante a saponificação do éster carboxílico, o que seria muito trabalhoso. Como mostrado na **seção 3.3.5**, o cálculo do DS_{AcyI} a partir dos espectros 1H NMR é simples, pois emprega picos (CH_3 do RCO e hidrogênios aromáticos) que são livres de sobreposição, o que nem sempre ocorre. Como mostrado anteriormente, a espectroscopia FTIR pode ser utilizada no cálculo do DS_{AcyI} , uma vez que a banda de estiramento da carbonila ($\nu_{C=O}$) do grupo acila é intensa e simétrica. As áreas da banda $\nu_{C=O}$ apresentam dependência linear no DS_{AcyI} de acetato, butanoato e hexanoato de celulose (CASARANO et al., 2011a). No presente trabalho, usou-se a espectroscopia FTIR para calcular o DS_{AcyI} de ésteres mistos de celulose por dois métodos diretos: área da banda e frequência do $\nu_{C=O}$ do grupo acila; e um método indireto: frequência do estiramento assimétrico do $-S=O$ do grupo tosilato ($\nu_{asS}SO_2$). Os três métodos apresentaram excelentes resultados.

3.4.2.1. Determinação do DS_{AcyI} dos Cell-Carboxy/Ts por espectroscopia FTIR

Os espectros FTIR dos Cell-Ts ($DS_{Ts} \approx 1,0$) e Cell-Carboxy/Ts ($DS_{AcyI} \approx 1,0$) são mostrados na **Figura C2 (ANEXO C)**. As áreas da banda de estiramento da carbonila ($A(\nu_{C=O})$) do grupo acila das três séries de carboxilato foram calculados e

os gráficos $A(\nu_{C=O}) \times DS_{Acyl}$ construídos. Como mostrado na **Figura 64**, todos os gráficos apresentam um bom ajuste linear (as equações das regressões lineares desses dados são listadas na **Tabela 24**).

Figura 64. Dependência da área da banda do $\nu_{C=O}$ no grau de substituição dos ésteres mistos de celulose. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência da $A(\nu_{C=O})$ no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C3** do **ANEXO C**).

Tabela 24. Dependência das propriedades de ésteres simples de celulose, de ésteres mistos de celulose e de ésteres mistos de celulose obtidos por mistura física (sistema modelo) no grau de substituição dos grupos carboxilatos

Entrada	Técnica	Equação de regressão ^{a)}	Coefficiente de correlação
1	FTIR	$A(\nu_{C=O}) = -0,692 + 27,974 DS_{Ac}$	0,999
2	FTIR	$A(\nu_{C=O}) = 1,234 + 27,699 DS_{Bu}$	0,997
3	FTIR	$A(\nu_{C=O}) = 5,806 + 16,539 DS_{Hx}$	0,993
4	FTIR	$A(\nu_{C=O}) = -16,495 + 26,460 DS_{Ac}$ (para Cell-Ac simples ^{b)})	0,995
5	FTIR	$\bar{\nu}(\nu_{C=O}) = 1740,479 + 8,275 DS_{Ac}$	0,994
6	FTIR	$\bar{\nu}(\nu_{C=O}) = 1736,958 + 8,350 DS_{Bu}$	0,995
7	FTIR	$\bar{\nu}(\nu_{C=O}) = 1739,309 + 7,313 DS_{Ac}$	0,994
8	FTIR	$\bar{\nu}(\nu_{ass}SO_2) = 136,441 + 5,845 DS_{Ac}$	0,996
9	FTIR	$\bar{\nu}(\nu_{ass}SO_2) = 1360,002 + 5,481 DS_{Bu}$	0,995
10	FTIR	$\bar{\nu}(\nu_{ass}SO_2) = 1361,521 + 6,057 DS_{Hx}$	0,996
11	Pericromismo	$E_T(WB) = 62,345 - 3,473 DS_{Ac}$	-0,991
12	Pericromismo	$E_T(WB) = 62,453 - 3,861 DS_{Bu}$	-0,991
13	Pericromismo	$E_T(WB) = 62,499 - 4,765 DS_{Hx}$	-0,989
14	Pericromismo	$E_T(WB) = 69,153 - 4,234 DS_{Ac}$ (para Cell-Ac simples ^{c)})	-0,9985
15	Pericromismo	$E_T(WB) = 68,939 - 4,107 DS_{Ac}$ (para Cell-Ac simples ^{b)})	0,995
16	Pericromismo	$E_T(WB) = 65,169 - 4,000 DS_{Bu}$ (para Cell-Bu simples ^{b)})	0,997
17	Pericromismo	$E_T(WB) = 62,861 - 4,006 DS_{Hx}$ (para Cell-Hx simples ^{c)})	0,996
18	FTIR	$\bar{\nu}(\nu_{C=O}) = 1747,093 + 4,335 DS_{Ac}^{mix}$	0,994
19	Pericromismo	$E_T(33) = 64,068 - 2,977 DS_{Ac}^{mix}$	-0,980

Notas Tabela 24:

a) $A(\nu_{C=O})$ = área da banda de estiramento da carbonila; $\bar{\nu}(\nu_{C=O})$ = frequência da banda de estiramento da carbonila; $\bar{\nu}(\nu_{ass}SO_2)$ = frequência da banda de estiramento assimétrico do SO_2 do tosilato; e $E_T(WB)$ = polaridade empírica;

b) CASARANO et al. (2011a);

c) FIDALE et al. (2010).

Os dados da **Figura 64D** e as entradas 1 – 3 da **Tabela 24** mostram que a dependência da $A(\nu_{C=O})$ no DS_{AcyI} dos Cell-Hx/Ts é visivelmente menor (ca. 40 %) que o correspondente Cell-Ac/Ts. Esta variação está em acordo com o estudo FTIR da $A(\nu_{C=O})$ de acetato de etila, propionato de etila e isobutanoato de etila em misturas de $CHCl_3/CCl_4$. Neste caso, foi verificado que a $A(\nu_{C=O})$ diminui em função do aumento do número de átomos de carbono no grupo acila, devido à combinação dos efeitos estérico e indutivo do grupo $\underline{RCO}$ de cada éster (NYQUIST, 1991).

O cálculo do DS_{AcyI} usando a frequência de absorção se baseia na constante de força de grupos dipolares, por exemplo: $-C=O$ e $-S=O$. Sendo assim, a frequência FTIR observada depende da contribuição relativa de duas estruturas canônicas ($-C=O \leftrightarrow -C^+-O^-$) e ($-S=O \leftrightarrow -S^+-O^-$); as estruturas dipolares são estabilizadas por ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas livres da celulose o que diminui a constante de força da ligação e, por consequência, sua frequência associada (STUART, 2004). A acilação do Cell-Ts leva à substituição das hidroxilas livres diminuindo a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio e diminuindo as contribuições das estruturas dipolares para a frequência do respectivo grupo absorvedor. Espera-se que esse efeito afete a frequência observada para o estiramento da $-C=O$ e da $-S=O$; essa variação foi explorada.

Como mostrado na **Figura 65**, a dependência da frequência da banda de estiramento da carbonila ($\bar{\nu}(\nu_{C=O})$) no DS_{AcyI} é perfeitamente linear para todas as três séries de ésteres mistos de celulose analisadas. Ela pode ser usada para calcular de forma precisa o DS_{AcyI} de ésteres mistos. Como observado para área da banda FTIR, o coeficiente angular dos Cell-Ac/Ts e Cell-Bu/Ts são similares (entradas 5 e 6 da **Tabela 24**); ambos são maiores que o coeficiente angular do Cell-Hx/Ts, provavelmente devido aos efeitos (indutivos e estéricos) do $\underline{RCO}$.

Figura 65. Dependência da frequência de estiramento da C=O no grau de substituição dos carboxilatos tosilato de celulose. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência da $\bar{\nu}(\nu_{C=O})$ no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C3** do **ANEXO C**).

Os resultados da dependência da frequência do estiramento assimétrico do SO_2 ($\bar{\nu}(\nu_{ass}\text{SO}_2)$) no DS_{Acyl} é ilustrado na **Figura 66**. A frequência aumenta linearmente com o aumento do DS_{Acyl} . Como discutido anteriormente, a ligação de hidrogênio com grupos hidroxilas livres da celulose estabiliza a estrutura canônica dipolar, *i.e.* diminui a constante de força da ligação $-\text{S}=\text{O}$, e conseqüentemente a frequência da banda FTIR associada. A derivatização do Cell-Ts em Cell-Carboxy/Ts elimina as ligações de hidrogênio, gradualmente, levando ao aumento da $\bar{\nu}(\nu_{ass}\text{SO}_2)$ observada. Portanto, esta propriedade espectral, ainda que indireta, pode ser usada para a determinação do DS_{Acyl} .

Figura 66. Dependência da frequência de estiramento assimétrico do SO_2 no grau de substituição dos carboxilatos tosilatos de celulose. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência da $\bar{\nu}(\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2)$ no $\text{DS}_{\text{Acyl}} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C3** do **ANEXO C**).

3.4.2.2. Determinação do DS_{Acyl} dos Cell-Carboxy/Ts por sonda pericrômica

Como discutido na **seção 1.6.3.1** sondas pericrômicas são moléculas cuja cor é sensível ao meio em que elas se encontram. A banda de transferência de carga da sonda WB (uma betaína similar à betaína de Reichardt) resulta da transformação do estado fundamental zwitteriônico em um estado excitado diradical (comportamento similar ao ilustrado na **Figura 36A**, pág. 109); o efeito do Cell-Carboxy/Ts se deve essencialmente à estabilização do estado fundamental. Quanto maior a estabilização, por exemplo, pela formação de ligações de hidrogênio com o oxigênio do grupo fenolato; maior será a energia da transferência de carga intramolecular (do

oxigênio do fenolato para o nitrogênio quartenário) e menor o valor do $\lambda_{m\acute{a}x}$ (pericrômico) (REICHARDT, WELTON, 2011; MACHADO, STOCK, REICHARDT, 2014). Então, os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ da WB devem ser sensíveis ao número (médio) de grupos hidroxilas livres no derivado de celulose (DS_{Acyl}), como demonstrado previamente (FIDALE et al., 2010; CASARANO et al., 2011a; FIDALE, HEINZE, EL SEOUD, 2013). A dependência da polaridade empírica ($E_T(WB)$) no DS_{Acyl} para as três séries de Cell-Carboxy/Ts são mostrados na **Figura 67** e as equações de correlação correspondentes, na **Tabela 24** (entradas 11 - 13).

Para as três séries de Cell-Carboxy/Ts são observadas dependência linear descendente do $E_T(WB)$ no DS_{Acyl} , resultado semelhante ao encontrado na literatura para os correspondentes ésteres simples de celulose (entradas 14 – 17 na **Tabela 24**). O coeficiente angular da curva $E_T(WB)$ versus DS_{Acyl} negativo reflete a menor estabilização da sonda pelas ligações de hidrogênio, devido à troca dos grupos OH pelos grupos acila, menos dipolares.

A dependência linear de $E_T(WB)$ x DS_{Acyl} mostra que esse método pode ser convenientemente empregado para determinação do DS_{Acyl} dos ésteres mistos de celulose, assim como proposto para ésteres de celulose simples (FIDALE et al., 2010; CASARANO et al., 2011a). Esse método apresenta vantagens em relação ao método de saponificação, pois confere uma grande economia de amostra (20 mg de amostra são necessários, ca. 0,01 % do método tradicional). A economia de massa para determinação do DS_{Acyl} é relevante, pois a maioria dos estudos exploratórios de acilação de celulose produz de 0,5 g a 1 g de amostra.

Outras discussões a respeito da dependência do $E_T(WB)$ no DS_{Acyl} dos Cell-Carboxy/Ts serão feitas na **seção 3.4.5.1**.

Figura 67. Dependência da polaridade empírica dos filmes de Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da unidade acila. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência do $E_T(WB)$ no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C4** do **ANEXO C**).

3.4.3. Simulação de Ésteres Mistos de Celulose por Mistura Física de Tosilato de Celulose e Acetato/Tosilato de Celulose

Os métodos propostos, seções anteriores, para determinação do DS_{Acyl} empregando-se espectroscopias FTIR e UV-VIS exigem a construção de curvas de calibração e conseqüentemente o preparo de ésteres de celulose com grau de substituição regularmente espaçado. Como mostrado na **Tabela 22**, a síntese de várias amostras de Cell-Carboxy/Ts com DS_{Ts} constante e DS_{Acyl} variável é trabalhosa. Uma alternativa, *aparentemente simples* para obter séries de compostos com DS_{Acyl} variável seria o uso de misturas físicas dos derivados de celulose para

atingir o DS_{Acyl} desejado. Essa abordagem foi avaliada misturando-se Cell-Ts ($DS_{Ts} = 0,98$) com Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 1,50$; $DS_{Ts} = 1,01$) para obter Cell-Ac/Ts_{mix} com os mesmos DS_{Ac} mostrados na **Tabela 22**.

Para verificar a eficiência das ligações de hidrogênio nos Cell-Carboxy/Ts_{mix}, a dependência da $\bar{\nu}(\nu_{C=O})$ no $DS_{Ac}mix$ foi determinada (**Figura 68**). Uma excelente correlação linear foi obtida, entretanto o coeficiente angular (entrada 18, **Tabela 24**) é cerca da metade daquele determinado para o Cell-Ac/Ts (entrada 5, **Tabela 24**). Além disso, os valores de frequência do estiramento da carbonila dos Cell-Ac/Ts_{mix} (**Tabela 25**) são maiores que aqueles observados para os Cell-Ac/Ts. Estes resultados indicam que, no éster de celulose obtido por mistura física, a eficiência das ligações de hidrogênio é menor que nos ésteres de celulose obtidos quimicamente, *i.e.* onde ambos os grupos são covalentemente ligados ao mesmo esqueleto do biopolímero. A não equivalência entre os derivados de celulose obtidos pela rota química e mistura física também foi observada por Fidale et al. nos estudos de carboximetil celulose e acetato de celulose (FIDALE et al., 2010; FIDALE et al., 2012).

Figura 68. Dependência no $DS_{Ac}mix$ (A) da frequência da banda da carbonila do acetato e (B) da polaridade empírica ($E_T(WB)$).

A dependência do $E_T(WB)$ no $DS_{Ac}mix$ é similar à observada para os Cell-Ac/Ts (**Figura 68A**), mas o coeficiente angular é menor. Adicionalmente, o coeficiente linear é maior para os Cell-Ac/Ts_{mix} (64,068 kcal.mol⁻¹) que para os Cell-Ac/Ts (62,345 kcal.mol⁻¹). Estes resultados sugerem que nos Cell-Ac/Ts_{mix} um maior número de grupos hidroxila é livre para contribuir para a polaridade empírica do sistema. Conclui-se dos dados de FTIR e pericromismo que as misturas físicas se comportam de forma similar, qualitativamente e não quantitativamente, aos Cell-Ac/Ts.

Tabela 25. Resultados da frequência da banda de estiramento da carbonila do acetato para Cell-Ac/Ts e Cell-Ac/Ts_{mix}

DS_{Acyl}	$\bar{\nu}(\nu_{C=O}) (cm^{-1})$	
	Cell-Ac/Ts	Cell-Ac/Ts _{mix}
0,37	1743,0	1748,6
0,53	1745,0	1749,6
0,88	1748,1	1750,8
1,02	1749,4	1751,4
1,17	1760,4	1752,1
1,37	1751,8	1753,3
1,50	1752,4	-

3.4.4. Dependência das Propriedades Térmicas dos Cell-Carboxy/Ts no DS_{Acyl}

3.4.4.1. Análise termogravimétrica

Curvas TGA típicas do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts com $DS_{Acyl} \approx 1,0$ são mostradas na **Figura C3A** do **ANEXO C**). Todas as curvas apresentam dois estágios de degradação iniciando-se em ca. 180 °C ($T_{Decomp1}$) e em ca. 220 °C ($T_{Decomp2}$) em acordo com a literatura (HEINZE et al., 1996b).

Para obter informações a respeito das etapas de decomposição térmica dos Cell-Carboxy/Ts, os gases liberados durante o aquecimento das amostras foram analisados por espectrometria de massas (TG-MS). Os resultados obtidos estão sumarizados na **Tabela 26**. As informações relevantes desses dados são que durante a $T_{Decomp1}$ foram detectados picos em $m/z = 18$ (água) e $m/z = 44$ (CO_2), característicos da degradação da celulose e pico com $m/z = 60$ devido ao rearranjo de McLafferty das unidades acila, para todas as amostras. Durante a $T_{Decomp2}$ foram observados picos em $m/z = 64$ (SO_2) e $m/z = 91$ (cátion tropílio, $C_7H_7^+$), atribuídos à degradação da unidade sulfonato. Entretanto, para todos os Cell-Carboxy/Ts, o pico característico do ácido *p*-toluenosulfônico em $m/z = 173$ não foi observado. Os dados de espectrometria de massas indicam que as reações que ocorrem durante a primeira decomposição térmica dos Cell-Carboxy/Ts correspondem à deacilação.

Tabela 26. Resultados de TG-MS ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de N_2) do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts e atribuição dos valores de m/z

m/z	Atribuição	Cell-Ts	Cell-Ac/Ts	Cell-Bu/Ts	Cell-Hx/Ts
18	H_2O	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$
44	CO_2	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$
55	$[O\equiv CCH=CH_2]^+$	-	-	$T_{Decomp1}$	-
60	$[HOC(OH)=CH_2]^+$	-	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$
64	SO_2	$T_{Decomp2}$	$T_{Decomp2}$	$T_{Decomp2}$	$T_{Decomp2}$
73	$[HOC(O)CH_2CH_2]^+$	-	-	$T_{Decomp1}$	$T_{Decomp1}$
87	$[HOC(O)CH_2CH_2CH_2]^+$	-	-	-	$T_{Decomp1}$
91	Cátion tropílio $[C_7H_7]^+$	$T_{Decomp2}$	$T_{Decomp2}$	$T_{Decomp2}$	$T_{Decomp2}$

A influência do DS_{AcyI} nas temperaturas de decomposição dos éteres mistos de celulose é apresentada na **Figura 69**, que mostra que as duas temperaturas

iniciais de decomposição (*IDT*) dos Cell-Carboxy/Ts têm uma dependência simples e ascendente no DS_{Acy} . As correspondentes equações de regressão estão listadas na **Tabela 27**. A dependência da *IDT-1* no DS_{Acy} é uma exponencial ascendente como observado para Cell-Ac puro (FIDALE et al., 2010), o que está em acordo com os dados de TG-MS que indicam a cisão das unidades acila durante o primeiro evento de decomposição.

Tabela 27. Dependência das propriedades térmicas dos Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição das unidades carboxilato

Entrada	Técnica	Equação de regressão ^{a)}	Coefficiente de correlação
1	TGA	$IDT-1 = 353,7 - 364,9e^{(-DS_{Ac}/0,831)}$ (para Cell-Ac simples ^{b)})	0,9950
2	TGA	$IDT-1 = 159,1 - 19,9e^{(-DS_{Ac}/1,1)}$	0,9965
3	TGA	$IDT-1 = 162,9 - 23,7e^{(-DS_{Bu}/0,43)}$	0,9996
4	TGA	$IDT-1 = 162,3 - 23,2e^{(-DS_{Hx}/0,36)}$	0,9968
5	TGA	$IDT-2 = 194,1 + 7,1 DS_{Ac}$	0,9953
6	TGA	$IDT-2 = 193,8 + 12,9 DS_{Bu}$	0,9985
7	TGA	$IDT-2 = 193,9 + 13,0 DS_{Hx}$	0,9971
8	TGA-DSC	$T_{Decomp1}(Ac) = -85,1 + 1,5 T_{exo}$	0,9389
9	TGA-DSC	$T_{Decomp1}(Bu) = -110,3 + 1,6 T_{exo}$	0,9369
10	TGA-DSC	$T_{Decomp1}(Hx) = -146,6 + 1,8 T_{exo}$	0,9248

Notas da Tabela 27:

- a)** *IDT* = temperatura de decomposição inicial. 1 e 2 correspondem, respectivamente, ao primeiro e a segundo eventos de decomposição observados nas curvas de TGA dos Cell-Carboxy/Ts; $T_{Decomp1}$ = temperatura do primeiro evento de decomposição, determinado pelas curvas de DTG; T_{exo} = temperatura do pico exotérmico presente nas curvas DSC;
- b)** FIDALE et al. (2010).

Figura 69. Dependência no DS_{Acyl} das temperaturas de decomposição inicial (IDT) dos Cell-Carboxy/Ts. (A) primeiro evento de decomposição e (B) segundo evento de decomposição. (C) Correlação entre os dados de DSC e TGA. (Dados listados na **Tabela C5** e na **Tabela C6** do **ANEXO C**).

3.4.4.2. Calorimetria diferencial exploratória

Curvas DSC típicas de Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts são mostradas na **Figura C3C** do **ANEXO C**. Um pico exotérmico e um pico endotérmico (**Tabela C6** do **ANEXO C**) estão presentes nas curvas de todas as amostras. A temperatura máxima do pico exotérmico (T_{exo}) de todas as amostras possui uma correlação linear com a $T_{Decomp1}$ (**Figura 69C**, entradas 8 – 10 na **Tabela 27**), indicando que o pico exotérmico corresponde à degradação do biopolímero, em acordo com a curva DSC de segundo aquecimento, onde não foram observados eventos (**Figura C3B** do **ANEXO C**).

Em resumo, pode-se concluir o seguinte sobre as propriedades térmicas dos Cell-Carboxy/Ts: (i) a substituição das hidroxilas da AGU por grupos acila aumenta a temperatura de decomposição do Cell-Ts; e essas são correlacionadas ao DS_{Acyl} por equações simples; (ii) o aquecimento das amostras acarreta na liberação do grupo acila antes do grupo tosilato; (iii) as temperaturas de transição vítrea e de fusão dos Cell-Carboxy/Ts são maiores que a temperatura de decomposição, como observado para celulose pura.

3.4.5. Influência do DS_{Acyl} nas Propriedades de Superfície dos Cell-Carboxy/Ts

3.4.5.1. Uso de sondas pericrômicas

Como discutido na **seção 1.6.3.1** o efeito do meio em um fenômeno químico pode ser descrito como a combinação linear dos descritores do meio: acidez de Lewis (SA); basicidade de Lewis (SB); dipolaridade (SD); e polarizabilidade (SP), que podem ser determinados por sondas pericrômicas.

Os efeitos da estrutura dos presentes Cell-Carboxy/Ts nas propriedades dos correspondentes filmes (SA , SB , etc.) se deve à presença das unidades tosila e acila. Pode-se considerar que a resposta da sonda pericrômica se deve a essa última unidade, pois DS_{Ts} é constante nas três séries estudada. O estudo por espectroscopia FTIR dos Cell-Carboxy/Ts (**seção 3.4.2.1**) mostrou que os efeitos das unidades tosila e acila são independentes. Por exemplo, $\bar{\nu}(v_{C=O})$ e $\bar{\nu}(v_{ass}SO_2)$ são funções lineares no DS_{Acyl} . Assume-se que a mesma contribuição independente ocorrerá nos parâmetros pericrômicos. Em outras palavras, espera-se uma correlação simples nos parâmetros descritivos do meio, determinados por pericromismo.

Os efeitos de RCO⁻ nos parâmetros pericrômicos se devem às interações dipolares e ácido/base do RCO⁻, bem como das interações hidrofóbicas e estéricas do RCO⁻. Como modelo para as primeiras interações, pode-se considerar o $E_T(WB)$ de acetato de etila, butanoato de etila e hexanoato de etila: (46,5; 45,3; e 44,6) kcal.mol⁻¹, respectivamente. Como modelo para últimas interações tem-se o volume molar (cm³.mol⁻¹) dos ácidos carboxílicos correspondentes: 56,1 ± 3,0; 89,1 ± 3,0; 122,2 ± 3,0 (ACD/Labs, 2017) para ácido acético, butanóico e hexanóico, respectivamente. Aplicando os resultados desses compostos modelos aos Cell-Carboxy/Ts espera-se uma diminuição no $E_T(WB)$ indo do Cell-Ac/Ts para Cell-Hx/Ts, provavelmente modulado pelo aumento das interações hidrofóbicas e impedimento estérico devido à conformação preferencial do RCO⁻, por exemplo, perpendicular ou inclinado em relação à superfície do filme (WÜHN, WECKESSER, WÖLL, 2001). Considerações similares podem ser esperadas para os demais descritores do meio.

(i) $E_T(WB)$

Como mostrado na **Figura 67**, $E_T(WB)$ tem uma dependência linear decrescente no DS_{Acyl} . Para facilitar as discussões, as equações de regressão do $E_T(WB) \times DS_{Acyl}$ estão mostradas novamente na **Tabela 28** (entradas 1-3).

A respeito destes resultados tem-se que o coeficiente angular das curvas $E_T(WB)$ versus DS_{Acyl} é negativo, como consequência da troca do OH, fortemente dipolar, por RCO⁻, menos dipolar; a dependência do $E_T(WB)$ no DS_{Ac} é similar àquela determinada previamente para Cell-Ac simples (entrada 4 **Tabela 28**). Os valores de $E_T(WB)$ dos Cell-Carboxy/Ts são menores que os determinados para o correspondente Cell-Carboxy simples (entradas 4 – 6 na **Tabela 28**). A diminuição

do $E_T(WB)$ dos Cell-Carboxy/Ts está de acordo com o menor número de grupos OH livres no éster misto de celulose. Além disso, os coeficientes angulares dos Cell-Carboxy/Ts e Cell-Carboxy simples são próximos indicando que as unidades acila contribuem de forma semelhante para a polaridade.

Tabela 28. Dependência das propriedades pericrômicas dos Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da carboxila

Entrada	Equação de regressão	Coefficiente de correlação
1	$E_T(WB) = 62,35 - 3,47 DS_{Ac}$	0,991
2	$E_T(WB) = 62,45 - 3,86 DS_{Bu}$	-0,991
3	$E_T(WB) = 62,50 - 4,77 DS_{Hx}$	-0,989
4	$E_T(WB) = 68,94 - 4,12 DS_{Ac}$ (para Cell-Ac simples ^{a)})	0,995
5	$E_T(WB) = 65,17 - 4,00 DS_{Bu}$ (para Cell-Bu simples ^{a)})	0,997
6	$E_T(WB) = 62,86 - 4,01 DS_{Hx}$ (para Cell-Hx simples ^{a)})	0,996
7	$SA = 0,648 - 0,172 DS_{Ac}$	-0,985
8	$SA = 0,638 - 0,244 DS_{Bu}$	-0,996
9	$SA = 0,628 - 0,195 DS_{Hx}$	-0,998
10	$SB = 0,934 - 0,791 DS_{Ac} + 0,405 DS_{Ac}^2$	0,999
11	$SB = 0,931 - 1,346 DS_{Bu} + 1,191 DS_{Bu}^2$	0,994
12	$SB = 0,931 - 1,194 DS_{Hx} + 0,901 DS_{Hx}^2$	0,999

Notas da Tabela 28:

a) CASARANO et al. (2011a).

(ii) Acidez e basicidade de Lewis

Assim como ocorre para o $E_T(WB)$, a dependência do SA no DS_{Acyl} é estritamente linear (entradas 7 - 9 na **Tabela 28**). Para as mesmas amostras de éster misto de celulose, a diminuição do SA em função do aumento do DS_{Acyl} resulta da substituição dos grupos hidroxila, doador de hidrogênio, por unidades acila, receptoras de ligação de hidrogênio.

A dependência da acidez de Lewis no $\underline{RCO-}$ apresenta a seguinte ordem: acetil > hexanoil > butanoil (**Figura 70D**), refletindo o caráter ácido-básico da $\underline{RCO-}$ mencionado anteriormente, provavelmente acoplado com efeitos estéricos da $\underline{RCO-}$.

Figura 70. Dependência da acidez de Lewis de filmes de Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da unidade acila. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência do SA no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C4** do **ANEXO C**).

A combinação do caráter ácido-básico da $\underline{RCO-}$ e dos efeitos estéricos da $\underline{RCO-}$ é evidente na correlação da basicidade de Lewis com o DS_{Acyl} , sendo esta um polinômio de segunda ordem com mínimo em $DS_{Acyl} \approx 0,8$ para todas as séries de éster misto de celulose (entradas 10 – 12 na **Tabela 28**). Como pode ser visto na

parte D da **Figura 71**, o efeito do comprimento da cadeia alquílica do grupo acila no SB é evidente apenas após o mínimo, com a seguinte ordem: Cell-Bu/Ts > Cell-Hx/Ts > Cell-Ac/Ts; de novo refletindo a combinação do caráter ácido/básico e interações estéricas do grupo acila.

Figura 71. Dependência da basicidade de Lewis de filmes de Cell-Carboxy/Ts no grau de substituição da unidade acila. Partes A, B e C se referem, respectivamente, ao Cell-Ac/Ts, Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts. Para comparação com a série de Cell-Ac/Ts, foi calculada, empregando-se as equações de regressão, a dependência do SB no $DS_{Acyl} > 1,0$ para Cell-Bu/Ts e Cell-Hx/Ts, mostrada na parte D. (Dados listados na **Tabela C4** do **ANEXO C**).

(iii) Dipolaridade e polarizabilidade

Os descritores de meio remanescente da **Equação 8** são SP e SD . Não foi possível determinar estes parâmetros empregando-se as sondas pericrômicas β -

caroteno e 2-(*N,N*-dimetilamino)-7-nitrofluoreno (**Figura 60F**), como indicado anteriormente por LOFFREDO et al. (2013) e PIRES et al. (2013). A razão é o pequeno valor de ΔSP ($= SP_{\text{Cell-Ac/Ts}} - SP_{\text{Cell-Hx/Ts}}$), *ca.* 0,03 ($DS_{\text{Acyl}} \approx 1,0$). Essa pequena variação está de acordo com o $\Delta SP = 0,04$; calculado para os ésteres acetato a hexanoato de etila (PIRES et al., 2013). Consequentemente, a variação de SP no DS_{Acyl} , ou no comprimento do **RCO**- está dentro da incerteza experimental. A correlação da dipolaridade (SD) dos filmes nas mesmas variáveis estruturais discutidas para o SP será afetada de forma similar, pois os cálculos de SD empregam dados espectroscópicos da β -caroteno (**Equação 24**). As informações relativas a esses dois parâmetros foram avaliadas por medidas de ângulo de contato como discutido na próxima seção.

3.4.5.2. Ângulo de contato e energia de superfície

O método da energia de superfície foi empregado como uma forma de avaliar as contribuições dipolares das unidades acila para as propriedades de superfície dos filmes de Cell-Carboxy/Ts.

Os valores de θ_w determinados com água é uma medida direta da hidrofobicidade dos filmes; quanto maior o valor de θ_w , mais hidrofóbica é a superfície. Na **Tabela 29** é mostrado que a hidrofobicidade dos filmes de Cell-Carboxy/Ts segue a seguinte ordem: Cell-Hx/Ts > Cell-Bu/Ts > Cell-Ac/Ts, em acordo como o aumento do comprimento da cadeia alquílica da unidade acila (hidrofóbica). Em geral, o aumento do DS_{Acyl} também resulta no aumento da hidrofobicidade dos filmes, pois a hidroxila, fortemente hidrofílica, é substituída pelo grupo acila (**RCO**) menos hidrofílico.

Para o cálculo de energia de superfície é necessário que a superfície analisada seja plana e homogênea. Uma maneira de mensurar essas propriedades é através da histerese do ângulo de contato ($\Delta\theta$). Na **Tabela 29** são mostrados os valores de $\Delta\theta$ dos filmes de Cell-Carboxy/Ts. Para a maioria das amostras, a histerese era de $(16 \pm 4)^\circ$ indicando que os filmes eram adequados para determinação da energia de superfície.

Tabela 29. Medidas de ângulo de contato em avanço (θ_a) e recesso (θ_r) a $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ para gotas de água na superfície de filmes de ésteres mistos de celulose

<i>Amostra</i>	<i>DS_{Acyl}</i>	$\theta_a (^\circ)^a$	$\theta_r (^\circ)^a$	$\Delta\theta (^\circ)^a$
Cell-Ac/Ts	0,37	61 ± 3	49 ± 0	12 ± 3
	0,88	67 ± 2	52 ± 1	15 ± 3
	1,17	$69,0 \pm 0,1$	44 ± 6	25 ± 6
	1,50	66 ± 6	45 ± 5	21 ± 11
Cell-Bu/Ts	0,39	71 ± 1	63 ± 4	8 ± 5
	0,66	69 ± 4	$55,5 \pm 0,5$	14 ± 4
	0,85	73 ± 3	59 ± 1	14 ± 4
	0,92	75 ± 2	62 ± 2	13 ± 4
Cell-Hx/Ts	0,26	79 ± 5	57 ± 3	22 ± 8
	0,48	84 ± 3	67 ± 2	17 ± 5
	0,80	78 ± 1	60 ± 1	18 ± 2
	1,05	87 ± 2	68 ± 1	19 ± 3

Nota da Tabela 29:

a) Para determinar o θ_a foi utilizado gotas com volume de 10 μL ; após a medida de θ_a , 5 μL foram retirados da gota e θ_r foi medido. $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ (ADAMSON, 1990).

A energia de superfície e suas componentes, polar e dipolar, dos filmes de Cell-Carboxy/Ts (**Tabela 30**) foram calculadas a partir dos valores de θ_W e θ_{DIM} empregando-se a **Equação 11**. Os valores de γ_S , γ_S^d e γ_S^p , dos filmes de Cell-Ac/Ts são maiores que os dos outros Cell-Carboxy/Ts, entretanto, a diferença observada é

pequena. A contribuição de γ_S^d para γ_S foi a maior, independente do comprimento de RCO-. Resultados similares foram observados para acetato de celulose simples e ésteres mistos de celulose (acetato/propionato de celulose e acetato/butanoato de celulose) (KOSAKA, KAWANO, PETRI, 2007).

Tabela 30. Valores de θ calculados para gotas de água (W) e diiodometano (DIM) na superfície de filmes de ésteres mistos de celulose, a correspondente energia de superfície (γ_S) e suas componentes polar (γ_S^p) e dispersiva (γ_S^d)

Amostra	DS_{Acyl}	θ_W (°)	θ_{DIM} (°)	γ_S^p (J.m ⁻²)	γ_S^d (J.m ⁻²)	γ_S (J.m ⁻²)
Cell-Ac/Ts	0,37	61 ± 3	29 ± 1	10,4 ± 0,5*	44,2 ± 0,4	54,6 ± 0,9
	0,88	67 ± 2	22 ± 5	6,9 ± 0,2	47 ± 2	54 ± 2
	1,17	69,0 ± 0,1	19 ± 1	5,82 ± 0,02*	47,6 ± 0,3	53,4 ± 0,3
	1,50	66 ± 6	23 ± 1	7 ± 1	46,4 ± 0,3	53 ± 1
Cell-Bu/Ts	0,39	71 ± 1	31 ± 3	6,0 ± 0,2	43 ± 1	49 ± 1
	0,66	69 ± 4	28,5 ± 0,5	6,6 ± 0,4	44,4 ± 0,2	51,0 ± 0,6
	0,85	73 ± 3	32 ± 1	5,3 ± 0,3	42,9 ± 0,4	48,1 ± 0,7
	0,92	75 ± 2	33 ± 3	4,6 ± 0,3	43 ± 1	48 ± 1
Cell-Hx/Ts	0,26	79 ± 5	29 ± 3	3 ± 1	45 ± 1	48 ± 2
	0,48	84 ± 3	31 ± 2	1,7 ± 0,2	43,8 ± 0,8	45,5 ± 1,0
	0,80	78 ± 1	32 ± 4	3,4 ± 0,3	43 ± 2	46 ± 2
	1,05	87 ± 2	40 ± 3	1,6 ± 0,4	40 ± 1	42 ± 1*

Notas da Tabela 30:

O símbolo (*) indica que os dados são estatisticamente diferentes ($p < 0.05$) no conjunto de dados correspondentes.

A dependência de γ_S^p em RCO- segue a ordem: acetil > butanoil > hexanoil, como esperado para as contribuições da cadeia alifática dos grupos acila e é oposta à tendência de hidrofobicidade. Os valores de γ_S^d não apresentam variação significativa no RCO- ou no DS_{Acyl} , em acordo com os dados de pericromismo de SP e SD . Portanto, ambas as técnicas (ângulo de contato e pericromismo) não são sensíveis o suficiente para avaliar a dependência das forças dispersivas no DS_{Acyl} .

3.4.5.3. Adsorção de corantes: efeito das propriedades de superfície

Observação: esclarece-se que o intuito do estudo aqui apresentado não é sugerir os Cell-Carboxy/Ts como adsorventes de corantes para remediação ambiental, mas sim tentar correlacionar as propriedades microscópicas avaliadas nas seções anteriores com o fenômeno macroscópico de adsorção.

Nas duas seções anteriores foi verificada a influência do DS_{AcyI} de Cell-Carboxy/Ts nas suas propriedades microscópicas (acidez e basicidade de Lewis, hidrofobicidade). Essas propriedades são relevantes para aplicações importantes, tais como o de adsorção uma vez que este depende das interações específicas e não específicas entre superfície-adsorbato.

Para avaliar a correlação entre os fenômenos micro- e macroscópicos dos Cell-Carboxy/Ts foi testada a adsorção de dois corantes distintos (azul de metileno, MB, catiônico e aquo-solúvel; e sudan-IV, SU-IV, neutro e liposolúvel) por esses ésteres de celulose ($DS_{AcyI} \approx 0,4$ e $1,0$) moldados em esferas de diâmetro médio (200 ± 35) nm.

A eficiência das microesferas de Cell-Carboxy/Ts (1 %wt de Cell-Carboxy/Ts em água) para remover os corantes de solução aquosa foi calculada a partir dos espectros de absorbância no UV-VIS (**Tabela 31**). Para a mesma série de éster misto de celulose, a eficiência de remoção do MB aumenta com o aumento do DS_{AcyI} , indicando que as interações polares entre corante-éster de celulose estão operantes, em acordo com os dados de $E_T(WB)$, SA , SB e γ_s^p . Os valores de eficiência de remoção não diferem entre si significativamente, para diferentes ésteres de celulose com mesmo DS_{AcyI} , em acordo com os dados de energia de superfície e SP/SD .

Tabela 31. Eficiência de remoção de corantes por microesferas de Cell-Carboxy/Ts

Amostra	DS_{AcyI}	Eficiência de remoção de corante (%)	
		MB	SU-IV
Cell-Ac/Ts	0,37	42,3	15,3
	1,02	70,6	16,8
Cell-Bu/Ts	0,39	45,6	15,4
	0,92	72,6	16,3
Cell-Hx/Ts	0,26	38,7	14,3
	1,05	70,9	15,5

No caso do SU-IV, os valores de eficiência de remoção são muito próximos para os três Cell-Carboxy/Ts e praticamente não dependem do DS_{AcyI} , o que está em acordo com os valores de γ_s^d e SP/SD . Uma possível explicação para a baixa eficiência de remoção dos Cell-Carboxy/Ts seria a formação de agregados de corante em solução (HAMADA et al., 1985), pois nesse caso as interações corante-corante estariam competindo com aquelas entre corante-biopolímero. Entretanto, a auto-agregação de corantes é suprimida em alcoóis alifáticos (ROHATGI, SINGHAL, 1966) (foi utilizado isopropanol como meio para o SU-IV), então interações fortes entre corante-éster de celulose eram esperadas. Sendo assim, a baixa eficiência de remoção dos Cell-Carboxy/Ts para SU-IV provavelmente reflete as forças dispersivas fracas como indicado pelas técnicas de pericromismo e ângulo de contato.

Em resumo, os resultados de adsorção de MB indicam que há uma correlação entre as propriedades microscópicas determinadas e o fenômeno macroscópico de adsorção. Entretanto, as forças dispersivas resultantes da modificação do grupo acila são muito pequenas e não detectáveis na adsorção.

3.4.6. Moldagem dos Cell-Carboxy/Ts

Aplicações interessantes de derivados de celulose requerem sua moldagem em filmes, membranas, esferas e fibras (EDGAR et al., 2001) para aumento da área superficial. Por esse motivo a moldabilidade dos Cell-Carboxy/Ts foi avaliada pela: formação de esferas por gotejamento de não solvente e formação de fibras por eletrofiação.

3.4.6.1. Obtenção de microesferas por gotejamento de não solvente

HORNIG et al. (2009) moldaram ésteres mistos de celulose (acetato/propinato; acetato/butanoato e acetato/ftalato) em nanobastões por gotejamento de solução de polímero/acetona em água. De acordo com esses autores a adição de solução de polímero à água ou o contrário leva a partículas semelhantes. Esse procedimento foi aplicado aos Cell-Carboxy/Ts, entretanto, para evitar gasto dessas amostras, o procedimento de moldagem foi primeiramente otimizado para soluções de Cell-Ac ($DS_{Ac} = 2,7$) em acetona.

Esferas de Cell-Ac com diâmetro médio de 122 nm (desvio padrão de 50 nm) foram obtidas quando água foi adicionada à solução de Cell-Ac em acetona (**Figura 72A**). Esse resultado difere da literatura, quanto ao formato das partículas obtidas, isso porque no caso da literatura o impacto da gota de biopolímero com a água causou deformação das esferas resultando em bastões.

O efeito da agitação do banho de coagulação é mostrado na **Figura 72A-B**. Quando o banho é agitado, esferas com morfologia melhor definida são obtidas. O efeito do diâmetro do capilar de adição é ilustrado comparando-se as **Figura 72A e C**, quanto menor o diâmetro do capilar, menor o diâmetro das esferas e menor a

distribuição de tamanhos. Como solvente para o derivado do biopolímero foi usado acetona e DMSO (**Figura 72A e D**). O uso do DMSO, um solvente com maior viscosidade e maior ponto de ebulição (DMSO: $\eta = 1,996$ cP/20 °C; *b.p.* = 189 °C; acetona: $\eta = 0,32$ cP/20 °C; *b.p.* = 56 °C) levou à desestruturação do biopolímero precipitado. A introdução de tensoativo (Triton X-100, 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol)) no banho de coagulação, técnica normalmente usada para evitar a auto-agregação das esferas, levou ao aumento da rugosidade das mesmas (**Figura 72E**).

As imagens da **Figura 72** indicam que a melhor condição para formação das esferas Cell-Ac é aquela que emprega: (i) banho de coagulação sem tensoativo e sob agitação; (ii) que o derivado de celulose é dissolvido em solvente de baixa viscosidade e baixo ponto de ebulição (acetona); e (iii) que o capilar de adição possui diâmetro pequeno (0,8 mm).

As condições de moldagem otimizadas para Cell-Ac discutidas acima foram empregadas para moldagem de Cell-Ac/Ts e Cell-Hx/Ts com $DS_{Acyl} \approx 0,3$ e 1,0. O diâmetro médio foi de (260 ± 35) nm para ambas as amostras de Cell-Ac/Ts e de (220 ± 35) nm para as de Cell-Hx/Ts (**Figura 73**). Esses resultados indicam que a natureza química dos compostos não interfere no tamanho médio das microesferas obtidas. O que é interessante, pois permite obter microesferas de tamanhos parecidos com hidrofobicidade crescente, eliminando, assim, o efeito da área superficial sobre a capacidade de adsorção.

Figura 72. Imagens de SEM (com magnificação de 100 000x A-C, E e 4 000x D) de Cell-Ac moldado por gotejamento de água à solução de polímero em acetona. (A) banho de coagulação sob agitação; (B) banho de coagulação sem agitação; (B) gotejamento feito com pipeta Pasteur de vidro; (D) solução de polímero em DMSO; (E) uso de triton X-200 no banho de coagulação.

Figura 73. Imagens de SEM das microesferas de Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 0,37$) com magnificações (A) de 20 000x e (B) de 50 000x; e das microesferas de Cell-Hx/Ts ($DS_{Hx} = 0,26$) com magnificações (C) de 20 000x e (D) de 50 000x.

3.4.6.2. Obtenção de microfibras por eletrofiação

Nessa seção serão discutidos os resultados obtidos durante a otimização do processo de eletrofiação dos Cell-Carboxy/Ts realizados até o momento de redação dessa tese de doutoramento. Nessa etapa empregou-se apenas Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 0,88$; $DS_{Ts} = 1,05$) e a exemplo do que foi feito para obtenção das esferas, Cell-Ac foi usado como composto modelo na definição das condições experimentais.

Estudos prévios de eletrofiação de Cell-Ac mostraram que as melhores condições experimentais são as indicadas na entrada 1 da **Tabela 32** (NISTA et al., 2013; TAEPAIBOON, RUNGSARDTHONG, SUPAPHOL, 2007). Esses estudos também indicavam a mistura de acetona/DMAc (2:1 em volume) como o melhor sistema solvente. Os resultados da literatura puderam ser reproduzidos obtendo-se fibras de Cell-Ac (entrada 3, **Tabela 32** e **Figura 74**).

Tabela 32. Condições experimentais empregadas na eletrofiiação de Cell-Ac e Cell-Ac/Ts

Entrada	Amostra	Conc. (%) ^{a)}	Voltagem (kV)	Vazão (mL.h ⁻¹)	Distância agulha/coletor (cm)	Rotação do coletor (RPM)	Obs.
1	Cell-Ac ^{b,c)}	17	17,5	1	15	60	Fibras ^{d)}
2	Cell-Ac ^{e)}	8	17,5	0,3	15	0	Gotas
3		17	17,5	0,3	15	0	Fibras
4	Cell-Ac/Ts ^{f)}	17	17,5	0,3	15	0	Gotas
5		18,5	19,5	0,3	4	0	Gotas
6		18,5	13,0	0,3	4	100	Fibras

Notas da Tabela 32:

a) Concentração da solução de polímero em acetona/DMAc (2:1 em volume) em % em massa;

b) TAEPABOON, RUNGSARDTHONG, SUPAPHOL (2007);

c) Cell-Ac, Sigma-Aldrich, DS_{Ac} 2,4;

d) Diâmetro médio das fibras = 247 – 265 nm;

e) Cell-Ac, Eastman, DS_{Ac} 2,7;

f) Cell-Ac/Ts, DS_{Ac} = 0,88; DS_{Ts} = 1,05.

Figura 74. Imagem de microscopia óptica com luz transmitida (400 x de magnificação) de fibras de Cell-Ac em placa de vidro preparadas nas condições experimentais listadas na entrada 3 da **Tabela 32**.

Infelizmente, a aplicação das condições experimentais ótimas para Cell-Ac não resultou na formação de fibras de Cell-Ac/Ts (entrada 4, **Tabela 32**). O aumento da concentração da solução de polímero; diminuição da voltagem aplicada e

diminuição da distância entre capilar e coletor (ver entrada 6, **Tabela 32**) foram necessárias para que fibras de Cell-Ac/Ts se formassem.

Três suportes foram avaliados na coleta das fibras de Cell-Ac/Ts: papel alumínio, papel manteiga para cocção de alimentos e papel siliconado empregado em *liner* de etiquetas. Sobre os efeitos do suporte na eletrofição tem-se:

- (i) o papel alumínio é mais condutor de cargas e por isso as condições de eletrofição nele foram mais brandas (aquelas indicadas na entrada 6 da **Tabela 32**). Para o papel manteiga e siliconado, fibras só foram obtidas empregando-se vazão de $0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ e voltagem de 23 kV;
- (ii) após 5 h de acúmulo das fibras, apenas os papéis manteiga e siliconado liberaram as malhas de fibras (**Figura 75**), sendo o primeiro melhor, pois a malha se soltou sem quebras;
- (iii) o diâmetro das fibras não foi afetado pelo tipo de suporte. Fibras com diâmetro médio de 200 nm foram obtidas nos três casos, porém a distribuição de tamanhos é um pouco maior para o papel siliconado (**Figura 76**);
- (iv) as fibras obtidas em papel alumínio apresentam menor quantidade de defeitos ("beads") que aquelas formadas em papel manteiga e siliconado, provavelmente devido à melhor condução de cargas do primeiro suporte (**Figura 76**).

O diâmetro médio das fibras de Cell-Ac/Ts (210 – 250 nm) é semelhante àquele publicado para fibras eletrofiadas de Cell-Ac (247 – 265 nm; TAEPAIBOON, RUNGSARDTHONG, SUPAPHOL (2007)) em condições experimentais similares às utilizadas nesse trabalho.

Figura 75. Fotografias das malhas de Cell-Ac/Ts eletrofiado: concentração 18,5 % (acetona/DMAc 2:1); voltagem 13 kV; vazão 0,3 mL.h⁻¹; distância 4 cm; rotação do coletor: 100 rpm; material do suporte: (A) papel manteiga para cocção de alimentos, (B) papel siliconado de *liner* de etiqueta; e tempo 5 h.

As fibras de Cell-Ac/Ts coletadas em papel manteiga e papel siliconado foram caracterizadas por espectroscopia FTIR (**Figura 77**) e por TGA (**Tabela 33**). Os resultados indicam que não houveram modificações químicas do polímero em decorrência do processo de eletrofiação.

Como discutido anteriormente, o aumento da área superficial promovido pela moldagem dos derivados de celulose em nano/microfibras é altamente desejável para aplicações em biossensores e biocatalisadores, pois leva a um aumento da sua eficiência devido ao maior número de biomacromoléculas imobilizadas por massa de suporte polimérico. Sendo assim, a medida de área superficial das fibras é uma informação relevante para avaliação de sua aplicabilidade. Nesse estudo a área superficial foi estimada por medidas de densidade aparente e porosidade (**Tabela 34**).

Figura 76. Imagens de SEM (10 000x de magnificação) e histogramas de distribuição dos diâmetros das fibras de Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 0,88; DS_{Ts} 1,05) coletadas em (A) papel alumínio; (B) papel manteiga e (C) papel siliconado.

Figura 77. Espectros FTIR do Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 0,88, DS_{Ts} 1,05) como obtido (linha preta) e após eletrofiação com coleta em papel manteiga (linha vermelha) e em papel siliconado (linha azul).

Tabela 33. Dados de análise termogravimétrica de Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 0,88; DS_{Ts} 1,05) como obtido e após eletrofiação com coleta em papel manteiga e papel siliconado

Condição	$T_{Decomp1}$, °C	Perda de massa-1, %	$T_{Decomp2}$, °C	Perda de massa-2, %	Resíduo a 300 °C, %
Como obtido	185,62	29,64	221,43	34,93	27,80
Papel manteiga	181,10	29,46	245,48	33,62	27,82
Papel siliconado	182,16	26,15	236,52	28,38	30,14

CHONG et al. (2007) estudaram malhas de poli(ϵ -caprolactona), produzidas por eletrofiação, para produção de curativos para pele. Nesses sistemas, as células de pele (fibroblastos) migram para o interior da malha de biopolímero, que funciona como suporte para crescimento de uma nova camada de pele no local atingido. De acordo com esses autores, malhas com porosidade entre 60 % e 90 % são adequadas para que haja penetração celular. As malhas de Cell-Ac/Ts aqui produzidas apresentam porosidade intermediária a esse intervalo (75 – 78 %) indicando que os interstícios da malha serão acessíveis para adsorção de biomacromoléculas nas etapas futuras de trabalho.

Tabela 34. Dados de densidade aparente e porosidade das fibras eletrofiadas de Cell-Ac/Ts (DS_{Ac} 0,88; DS_{Ts} 1,05)

Amostra	Suporte de coleta	Espessura (cm) ^{a)}	Densidade aparente (g.cm ⁻³) ^{a)}	Porosidade (%) ^{a)}
Filme de Cell-Ac/Ts	-	0,0161 (0,004)	0,81 (0,01)	-
Malha de Cell-Ac/Ts	Papel manteiga	0,0109 (0,001)	0,20 (0,01)	75 (2)
	Papel siliconado	0,0114 (0,002)	0,18 (0,01)	78 (2)

Notas da Tabela 34:

a) Os números entre parênteses se referem ao desvio padrão de 25 determinações para o ensaio de espessura e de propagação do desvio para as demais determinações.

3.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi possível sintetizar, em condições reacionais homogêneas, series de ésteres mistos de celulose (carboxilatos/tosilato) com DS_{Ts} constante e DS_{Acyl} variável, contendo grupos carboxilatos de hidrofobicidade crescente (acetato, butanoato, hexanoato). A variação da proporção molar entre agente acilante/AGU mostrou-se mais eficiente que o tempo de reação para o controle do DS_{Acyl} dos ésteres mistos.

Esses ésteres foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e no UV-VIS com auxílio de sonda pericrômica (WB). A dependência no DS_{Acyl} da $A(\nu_{C=O})$; da $\bar{\nu}(\nu_{C=O})$ e da $\bar{\nu}(\nu_{asS}SO_2)$, além da polaridade empírica ($E_T(WB)$) foi linear em todos os casos indicando que essas propriedades podem ser empregadas para determinação do DS_{Acyl} . Esses métodos espectroscópicos, além de apresentarem maior simplicidade experimental, requerem bem menos amostra (ca. de 1 %) que o método tradicional de determinação do DS_{Acyl} por saponificação.

Misturas físicas de tosilato de celulose e acetato/tosilato de celulose foram preparadas com o intuito de obter ésteres mistos de celulose com DS_{Acyl} variável de maneira mais rápida e simples que pelo método sintético. A caracterização espectroscópica desses materiais (FTIR e UV-VIS) mostrou que os Cell-Carboxy/Ts obtidos por mistura física e quimicamente (ambos os substituintes presentes, em média, na mesma AGU) apresentam propriedades ($\bar{\nu}(\nu_{C=O})$ e $E_T(WB)$) que se assemelham qualitativamente, mas não quantitativamente.

As propriedades térmicas dos Cell-Carboxy/Ts, bem como sua dependência no DS_{Acyl} , foram determinadas. Em todos os casos, foram observados dois eventos de decomposição onde a quebra do grupo acil ocorre antes do grupo tosilato. Esses ésteres mistos de celulose não apresentaram temperatura de transição vítrea ou de fusão abaixo da temperatura de decomposição. Consequentemente, a moldagem desses materiais deve ser feita via regeneração a partir de solução.

A possibilidade de moldagem dos Cell-Carboxy/Ts a partir de suas soluções foi avaliada visando futuras aplicações em biocatalisadores, por exemplo. A técnica de gotejamento de água em solução de Cell-Carboxy/Ts em acetona, permitiu a obtenção de microesferas relativamente uniformes com diâmetro médio de 200 nm, independente da natureza química do polímero ou DS_{Acyl} . Microfibras de Cell-Ac/Ts com diâmetro médio de 200 nm e porosidade de 75 % foram preparadas por eletrofiação de solução em acetona/DMAc, sem danificação do polímero de partida.

As propriedades de superfície dos Cell-Carboxy/Ts, incluindo polaridade empírica, acidez de Lewis, basicidade de Lewis, importantes para os fenômenos de adsorção de macromoléculas (um dos princípios da preparação de biocatalisadores) foram calculadas a partir de espectros no UV-VIS de sondas pericrômicas em presença dos Cell-Carboxy/Ts. Essas propriedades são moduladas pelos efeitos

estéricos e dipolar do grupo acila e mostraram dependência simples no DS_{Acyl} . Pequenos efeitos do DS_{Acyl} no espectro UV-VIS de sondas pericrômicas impediram a determinação da polarizabilidade e dipolaridade dos filmes de Cell-Carboxy/Ts. Essas informações foram investigadas por medidas de ângulo de contato. Essa técnica também indicou pequena magnitude para esses descritores, porém mostrou que a hidrofobicidade da superfície dos Cell-Carboxy/Ts é maior quanto maior o tamanho da cadeia acílica e o DS_{Acyl} . As medidas de ângulo de contato também mostraram que os Cell-Carboxy/Ts apresentam hidrofobicidade maior que filmes de ésteres mistos de celulose comerciais (acetato/propionato- e acetato/butirato de celulose) indicando que os Cell-Carboxy/Ts podem ser bons suportes para enzimas que são ativadas por interfaces hidrofóbicas como é o caso das lipases.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

4.1. Conclusões

Por conta de suas propriedades térmicas e da insolubilidade na maioria dos solventes comuns o processamento da celulose por extrusão não é possível, sendo necessária sua solubilização em solvente adequado ou derivatização química. A busca de solventes para celulose que sejam eficientes, seguros e menos tóxicos é extremamente necessária devido às previsões, num futuro não distante, de falta de celulose de algodão para abastecimento da indústria têxtil. A solução é aumentar o uso da celulose de madeira e de derivados dessa. A busca por novos derivados de celulose e a compreensão da correlação entre estrutura e propriedade amplia as possibilidades de aplicação industrial desse biopolímero. O presente trabalho trouxe contribuições para ambas as estratégias de aplicação industrial da celulose.

Com relação aos solventes para celulose foi avaliado se a presença da função éter na cadeia lateral de líquidos iônicos, a base de 1-metilimidazol, constituía um ponto extra de interação com a celulose favorecendo sua dissolução e acilação em líquidos iônicos. Surpreendentemente, tais ILs não foram eficientes porque o oxigênio etéreo da cadeia lateral forma ligações de hidrogênio intramoleculares que são estabilizadas pela sua localização a três ligações de distância do anel imidazólio permitindo a formação de anéis estáveis de seis membros. A formação dessas ligações de hidrogênio intramoleculares além de suprimir o efeito esperado do oxigênio etéreo ainda prejudica a interação da celulose com o cátion imidazólio, que normalmente ocorre via hidrogênio ácido da posição dois do anel. Essas

conclusões foram corroboradas por medidas reológicas, de espectroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR e por solvatocromismo.

A melhor eficiência na dissolução de celulose no líquido iônico que continha cadeia lateral alquílica em relação ao correspondente com cadeia alcóxi também foi observada quando esses solventes foram empregados na acilação da celulose, sugerindo que as interações, solvente-celulose, que agem na dissolução do biopolímero também atuam em sua derivatização. Verificou-se ainda, que DMSO, usado como co-solvente, pode catalisar a acetilação da celulose mesmo quando o reagente acilante não possui unidade acetil. Esses resultados são mais uma evidência de que os líquidos iônicos não são tão inertes quimicamente quanto se pensava.

Com relação aos ésteres mistos de celulose, a síntese de carboxilato/tosilato de celulose com estrutura controlada foi realizada com sucesso obtendo-se três séries de ésteres (acetato, butanoato e hexanoato) com DS_{Ts} fixo e DS_{AcyI} variável. Dentre as condições de síntese, a variação da razão molar entre reagentes se mostrou a mais eficiente para obtenção dos diferentes DS_{AcyI} . A dependência, no DS_{AcyI} e no comprimento da cadeia acílica, das propriedades físico-químicas, tais como térmicas, polaridade empírica, acidez e basicidade de Lewis e hidrofobicidade, foi determinada e apresenta relações que podem ser descritas por equações matemáticas simples (primeira ou segunda ordem, ou exponencial). Tais resultados indicam uma contribuição independente dos grupos substituintes para as propriedades físico-químicas dos polímeros estudados o que facilita a correlação estrutura-propriedade para o desenho de futuras aplicações.

O uso de medidas espectroscópicas no infravermelho e no UV-VIS com o auxílio de sondas pericrômicas, proposto nos últimos anos pelo nosso grupo de pesquisa para derivados simples de celulose, foi aplicado com sucesso aos ésteres mistos de celulose estudados. Esses procedimentos apresentam como principal vantagem a economia de amostra (menos de 1 % da massa necessária para determinação por via clássica de titulação do éster saponificado). A economia de amostra é importante, pois em estudos exploratórios de síntese de derivados de celulose, a quantidade de amostra produzida é muito pequena (0,5 g – 1 g).

As propriedades térmicas dos carboxilatos/tosilato de celulose e a sua dependência no DS_{AcyI} foram determinadas. Todos os ésteres apresentaram dois eventos de decomposição onde a liberação do grupo acila ocorre antes do grupo tosila. Assim como ocorre para celulose, esses ésteres não apresentam temperatura de transição vítrea e nem de fusão abaixo da temperatura de decomposição. Portanto, a moldagem deve ser feita a partir de solução dos polímeros.

A moldagem desses polímeros em microesferas e microfibras a partir de suas soluções em acetona e acetona/DMAc, respectivamente, foi avaliada e otimizada. As características físicas das partículas preparadas com carboxilato/tosilato de celulose apresentam semelhança às aquelas preparadas com acetato de celulose em condições experimentais similares.

4.2. Perspectivas Futuras

Os resultados apresentados sobre a dissolução da celulose em líquidos iônicos considerou apenas a formação de ligações de hidrogênio. Entretanto, tem

sido discutido na literatura que as interações solvofóbicas também são importantes para a eficiência de dissolução de celulose. Até o momento apenas dados de química quântica têm embasado essas discussões, mas a técnica de solvatocromismo e os modelos de descrição multiparamétrica das propriedades do meio permitem a determinação da contribuição de cada tipo de interação química para o fenômeno observado. Sendo assim, uma possível etapa futura para o estudo de líquidos iônicos como solventes para celulose seria a investigação das interações solvofóbicas por solvatocromismo.

O estudo dos carboxilatos/tosilato de celulose mostrou a dependência das propriedades físico-químicas no DS_{AcyI} e no tamanho da cadeia acílica, bem como a otimização dos processos de moldagem desses polímeros. A elevada hidrofobicidade desses biopolímeros e sua facilidade de moldagem em fibras por eletrofiação poderão ser aproveitadas em etapas futuras para produção de biocatalisador pela imobilização física e/ou química de enzimas.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR ISO 5351:2012. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Pastas celulósicas - Determinação do número de viscosidade-limite em solução de etilenodiamina cúprica (CED)**. Rio de Janeiro, 28p.
- ABU-EISHAH, S. I. Ionic Liquids Recycling for Reuse. In: HANDY, S. (Ed.). **Ionic Liquids - Classes and Properties**. Rijeka: Intech, 2011. p. 239–272.
- ACD/Labs**. Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2017 ACD/Labs).
- ADAMSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces**. 5th. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1990.
- ALBRIGHT, J. D.; GOLDMAN, L. Dimethyl sulfoxide-acid anhydride mixtures. New reagents for oxidation of alcohols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, p. 4214–4216, 1965.
- ALBRIGHT, J. D.; GOLDMAN, L. Dimethyl Sulfoxide-Acid Anhydride Mixtures for the Oxidation of Alcohols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, p. 2416–2423, 1967.
- ALDER, R. W.; ALLEN, P. R.; WILLIAMS, S. J. Stable carbenes as strong bases. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 12, p. 1267–1268, 1995.
- Algodão**. Disponível em <<http://marketbulletin.com.pk/index.php/2017/09/14/cotton-prices-move-lower-amid-moderate-trading/>>. Acesso em: 02 dez. 2017.
- AMDE, M.; LIU, J. F.; PANG, L. Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 12611–12627, 2015.
- AMYES, T. L.; DIVER, S. T.; RICHARD, J. P.; RIVAS, F. M.; TOTH, K. Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: The carbon acid pKa of imidazolium cations in aqueous solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 4366–4374, 2004.
- ARMAREGO, W. L.; CHAI, C. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. 6th. ed. New York: Elsevier Ltd., 2009.
- ASS, B. A. P.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 1008–1013, 2004.
- ASTM D871-96: 2010. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate**., West Conshohocken, 12p.

- BABA, K.; ONO, H.; ITOH, E.; ITOH, S.; NODA, K.; USUI, T.; ISHIHARA, K.; INAMO, M.; TAKAGI, H. D.; ASANO, T. Kinetic study of thermal Z to E isomerization reactions of azobenzene and 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene in Ionic Liquids [1-R-3- methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with R = Butyl, Pentyl, and Hexyl]. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, p. 5328–5333, 2006.
- BALSER, K.; HOPPE, L.; EICHER, T.; WANDEL, M.; ASTHEIMER, H.-J.; STEINMEIER, H.; ALLEN, J. M. Cellulose. In: ELVEERS, B.; FENSKE, L.; SCHMIDT, C. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, volume 7**. Berlin: Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2004. p. 333–380.
- Bambu**. Disponível em <<https://www.google.com.br/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=0ahUKEwjzMXSoezXAhUEC5AKHd9oAfsQjhwIBQ&url=http%3A%2F%2Fwww.telegraph.co.uk%2Fproperty%2Fgreenproperty%2F8645517%2FAre-bamboo-products-really-the-eco-friendly-option.html&psig=AOvVaw27NwExUePjkl-u88vYNjd4&ust=1512336219126370>>. Acesso em: 02 dez. 2017.
- BARTHEL, S.; HEINZE, T. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. **Green Chem.**, v. 8, p. 301–306, 2006.
- BARUD, H. S.; DE ARAÚJO JR., A. M.; SANTOS, D. B.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, v. 471, p. 61–69, 2008.
- BERG, J. K.; WEBER, C. M.; RIEGLER, H. Impact of negative line tension on the shape of nanometer-size sessile droplets. **Physical Review Letters**, v. 105, p. 076103 (1-4), 2010.
- BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. 2nd. ed. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325–347, 2010.
- BOUALI, B.; GANACHAUD, F.; CHAPEL, J.-P.; PICHOT, C.; LANTERI, P. Acid-Base Approach to Latex Particles Containing Specific Groups Based on Wettability Measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, p. 81–89, 1998.
- BURCHARD, W. Solubility and solution structure of cellulose derivatives. **Cellulose**, v. 10, p. 213–225, 2003.
- CANEVAROLO, S. V. J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2003.
- CAO, B.; DU, J.; DU, D.; SUN, H.; ZHU, X.; FU, H. Cellobiose as a model system to reveal cellulose dissolution mechanism in acetate-based ionic liquids: Density functional theory study substantiated by NMR spectra. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 348–356, 2016.

- CASARANO, R.; FIDALE, L. C.; LUCHETI, C. M.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Expedient, accurate methods for the determination of the degree of substitution of cellulose carboxylic esters: Application of UV-vis spectroscopy (dye solvatochromism) and FTIR. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1285–1292, 2011a.
- CASARANO, R.; NAWAZ, H.; POSSIDONIO, S.; DA SILVA, V. C.; EL SEOUD, O. 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**, v. 86, p. 1395–1402, 2011b.
- CATALÁN, J. Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: Dipolarity (SdP, a new scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 5951–5960, 2009.
- CATALÁN, J.; DÍAZ, C. A generalized solvent acidity scale: the solvatochromism of o-tert-butylstilbazolium betaine dye and its homomorph o,o'-di-tert-butylstilbazolium betaine dye. **Liebigs Annalen**, v. 1997, p. 1941–1949, 1997.
- CATALÁN, J.; DÍAZ, C.; LÓPEZ, V.; PÉREZ, P.; DE PAZ, J.-L. G.; RODRÍGUEZ, J. G. A Generalized Solvent Basicity Scale: The Solvatochromism of 5-Nitroindoline and Its Homomorph 1-Methyl-5-nitroindoline. **Liebigs Annalen**, v. 1996, p. 1785–1794, 1996.
- CHAUDHURY, M. K. Interfacial interaction between low energy surfaces. **Materials Science & Engineering**, v. R16, p. 97–159, 1996.
- CHEN, P. C.; HUANG, X. J.; HUANG, F.; OU, Y.; CHEN, M. R.; XU, Z. K. Immobilization of lipase onto cellulose ultrafine fiber membrane for oil hydrolysis in high performance bioreactor. **Cellulose**, v. 18, p. 1563–1571, 2011.
- CHONG, E. J.; PHAN, T. T.; LIM, I. J.; ZHANG, Y. Z.; BAY, B. H.; RAMAKRISHNA, S.; LIM, C. T. Evaluation of electrospun PCL / gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution. **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 321–330, 2007.
- CIACCO, G. T.; LIEBERT, T. F.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. J. Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose. **Cellulose**, v. 10, p. 125–132, 2003.
- CIACCO, G. T.; MORGADO, D. L.; FROLLINI, E.; POSSIDONIO, S.; EL SEOUD, O. A. Some aspects of acetylation of untreated and mercerized sisal cellulose. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 71–77, 2010.
- CIPITRIA, A.; SKELTON, A.; DARGAVILLE, T. R.; DALTON, P. D.; HUTMACHER, D. W. Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds - a review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 9419–9453, 2011.

- Cladophora glomerata***. Disponível em <https://www.google.com.br/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiPifq_ou zXAhWBIJAKHSsgD88QjhwIBQ&url=http%3A%2F%2Fwww.azote.se%2Fimage%2FHans-Kautsky%2FHans-Kautsky%2F18953%2F9%3Flang%3Den&psig=AOvVaw2XyKW5GEW4xtFkaussENqt&ust=1512336460648694>.
Acesso em: 02 dez. 2017.
- D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B. Composição química da madeira e matérias-primas fibrosas. In: SILVA, R. F. (Ed.). **Celulose**. 2. ed. São Paulo: SENAI, 2013. p. 11–58.
- DAWSEY, T. R.; MCCORNICK, C. L. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review. **Journal of Macromolecular Science, Part C Polymer Reviews**, v. 30, p. 405–440, 1999.
- DE ALMEIDA, É. V. R. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. 2009. Universidade de São Paulo, 2009.
- DE JESUS, J. C.; PIRES, P. A. R.; MUSTAFA, R.; RIAZ, N.; EL SEOUD, O. A. Experimental and theoretical studies on solvation in aqueous solutions of ionic liquids carrying different side chains: the n-butyl-group versus the methoxyethyl group. **RSC ADVANCE**, v. 7, p. 15952–15963, 2017a.
- DE JESUS, J. C.; PIRES, P. A. R.; SCHARF, M.; EL SEOUD, O. A. Solvation by aqueous solutions of imidazole-based ionic liquids: 2- A comparison between alkyl and alkoxy side-chains. **Fluid Phase Equilibria**, v. 451, p. 48–56, 2017b.
- DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326–334, 2011.
- DEUS, C.; FRIEBOLIN, H.; SIEFERT, E. Partiell acetylierte Cellulose - Synthese und Bestimmung der Substituentenverteilung mit Hilfe der ¹H NMR-Spektroskopie. **Makromolekulare Chemie**, v. 192, p. 75–83, 1991.
- DORN, S. **Ionische Flüssigkeiten: neueartige Löse- und Reaktionsmedien in der Cellulosechemie**. 2009. Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2009.
- EDGAR, K. J. Cellulose esters in drug delivery. **Cellulose**, v. 14, p. 49–64, 2007.
- EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1605–1688, 2001.
- EDGAR, K. J.; PECORINI, T. J.; GLASSER, W. G. Long-Chain Cellulose Esters: Preparation, Properties, and Perspective. In: HEINZE, T.; GLASSER, W. G. (Ed.). **Cellulose Derivatives- modification, characterization and nanostructures**. ACS Symposium Series, Vol. 688. Washington: American Chemical Society, 1998. p. 38–60.

- EL SEOUD, O. A.; DA 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 and Physics**, v. 212, p. 2541–2550, 2011.
- EL SEOUD, O. A.; HEINZE, T. Organic esters of cellulose: New perspectives for old polymers. **Advances in Polymer Science**, v. 186, p. 103–149, 2005.
- EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A.; FIDALE, L. C.; DORN, S.; HEINZE, T. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2629–2647, 2007.
- EL SEOUD, O. A.; MARSON, G. A.; CIACCO, G. T.; FROLLINI, E. An Efficient, One-Pot Acylation of Cellulose Under Homogeneous Reaction Conditions. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, p. 882–889, 2000.
- EL SEOUD, O. A.; NAWAZ, H.; ARÊAS, E. P. G. Chemistry and applications of polysaccharide solutions in strong electrolytes/dipolar aprotic solvents: An overview. **Molecules**, v. 18, p. 1270–1313, 2013.
- EL SEOUD, O. A.; PIRES, P. A. R.; LOFFREDO, C.; IMRAN, M.; PULCINI, P. D.; CORRÊA, M. F.; MUSTAFA, R. Convenient solvatochromic probes for the determination of solvent properties: β -Carotene and 2-chloro-7-nitro-9H-fluorene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 1079–1084, 2013.
- Eucalipto**. Disponível em <<http://www.ciflorestas.com.br/conteudo.php?id=12395>>. Acesso em: 02 dez. 2017.
- FAN, X.; LIU, Z.-T.; LIU, Z.-W. Preparation and application of cellulose triacetate microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 452–457, 2010.
- FIDALE, L. C. **Biopolímeros modificados: aspectos de derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação**. 2010. Universidade de São Paulo, 2010.
- FIDALE, L. C.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 129–134, 2013.
- FIDALE, L. C.; ISSBRÜCKE, C.; SILVA, P. L.; LUCHETI, C. M.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Probing the dependence of the properties of cellulose acetates and their films on the degree of biopolymer substitution: use of solvatochromic indicators and thermal analysis. **Cellulose**, v. 17, p. 937–951, 2010.
- FIDALE, L. C.; KÖHLER, S.; PRECHTL, M. H. G.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Simple, expedient methods for the determination of water and electrolyte contents of cellulose solvent systems. **Cellulose**, v. 13, p. 581–592, 2006.

- FIDALE, L. C.; LIMA, P. M.; HORTÊNCIO, L. M. A.; PIRES, P. A. R.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Employing perichromism for probing the properties of carboxymethyl cellulose films: an expedient, accurate method for the determination of the degree of substitution of the biopolymer derivative. **Cellulose**, v. 19, p. 151–159, 2012.
- FISCHER, S.; THÜMMER, K.; VOLKERT, B.; HETTRICH, K.; SCHMIDT, I.; FISCHER, K. Properties and applications of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 262, p. 89–96, 2008.
- GARG, S.; JANA, A. K. Characterization and evaluation of acylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1623–1630, 2011.
- GERICKE, M.; FARDIM, P.; HEINZE, T. Ionic liquids - Promising but challenging solvents for homogeneous derivatization of cellulose. **Molecules**, v. 17, p. 7458–7502, 2012.
- GERICKE, M.; SCHALLER, J.; LIEBERT, T.; FARDIM, P.; MEISTER, F.; HEINZE, T. Studies on the tosylation of cellulose in mixtures of ionic liquids and a co-solvent. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 526–536, 2012.
- GERICKE, M.; SCHLUFTER, K.; LIEBERT, T.; HEINZE, T.; BUDTOVA, T. Rheological Properties of Cellulose/Ionic Liquid Solutions: From Dilute to Concentrated States. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1188–1194, 2009.
- GLASSER, W. G.; SAMARANAYAKE, G.; DUMAY, M.; DAVÉ, V. Novel cellulose derivatives. III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 33, p. 2045–2054, 1995.
- GORDON, I. M.; MASKILL, H.; RUASSE, M. F. Sulphonyl transfer reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 18, p. 123–151, 1989.
- GRANSTRÖM, M.; OLSZEWSKA, A.; MÄKELÄ, V.; HEIKKINEN, S.; KILPELÄINEN, I. A new protection group strategy for cellulose in an ionic liquid: Simultaneous protection of two sites to yield 2,6-di-O-substituted mono-p-methoxytrityl cellulose. **Tetrahedron Letters**, v. 50, p. 1744–1747, 2009.
- GRASSINO, S. B. **Polymer solutions**. Disponível em: <<http://pslc.ws/macrog/property/solpol/ps1.htm>>. Acesso em: 1 fev. 2018.
- HAMADA, K.; KUBOTA, H.; ICHIMURA, A.; LIJIMA, T.; AMIYA, S. Aggregation of an Azo Dye in Aqueous Solution. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v. 89, p. 859–863, 1985.
- HÄMMERLE, F. M. The Cellulose Gap (the Future of Cellulose Fibres). **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 12–21, 2011.
- HANSEN, N. M. L.; PLACKETT, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1493–1505, 2008.
- HEINZE, T. Cellulose: structure and properties. In: ROJAS, O. J. (Ed.). **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. Zürich: Springer International Publishing AG, 2015. p.349–359.

- HEINZE, T.; DICKE, R.; KOSCHELLA, A.; KULL, A. H.; KLOHR, E. A.; KOCH, W. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, p. 627–631, 2000.
- HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A. **Cellulose Derivatives. Synthesis, Structure, and Properties**. 1st. ed. Berlin: Springer International Publishing, 2018.
- HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 84–90, 2005.
- HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1689–1762, 2001.
- HEINZE, T.; LIEBERT, T.; KOSCHELLA, A. **Esterification of Polysaccharides**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- HEINZE, T.; RAHN, K. Cellulose-p-toluenesulfonates: A valuable intermediate in cellulose chemistry. **Macromolecular Symposia**, v. 120, p. 103–113, 1997.
- HEINZE, T.; RAHN, K.; JASPERS, M.; BERGHMANS, H. p-Toluenesulfonyl ester in cellulose modifications: acylation of remaining hydroxyl groups. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, p. 4207–4224, 1996a.
- HEINZE, T.; RAHN, K.; JASPERS, M.; BERGHMANS, H. Thermal Studies on Homogeneously Synthesized Cellulose p-Toluenesulfonates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 1891–1900, 1996b.
- HEINZE, T.; SCHWIKAL, K.; BARTHEL, S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, p. 520–525, 2005.
- HINDI, S. S. Z. Microcrystalline Cellulose: The Inexhaustible Treasure for Pharmaceutical Industry. **Nanoscience and Nanotechnology Research, Vol. 4, 2017, Pages 17-24**, v. 4, p. 17–24, 2017.
- HORNIG, S.; HEINZE, T. Efficient approach to design stable water-dispersible nanoparticles of hydrophobic cellulose esters. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1487–1492, 2008.
- HORNIG, S.; HEINZE, T.; REMZI BECER, C.; SCHUBERT, U. S. Synthetic polymeric nanoparticles by nanoprecipitation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 3838–3840, 2009.
- HUANG, Y.-B.; XIN, P.-P.; LI, J.-X.; SHAO, Y.-Y.; HUANG, C.-B.; PAN, H. Room-Temperature Dissolution and Mechanistic Investigation of Cellulose in a Tetra-Butylammonium Acetate/Dimethyl Sulfoxide System. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 2286–2294, abr. 2016.
- HUMMEL, A. 3.2 Industrial processes. **Macromolecular Symposia**, v. 208, p. 61–79, 2004.

- HUMMEL, M.; MICHUD, A.; TANTTU, M.; ASAADI, S.; MA, Y.; HAURU, L. K. J.; PARVIANEN, A.; KING, A. W. T.; KILPELÄINEN, I.; SIXTA, H. Ionic Liquids for the Production of Man-Made Cellulosic Fibers: Opportunities and Challenges. In: ROJAS, O. J. (Ed.). **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. Zurich: Springer, 2015. 271p. 133–168.
- IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório 2017**. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>.
- IDSTRÖM, A.; GENTILE, L.; GUBITOSI, M.; OLSSON, C.; STENQVIST, B.; LUND, M.; BERGQUIST, K.-E.; OLSSON, U.; KÖHNKE, T.; BIALIK, E. On the dissolution of cellulose in tetrabutylammonium acetate/dimethyl sulfoxide: A frustrated solvent. **Cellulose**, v. 24, p. 3645–3657, 2017.
- JAIN, R. K.; LAL, K.; BHATNAGAR, H. L. Thermal Degradation of Cellulose Esters and their Tosylated Products in Air. **Polymer Degradation and Stability**, v. 26, p. 101–112, 1989.
- KAMIDE, K. **Cellulose and Cellulose Derivatives. Molecular Characterization and its Applications**. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- KARATZOS, S. K.; EDYE, L. A.; WELLARD, R. M. The undesirable acetylation of cellulose by the acetate ion of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Cellulose**, v. 19, p. 307–312, 2012.
- KHUPSE, N. D.; KUMAR, A. The cosolvent-directed Diels-Alder reaction in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 10211–10217, 2011.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, p. 3358–3393, 2005.
- KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamental and analytical methods - vol I**. 1st. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- KÖHLER, S.; LIEBERT, T.; HEINZE, T. Ammonium-Based Cellulose Solvents Suitable for Homogeneous Etherification. **Macromolecular Bioscience**, v. 9, p. 836–841, set. 2009.
- 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. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 2311–2317, 2007.
- Komagataeibacter europaeus**. Disponível em <<http://biologie.unige.ch/en/leading-bacteria-astray/>>. Acesso em: 02 dez. 2017.
- KOSAKA, P. M. **Aplicações e Caracterização de Ésteres de Celulose**. 2007. Universidade de São Paulo, 2007.

- KOSAKA, P. M.; AMIM JR, J.; SAITO, R. S. N.; PETRI, D. F. S. Thermodynamics of Cellulose Ester Surfaces. In: ROMAN, M. (Ed.). **Model Cellulosic Surfaces - ACS Series**. Washington: American Chemical Society, 2009. p. 223–241.
- KOSAKA, P. M.; KAWANO, Y.; PETRI, D. F. S. Dewetting and surface properties of ultrathin films of cellulose esters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 671–677, 2007.
- KOSTAG, M.; JEDVERT, K.; ACHEL, C.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. Recent Advances in Solvents for the Dissolution, Shaping and Derivatization of Cellulose: Quaternary Ammonium Electrolytes and their Solutions in Water and Molecular Solvents. **Molecules**, v. 23, p. doi:10.3390/molecules23030511, 2018.
- LAMBERT, J. B.; MAZZOLA, E. P. **Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods**. New Jersey: Pearson Education Inc, 2011.
- LAW, R. C. 5. Applications of cellulose acetate— 5.1 Cellulose acetate in textile application. **Macromolecular Symposia**, v. 208, p. 255–266, 2004.
- LENZING. **Global market leader in viscose staple fibers**. Disponível em: <<http://pslc.ws/macrog/property/solpol/ps1.htm>>. Acesso em: 1 fev. 2018.
- LIEBERT, T. Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future. In: LIEBERT, T. F.; HEINZE, T. J.; EDGAR, K. J. (Ed.). **Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification**. Washington: ACS Division of Cellulose and Renewable Material, 2010. p. 3–54.
- LIEBERT, T.; HEINZE, T. Interaction of ionic liquids with polysaccharides 5. Solvents and reaction media for the modification of cellulose. **BioResources**, v. 3, p. 576–601, 2008.
- LIM, Y.-M. Y.-M.; GWON, H.-J. H.-J.; JEUN, J. P. J.; NHO, Y.-C. Y.-C. Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning. In: KUMAR, A. (Ed.). **Nanofibers**. Rijeka: InTech, 2010. p. 179–188.
- LINDMAN, B.; KARLSTRÖM, G.; STIGSSON, L. On the mechanism of dissolution of cellulose. **Journal of Molecular Liquids**, v. 156, p. 76–81, 2010.
- LOFFREDO, C.; PIRES, P. A. R.; IMRAN, M.; EL SEOUD, O. A. b-Carotene: a green, inexpensive, and convenient solvatochromic probe for the determination of solvent polarizability. **Dyes and Pigments**, v. 96, p. 16–24, 2013.
- LU, B.; XU, A.; WANG, J. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 16, p. 1326–1335, 2014.
- LU, F.; ZHANG, C.; LU, B.; YU, K.; LIU, J.; KANG, H.; LIU, R.; LAN, G. Cellobiose as a model compound for cellulose to study the interactions in cellulose/lithium chloride/N-methyl-2-pyrrolidone systems. **Cellulose**, v. 24, p. 1621–1629, 2017.

- LV, Y.; WU, J.; ZHANG, J.; NIU, Y.; LIU, C.-Y.; HE, J.; ZHANG, J. Rheological properties of cellulose/ionic liquid/dimethylsulfoxide (DMSO) solutions. **Polymer**, v. 53, p. 2524–2531, 2012.
- MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 10429–10475, 2014.
- MALM, C. J.; TANGHE, L. J.; LAIRD, B. C. The determination of primary hydroxyl groups in cellulose acetate by tosylation and iodination. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, p. 2740–2747, 1948.
- MARCUS, Y. The effectiveness of solvents as hydrogen bond donors. **Journal of Solution Chemistry**, v. 20, p. 929–944, 1991.
- MARX, M.; TIDWELL, T. T. Reactivity-selectivity in the swern oxidation of alcohols using dimethyl sulfoxide-oxalyl chloride¹. **Journal of Organic Chemistry**, v. 49, p. 788–793, 1984.
- MAZZA, M.; CATANA, D. A.; VACA-GARCIA, C.; CECUTTI, C. Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids. **Cellulose**, v. 16, p. 207–215, 2009.
- MCCORMICK, C. L.; CALLAIS, P. A.; HUTCHINSON, B. H. Solution studies of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide. **Macromolecules**, v. 18, p. 2394–2401, 1985.
- MEDRONHO, B.; DUARTE, H.; ALVES, L.; ANTUNES, F.; ROMANO, A.; LINDMAN, B. Probing cellulose amphiphilicity. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 30, p. 58–66, 2015.
- MEDRONHO, B.; LINDMAN, B. Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, p. 32–40, 2014.
- MEDRONHO, B.; ROMANO, A.; MIGUEL, M. G.; STIGSSON, L.; LINDMAN, B. Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. **Cellulose**, v. 19, p. 581–587, 2012.
- MICHUD, A.; TANTTU, M.; ASAADI, S.; MA, Y.; NETTI, E.; KÄÄRIAINEN, P.; PERSSON, A.; BEMTSSON, A.; HUMMEL, M.; SIXTA, H. Ioncell-f: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell. **Textile Research Journal**, v. 86, p. 543–552, 2015.
- MYRICK, M. L.; SIMCOCK, M. N.; BARANOWSKI, M.; BROOKE, H.; MORGAN, S. L.; MCCUTCHEON, J. N. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, p. 140–165, 2011.
- NAGEL, M. C. V.; HEINZE, T. Study about the efficiency of esterification of cellulose under homegenous condition: dependence on the chain length and solvent. **Lenzinger Berichte**, v. 90, p. 85–92, 2012.
- NASEEM, A.; TABASUM, S.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; ALI, M.; NOREEN, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296–313, 2016.

- NAWAZ, H.; CASARANO, R.; EL SEOUD, O. A. First report on the kinetics of the uncatalyzed esterification of cellulose under homogeneous reaction conditions: a rationale for the effect of carboxylic acid anhydride chain-length on the degree of biopolymer substitution. **Cellulose**, v. 19, p. 199–207, 2012.
- NAWAZ, H.; PIRES, P. A. R.; EL SEOUD, O. A. Kinetics and mechanism of imidazole-catalyzed acylation of cellulose in LiCl/N,N-dimethylacetamide. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 997–1005, 2013.
- NISTA, S. V. G.; D'ÁVILA, M. A.; MARTINEZ, E. F.; SILVA, A. de S. F.; MEI, L. H. I. Nanostructured membranes based on cellulose acetate obtained by electrospinning. Part II. Controlled release profile and microbiological behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, p. 2772–2779, 2013.
- NYQUIST, R. A. Infrared Study of Methyl and Ethyl Alkanoates in Carbon Tetrachloride and Chloroform Solutions. **Applied Spectroscopy**, v. 45, p. 92–101, 1991.
- OLSSON, C.; WESTMAN, G. Direct dissolution of cellulose: background, means and applications. In: VAN DE VEN, T.; GODBOUT, L. (Ed.). **Cellulose-fundamental aspects**. 1st. ed. Rijeka: InTech, 2013. p. 143–178.
- OMURA, K.; SWERN, D. Oxidation of alcohols by “activated” dimethyl sulfoxide. a preparative, steric and mechanistic study. **Tetrahedron**, v. 34, p. 1651–1660, 1978.
- ÖSTLUND, Å.; LUNDBERG, D.; NORDSTIERNA, L.; HOLMBERG, K.; NYDÉN, M. Dissolution and gelation of cellulose in TBAF/DMSO solutions: The roles of fluoride ions and water. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 2401–2407, 2009.
- PARVIAINEN, A.; KING, A. W. T.; MUTIKAINEN, I.; HUMMEL, M.; SELG, C.; HAURU, L. K. J.; SIXTA, H.; KILPELÄINEN, I. Predicting cellulose solvating capabilities of acid-base conjugate ionic liquids. **ChemSusChem**, v. 6, p. 2161–2169, 2013.
- PETRI, D. F. S.; WENZ, G.; SCHUNK, P.; SCHIMMEL, T. An Improved Method for the Assembly of Amino-Terminated Monolayers on SiO₂ and the Vapor Deposition of Gold Layers. **Langmuir**, v. 15, p. 4520–4523, 1999.
- PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S. Reflections on the solubility of cellulose. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 11121–11130, 2010.
- PIRES, P. A. R.; IMRAN, M.; LOFFREDO, C.; DONATE, P. M.; PREVIDI, D.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism of 2-(N,N-dimethylamino)-7-nitrofluorene and the natural dye b-carotene: application for the determination of solvent dipolarity and polarizability. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 26, p. 280–285, 2013.

- PIRES, P. A. R.; MALEK, N. I.; TEIXEIRA, T. C.; BIONI, T. A.; NAWAZ, H.; EL SEOUD, O. A. Imidazole-catalyzed esterification of cellulose in ionic liquid/molecular solvents: A multi-technique approach to probe effects of the medium. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 180–189, 2015.
- Polpa branqueada**. Disponível em <<http://www.naylornetwork.com/ppi-otw/articles/print.asp?aid=282142>>. Acesso em: 08. fev. 2018.
- 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: Polymer Chemistry**, v. 48, p. 134–143, 2009.
- Pyura spinifera**. Disponível em <<https://www.pinterest.de/pin/350999364690740576/?lp=true>>. Acesso em: 02 dez. 2017.
- QI, H. Platforms for functionalization of cellulose. In: **Novel Functional Materials Based on Cellulose**. 1. ed. Berlin: Springer International Publishing AG, 2017. p. 11–23.
- QIU, X.; HU, S. “Smart” materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications. **Materials**, v. 6, p. 738–781, 2013.
- RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; HEINZE, T. Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 259–267, 2005.
- RAMOS, L. A.; FROLLINI, E.; KOSCHELLA, A.; HEINZE, T. Benzylation of cellulose in the solvent dimethylsulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. **Cellulose**, v. 12, p. 607–619, 2005.
- RAMOS, L. A.; MORGADO, D. L.; EL SEOUD, O. A.; DA 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**, v. 18, p. 385–392, 2011.
- RAUT, D. G.; SUNDMAN, O.; SU, W.; VIRTANEN, P.; SUGANO, Y.; KORDAS, K.; MIKKOLA, J.-P. A morpholinium ionic liquid for cellulose dissolution. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 18–25, out. 2015.
- REGIANI, A. M.; FROLLINI, E.; MARSON, G. A.; EL SEOUD, O. A. Some Aspects of Acylation of Cellulose Under Homogeneous Solution Conditions. **Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry**, v. 37, p. 1357–1363, 1999.
- REICHARDT, C. Solvent effects on chemical reactivity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, p. 1867–1884, 1982.
- REICHARDT, C. Solvatochromism, Thermochromism, Piezochromism, Halochromism, and Chiro-Solvatochromism of Pyridinium N-Phenoxide Betaine Dyes. **Chemical Society reviews**, v. 21, p. 147–153, 1992.
- REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical reviews**, v. 94, p. 2319–2358, 1994.
- REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4th. ed. New York: Wiley-VCH, 2011.

- REIS, H. M. Processos de branqueamento e recuperação química. In: CHERUBIN, M. J. (Ed.). **Celulose**. 2. ed. São Paulo: SENAI, 2013. p. 135–194.
- RIGHI, S.; MORFINO, A.; GALLETTI, P.; SAMORÌ, C.; TUGNOLI, A.; STRAMIGIOLI, C. Comparative cradle-to-gate life cycle assessments of cellulose dissolution with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and N-methyl-morpholine-N-oxide. **Green Chem.**, v. 13, p. 367–375, 2011.
- RINALDI, R.; JASTRZEBSKI, R.; CLOUGH, M. T.; RALPH, J.; KENNEMA, M.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, p. 8164–8215, 2016.
- ROHATGI, K.; SINGHAL, G. Nature of bonding in dye aggregates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 70, p. 1695–1701, 1966.
- ROJAS, J. Effect of Polymorphism on the Particle and Compaction Properties of Microcrystalline Cellulose. In: VAN DE VEN, T.; GODBOUT, L. (Ed.). **Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications**. Rijeka: InTech, 2013. p. 27–46.
- ROSE, M.; PALKOVITS, R. Cellulose-based sustainable polymers: State of the art and future trends. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, p. 1299–1311, 2011.
- ROSENAU, T.; POTTHAST, A.; KOSMA, P. Trapping of reactive intermediates to study reaction mechanisms in cellulose chemistry. **Advances in Polymer Science**, v. 205, p. 153–197, 2006.
- ROSENAU, T.; POTTHAST, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose. **Progress in Polymer Science. Polym. Sci.**, v. 26, p. 1763–1837, 2001.
- RUSTEMEYER, P. History of CA and evolution of the markets. **Macromolecular Symposia**, v. 208, p. 1–6, 2004.
- SHEN, Q. Surface Properties of Cellulose and Cellulose Derivatives : A Review. In: ROMAN, M. (Ed.). **Model Cellulosic Surfaces - ACS Series**. Washington: American Chemical Society, 2009. p. 259–290.
- SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engeneering. **Biomaterials**, v. 29, p. 1989–2006, 2008.
- SIXTA, H.; MICHUD, A.; HAURU, L.; ASAADI, S.; MA, Y.; KING, A. W. T.; KILPELÄINEN, I.; HUMMEL, M. Ioncell-F: A High-strength regenerated cellulose fibre. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 30, p. 43–57, 2015.
- SOWMIAH, S.; SRINIVASADESIKAN, V.; TSENG, M.-C.; CHU, Y.-H. On the chemical stabilities of ionic liquids. **Molecules**, v. 14, p. 3780–3813, 2009.
- STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Aplications**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2004.

- SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S. K.; HOLBEY, J. D.; ROGERS, R. D. Dissolution of cellulose with ionic liquids. **Journal of The American Chemical Society**, v. 124, p. 4974–4975, 2002.
- TADA, E. B.; NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in binary solvent mixtures: Effects of the molecular structure of the zwitterionic probe. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 13, p. 679–687, 2000.
- TAEPAIBOON, P.; RUNGSARDTHONG, U.; SUPAPHOL, P. Vitamin-loaded electrospun cellulose acetate nanofiber mats as transdermal and dermal therapeutic agents of vitamin A acid and vitamin E. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 67, p. 387–397, 2007.
- TIWARI, S.; KUMAR, A. Viscosity dependence of intra- and intermolecular Diels-Alder reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, p. 1191–1198, 2012.
- TOUCINI, R. Processos de polpação, lavagem, depuração e secagem da polpa. In: CHERUBIN, M. J. (Ed.). **Cellulose**. 2. ed. São Paulo: SENAI, 2013. p. 59–134.
- TUNGPRAPA, S.; PUANGPARN, T.; WEERASOMBUT, M.; JANGCHUD, I.; FAKUM, P.; SEMONGKHOL, S.; MEECHASUE, C.; SUPAPHOL, P. Electrospun cellulose acetate fibers: Effect of solvent system on morphology and fiber diameter. **Cellulose**, v. 14, p. 563–575, 2007.
- URAGAMI, T.; TSUKAMOTO, K.; MIYATA, T.; HEINZE, T. Permeation and separation characteristics for benzene / cyclohexane mixtures through tosylcellulose membranes in pervaporation. **Cellulose**, v. 6, p. 221–231, 1999.
- VACA-GARCIA, C.; THIEBAUD, S.; BORREDON, M. E.; GOZZELINO, G. Cellulose Esterification with Fatty Acids and Acetic Anhydride in Lithium Chloride / N , N -Dimethylacetamide Medium. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 75, p. 315–319, 1998.
- VANHOLME, R.; DEMEDTS, B.; MORREEL, K.; RALPH, J.; BOERJAN, W. Lignin Biosynthesis and Structure. **Plant Physiology**, v. 153, p. 895–905, 2010.
- VITZ, J.; EDMENGER, T.; SCHUBERT, U. S. Imidazolium based ionic liquids as solvents for cellulose chemistry. In: LIEBERT, T.; HEINZE, T.; EDGAR, K. J. (Ed.). **Cellulose solvents: for analysis, shaping and chemical modification**. volume 103 ed. Washington: American Chemical Society, 2010. p. 55–66.
- WANG, B.; QIN, L.; MU, T.; XUE, Z.; GAO, G. Are Ionic Liquids Chemically Stable? **Chemical Reviews**, v. 117, p. 7113–7131, 2017.
- WATANABE, K.; TABUCHI, M.; MORINAGA, Y.; YOSHINAGA, F. Structural Features and Properties of Bacterial Cellulose Produced in Agitated Culture. **Cellulose**, v. 5, p. 187–200, 1998.

- WILKES, A. G. The viscose process. In: WOODINGS, C. (Ed.). **Cellulose Fibres**. 1st. ed. Cambridge, Boca Raton,: The textile Institute; CRC; Woodhead Publishing Limited, 2001. p. 37–61.
- WÜHN, M.; WECKESSER, J.; WÖLL, C. Bonding and orientational ordering of long-chain carboxylic acids on Cu (111): Investigations using X-ray absorption spectroscopy. **Langmuir**, v. 17, p. 7605–7612, 2001.
- YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Ed.). **Surface Science Techniques**. 1st. ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. 51p. 3–34.
- ZHANG, J.; ZHANG, H.; WU, J.; ZHANG, J.; HE, J.; XIANG, J. NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids. **Physical chemistry chemical physics**, v. 12, p. 1941–1947, 2010.
- ZHANG, K.; GEISLER, A.; HEINZE, T. Reversibly Crystalline Nanoparticles from Cellulose Alkyl Esters via Nanoprecipitation. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 32, p. 258–266, 2015.

ANEXO A

SÚMULA CURRICULAR

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Daniela Colevati Ferreira

Filiação: João Batista Ferreira e Marcia Mary Colevati Ferreira

Local e data de Nascimento: São Paulo–SP, 02 de outubro de 1983

Nacionalidade: Brasileira

2. ESCOLARIDADE

Doutorado em Ciências

Universidade de São Paulo – São Paulo – SP

Ingresso fev/2014 – atual

Mestrado em Ciências

Universidade de São Paulo – São Paulo-SP

Ingresso fev/2008 – Conclusão dez/2010

Bacharelado em Química

Universidade de São Paulo – São Paulo-SP

Ingresso fev/2003 – Conclusão dez/2007

Licenciatura em Química

Universidade de São Paulo – São Paulo-SP

Ingresso fev/2003 – Conclusão dez/2007

3. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

3.1. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

Centro de Tecnologia de Recursos Florestais – Laboratório de Papel e Celulose

Período: dez/2011 – atual

Cargo: Pesquisador assistente

3.2. Universidade de São Paulo

Instituto de Química – Grupo de Tensoativos e Polímeros

Período: fev/2014 – atual

Função: doutoranda

Orientador: Prof. Dr. Omar Abou El Seoud

Projeto: “Síntese, propriedades e aplicação de derivados de celulose: uma abordagem de química verde”

Instituto de Química – Laboratório de Espectroscopia Molecular

Período: fev/2008 – mar/2010

Função: mestranda

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini

Projeto: “Caracterização Espectroscópica dos Produtos de Polimerização da Anilina em Diferentes Meios Reacionais” (Processo FAPESP: 07/56636-0)

Período: jul/2003 – dez/2007

Função: iniciação científica

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini

Projeto: “Estudo Espectroscópico da Base de Esmeraldina com Complexos de Metais de Transição”, jul/2007 – dez/2007 (Processo FAPESP : 07/52173-5)

Projeto: “Caracterização Vibracional de Nanotubos de Carbono Modificados”; nov/2005 – abri/2006 (Processo FAPESP: 05/56277-4)

Projeto: “Síntese e Caracterização Espectroscópica de Polímeros Condutores Derivados de Diaminas Aromáticas”, ago/2004 – jul/2005 (PIBIC/CNPq/USP)

3.3. Friedrich-Schiller-Universität Jena

Instituto de Química Orgânica - Centro de Excelência de Pesquisa em Polissacarídeos

Período: ago/2016 – ago/2016

Função: Pesquisadora visitante

Orientadores: Prof. Dr. Thomas Heinze / Prof. Dr. Omar El Seoud

Projeto: “*Síntese e caracterização de acetato de etilcelulose com estrutura controlada*”

Período: fev/2013 – mai/2013

Função: Pesquisadora visitante

Orientadores: Prof. Dr. Thomas Heinze / Prof. Dr. Omar El Seoud

Projeto: “*Síntese de ésteres mistos de tosilato de celulose com estrutura controlada*” (FIPT – Programa de Desenvolvimento e Capacitação no Exterior do IPT)

3.4. Aalto Yliopisto

Escola de Tecnologia Química – Grupo de Biorrefinarias

Período: mai/2013 – ago/2013

Função: Pesquisadora visitante

Orientadores: Prof. Dr. Herbert Sixta / Prof. Dr. Omar El Seoud

Projeto: “*Solventes para derivatização de celulose: misturas de líquidos iônicos e DMSO*” (FIPT – Programa de Desenvolvimento e Capacitação no Exterior do IPT)

3.5. Companhia de Saneamento Básico de São Paulo - Sabesp

MSEC - Divisão de Controle Sanitário – Laboratório de Análises Físico-Químicas

Período: mai/2006 – fev/2007

Função: estagiária

4. PUBLICAÇÕES

4.1. Artigos Completos:

- 4.1.1. EL SEOUD, O. A.; FERREIRA, D. C.; OLIVEIRA, M. L.; BIONI, T. A.; NAWAZ, H.; HUMMEL, M.; SIXTA, H.; KING, A. W. T.; KILPELÄINEN, I. Binary mixtures of ionic liquids/DMSO as solvents for dissolution and derivatization of cellulose: ionic liquids with alkyl and alkoxy side chains. Em preparação.
- 4.1.2. FERREIRA, D. C.; BASTOS, G. S.; PFEIFER, A.; PETRI, D. F. S.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Dependence of the physicochemical properties of cellulose carboxylate/tosylate mixed esters on the degree of carboxylate substitution. Submetido à revista Lenzinger Berichte em Mar. 2018.
- 4.1.3. FERREIRA, D. C.; SANTOS, J. M.; IWASAKI, M. T.; D'ALMEIDA, M. L. O. Papéis térmicos: efeitos de cremes hidratantes e seus componentes oleosos, **Revista IPT: tecnologia e inovação**, 2016, v.2, p.6-16.
- 4.1.4. FREDERICCI, C.; FERREIRA, D. C.; OLIVEIRA, M. C. B.; PINTO, N. S. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes, **Revista IPT: tecnologia e inovação**, 2016, v. 1, p.13-20.
- 4.1.5. FERREIRA, D. C.; BASTOS, G. S.; PFEIFER, A.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Cellulose carboxylate/tosylate mixed esters: synthesis, properties and shaping into microspheres, **Carbohydrate Polymers**, 2016, v.152, p.79-86.
- 4.1.6. CARDOSO, M. B.; YASUMURA, P. K.; PORTO, K. M. B. G.; FERREIRA, D. C.; FIORITTI, R. R.; D'ALMEIDA, M. L. O. A influência da homogeneidade das aparas na reciclabilidade do papel, **O Papel**, 2014, v.75, p.60-64.

- 4.1.7. FERREIRA, D. C.; D'ALMEIDA, M. L. O. Difficulties in the application of the Arrhenius model to predict thermal printing lifetime, **O Papel**, 2013, v.74, p.51-55.
- 4.1.8. SILVA, C. H. B.; FERREIRA, D. C.; ANDO, R. A.; TEMPERINI, M. L. A. Aniline-1,4-benzoquinone as a model system for the characterization of products from aniline oligomerization in low acid media, **Chemical Physics Letters**, 2012, v.551, p.130-133.
- 4.1.9. FERREIRA, D. C.; PIRES, J. R.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic characterization of self-assembled oligoaniline microspheres obtained by aniline-persulfate reaction, **Journal of Physical Chemistry B**, 2011, v.115, p.1368-1375.
- 4.1.10. SILVA, C. H. B.; FERREIRA, D. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TEMPERINI, M. L. A. Ressonance Raman characterization of the products of aniline-peroxydisulfate oligo/polimerization in different pH media, **Journal of Raman Spectroscopy**, 2011, v.42, p.1653-1659.
- 4.1.11. SESTREM, R. H.; FERREIRA, D. C.; RICHARD, L.; TEMPERINI, M. L. A.; DO NASCIMENTO, G. M. Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho-phenylenediamine, **European Polymer Journal**, 2010, v.46, p.484-493.
- 4.1.12. SESTREM, R. H.; FERREIRA, D. C.; RICHARD, L.; TEMPERINI, M. L. A.; DO NASCIMENTO, G. M. Structure of chemically prepared poly(para-phenylenediamine) investigated by spectroscopic techniques, **Polymer**, 2009, v.50, p.6043-6048.

- 4.1.13. IZUMI, C. M. S.; FERREIRA, D. C.; COSTA FERREIRA, A. M. D.; TEMPERINI, M. L. A. The Role of oxygen in the interaction of emeraldine base polyaniline with Cu(II) or Fe(III) ions in NMP solution, **Synthetic Metals**, 2009; v.159, p.1165-1173.

4.2. Livros e Capítulos:

- 4.2.1. D'ALMEIDA, M. L. O.; FERREIRA, D. C.; PARRA, R.; DANTAS, M. L. S.; YASUMURA, P. K.; LOPEZ, G. A. C.; MONTEIRO, M. B.; PAGOTTO JUNIOR, S. O.; PERALTA, L.; GONÇALVES, A. S.; PEDERSOLI JUNIOR, J. L. **Performance Parameters for Archival Boxes**, 1, ed, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas/Arquivo Nacional, 2013, 115p.
- 4.2.2. D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B. Composição química da madeira e matérias-primas fibrosas, In: CHERUBIN, M. J.; TOUCINI, R.; REIS, H. M.; VIANA, E. F. **Celulose**, 2. ed, São Paulo: Senai-SP Editora, 2013, v.1, p. 1-58.

5. PRÊMIOS

- 2017: The Young Investigator Award 2017 of the 5th EPNOE International Polysaccharide Conference
- 2014: Trabalho mais bem avaliado no 47th ABTCP International Pulp and Paper Congress
- 2003: Prêmio Roberto Vicenti Santelli, concedido pelo Centro de Estudos Químicos Heinrich Rheinbolt e Instituto de Química – USP, ao melhor trabalho apresentado na 21^a. Semana da Química do IQ-USP

6. ORIENTAÇÕES

6.1. Iniciação científica

MAYARA LUMA OLIVEIRA (graduanda em química no IQ-USP)

IPT/IQ-USP

Período: ago/2016 – jul/2017

Projeto: “Solventes para dissolução e derivatização da celulose: misturas de líquidos iônicos com DMSO” – bolsita FIPT, chamada 08/16

GUSTAVO SOUZA BASTOS (técnico em química na Escola SENAI)

IQ-USP

Período: ago/2015 – mar/2016

Projeto: “Caracterização de filmes de tosilato carboxilato de celulose por solvatocromismo”

MARIANA DA ENCARNACIÓN LUCATS (graduanda em química IQ-USP)

IPT/IQ-USP

Período: ago/2012 – jul/2013

Projeto: “Aumento da reatividade de celulose: obtenção e propriedades de celulose de cristalinidade controlada” – bolsista FIPT, chamada 08/12

JANAÍNA MARINHO SANTOS (graduanda em química IQ-USP)

IPT/IQ-USP

Período: fev/2011 – dez/2011

Projeto: “Permanência das propriedades ópticas da impressão de papéis termossensíveis: avaliação dos efeitos de cremes hidratantes e de filmes estiráveis de PVC”

6.2. Estagiários

MARIANA TIEMI IWASAKI (graduanda em eng. química UNIFESP)

IPT

Período: jan/2014 – dez/2014

Local: Laboratório de Papel e Celulose – CT-Floresta - IPT

Projeto: “Estudos de envelhecimento acelerado em papéis ofsete e cuchê”

ARTHUR MATSUDO GARCIA (graduando em química UNIFESP)

IPT

Período: jan/2015 – dez/2015

Local: Laboratório de Papel e Celulose – CT-Floresta - IPT

Projeto: “Influência da radiação gama no grau de cristalinidade de fibras celulósicas”

ANEXO B

DADOS DOS ESTUDOS DE ILS PARA DISSOLUÇÃO E ACILAÇÃO DA CELULOSE

Tabela B1. Dados espectroscópicos de ^1H NMR dos ILs sintetizados

Atribuição^{a)}
	C₄MelmAc	C₃OMelmAc
	δ (ppm)^{b)} Integração	δ (ppm) Integração
<u>H</u> -C2	11,28 (s) 0,73	11,35 (s) 0,84
<u>H</u> -C4	7,48 (d) 1,55	7,45 (d) 2,18
<u>H</u> -C5	7,37 (d) 1,04	7,38 (d) 2,19
<u>H</u> -C6	4,07 (s) 3,12	4,04 (s) 3,03
<u>H</u> -C7	4,30 (t) 2,18	4,55 (t) 2,00
<u>H</u> -C8	1,87 (m) 2,19	3,74 (t) 2,03
<u>H</u> -C9	1,36 (m) 2,19	3,35 (t) 3,02
<u>H</u> -C10	0,96 (t) 3,26	- -
<u>H</u> -C11	- -	1,98 (s) 3,17
<u>H</u> -C12	1,98 (s) 3,35	- -

Atribuição
	C₄Me₂ImAc	C₃OMe₂ImAc
	δ (ppm) Integração	δ (ppm) Integração
H-C4	7,81 (d) 0,92	7,74 (d) 0,95
H-C5	7,51 (d) 0,91	7,63 (d) 0,96
H-C6	3,96 (s) 3,00	3,91 (s) 3,00
H-C7	2,73 (s) 2,92	2,69 (s) 3,01
H-C8	4,17 (t) 2,00	4,45 (t) 1,98
H-C9	1,78 (m) 2,19	3,71 (t) 2,00
H-C10	1,36 (m) 2,19	3,30 (s) 3,02
H-C11	0,96 (t) 2,91	- -
H-C13	1,87 (s) 3,02	1,30 (s) 3,06

Nota da Tabela B1:**a)** Atribuição baseada em EL SEOUD et al. (2011).

Tabela B2. Solubilidade de celulose microcristalina in IL puro, DMSO puro e misturas binárias de IL/DMSO com χ_{DMSO} 0,1 – 0,9; determinada a 60 °C

χ_{DMSO}	Solubilidade da celulose (wt %)			
	C ₄ MelmAc	C ₃ OMelmAc	C ₄ Me ₂ ImAc	C ₃ OMe ₂ ImAc
0,0	11,0	8,5	_a)	_a)
0,2	-	-	15,6	13,4
0,4	12,0	9,0	18,3	15,7
0,5	14,5	10,0	21,3	18,0
0,6	16,0	13,0	21,8	19,5
0,7	14,0	12,5	15,0	14,0
0,8	12,0	11,5	16,0	15,0
0,9	1,0	1,0	11,5	10,0
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Nota da Tabela B2:

a) Solubilidade da MCC em RMe₂ImAc (R = 1-butil ou 2-metóxietyl) puro (χ_{DMSO} 0,0) não foi determinado devido à rápida cristalização do IL quando a mistura era removida do banho de aquecimento.

Tabela B3. Dependência da viscosidade na fração molar de DMSO de misturas binárias de IL/DMSO com e sem adição de MCC determinada em diferentes temperaturas

MCC		Sem adição			Com adição de 1 % w/w		
Temperatura (K)	313	333	353	313	333	353	
χ_{DMSO}	C ₄ MelmAc						
0,0	78,35	30,12	15,37	133,3	47,90	22,95	
0,4	16,37	9,034	5,766	36,58	18,75	11,42	
0,6	10,2	5,876	3,916	28,84	15,56	9,774	
0,8	4,355	2,812	2,029	11,90	7,165	4,915	
χ_{DMSO}	C ₃ OMelmAc						
0,0	67,39	26,58	13,81	201,9	73,03	35,53	
0,4	21,92	11,00	6,575	62,07	28,52	16,28	
0,6	13,32	7,132	4,594	40,45	20,34	12,39	
0,8	4,641	2,937	2,108	15,75	9,354	6,22	

Tabela B4. Efeito da concentração da celobiose no deslocamento químico de picos de interesse presentes nos espectros ^1H NMR e ^{13}C NMR de RMelmAc em mistura binária com $\text{DMSO-}d_6$

[Celobiose] (wt %)	$\Delta\delta(\text{Hz})$						
	C2- <u>H</u>	C4- <u>H</u>	C5- <u>H</u>	C2	C4	C5	C10
C₄MelmAc							
0,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,154	-9,0	-2,0	-1,5	-12,0	1,0	-1,0	-0,5
0,462	-27,0	-5,0	-4,5	-18,5	0,0	-1,0	-0,5
0,769	-48,5	-10,5	-9,5	-40,5	1,0	-3,5	0,0
1,154	-71,0	-14,0	-13,0	-51,5	1,5	-3,0	0,0
1,538	-95,0	-19,0	-17,5	-66,5	2,0	-4,0	0,0
1,923	-119,0	-23,5	-22,0	-82,0	1,5	-4,5	-1,0
C₃OMelmAc							
0,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,154	-14,0	-5,0	-5,0	-18,5	-3,0	-3,0	-1,5
0,462	-24,0	-4,5	-4,5	-17,5	-0,5	-2,0	-0,5
0,769	-39,5	-8,0	-7,5	-32,5	0,0	-1,5	-0,5
1,154	-61,0	-14,0	-12,0	-42,0	3,0	-2,0	-1,0
1,538	-81,0	-18,5	-15,5	-53,0	2,0	-2,5	-1,5
1,923	-100,5	-23,5	-19,0	-68,0		-1,5	0,5

Tabela B5. Valores de acidez de Lewis e basicidade de Lewis determinados para ILs puros, DMSO puro e misturas binárias de IL/DMSO a 60 °C

χ_{DMSO}	C₄MelmAc		C₃OMelmAc		C₄Me₂ImAc^{a)}		C₃OMe₂ImAc^{a)}	
	<i>SA^{b)}</i>	<i>SB^{c)}</i>	<i>SA</i>	<i>SB</i>	<i>SA</i>	<i>SB</i>	<i>SA</i>	<i>SB</i>
0,0	0,183	1,043	0,177	0,945	-	-	-	-
0,2	0,179	1,041	0,172	0,927	-	-	-	-
0,3	0,178	1,04	0,169	0,925	0,134	1,037	0,110	0,910
0,4	0,177	1,038	0,167	0,922	0,130	1,037	0,109	0,902
0,5	0,172	1,029	0,163	0,915	0,120	1,026	0,106	0,890
0,6	0,167	1,027	0,158	0,910	0,124	0,993	0,016	0,875
0,7	0,163	1,023	0,145	0,880	0,120	0,980	0,101	0,863
0,8	0,148	0,997	0,135	0,870	0,108	0,940	0,092	0,826
0,9	0,105	0,903	0,094	0,784	0,092	0,872	0,078	0,796
1,0	0,059	0,648	0,059	0,648	0,059	0,648	0,059	0,648

Notas da Tabela B5:

- a)** Para os RMe₂ImAc (R = 1-butil ou 2-metóxiethyl) não foi possível determinar os valores de *SA* e *SB* das $\chi_{DMSO} < 0,3$; pois as misturas eram sólidas;
- b)** Os valores de acidez de Lewis foram determinados empregando-se as sondas pericrômicas TBSB e DTBSB;
- c)** Os valores de basicidade de Lewis foram determinados empregando-se as sondas pericrômicas NA e DMNA.

ANEXO C

DADOS DOS ESTUDOS DE CELL-CARBOXY/TS

Tabela C1. Rendimento das sínteses de Cell-Carboxy/Ts

Amostra	$DS_{Acyl}^{a)}$	$DS_{Ts}^{a)}$	$DS_{Cl}^{a)}$	$M_{Cell-Carboxy/Ts}$ (g.mol ⁻¹) ^{b)}	$m_{teórica}^{c)}$ (mg)	m_{obtida} (mg)	Rendimento (%) ^{d)}
Cell-Ac/Ts	0,37	1,03	0,04	337,74	3,11	2,92	94
	0,53	1,04	0,04	346,00	3,18	2,81	88
	0,88	1,05	0,05	362,60	3,34	2,8	84
	1,02	0,98	0,04	357,35	3,29	2,97	90
	1,17	1,01	0,05	368,62	3,39	3,09	91
	1,37	0,93	0,03	364,01	3,35	3,1	93
	1,50	1,01	0,06	382,84	3,52	2,93	83
Cell-Bu/Ts	0,39	0,99	0,03	332,07	3,06	2,82	92
	0,66	0,94	0,03	335,71	3,09	2,88	93
	0,75	1,04	0,07	356,28	3,28	2,74	84
	0,85	0,98	0,03	349,86	3,22	2,9	90
	0,92	1,03	0,04	360,85	3,32	3,04	92
	1,07	0,64	0,05	307,37	2,83	2,94	104
Cell-Hx/Ts	0,26	1,04	0,03	334,31	3,08	2,44	79
	0,48	0,93	0,04	326,94	3,01	2,43	81
	0,62	0,98	0,03	340,19	3,13	3,03	97
	0,80	0,94	0,00	340,56	3,13	1,41	45
	0,96	0,98	0,06	355,52	3,27	2,87	88
	1,05	0,99	0,03	359,81	3,31	2,87	87
	1,29	0,83	0,03	345,23	3,18	2,18	69

Notas da Tabela C1:

- a) Grau de substituição dos grupos acila, tosila e deoxi-cloro determinados como explicado na **seção 3.3.5**;
- b) Massa molar dos Cell-Carboxy/Ts calculada por: $M_{Cell-Carboxy/Ts} = 162 + (DS_{Ts} (M_{Ts} - M_H)) + (DS_{Acyl} (M_{Acyl} - M_H)) + (DS_{Cl} (M_{Cl} - M_H))$, onde M_{Ts} , M_{Acyl} , M_H e M_{Cl} são as massas molares dos grupos tosila, acila, hidrogênio e cloro, respectivamente;
- c) $m_{teórica}$ = número de mols de Cell-Ts empregado na síntese (9 mmol) * $M_{Cell-Carboxy/Ts}$, ou seja, a massa esperada para rendimento de 100 %;
- d) Rendimento (em %) = $(m_{obtida}/m_{teórica}) * 100$.

Figura C1. Espectros ^1H NMR (300 MHz) de (A) Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 1,02$); (B) Cell-Bu/Ts ($DS_{Bu} = 0,92$) e (C) Cell-Hx/Ts ($DS_{Hx} = 1,05$) obtidos de soluções em $\text{DMSO}-d_6$ (concentração $33 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) contendo 2-3 gotas de ácido trifluoracético.

Figura C2. Espectros FTIR do (A) Cell-Ts ($DS_{Ts} = 0,98$); (B) Cell-Ac/Ts ($DS_{Ac} = 1,02$); (C) Cell-Bu/Ts ($DS_{Bu} = 0,92$); e (D) Cell-Hx/Ts ($DS_{Hx} = 1,05$) obtidos de pastilhas em KBr (1 amostra : 100 KBr, em massa), 32 acumulações, $0,5 \text{ cm}^{-1}$ de resolução.

Tabela C2. Dados espectroscópicos de ^1H NMR e FTIR do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts

Amostra	^1H NMR ^{a)}			FTIR ^{b)}	
	δ (ppm)	Integração	Atribuição	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuição
Cell-Ts	7,80-7,49	4H	Aromáticos	3514	$\nu_{\text{O-H}}$
	5,30-2,80	7H	AGU	3065	$\nu_{\text{C-H, arom.}}$
	2,40	3H	Metila	2866	$\nu_{\text{C-H, AGU}}$
				1598	
				1496	$\nu_{\text{C-C, arom.}}$
				1452	
				1357	ν_{SO_2} , assimétrico
				1176	ν_{SO_2} , simétrico
				814	$\delta_{\text{C-H, arom.}}$
Cell-Ac/Ts ^{c)}	7,80-7,49	4H	Aromáticos	1748	$\nu_{\text{C=O}}$
	5,34-2,85	7H	AGU	1365	ν_{SO_2} , assimétrico
	2,45	3H	$\text{CH}_3\text{-Ts}$		
	2,02	3H	$\text{CH}_3\text{-Ac}$		
Cell-Bu/Ts ^{c)}	7,80-7,49	4H	Aromáticos	1745	$\nu_{\text{C=O}}$
	5,34-2,85	7H	AGU	1365	ν_{SO_2} , assimétrico
	2,45	3H	$\text{CH}_3\text{-Ts}$		
	1,56	4H	$\text{CH}_2\text{-Bu}$		
	0,98	3H	$\text{CH}_3\text{-Bu}$		
Cell-Hx/Ts ^{c)}	7,80-7,49	4H	Aromáticos	1747	$\nu_{\text{C=O}}$
	5,34-2,85	7H	AGU	1368	ν_{SO_2} , assimétrico
	2,45	3H	$\text{CH}_3\text{-Ts}$		
	1,51	2H	$\text{CH}_2\text{-CO-Hx}$		
	1,27	4H	$\text{CH}_2\text{-Hx}$		
	0,84	3H	$\text{CH}_3\text{-Hx}$		

Notas da Tabela C2:

- a)** Espectros ^1H NMR obtidos em 300 MHz; solução de $\text{DMSO-}d_6$; 33 mg.mL^{-1} , contendo 2-3 gotas de ácido trifluoracético;
- b)** Espectros FTIR obtidos de pastilhas de KBr com proporção 1:100 (amostra:KBr);
- c)** Nos espectros FTIR dessas amostras são observadas as bandas indicadas para o Cell-Ts em adição à banda da carbonila do éster carboxílico. A variação da frequência da carbonila e estiramento assimétrico do SO_2 em decorrência do DS_{AcyI} é mostrada na **Tabela C3**.

Tabela C3. Dados espectroscópicos no infravermelho dos Cell-Carboxy/Ts

Amostra	DS_{Acyl}	$A(\nu_{C=O})^{a), b)}$	$\bar{\nu}(\nu_{C=O}) (cm^{-1})^a)$	$\bar{\nu}(\nu_{ass}SO_2) (cm^{-1})^a)$
Cell-Ac/Ts	0,37	10,0	1741,5	1362,3
	0,53	13,5	1745,0	1363,8
	0,88	21,8	1748,1	1365,5
	1,02	28,3	1749,4	1366,6
	1,17	34,0	1750,4	1367,5
	1,37	38,0	1751,8	1368,3
	1,50	39,6	1752,4	1369,1
Cell-Bu/Ts	0,39	12,1	1740,2	1362,2
	0,66	18,9	1742,6	1363,5
	0,76	22,9	1743,0	1364,1
	0,85	24,9	1744,2	1364,6
	0,92	26,4	1744,6	1365,2
Cell-Hx/Ts	0,26	7,9	1741,3	1363,1
	0,48	12,4	1742,9	1364,5
	0,62	15,9	1743,8	1365,1
	0,80	19,3	1745,1	1366,4
	0,96	21,8	1746,4	1367,1
	1,05	25,4	1747,1	1368,1

Notas da Tabela C3:

a) Espectros FTIR obtidos de pastilhas em KBr na proporção 1:100 (amostra, KBr, em massa);

b) Área da banda da carbonila foi determinada por ajuste de curva empregando-se duas curvas Gaussiana-Lorentziana.

Tabela C4. Dados pericrômicos dos Cell-Carboxy/Ts

Amostra	DS_{AcyI}	$E_T(WB)$	$SA^a)$	$SB^b)$
Cell-Ts	-	62,57	0,633	0,934
Cell-Ac/Ts	0,37	60,97	0,596	0,700
	0,53	60,62	0,577	0,622
	0,88	58,83	0,506	0,551
	1,02	58,75	0,448	0,555
	1,17	58,13	0,432	0,563
	1,37	57,66	0,420	0,603
	1,50	57,47	0,395	0,662
Cell-Bu/Ts	0,39	60,76	0,553	0,577
	0,66	59,77	0,477	0,572
	0,76	59,57	0,442	0,594
	0,85	59,45	0,435	0,660
	0,92	58,78	0,412	0,689
Cell-Hx/Ts	0,26	61,44	0,581	0,674
	0,48	59,80	0,529	0,570
	0,62	59,67	0,504	0,535
	0,80	58,40	0,469	0,554
	0,96	58,31	0,442	0,618
	1,05	57,43	0,432	0,666

Notas da Tabela C4:

- a)** Os valores de acidez de Lewis dos Cell-Carboxy/Ts foram determinados empregando-se as sondas pericrômicas TBSB e DTBSB;
- b)** Os valores de basicidade de Lewis dos Cell-Carboxy/Ts foram determinados empregando-se as sondas pericrômicas NI e MNI.

Figura C3. Análise térmica do Cell-Ts ($DS_{Ts} = 0,98$) e dos Cell-Carboxy/Ts ($DS_{AcyI} \approx 1,0$). (A) curvas de TGA; (B) curvas de DSC, processo de recozimento; (C) curvas de DSC, processo de aquecimento após recozimento.

Tabela C5. Dados de análise termogravimétrica do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts

Amostra	DS_{Acyl}	IDT-1^{a,b)} (°C)	FDT-1^{a)} (°C)	T_{Decomp1} (°C)	Perda de massa-1 (%)	IDT-2 (°C)	FDT-2 (°C)	T_{Decomp2} (°C)	Perda de massa- 2 (%)	Resíduo a 300 °C (%)
Cell-Ts	0,00	139,28	193,76	178,11	20,37	193,76	344,08	237,74	42,67	32,37
	0,37	144,83	198,30	182,50	25,67	196,78	333,99	218,60	39,74	28,50
	0,53	146,34	199,81	183,48	26,85	198,30	325,92	219,71	38,17	27,67
Cell-Ac/Ts	0,88	149,86	201,35	185,62	29,64	200,85	333,48	221,43	35,93	27,80
	1,02	151,40	202,82	186,51	31,41	201,35	329,95	222,24	34,64	27,78
	1,17	152,40	203,34	186,89	33,03	202,82	347,10	223,86	33,81	29,08
	1,37	153,40	204,34	187,30	35,10	203,34	338,02	224,42	32,30	29,39
	1,50	153,40	204,85	187,65	36,82	204,85	341,05	225,49	31,24	26,81
Cell-Bu/Ts	0,39	153,41	198,80	182,68	27,77	198,80	348,62	220,49	38,84	27,01
	0,66	157,92	202,33	185,56	32,44	202,33	328,94	221,69	35,23	29,49
	0,76	158,96	202,84	186,30	33,74	203,84	345,59	222,45	34,77	26,21
	0,85	159,97	204,32	186,93	35,76	204,32	342,56	223,00	33,42	27,64
	0,92	159,96	205,86	187,03	37,67	205,86	347,10	223,55	32,39	27,68
Cell-Hx/Ts	0,26	150,36	198,32	182,14	26,54	197,30	354,10	214,71	39,09	27,00
	0,48	156,94	200,83	185,17	31,11	199,83	347,10	216,17	35,31	24,37
	0,62	158,45	202,34	186,20	34,17	202,34	342,56	217,58	33,15	23,72
	0,80	159,95	204,85	187,34	38,07	204,85	338,02	218,77	30,59	24,02
	0,96	160,46	206,86	187,92	41,66	205,86	334,49	219,77	28,37	24,07
	1,05	160,96	208,38	188,111	43,36	207,38	330,46	220,94	26,79	26,21

Notas da Tabela C5:

a) IDT = temperatura de início da decomposição; FDT = temperatura do término da decomposição;

b) 1 e 2 se referem aos 1º e 2º eventos de decomposição, respectivamente.

Tabela C6. Análise por calorimetria diferencial exploratória do Cell-Ts e Cell-Carboxy/Ts

Amostra	DS_{AcyI}	$T_{exo} (^{\circ}C)$	$T_{endo} (^{\circ}C)$
Cel-Ts	0,00	176,01	193,54
Cell-Ac/Ts	0,37	179,26	202,02
	0,53	182,00	194,31
	0,88	184,21	201,47
	1,02	187,61	193,79
	1,17	187,88	201,75
	1,37	188,72	197,62
	1,50	189,15	199,02
Cell-Bu/Ts	0,39	182,38	199,99
	0,66	185,79	-
	0,76	187,28	209,75
	0,85	189,33	209,50
	0,92	189,48	205,07
Cell-Hx/Ts	0,26	180,65	201,07
	0,48	186,38	211,76
	0,62	188,38	211,67
	0,80	188,96	211,00
	0,96	190,00	-
	1,05	193,07	-