



BEATRIZ NUNES ZAMBUJAL CHÍCHARO

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

MODIFICAÇÃO QUÍMICA SUSTENTÁVEL DA CELULOSE EM CONDIÇÕES HOMOGÊNEAS

MESTRADO EM QUÍMICA BIOORGÂNICA

Universidade NOVA de Lisboa
Novembro, 2021

MODIFICAÇÃO QUÍMICA SUSTENTÁVEL DA CELULOSE EM CONDIÇÕES HOMOGÉNEAS

BEATRIZ NUNES ZAMBUJAL CHÍCHARO

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Orientadora: Luísa Maria da Silva Pinto Ferreira
Professora Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientador: Ricardo Alexandre Ventura das Chagas
Doutor, Universidade NOVA de Lisboa

Modificação química sustentável da celulose em condições homogêneas

Copyright © Beatriz Nunes Zambujal Chícharo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar a minha gratidão a todos aqueles de que de maneira ou de outra contribuíram para a elaboração deste trabalho. Estou eternamente grata por todo o apoio e carinho que recebi e nunca esquecerei estes anos na FCT que me fizeram crescer como pessoa.

À minha Orientadora, Professora Luísa Ferreira, por me ter dado a oportunidade de desenvolver este trabalho, e sobretudo, pela constante orientação e paciência que teve comigo. Entrei neste mestrado engenheira e saí química graças à professora e para sempre a recordarei como a melhor professora que já tive.

Ao meu Co-Orientador, Ricardo Chagas, que apesar de as circunstâncias não permitirem ter recebido orientação direta o seu apoio e orientação foi sentido através da professora Luísa.

À professora Paula Branco por estar sempre disponível a ajudar quer com problemas relacionados com trabalho quer com problemas pessoais.

À futura Doutora Diana Gago, por estar sempre disponível a ajudar-me no laboratório com as minhas dúvidas existenciais sobre celulose e por ser o meu patinho de borracha de eleição a quem pergunto todas as minhas questões de orgânica, e quer ela saiba a resposta quer não saio sempre esclarecida.

Aos meus amigos dentro e fora da faculdade. Em especial à Mafalda, à Adriana, e à Lurdes por me ouvirem falar horas sobre a dissolução da celulose sem nunca perceberem nada do que estou a dizer. Ao Anilton pelo carinho e coragem que me ajudaram a acabar a acabar esta tese. À Catarina Cipriano e à Flávia Leitão pela ajuda e amizade que me deram ao longo deste ano e à Raquel Eustáquio que apesar de estar longe senti o seu apoio incondicional. E a todos dos laboratórios 202/205.

À minha família, pela paciência, afecto e apoio que me têm dado não só ao longo do meu percurso académica, mas ao longo de toda a minha vida. Ao meu irmão por me fazer querer aspirar mais alto. Finalmente, um agradecimento especial ao Neelo pelo carinho e ajuda que me tem dado ao longo deste 4 anos.

*“Progress is made by trial and failure; the failures are generally
a hundred times more numerous than the successes ; yet they
are usually left unchronicled.” (William Ramsay)*

RESUMO

Sendo a celulose uma matéria-prima biodegradável praticamente inesgotável, tem sido alvo de diversos estudos, de modo a encontrar aplicações alternativas a matérias-primas convencionais. A sua derivatização à escala industrial ocorre maioritariamente de modo heterogéneo, o que dificulta o controlo da reação. Esta limitação pode ser suprimida utilizando condições homogéneas. No entanto, a solubilização da celulose não é um processo trivial, devido à sua estrutura supramolecular que impede a sua solubilização em solventes convencionais.

Neste trabalho, foi estudada a solubilidade e síntese homogénea de um éter de celulose, dicarboximetilcelulose (DCMC) com bromalonato de sódio (NaBMA), em diferentes tipos de solventes: aquoso (NaOH/Ureia/H₂O), e não aquosos (AMIMCl, formato de trietilmetilamónio, [EMIM]Ac, DMAc/LiCl) e comparado com o DCMC sintetizado heterogeneamente. Os polímeros sintetizados foram caracterizados por técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e emissão atómica (ICP-AES), e a sua estrutura cristalina foi avaliada por difração de raio-X. Neste estudo, verificou-se que ocorreu uma menor substituição dos DCMCs sintetizados homogeneamente, com DS entre 0.043-0.247, em comparação com um polímero obtido em condições heterogéneas, com DS de 0.482. Dos polímeros sintetizados homogeneamente, verificou-se uma maior substituição no DCMC obtido no solvente aquoso. Observou-se ainda potencial na utilização de LIs como solvente. Verificou-se, no entanto, indícios de interações entre o solvente e a celulose que podem perturbar a funcionalização da celulose.

Foi também testada a síntese de um análogo de DCMC, em condições homogéneas, com 2-metilenomalonato de dietilo, obtendo-se rendimentos muito baixos, o que indica que esta metodologia da síntese deverá ser repensada.

A tosilação da celulose em formato de trietilmetilamónio resultou no produto pretendido com um DS de 1, sendo, no entanto, este inferior aos valores obtidos para a tosilação homogénea numa solução concentrada de NaOH, e DMAc/LiCl, com de DS de 1.4 e 2 respetivamente, documentados na literatura.

Palavras-chave: Dicarboximetil celulose (DCMC), dissolução de celulose, líquidos iónicos

ABSTRACT

As cellulose is a biodegradable raw material that is practically inexhaustible, it has been the target of several studies to find alternative applications to conventional raw materials. Its derivatization on an industrial scale occurs mostly heterogeneously, which makes it difficult to control the reaction. This limitation can be overcome by using homogeneous conditions. However, solubilization of cellulose is not a trivial process, due to its supramolecular structure that prevents its solubilization in conventional solvents.

In this work, the solubility and homogeneous synthesis of a cellulose ether, dicarboxymethyl cellulose (DCMC) with sodium bromalonnate (NaBMA), was studied in different types of solvents: aqueous (NaOH/Urea/H₂O), and non-aqueous (AMIMCl, triethylmethylammonium formate, [EMIM]Ac, DMAc/LiCl) and compared with heterogeneously synthesized DCMC. The synthesized polymers were characterized by infrared (FTIR) and atomic emission (ICP-AES) spectroscopy techniques, and their crystal structure was evaluated by X-ray diffraction. In this study, it was found that less substitution occurred in the homogeneously synthesized DCMCs, with DS between 0.043-0.247, compared to a polymer obtained under heterogeneous conditions, with DS of 0.482. Of the homogeneously synthesized polymers, there was a higher substitution in the DCMC obtained in the aqueous solvent. Potential was also observed in the use of LIs as a solvent. There was, however, evidence of interactions between the solvent and the cellulose that may disrupt the functionalization of the cellulose.

The synthesis of an analog of DCMC under homogeneous conditions with diethyl 2-methylenomalonate was also tested, obtaining very low yields, indicating that this synthesis methodology should be rethought.

Cellulose tosylation in triethylmethylammonium formate resulted in the desired product with a DS of 1, which is, however, lower than the values obtained for homogeneous tosylation in a concentrated NaOH solution, and DMAc/LiCl, with DS of 1.4 and 2 respectively, documented in the literature.

Keywords: Dicarboxymethyl Cellulose (DCMC), dissolving cellulose, ionic liquids

ÍNDICE

Índice de Figuras	x
Índice de Esquemas	xii
Índice de Tabelas	xiii
Siglas	xiv
1 Introdução	1
1.1 Estrutura e reatividade da celulose e dos seus derivados	1
1.1.1 Nível molecular	2
1.1.2 Nível supramolecular	3
1.1.3 Nível morfológico	5
1.1.4 Reatividade da celulose e dos seus derivados	6
1.2 Ativação e dissolução da celulose	7
1.2.1 Ativação da celulose	8
1.2.2 Dissolução da celulose	10
1.3 Princípios da derivatização na celulose	13
1.3.1 Condições heterogêneas vs homogêneas - vantagens e limitações	15
1.3.2 Eterificação da celulose	16
2 Procedimento experimental	19
2.1 Preâmbulo geral	19
2.2 Síntese dos eletrófilos	21
2.2.1 Síntese do bromalonato de sódio (1b)	21
2.2.2 Síntese de 2-metilenomalonato de dietilo (2b)	22
2.3 Síntese dos solventes de celulose	23
2.3.1 Síntese de formato de trietilmetilamónio ([CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO])	23
2.3.2 Síntese de cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AMIMCl)	23

2.3.3	Síntese do acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Ac) . . .	24
2.4	Dissolução da celulose	24
2.4.1	Dissolução da celulose em (NaOH, Ureia, H ₂ O)	24
2.4.2	Dissolução da celulose em [CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO]	24
2.4.3	Dissolução da celulose em AMIMCl	25
2.4.4	Dissolução da celulose em DMAc/LiCl	25
2.4.5	Dissolução da celulose em [EMIM]Ac/DMSO	25
2.5	Síntese de DCMC com bromalonato de sódio (1b)	26
2.5.1	Em condições heterogêneas	26
2.5.2	Síntese de DCMC em condições homogêneas	27
2.6	Síntese do análogo DCMC com 2-metilenomalonato de dietilo (2b) . . .	29
2.6.1	Síntese do análogo DCMC em condições homogêneas	29
2.7	Síntese do análogo de DCMC sem solvente com 2b	30
2.8	Tosilação da celulose em condições homogêneas	30
2.8.1	Tosilação em condições homogêneas da celulose em [CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO]	30
2.8.2	Tosilação homogênea da celulose em AMIMCl	30
2.9	Regeneração da celulose dissolvida	31
2.9.1	Regeneração da celulose de (NaOH, Ureia, H ₂ O)	31
2.9.2	Regeneração da celulose de AMIMCl	31
2.9.3	Regeneração da celulose de DMAc/LiCl	31
3	Discussão de resultados	32
3.1	Preâmbulo geral	32
3.2	Síntese e caracterização dos eletrófilos	33
3.2.1	Síntese e caracterização do bromalonato de sódio	33
3.2.2	Síntese e caracterização do 2-metilenomalonato de dietilo (2b) . .	36
3.3	Dissolução da celulose	38
3.4	Síntese e caracterização do DCMC	44
3.4.1	Caracterização das amostras obtidas por espectroscopia de infraver- melho	46
3.4.2	Determinação do conteúdo de sódio por ICP-AES	50
3.4.3	Avaliação da estrutura cristalina da celulose através de difração raio-X	51
3.4.4	Dissolução do DCMC em AMIMCl	56
3.5	Síntese e caracterização do análogo de DCMC	56
3.5.1	Caracterização das amostras obtidas por espectroscopia de infraver- melho	58
3.6	Tosilação da celulose	60
3.7	Regeneração da celulose	62
3.7.1	Caracterização da celulose regenerada	63

3.7.2 Termogravimetria (TGA)	64
3.8 Solvente reciclado	65
4 Conclusão	67
Bibliografia	69
Anexos	
I Anexo I	77
II Anexo II	78
III Anexo III	79
IV Anexo IV	80
V Anexo V	81
VI Anexo VI	82

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Representação das cadeias lineares da celulose, adaptado de Klemm D. 9..	2
1.2	Rede cristalina da celulose e ligações de hidrogénio entre cadeias de celulose ¹⁹ .	3
1.3	Modelo fibrilar da estrutura supramolecular da celulose ⁹ .	4
1.4	Ligações de hidrogénio na celulose do tipo I e na celulose tipo II ¹³ .	4
1.5	Micrografias eletrónicas de microfibrilas celulósicas de origens variadas: esquerda, Valonia spp. (algas) celulose; centro, linters de algodão; à direita, polpas de sulfito de abeto ¹² .	5
1.6	Representação da zona hidrofóbica (esquerda) e hidrofílica (direita) da celulose, adaptado de Medronho B ¹⁵ .	7
1.7	Possíveis mecanismos de dissolução do sistema DMAc/LiCl ⁵⁰ .	12
1.8	Representação dos LIs a destacar (I) AMIMCl; (II) DMAc/LiCl; (III) Formato de trietilmetilamónio ([CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO]); (IV) [EMIM]Ac	13
1.9	Representação esquemática de alguns esteres e éteres de celulose disponíveis comercialmente, adaptado de Heinze T ¹³ .	14
1.10	Representação da não-uniformidade de distribuição de substituintes ao longo das cadeias do polímero, adaptado de Klemm D ¹⁰ .	15
1.11	Vias de síntese para éteres de celulose comerciais ¹³	17
3.1	Representação da formula estrutural do ácido tartrónico.	34
3.2	Dissolução de MCC em AMIMCl a A) 22°C; B) 60°C; C) 70°C; D) 80.1°C, 0'; E) 80.1°C, 5'; F) 80.1°C, 7'20".	40
3.3	Dissolução de Linters em AMIMCl a A) 25°C; B) 60°C; C) 70°C; D) 80°C, 0'; E) 80°C, 5'; F) 80°C, 10'30".	40
3.4	Espetro ¹³ C-RMN de solução de celulose (MCC) 14.5% em AMIMCl.	41
3.5	Espetro ¹ H-RMN de solução de celulose (MCC) 14.5% em AMIMCl.	42
3.6	Dissolução de MCC em [CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO] a A) 25°C; B) 80°C; C) 100°C; D) 120°C; E) 120°C, 1h; F) 130°C.	43
3.7	Dissolução de Linters em [CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO] a A) 25°C; B) 80°C; C) 100°C; D) 120°C; E) 120°C, 1h; F) 136.3°C.	43

3.8	Modificação da estrutura cristalina da celulose (MCC) em A) formato de trietilmetilamônio pouco seco; B) [EMIM]Ac.	44
3.9	Espetros de infravermelho em modo ATR de dicarboximetil celulose (DCMC) (3a e 3b) e celulose microcristalina (MCC).	47
3.10	Espetros de infravermelho em modo ATR de dicarboximetil celulose (DCMC) (3c-3f e 3h) e celulose microcristalina (MCC).	48
3.11	Difração de raio-X da MCC ⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas heterogeneamente e homogeneamente com os principais planos assinalados.	53
3.12	Difração de raio-X da MCC, ⁸² do DCMC documentado na literatura ⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas heterogeneamente, 3a e 3b.	54
3.13	Difração de raio-X da MCC ⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas homogeneamente, 3c e 3h.	54
3.14	Difração de raio-X da MCC ⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas homogeneamente em LIs, 3d e 3e.	55
3.15	Difração de raio-X da MCC ⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas homogeneamente em AMIMCl, 3e e 3f.	56
3.16	Espetros de infravermelho em modo ATR das amostras (4a-4c, 5a) sintetizados com 2-metilenomalonato de dietilo e celulose microcristalina (MCC).	59
3.17	Espetro ¹ H-RMN do polímero tosilado 6a.	61
3.18	Espetro infravermelho da celulose tosilada 6a e celulose microcristalina (MCC).	62
3.19	Espetro infravermelho da celulose microcristalina regenerada (7a-7c) e celulose microcristalina (MCC).	63
3.20	Curva de TGA da celulose microcristalina e dos polímeros regenerados (7a-7c).	64
I.1	Espetro de próton do 2-metilenomalonato de dietilo.	77
II.1	Espetro ¹³ C-RMN de solução de celulose (MCC) 14.5% em AMIMCl.	78
III.1	Espetro ¹ H-RMN de solução de celulose (MCC) 14.5% em AMIMCl.	79
IV.1	Espetro ¹ H-RMN da celulose tosilada homogeneamente em Formato de trietilamônio.	80
V.1	Espetro FTIR de Ureia ⁸⁶	81
VI.1	Espetro FTIR de Dimetilacetamida ⁸⁶	82

ÍNDICE DE ESQUEMAS

1.1	Interconversão dos polimorfos da celulose, adaptado de O’Sullivan AC.	5
3.1	Esquema reacional da síntese do DCMC com o bromalonato de sódio como eletrófilo.	32
3.2	Esquema reacional da síntese do análogo de DCMC com o 2-metilenomalonato de dietilo como eletrifíco.	33
3.3	Esquema reacional da tosilação da celulose.	33
3.4	Esquema reacional da síntese do bromalonato de sódio.	34
3.5	Reação entre Br ₂ e a água presente no meio.	34
3.6	Mecanismo proposto para a preparação do bromalonato de sódio 1b . . .	35
3.7	Representação esquemática do efeito catalisador que o HBr tem sobre o ácido malónico.	35
3.8	Esquema reacional da síntese de 2-metilenomalonato de dietilo.	36
3.9	Mecanismo proposto para a preparação do 2-metilenomalonato de dietilo.	37
3.10	Esquema reacional da formação do cetel pela reação do formaldeído com um ácido fraco.	37
3.11	Esquema reacional da síntese do AMIMCl.	39
3.12	Esquema reacional da síntese do formato de trietilmetilamónio.	39
3.13	Esquema reacional sugerido da reação entre o grupo terminal redutor da cadeia de celulose e o solvente AMIMCl.	42
3.14	Mecanismo proposto da síntese do DCMC com bromalonato de sódio (NaBMA).	45
3.15	Esquema reacional proposto da reação entre o AMIMCl e o NaBMA. . .	49
3.16	Mecanismo proposto do análogo de DCMC com 2-metilenomalonato de dietilo (2b).	57
3.17	Esquema reacional proposto da polimerização do 2-metilenomalonato de dietilo, onde X varia consoante o tamanho da cadeia polimérica.	58
3.18	Mecanismo proposto da tosilação da celulose.	60

ÍNDICE DE TABELAS

1.1	Grau de polimerização de diferentes tipos de DP	2
1.2	Dimensões da célula unitária de diferentes polimorfos de celulose ^{10,20} . . .	3
2.1	Solventes e condições reacionais aplicados na dissolução de diferentes tipos de celulose.	25
2.2	Condições da síntese de DCMC em condições heterogéneas	26
3.1	Condições reacionais e rendimentos mássicos dos polímeros sintetizados com NaBMA.	45
3.2	Resultados obtidos na análise ICP-AES dos polímeros sintetizado (3a-3f e 3h) e os valores de grau de substituição (DS) e rendimento molar determinados.	50
3.3	Valores de índice de cristalinidade obtidos por difração raio-X.	52
3.4	Condições reacionais e rendimentos mássicos dos polímeros sintetizados com 2b	57
3.5	Condições reacionais e rendimentos molares e mássicos dos polímeros obtidos da tosilação da celulose.	60
3.6	Análise elementar do LI AMIMCl após alguns usos na síntese de DCMC em condições homogéneas.	66
3.7	Composição elementar de cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AMIMCl). . .	66
3.8	Composição elementar de brometo de 1-alil-3-metilimidazólio (AMIMBr). .	66

SIGLAS

[EMIM]Ac	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio v, vi, viii, x, xi, 13, 19, 24, 25, 32, 38, 44, 67
¹³C-RMN	Ressonância magnética nuclear de carbono x, xi, 20, 21, 22, 23, 24, 35, 41, 67, 78
¹H-RMN	Ressonância magnética nuclear de próton x, xi, 20, 21, 22, 23, 24, 30, 35, 36, 37, 41, 42, 61, 62, 65, 67, 68, 79, 80
AGU	Unidade de anidrogucose 2, 4, 6, 10, 41, 45, 51, 57, 60, 61
AMIMBr	Brometo de 1-alil-3-metilimidazólio xiii, 66
AMIMCl	Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio v, vi, vii, viii, x, xi, xii, xiii, 13, 19, 23, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 38, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 49, 51, 52, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 78, 79
ATR	Reflexão total atenuada (<i>Attenuated total reflectance</i>) xi, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 46, 47, 48, 58, 59, 61, 62, 63, 67
BMA	Ácido bromalônico (<i>Bromalonic acid</i>) 20, 21, 26, 33, 36, 45, 51
Cadoxen	Cádmioetilenodiamina 11
CMC	Carboximetilcelulose 14, 18
Cuam	Hidróxido de cupramônio 11
Cuen	Cuprietilenodiamina 11
DCMC	Dicarboximetilcelulose v, vi, viii, xi, xii, xiii, 18, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 38, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 65, 66, 67, 68
DIPA	Diisopropilamina 2,2,2-trifluoroacetato 22, 36
DMAc	Dimetilacetamida v, vi, viii, x, 11, 12, 13, 18, 25, 28, 29, 31, 32, 38, 45, 51, 53, 54, 57, 58, 60, 61, 62, 67, 68
DMF	Dimetilformamida 10

DMSO	Dimetilsulfóxido viii , 9 , 10 , 11 , 19 , 25 , 30 , 32 , 44 , 61 , 67
DP	Grau de polimerização (<i>degree of polymerization</i>) 2 , 8 , 9 , 11 , 15 , 39 , 44 , 46 , 52 , 55 , 67
DS	Grau de substituição (<i>degree of substitution</i>) v , vi , xiii , 6 , 7 , 16 , 33 , 50 , 51 , 53 , 54 , 56 , 58 , 61 , 66 , 67 , 68
FTIR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>) v , vi , xi , 20 , 21 , 22 , 23 , 24 , 26 , 27 , 28 , 29 , 30 , 31 , 33 , 44 , 46 , 47 , 58 , 59 , 61 , 62 , 63 , 67 , 81 , 82
g-t	Gauche-trans 5
I_{max}	Intensidade máxima 52
I_{min}	Intensidade mínima 52
I_c	Índice de cristalinidade 8 , 9 , 11 , 52 , 53 , 54 , 68
ICP-AES	Espetroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>) v , vi , viii , 20 , 26 , 27 , 28 , 33 , 44 , 50 , 67 , 68
iPrOH	Isopropanol 18 , 26
IV	Infravermelho 21 , 22 , 23 , 24 , 26 , 27 , 28 , 29 , 30 , 31 , 36 , 38 , 39 , 59 , 67
LI	Líquido iônico v , vi , x , xi , xiii , 12 , 13 , 18 , 20 , 39 , 42 , 44 , 47 , 49 , 51 , 55 , 56 , 60 , 65 , 66 , 67 , 68
MCC	Celulose microcristalina (<i>Microcrystalline cellulose</i>) x , xi , 2 , 24 , 25 , 26 , 30 , 39 , 40 , 41 , 42 , 43 , 44 , 46 , 47 , 48 , 49 , 52 , 53 , 54 , 55 , 56 , 59 , 62 , 63 , 64 , 65 , 68 , 78 , 79
Me	Grupo metilo 10 , 58
NaBMA	Bromalonato de sódio v , vi , xii , xiii , 21 , 26 , 33 , 34 , 36 , 44 , 45 , 46 , 49 , 50 , 51 , 53 , 67
NaCMA	Cloromalonato de sódio 53 , 65
NMMO	N-óxido de N-metilmorfolina 11
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular 16 , 17 , 60
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (<i>scanning electron microscope</i>) 5
t.a	Temperatura ambiente 28 , 29 , 30
TEA	Trietilamina 11 , 60
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission electron microscopy</i>) 5

TFA	Ácido trifluoroacético (<i>Trifluoroacetic acid</i>) 22 , 36
t-g	Trans-gauche 5
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i>) xi , 20 , 64
THF	Tetrahidrofurano 22 , 36

INTRODUÇÃO

Os consumidores preocupam-se cada vez mais com a origem dos produtos que consomem, exigindo produtos de fontes renováveis e sustentáveis que recorram a matérias primas renováveis, biodegradáveis e com baixos impactos ambientais, na saúde e segurança pública². Atendendo a todas estas características, a celulose é um material de eleição para ser usado na indústria, devido à sua renovabilidade, biodegradabilidade e susceptibilidade a modificações químicas³, e ao facto de ser o biomaterial mais abundante do planeta com produção global estimada em cerca de $1,1 \times 10^{11} t$ por ano⁴.

A celulose é um polissacarídeo com uma estrutura rígida, resistente e insolúvel em água, que desempenha um papel crucial na manutenção e estabilidade da estrutura das paredes celulares das plantas⁵. Foi descoberta em 1838 pelo químico francês Anselme Payen, que a isolou da matéria vegetal e determinou a sua fórmula empírica⁶.

É principalmente utilizada na indústria do papel, sendo também usado na forma de fibras têxteis naturais, como algodão ou linho. Isto equivale a $10^8 t$ da sua produção global. É bastante claro a partir destes valores que apenas uma pequena fração da celulose é utilizada como matéria-prima para modificações químicas, com aplicações em diversas áreas como a alimentar, gráfica, têxtil, farmacêutica, cosmética, etc.⁷⁻⁹. Esta discrepância existe pois a indústria de derivados de celulose encontra-se ainda em desenvolvimento, apresentando um futuro bastante promissor⁹.

1.1 Estrutura e reatividade da celulose e dos seus derivados

A celulose tem uma estrutura muito característica que influencia a sua reatividade e tem implicações nas suas propriedades químicas e físicas. Para compreender a celulose e o efeito que diferentes substituintes detêm nas suas propriedades, é necessário conhecer bem a sua estrutura e morfologia^{9,10}. Deste modo, para uma descrição clara e sistemática da celulose, consideramos três níveis estruturais distintos: molecular, supramolecular e morfológico, detalhados nas subsecções seguintes^{9,10}.

1.1.1 Nível molecular

A celulose é composta por cadeias lineares de unidades recorrentes de D-anidroglicose (AGU) que condensa, por meio de ligações β (1 $\rightarrow$ 4) -glicosídicas entre o grupo OH em C₄ e o átomo de carbono C₁ (Figura 1.1)^{4,9,11,12}. Cada AGU consiste num anel D-glucopirranose com três grupos hidroxilo presentes na conformação ⁴C₁, termodinamicamente preferida^{9,12-14}. De modo a se adaptar às restrições impostas pelas ligações estabelecidas entre AGUs, a cada segunda AGU existe uma rotação de 180° do eixo da cadeia de celulose^{9,12,13}.

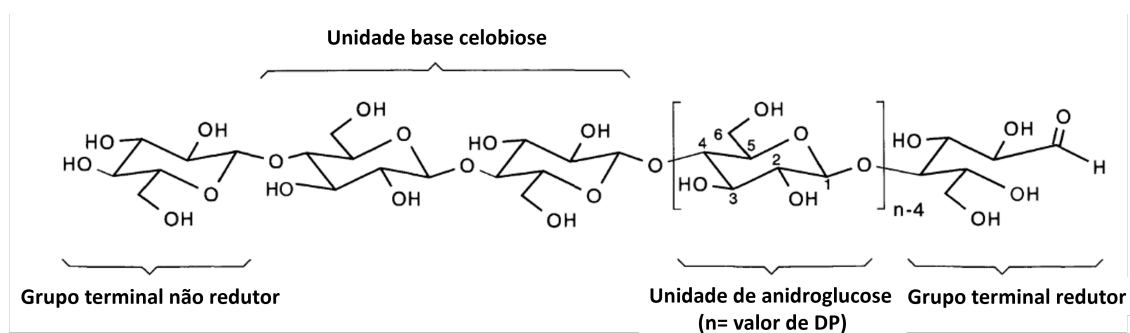


Figura 1.1: Representação das cadeias lineares da celulose, adaptado de Klemm D.¹⁰.

A cadeia da celulose pode apresentar tamanhos variados, dependendo muito da sua fonte e do método de isolamento^{9,12}. De modo a quantificar o tamanho da molécula, utiliza-se o grau de polimerização (DP), que pode variar entre 100 e 20.000 unidades de AGU.¹⁵ Diferentes tipos de celulose apresentam diferentes DPs (Tabela 1.1), sendo que o seu peso molecular e grau de polimerização apenas podem ser considerados valores médios⁹.

Tabela 1.1: Grau de polimerização de diferentes tipos de DP

Tipos de celulose	DP
Celulose microcristalina (MCC) ¹²	150-300
Tomentos (linters ¹) de algodão, purificados ¹⁶	300-1500
Celulose regenerada ¹²	250-500

Independentemente do tamanho da cadeia celulósica, nas suas extremidades existem sempre duas AGUs terminais. No entanto, os grupos terminais da cadeia apresentam naturezas químicas bastante distintas. Uma extremidade termina com um carbono anomérico envolvido em ligações glicosídicas, e a outra consiste numa unidade D-glucopirranose na forma hemiacetal, em equilíbrio com a função aldeído que é a extremidade redutora da cadeia^{9,13,17}.

Devido à presença dos grupos de hidroxilo na unidade de glucose, a celulose tem uma forte tendência de formar pontes de hidrogênio intra e intermoleculares nas suas

¹ fibras de celulose médias

cadeias lineares, estabelecendo uma forte rede cristalina responsável pela robustez do polissacarídeo^{12,15}(Figura 1.2). Considera-se que as extensas redes de ligações de hidrogénio têm uma forte influência nas suas propriedades, nomeadamente na sua hidrofilicidade, propriedades óticas, degradabilidade e derivatizabilidade^{12,13,18}. Além disso, as regiões cristalinas limitam o acesso dos solventes e reagentes às áreas internas das fibras da celulose, sendo deste modo responsáveis pela sua solubilidade limitada¹⁸.

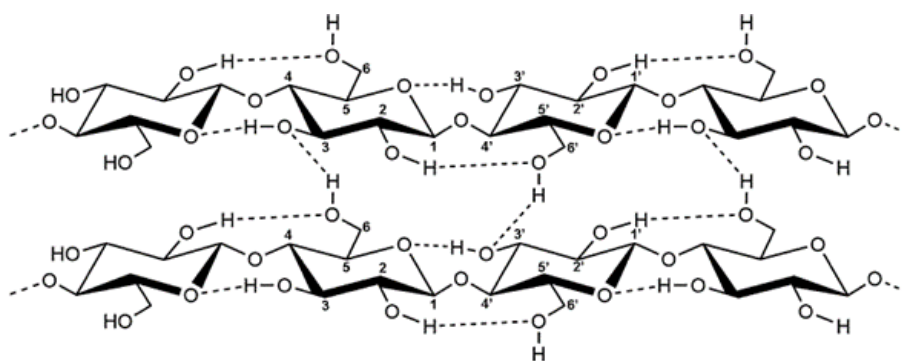


Figura 1.2: Rede cristalina da celulose e ligações de hidrogénio entre cadeias de celulose¹⁹.

1.1.2 Nível supramolecular

Devido à sua estrutura, rigidez e capacidade de estabelecer ligações de hidrogénio, as cadeias celulósicas têm uma forte tendência de se agregarem e alinharem, formando estruturas altamente ordenadas. A estrutura detalhada desta rede de pontes de hidrogénio ainda se encontra em discussão na comunidade científica. Atualmente, o modelo fibrilar (Figura 1.3), baseado na teoria de Staudinger, é o modelo mais aceite pela comunidade científica da estrutura supramolecular da celulose^{9,10}. O modelo fibrilar é baseado na organização paralela de diversas cadeias cristalinas e não cristalinas da celulose. É importante notar que esta ordem não é uniforme e é possível que diferentes regiões da estrutura tenham organizações distintas. Desta forma, de modo a simplificar o modelo, dividiram-se as zonas em regiões de baixa organização, amorfas, e de alta organização, cristalinas, excluindo completamente as regiões com ordem intermédia^{9,10,16}.

A celulose cristalina apresenta 6 polimorfos diferentes (I, II, III₁, III₁₁, IV₁ e IV₁₁) que diferem na dimensão das células unitárias (Tabela 1.2) e possivelmente na polaridade das cadeias^{6,9,10,16}.

Tabela 1.2: Dimensões da célula unitária de diferentes polimorfos de celulose^{10,20}.

Polimorfos	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\gamma(^{\circ})^a$
Celulose I	7.85	8.17	10.34	96.4
Celulose II	09.08	7.92	10.34	117.3
Celulose III	9.9	7.74	10.3	122
Celulose IV	7.9	8.11	10.3	90

^a γ - ângulo de rede

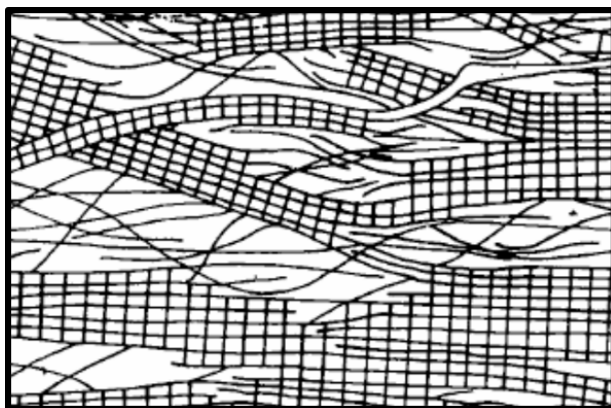


Figura 1.3: Modelo fibrilar da estrutura supramolecular da celulose⁹.

A celulose no seu estado mais natural denomina-se celulose do tipo I, e apresenta duas formas cristalinas distintas I_α e I_β ^{6,9}. Estas formas cristalinas podem ser encontradas no mesmo polímero ou ao longo da mesma microfibrila², sendo que o rácio I_α/I_β depende da origem da celulose^{12,22}. I_α é encontrada maioritariamente nas paredes celulares de algas e bactérias, enquanto I_β em algodão, madeira e outras plantas^{9,22}. A principal diferença entre os dois alomorfos consiste na conformação dos seus AGUs residuais e na disposição do empilhamento das cadeias celulósicas, influenciando as suas ligações inter e intramoleculares e consequentemente a sua estrutura a nível supramolecular^{22,23}. I_α é metastável e pode ser convertido a I_β através de recozimento²².

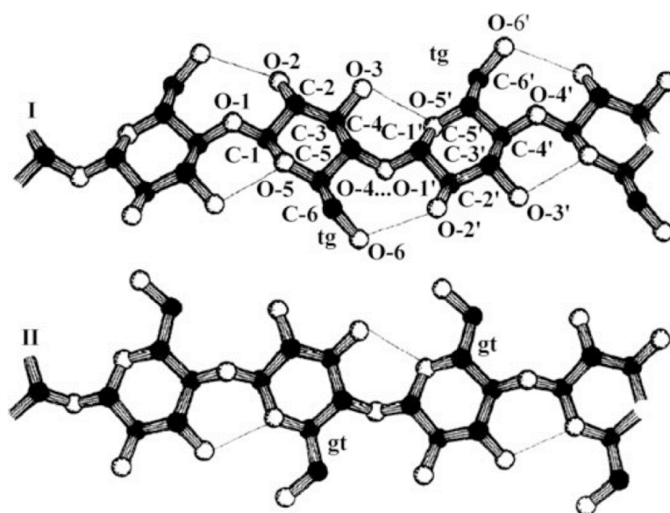
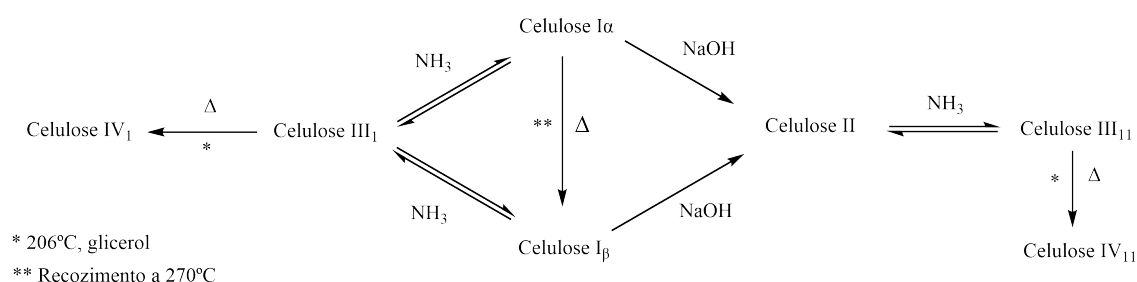


Figura 1.4: Ligações de hidrogénio na celulose do tipo I e na celulose tipo II¹³.

Quando a celulose do tipo I é tratada com uma forte solução alcalina ou regenerada de um solvente apropriado, adota uma estrutura cristalina diferente de celulose do tipo II (Figura 1.4). Esta estrutura é idêntica à celulose do tipo I, apenas diferenciando na conformação dos grupos hidroximetil e nas dimensões da célula unitária, onde a celulose

²O termo “microfibrila” refere-se ao menor objeto fibrilar que pode ser isolado dos tecidos celulósicos²¹

do tipo I encontra-se na conformação **t-g** (trans-gauche), enquanto na celulose II essa conformação é **g-t** (gauche-trans)⁹. A rede de ligações de hidrogénio na celulose do tipo II apresenta ser muito mais complexa que a do tipo I, resultando numa estrutura termodinamicamente mais estável^{6,10,12}. A celulose do tipo III₁ e III₁₁ obtêm-se num processo reversível com o tratamento da celulose do tipo I e II, respetivamente, com amónia líquida a -30°C, seguindo-se da sua recristalização¹⁰. Por fim, a celulose do tipo IV₁ e IV₁₁ forma-se com o aquecimento das celuloses do tipo III₁ e III₁₁, respetivamente, em glicerol (Esquema 1.1)⁶.



Esquema 1.1: Interconversão dos polimorfos da celulose, adaptado de O'Sullivan AC⁶.

1.1.3 Nível morfológico

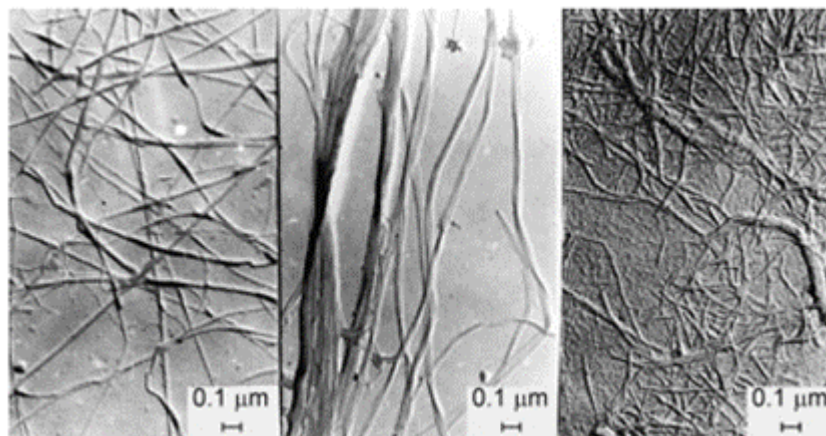


Figura 1.5: Micrografias eletrónicas de microfibrilas celulósicas de origens variadas: esquerda, Valonia spp. (algas) celulose; centro, linters de algodão; à direita, polpas de sulfito de abeto¹².

A celulose a nível morfológico compreende uma arquitetura bem organizada de elementos fibrilares^{9,10}. Estas estruturas são encontradas na natureza integrando as paredes celulares das plantas, organizadas por camadas com diferentes texturas fibrilares com dimensões laterais entre 3-5nm²⁴. No entanto, tal não se aplica à celulose regenerada onde a organização dos elementos fibrilares na estrutura é aleatória^{9,10}. A morfologia da celulose e dos seus derivados pode ser estudada por técnicas de microscopia eletrónica, como microscopia eletrónica de varredura (SEM) ou transmissão (TEM) (Figura 1.5)^{9,10}.

1.1.4 Reatividade da celulose e dos seus derivados

Conhecer a estrutura da celulose facilita a compreensão das principais propriedades responsáveis pela sua reatividade, atendendo a fatores estruturais, químicos e físicos²⁵. Embora não exista uma definição inequívoca, a reatividade da celulose é medida pelo quão acessível são os grupos hidroxilo da AGU a tratamentos químicos^{10,26}.

Do ponto de vista estrutural, a acessibilidade depende da arquitetura fibrilar e da ordem supramolecular do polímero¹⁰. No entanto, é importante notar que este não é um parâmetro constante dependendo muito das condições reacionais¹⁰. A natureza polimórfica da celulose é uma propriedade a ter em conta quando se fala na acessibilidade da celulose, sendo que as regiões amorfas menos ordenadas são significativamente mais reativas que as zonas cristalinas. Deste modo, as reações químicas começam sempre nas zonas amorfas e só depois, sob condições favoráveis, é que prosseguem para as regiões cristalinas responsáveis pela natureza heterogênea do polímero¹⁶.

Como já foi referido anteriormente, cada AGU contém três grupos hidroxilo, todos propícios a sofrerem derivatização. O número médio de grupos hidroxilo substituídos pode ser quantificado pelo grau de substituição (DS), que pode variar entre 0 e 3¹⁶. No entanto, estas derivatizações não são uniformes, devido a diferentes disponibilidades estereoquímicas dos grupos funcionais. O hidroxilo primário em C₆ é o mais estereoquimicamente disponível, sendo deste modo mais reativo que os grupos hidroxilo secundários em C₂ e C₃. Por sua vez, a reatividade dos grupos hidroxilo secundários varia consoante as condições reacionais.

A complementar a arquitetura fibrilar da celulose está um sistema de poros dos mais variados tamanhos e formas, que desempenham um papel fundamental em todas as reações químicas heterogêneas da celulose^{10,18}. A existência destes poros permite que moléculas de solvente ou reagentes alcancem as zonas cristalinas de difícil acesso. Deste modo, podemos afirmar que a área de superfície interna é um fator decisivo no que diz respeito à acessibilidade e reatividade dos processos de dissolução e derivatização do polímero¹⁰.

A ideia de que a inacessibilidade dos grupos hidroxilo da celulose é apenas proveniente das interações intra e intermoleculares entre unidades de AGU encontra-se atualmente a ser revista¹⁵. Acredita-se que a presença de interações hidrofóbicas é também um fator importante na inacessibilidade da celulose (Figura 1.6)²⁷. A natureza anfifílica da celulose é derivada da sua estrutura, sendo que, a característica hidrofílica encontra-se presente na região equatorial do anel de glucopirranose, onde todos os grupos hidroxilo se encontram^{15,24,25}. Por outro lado, as características hidrofóbicas encontram-se na região axial do anel onde os grupos C-H se encontram^{15,24,25}. Verifica-se deste modo que a celulose apresenta uma anisotropia estrutural intrínseca¹⁵. Espera-se que tal anisotropia estrutural influencie consideravelmente as propriedades microscópicas (ex. interações) e macroscópicas (ex. solubilidade) da celulose^{15,28}. Atendendo a estas propriedades, a solubilidade da celulose pode ser facilitada usando solventes que também são anfifílicos

ou solventes com dois ou mais componentes com a tendência de enfraquecer interações hidrofóbicas^{25,28}.

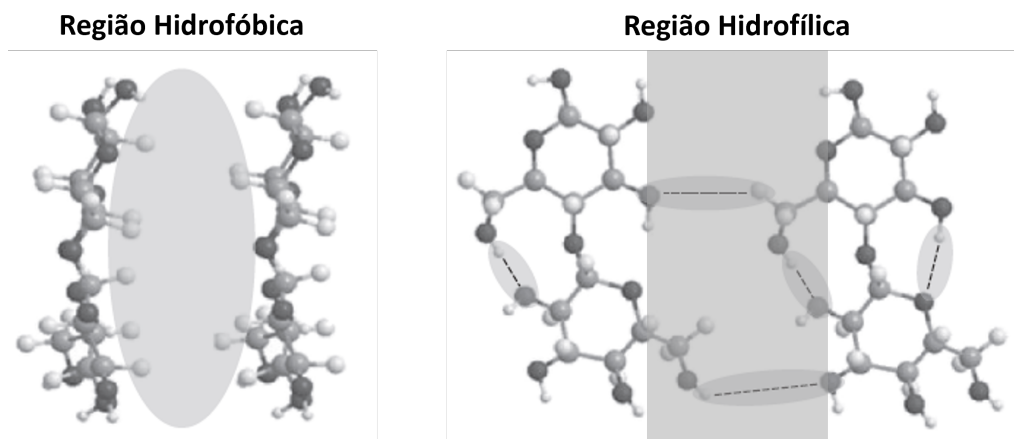


Figura 1.6: Representação da zona hidrofóbica (esquerda) e hidrofílica (direita) da celulose, adaptado de Medronho B¹⁵.

1.2 Ativação e dissolução da celulose

É de conhecimento geral que a derivatização da celulose não é um processo trivial. Isso deve-se maioritariamente à estrutura supramolecular do polímero resultando na acessibilidade limitada dos grupos reativos da celulose⁹. Assim sendo, acredita-se que o passo chave para a derivatização da celulose é a quebra das pontes de hidrogénio que estabilizam a estrutura cristalina do polímero^{26,28}, sendo deste modo necessário um passo adicional de ativação ou dissolução para que seja possível controlar as reações de funcionalização¹⁰.

É importante notar que é possível realizar a derivatização da celulose sem qualquer passo adicional, que ocorre na superfície do polímero (nas zonas amorfas). No entanto, essa derivatização não é uniforme, e os produtos apresentam **DS** baixos e propriedades mecânicas irregulares^{10,13}. Desta forma, a celulose é submetida a tratamentos químicos quer de ativação, que simulam condições homogêneas, ou dissolução, onde ocorre a destruição total da estrutura macromolecular da celulose formando um sistema de uma só fase^{10,13,29}. Além disso, ambos os processos podem ocorrer em simultâneo no meio reacional¹⁰. Isto ocorre em meios extremamente polares, como ureia/NaOH/H₂O ou líquidos iônicos, onde o inchaço inicial é tão forte que quebra a macroestrutura da celulose, levando à sua dissolução¹³. Atualmente, na indústria de derivados de celulose, é preferido um processo heterogêneo de dois passos, realizando inicialmente um processo de ativação¹⁰.

1.2.1 Ativação da celulose

O processo de ativação da celulose é de extrema importância para reações homogêneas e heterogêneas, tanto à escala laboratorial como à escala industrial²⁶. Este processo simula condições homogêneas através do intumescimento do polímero, alterando significativamente as suas propriedades. A ativação da celulose consiste no aumento da difusão de reagentes na supra-estrutura do polímero, fazendo com que as áreas de superfície interna se tornem mais acessíveis. Isto é conseguido através da penetração de um agente ativador que degrada parcialmente as interações inter e intracristalinas, que estabilizam a arquitetura fibrilar da celulose²⁶. Deste modo podemos considerar diferentes métodos de ativação, que inclui intumescimento intercristalino e intracristalino.

O intumescimento é considerado intercristalino se o solvente penetrar o sistema de poros da estrutura fibrilar e provocar o inchaço das superfícies menos ordenadas do bio polímero^{10,13}. Um elevado grau de intumescimento é observado quando se utiliza água, álcoois e solventes orgânicos como agente intumescedor sem instigar qualquer mudança significativa nos padrões de difração de raio-X, não ocorrendo alterações no seu índice de cristalinidade (*Ic*) da amostra³⁰. A extensão deste intumescimento pode ser aumentada através de troca de solvente, ou seja, a celulose é tratada inicialmente com um solvente pequeno dipolar, que vai aumentar a acessibilidade do polímero seguindo da troca com o solvente desejado¹³, sendo que qualquer solvente pode penetrar o bio polímero desde que a celulose esteja a suficientemente intumescida¹³.

Por sua vez, no intumescimento intracristalino o solvente penetra as regiões não cristalinas e cristalinas da microfibrila, provocando um aumento adicional das dimensões da rede cristalinas¹⁰, verificando-se alterações nos padrões de difração de raio-X³¹. Este tipo de intumescimento é alcançado com o tratamento do polímero com soluções concentradas de ácidos ou bases. A acessibilidade à área de superfície interna do polímero aumenta com o aumento da concentração da solução de intumescimento levando eventualmente, nas condições apropriadas, à sua total dissolução¹³. Contudo, é importante ter em conta que não existe um agente de ativação universal para o processo de ativação heterogêneo da celulose, pelo que as interações celulose-solvente dependem de diversos fatores, nomeadamente, da morfologia do polímero e das características do solvente (ex. *pKa*, volume molar), assim como das condições do meio reacional^{13,26,32}. No que diz respeito ao bio polímero, há um acordo geral que celulose com diferentes *DPs*, *Ics*, teores de α -celulose e porosidades da estrutura apresentam diferentes graus de intumescimento^{13,32,33}. Especificamente, Mantanis et al. sugeriu que o intumescimento do bio polímero diminui em função do aumento do *DP*, *Ic* e conteúdo de α -celulose^{13,32} e aumenta com o aumento da área superficial³⁴.

Apesar da celulose ser um material higroscópico, devido à sua limitada solubilidade em água, é referida como uma substância inerte¹⁶. Esta limitação pode ser explicada pela competição das moléculas de água com os hidroxilos da celulose para estabelecer ligações de hidrogénio¹⁰. Apesar desta limitações, a água é frequentemente utilizada na indústria

como agente ativador de celulose nativa e regenerada para futuras derivatizações¹⁰. Este intumescimento com água pode ser revertido por secagem, diminuindo drasticamente a acessibilidade do polímero¹⁰.

O estudo do uso de solventes orgânicos como agentes de ativação não é tão vasto como o da utilização de água. No entanto, já foram determinados vários líquidos orgânicos promissores com capacidade de intumescimento muito superior ao da água, ex. formaldeído, DMSO, etanolamina e amidas^{10,13}. Em geral, o poder intumescedor dos agentes de ativação está relacionado com a sua polaridade e capacidade de estabelecerem ligações de hidrogénio com os hidroxilos da celulose¹⁰, sendo o seu volume molar também relevante, pois quanto maior é, mais difícil se torna penetrar a estrutura intramolecular do polímero³².

O processo de ativação mais utilizado industrialmente envolve o tratamento da celulose com uma solução alcalina concentrada (ex. solução aquosa de NaOH 18%-32%, ou amónia líquida) com um poder de intumescimento tão forte que transforma celulose do tipo I em celulose do tipo II após regeneração^{13,26,34}, via um intermediário “Na-Celulose”³⁵, produzindo mudanças na resistência, no brilho, na textura e nas suas propriedades de adsorção do polímero³⁵⁻³⁷. A este processo dá-se o nome de mercerização, em homenagem ao seu inventor John Mercer^{35,37}. Diversos autores concordam que no primeiro passo da mercerização a solução alcalina penetra a região amorfa do polímero, realizando um intumescimento intercristalino, seguindo de um intumescimento intracristalino onde o catião Na⁺ quebra a ligação HO-2'...O-6 presente na conformação celulose do tipo I (Figura 1.4), formando um complexo antiparalelo cristalino de Na-celulose do tipo II^{9,35}. Deste modo, a celulose mercerizada apresenta um menor *Ic*, sendo consequentemente mais acessível quer por moléculas de solvente quer por agentes derivatizantes¹³. Este processo é rápido, e a sua eficiência depende da concentração da solução e da temperatura do meio^{13,35,38}. No entanto, este processo deve ser aplicado seletivamente, pois a reatividade não é apenas afetada pela cristalinidade do polímero, existindo outros fatores a ter em conta, tendo-se verificado experimentalmente que a mercerização diminui a reatividade da celulose em reações de nitrção e acetilação¹⁰.

Este processo, apesar de ser bastante eficiente na ativação de diversos tipos de celulose para futuras derivatizações, encontra-se propício a degradação por oxidação, que pode causar uma redução significativa de *DP* do polímero¹³. De modo a evitar que esta degradação ocorra, deve-se realizar o processo de mercerização em condições inertes¹³. O intumescimento da celulose pode levar à total dissolução do polímero se o agente ativador tiver força suficiente para destruir na totalidade a sua estrutura supramolecular²⁶. Deste modo, podemos afirmar que o mesmo sistema pode atuar com agente de ativação e solvente dependendo das condições reacionais¹⁰.

1.2.2 Dissolução da celulose

O passo inicial de dissolução é indispensável para o processo de derivatização homogênea da celulose, para a sua caracterização (ex. determinação da massa molar) e moldagem (ex. preparação de fibras)¹³. Como já foi mencionado anteriormente, a celulose não é solúvel em água nem em solventes orgânicos convencionais, devido à sua rede extensiva de interações intramoleculares e às suas interações hidrofóbicas¹³. Apesar de já existirem diversos solventes de celulose no mercado, podemos considerar que o seu estudo ainda se encontra numa fase embrionária³⁹. Podem ser considerados dois tipos de solventes: (i) Solventes derivatizantes e (ii) solventes não derivatizantes^{26,39}.

(i) Solventes derivatizantes

Os solventes derivatizantes englobam todos os sistemas que têm a capacidade de reagir com a celulose, formando derivados como esteres, éteres ou intermediários acetais instáveis^{25,39}. O grupo introduzido na celulose vai reduzir as redes de pontes de hidrogénio do polímero, através de uma combinação de interações estéricas e a diminuição do número de OH livres disponíveis para ligações^{19,26,40}. Para que esta dissolução seja eficaz, os grupos funcionais introduzidos no polímero devem ser facilmente removidos, mudando o meio ou valor do pH do sistema, após consequente derivatização ou regeneração^{10,25,26}. Este sistema de dissolução é importante pois, se as condições do meio forem apropriadas, pode levar a padrão inversos de funcionalização²⁶, onde os grupos introduzidos no polímero pelo solvente derivatizante podem atuar como grupos protetores durante subseqüentes derivatizações, aumentando a substituição dos hidroxilos secundários^{13,26}. No entanto, este processo também está associado a alguns problemas, nomeadamente, baixa reprodutibilidade e formação de estruturas não definidas²⁶.

Alguns dos solventes e dos derivados produzidos utilizados são: N_2O_4 /DMF, nitrito¹⁰; H_3PO_4 (85%), fosfato⁴¹; paraformaldeído/DMSO, hidroximetil⁴²; Me_3SiCl /piridina, éteres silícios.¹⁰ Atualmente, o processo de produção de fibras de celulose mais utilizado industrialmente envolve a dissolução da celulose em CS_2 /NaOH, obtendo um intermediário, xantato de celulose, que posteriormente pode ser hidrolisado num banho ácido^{10,13,25}. Ao produto obtido dá-se o nome de viscose e, apesar de não ser muito amigo do ambiente, devido à volatilidade do CS_2 e da produção de produtos secundários, têm uma produção que ronda os 3-4 milhões de toneladas anuais¹³. Uma alternativa mais ecológica deste processo é o chamado método carbamato, onde a celulose após ser ativada reage com ureia formando carbamatos, que são solúveis em água e facilmente decompostos em meios alcalino^{10,25,43}.

(ii) Solventes não derivatizantes

Por sua vez, os solventes não derivatizantes englobam todos os sistemas que dissolvem a celulose através de interações físicas entre o solvente e a celulose²⁶. Estes atuam destruindo integralmente as interações intra e intermoleculares que estabilizam a estrutura cristalina da celulose, gerando novas pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo da AGU e um ou mais componentes do solvente ou coordenando a formação de ligações

entre um íon metálico presente no solvente e os grupos hidroxilo^{19,40}. Esta classe de solventes é particularmente relevante para a química orgânica da celulose sob condições homogêneas¹⁹. Podem-se considerar duas categorias de solvente não derivatizantes, os solventes aquosos e os solventes não aquosos¹⁰. Dentro da categoria dos solventes aquosos, os complexos de metais de transição apresentam relevância prática para fins analíticos²⁵. Em particular, os complexos de cobre, nomeadamente, hidróxido de cupramónio (**Cuam**), cuprietilenodiamina (**Cuen**), cádmioetilenodiamina (**Cadoxen**), sal de sódio do ácido fér-rico tartárico (FeTNa) que têm a capacidade de dissolver celulose com **DP** elevado¹³. É importante também destacar os solventes aquosos de hidróxidos alcalinos, que proporcionam uma dissolução relativamente barata e de fácil manuseamento²⁵, em particular, a solução aquosa (7-10%) de NaOH, que em 1939 foi proposta como solventes de celulose a temperaturas negativas⁴⁴. No entanto, essa dissolução é limitada, dissolvendo apenas celulose de baixo **DP** (até 200) e **Ic**²⁵. Podendo ser amplificada com a adição de aditivos como zinco (4.6 (m/m)% ZnO / 9.9 (m/m)% NaOH) e ureia (12 (m/m)% ureia/ 7 (m/m)% NaOH)^{35,45,46}.

A maior parte dos investigadores concorda que a ureia melhora a dissolução do polí-mero, porém o seu mecanismo de ação ainda se encontra em aberto. Ao longo dos anos, diversos estudos foram realizados por diferentes investigadores de modo a averiguar a razão da ureia amplificar a dissolução da celulose^{45,47-49}. Inicialmente, foi proposto que a ureia, além de contribuir para a quebra das interações inter- intramoleculares, quebra as estruturas de água aglomerada na solução aumentando o teor de água monomolecular, que promove o intumescimento e a dissolução do polímero^{10,26}. No entanto, verificou-se que no processo de dissolução as interações entre a celulose NaOH/H₂O são exatamente as mesmas com ou sem a presença de ureia, o que levou os investigadores a concluir que não existe interação direta entre a ureia e a celulose, bem como com o NaOH e a água pre-sentes na solução⁴⁷⁻⁴⁹. Isto levou à proposta de um novo modelo, que sugere que o efeito da ureia está relacionado com a sua propriedade anfílica que permite a sua acumulação na superfície do complexo celulose-Na, reduzindo desta forma as interações hidrofóbicas e evitando que as cadeias de celulose se aglomerem^{45,47-49}.

Para posteriores derivatizações em condições homogêneas, alcança-se uma maior fle-xibilidade ao utilizar solventes não aquosos²⁶. Novamente, o espectro de solventes é amplo existindo diversas combinações possíveis²⁵, incluindo solventes orgânicos na presença de um sal inorgânico (ex. **DMAc**/LiCl), solventes orgânicos na presença de aminas e SO₂ (ex. **DMSO**/**TEA**/SO₂) e amónia na presença de sais de amónia (ex. NH₃, NH₄SCN)⁴⁰. No caso de solventes com um só componente, os óxidos de aminas terciárias são no-táveis pela sua capacidade de dissolver celulose a elevadas temperaturas, em particu-lar o N-metilmorfolina-N-óxido (**NMMO**), que é o solvente não derivatizante mais uti-lizado industrialmente⁹. Dos sistemas de dois componentes mencionados, o solvente **DMAc**/LiCl é possivelmente o mais utilizado na eterificação e esterificação homogênea da celulose^{9,10}. Este sistema atua com pré-tratamento da celulose com **DMAc** a temperatu-ras entre os 130°-160°C, dependendo da percentagem de celulose a dissolver, seguido da

adição de LiCl seco a 100°C. Quando dissolvida neste sistema, verificou-se que o anião Cl^- substitui as ligações de hidrogénio entre cadeias de celulose OH...O por ligações OH...Cl. Por sua vez, o catião Li^+ associa-se ao oxigénio do **DMAc**, formando o complexo catiónico $\text{Li}^+(\text{DMAc})^{50}$. Investigações da interação celulose sistema **DMAc**/LiCl têm vindo a propor possíveis mecanismos de dissolução, sendo que, até à data, propõem-se dois modelos distintos (Figura 1.7): (a) onde o complexo formado entre $\text{Li}^+(\text{DMAc})$ vai associar-se ao Cl^- sem estabelecer interações com o oxigénio; e (b) onde a dissolução é proporcionada pela interação entre o complexo $\text{Li}^+(\text{DMAc})$ com o hidroxilo da celulose^{25,50}.

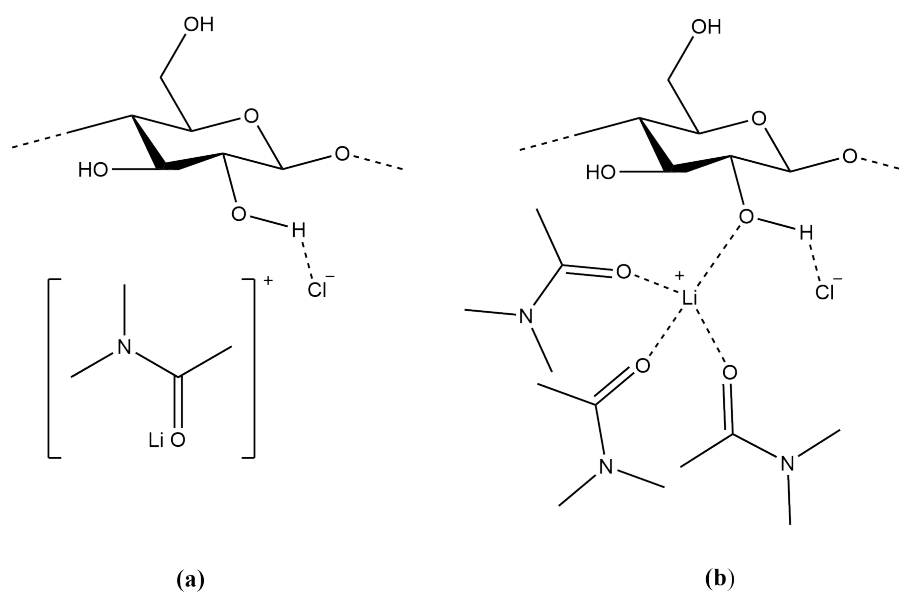


Figura 1.7: Possíveis mecanismos de dissolução do sistema **DMAc**/LiCl⁵⁰.

Os solventes não derivatizantes mencionados até agora têm algumas limitações, como volatilidade, toxicidade, elevado custo, baixa estabilidade térmica, inflamabilidade e dificuldade de recuperação do solvente^{19,51,52}. Deste modo, uma alternativa aliciante é a utilização de líquidos iónicos (**LI**) descritos como ecológicos, quimicamente estáveis, não inflamáveis e não tóxicos, e que apresentam a capacidade de dissolver a celulose sem ser necessário recorrer a processos de ativação e pré-tratamentos^{19,51}. Além disso, os **LI** são facilmente modificados alterando a estrutura dos iões que o constituem, modificando desse modo as suas propriedades químicas e físicas, ampliando o seu campo de aplicação, sendo muitas vezes referidos como solventes "designer"^{9,52}. Estima-se que o número de potenciais combinações de iões possíveis ronda os 10^{12} **LI**⁵¹.

De modo geral, os **LIs** são sais orgânicos assimétricos, com temperaturas de fusão menores que 100°C, formados por iões volumosos com carga deslocalizada⁵³. Recentemente, têm vindo a ser utilizados como solventes para modificações homogéneas da celulose. Em particular, os **LIs** à base de imidazole que apresentam a capacidade de dissolver a celulose a elevadas concentrações^{52,54}. Estes foram sujeitos a diversos estudos por Swatloski et

al. que verificou que a natureza do anião e do substituinte alquil do **LI** tem influências na capacidade de dissolução da celulose⁵⁴. Swatloski et al. sugeriu que a incorporação de aniões aceitadores de pontes de hidrogénio amplifica as capacidades de dissolução do **LI**, sendo que, quanto mais eletronegativo for o anião, melhores resultados se obtêm $\text{Cl}^- > \text{Br}^- \cong \text{SCN}^-$, enquanto **LIs** contendo aniões não coordenadores como $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{PF}_6]^-$, não dissolvem o polímero⁵⁴. Quanto ao substituinte alquil, Swatloski et al. verificou que, com o aumento da cadeia alquilica, diminui a solubilidade do solvente⁵⁴. Outro fator que influencia a solubilidade de **LI** de imidazólio é a presença de água no sistema, que proporciona uma competição entre as moléculas de solvente e de água, que inibe a solubilização do polímero^{9,54}. Alguns solventes de imidazólio a destacar na eterificação e esterificação homogênea de celulose são o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (**AMIMCl**) (Figura 1.8, I) e o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (**[EMIM]Ac**) (Figura 1.8, II)^{52,55}. No entanto, são notavelmente caros, sendo que, uma alternativa a considerar são **LI** à base de amônio, como o formato de trietilmetilamônio (Figura 1.8, III)⁵⁶.

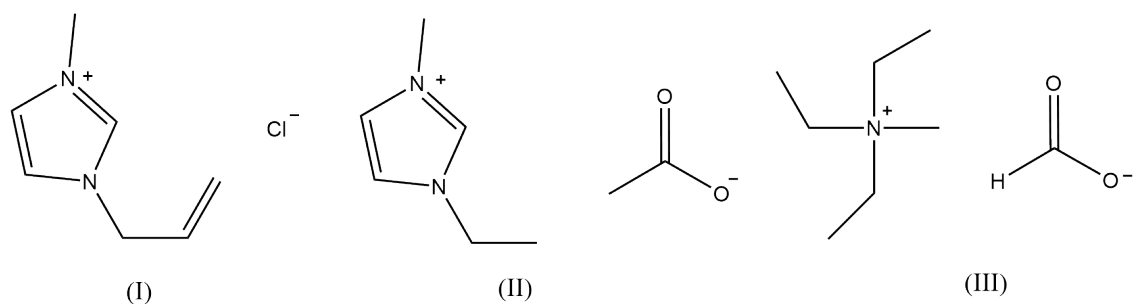


Figura 1.8: Representação dos **LIs** a destacar (I) **AMIMCl**; (II) **DMAc/LiCl**; (III) Formato de trietilmetilamônio ($[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$); (IV) **[EMIM]Ac**

1.3 Princípios da derivatização na celulose

As reações de química orgânica conhecidas, nomeadamente eterificações, esterificações e oxidações, podem, teoricamente, ser aplicadas aos polímeros nos seus grupos funcionais, obtendo-se derivados, que possuem propriedades distintas e que podem ser utilizados nas mais diversas indústrias e aplicações convencionais^{9,10,57}. Após a derivatização, os materiais celulósicos exibem novas propriedades químicas e físicas. No entanto, estas reações são frequentemente limitadas pela presença de grupos funcionais na vizinhança, ocorrendo inevitavelmente reações colaterais, que podem levar a uma estrutura bastante complexa como produto secundário da reação, que não podem ser purificadas por processos praticados em química de baixo peso molecular devido à sua supraestrutura macromolecular^{10,57}.

Atualmente, esterificação e eterificação completa ou parcial dos grupos hidroxilo são as principais vias de reação para todos os derivados de celulose disponíveis no mercado¹⁰. Os ésteres de celulose apresentam inúmeras aplicações industriais, como fibras, filmes, revestimentos, filtros de cigarro, fios para indústria têxtil, etc.⁵⁸. Alguns exemplos incluem

acetatos de celulose, ftalato e propionato. (Figura 1.9)^{6,9}. Por sua vez, os éteres de celulose são usados na indústria para a confecção de pasta de dentes, laxantes, comprimidos, tintas à base de água, detergentes, têxteis, etc.⁵⁸. Como exemplo, temos éteres iônicos e não iônicos (ex. carboximetil celulose (CMC), 2-hidroxietil e 2-hidroxipropil celulose).

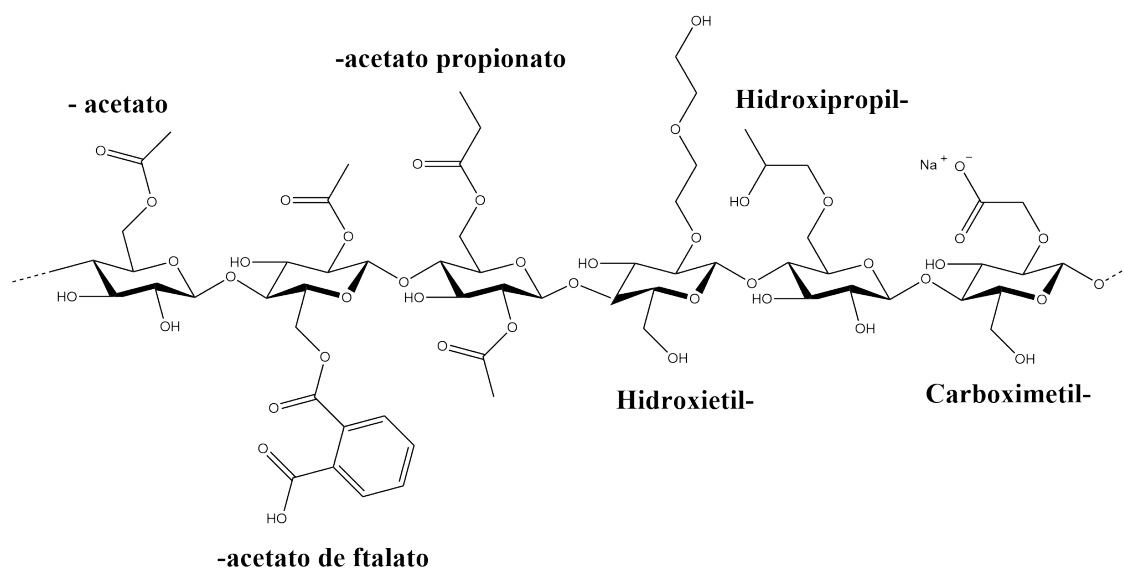


Figura 1.9: Representação esquemática de alguns esteres e éteres de celulose disponíveis comercialmente, adaptado de Heinze T¹³.

No entanto, é errado assumir que tal derivatização se dá uniformemente ao longo das cadeias do polímero, sendo que a maior parte dos produtos produzidos a uma escala comercial são compostos de celulose parcialmente modificados ainda contendo um elevado número de grupos hidroxilo livres^{10,59}. Existem então duas possibilidades de não-uniformidade na substituição dos grupos hidroxilo (Figura 1.10). Esta não uniformidade é explicada pela diferente acessibilidade dos grupos hidroxilo (Subseção 1.1.4). Esta não-uniformidade de distribuição de substituintes ao longo das cadeias do polímero ocorre predominantemente em condições heterogêneas, enquanto após a derivatização em condições homogêneas espera-se uma distribuição uniforme ao longo das cadeias¹⁰.

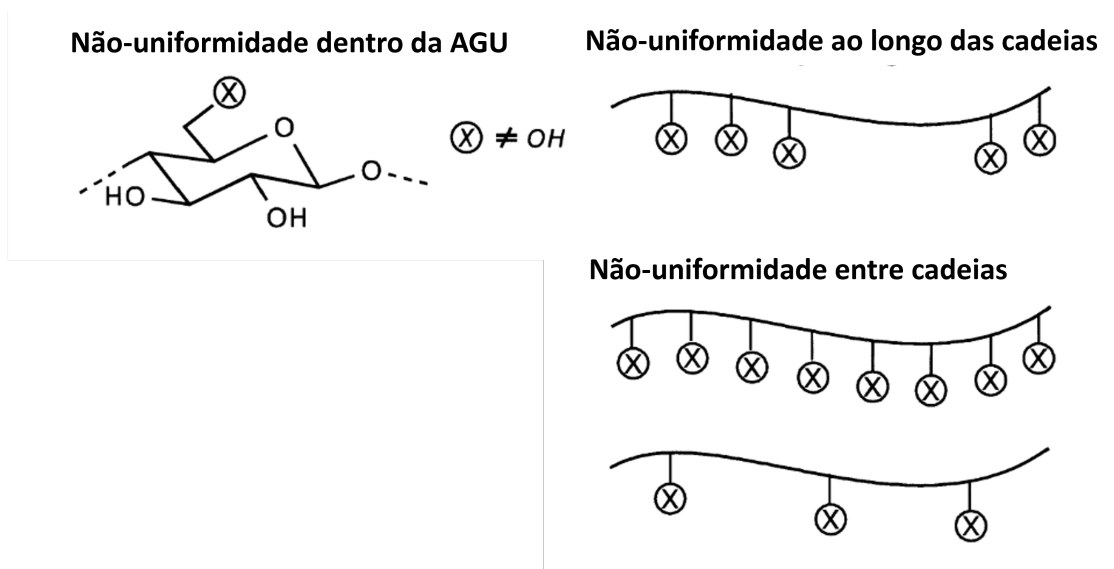


Figura 1.10: Representação da não-uniformidade de distribuição de substituintes ao longo das cadeias do polímero, adaptado de Klemm D¹⁰.

1.3.1 Condições heterogêneas vs homogêneas - vantagens e limitações

A modificação da celulose pode ocorrer em duas condições distintas, heterogêneas e homogêneas, que se diferenciam na quantidade de fases que a solução apresenta durante a reação, podendo ocorrer numa fase ou mudar de fase durante a derivatização. A reação é considerada homogênea se apresentar apenas uma fase durante a reação até ao work-up do produto¹³. Por sua vez, a reação é heterogênea se o número de fases não se alterar ao longo da reação, sendo que no mínimo têm de existir 2 fases^{13,59}. A derivatização da celulose à escala industrial ocorre maioritariamente de modo heterogêneo, não ocorrendo a dissolução da fibra inicialmente, o que simplifica o processo comparando com o processo homogêneo. Nestas condições, a reação é controlada principalmente por fatores estruturais que ditam a acessibilidade dos grupos hidroxilo^{9,10}.

Limitações da derivatização da celulose em condições heterogêneas

- Rendimentos limitados e a falta de regioselectividade em certas reações, isto deve-se à acessibilidade dos grupos de hidroxilo livres da celulose, resultando em produtos de baixa solubilidade e propriedades mecânicas irregulares^{9,10};
- Degradação da cadeia polimérica, devido a hidrólise ácida, no caso de acetilação, gerando produtos de baixo DP e alta polidispersividade¹⁰;
- Consumo energético relativamente elevado;
- Dificuldade de controlo da reação, devido à ordem supramolecular do polímero¹⁰;
- Reprodutibilidade baixa, dependendo da fonte do polímero⁵⁹.

Estas limitações podem ser suprimidas utilizando condições homogêneas, que são consideradas por muitos as condições ideais, onde a celulose tem de inicialmente ser solubilizada na sua totalidade para posterior derivatização. Esta total solubilização, como já foi referido anteriormente, aumenta a acessibilidade dos grupos hidroxilo da celulose, conferindo várias vantagens em comparação com o processo heterogêneo^{10,59}.

Vantagens da derivatização da celulose em condições homogêneas

- Baixa degradação da cadeia polimérica;
- Baixo consumo de reagentes, pois as reações são em muitos casos estequiométricas, ou necessitam de um excesso razoável;
- Controlo do grau de substituição, variando as condições da reação é possível ajustar os valores de **DS** variando de derivados de baixo **DS** a compostos altamente substituídos^{9,60};
- Uniformidade dos substituintes ao longo da cadeia, levando a produtos com alta solubilidade e propriedades bem definidas e ajustadas da maneira desejada;^{9,10,60}
- Estrutura e propriedades do derivado previsíveis⁵⁹;
- Possibilidade de realizar reações regiosselectiva, sendo esta determinada pelas diferenças de reatividade entre os grupos hidroxilo livres na molécula de celulose e não a sua acessibilidade⁹;
- Seletividade da reação controlável;⁹

É de notar que a utilização de condições homogêneas na derivatização da celulose vai de encontro aos princípios da química verde, que tem como objetivo diminuir o gasto de reagente e energia, tornando a reação mais eficiente e controlável. No entanto, apesar da reação de derivatização em condições homogêneas ter diversas vantagens em relação ao método heterogêneo o custo elevado dos reagentes e o consumo elevado de água e energia para a reciclagem dos solventes faz com que não seja um processo viável para ser utilizado industrialmente no estado atual do conhecimento.

1.3.2 Eterificação da celulose

Os éteres de celulose são amplamente solicitados pelas mais diversas indústrias, sendo que a sua produção mundial é estimada alcançar 650,000t anualmente⁹. A sua síntese industrial consiste em reações de orgânica clássica em condições alcalinas (Figura 1.11)⁹.

O método mais simples para a síntese de éteres é reagir um alcóxido com um halogeno-alcano ou um sulfato de alquil em condições típicas **S_N2**. Esta técnica é conhecida como síntese de éteres de Williamson (**a**) e pode ser aplicada na celulose de forma a produzir diversos éteres. É de notar que a reação tem melhores resultados quando é realizada com halogeno-alcanos primários ou com sulfonatos que não sofrem reações de eliminação com

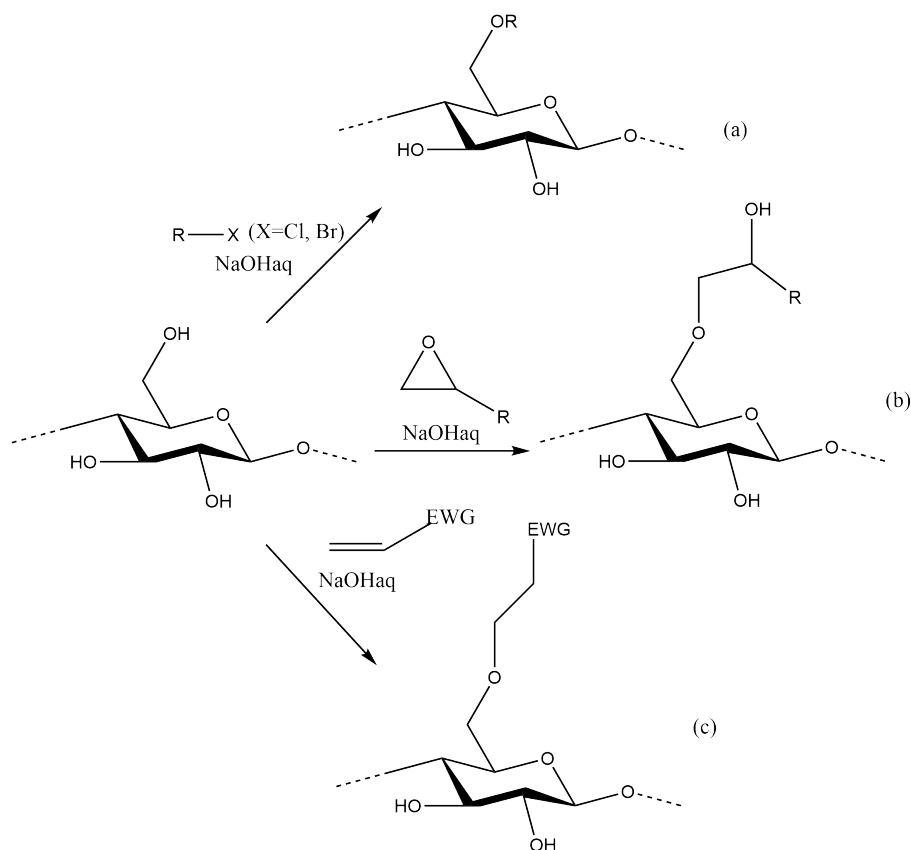


Figura 1.11: Vias de síntese para éteres de celulose comerciais¹³

tanta facilidade de modo a evitar a síntese de produtos secundárias⁶¹. Outro método disponível é a abertura de epóxidos em meio básico **(b)**, ocorrendo através de um mecanismo S_N2 onde o oxigênio do epóxido é o grupo de saída. Neste caso, a celulose vai atuar como nucleófilo, atacando o carbono menos substituído do epóxido, que, devido à elevada tensão no anel, vai abrir, originando o éter de celulose. Por fim, também é comum utilizar-se a adição de Michael **(c)** na síntese de éteres celulósicos. Esta trata-se de uma reação de adição 1,4, também conhecida como adição conjugada, onde nucleófilo é adicionado a um aleno contendo um grupo electro atrator⁶².

Como já foi referido, a alquilação pode realizar-se em condições homogêneas e heterogêneas, sendo que, comercialmente, o processo heterogêneo é preferencial. No entanto, dentro dessas condições, a síntese pode ocorrer sem a utilização de solvente ou mediado por um solvente orgânico. No caso da síntese heterogênea, em que não se utiliza solvente orgânico, são simuladas condições homogêneas com um processo de ativação. Por sua vez, a utilização de solvente na reação de eterificação heterogênea, hoje em dia, é a que prevalece na indústria devido as vantagens significativas que o meio proporciona¹³:

- Suspende e dispersa eficazmente o polímero;
- Aumenta a área de contacto entre a celulose e o agente derivatizante permitindo que se trabalhe em quantidades mais reduzidas;

- Atua como um meio de transferência de calor, que é necessário para o controlo da reação;
- Torna a recuperação do produto fácil.

Para o sucesso deste método, a escolha do solvente é essencial, sendo que o solvente orgânico não pode reagir durante a reação de alquilação, i.e., que a reação ocorre exclusivamente com o polímero, e que o meio não tenha a capacidade de dissolver o éter de celulose durante o processo. Industrialmente, os solventes orgânicos frequentemente utilizados são o isopropanol (iPrOH), álcool tert-butílico, acetona, tolueno e dimetoxietano¹³. Outras variáveis são importantes para o controlo da reação, nomeadamente: o conteúdo de água, a concentração de NaOH, temperatura, agitação e tipo de solvente utilizado¹³.

Por sua vez, a eterificação homogénea tem sido alvo de diversos estudos à escala laboratorial, não sendo ainda considerada viável pela indústria. Um dos maiores problemas da eterificação homogénea é a solubilidade dos agentes de ativação, ex. NaOH ou NaH, que são necessários para aumentar a nucleofilia dos grupos hidroxilo. Além disso, durante eterificação, as zonas mais polares do polímero são transferidas para a zona menos polar. Consequentemente, os solventes polares usualmente utilizados na dissolução da celulose (DMAc/LiCl ou LIs) têm maior dificuldade na interação com a estrutura principal da celulose, podendo por isso ocorrer gelificação ou mesmo precipitação^{9,19}.

O desenvolvimento de um novo éter com propriedades iónicas é de extrema importância para a comunidade científica. Em particular, a síntese de dicarboximetil celulose (DCMC) que apresenta o potencial de aumentar a janela de trabalho de um dos éteres iónicos mais comercializado atualmente, o carboximetilcelulose (CMC)^{60,63}. Este pode ser utilizado como resinas de troca iónica para a absorção de metais pesados ou para a purificação de enzimas ou proteínas⁶³. O DCMC é sintetizado através de uma eterificação heterogénea onde é introduzido um esqueleto de ácido malónico através de uma síntese de Williamson⁶³. Outra alternativa é a realização de uma adição de Michael com diesteres metilenomalónicos. Atualmente, a modificação da estrutura da celulose para a síntese de DCMC é realizada em condições heterogéneas, o que não é ideal¹⁵. Ao desenvolver um sistema de solubilidade adequado para a celulose, é possível alcançar condições de síntese homogéneas, aumentando a eficiência da síntese e, com isso, melhorando a sustentabilidade do polímero.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preâmbulo geral

Todas as sínteses descritas a seguir foram realizadas nos laboratórios LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

As reações descritas decorreram utilizando material corrente de laboratório com solventes orgânicos obtidos da *Sigma ALDRICH*, *Merck*, *M&B*, *Scharlau*, *LABCHEM*, *Carlo Erba* e *Chem Cruz* sem posterior purificação. Em particular, a celulose microcristalina Avicel PH101 (11365) e as fibras de celulose médias foram obtidas da *Sigma ALDRICH* (C6288).

As balanças utilizadas neste projeto foram as CP225D (*Sartorius*), *Analytical Plus* e 430-33 com erros de 0.005mg, 0.05mg e 0.005g respetivamente.

Quando necessária a secagem dos solventes utilizados neste projeto foi conseguida utilizando *molecular sieves* M3A, que foram previamente ativados com micro-ondas durante períodos de 1', até um total de 10'. Estes foram então arrefecidos a atmosfera inerte e colocados em balões lavados e totalmente secos. O solvente após ser adicionado nos *molecular sieves* é deixado a secar 24h-72h antes de ser utilizado⁶⁴. A secagem dos reagentes e dos produtos obtidos, por sua vez, é realizada na pistola de vácuo com KOH, para absorção de água libertada, sem aquecimento adicional.

O método para a precipitação dos polímeros dissolvidos nos líquidos iónicos utilizados na dissolução homogénea da celulose é idêntico nos vários casos. Deste modo é aqui descrito o processo geral que pode ser aplicado na precipitação da celulose de [AMIMCl](#), $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ e [\[EMIM\]Ac/DMSO](#). Após a dissolução/derivatização homogénea estar concluída, a solução é arrefecida à temperatura ambiente e de seguida suspensa em 5× a quantidade de solvente utilizado em metanol aquoso 80%(v/v) com agitação magnética durante 5'. O precipitado formado é então filtrado a vácuo e lavado duas vezes com metanol aquoso 80% (2× 20mL) e de seguida com metanol puro (20mL). Os polímeros obtidos são então purificados por diálise utilizando membranas de diálise *Standart RC Tubing MWCO: 12-14 KD*.

Os líquidos iônicos são sempre reciclados e reutilizados durante este projeto, sendo o procedimento também geral e aplicável a todos os líquidos iônicos, diferenciando apenas nos eletrófilos que foram utilizados para realizar derivatizações homogêneas. A reciclagem começa com a concentração a vácuo do líquido iônico presente no filtrado, extraído durante a precipitação do polímero. No caso de ter sido utilizado BMA como eletrófilo o LI é dissolvido em clorofórmio, filtrado a vácuo e concentrado. No caso de se ter utilizado 2-metilenomalonato de dietilo como eletrófilo o LI em água é lavado com éter etílico 2× numa ampola de decantação, sendo a fase aquosa concentrada a vácuo. De seguida, para maior purificação o solvente é sujeito a uma destilação a vácuo, de modo a remover resíduos de água ou outros solventes, e armazenado em atmosfera inerte até ser necessário.

O sucesso da dissolução da celulose foi sempre verificado com uma lupa de platina aquecida *Reichert thermvor*, antes de proceder ao passo seguinte, quer derivação quer regeneração do polímero.

Os rendimentos expressos ao longo do procedimento experimental, caso não seja dito o contrário, são rendimentos molares.

Os espectros ^1H -RMN e ^{13}C -RMN foram adquiridos com um Bruker Avance III 400, a 400MHz e 101 MHz, respetivamente. No caso ^1H -RMN encontram-se representados na seguinte ordem: solvente deuterado utilizado; desvio químico (ppm); multiplicidade de cada desvio; intensidade relativa (n° H). No caso ^{13}C -RMN apresentam-se os desvios químicos e o carbono correspondente.

Os espectros infravermelhos foram registados num espectrómetro *Perkin-Elmer Spectrum Two FTIR* equipado com uma célula de reflexão total atenuada (*Universal ATR Sampler*), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Encontra-se representado listando os intervalos (cm^{-1}) obtidos no espectro e os grupos funcionais representativos da molécula em análise responsáveis pelas vibrações.

A espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) foi realizada usando um modelo *Horiba Jobin-Yvon Ultima* equipado com um gerador de RF de 40,68 MHz, um monocromador *Czerny-Turner* com 1,00 m (sequencial) e um amostrador automático AS500. As amostras foram preparadas adicionando ácido nítrico (2mL) a uma massa conhecida de polímero (10mg) e deixadas nos ultrassons (*VWR Ultrasonic cleaner*) durante 30'. Obtendo-se a quantidade de sódio presente em cada polímero analisado.

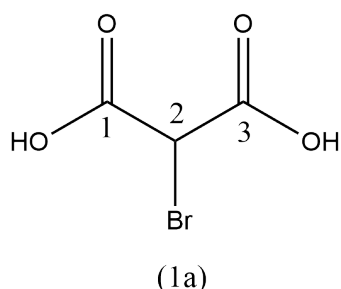
A difração de Raio X da estrutura cristalina da celulose é realizada num difratómetro de Raios-X de bancada RIGAKU, modelo MiniFlex II com tubo de raios X de Cu (30KV / 15 mA), intervalo angular de 5° a 60°, com varredura de 1°/min contínua. Encontra-se representado listando os ângulos de difração e os planos correspondentes quando aplicável.

As propriedades térmicas da celulose foram determinadas num analisador termogravimétrico (TGA) Setaram Labsys EVO, com varredura de 10°C/min sob atmosfera inerte (árgon).

Por fim, utilizou-se o microscópio de fluorescência Olympus BX51 com processador central Mettler FP90, acoplado ao Olympus KL 2500 LCD com a câmara universal DP73 para fotografar a dissolução da celulose nos líquidos iônicos.

2.2 Síntese dos eletrófilos

2.2.1 Síntese do bromalonato de sódio (1b)



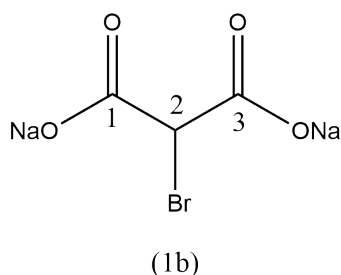
Para produzir o bromalonato de sódio começou-se por sintetizar o **ácido bromalônico (1a) (BMA)** correspondente, de acordo com a literatura⁶⁵. Adicionou-se bromo (5mL, 97mmol, 1eq) gota-a-gota a uma suspensão, de ácido malônico seco (10g, 97mmol) em dietil-éter seco (100mL) em banho de gelo e atmosfera inerte. A reação decorre durante uma hora com agitação vigorosa, sendo o ácido malônico consumido rapidamente. A solução, que apresenta uma coloração laranja, é deixada em repouso durante 1h à tempera-

tura ambiente, após o qual o dietil-éter é removido sob pressão reduzida. O produto da reação é mantido sobre hidróxido de potássio num dessecador a vácuo e seco totalmente. Obtendo-se um sólido rosa pastel (12.45g, 68mmol, 71%).

¹H-RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm) 5.54 (s, 1H);

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm) 166.39 (C₁/C₃), 44.91 (C₂);

IV(FTIR-ATR) 2965(-OH), 2844 (-OH), 2677, 2532, 1694 (C=O), 1413, 1301, 1268 (C-O), 1223 (C-O), 1197, 1163, 1155, 889, 803, 772, 680 (C-Br), 632, 568 cm⁻¹.



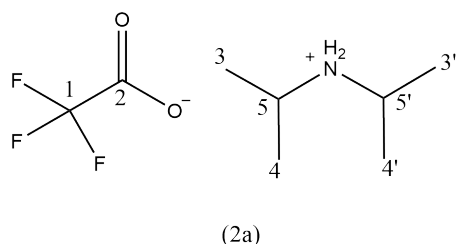
De seguida suspendeu-se o ácido bromalônico (12.45g, 68mmol) em 200mL de uma solução NaOH 1M, em banho de gelo, ajustando o pH da solução para 8 com NaOH. A solução foi então seca e o sólido branco obtido lavado com acetona. O **bromalonato de sódio (1b) (NaBMA)** (14.51g, 94%) obtido é então mantido sobre hidróxido de potássio num exsicador a vácuo até ser necessário.

¹H-RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm) 4.79 (s, 1H);

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm) 173.40 (C₁/C₃), 52.23 (C₂);

IV(FTIR-ATR) 1618 (C=O), 1412, 1325, 1225 (C-O), 926, 841, 792, 687 (C-Br), 625 cm⁻¹.

2.2.2 Síntese de 2-metilenomalonato de dietilo (2b)

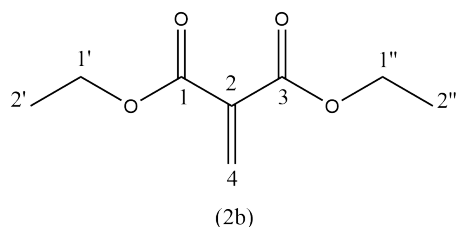


Para produzir o 2-metilenomalonato de dietilo começou-se por sintetizar **diisopropilamina 2,2,2-trifluoroacetato (2a) (DIPA)**, de acordo com a literatura⁶⁶. Adicionou-se **TFA** (15.3mL, 200mmol) gota a gota a uma mistura agitada de diisopropilamina (28.03mL, 200mmol, 1eq) em éter etílico seco (140mL) a 0°C. Após todo o **TFA** ser adicionado a mistura reacional foi agitada a 0°C durante 20' adicionais. Os cristais recém-formados foram filtrados a vácuo e lavados com éter etílico e os combinados dos filtrados foram concentrados a vácuo para gerar diisopropilamina 2,2,2-trifluoroacetato (42.04g, 98%) como um sólido branco.

¹H-RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm) 3.5(m, 2H), 1.3(d, 12H);

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm) 160.40 (C₂), 114.33 (C₁), 49.80 (C₅/C_{5'}), 20.81 (C₃-C₄/C_{3'}-C_{4'});

IV(FTIR-ATR) 3044 (N-H), 1658 (C=O), 1428, 1493, 1399, 1465, 1154, 1117, 828, 799, 718, 511cm⁻¹.



Atendendo ao procedimento da literatura⁶⁷ prosseguiu-se com a síntese do **2-metilenomalonato de dietilo (2b)**. Num balão de 500mL adicionou-se diisopropilamina 2,2,2-trifluoroacetato (29.9g, 140mmol, 0.1eq), **TFA** (1.07mL, 140mmol) paraformaldeído (8.35g, 280mmol, 2eq) e dietilmalonato (21.1mL, 140mmol, 1eq) em **THF** seco (200mL). A mistura reacional foi colocada a refluxo usando um banho a 90°C durante 2h com agitação. De seguida deixou-se a solução arrefecer à temperatura ambiente. Paraformaldeído (8.35g, 280mmol, 2eq) foi adicionado à solução e o refluxo foi reiniciado por 6h. A reação foi arrefecida à temperatura ambiente e o **THF** foi removido por evaporação rotativa sob pressão reduzida, obtendo-se um óleo branco. A mistura bruta foi dissolvida em éter dietílico (90 mL) e filtrada através de algodão numa ampola de decantação. A fase orgânica foi lavada duas vezes com HCl 1M (50 mL × 2). As camadas aquosas foram combinadas e extraídas duas vezes com éter dietílico (25 mL × 2). As camadas orgânicas foram combinadas, secas sobre Na₂SO₄ anidro, filtradas e concentradas sob pressão reduzida, e o resíduo foi seco sob vácuo para dar um óleo incolor (24.03g). O produto crude obtido não foi submetido a purificação adicional, sendo armazenado em atmosfera inerte no congelador até ser necessário.

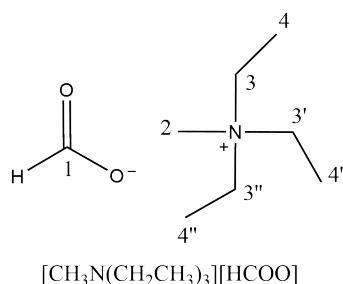
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 6.52(s, 2H), 4.57(q, 4H), 1.83(t, 6H);

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 164.38(C_1/C_3), 132.36 (C_4), 132.14 (C_2), 52.59 ($\text{C}_{1'}/\text{C}_{1''}$), 14.68 ($\text{C}_{2'}/\text{C}_{2''}$);

IV(FTIR-ATR) 2985 (C-H), 1792 (C=C), 1732 (C=O), 1448, 1375, 1332, 1300 (C-O-C), 1212, 1156, 1111, 1022 (C-O-C), 863, 806 (C=C-C=O), 700, 699, 519 cm^{-1}

2.3 Síntese dos solventes de celulose

2.3.1 Síntese de formato de trietilmetilamônio ($[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$)



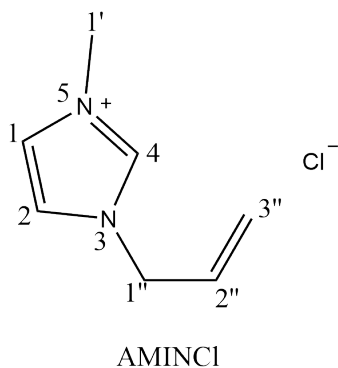
A síntese do formato de metilcarbonato de trietilmetilamônio foi realizada de acordo com a literatura⁵⁶. Uma solução de metilcarbonato de trietilmetilamônio (50%) (5g, 13mmol) foi misturada com ácido fórmico (98%*m/m*) (0.614mL, 13mmol, 1eq) em metanol (10mL) e misturada vigorosamente durante 72h a 50°C. A solução é arrefecida à temperatura ambiente e de seguida retira-se o metanol a pressão reduzida. O $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ é então seco a 50°C sob pressão reduzida durante 48h, obtendo-se um óleo amarelo (2.092g, 83%).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.41(s, 1H); 3.32(q, 6H); 2.93(s, 3H), 1.30(t, 9H);

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 165.80 (C_1), 55.20 ($\text{C}_3/\text{C}_{3'}/\text{C}_{3''}$), 46.20 (C_2), 7.90 ($\text{C}_4/\text{C}_{4'}/\text{C}_{4''}$);

IV(FTIR-ATR) 3369, 2991, 2746, 2624, 1661 (C=O), 1596, 1478, 1455, 1394 (C-N), 1367, 1332 (O-C), 1191, 1008, 958, 870, 809, 744, 618 cm^{-1} .

2.3.2 Síntese de cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AMIMCl)



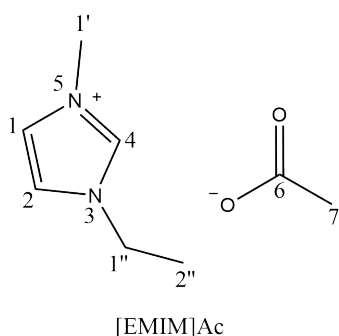
O AMIMCl é sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura⁵². Adicionou-se 1-metilimidazole (20mL, 225mmol) e cloreto de alilo (25.56mL, 314mmol, 1.25eq) a um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo sob agitação magnética por 8h a 55°C. O líquido obtido é então purificado por destilação a vácuo retirando reagentes em excesso e outras impurezas obtendo-se um líquido laranja (35.71g, 100%).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 10.47(s, 1H), 7.65(t, 1H), 7.41(t, 1H), 5.93(m, 1H), 5.37(t, 2H), 4.94(d, 2H), 4.04(s, 3H);

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 137.58 ($\text{C}_{2''}$), 130.12 (C_4), 123.87 (C_1), 122.22 (C_2), 121.88 ($\text{C}_{3''}$), 51.87 ($\text{C}_{1''}$), 36.60 ($\text{C}_{1'}$);

IV(FTIR-ATR) 3383 (=C-H); 3043 (=C-H); 2854 (C=C); 1645 (C=C); 1562; 1427; 1294; 1165; 997 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 942; 761; 674.; 620; 568 cm^{-1} .

2.3.3 Síntese do acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Ac)



O solvente [EMIM]Ac foi sintetizado especialmente para este trabalho no laboratório do professor Luís Branco, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

^1H -RMN (400 MHz, D_2O) δ (ppm) 8.69 (s, 1H), 7.44 (d, 2H), 4.21 (q, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.48 (t, 3H).

2.4 Dissolução da celulose

2.4.1 Dissolução da celulose em (NaOH, Ureia, H_2O)

A dissolução da celulose foi realizada atendendo ao descrito na literatura⁶⁸. Adicionou-se NaOH (7g, 175mmol), ureia (12g, 200mmol) e H_2O (81.82mL), com razão mássica 7:12:81 respetivamente, num balão de fundo redondo e deixou-se sob vigorosa agitação durante 10'. O solvente foi pré-arrefecido a -10°C em banho de azoto líquido e de seguida adicionou-se MCC (4.16g, 257mmol). A mistura reacional foi agitada vigorosamente durante 1h até se verificar a total dispersão da celulose. A celulose dissolvida foi então sujeita a centrifugação a 4500rpm durante 20' e de seguida decantado obtendo-se uma solução homogénea A (Tabela 2.1) gelatinosa translúcida, que foi armazenada no congelador até ser necessária.

2.4.2 Dissolução da celulose em $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$

A dissolução da celulose em formato de metilcarbonato de trietilmetilamónio 4% foi realizada atendendo ao procedimento descrito na literatura⁵⁶. Adicionou-se MCC seca (0.1083g, 0.00067mol) ao solvente $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ (2.380g, 0.012mol)/ 8%(m/m) ácido fórmico (0.21g/0.172mL/0.00456mol) com agitação magnética a 80°C , em atmosfera inerte durante 24h. A solução é arrefecida à temperatura ambiente obtendo-se uma mistura homogénea B (Tabela 2.1) de coloração branca pronta a ser usada no processo seguinte.

2.4.3 Dissolução da celulose em AMIMCl

Realizou-se a dissolução da celulose em AMIMCl com diferentes %(m/m) (Tabela 2.1), atendendo ao procedimento descrito na literatura⁵². O procedimento é geral e aplicável a todas as concentrações. AMIMCl foi aquecido a 30°C com constante agitação, de seguida adicionou-se a quantidade apropriada de celulose seca. Após a sua total dispersão da celulose no solvente, a temperatura é aumentada para 85°C e mantida com agitação vigorosa por 8h. Obtendo-se soluções homogêneas de cor âmbar E e F, e soluções mais escuras para concentrações superiores C e D (Tabela 2.1).

2.4.4 Dissolução da celulose em DMAc/LiCl

A dissolução da celulose em DMAc/LiCl procedeu-se de acordo com o que se encontra expresso na literatura⁵⁰. Suspendeu-se celulose microcristalina seca (0.5g, 3mmol, 1eq) em DMAc (25mL) a 160°C com refluxo durante 1h. De seguida a temperatura foi reduzida a 100°C e adicionou-se LiCl (1.18g, 28mmol). A solução é arrefecida à temperatura ambiente com constante agitação, obtendo-se a solução homogênea de celulose G (Tabela 2.1) com uma consistência gelatinosa transluzente.

2.4.5 Dissolução da celulose em [EMIM]Ac/DMSO

A dissolução da celulose em [EMIM]Ac/DMSO é realizada de acordo com o descrito na literatura⁵⁵. DMSO seco (2.8mL) foi adicionado a [EMIM]Ac (4.7g, 27mmol) numa razão molar 50/50 com agitação magnética em atmosfera inerte. MCC seco (0.417g, 3mmol) foi adicionado lentamente à mistura reacional e a solução foi aquecida a 90°C durante 48h. Obtendo-se a solução de celulose H (Tabela 2.1).

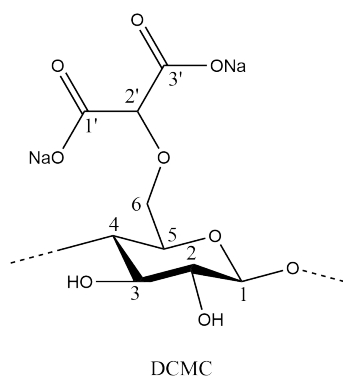
Tabela 2.1: Solventes e condições reacionais aplicados na dissolução de diferentes tipos de celulose.

Dissolução	Solvente	Celulose dissolvida %(m/m)	Celulose (g)	Condições reacionais	Tipo de celulose
A	NaOH, Ureia, H ₂ O	4	4.16	-10°C, 1h	MCC
B	[CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO]	4	0.11	80°C, 24h	MCC
C	AMIMCl	14.5	0.85	85°C, 8h	MCC
D	AMIMCl	12	0.68	85°C, 8h	MCC
E	AMIMCl	4	0.21	85°C, 8h	MCC
F	AMIMCl	4	0.21	85°C, 8h	Linter
G	DMAc/LiCl	2	0.50	60°C, 1h	MCC
H	[EMIM]Ac/DMSO	–	0.42	90°C, 48h	MCC

2.5 Síntese de DCMC com bromalonato de sódio (1b)

2.5.1 Em condições heterogêneas

A síntese do DCMC em condições heterogêneas foi realizada de acordo com o processo descrito na literatura⁶³. Foram sintetizados dois polímeros diferentes, de modo a produzir polímeros com um número variado de grupos carboxilato. O NaBMA foi adicionado em 1 e 0.4 equivalentes molares de unidades de anidroglicose, sintetizando **3a** e **3b** respectivamente.



Uma solução de NaOH aquoso (3.7g de NaOH, 5.5mL de H₂O) foi adicionada lentamente a uma suspensão de celulose microcristalina seca (5g, 0.031mol) em iPrOH (175mL), sob vigorosa agitação à temperatura ambiente. A mistura foi agitada durante 1h e de seguida adicionou-se as quantidades apropriadas de NaBMA (Tabela 2.2) dissolvido em água (18mL). Após a dispersão completa da celulose a mistura reacional foi aquecida a 70°C durante 5h. A mistura foi então filtrada a vácuo e o sólido obtido suspenso em metanol aquoso 70% (100mL) e neutralizada com ácido acético. Após realizar outra filtração o sólido foi então lavado com metanol aquoso 80%(v/v) (3×20ml) e subsequentemente com metanol puro (20mL). Por fim o produto foi suspenso numa solução saturada de carbonato de sódio, purificado por diálise e seco por liofilização. Obtendo-se **3a** (9.02g, 180% mássico, 3.90% [Na] ICP-AES) e **3b** (6.12g, 122% mássico, 1.74% [Na] ICP-AES) na forma de um pó branco. A Tabela 2.2 apresenta as quantidades de cada reagente utilizadas nas diferentes sínteses do dicarboximetilcelulose.

IV(FTIR-ATR)_{3a}: 3309 (-OH), 2887 (-CH), 1617 (-COO), 1431(-COO), 1316 (-CH), 1023 (C-O-C), 894, 668 cm⁻¹

Raio-X (Cu, 30kV, 15mA)_{3a}: 22° (002), 21°, 13° (101) e 12° (101)

IV(FTIR-ATR)_{3a}: 3292 (-OH), 2878 (-CH), 1609 (-COO), 1410(-COO), 1314 (-CH), 1021 (C-O-C), 891, 434 cm⁻¹

Raio-X (Cu, 30kV, 15mA)_{3b}: 22° (002), 20°, 13° (101) e 12° (101)

Tabela 2.2: Condições da síntese de DCMC em condições heterogêneas

	Razão molar (MCC:BMA:NaOH)	MCC (g)	BMA (g)	iPrOH (mL)	NaOH (g)
3a	1:1:3	5	7.06	175	3.71
3b	1:0.4:3	5	2.31	175	3.71

2.5.2 Síntese de DCMC em condições homogêneas

2.5.2.1 Síntese homogênea do DCMC em (NaOH, Ureia, H₂O) com 1b

Adicionou-se **1b** (17.45g, 77mmol, 3eq) a 104g da solução A de celulose (Tabela 2.1) em meio aquoso a 80°C, sob vigorosa agitação e meio inerte durante 18h. A solução é arrefecida à temperatura ambiente e vertida lentamente para um copo com água quente (500mL) sob agitação. O precipitado é filtrado a vácuo e suspenso em metanol 80% (50mL) sob agitação. Após 15' o sólido é filtrado a vácuo e lavado duas vezes com metanol (2x10mL). O sólido obtido é suspenso numa solução saturada de carbonato de sódio com agitação vigorosa durante 1h e subsequentemente filtrado a vácuo. Por fim, o produto foi purificado por diálise e seco por liofilização. Obtendo-se DCMC **3c** em condições homogêneas (3.16g, 76%mássico, 5.72% [Na]ICP-AES) na forma de um pó branco.

IV(FTIR-ATR)_{3c}: 3292 (-OH), 2886 (-CH), 1611 (-COO), 1424 (-COO), 1335 (-CH), 1020 (C-O-C), 891, 670 cm⁻¹;

Raio-X (Cu, 30kV, 15mA)_{3c}: 23° (002), 22°, 14° (101) e 13.1° (101).

2.5.2.2 Síntese homogênea do DCMC em [CH₃N(CH₂CH₃)₃][HCOO] com 1b

Em 2.75g da solução de celulose dissolvida B (Tabela 2.1) adicionou-se **1b** (0.451g, 2mmol, 3eq), moído num almofariz, e deixou-se sob vigorosa agitação a 80°C durante 18h. A solução é arrefecida e o produto é precipitado seguindo o processo geral descrito na Seção 2.1. O sólido obtido é suspenso numa solução saturada de carbonato de sódio com agitação vigorosa durante 1h e subsequentemente filtrado a vácuo. Por fim, o produto foi purificado por diálise, seco por liofilização e caracterizado. Obtendo-se DCMC em condições homogêneas **3d** (0.122g, 111%mássico, 3.61% [Na]ICP-AES) na forma de um pó branco.

IV(FTIR-ATR)_{3d}: 3334 (-OH), 2896 (-CH), 1614 (-COO), 1314 (-CH), 1160, 1105, 1054, 1030 (C-O-C), 800, 557, 434 cm⁻¹;

Raio-X (Cu, 30kV, 15mA)_{3d}: 34°, 31°, 22.6° (002), 21°, 17° (101) e 14.7° (101).

2.5.2.3 Síntese homogênea do DCMC em AMIMCl com 1b

E 5.25g das soluções de celulose dissolvida E, F (Tabela 2.1) adicionou-se **1b** (0.863g, 4mmol, 3eq), moído num almofariz, e deixou-se sob vigorosa agitação a 80°C durante 18h. As soluções, que apresentam uma coloração rosa, são arrefecidas e o produto é precipitado seguindo o processo geral descrito na Seção 2.1. O sólido obtido é suspenso numa solução saturada de carbonato de sódio com agitação vigorosa durante 1h e subsequentemente filtrado a vácuo. Por fim, o produto foi purificado por diálise, seco por liofilização e caracterizado. Obtendo-se DCMC em condições homogêneas **3e** (0.320g, 152%mássico, 5.01% [Na]ICP-AES) e **3f** (0.289g, 138%mássico, 3.06% [Na]ICP-AES) na forma de um pó branco.

IV(FTIR-ATR)_{3e}: 3336 (-OH), 2902 (-CH), 1747, 1644 (-COO), 1429 (-COO), 1370 (-CH), 1316, 1205, 1160, 1105, 1054, 1031(C-O-C), 897, 661, 556, 518, 435 cm⁻¹;

Raio-X (Cu, 30kV, 15mA)_{3e}: 34°, 31°, 22.6° (002), 21°, 17.1° (101) e 14.7° (101).

IV(FTIR-ATR)_{3f}: 3356 (-OH), 2901 (-CH), 2524, 1920, 1615 (-COO), 1294 (-CH), 1162 (C-O-C), 1046, 994, 831, 697, 657, 620 cm⁻¹;

Raio-X (Cu, 30kV, 15mA)_{3f}: 34°, 31°, 22° (002), 20°, 13° (101) e 12.9° (101).

2.5.2.4 Síntese homogénea do DCMC em AMIMCl com 1b e NaOH

Adicionou-se NaOH (0.152g, 4mmol, 3eq) , moído num almofariz, a uma solução de celulose homogénea F previamente aquecida a 30°C com agitação magnética em ambiente inerte. Passados 20' adicionou-se o **1b** (0.863g, 4mmol, 3eq) e da solução a 80°C durante 7h. A solução é arrefecida à **t.a** e o produto é precipitado seguindo o processo geral descrito na **Seção 2.1**. O sólido obtido é suspenso numa solução saturada de carbonato de sódio com agitação vigorosa durante 1h e subsequentemente filtrado a vácuo. Por fim, o produto foi purificado por diálise e seco por liofilização e caracterizado. Obtendo-se o produto **3g** .

IV(FTIR-ATR)_{3g}: 3341 (-OH), 2890 (-CH), 1641, 1365 (-CH), 1157, 1016(C-O-C), 864 cm⁻¹.

2.5.2.5 Síntese homogénea do DCMC em DMAc/LiCl com 1b

A síntese homogénea do DCMC em DMAc/LiCl foi realizada em 25g da solução G (**Tabela 2.1**), onde adicionou-se **1b** (2.1g, 9mmol, 3eq) com vigorosa agitação a 85°C por 18h. A solução foi precipitada gota a gota para água gelada (250mL) sob agitação constante, resultando numa solução transluzente com flocos brancos precipitados. Estes foram subsequentemente filtrados e lavados com água e metanol. O precipitado foi de seguida suspenso em etanol a 50°C com agitação magnética durante 1h, filtrado a vácuo e lavado com etanol. O sólido obtido é suspenso numa solução saturada de carbonato de sódio com agitação vigorosa durante 1h, purificado por diálise e seco por liofilização. O produto obtido **3h** (0.51g, 102% mássico, 1.18% [Na] **ICP-AES**) na forma de um pó branco foi então caracterizado.

IV(FTIR-ATR)_{3h}: 3340 (-OH), 2894 (-CH), 1634 (-COO), 1358 (COO), 1304 (-C-H), 1157, 1018 (C-O-C), 891, 523, 419 cm⁻¹;

Raio-X (Cu, 30kV, 15mA)_{3i}: 22.5° (002), 21° (021), 14° (101).

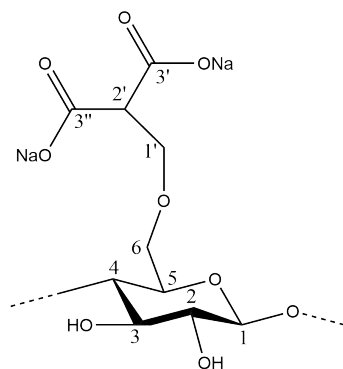
2.6 Síntese do análogo DCMC com 2-metilenomalonato de dietilo (2b)

2.6.1 Síntese do análogo DCMC em condições homogêneas

2.6.1.1 Síntese homogênea do análogo DCMC em (NaOH, Ureia, H₂O) com 2b

A síntese homogênea do DCMC em meio aquoso com 2b foi realizada nas soluções A e B (Tabela 2.1). 2-metilenomalonato de dietilo 53% puro (12g, 68mmol, 9eq) foi adicionado gota a gota à solução A (24.64g) com agitação vigorosa em ambiente inerte durante 48h a 75°C. A solução foi precipitada em metanol 70% (30mL), filtrada a vácuo e lavada com água e metanol. Os sólidos foram suspensos em metanol 70% (30mL) e neutralizados com

ácido acético. Após realizar outra filtração o sólido foi então lavado com metanol aquoso 80%(v/v) (3×10ml) e subsequentemente com metanol puro (10mL). Por fim o produto foi purificado por diálise e seco por liofilização. Obtendo-se o produto 4a (3.175g) na forma de uma papa branca.



Análogo de DCMC

IV(FTIR-ATR)_{4a}: 3331 (-OH), 2988 (-CH), 2906 (-CH), 1723 (C=O), 1591(-COO), 1240 (-CH), 1018, 437 cm⁻¹.

2.6.1.2 Síntese homogênea do análogo de DCMC em

AMIMCl com 2b

A síntese homogênea do DCMC em AMIMCl com 2b foi realizada na solução F (Tabela 2.1). 2-metilenomalonato de dietilo 53% puro (1.32g, 8mmol, 6eq) foi adicionado gota a gota na solução F com vigorosa agitação a 85°C por 18h. A solução é arrefecida à t.a e o produto é precipitado seguindo o processo geral descrito na Seção 2.1. O produto é seco sob vácuo e caracterizado. Obtendo-se DCMC 4b (0.014g, 7% mássico) na forma de um pó branco.

IV(FTIR-ATR)_{4b}: 3335 (-OH), 2896 (-CH), 1645 (-COO), 1573 (-COO), 1316 (-CH), 1158, 1021 (C-O-C), 897, 558 cm⁻¹.

2.6.1.3 Síntese homogênea do análogo de DCMC em DMac/LiCl com 2b

A síntese homogênea do DCMC em DMac/LiCl foi realizada na solução G (Tabela 2.1), onde adicionou-se 2b (1.51g, 9mmol, 3eq) com vigorosa agitação a 70°C por 18h. A solução foi precipitada gota a gota para água gelada (250mL) sob agitação. Estes foram consequentemente filtrados e lavados com água e metanol. O precipitado foi de seguida

suspendido em etanol a 50°C com agitação magnética durante 1h, filtrado a vácuo e lavado com éter etílico. O produto foi purificado por diálise, seco por liofilização e por fim caracterizado, obtendo-se **4c** (0.35g, 10% mássico) na forma de pó branco.

IV(FTIR-ATR)_{4c}: 3339 (-OH), 2902 (-CH), 1727 (-C=O), 1645 (-COO), 1463, 1312 (-CH), 1158, 1018 (C-O-C), 890 cm⁻¹.

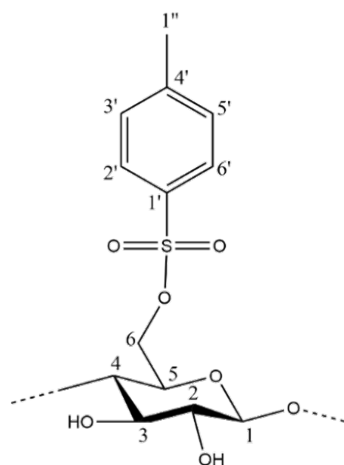
2.7 Síntese do análogo de DCMC sem solvente com 2b

Adicionou-se **MCC** seco (0.116g, 0.7mmol) lentamente a 2-metilenomalonato de dietilo (2.69g, 16mmol, 2.24eq) com agitação magnética. A mistura reacional foi aquecida a 60°C e agitada vigorosamente a atmosfera inerte durante 18h. A solução foi arrefecida à t.a e o excesso de reagente foi retirado com éter etílico (20mL) e filtrado sob vácuo. O produto **5a** obtido foi lavado com éter etílico, seco e caracterizado.

IV(FTIR-ATR)_{5a}: 3345 (-OH), 2890 (-CH), 1655, 1420, 1365 (-CH), 1157, 1020 (C-O-C), 864 cm⁻¹

2.8 Tosilação da celulose em condições homogêneas

2.8.1 Tosilação em condições homogêneas da celulose em [CH₃N(CH₂CH₃)₃][HCOO]



Celulose tosilaada

A tosilação homogênea da celulose em [CH₃N(CH₂CH₃)₃][HCOO] foi realizada na solução B (Tabela 2.1) a 85°C, onde se adicionou trietilamina (1.13mL, 8mmol, 12eq) e cloreto de tosilato (1.55g, 8mmol, 12eq) lentamente com vigorosa agitação durante 24h. A solução é arrefecida à t.a e o produto é precipitado seguindo o processo geral descrito na Seção 2.1. De seguida, o produto foi seco na pistola, obtendo-se o polímero **6a** um pó branco (0.041g, 37% mássico).

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆)_{6a} δ (ppm) 7.45 (d, 2H), 7.12 (s, 2H), 5.31 (s, 1H), 5 – 3.75 (m, 5H), 3.00 – 1.75 (m, 9H);

IV(FTIR-ATR)_{6a}: 3316 (-OH), 2894 (-CH), 1636, 1428 (R1-O-SO₂-R2), 1366 (-SO₂), 1317 (-CH), 1158, 1018 (C-O-C), 805, 555.63cm⁻¹.

2.8.2 Tosilação homogênea da celulose em AMIMCl

A tosilação homogênea em **AMIMCl** foi realizada na solução F (Tabela 2.1) a 30°C, onde se adicionou trietilamina (5.2mL, 51.8mmol, 40eq) e cloreto de tosilato (2.96g, 15.5mmol,

12eq) lentamente. Após a total adição do cloreto de tosilo a solução, com uma coloração castanha, tornou-se bastante viscosa, dificultando que ocorra agitação magnética, obtendo-se deste modo uma solução com duas fases. A solução foi deixada com a pouca agitação conseguida a 30°C durante a noite. A solução foi suspensa com metanol 80% com agitação durante 20' e de seguida filtrada a vácuo não ocorrendo precipitação.

2.9 Regeneração da celulose dissolvida

2.9.1 Regeneração da celulose de (NaOH, Ureia, H₂O)

A solução A (Tabela 2.1) foi suspensa em metanol 80% (50mL), precipitando a celulose dissolvida, filtrada a vácuo. De seguida, o precipitado foi suspenso em metanol puro (50mL) e lavada duas vezes com metanol (2×10mL). O produto obtido foi então purificado por diálise, seco por liofilização e por fim caracterizado, obtendo-se **7a** (3.320g, 80%) na forma de pó branco.

IV(FTIR-ATR)_{7a} 3322 (-OH), 2882 (-CH), 1731, 1711, 1608, 1415, 1363 (-CH), 1309, 1158, 1027 (C-O-C), 895, 666 cm⁻¹;

T_{degradação} (10°C/min, 400°C)7a: 191°C.

2.9.2 Regeneração da celulose de AMIMCl

A celulose dissolvida na solução F (Tabela 2.1) foi regenerada seguindo o processo geral descrito na Seção 2.1. Obtendo-se **7b** na forma de um pó branco (0.17g, 81%).

IV(FTIR-ATR)_{7b} 3335 (-OH), 2895 (-CH), 1639, 1431, 1370 (-CH), 1317, 1158, 1017 (C-O-C), 897, 665 cm⁻¹;

T_{degradação} (10°C/min, 400°C)7b: 182°C.

2.9.3 Regeneração da celulose de DMAc/LiCl

A solução G (Tabela 2.1) foi precipitada gota a gota para água gelada (250mL) sob agitação constante, resultando numa solução transluzente com flocos brancos precipitados. Estes foram consequentemente filtrados e lavados com água e metanol. O precipitado foi de seguida suspenso em etanol a 50°C com agitação magnética durante 1h, filtrado a vácuo e lavado com etanol. De seguida o produto foi purificado por diálise purificado por diálise, seco por liofilização e por fim caracterizado, obtendo-se **7c** (0.323g, 67%) na forma de pó branco.

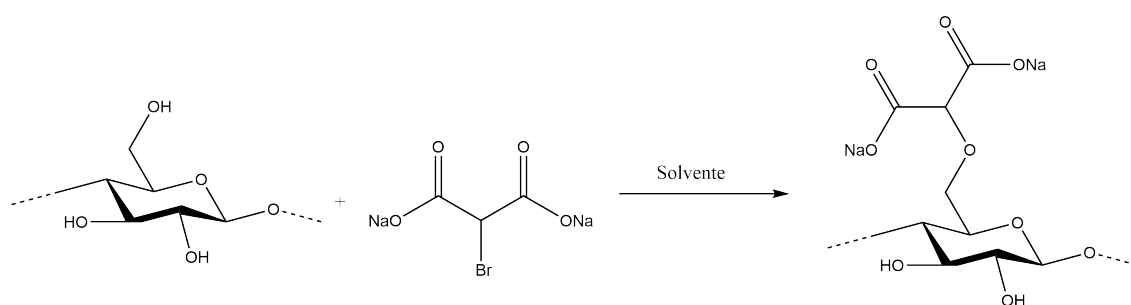
IV(FTIR-ATR)_{7c} 3328 (-OH), 2894 (-CH), 1731, 1637, 1428, 1366, 1311 (-CH), 1260, 1153, 1016 (C-O-C), 895, 666 cm⁻¹;

T_{degradação} (10°C/min, 400°C)7c: 170°C.

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

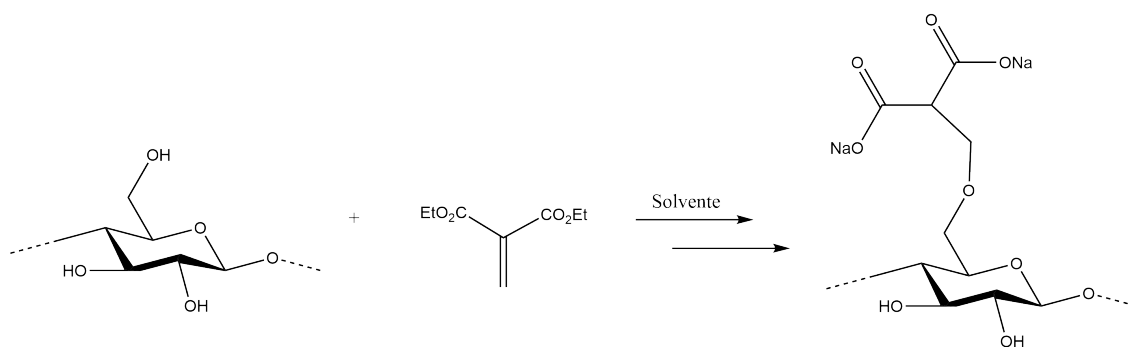
3.1 Preâmbulo geral

O trabalho realizado no âmbito desta tese teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de síntese homogênea de DCMC ou de um análogo, utilizando como eletrófilo o bromalonato de sódio (Esquema 3.1) e o 2-metilenomalonato de dietilo (Esquema 3.2), de modo a minimizar ou mesmo eliminar os problemas enfrentados quando esta é realizada em condições heterogêneas. Foi também explorada a funcionalização da celulose com cloreto de tosilo em condições homogêneas (Esquema 3.3) de forma a implementar um bom grupo de saída no esqueleto da celulose facilitando a eterificação dos grupos hidroxilo da mesma.

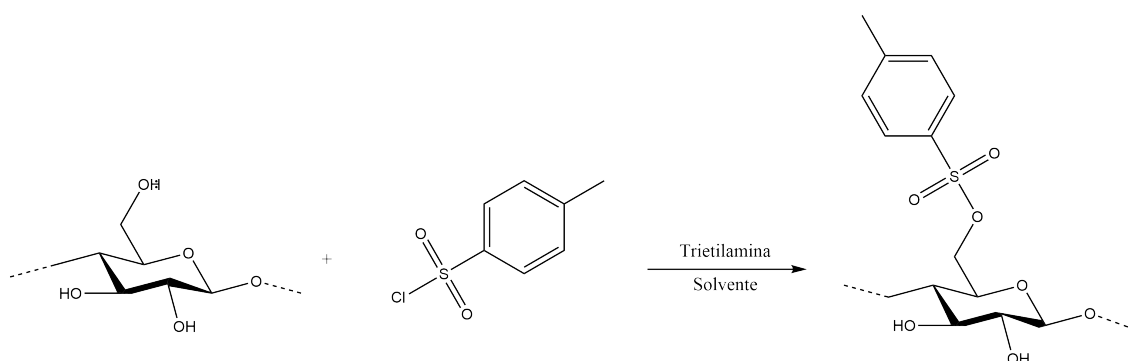


Esquema 3.1: Esquema reacional da síntese do DCMC com o bromalonato de sódio como eletrófilo.

Iniciou-se o projeto desenvolvendo um sistema de solubilidade de celulose adequado para modificações químicas homogêneas do polímero. Para tal, utilizaram-se diferentes tipos de solventes não derivatizantes: aquoso (NaOH/Ureia/H₂O), e não aquosos (AMIMCl, [CH₃N(CH₂CH₃)₃][HCOO], [EMIM]Ac/DMSO, DMAc/LiCl). Estes solventes foram estudados e comparados na sua capacidade de dissolução e regeneração da celulose. De seguida, utilizando as condições desenvolvidas para a dissolução de celulose, adaptou-se o protocolo da síntese de DCMC, com bromalonato de sódio, em condições heterogêneas⁶³



Esquema 3.2: Esquema reacional da síntese do análogo de **DCMC** com o 2-metilenomalonato de dietilo como eletrífico.



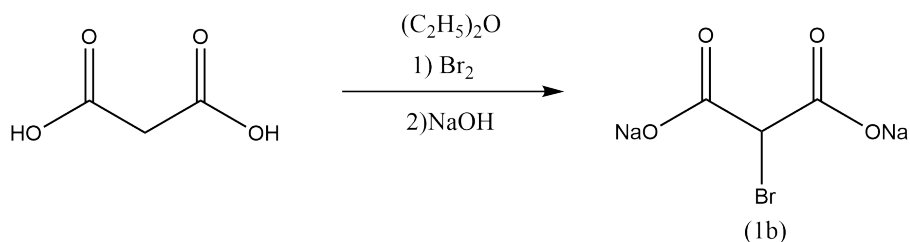
Esquema 3.3: Esquema reacional da tosilção da celulose.

a estas novas condições comparando os polímeros obtidos em ambas. Por sua vez, a síntese do análogo de **DCMC** com 2-metilenomalonato de dietilo também foi realizado nessas condições procurando-se desenvolver uma metodologia adequada para a sua síntese, baseando-se no estudo da modificação de celulose com acrilamida em soluções aquosas de NaOH/ureia⁶⁹. Por fim, é realizada a caracterização dos derivados de celulose produzidos de modo obter *insight* sobre o sucesso das transformações químicas, de modo a perceber se estão a ser bem sucedidas ou necessitam de ser melhoradas. Utilizou-se espectroscopia de infravermelho (**FTIR**), de modo a obter informações sobre a estrutura dos derivados da celulose e a presença, introdução ou modificação de grupos funcionais. Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (**ICP-AES**), de modo a determinar o **DS** dos éteres celulósicos sintetizados por quantificação do sódio nos grupos malonato introduzidos e raio-X de pós, de modo a avaliar a estrutura cristalina do polímero.

3.2 Síntese e caracterização dos eletrófilos

3.2.1 Síntese e caracterização do bromalonato de sódio

A síntese do bromalonato de sódio (**NaBMA**)(**1b**) realizou-se em dois passos com o ácido bromalónico (**BMA**) como intermediário **1a** (Esquema 3.4).

Esquema 3.4: Esquema reacional da síntese do bromalonato de sódio⁶³.

A reação ocorreu entre ácido malônico seco e o bromo em éter etílico seco em atmosfera inerte, de modo a prevenir a presença de água no sistema. Estas precauções são tomadas pois a água no meio pode não só reagir com o bromo em solução, formando ácido hipobromoso e ácido bromídrico (Esquema 3.5), dificultando o work-up da reação, como tem a capacidade de reagir com ácido bromalônico sintetizado obtendo-se ácido tartrônico como produto secundário (Figura 3.1).

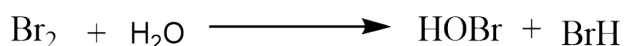
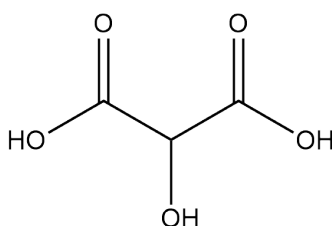
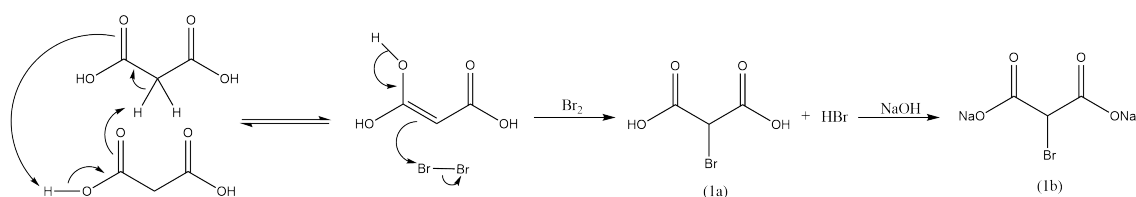
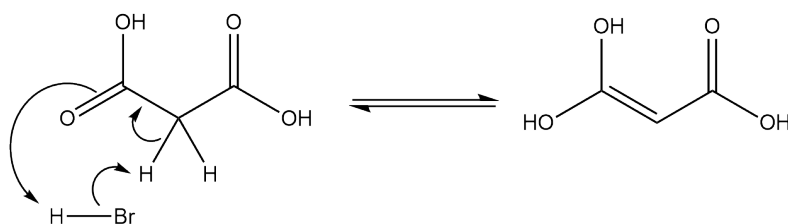
Esquema 3.5: Reação entre Br₂ e a água presente no meio.

Figura 3.1: Representação da formula estrutural do ácido tartrônico.

O mecanismo proposto da síntese do NaBMA (Esquema 3.6) indica que o equilíbrio entre duas moléculas de ácido malônico leva à formação do enol ácido. Este, por sua vez, atua como nucleófilo e realiza uma típica reação de adição ao bromo molecular. Produzindo o ácido bromalônico (1a) e ácido bromídrico como produto secundário. O produto secundário HBr vai continuar em solução e atuar como catalisador ácido da reação, pois este é um ácido bastante forte com a capacidade de aumentar o número de moléculas de ácido malônico na forma enólica, aumentando assim a eficiência da síntese (Esquema 3.7). É importante notar que esta reação decorre a 0°C para evitar o aceleração descontrolado de uma reação autocatalítica.

O produto 1a por fim é neutralizado numa solução alcalina obtendo-se o NaBMA desejado. Este passo é importante pois não só aumenta a estabilidade do produto, passando a ser estável na bancada vários meses sem degradação, como evita o consumo de NaOH quando é adicionado à celulose ativada.

A reação ocorre em éter dietílico um solvente incapaz de dissolver o ácido malônico, mas com a capacidade de dissolver o ácido bromalônico, promovendo deste modo o

Esquema 3.6: Mecanismo proposto para a preparação do bromalonato de sódio **1b**.

Esquema 3.7: Representação esquemática do efeito catalisador que o HBr tem sobre o ácido malônico.

avanço da reação no sentido direto. É também importante notar que a reação ocorre em meio ácido de modo a limitar a formação do produto de dibromado, pois se a reação ocorresse em meio básico o próton α do ácido bromalônico seria facilmente removido formando outro intermediário enolato que consequentemente iria atacar o bromo molecular formando o produto dibromado. Outra medida a tomar para evitar a formação deste produto secundário é não usar excesso de bromo.

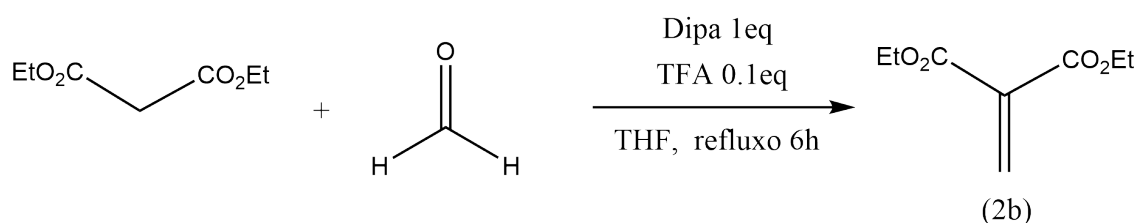
A síntese de **1a** foi realizada com um rendimento de 71%, o que se encontra dentro do esperado para a síntese do ácido bromalônico⁶³. Pela análise espectroscópica do composto sintetizados conseguimos averiguar a sua pureza. Verificou-se na espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN) a presença de um singlete a 5.54 ppm referente ao próton no carbono α . Este próton apresenta um desvio químico mais elevado do que seria de esperar de um próton num carbono α (2-3 ppm) devido ao facto de não só os dois grupos carbonilo proporcionarem a ocorrência de *deshielding* puxando a densidade eletrónica indutivamente para longe do carbono α como também o bromo adicionado tem a capacidade de desblindar o próton α , devido a sua eletronegatividade, proporcionando um aumento considerável do desvio químico do próton. Além disso, seria de esperar que existisse outro singlete a 12-14 ppm referente aos prótons dos ácidos carboxílicos, mas tal não se verifica, pois, o espectro foi feito em D₂O ocorrendo uma troca hidrogénio-deutério o que faz com que o sinal desapareça.

Na espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (¹³C-RMN) verificou-se a presença dos carbonos do carbonilo fortemente desblindados a 166.39 ppm devido à presença dos átomos de oxigénio altamente eletronegativos e a 44.91 ppm a presença do carbono α . Por fim, por espectroscopia de infravermelho foram identificados os grupos funcionais presentes no ácido bromalónico salientando-se as bandas correspondentes ao grupo hidroxilo do ácido carboxílico (-OH) a 2965 e 2844 cm⁻¹, ao carbonilo ácido (C=O) a 1694 cm⁻¹, à ligação (C-O) a 1268 e 1223 cm⁻¹ e à ligação (C-Br) a 680 cm⁻¹.

Após a neutralização o **NaBMA**, foi obtido com um rendimento de 94%. Este foi caracterizado e verificou-se uma redução dos valores de desvios químicos no **NaBMA** em relação ao **BMA** no espectro de $^1\text{H-RMN}$ devido à blindagem adicional que as duas cargas negativas na molécula proporcionam. Ao analisar a espectroscopia de **IV** a formação do sal é facilmente evidenciada pelo desaparecimento integral da banda referente ao grupo OH a aproximadamente 3000 cm^{-1} , confirmando-se a total desprotonação do ácido. Por sua vez, a banda correspondente ao grupo carbonilo ácido sofreu um desvio para regiões de menor número de onda de 1694 cm^{-1} para 1618 cm^{-1} , devido ao efeito de ressonância entre os grupos carbonilo e as cargas negativas dos átomos de oxigénio desprotonados.

3.2.2 Síntese e caracterização do 2-metilenomalonato de dietilo (2b)

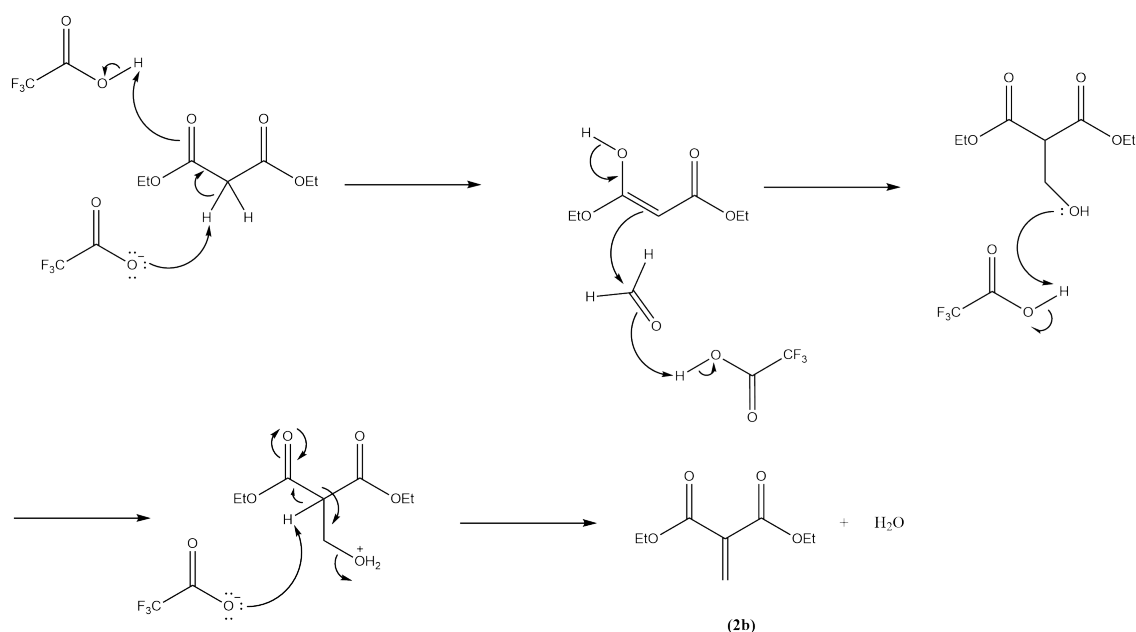
A síntese do 2-metilenomalonato de dietilo (**2b**) ocorre entre o éster dietilmalonato e uma fonte de formaldeído mediado por **DIPA** (**2a**) em **THF** seco (**Esquema 3.8**). Existe um cuidado acrescido de utilizar um solvente seco de modo a prevenir a destruição do eletrófilo formado por ataque da água presente no meio.



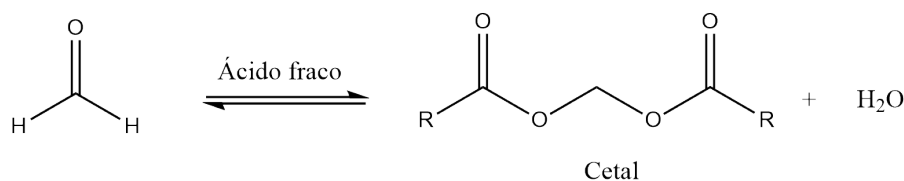
Esquema 3.8: Esquema reacional da síntese de 2-metilenomalonato de dietilo⁶⁷.

A síntese de **2b** trata-se de uma condensação de Knoevenagel (**Esquema 3.9**) onde o tampão de **TFA** em solução vai facilitar a formação do enol. Este de seguida reage com paraformaldeído obtendo-se o aldol correspondente que subsequentemente sofre uma reação eliminação favorecida pela elevada temperatura a que a reação se dá, produzindo 2-metilenomalonato de dietilo (**2b**) desejado com libertação de água. O mediador diisopropilamina 2,2,2-trifluoroacetato (**DIPA**) é considerado a componente chave da metilação α do carbonilo, garantido a estabilidade do pH da solução. Este sal também tem a capacidade de despolimerizar o paraformaldeído utilizado na reação, de modo a obter o monómero formaldeído responsável pela adição de um carbono extra no produto final. Encontra-se descrito na literatura que a adição de 10mol% de **TFA** aumenta a eficácia do sistema catalítico⁷⁰. Isto deve-se à capacidade do meio ácido de estabilizar o intermediário enólico.

É importante ter em conta que a escolha do ácido utilizado na síntese é de extrema importância, pois se fosse utilizado um ácido fraco havia a possibilidade de ocorrer reação entre o ácido e o formaldeído formando um cetal indesejado (**Esquema 3.10**), onde o R depende do ácido utilizado. O cetal por sua vez iria destilar juntamente com o éster metileno malonato resultando numa contaminação no produto final⁷¹.



Esquema 3.9: Mecanismo proposto para a preparação do 2-metilenomalonato de dietilo.



Esquema 3.10: Esquema reacional da formação do cetal pela reação do formaldeído com um ácido fraco.

A reação de Knoevenagel pode levar à formação de produtos indesejados, ocorrendo reação secundárias que consomem não só o material de partida como o produto sintetizado reduzindo consideravelmente o seu rendimento. De modo a prevenir que tal ocorra foram adicionados 2eq. de paraformaldeído na reação, que têm como principal objetivo consumir completamente o diéster de partida diminuindo as possibilidades de reações secundárias⁷². No entanto este passo não é suficiente para se obter um produto puro, pois sendo o 2-metilenomalonato de dietilo um composto muito reativo é propício a reagir com outros compostos em solução e até mesmo decompor-se com o tempo, como se pôde verificar quando foi realizada a caracterização do **2b** sintetizado.

Por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN) ([Anexo I](#)) foi identificado o produto **2b** pela existência de um singlete a 6.52 ppm referente aos átomos de hidrogénio do alceno, um quarteto a 4.57 ppm referente aos átomos de hidrogénio do C₁' e C₁'', e um tripleto a 1.83 ppm referente aos átomos de hidrogénios C₂' e C₂''. Foram também identificados no espectro sinais referentes a produtos secundários da reação, verificando-se que o produto **2b** apenas apresentava uma pureza de 53%. Este podia ser submetido a processos de purificação adicionais, como destilação a vácuo, obtendo-se um composto mais puro. No entanto, como não se espera que os produtos secundários tenham

qualquer efeito na celulose não foi realizado qualquer passo de purificação adicional.

Por espectroscopia de infravermelho foram identificados os grupos funcionais presentes no 2-metilenomalonato de dietilo salientando-se as bandas correspondentes a ligação C-H a 2985 cm^{-1} , a ligação (C=O) dos grupos carbonilo de ésteres a 1732 cm^{-1} , e o a ligação (C-O-C) do éster a 1300 e 1022 cm^{-1} e a dupla no carbono α (C=C-C=O) a 806 cm^{-1} . É de notar que por **IV** não foi identificada a banda característica dos -OH o que nos indica que não ocorreu hidrólise éster durante a reação, não existindo risco de degradação da celulose, durante a reação de funcionalização, por não ter sido realizado purificação do produto.

3.3 Dissolução da celulose

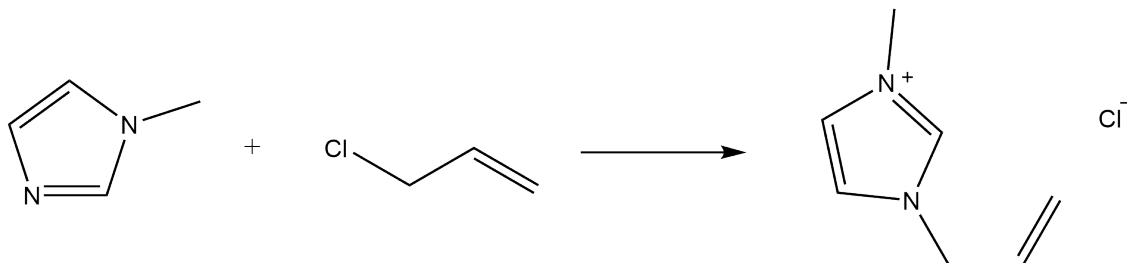
O processo de dissolução da celulose é essencial para facilitar modificações homogêneas no polímero. De modo a estudar a influência do solvente na funcionalização da celulose foram utilizados 5 solventes diferentes, todos da categoria de solventes não derivatizantes. Um solvente aquoso que consiste numa mistura entre NaOH, ureia e água⁶⁸, um solvente orgânico na presença de um sal inorgânico (D_{MAc}/LiCl)⁵⁰ e 3 líquidos iónico ([CH₃N(CH₂CH₃)₃][HCOO]⁵⁶, AMIMCl⁵² e [EMIM]Ac⁵⁵).

Em trabalhos passados do grupo já se tinha verificado a eficácia de dissolução da celulose numa solução alcalina (NaOH aq.)⁷³, deste modo no presente trabalho decidimos adicionar a ureia como aditivo, que visa amplificar a dissolução do polímero, no rácio mássico de NaOH, ureia e água (7:12:81)⁶⁹. Verificou-se a dissolução total da celulose 4%(m/m) com uma solução de NaOH menos concentrada da utilizada na dissolução sem aditivo (8.5% de NaOH), o que nos indica que a ureia realmente amplifica a capacidade de dissolução do solvente⁴⁷⁻⁴⁹. A solução foi armazenada a temperatura negativa durante 8 meses sem ocorrer qualquer precipitação visível ou degradação da celulose.

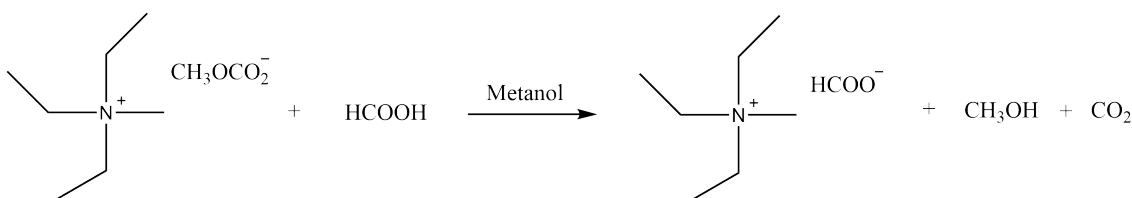
Sendo o solvente D_{MAc}/LiCl possivelmente um dos solventes não derivatizantes mais utilizados na eterificação em condições homogêneas^{9,10} pareceu correto estudar também a sua eficácia na síntese de DCMC e compará-lo a solventes novos e promissores. Este solvente por sua vez já foi utilizado em trabalhos passados do grupo em particular, a tosilação homogênea de celulose⁷⁴.

Os líquidos iónicos utilizados neste projeto como solventes foram sintetizados no laboratório com a exceção do [EMIM]Ac. O AMIMCl foi obtido através de uma típica reação de substituição sem solvente (**Esquema 3.11**), onde 1-metilimidazole reagiu com cloreto de alil em excesso. O produto pretendido foi obtido com um rendimento de 100% após 8h de reação devido à elevada reatividade do cloreto de alilo no estado líquido⁵². Por sua vez, o formato de trietilmetilamónio foi obtido através da troca do anião carbonato de metilo por formato com formação de metanol e dióxido de carbono como produtos secundários (**Esquema 3.12**)⁵⁶. Este solvente foi obtido com um rendimento de 83% após 72h de reação. O produto foi obtido na forma de um óleo, quando se esperava a obtenção de um sólido, isto pode ser justificado pela entrada de água no sistema durante a reação,

algo que é corroborado pela presença de uma banda no espectro de **IV** a 3369cm^{-1} referente à ligação -OH. Ambos os **LI** foram caracterizados, verificando a sua pureza, antes de avançar com o processo de dissolução.



Esquema 3.11: Esquema reacional da síntese do **AMIMCl**⁵².



Esquema 3.12: Esquema reacional da síntese do formato de trietilmetilamónio⁵⁶.

Devido ao elevado grau de cristalinidade da celulose utilizada o processo de dissolução nos líquidos iónicos **AMIMCl** e formato de trietilmetilamónio foi monitorizado por microscopia de luz polarizada (figuras 3.2, 3.3, 3.6 e 3.7). Esta análise foi realizada com dois tipos de celulose, de modo a entender o efeito do **DP** da celulose na sua dissolução. É importante notar que as dissoluções analisadas não foram realizadas com exatamente a mesma %mássica de celulose, mas as observações realizadas permitiram avaliar a capacidade de dissolução dos solventes estudados.

Começando por observar a dissolução de celulose em **AMIMCl** (figuras 3.2 e 3.3), verificou-se que à temperatura ambiente apenas se observava o intumescimento do polímero não ocorrendo dissolução. No entanto com o aumento gradual da temperatura verificou-se que a dissolução da celulose tinha início a 60°C (**B**) tanto na dissolução de **MCC** como na linters. A dissolução inicial ocorreu rapidamente, ocorrendo a dissolução das zonas amorfas da estrutura fibrilar da celulose, prosseguindo para uma dissolução mais lenta o que pode ser resultado da quebra da estrutura cristalina do polímero. A temperatura do sistema foi estabilizada a 80°C (**E**) e foi observado o tempo que demorou até ocorrer a dissolução total do polímero. Verificou-se que na celulose com um menor **DP** (**MCC**) a dissolução total a 80°C demorou 7'20" enquanto na dissolução do polímero com um **DP** superior (linters) a dissolução total demorou 10'30". O que nos indica, como seria de esperar, que quanto maior é a cadeia polimérica da celulose mais tempo demora a sua dissolução. Atendendo ao observado é possível afirmar que quanto maior a temperatura a que o sistema é submetido mais rápida é a dissolução, nunca excedendo os 200°C que podem levar à degradação integral da celulose⁵⁵. A solução de celulose foi arrefecida à

temperatura ambiente e não se verificou precipitação do polímero, verificando-se ainda que quando a solução de celulose é deixada na bancada durante 1 semana à temperatura ambiente não se verificou cristalização nem precipitação do polímero.

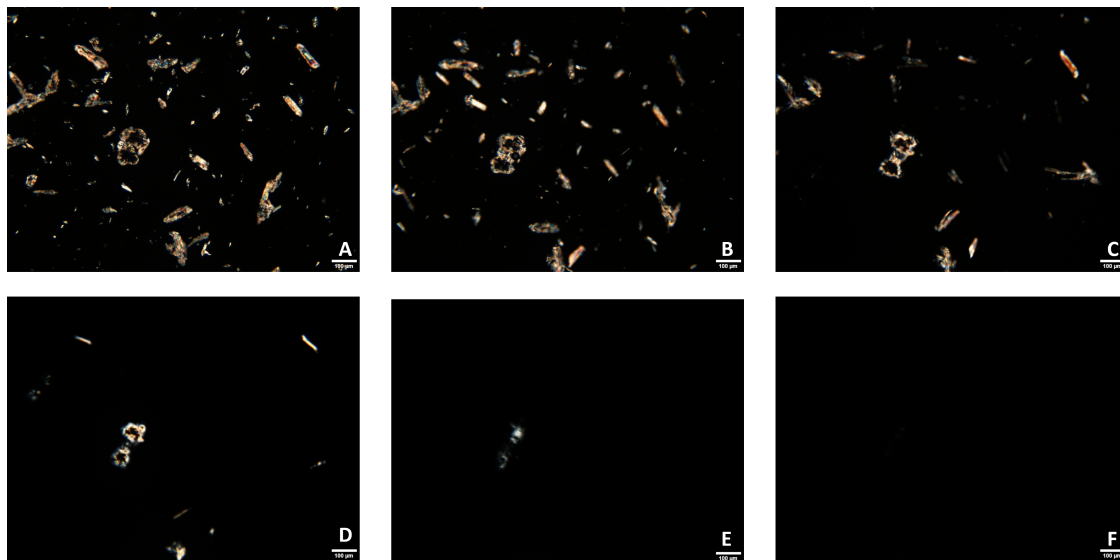


Figura 3.2: Dissolução de MCC em AMIMCl a A) 22°C; B) 60°C; C) 70°C; D) 80.1°C, 0'; E) 80.1°C, 5'; F) 80.1°C, 7'20".

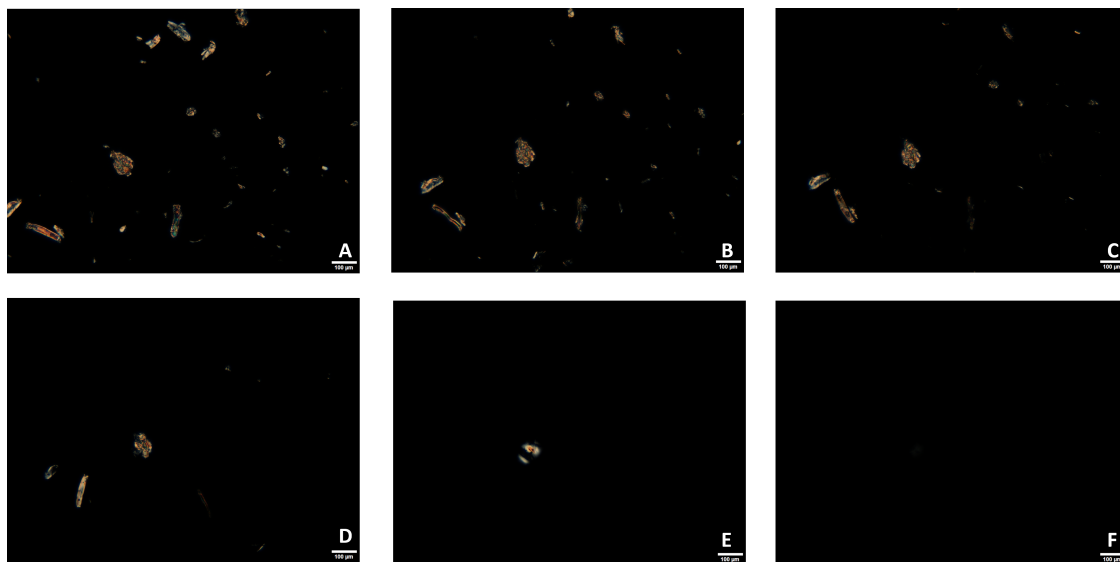


Figura 3.3: Dissolução de Linters em AMIMCl a A) 25°C; B) 60°C; C) 70°C; D) 80°C, 0'; E) 80°C, 5'; F) 80°C, 10'30".

O aumento da concentração mássica da celulose em AMIMCl leva ao aumento da viscosidade da solução. Deste modo, as soluções de celulose utilizadas para posterior funcionalização ou mesmo processos de regeneração tinham uma concentração mássica de 4%, obtida após 8h a 80°C. No entanto, com o aumento do tempo de dissolução e temperatura é possível obter soluções de celulose mais concentradas. Neste trabalho foi

possível obter dissolução total da celulose com concentração mássica até 14.5%, obtida após 24h a 120°C, não tendo sido possível a dissolução a 19%. Esta solução foi analisada por espectroscopia de ressonância magnética ^{13}C -RMN e ^1H -RMN, de modo a avaliar a dissolução.

No espectro de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN) (Figura 3.4, (Anexo II) da solução de celulose 14.5% foram identificados facilmente os 6 sinais referentes aos átomos de carbonos da AGU a 97.5ppm (C-1), 80.0ppm (C-4), 77.5ppm (C-5), 75.5ppm (C-3), 71.0ppm (C-2), 61.5ppm (C-6). Confirmando que houve dispersão molecular do polímero no solvente, sendo que deste modo AMIMCl realmente pode ser considerado um solvente de celulose⁵². No entanto ao observar o espectro obtido é possível identificar mais do que os sinais referentes à celulose e ao solvente, observando-se dois sinais fracos a 151.99 e 148.33 ppm que sugerem que possa ter ocorrido uma reação indesejada entre o solvente e a celulose. Não se sabe ao certo que reação secundária possa ter ocorrido, no entanto sugiro que o cloro ou água, que possa ter entrado no sistema, favorecerão a formação de um carbeno no C₄ do solvente que por sua vez ataca o grupo terminal redutor do polímero formando o produto expresso no Esquema 3.13. A formação de uma estrutura destas pode afetar fortemente os sinais do espectro ^{13}C -RMN podendo ter ocorrido o desvio dos picos referentes ao imidazole do solvente para campos mais baixos. Esta teoria é corroborada pelo valor do sinal referente ao carbono C4 do anel de imidazólio para o solvente e o produto secundário apresentado no Esquema 3.13⁹.

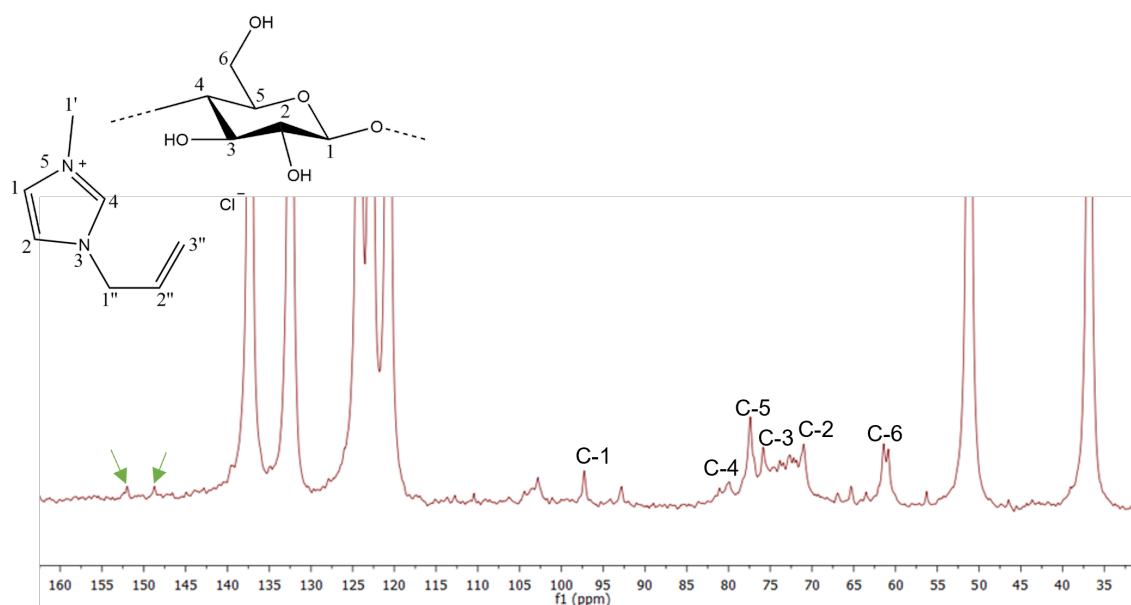
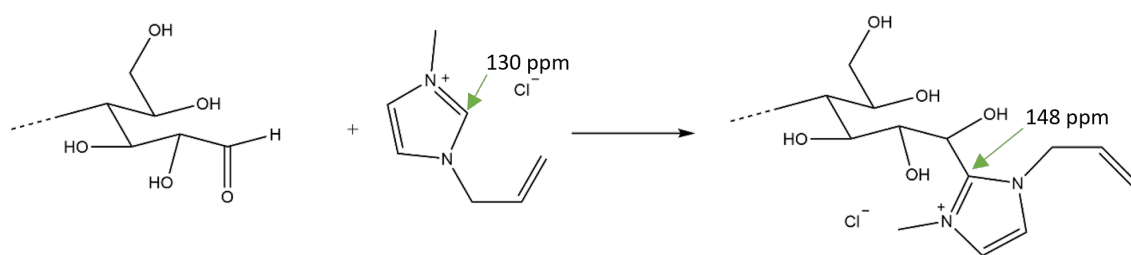


Figura 3.4: Espectro ^{13}C -RMN de solução de celulose (MCC) 14.5% em AMIMCl.

A presença da celulose também é detetável no espectro ^1H -RMN identificando-se os átomos de hidrogénio da AGU entre 3-4.7 ppm (Figura 3.5, (Anexo III), no entanto devido à baixa concentração da celulose, estes encontram-se sobrepostos por um sinal de contaminação de água a 4.14 ppm. Verifica-se também um desvio significativo dos protões



Esquema 3.13: Esquema reacional sugerido da reação entre o grupo terminal redutor da cadeia de celulose e o solvente [AMIMCl](#)⁹.

1 e 2 do solvente da sua forma em solução de clorofórmio a 7.48 ppm para 8.21 ppm no líquido iónico puro, com uma pequena fração de celulose dissolvida. Outra demonstração da possível interação entre a celulose e o [LI](#) é o facto de ser observável um sinal no espetro a 7.65 ppm após a dissolução da celulose, sendo que este não se refere nem aos prótons do solvente nem aos da celulose. Estas observações sugerem que o solvente não é inerte e pode interagir com a celulose formando espécies indesejadas, reduzindo assim o rendimento de futuras funcionalizações. Mais estudos precisam de ser feitos nesta área de modo a compreender as interações que ocorrem entre a celulose e o solvente e possivelmente encontrar condições reacionais em que estas reações secundárias não ocorram.

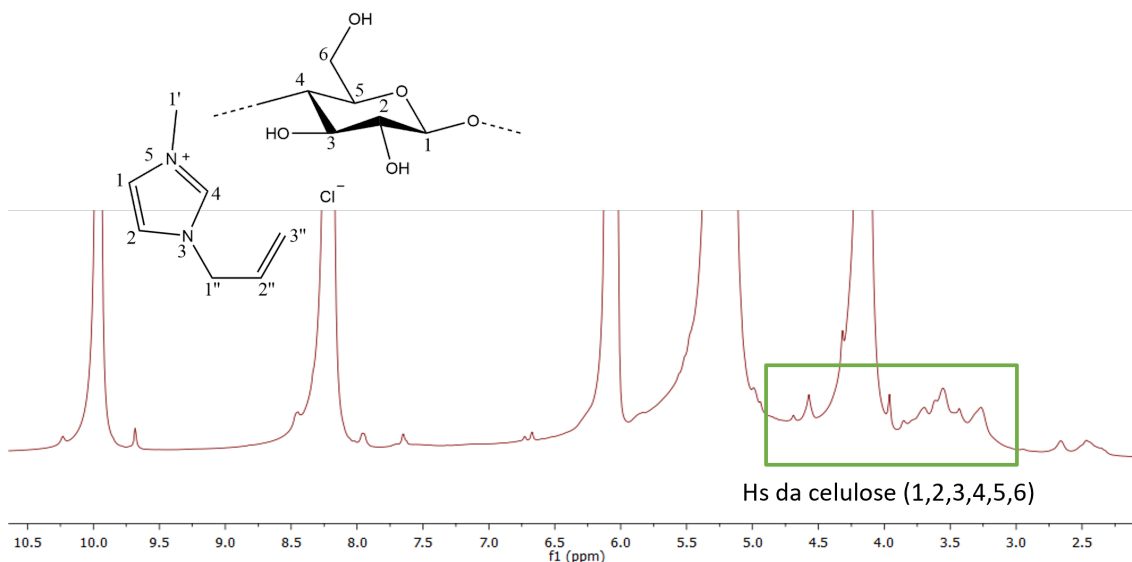


Figura 3.5: Espetro ¹H-RMN de solução de celulose ([MCC](#)) 14.5% em [AMIMCl](#).

Em relação à dissolução da celulose no formato de trietilmetilamónio tal como o [LI](#) anterior foi analisada por microscopia de luz polarizada (figuras 3.6 e 3.7). Verificou-se em ambos os tipos de celulose que não ocorre dissolução à temperatura ambiente, sendo que com a aplicação de temperatura gradual observou-se o início da dissolução a 60°C. Tal como o observado no [AMIMCl](#) evidências da estrutura supramolecular do polímero foram observadas no processo de dissolução, pela dissolução inicial rápida prosseguindo

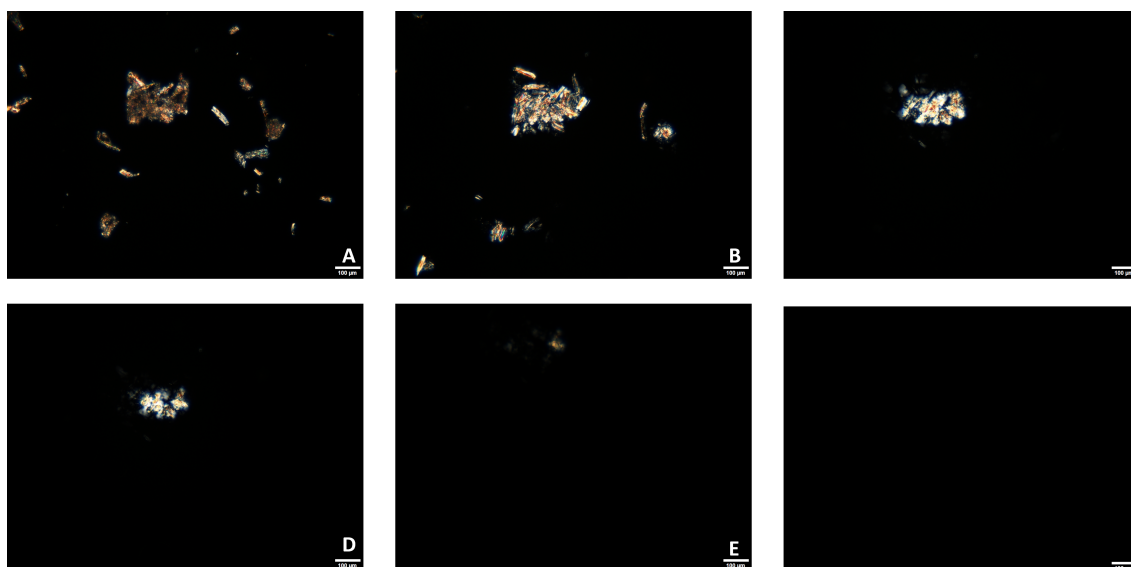


Figura 3.6: Dissolução de MCC em $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ a A) 25°C; B) 80°C; C) 100°C; D) 120°C; E) 120°C, 1h; F) 130°C.

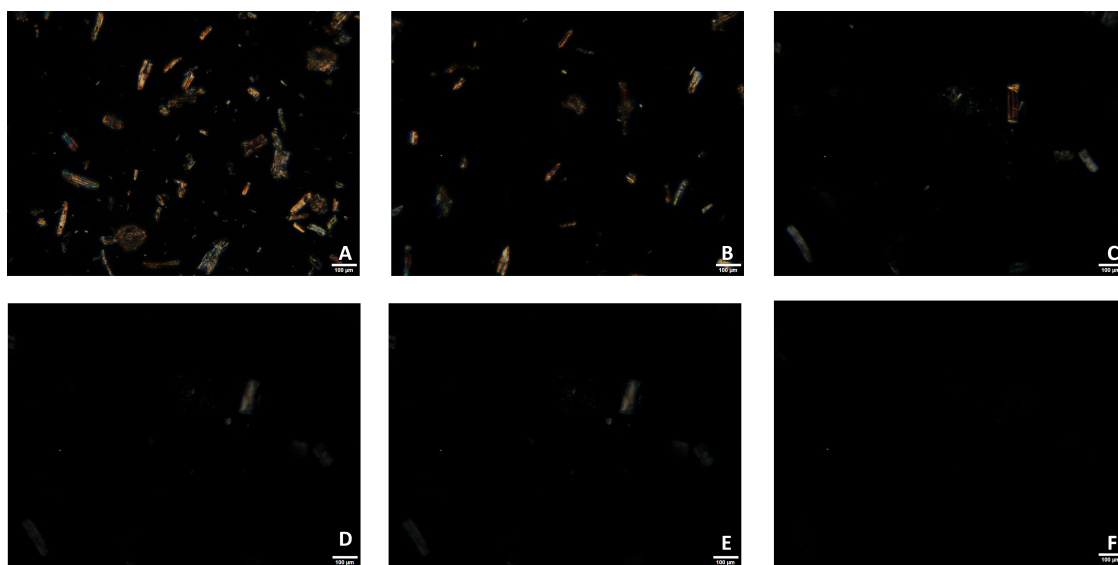


Figura 3.7: Dissolução de Linters em $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ a A) 25°C; B) 80°C; C) 100°C; D) 120°C; E) 120°C, 1h; F) 136.3°C.

para uma dissolução lenta. A rápida dissolução observou-se até a solução chegar aos 80°C (B), seguindo-se de uma dissolução muito lenta. A solução foi mantida a 80°C durante 10' verificando-se pouca evolução da dissolução, deste modo aumentou-se a temperatura para 100°C (C) e deixou-se durante 10' observando-se a dissolução de parte da estrutura cristalina do polímero, no entanto não fazendo muito progresso, a temperatura foi então aumentada para 120°C (D) onde foi mantida durante 1h. Após 1h (E) de aquecimento ainda se observava rede cristalina pelo microscópio, só tendo sido conseguido dissolução total do polímero a 130°C para MCC e 136°C para linters. A solução de celulose foi de seguida arrefecida à temperatura ambiente e não se verificou precipitação ou cristalização

do polímero.

Verificou-se deste modo uma dissolução difícil e lenta da celulose em formato de trietilmetilamónio. A lenta dissolução deste polímero pode ter sido amplificada pela presença de água no solvente referida anteriormente. O que nos indica que até determinada quantidade de água o LI retém a sua capacidade de dissolução do polímero. No entanto, em excesso pode levar à incapacidade de dissolução da celulose, alterando apenas a sua rede cristalina (como se pode observar na Figura 3.8, A), o que pode resultar de uma dissolução parcial do polímero. Ao observar a dissolução de ambos os tipos de celulose no formato de trietilmetilamónio foi possível verificar que a dissolução da celulose com maior DP (linter) é mais desafiante do que com menor DP, necessitando de temperaturas mais elevadas para a dissolução total do polímero.

O outro líquido iónico utilizado neste projeto foi o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio em DMSO. Este não foi monitorizado por microscopia de luz polarizada por não se ter sido possível obter a dissolução total de celulose após 48h a 90°C. Verificou-se, no entanto, uma alteração considerável na estrutura cristalina da celulose após estas 48h (Figura 3.8, B) que indica que possa ter ocorrido uma dissolução parcial do polímero. Segundo Ibrahim et al. é possível obter dissolução total da celulose neste solvente sob 20 bar de pressão a 80°C⁵⁵, o que nos indica que este LI têm uma capacidade de dissolução inferior ao AMIMCl, ao seja, ou o anião ou o grupo alil desempenham um papel fundamental na dissolução do polímero.

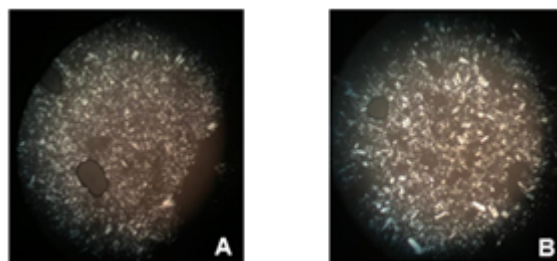
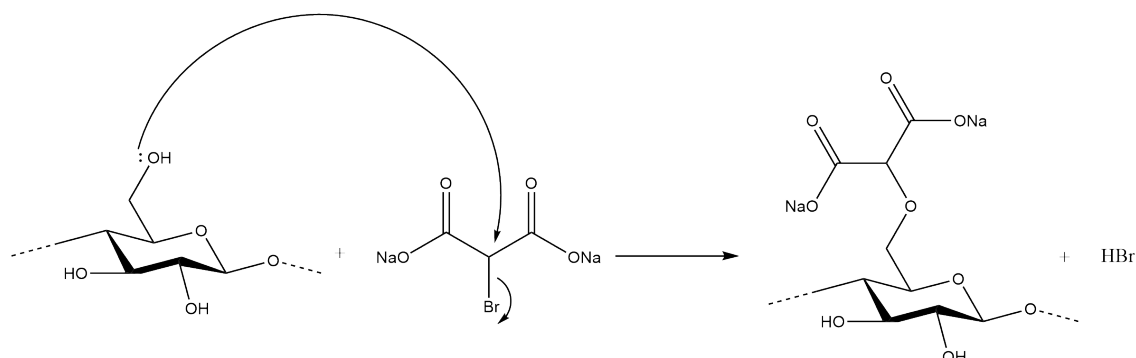


Figura 3.8: Modificação da estrutura cristalina da celulose (MCC) em A) formato de trietilmetilamónio pouco seco; B) [EMIM]Ac.

3.4 Síntese e caracterização do DCMC

A síntese do DCMC foi realizada em condições heterogéneo e homogéneas (Esquema 3.1) e os polímeros obtidos foram caracterizados por FTIR, ICP-AES e difração de raio-X. Nesta reação utilizou-se o NaBMA puro como halogeneto de alceno na síntese de éteres de Williamson obtendo-se o éter desejado com libertação de HBr (Esquema 3.14). As condições reacionais e os rendimentos molares e mássicos dos polímeros sintetizados encontram-se expressos na Tabela 3.1.

A síntese heterogénea da celulose recorreu a um processo desenvolvido no laboratório⁶³, onde a celulose previamente à sua funcionalização foi tratada com uma solução de NaOH,



Esquema 3.14: Mecanismo proposto da síntese do DCMC com bromalonato de sódio (NaBMA).

Tabela 3.1: Condições reacionais e rendimentos mássicos dos polímeros sintetizados com NaBMA.

Amostra	Solução	Solvente	Condições reacionais	Razão molar (AGU:BMA:NaOH)	$\eta_{\text{mássico}}(\%)^b$
3a	Heterogénea	Isopropanol/H ₂ O	70°C, 5h	1:1:3	180
3b	Heterogénea	Isopropanol/H ₂ O	70°C, 5h	1:0.4:3	122
3c	Homogénea	NaOH, Ureia, H ₂ O	80°C, 18h	1:3:7	76
3d	Homogénea	[CH ₃ N(CH ₂ CH ₃) ₃][HCOO]	80°C, 18h	1:3:0	111
3e	Homogénea	AMIMCl	80°C, 18h	1:3:0	152
3f ^a	Homogénea	AMIMCl	80°C, 18h	1:3:0	138
3g	Homogénea	AMIMCl	80°C, 7h	1:3:3	-
3h	Homogénea	DMAc/LiCl	85°C, 18h	1:3:0	102

^a Celulose linters.

^b Relativo à massa inicial de celulose.

à temperatura ambiente, aumentando consideravelmente o acesso aos seus grupos hidroxilo. O intermediário “Na-celulose” obtido no processo de ativação aumenta a reatividade do polímero facilitando o ataque dos grupos hidroxilo desprotonados ao eletrófilo NaBMA, aumentando a eficácia da síntese³⁵. Os produtos obtidos nestas condições foram neutralizados com ácido acético de modo a protonar os grupos hidroxilo da celulose não substituídos e suspenso numa solução saturada de carbonato de sódio de modo a garantir que os polímeros se encontravam na forma de carboxilato antes de proceder à sua diálise e subsequente caracterização. Foram sintetizados dois polímeros nestas condições, o **3a** com 1eq de NaBMA e o **3b** com 0.4eq de NaBMA em relação à celulose, de modo a produzir polímeros com um número variado de grupos carboxilato. Ao analisar os rendimentos mássicos verificou-se uma maior eficiência de síntese quanto maior a quantidade de eletrófilo utilizada, esperando-se que o produto **3a** seja mais substituído que o **3b** pelo seu valor de rendimento mássico.

Em condições homogéneas as reações decorreram nas soluções de celulose dissolvida discutidas anteriormente. As reações de funcionalização foram submetidas às mesmas condições de modo a poder comparar os polímeros obtidos e averiguar qual é o solvente mais promissor. As sínteses bem sucedidas de DCMC em condições homogéneas, nos solventes não aquosos, foram realizadas sem a presença de hidróxido de sódio, devido à sua insolubilidade nos líquidos iónicos, sendo que quando a reação foi realizada na

presença do agente ativante não se verificou funcionalização da celulose (amostra **3g**). A não utilização de hidróxido de sódio nestas reações leva a que o ácido bromídrico libertado no processo seja neutralizado pelo **NaBMA** presente, o que pode contribuir para a degradação de produtos e reagentes, salientando uma das principais desvantagens da eterificação homogénea, a insolubilidade dos agentes de ativação⁹. Mais estudos precisam de ser feitos nestes solventes de modo a encontrar um agente ativador com a capacidade de amplificar as funcionalizações da celulose em condições homogéneas.

Todos os polímeros sintetizados homogeneamente após terem sido lavados com os solventes apropriados foram submetidos ao mesmo tratamento. Foram suspensos numa solução saturada de carbonato de sódio de modo a garantir que os polímeros se encontravam na forma de carboxilato previamente à sua caracterização. Ao analisar os rendimentos mássicos podemos verificar uma considerável eficiência de síntese quando são usados líquidos iónicos como solvente, em particular o **AMIMCl** que apresenta rendimentos equivalentes aos obtidos na síntese em condições heterogéneas embora usando um maior excesso de **NaBMA**. É importante notar que a síntese de **DCMC** com uma celulose com maior **DP** **3f** apresenta um rendimento mássico inferior ao obtido na síntese com polímero com **DP** inferior. Esta ocorrência pode ser justificada pela utilização da mesma quantidade de eletrófilo para a funcionalização de dois polímeros com acessibilidades diferentes. Ao analisar os rendimentos obtidos também é possível afirmar que na síntese homogénea os solventes não aquosos são mais eficientes na recuperação de massa que os aquosos.

3.4.1 Caracterização das amostras obtidas por espectroscopia de infravermelho

3.4.1.1 Em condições heterogéneas

Os polímeros **3a** e **3b** obtidos heterogeneamente foram caracterizados por **FTIR-ATR** e comparados com a celulose microcristalina usada como material de partida (**Figura 3.9**). A 3300cm^{-1} identifica-se uma banda de absorção ampla referente à vibração de “*stretching*” do -OH nos três polímeros em análise, no entanto observa-se uma redução da intensidade significativa do polímero **3a** e **3b** em comparação com a **MCC**, o que nos indica que ocorreu a substituição de diversos grupos hidróxilo pelos novos grupos carboxilato. A 2887cm^{-1} encontra-se a banda referente à vibração de “*stretching*” do C-H da celulose. A 1609cm^{-1} encontra-se a banda referente ao “*stretching*” assimétrico ao carbonilo do grupo carboxilato (-COO) que confirma que ocorreu a substituição da celulose, sendo que o material apenas tem uma banda residual nessa zona referente a grupos carbonilo terminais da cadeia celulósica. Verifica-se que a banda do carbonilo do polímero **3a** é mais intensa do **3b** que indica um maior número de grupos carboxilatos por grama de celulose. Deste modo podemos afirmar que com o aumento do número de equivalentes de bromalonato de sódio na solução se verifica um aumento do número de grupos carboxilato. Mais indícios da formação do éter são observados a 1435 e 1316cm^{-1} referentes a -COO

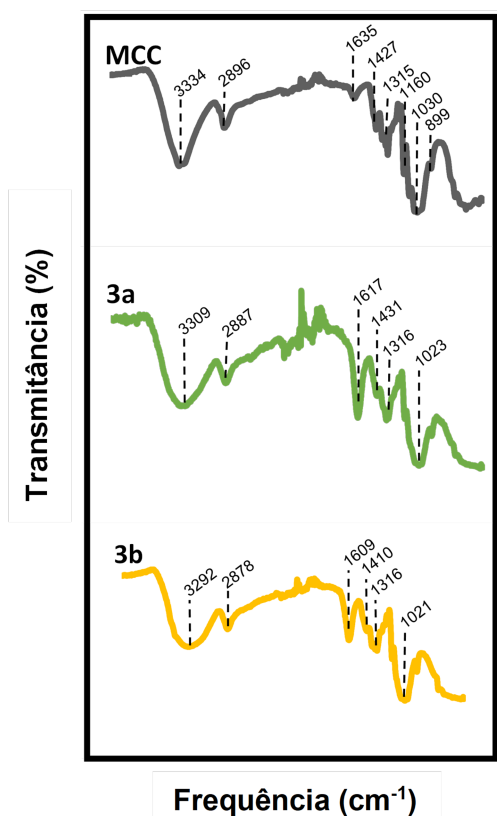


Figura 3.9: Espectros de infravermelho em modo ATR de dicarboximetil celulose (DCMC) (3a e 3b) e celulose microcristalina (MCC).

“*stretching*” simétrico e ao “*stretching*” -CO respectivamente, observando-se um aumento de intensidade em relação ao material de partida. Por fim, uma banda ampla a 1023 cm^{-1} corresponde à ligação C-O-C da ligação glicosídica da celulose.

3.4.1.2 Em condições homogêneas

Os polímeros 3c, 3d, 3e, 3f e 3h sintetizados homogeneamente foram caracterizados por FTIR-ATR e comparados com a celulose microcristalina (Figura 3.10). Note-se que o polímero 3f foi sintetizado com celulose linters como material de partida, no entanto, como ambas as celulosas apenas diferenciam no comprimento da sua cadeia todas as amostras foram comparadas à celulose microcristalina na análise seguinte.

Tal como nos polímeros sintetizados heterogeneamente verifica-se uma redução considerável da banda referente à vibração de “*stretching*” do -OH a da celulose $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$ para o produto 3c, 3d, 3f e 3h o que nos indica que ocorreu funcionalização dos grupos hidroxilo da celulose. No entanto, observa-se um aumento da intensidade desta banda no produto 3e sintetizado no LI AMIMCl o que pode indicar a presença de alguma água na amostra. Já a presença da banda 1747 cm^{-1} referente a um carbonilo de éster pode resultar da transesterificação entre os grupos carbonilo introduzidos e os grupos hidroxilo da celulose nestas condições reacionais. A $\approx 2890\text{ cm}^{-1}$ encontra-se a banda referente

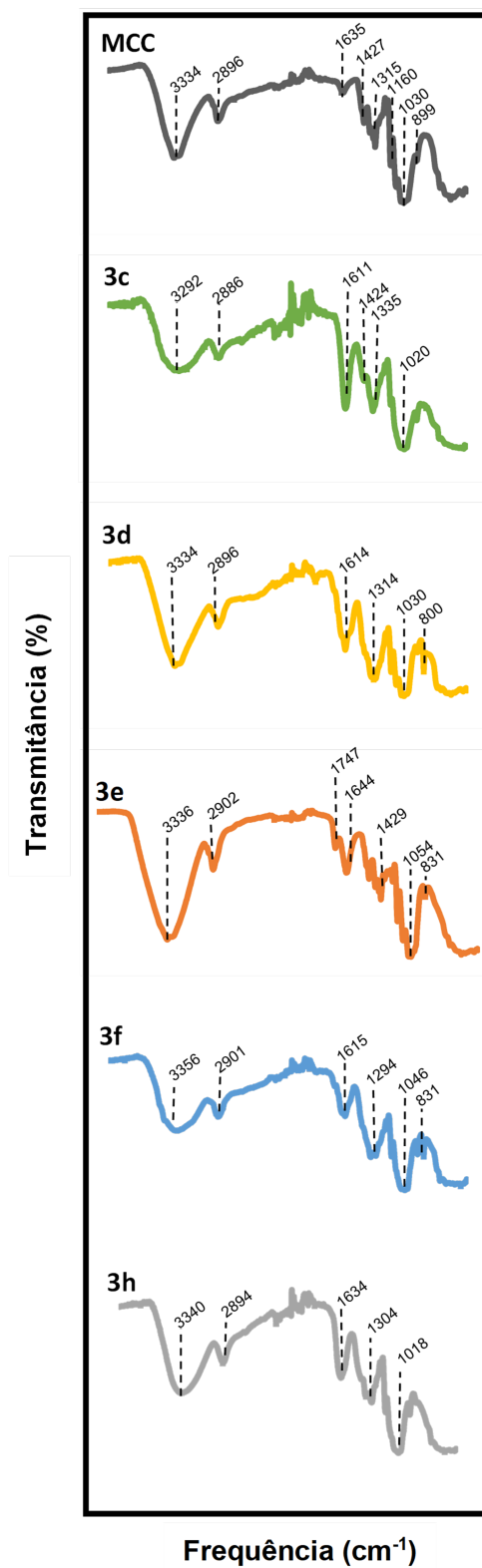
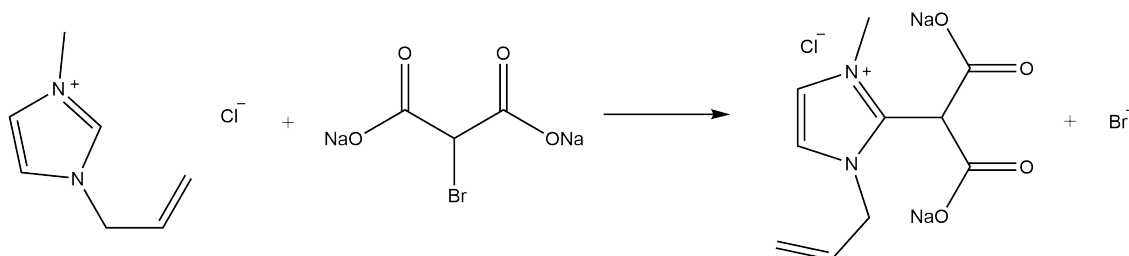


Figura 3.10: Espetros de infravermelho em modo ATR de dicarboximetil celulose (DCMC) (3c-3f e 3h) e celulose microcristalina (MCC).

à vibração de “*stretching*” do C-H da celulose, que não apresenta alterações significativas em relação ao material de partida.

A banda do grupo carbonilo referente ao bromalonato de sódio adicionado encontra-se visível em todos os polímeros sintetizados a $\approx 1620\text{ cm}^{-1}$ confirmando que efetivamente todos estes polímeros sofreram funcionalização, e formaram o éter de celulose desejado. Observa-se que a banda do grupo carbonilo do polímero **3c** é mais intensa do que os restantes indicando que se encontra mais substituído. A $\approx 1420\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 1330\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as bandas referentes a -COO “*stretching*” simétrico, ao “*stretching*” -CO respetivamente, no polímero **3c**, **3e**, enquanto no polímero **3h**, **3d** e **3f** essas duas bandas fundiram-se numa só. Observando-se um aumento de intensidade esperado em relação ao material de partida nestas bandas em todos os polímeros com exceção do **3e** que pode indicar que ocorreu a quebra de ligações glicosídicas da cadeia celulósica devido à presença ácido malónico no meio. Por fim, verifica-se a diminuição da intensidade da banda a $\approx 1020\text{ cm}^{-1}$ correspondente à ligação C-O-C da ligação glicosídica da celulose na utilização dos **LI** como solvente, em particular o formato de trietilmetilamónio que se encontra em meio ácido que pode ter levado à degradação parcial do esqueleto da celulose¹⁰.

Ao analisar os espectros dos polímeros sintetizados utilizando líquidos iónicos conseguimos identificar uma banda extra a 800 cm^{-1} para o **3d** e 850 cm^{-1} para o **3e** e **3f** que não se refere ao éter celulósico sintetizado o que pode corroborar a ideia de que os solventes iónicos não são inertes e podem reagir com a celulose, produzindo assim um obstáculo para a realização de reações em condições homogéneas. Além disso, acredito no caso do **LI AMIMCl** poder ocorrer uma reação secundária entre o **LI** e o eletrófilo (Esquema 3.15) a partir da formação do carbeno no C₄ do imidazole. O que pode justificar o facto de o produto **3g** não ter sido funcionalizado em **AMIMCl** com a presença de NaOH, que sendo uma base forte têm a capacidade de formar facilmente o carbeno que por sua vez ataca o eletrófilo que se encontra na mesma quantidade estequiométrica que o NaOH formando um produto secundário solúvel em água. Evidenciando assim um dos maiores problemas da síntese homogénea de **DCMC**, encontrar um solvente inerte com a capacidade de dissolver a celulose e uma base que possa armadilhar o HBr formado na reação.



Esquema 3.15: Esquema reacional proposto da reação entre o **AMIMCl** e o **NaBMA**.

Em trabalhos passados do grupo, como já foi referido anteriormente, foi realizada a dissolução total de **MCC** numa solução alcalina de NaOH, tendo-se tentado sem êxito a

síntese do DCMC com o bromalonato de sódio⁷³. Neste trabalho a síntese do DCMC foi possível com a adição de ureia como aditivo (3c). Verificando-se deste modo que o agente ativador utilizado não só amplifica a dissolução do polímero como também aumenta a sua reatividade.

3.4.2 Determinação do conteúdo de sódio por ICP-AES

O conteúdo de sódio dos polímeros sintetizados foi determinado por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). O grau de substituição do polímero (DS) foi determinado atendendo aos valores de percentagem de sódio obtidos na análise ICP-AES aplicando a Equação 3.1⁶³. Os resultados obtidos nesta análise encontram-se expressos na Tabela 3.2.

$$DS = \frac{162 \times \left(\frac{\%Na}{23} \right)}{100 - \left(147 \times \frac{\%Na}{23} \right)} \quad (3.1)$$

Onde, o termo “162” representa a massa molecular de uma unidade de anidroglicose, “147” a massa molecular acrescida à unidade de anidroglicose modificada com a adição do grupo sódio dicarboximetilo e o “23” refere-se à massa molecular do sódio. Note-se que para o cálculo do grau de substituição a %Na encontra-se sempre dividida por dois pois o grupo substituinte apresenta dois grupos carboxilato⁶³.

Tabela 3.2: Resultados obtidos na análise ICP-AES dos polímeros sintetizado (3a-3f e 3h) e os valores de grau de substituição (DS) e rendimento molar determinados.

Polímero	C _{Na} (mg/ml)	m _{Na} (mg)	%Na	DS	η _{molar} (%)
3a	3.9040	0.0822	0.390	0.140	-
3b	17.394	0.0348	1.739	0.060	-
3c	57.256	0.1145	5.725	0.247	62
3d	36.134	0.1445	3.613	0.144	98
3e	50.108	0.2004	5.010	0.210	-
3f ^a	36.432	0.0756	3.643	0.145	-
3h	11.847	0.0239	1.184	0.043	98

^a Celulose linters.

Ao analisar os resultados obtidos de DS para cada polímero sintetizado quer heterogeneamente quer homogeneamente podemos averiguar o sucesso da síntese. Começando pelos polímeros sintetizados heterogeneamente 3a e 3b verificamos que ocorreu, como esperado, uma maior substituição no polímero sintetizado com uma maior quantidade de NaBMA⁷⁵. Por sua vez, os polímeros sintetizados homogeneamente, 3c - 3f e 3h, apresentam valores de DS que validam a funcionalização da celulose. Verifica-se que o solvente utilizado na dissolução da celulose teve efeito na adição dos grupos carboxilato ao polímero. O polímero 3c sintetizado em NaOH/ureia/H₂O mostra ser o mais substituído dos polímeros sintetizados homogeneamente, com um DS de 0.247, validando o observado na

análise do espectro de infravermelho. O polímero **3d** sintetizado em formato de trietilmetilamônio apresenta um valor de **DS** de 0.144. De seguida os polímeros **3e** e **3f** sintetizados em **AMIMCl** apresentam valores de **DS** de 0.210 e 0.145 respetivamente, esta diminuição de substituição dos dois polímeros era esperada sendo que a síntese do **3f** partiu de uma celulose com uma cadeia celulósica maior (linters) com fibras mais complexas e por isso menos reativas. Por fim, o **3h** sintetizado em **DMAc**/LiCl apresenta valores de **DS** muito inferiores aos restantes polímeros. Ao comparar os valores para todos os polímeros sintetizados homogeneamente nos solventes não aquosos verificamos que efetivamente o **LI AMIMCl** é o solvente mais promissor.

Ao comparar os resultados obtidos de **DS** da síntese heterogénea e homogénea têm de se ter em conta que não foi utilizado o mesmo número de equivalentes de **NaBMA**. De modo a poder comparar os resultados obtidos heterogeneamente e homogeneamente, de forma mais coerente, vamos ter em conta o valor de **DS** obtido experimentalmente no laboratório por outro estudante que realizou a síntese de **DCMC** em condições heterogéneas com o rácio molar 1:3:3 (**AGU**:**BMA**:**NaOH**) obtendo um valor de **DS** 0.482. Verificamos assim uma menor substituição dos polímeros obtidos homogeneamente em relação ao obtido em condições heterogéneas, o que mostra as dificuldades da síntese homogénea que ainda não se pode considerar otimizada.

Com o valor de grau de substituição é possível determinar o rendimento molar dos polímeros sintetizados, sendo que têm de se ter em conta a substituição do polímero para determinar a massa molecular do produto obtido. O polímero sintetizado homogeneamente no solvente aquoso **3c** foi obtido com um rendimento de 62% indicando que apesar de ser o polímero sintetizado homogeneamente mais substituído a sua síntese não é muito eficiente. Ambos os polímeros **3d** e **3h** apresentam um rendimento molar de 98%. Por fim, os polímeros sintetizados heterogeneamente **3a** e **3b** e em **AMIMCl** **3e** e **3f** apresentam rendimentos molares impossíveis superiores a 100% o que indica que possa ter ocorrido o aprisionamento de moléculas de solvente nas fibras do polímero ou possivelmente, para os produtos sintetizados em **AMIMCl**, pode ser outra evidência de interações entre a celulose e o **LI**.

3.4.3 Avaliação da estrutura cristalina da celulose através de difração raio-X

A estrutura cristalina dos polímeros é avaliada por difração de raio-X (**Figura 3.11**), pois este é o único método que provê uma medida direta dos comprimentos e ângulos das ligações C-C, é deste modo o método definitivo para provar as estruturas dos derivados da celulose⁷⁶. O espectro de celulose microcristalina natural apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração: 23° (002), 21° (021), 17° (101) e 15° (101)⁷⁷ e um pico cristalino fraco a 34° (004)⁷⁶, onde (002), (021), (101), (004) referem-se ao índice de Miller dos planos cristalinos de cada pico expressos na bibliografia^{78,79}. Por sua vez celulose do tipo II espera-se que apresente picos com menos intensidade, o que indica uma redução significativa de cristalinidade do polímero⁷⁷, com os seguintes ângulos de

difração: 20° (002) e 12.5° (101)⁷⁸. Através das análises de difração por raio-X é possível determinar o índice de cristalinidade, através da [Equação 3.2](#), que expressa a quantidade de regiões cristalinas na molécula em relação às regiões amorfas⁸⁰. Os resultados obtidos nesta análise encontram-se expressos na [Tabela 3.3](#).

$$I_c = 1 - \left(\frac{I_{\min}}{I_{\max}} \right) \quad (3.2)$$

Onde “ $I_{\min}$ ” corresponde ao valor mínimo de intensidade do plano (101), referente às regiões amorfas da amostra e “ $I_{\max}$ ” corresponde ao valor máximo de intensidade do plano (002), referente às zonas cristalinas da amostra⁸¹.

Tabela 3.3: Valores de índice de cristalinidade obtidos por difração raio-X.

Amostra	$2\theta^\circ$	$I_{\min}$	$2\theta^\circ$	$I_{\max}$	I_c
MCC ^a	15.0	1250	23.0	3500	0.6429
DCMC ^b	12.5	1239	20.5	2331	0.4685
3a	12.3	1668	20.4	3269	0.4898
3b	12.1	1801	20.2	3484	0.4831
3c	13.1	970	23.0	1017	0.0462
3d	14.7	1101	22.6	1888	0.4168
3e	14.5	1382	22.6	2298	0.5209
3f ^c	12.9	966	22.0	1576	0.3871
3h	12.5	1022	20.9	2147	0.5240

^a Valores retirados da literatura⁸².

^b Valores retirados da literatura de um DCMC sintetizado heterogeneamente com DS de 0.03⁸².

^c Celulose linters.

Ao analisar os valores de índice de cristalinidade obtidos para cada DCMC sintetizado, quer heterogeneamente quer homogeneamente verificou-se uma diminuição considerável da cristalinidade dos polímeros funcionalizados em comparação com MCC no seu estado natural, o que seria de esperar ocorrendo a quebra da estrutura macromolecular da celulose com a introdução do malonato no polímero. Verificou-se que o polímero mais substituído 3c apresenta um I_c de 0.0462 indicando que ocorreu a completa destruição da estrutura cristalina da celulose, enquanto o polímero menos substituído o 3h apresenta um valor de I_c de 0.5240 o que indica, como seria de esperar, que quanto mais substituído é o polímero menor é o seu índice de cristalinidade. No entanto, observou-se o contrário para os polímeros sintetizados homogeneamente nos líquidos iônicos, onde, o polímero mais substituído 3e apresenta um I_c de 0.5209 e o menos substituído 3d um I_c de 0.4168. Ao comparar ambos os polímeros sintetizados em AMIMCl verifica-se uma diminuição mais acentuada da cristalinidade no polímero com DP superior 3f indicando que quanto maior o DP do polímero funcionalizado menor será a organização cristalina do polímero obtido. Com esta análise podemos afirmar que a síntese de DCMC em AMIMCl provoca menos danos permanentes na estrutura cristalina do polímero em comparação com o processo de mercerização e os restantes solventes utilizados. Ao comparar os polímeros

obtidos heterogeneamente com os obtidos homogeneamente, tendo em conta o seu valor de **DS**, verificamos uma diminuição de cristalinidade mais acentuada nos polímeros sintetizados homogeneamente, estando de acordo com o previsto teoricamente⁹.

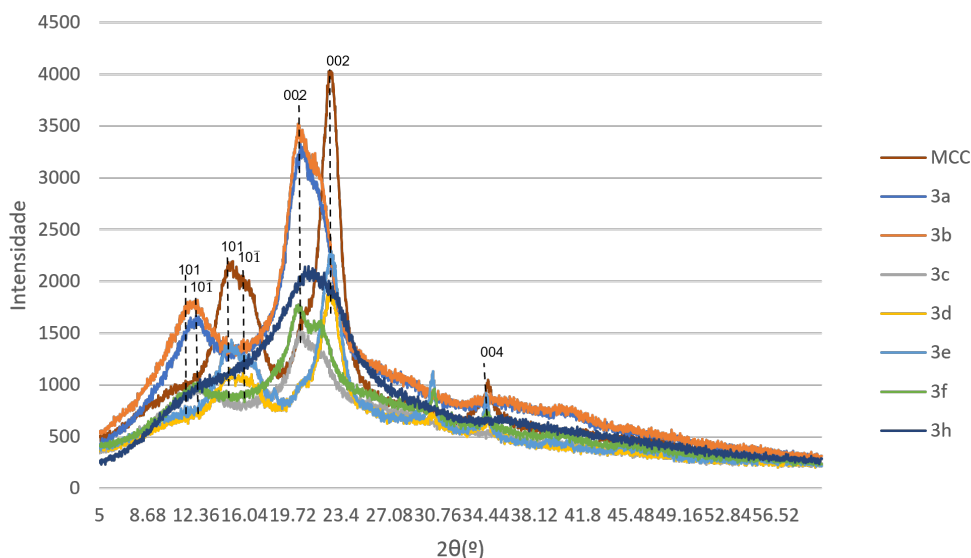


Figura 3.11: Difração de raio-X da MCC⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas heterogeneamente e homogeneamente com os principais planos assinalados.

Na Figura 3.11 encontra-se o espetro de difração de raio-X dos DCMCs sintetizados no laboratório e a MCC utilizada com material de partida na maioria das sínteses. Numa primeira análise verifica-se uma redução de intensidade dos picos de DCMC em comparação com a celulose, o que comprova o observado com o cálculo do **Ic**, que ocorreu uma redução da cristalinidade dos polímeros, sendo que os polímeros sintetizados homogeneamente apresentam uma redução mais significativa.

Comparando os ângulos de difração dos polímeros sintetizados heterogeneamente **3a** e **3b** com o seu material de partida (Figura 3.12) verificamos que apresentavam uma estrutura cristalina semelhante à da celulose regenerada, indicando que o processo de mercerização apesar de se dar heterogeneamente efetivamente simula condições homogêneas. Observa-se também que o polímero menos substituído **3b** apresenta uma intensidade de pico superior ao **3a** o que vai de acordo com os resultados obtidos para o **Ic** para o aumento do **DS** do polímero. Por fim comparou-se estes polímeros com o DCMC sintetizado heterogeneamente expresso na literatura⁸² com um **DS** inferior e verificou-se que apresentava ângulos de difração idênticos aos obtidos, no entanto apresenta uma cristalinidade inferior, que pode ser resultante do uso de cloromalonato de sódio (NaCMA) como reagente⁸² em vez de NaBMA⁶³.

Comparando os DCMCs obtidos homogeneamente no solvente aquoso (**3c**) e em DMAc/ LiCl e (**3h**) com MCC (Figura 3.13) apresentam uma estrutura cristalina com ângulos de difração semelhantes aos de celulose de tipo II observando-se uma diminuição

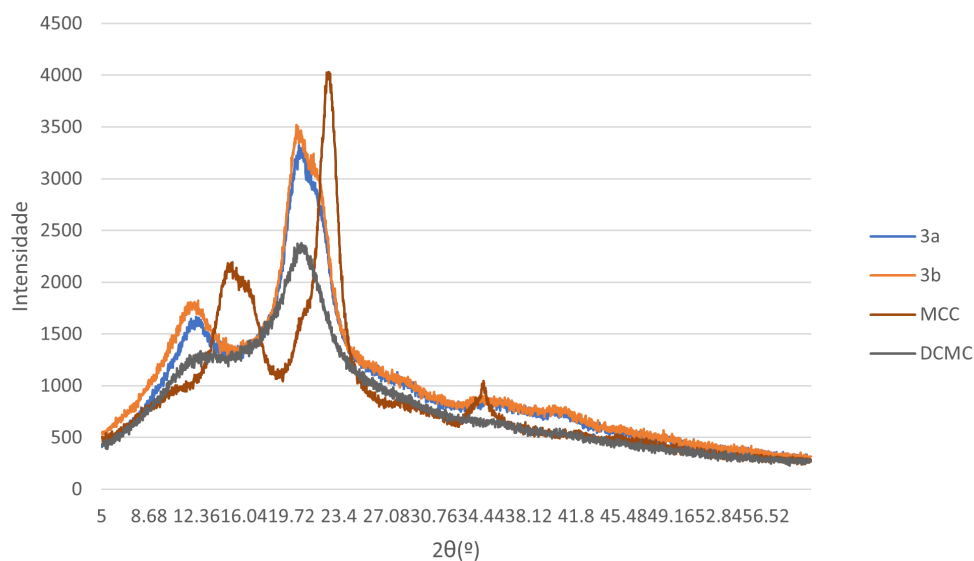


Figura 3.12: Difração de raio-X da MCC,⁸² do DCMC documentado na literatura⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas heterogeneamente, 3a e 3b.

considerável da sua intensidade em comparação com MCC o que indica o enfraquecimento das ligações de hidrogénio e a destruição da estrutura cristalina. Observa-se que o polímero mais substituído 3c apresente uma intensidade muito inferior ao menos substituído 3h o que vai de acordo com os resultados obtidos para o Ic para o aumento do DS do polímero. Além disso o polímero 3h aparenta ter reduzido consideravelmente a sua zona amorfa o que indica que o solvente DMAc/LiCl possa ter a capacidade de cristalizar a celulose.

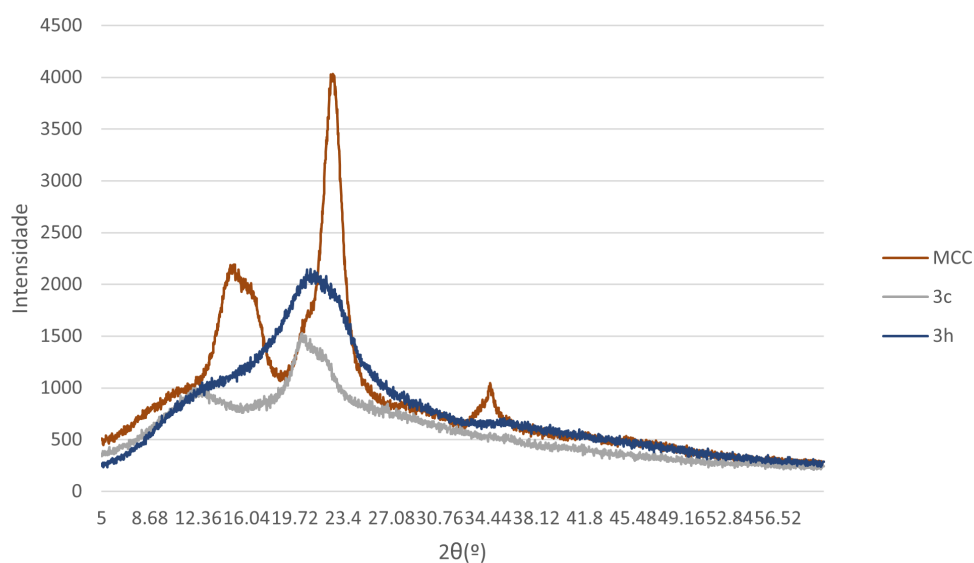


Figura 3.13: Difração de raio-X da MCC⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas homogeneamente, 3c e 3h.

Por sua vez, ao analisar os padrões de difração de raio-X dos DCMCs sintetizados homogeneamente nos LIs (Figura 3.14), 3d e 3e, não se observa alteração dos ângulos de difração do polímero em relação à celulose, mantendo-se ambos com uma estrutura cristalina de tipo I. Como segundo a literatura a dissolução da celulose em AMIMCl provoca uma alteração da estrutura cristalina de tipo I para tipo II⁵² verificamos que a conversão de celulose a DCMC tem algum efeito na preservação da macroestrutura do polímero. Além disso os polímeros solubilizados nos solventes iônicos apresentam o pico cristalino desconhecido a 31° que nos indica que ocorreu uma alteração adicional na estrutura cristalina do DCMC com o uso dos LIs em comparação com os restantes solventes.

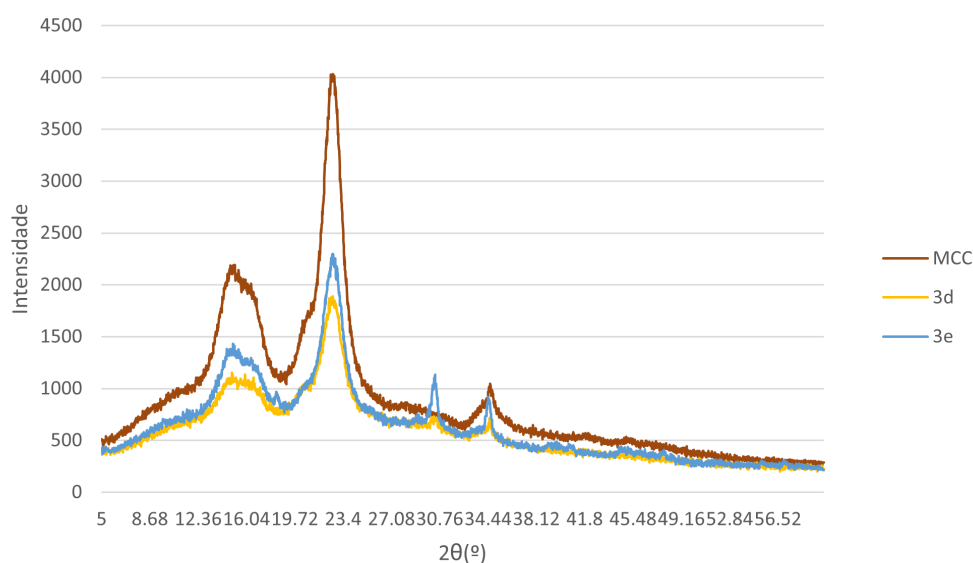


Figura 3.14: Difração de raio-X da MCC⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas homogeneamente em LIs, 3d e 3e.

Por fim, na Figura 3.15 observa-se a comparação dos padrões de raio-X do DCMC sintetizado com MCC 3e e com fibras linters 3f em AMIMCl. Apesar de a celulose linters apresentar padrões de difração de raio-X iguais aos da MCC⁸³ o DCMC sintetizado com linters apresenta uma alteração da estrutura cristalina de tipo I para tipo II ao contrário do DCMC sintetizado com MCC como material de partida. O que nos indica que quanto maior o DP da celulose maior é a alteração da estrutura cristalina quando submetido a condições homogêneas. É de notar, no entanto que o pico cristalino desconhecido a 31° mantêm-se em ambos os polímeros indicando que as alterações da estrutura cristalina da celulose mantêm-se independentemente do seu comprimento.

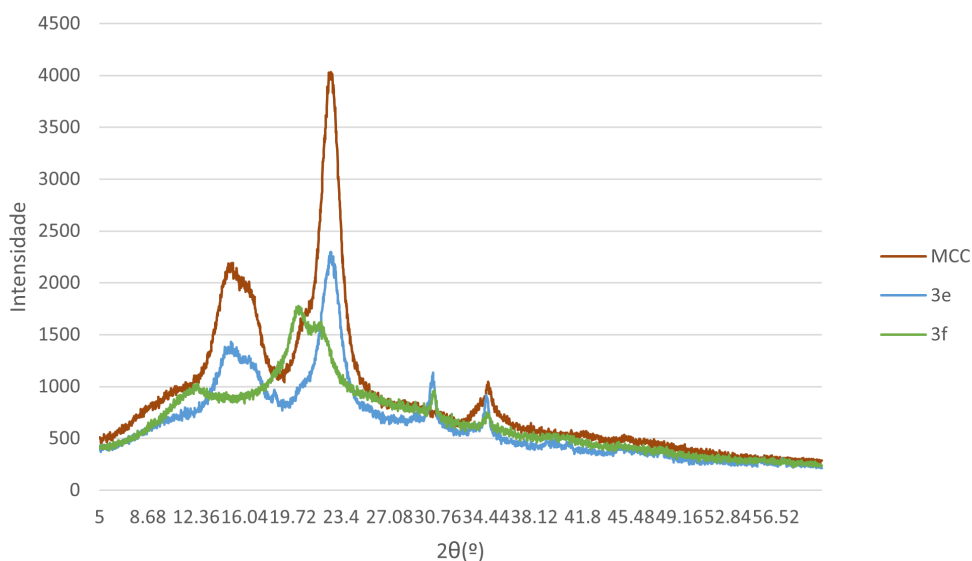


Figura 3.15: Difração de raio-X da MCC⁸² e das amostras de DCMC sintetizadas homogeneamente em AMIMCIs, 3e e 3f.

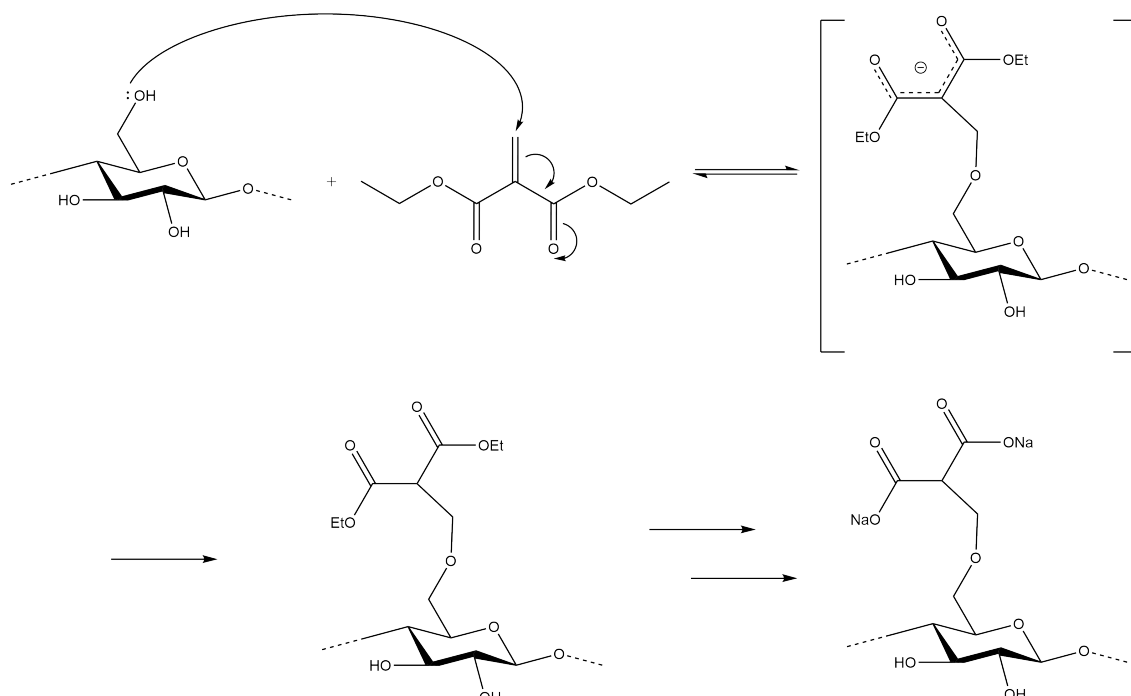
3.4.4 Dissolução do DCMC em AMIMCI

De modo a averiguar a influência do DS do DCMC sintetizado heterogênea na sua dissolução em AMIMCI realizou-se a microdissolução do polímero 3a e 3b com uma lupa de platina aquecida. Verificou-se que o polímero mais substituído o 3a é insolúvel no AMIMCI tendo a temperatura da dissolução alcançado os 120°C, enquanto o polímero menos substituído 3b foi dissolvido rapidamente a 85°C, tendo a total dissolução demorado 30". Deste modo é evidente que quanto mais substituído se encontra a celulose maior será a sua insolubilidade no LI.

3.5 Síntese e caracterização do análogo de DCMC

A síntese do análogo de DCMC foi apenas realizada nas condições homogêneas (Esquema 3.2) utilizadas na síntese do DCMC, pois devido à extrema reatividade do eletrófilo utilizado na reação a sua decomposição seria inevitável tornando a reação heterogênea inviável. Seria uma possibilidade utilizar um processo de ativação de celulose não aquoso para prosseguir com a reação heterogênea deste polímero, no entanto como o objetivo deste trabalho é a funcionalização da celulose em condições homogêneas esse estudo não pareceu relevante. Nesta reação, representada no Esquema 3.16, utilizou-se o 2-metilenomalonato de dietilo (2b) 53% puro como aceitador de Michael que sofre uma adição conjugada formando um enolato intermediário estabilizado por ressonância. A transferência de próton finaliza a adição de Michael. Por fim, de modo a obter o análogo de DCMC o éster adicionado seria submetido a uma hidrólise alcalina de modo a hidrolisar o éster obtendo-se o carboxilato característico do DCMC. É importante notar que este

análogo apresenta um átomo de carbono adicional no esqueleto do polímero podendo aumentar a eficácia de absorção e troca iônica do **DCMC** diminuindo impedimentos estereoquímicos que possam ocorrer com a estrutura fibrilar da celulose.



Esquema 3.16: Mecanismo proposto do análogo de **DCMC** com 2-metilenomalonato de dietilo (**2b**).

As condições reacionais e os rendimentos molares e mássicos dos polímeros sintetizados encontram-se expressos na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4: Condições reacionais e rendimentos mássicos dos polímeros sintetizados com **2b**.

Amostra	Solução	Solvente	Condições reacionais	Razão molar (AGU:2b)	$\eta_{\text{mássico}}(\%)^a$
4a	Homogénea	NaOH,Ureia,H ₂ O	75°, 48h	1:9	-
4b	Homogénea	AMIMCl	85°C, 18h	1:6	7
4c	Homogénea	DMAc /LiCl	70°C, 18h	1:3	70
5a	Heterogénea	-	60°C, 18h	1:2.24	-

^a Relativo à massa inicial de celulose.

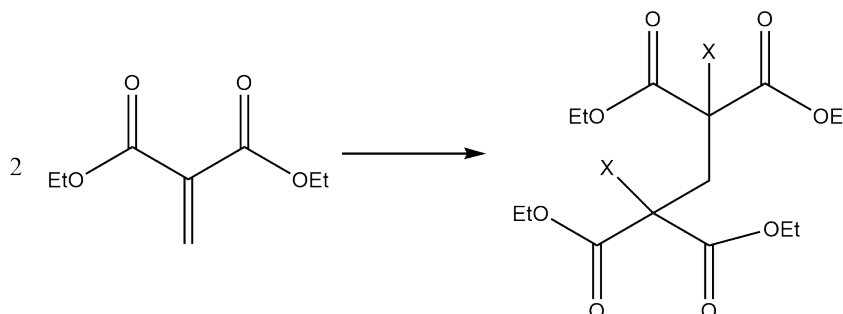
A síntese do éster celulósico foi realizada nos mesmos solventes onde ocorreu a síntese homogénea do **DCMC** com exceção do formato de trietilmetilamónio onde só se conseguiu realizar dissolução parcial da celulose devido a presença de água no sistema. De modo a ser coerente a reação também foi realizada no solvente não derivatizante aquoso (NaOH/Ureia/H₂O) esperando-se que ocorra a decomposição do aceitador de Michael. Sendo a adição de Michael uma reação controlada termicamente todas as reações foram submetidas a elevada temperatura promovendo que a reação ocorra no sentido direto, sendo também realizadas sob atmosfera inerte de modo a evitar a entrada de água nos

sistemas não aquosos⁶⁹.

Ao analisar os rendimentos mássicos obtidos verificou-se uma maior eficiência de reação no solvente **DMAc**/LiCl, não se esperando um **DS** muito grande devido ao rendimento mássico ser inferior a 100%. Já o éter celulósico sintetizado em **AMIMCl** apresenta um rendimento praticamente nulo, tendo-se conseguido recuperar um produto residual que apenas foi suficiente para ser caracterizado por **FTIR-ATR**. Sendo a recuperação do polímero tão diminuta fez nos perguntar se não teríamos sintetizado um polímero extremamente solúvel em solventes convencionais, indicando que se encontrava uniformemente substituído, algo que não se conseguiu confirmar devido à quantidade obtida. No entanto, esta interação entre o 2-metilenomalonato de dietilo e a celulose é bastante interessante e deve ser estudada mais aprofundadamente em trabalhos futuros de modo a entender o porquê de se ter obtido rendimentos tão baixos e se possível desenvolver uma metodologia homogênea com **2b** mais eficiente. O passo de hidrólise do éter celulósico não foi realizado pois a quantidade de polímero obtidas foram muito reduzidas, não tendo sido sintetizado o análogo de **DCMC** desejado.

3.5.1 Caracterização das amostras obtidas por espectroscopia de infravermelho

As amostras **4a**, **4b** e **4c** sintetizadas homogeneamente com 2-metilenomalonato de dietilo (**2b**) e o polímero **5a** sintetizado sem solvente foram caracterizados por **FTIR-ATR** e comparados com a celulose microcristalina (Figura 3.16). Ao analisar os espectros da amostra **4a** verifica-se a ausência das bandas características da celulose, evidenciando que os vestígios insolúveis em **MeOH**/**H₂O** isolados não contêm celulose, mas provavelmente um polímero resultante da polimerização do 2-metilenomalonato de dietilo numa polimerização equivalente à do acrilato de metilo catalisada por água (Esquema 3.17) não tendo sido esclarecidas as causas para a destruição da cadeia celulósica que levaram o seu não isolamento por precipitação.



Esquema 3.17: Esquema reacional proposto da polimerização do 2-metilenomalonato de dietilo, onde X varia consoante o tamanho da cadeia polimérica.

Devido à elevada reatividade do malonato **2b** foi realizada a síntese do éter de celulose com o eletrófilo **2b** sem solvente a 60°C, produzindo a amostra **5a**, verificando-se por

caracterização FTIR-ATR que estas condições não foram suficientes para funcionalizar a celulose, sendo que o espectro de **IV** da mesma não apresenta alteração em relação à **MCC**.

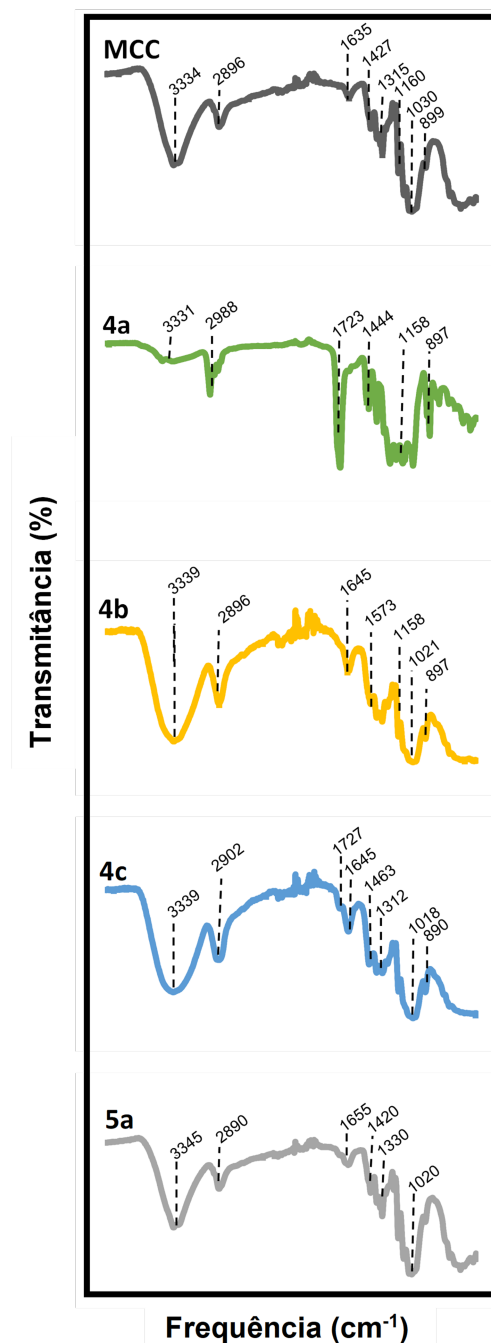


Figura 3.16: Espectros de infravermelho em modo ATR das amostras (**4a-4c**, **5a**) sintetizados com 2-metilenomalonato de dietilo e celulose microcristalina (**MCC**).

Os polímeros **4b** e **4c** por sua vez apresentam todas as bandas características da celulose a 3300cm^{-1} (-OH), a 2887cm^{-1} (C-H), 1435cm^{-1} (-COO) e 1316cm^{-1} (-CO) e 1023cm^{-1} C-O-C da ligação glicosídica da celulose. Verificando-se um aumento considerável da intensidade da banda do -OH e C-H em relação ao material de partida. A 1645cm^{-1} ambos os polímeros apresentam uma pequena banda de carbonilo de ácido ou carboxilato o que

indica que os grupos éster terão sido hidrolisados no processo e que ocorreu efetivamente a funcionalização do polímero. Mais indícios da formação do éter são observados a 1435 e 1316 cm^{-1} referentes a $-\text{COO}$ “*stretching*” simétrico e ao “*stretching*” $-\text{CO}$ respetivamente, observando-se um aumento de intensidade em relação ao material de partida.

3.6 Tosilação da celulose

Uma alternativa à funcionalização da celulose é realizar a tosilatação dos hidroxilos da celulose, formando um éster sulfônico, que é um excelente grupo de saída, por uma simples reação de substituição, tornando o álcool mais suscetível a ataques nucleofílicos⁸⁴. Esta reação é conseguida tratando o álcool com cloreto de tosilo, uma amina e um solvente apropriado⁸⁴. Dando seguimento a trabalho realizado anteriormente no nosso grupo na tosilatação homogénea de celulose, onde foi utilizado com solvente uma solução concentrada de NaOH e DMAc/LiCl⁷⁴, foi realizada a tosilatação nos LI AMIMCl e formato de trietilmetilamónio (Esquema 3.3). As condições reacionais e os rendimentos molares e mássicos dos polímeros sintetizados encontram-se expressos na Tabela 3.5.

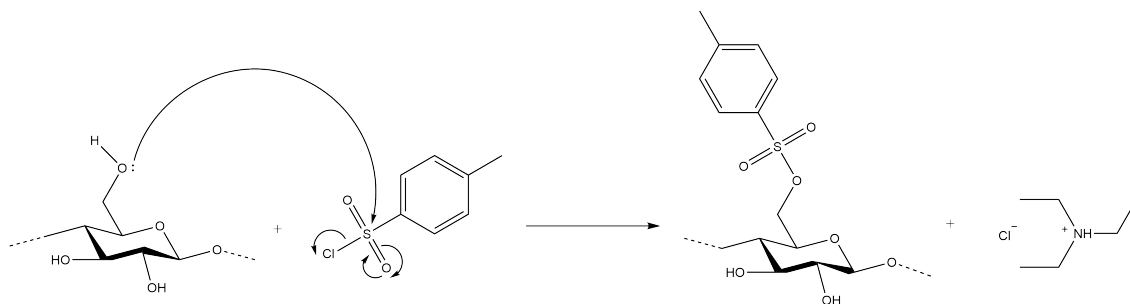
A tosilatação da celulose resulta de um ataque nucleofílico do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ dos hidroxilos da celulose ao cloreto de tosilo (TsCl), com liberação do ião cloreto (Esquema 3.18). Este ião em solução pode por sua vez, formar ácido clorídrico, que levaria à degradação do polímero, ou atuar como nucleófilo formando derivados clorados, reação favorecida na presença de calor, reduzindo significativamente a sua eficiência. Deste modo, é usada trietilamina na reação que armadilha o ácido clorídrico formando o sal hidrocloreto de trietilamina.

Tabela 3.5: Condições reacionais e rendimentos molares e mássicos dos polímeros obtidos da tosilatação da celulose.

Amostra	Solução	Solvente	Condições reacionais	Razão molar (AGU:TsCl:TEA)	$\eta_{\text{molar}}(\%)$	$\eta_{\text{mássico}}(\%)^a$
6a	Homogénea	$[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$	85°C, 24h	1:12:12	19	37
6b	Homogénea	AMIMCl	30°C, overnight	1:12:40	-	-

^a Relativo à massa inicial de celulose.

A tosilatação homogénea em formato de trietilmetilamónio foi bem sucedida obtendo-se o polímero 6a com baixo rendimento mássico, que se deve possivelmente à elevada



Esquema 3.18: Mecanismo proposto da tosilatação da celulose.

temperatura a que a reação foi submetida, proporcionando a formação de produtos secundário clorados, verificando-se um melhor rendimento quando a reação é realizada no solvente aquoso ou DMAc/LiCl ⁷⁴. Por sua vez, a tosilção em AMIMCl não foi bem sucedida, ocorrendo a degradação integral do polímero, evidenciando a dificuldade de realizar reações neste solvente em condições básicas^{9,10}.

3.6.0.1 Caracterização da celulose tosilada

O polímero resultante da tosilção da celulose **6a** obtido em condições homogêneas foi caracterizado por ^1H -RMN (Figura 3.17, (Anexo IV averiguando o sucesso da síntese e o DS do produto obtido. Por sua vez, o polímero foi caracterizado por FTIR-ATR e comparado com a celulose microcristalina utilizada como material de partida (Figura 3.18).

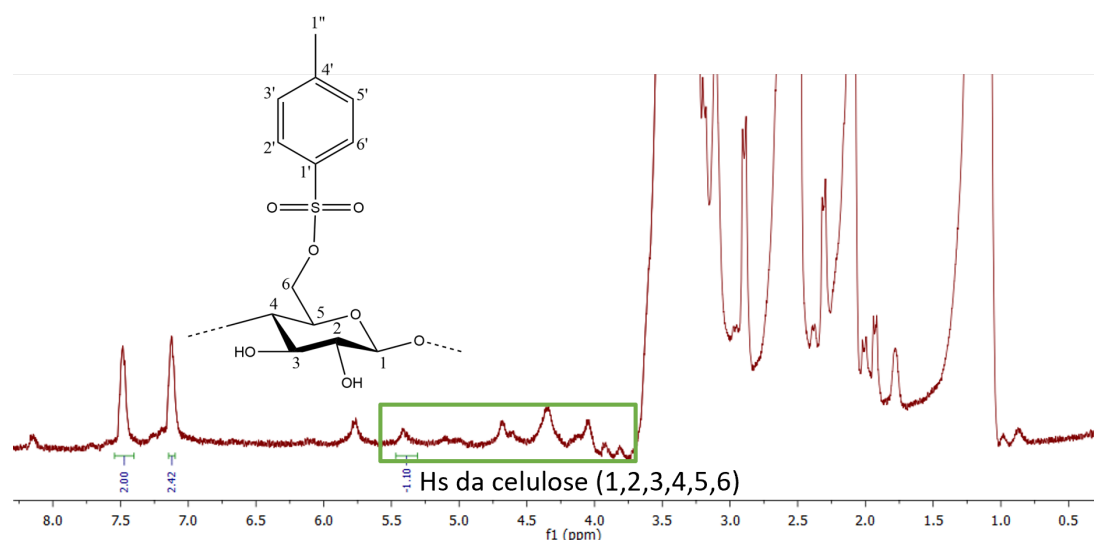


Figura 3.17: Espectro ^1H -RMN do polímero tosilado **6a**.

Inicialmente a substituição do hidroxilo da celulose pelo grupo tosilato foi confirmada pela sua dissolução parcial em DMSO que nos permitiu fazer um espectro ^1H -RMN (Figura 3.17). Neste espectro os prótons da AGU são identificados entre 5.5-3.70 ppm. A 7.5 ppm e 7.1 ppm encontram-se expressos os prótons aromáticos do grupo tosilato referentes a H_2'/H_6' e H_3'/H_5' respectivamente, confirmando a funcionalização da celulose. Ao comparar a integração dos prótons aromáticos do grupo tosilato com o próton anomérico da celulose a 5.48 ppm é possível determinar o grau de substituição do produto sintetizado. Como os prótons do grupo tosilato integram para 4 e o próton anomérico para 1 verificamos que existe 1 grupo tosilato por cada unidade de glucose, ao seja um DS de 1. É importante notar que o valor de DS obtido em formato de trietilmetilamônio é inferior ao obtido numa solução concentrada de NaOH, DS de 1.4⁷⁴, e em DMAc/LiCl , DS de 2⁷⁴. Com o valor de DS do polímero obtido conseguimos determinar o seu rendimento molar obtendo um rendimento de 19%.

Uma vez confirmada a integração do grupo de tosilato no esqueleto da celulose prosseguimos com a análise do espectro de infravermelho do polímero **6a** comparando-o com

MCC (Figura 3.18). As bandas características da celulose 3338 cm^{-1} (-OH), a 2901 cm^{-1} (C-H), 1435 cm^{-1} (-COO) e 1356 cm^{-1} (-CO) e 1050 cm^{-1} C-O-C são facilmente identificadas, confirmando a sua presença na amostra. A 2901 cm^{-1} verifica-se um aumento de intensidade no polímero **6a** em relação à celulose microcristalina sendo a presença de ligações (-CH) aromáticos no grupo substituinte responsáveis por este aumento. A 1428 cm^{-1} verifica-se a banda referente a uma ligação covalente sulfonato (-SO₂), a 1366 cm^{-1} encontra-se a banda referente a grupo sulfona (-SO₂), a 1158 cm^{-1} encontra-se a banda referente os esteres sulfónicos (-SO₂) e a 805 cm^{-1} refere-se à ligação (-CH) de um anel aromático, confirmando o observado no espectro ¹H-RMN.

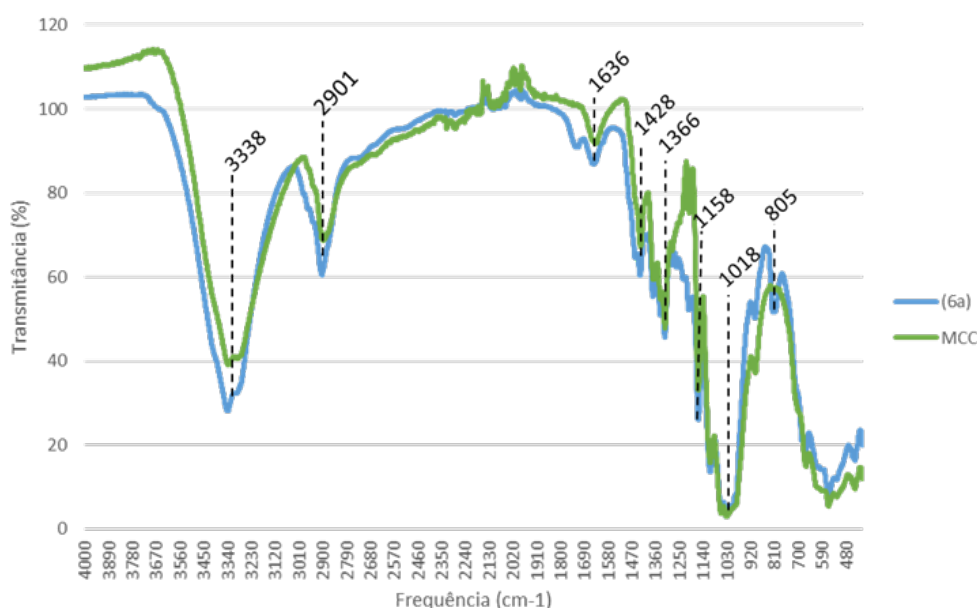


Figura 3.18: Espectro infravermelho da celulose tosificada **6a** e celulose microcristalina (MCC).

3.7 Regeneração da celulose

Ao longo do desenvolvimento de uma metodologia homogênea de éteres de celulose deparamo-nos com a possibilidade de os solventes utilizados não serem inertes e interagirem com a celulose alterando a estrutura da celulose permanentemente. Deste modo, foi feita a regeneração de celulose dissolvida em NaOH/Ureia/H₂O, AMIMCl e DMAc/LiCl, obtendo-se os polímeros **7a**, **7b** e **7c** respetivamente, não tendo sido estudada a regeneração nos restantes líquidos iónicos onde só foi possível obter dissolução parcial. Os polímeros regenerados foram então caracterizados por FTIR-ATR e termogravimetria onde as suas propriedades térmicas foram comparadas com MCC.

3.7.1 Caracterização da celulose regenerada

Os polímeros **7a**, **7b** e **7c** regenerados foram caracterizados por FTIR-ATR e comparados com a celulose microcristalina (Figura 3.19). Ao analisar o espectro é possível identificar claramente todas as bandas características da celulose a $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$ (-OH), a $\approx 2887\text{ cm}^{-1}$ (C-H), $\approx 1435\text{ cm}^{-1}$ (-COO) e $\approx 1316\text{ cm}^{-1}$ (-CO) e $\approx 1023\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) da ligação glicosídica da celulose com uma ligeira diminuição de frequência na maior parte das bandas, que de acordo com a bibliografia indica que ocorreu uma redução da estrutura cristalina do polímero, sendo que, a celulose do tipo I utilizada inicialmente passou a apresentar uma estrutura de celulose do tipo II⁷⁹. Esta afirmação pode ser confirmada analisando as estruturas cristalinas dos polímeros regenerados por difração de raio-X, no entanto não foi possível realizar esta análise devido a uma avaria do equipamento.

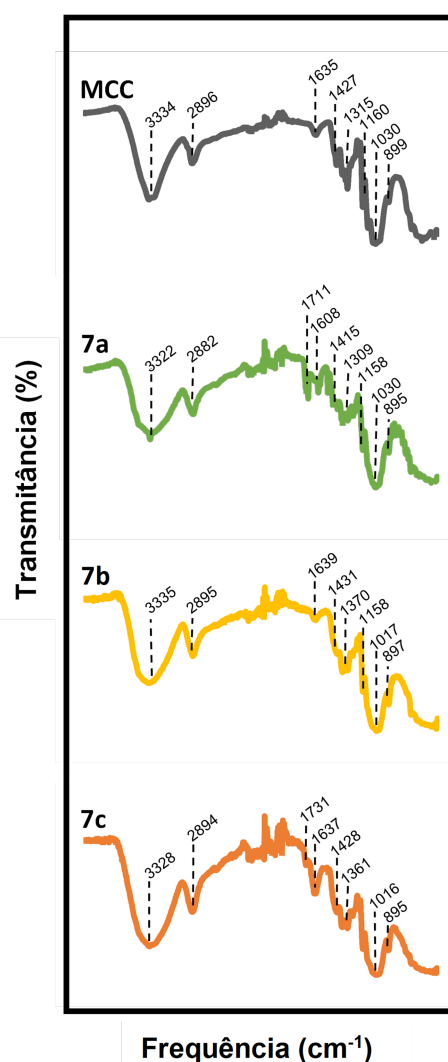


Figura 3.19: Espectro infravermelho da celulose microcristalina regenerada (**7a-7c**) e celulose microcristalina (**MCC**).

De todas as celulosas regeneradas a dissolvida em **AMIMCl 7b** é a que apresenta

maiores semelhanças com MCC, indicando que as interações entre a celulose e o solvente observadas anteriormente são mediadas pelos reagentes utilizados na funcionalização do polímero. Por sua vez os polímeros **7a** e **7c** apresentam uma banda a $\approx 1700\text{cm}^{-1}$ que não é referente à MCC no seu estado natural. Ao analisar os espectros dos compostos utilizados na dissolução, nomeadamente ureia para **7a** e DMAc para **7c**, identificamos que ambos apresentam uma banda intensa a $\approx 1677\text{cm}^{-1}$ e 1747cm^{-1} (anexos V e VI) respetivamente indicando que as moléculas de solvente possam ter ficado presas na rede cristalina da celulose.

3.7.2 Termogravimetria (TGA)

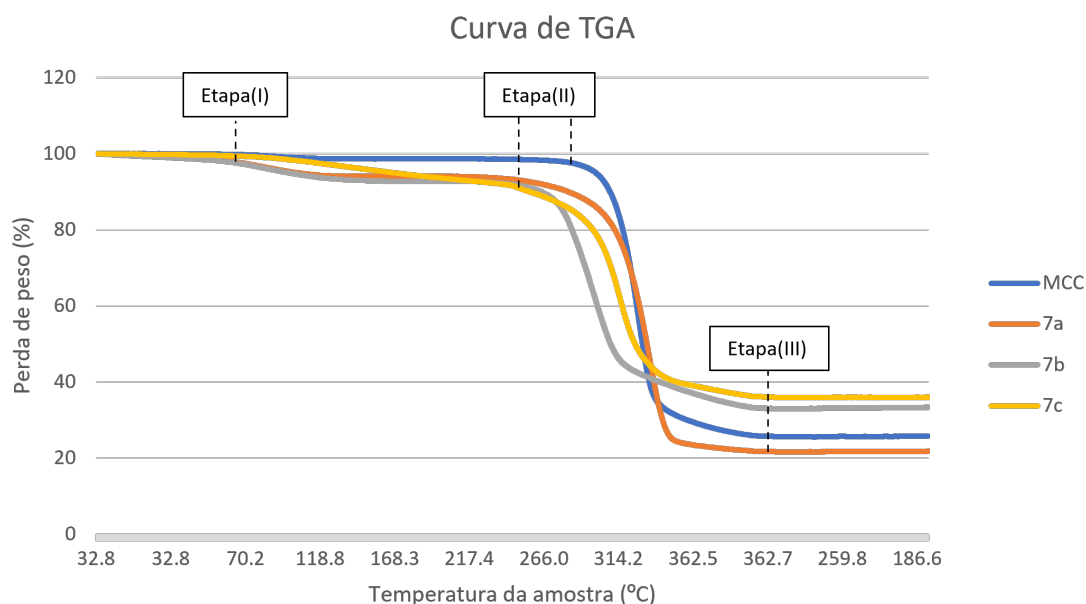


Figura 3.20: Curva de TGA da celulose microcristalina e dos polímeros regenerados (**7a-7c**).

A termogravimetria é essencial para determinar propriedades térmicas da celulose⁵⁴. Esta trata-se de uma técnica destrutiva na qual se monitoriza a variação da massa da amostra em análise em função da temperatura ou do tempo num ambiente de temperatura e atmosfera controlada⁸⁵. Esta técnica possibilita obter informações sobre cada patamar de degradação do polímero. A curva térmica obtida numa análise de TGA de MCC e **7a**, **7b** e **7c** encontra-se representada na Figura 3.20. Ao analisar a curva térmica para as várias amostras verifica-se que a celulose tem três etapas no seu processo de decomposição. A primeira etapa (I) ocorre por volta dos 100°C onde se verifica uma ligeira perda de massa, que se deve maioritariamente à evaporação de humidade retida no polímero⁷⁸. De seguida na segunda etapa (II) inicia-se a degradação do polímero em análise onde a MCC a celulose original começou a decompor-se a 266°C enquanto os polímeros regenerados **7a**, **7b** e **7c** começaram a degradar-se 191°C, 182°C e 170°C respetivamente. A

50% de degradação a amostra de celulose microcristalina encontrava-se a 328°C, o polímero regenerado de solvente aquoso **7a** encontrava-se a 332°C, o polímero recuperado do **LI 7b** encontrava-se a 308°C e o polímero recuperado de um solvente orgânico na presença de um sal inorgânico **7c** encontrava-se a 324°C. Estes valores mostram que a termoestabilidade das celulosas regenerada é inferior à celulose original, indicando que apresentam uma estrutura cristalina menos organizada que a da celulose microcristalina, demonstrando que a dissolução da celulose insere danos permanentes na sua estrutura macromolecular. É de notar que a celulose regenerada do solvente aquoso é a que apresenta uma estabilidade térmica mais semelhante à da celulose original com algumas discrepâncias, justificadas pela quebra de ligações intra e intermoleculares da estrutura da celulose. Por fim, a degradação deu-se por terminada na etapa (III) a 393°C, 340°C, 363°C e 363°C para **MCC**, **7a**, **7b** e **7c** respetivamente, dando se início ao arrefecimento da amostra, mantendo-se constante a sua massa.

3.8 Solvente reciclado

Os **LI** utilizados neste projeto sempre que possível foram reciclados e reutilizados. Após a funcionalização ou regeneração da celulose os **LIs** residuais no filtrado foram recuperados por destilação sob pressão reduzida de modo a remover a água e metanol utilizadas na precipitação dos polímeros. No caso das funcionalizações da celulose os solventes foram subsequentemente lavados com o solvente apropriado, tendo em conta os reagentes utilizados. A sua pureza foi sempre confirmada por $^1\text{H-RMN}$ antes de prosseguir com a sua reutilização. No caso da reutilização do **AMIMCl** verificou-se que após algumas utilizações na síntese de **DCMC** em condições homogêneas o solvente perdia a capacidade de dissolver a celulose apesar do seu espectro $^1\text{H-RMN}$ demonstrar que o **LI** se encontrava puro. De modo a perceber o porquê desta mudança de comportamento realizou-se uma análise elementar do solvente em questão, obtendo-se os valores expressos na **Tabela 3.6**. A hipótese proposta para esta perda de capacidade de dissolução do solvente é que tenha ocorrido a troca do contra ião cloreto do **LI** por brometo proveniente do bromatonato de sódio utilizado na funcionalização da celulose. Para corroborar essa hipótese foi calculada a composição elementar do cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio e do brometo de 1-alil-3-metilimidazólio, obtendo-se os valores expressos na **Tabela 3.7** e **Tabela 3.8** respetivamente. Ao comparar os valores simulados com os obtidos para a amostra em análise verificamos que não tínhamos apenas um produto na amostra, sendo que o valor da análise elementar realizada não correspondia a nenhuma das simuladas, no entanto apresenta uma maior parecença à análise do brometo de 1-alil-3-metilimidazólio que a do cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio. Deste modo, podemos afirmar que a amostra em análise contém uma mistura de **LIs**, sendo que o que apresenta uma maior quantidade do **LI** bromado que o clorado. Verificando-se assim que quanto mais eletronegativo for o anião do **LI** melhores resultados de dissolução se obtêm⁵⁴. Uma alternativa para que tal troca não ocorra durante a eterificação da celulose com malonato seria o uso de **NaCMA**⁸²,

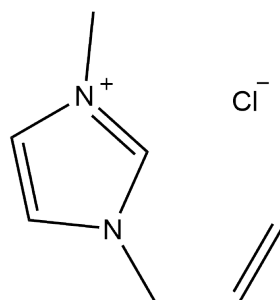
no entanto este é muito menos reativo esperando-se deste modo a obter valores de **DS** inferiores aos obtidos com o bromalonato de sódio.

Após a realização da tosilção em condições homogêneas procedeu-se com a reciclagem dos **LIs** utilizados na dissolução da celulose, no entanto, não foi possível reutilizar o solvente. Pois os sais de amónio do ácido p-toluenossulfónico formados mantêm-se nos solventes não sendo possível extraí-los nem mesmo realizando uma extração líquido-líquido continua, sendo que o solvente teve de ser descartado após cada tentativa de tosilção da celulose.

Tabela 3.6: Análise elementar do **LI AMIMCl** após alguns usos na síntese de **DCMC** em condições homogêneas.

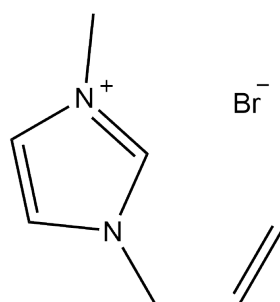
Elementos	Análise elementar
C	43.31
H	6.99
Halogéneos	37.12
N	12.58

Tabela 3.7: Composição elementar de cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (**AMIMCl**).



Elementos	Análise elementar
C	53
H	6.99
Cl	22.35
N	17.66

Tabela 3.8: Composição elementar de brometo de 1-alil-3-metilimidazólio (**AMIMBr**).



Elementos	Análise elementar
C	41.4
H	5.46
Br	39.35
N	13.79

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a síntese de dicarboximetilcelulose (DCMC) e um seu análogo com bromalonato de sódio e 2-metilenomalonato de dietilo em condições heterogêneas e condições homogêneas. Foi também estudada a funcionalização da celulose com cloreto de tosilo em condições homogêneas de forma implementar um bom grupo de saída no esqueleto da celulose, sendo esta uma alternativa para a eterificação da celulose com um grupo malonato.

O sucesso das reações de eterificação foi avaliado por FTIR-ATR com o aparecimento de uma banda a $\approx 1620\text{cm}^{-1}$ referente aos grupos carboxilato inseridos na celulose. Verificou-se que o aumento da quantidade de NaBMA utilizada na síntese aumenta a funcionalização do polímero. O DS dos polímeros preparados foi determinado pela análise do seu conteúdo em sódio por ICP-AES. Foi ainda, analisada a estrutura cristalina dos polímeros preparados por difração raio-X.

Para realizar a síntese de DCMC em condições homogêneas foi necessário desenvolver um sistema de solubilidade da celulose. Para tal, utilizaram-se diferentes tipos de solventes não derivatizantes: solvente aquoso (NaOH/Ureia/ H_2O), e solventes não aquosos (AMIMCl, $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$, [EMIM]Ac, DMAc/LiCl). Foi obtida a total dissolução de 4%(m/m) de celulose em todos estes solventes com exceção do LI [EMIM]Ac em DMSO. Por monitorização por microscopia de luz polarizada verificou-se tanto para AMIMCl como para o formato de trietilmetilamónio que quanto maior a temperatura a que o sistema é submetido mais rápida é a dissolução e como seria de esperar quanto maior o DP da celulose e o DS do DCMC maior é a sua insolubilidade. Por espectroscopia ^1H -RMN e ^{13}C -RMN de uma solução de celulose 14.5%(m/m) em AMIMCl foram identificados sinais que não são referentes nem à celulose nem ao solvente, o que sugere que o solvente não é inerte e pode interagir com a celulose formando espécies indesejadas, que podem reduzir o rendimento de futuras funcionalizações.

O DCMC foi sintetizado homogeneamente com sucesso em todos os solventes utilizados. No espectro de IV dos polímeros sintetizados nos LI (3d, 3e, 3f) foi identificada uma banda a $\approx 825\text{cm}^{-1}$ intensa não referente ao DCMC que pode indicar que os solventes não são inertes ou que ficam armadilhados na estrutura do polímero obtido. Por

análise ICP-AES verificou-se que o polímero sintetizado no solvente aquoso **3c** é o mais substituído apresentando o maior valor de **DS** de 0.247. Dos solventes não aquosos utilizados verificou-se que o **LI AMIMCl** é o solvente mais promissor e o **DMAc/LiCl** o menos onde obtiveram valores de **DS** de 0.210 e 0.043 respectivamente. Por difração de raio-X verificou-se que ocorreu uma redução da cristalinidade dos polímeros sintetizados em comparação com **MCC**, sendo que o **3c** apresentava o menor **Ic** de 0.0462 indicando que a sua estrutura cristalina foi totalmente destruída.

Ao comparar os dados obtidos para os polímeros sintetizados verificamos que ocorre uma menor substituição dos polímeros obtidos homogeneamente em relação aos obtidos heterogeneamente, contrariando o esperado, o que mostra as dificuldades da síntese homogênea.

A tentativa de síntese do análogo de **DCMC** realizada com 2-metilenomalonato de dietilo em meios homogêneos mostraram rendimentos baixos ou muito baixos, o que indica que a metodologia da síntese do análogo de **DCMC** deverá ser repensada.

A tosilação da celulose apenas foi bem sucedida e no formato de trietilmetilamônio, com um rendimento mássico de 37%. A celulose tosilada foi caracterizada por ¹H-RMN confirmando a funcionalização da celulose pela presença de 2 sinais a 7.5 ppm e 7.1 ppm referentes aos prótons aromáticos do grupo tosilo. Através desta análise foi determinado que o polímero obtido apresentava um **DS** de 1 sendo no entanto este inferior aos valores obtidos para a tosilação homogênea em soluções concentradas de NaOH, **DS** de 1.4⁷⁴, e em **DMAc/LiCl**, **DS** de 2⁷⁴.

De acordo com os princípios da química verde os **LI** utilizados nas reações foram sempre que possível reciclados e reutilizados. No entanto, verificou-se que na síntese de **DCMC** em **AMIMCl** a capacidade de dissolução do solvente diminui ao longo do tempo ocorrendo a troca do contra íon cloreto pelo brometo do eletrófilo utilizado, confirmando assim que quanto mais eletronegativo for o anião do **LI** melhores resultados de dissolução se obtêm⁵⁴.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. M. Lourenço. *The NOVAthesis L^AT_EX Template User's Manual*. NOVA University Lisbon. 2021. URL: <https://github.com/joaomlourenco/novathesis/raw/master/template.pdf> (ver p. ii).
- [2] R. J. Moon et al. *Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites*. Vol. 40. 7. 2011, pp. 3941–3994. ISBN: 1765496829. DOI: [10.1039/c0cs00108b](https://doi.org/10.1039/c0cs00108b) (ver p. 1).
- [3] J. Schurz. “‘Trends in polymer science’. A bright future for cellulose”. Em: *Progress in Polymer Science (Oxford)* Vol. 24 Num. 4 (1999), pp. 481–483. ISSN: 00796700. DOI: [10.1016/S0079-6700\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00011-8) (ver p. 1).
- [4] Y. Li et al. “Towards a molecular understanding of cellulose dissolution in ionic liquids: Anion/cation effect, synergistic mechanism and physicochemical aspects”. Em: *Chemical Science* Vol. 9 Num. 17 (2018), pp. 4027–4043. ISSN: 20416539. DOI: [10.1039/c7sc05392d](https://doi.org/10.1039/c7sc05392d) (ver pp. 1, 2).
- [5] C. Bringham. *Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics*. Elsevier Inc., 2017, pp. 753–770. ISBN: 9780128095492. DOI: [10.1016/B978-0-12-809270-5.00027-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00027-3). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00027-3> (ver p. 1).
- [6] A. C. O’Sullivan. “Cellulose: The structure slowly unravels”. Em: *Cellulose* Vol. 4 Num. 3 (1997), pp. 173–207. ISSN: 09690239. DOI: [10.1023/A:1018431705579](https://doi.org/10.1023/A:1018431705579) (ver pp. 1, 3–5, 14).
- [7] C. Chang e L. Zhang. “Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects”. Em: *Carbohydrate Polymers* Vol. 84 Num. 1 (2011), pp. 40–53. ISSN: 01448617. DOI: [10.1016/j.carbpol.2010.12.023](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023> (ver p. 1).
- [8] X. Qiu e S. Hu. ““Smart” materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications”. Em: *Materials* Vol. 6 Num. 3 (2013), pp. 738–781. ISSN: 19961944. DOI: [10.3390/ma6030738](https://doi.org/10.3390/ma6030738) (ver p. 1).

- [9] M. Granström. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*. May. 2009. ISBN: 9789529254682 (ver pp. 1–5, 7, 9, 11–16, 18, 38, 41, 42, 46, 53, 61).
- [10] D. Klemm et al. *Comprehensive Cellulose Chemistry: Volume I: Fundamentals and analytical Methods*. Vol. 1. 1998, p. 260. ISBN: 3527294139 (ver pp. 1–3, 5–11, 13–16, 38, 49, 61).
- [11] N. Zhang et al. “Cellulose-hemicellulose interaction in wood secondary cell-wall”. Em: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* Vol. 23 Num. 8 (2015). ISSN: 1361651X. DOI: [10.1088/0965-0393/23/8/085010](https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/085010) (ver p. 2).
- [12] D. Klemm et al. “Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material”. Em: *Angewandte Chemie - International Edition* Vol. 44 Num. 22 (2005), pp. 3358–3393. ISSN: 14337851. DOI: [10.1002/anie.200460587](https://doi.org/10.1002/anie.200460587) (ver pp. 2–5).
- [13] T. Heinze, O. A. E. Seoud e A. Koschella. *Springer Series on Polymer and Composite Materials Cellulose Derivatives Synthesis, Structure, and Properties*. 2018, p. 1. ISBN: 9783319731674. URL: <http://www.springer.com/series/13173> (ver pp. 2–4, 7–11, 14, 15, 17, 18).
- [14] I. Union, A. Chemistry e M. Way. “Structural Features”. Em: *Aircraft Engineering and Aerospace Technology* Vol. 43 Num. 2 (1971), pp. 11–15. ISSN: 00022667. DOI: [10.1108/eb034728](https://doi.org/10.1108/eb034728) (ver p. 2).
- [15] B. Medronho e B. Lindman. “Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms”. Em: *Advances in Colloid and Interface Science* Vol. 222 Num. (2015), pp. 502–508. ISSN: 00018686. DOI: [10.1016/j.cis.2014.05.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004> (ver pp. 2, 3, 6, 7, 18).
- [16] T. Wuestenberg. *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentals and Applications*. 1st Edition. Wiley-VCH. ISBN: 978-3527337583 (ver pp. 2, 3, 6, 8).
- [17] S. Ateş, E. Durmaz e A. Hamad. “Evaluation Possibilities of Cellulose Derivatives in Food Products”. Em: *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* Vol. 16 Num. 2 (2016), pp. 383–400. ISSN: 1303-2399. DOI: [10.17475/kastorman.289749](https://doi.org/10.17475/kastorman.289749) (ver p. 2).
- [18] A. L. Mohamed, U. P. D. r. n. M. Möller e U. P. D. r. n. A. Pich. “Changing the Properties of Natural Fibres by Coating and of Synthetic Fibres by Infiltration”. Em Vol. PhD Degree Num. (2011), p. 251 (ver pp. 3, 6).
- [19] Y. L. Chen et al. “Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review”. Em: *Cellulose* Vol. 26 Num. 1 (2019), pp. 205–213. ISSN: 1572882X. DOI: [10.1007/s10570-018-2130-7](https://doi.org/10.1007/s10570-018-2130-7). URL: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2130-7> (ver pp. 3, 10–12, 18).

- [20] P. Zugenmaier. "Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers". Em: *Progress in Polymer Science (Oxford)* Vol. 26 Num. 9 (2001), pp. 1341–1417. ISSN: 00796700. DOI: [10.1016/S0079-6700\(01\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00019-3) (ver p. 3).
- [21] Y. Ogawa, H. Chanzy e J.-L. Putaux. "Transmission electron microscopy of cellulose. Part 1: historical perspective". Em: *Cellulose* Vol. 26 Num. 1 (2019), pp. 5–15 (ver p. 4).
- [22] Y. Nishiyama et al. "Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction". Em: *Journal of the American Chemical Society* Vol. 125 Num. 47 (2003), pp. 14300–14306. ISSN: 00027863. DOI: [10.1021/ja037055w](https://doi.org/10.1021/ja037055w) (ver p. 4).
- [23] J. F. Matthews, M. E. Himmel e M. F. Crowley. "Conversion of cellulose I α to I β via a high temperature intermediate (I-HT) and other cellulose phase transformations". Em: *Cellulose* Vol. 19 Num. 1 (2012), pp. 297–306. ISSN: 09690239. DOI: [10.1007/s10570-011-9608-x](https://doi.org/10.1007/s10570-011-9608-x) (ver p. 4).
- [24] M. Bergenstr hle et al. "Simulation studies of the insolubility of cellulose". Em: *Carbohydrate Research* Vol. 345 Num. 14 (2010), pp. 2060–2066. ISSN: 00086215. DOI: [10.1016/j.carres.2010.06.017](https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.06.017) (ver pp. 5, 6).
- [25] B. Medronho e B. Lindman. "Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms". Em: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* Vol. 19 Num. 1 (2014), pp. 32–40. ISSN: 18790399. DOI: [10.1016/j.cocis.2013.12.001](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2013.12.001). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2013.12.001> (ver pp. 6, 7, 10–12).
- [26] O. A. El Seoud e T. Heinze. "Organic esters of cellulose: New perspectives for old polymers". Em: *Advances in Polymer Science* Vol. 186 Num. August (2005), pp. 103–149. ISSN: 00653195. DOI: [10.1007/b136818](https://doi.org/10.1007/b136818) (ver pp. 6–11).
- [27] M. Kostag et al. *Twenty-five years of cellulose chemistry: innovations in the dissolution of the biopolymer and its transformation into esters and ethers*. Vol. 26. 1. Springer Netherlands, 2019, pp. 139–184. ISBN: 1057001821980. DOI: [10.1007/s10570-018-2198-0](https://doi.org/10.1007/s10570-018-2198-0). URL: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2198-0> (ver p. 6).
- [28] B. Lindman, G. Karlstr m e L. Stigsson. "On the mechanism of dissolution of cellulose". Em: *Journal of Molecular Liquids* Vol. 156 Num. 1 (2010), pp. 76–81. ISSN: 01677322. DOI: [10.1016/j.molliq.2010.04.016](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016> (ver pp. 6, 7).
- [29] B. Morgenstern e H. W. Kammer. "On the particulate structure of cellulose solutions". Em: *Polymer* Vol. 40 Num. 5 (1999), pp. 1299–1304. ISSN: 00323861. DOI: [10.1016/S0032-3861\(98\)00267-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00267-5) (ver p. 7).

- [30] H. T. Lokhande. "Dyeing behavior of swollen cotton fibers and swelling mechanisms of intra- and intercrystalline swelling agents". Em: *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 22 Num. 2 (1978), pp. 533–542. ISSN: 10974628. DOI: [10.1002/app.1978.070220220](https://doi.org/10.1002/app.1978.070220220) (ver p. 8).
- [31] A. S. Goikhman et al. "An x-ray diffraction study of intracrystalline swelling of cellulose in solutions of N-methylmorpholine-N-oxide". Em: *Polymer Science U.S.S.R.* Vol. 27 Num. 1 (1985), pp. 135–140. ISSN: 00323950. DOI: [10.1016/0032-3950\(85\)90106-6](https://doi.org/10.1016/0032-3950(85)90106-6) (ver p. 8).
- [32] G. I. Mantanis, R. A. Young e R. M. Rowell. "Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids". Em: *Cellulose* Vol. 2 Num. 1 (1995), pp. 1–22. ISSN: 09690239. DOI: [10.1007/BF00812768](https://doi.org/10.1007/BF00812768) (ver pp. 8, 9).
- [33] B. Philipp, H. Schleicher e W. Wagenknecht. "Influence of cellulose structure on the swelling of cellulose in organic liquids". Em Vol. 1543 Num. 42 (1973), pp. 1531–1543. ISSN: 1936-0959. DOI: [10.1002/polc.5070420356](https://doi.org/10.1002/polc.5070420356) (ver p. 8).
- [34] W. TZE e D. GARDNER. "Swelling of recycled wood pulp fibers: effect on hydroxyl availability and surface chemistry". Em: *Wood and fiber science* Vol. 33 Num. 3 (2001), pp. 364–376. ISSN: 0735-6161 (ver pp. 8, 9).
- [35] T. Budtova e P. Navard. "Cellulose in NaOH – water based solvents : a review To cite this version : HAL Id : hal-01247093". Em: *Cellulose Springer Verlag* Vol. 23 Num. 1 (2017), pp. 6–7 (ver pp. 9, 11, 45).
- [36] L. V. A. Gurgel. "Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana de açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)". Tese de mestrado. 2007, p. 179 (ver p. 9).
- [37] J. Mercer. "John Mercer". Em: *Journal of Chemical Education* Vol. 18 Num. 2 (1941), p. 80. ISSN: 0021-9584. DOI: [10.1021/ed018p80](https://doi.org/10.1021/ed018p80) (ver p. 9).
- [38] N. Sameii et al. "An investigation on the effect of hot mercerization on cotton fabrics made up of open-end yarns". Em: *Journal of Applied Sciences* Vol. 8 Num. 22 (2008), pp. 4204–4209. ISSN: 18125654. DOI: [10.3923/jas.2008.4204.4209](https://doi.org/10.3923/jas.2008.4204.4209) (ver p. 9).
- [39] C. H. Alves. "Cellulose solutions : Dissolution , regeneration , solution structure and molecular interactions". Tese de doutoramento. 2015, p. 144 (ver p. 10).
- [40] T. Heinze e A. Koschella. "Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review". Em: *Polímeros* Vol. 15 Num. 2 (2005), pp. 84–90. ISSN: 1678-5169. DOI: [10.1590/s0104-14282005000200005](https://doi.org/10.1590/s0104-14282005000200005) (ver pp. 10, 11).
- [41] H. Boerstoele et al. "Liquid crystalline solutions of cellulose acetate in phosphoric acid". Em: *Polymer* Vol. 42 Num. 17 (2001), pp. 7363–7369. ISSN: 00323861. DOI: [10.1016/S0032-3861\(01\)00209-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00209-9) (ver p. 10).

- [42] M. D. N. Donald C. Johnson e F. C. Haigh. "DIMETHYL SULFOXIDE/PARAFORMALDEHYDE: A NONDEGRADING SOLVENT FOR CELLULOSE". Em: *East Vol.* Num. 5 (1975) (ver p. 10).
- [43] R. A. Jacobson. "Carbamic Esters from Urea". Em: *Journal of the American Chemical Society* Vol. 60 Num. 8 (1938), pp. 1742–1744. ISSN: 15205126. DOI: [10.1021/ja01275a011](https://doi.org/10.1021/ja01275a011) (ver p. 10).
- [44] H. Sobue, H. Kiessig e K. Hess. "Das System Cellulose–Natriumhydroxyd–Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur". Em: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* Vol. 43B Num. 1 (1939), pp. 309–328. ISSN: 0942-9352. DOI: [10.1515/zpch-1939-4324](https://doi.org/10.1515/zpch-1939-4324) (ver p. 11).
- [45] J. Cai e L. Zhang. "Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions". Em: *Macromolecular Bioscience* Vol. 5 Num. 6 (2005), pp. 539–548. ISSN: 16165187. DOI: [10.1002/mabi.200400222](https://doi.org/10.1002/mabi.200400222) (ver p. 11).
- [46] G. F. Davidson. "4.—The dissolution of chemically modified cotton cellulose in alkaline solutions. Part 3—in solutions of sodium and potassium hydroxide containing dissolved zinc, beryllium and aluminium oxides". Em: *Journal of the Textile Institute Transactions* Vol. 28 Num. 2 (1937), T27–T44. ISSN: 19447027. DOI: [10.1080/19447023708631789](https://doi.org/10.1080/19447023708631789) (ver p. 11).
- [47] B. Xiong et al. "Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: Role of urea". Em: *Cellulose* Vol. 21 Num. 3 (2014), pp. 1183–1192. ISSN: 09690239. DOI: [10.1007/s10570-014-0221-7](https://doi.org/10.1007/s10570-014-0221-7) (ver pp. 11, 38).
- [48] N. Isobe et al. "Role of urea in alkaline dissolution of cellulose". Em: *Cellulose* Vol. 20 Num. 1 (2013), pp. 97–103. ISSN: 09690239. DOI: [10.1007/s10570-012-9800-7](https://doi.org/10.1007/s10570-012-9800-7) (ver pp. 11, 38).
- [49] M. Egal, T. Budtova e P. Navard. "The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions". Em: *Cellulose* Vol. 15 Num. 3 (2008), pp. 361–370. ISSN: 09690239. DOI: [10.1007/s10570-007-9185-1](https://doi.org/10.1007/s10570-007-9185-1) (ver pp. 11, 38).
- [50] C. Zhang et al. "Dissolution mechanism of cellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride: Revisiting through molecular interactions". Em: *Journal of Physical Chemistry B* Vol. 118 Num. 31 (2014), pp. 9507–9514. ISSN: 15205207. DOI: [10.1021/jp506013c](https://doi.org/10.1021/jp506013c) (ver pp. 12, 25, 38).
- [51] A. Pinkert et al. "Ionic liquids and their interaction with cellulose". Em: *Chemical Reviews* Vol. 109 Num. 12 (2009), pp. 6712–6728. ISSN: 00092665. DOI: [10.1021/cr9001947](https://doi.org/10.1021/cr9001947) (ver p. 12).
- [52] H. Zhang et al. "1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose". Em: *Macromolecules* Vol. 38 Num. 20 (2005), pp. 8272–8277. ISSN: 00249297. DOI: [10.1021/ma0505676](https://doi.org/10.1021/ma0505676) (ver pp. 12, 13, 23, 25, 38, 39, 41, 55).

- [53] K. M. Gupta e J. Jiang. "Cellulose dissolution and regeneration in ionic liquids: A computational perspective". Em: *Chemical Engineering Science* Vol. 121 Num. (2015), pp. 180–189. ISSN: 00092509. DOI: [10.1016/j.ces.2014.07.025](https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.07.025) (ver p. 12).
- [54] R. P. Swatloski et al. "Dissolution of cellose with ionic liquids". Em: *Journal of the American Chemical Society* Vol. 124 Num. 18 (2002), pp. 4974–4975. ISSN: 00027863. DOI: [10.1021/ja025790m](https://doi.org/10.1021/ja025790m) (ver pp. 12, 13, 64, 65, 68).
- [55] F. Ibrahim et al. "Dissolution of cellulose with ionic liquid in pressurized cell". Em: *Journal of Molecular Liquids* Vol. 211 Num. (2015), pp. 370–372. ISSN: 01677322. DOI: [10.1016/j.molliq.2015.07.041](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.041). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.041> (ver pp. 13, 25, 38, 39, 44).
- [56] S. Köhler, T. Liebert e T. Heinze. "Ammonium-based cellulose solvents suitable for homogeneous etherification". Em: *Macromolecular Bioscience* Vol. 9 Num. 9 (2009), pp. 836–841. ISSN: 16165187. DOI: [10.1002/mabi.200900156](https://doi.org/10.1002/mabi.200900156) (ver pp. 13, 23, 24, 38, 39).
- [57] R. D. Bezerra et al. "Chemical Functionalization of Cellulosic Materials — Main Reactions and Applications in the Contaminants Removal of Aqueous Medium". Em: *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends* Vol. Num. (2015). DOI: [10.5772/61431](https://doi.org/10.5772/61431) (ver p. 13).
- [58] J. Shokri e K. Adibki. "Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Pharmaceutical Industries". Em: *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications* Vol. Num. (2013). DOI: [10.5772/55178](https://doi.org/10.5772/55178) (ver pp. 13, 14).
- [59] M. Rinaudo e J. Reguant. "Polysaccharide Derivatives". Em: *Natural Polymers and Agrofibras Composites* Vol. Num. January 2000 (2000), pp. 15–39. URL: https://www.researchgate.net/publication/281252506_Polysaccharide_Derivatives (ver pp. 14–16).
- [60] T. Heinze e T. Liebert. "Unconventional methods in cellulose functionalization". Em: *Progress in Polymer Science (Oxford)* Vol. 26 Num. 9 (2001), pp. 1689–1762. ISSN: 00796700. DOI: [10.1016/S0079-6700\(01\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00022-3) (ver pp. 16, 18).
- [61] P. Volhardt e N. Schore. *Organic Chemistry- structure and Function*. 1967 (ver p. 17).
- [62] R. J. Kazlauskas e U. T. Bornscheuer. 7.22 *Enzyme Catalytic Promiscuity: Expanding the Catalytic Action of Enzymes to New Reactions*. Vol. 7. Elsevier Ltd., 2012, pp. 465–480. ISBN: 9780080951683. DOI: [10.1016/B978-0-08-095167-6.00729-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095167-6.00729-1). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095167-6.00729-1> (ver p. 17).
- [63] R. Chagas et al. "Synthesis and characterization of dicarboxymethyl cellulose". Em: *Cellulose* Vol. 27 Num. 4 (2020), pp. 1965–1974. ISSN: 1572882X. DOI: [10.1007/s10570-019-02952-6](https://doi.org/10.1007/s10570-019-02952-6) (ver pp. 18, 26, 32, 34, 35, 44, 50, 53).

- [64] D. B. G. Williams e M. Lawton. "Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants". Em: *Journal of Organic Chemistry* Vol. 75 Num. 24 (2010), pp. 8351–8354. ISSN: 00223263. DOI: [10.1021/jo101589h](https://doi.org/10.1021/jo101589h) (ver p. 19).
- [65] R. Barbucci, M. Casolaro e A. Fini. "Thermodynamics of protonation and copper(II) complex formation of α -aminomalonic acid". Em: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* Vol. Num. 1 (1990), pp. 207–211. ISSN: 14727773. DOI: [10.1039/DT9900000207](https://doi.org/10.1039/DT9900000207) (ver p. 21).
- [66] A. Matsumoto, K. Asano e S. Matsubara. "A chiral phosphoric acid catalyst for asymmetric construction of 1,3-dioxanes". Em: *Chemical Communications* Vol. 51 Num. 58 (2015), pp. 11693–11696. ISSN: 1364548X. DOI: [10.1039/c5cc04124d](https://doi.org/10.1039/c5cc04124d) (ver p. 22).
- [67] F. De-Nanteuil e J. Waser. "Synthesis of aminocyclobutanes by iron-catalyzed [2+2] cycloaddition". Em: *Angewandte Chemie - International Edition* Vol. 52 Num. 34 (2013), pp. 9009–9013. ISSN: 14337851. DOI: [10.1002/anie.201303803](https://doi.org/10.1002/anie.201303803) (ver pp. 22, 36).
- [68] S. Zhang et al. "Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution". Em: *Carbohydrate Polymers* Vol. 81 Num. 3 (2010), pp. 668–674. ISSN: 01448617. DOI: [10.1016/j.carbpol.2010.03.029](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.029). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.029> (ver pp. 24, 38).
- [69] Y. Song et al. "Homogenous modification of cellulose with acrylamide in NaOH/urea aqueous solutions". Em: *Carbohydrate Polymers* Vol. 73 Num. 1 (2008), pp. 18–25 (ver pp. 33, 38, 58).
- [70] A. Bugarin, K. D. Jones e B. T. Connell. "Efficient, direct α -methylenation of carbonyls mediated by diisopropylammonium trifluoroacetate". Em: *Chemical Communications* Vol. 46 Num. 10 (2010), pp. 1715–1717. ISSN: 13597345. DOI: [10.1039/b924577d](https://doi.org/10.1039/b924577d) (ver p. 36).
- [71] A. G. Malofsky et al. *Synthesis of methylene malonates substantially free of impurities*. US Patent 8,609,885. Dez. de 2013 (ver p. 36).
- [72] G. B. Bachman e H. A. Tanner. "Diethyl methylenemalonate". Em: *Journal of Organic Chemistry* Vol. 4 Num. 4 (1939), pp. 493–501. ISSN: 15206904. DOI: [10.1021/jo01216a016](https://doi.org/10.1021/jo01216a016) (ver p. 37).
- [73] C. Rodrigues. *Síntese de Dicarboximetilcelulose em solventes não convencionais*. Rel. téc. 2020 (ver pp. 38, 50).
- [74] F. L. d. A. Fáisca. "Síntese de polímeros sustentáveis para a estabilidade proteica de vinhos brancos". Tese de mestrado. 2019. URL: <http://hdl.handle.net/10362/89465> (ver pp. 38, 60, 61, 68).

- [75] D. Gago et al. "A novel cellulose-based polymer for efficient removal of methylene blue". Em: *Membranes* Vol. 10 Num. 1 (2020), p. 13 (ver p. 50).
- [76] R. H. Marchessault e P. R. Sundararajan. *Cellulose*. Vol. 2. 1983, pp. 11–95. ISBN: 0120656027. DOI: [10.1016/b978-0-12-065602-8.50007-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-065602-8.50007-8) (ver p. 51).
- [77] L. Segal et al. "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer". Em: *Textile Research Journal* Vol. 29 Num. 10 (1959), pp. 786–794. ISSN: 00405175. DOI: [10.1177/004051755902901003](https://doi.org/10.1177/004051755902901003) (ver p. 51).
- [78] D. Zhao et al. "Dissolution of cellulose in phosphate-based ionic liquids". Em: *Carbohydrate Polymers* Vol. 87 Num. 2 (2012), pp. 1490–1494. ISSN: 01448617. DOI: [10.1016/j.carbpol.2011.09.045](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.045) (ver pp. 51, 52, 64).
- [79] S. Y. Oh et al. "Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy". Em: *Carbohydrate research* Vol. 340 Num. 15 (2005), pp. 2376–2391 (ver pp. 51, 63).
- [80] T. A. Surovell e M. C. Stiner. "Standardizing infra-red measures of bone mineral crystallinity: An experimental approach". Em: *Journal of Archaeological Science* Vol. 28 Num. 6 (2001), pp. 633–642. ISSN: 03054403. DOI: [10.1006/jasc.2000.0633](https://doi.org/10.1006/jasc.2000.0633) (ver p. 52).
- [81] G. Buschle-Diller e S. H. Zeronian. "Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers". Em: *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 45 Num. 6 (1992), pp. 967–979. ISSN: 10974628. DOI: [10.1002/app.1992.070450604](https://doi.org/10.1002/app.1992.070450604) (ver p. 52).
- [82] D. Gago, R. Chagas e L. M. Ferreira. "The effect of dicarboxymethyl cellulose on the prevention of protein haze formation on white wine". Em: *Beverages* Vol. 7 Num. 3 (2021). ISSN: 23065710. DOI: [10.3390/beverages7030057](https://doi.org/10.3390/beverages7030057) (ver pp. 52–56, 65).
- [83] X. Chen et al. "Isolation and characterization of acetone-insoluble substances in cellulose acetate prepared by an acetic acid acetylation process". Em: *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY* Vol. 48 Num. 5-6 (2014), pp. 477–483 (ver p. 55).
- [84] H. Jia et al. "Tosylation of alcohols: An effective strategy for the functional group transformation of organic derivatives of polyoxometalates". Em: *Scientific Reports* Vol. 7 Num. 1 (2017), pp. 2–10. ISSN: 20452322. DOI: [10.1038/s41598-017-12633-8](https://doi.org/10.1038/s41598-017-12633-8) (ver p. 60).
- [85] I. PerkinElmer. *Thermogravimetric Analysis (TGA)-A Beginner's Guide*. 2010 (ver p. 64).
- [86] S. S. K. T. K. and J. Hiraishi. *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. URL: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi (acedido em 20/10/2021) (ver pp. 81, 82).

ANEXO I

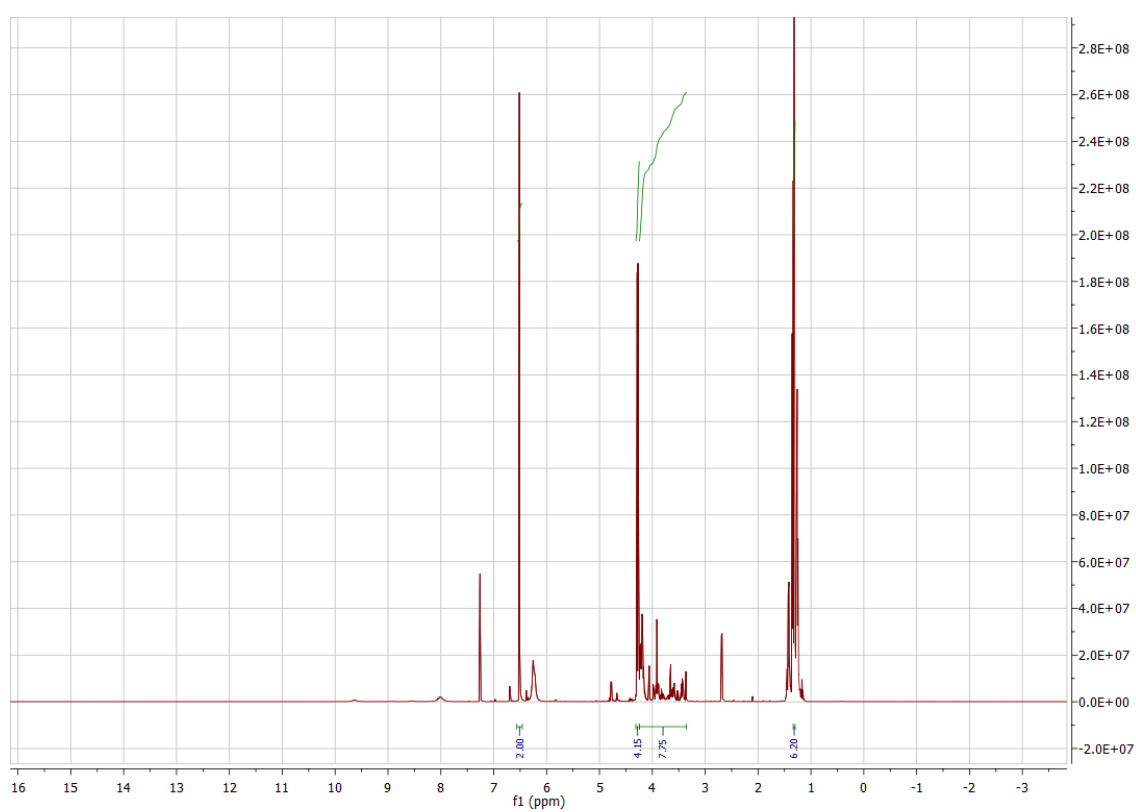


Figura I.1: Espectro de próton do 2-metilenomalonato de dietilo.

ANEXO II

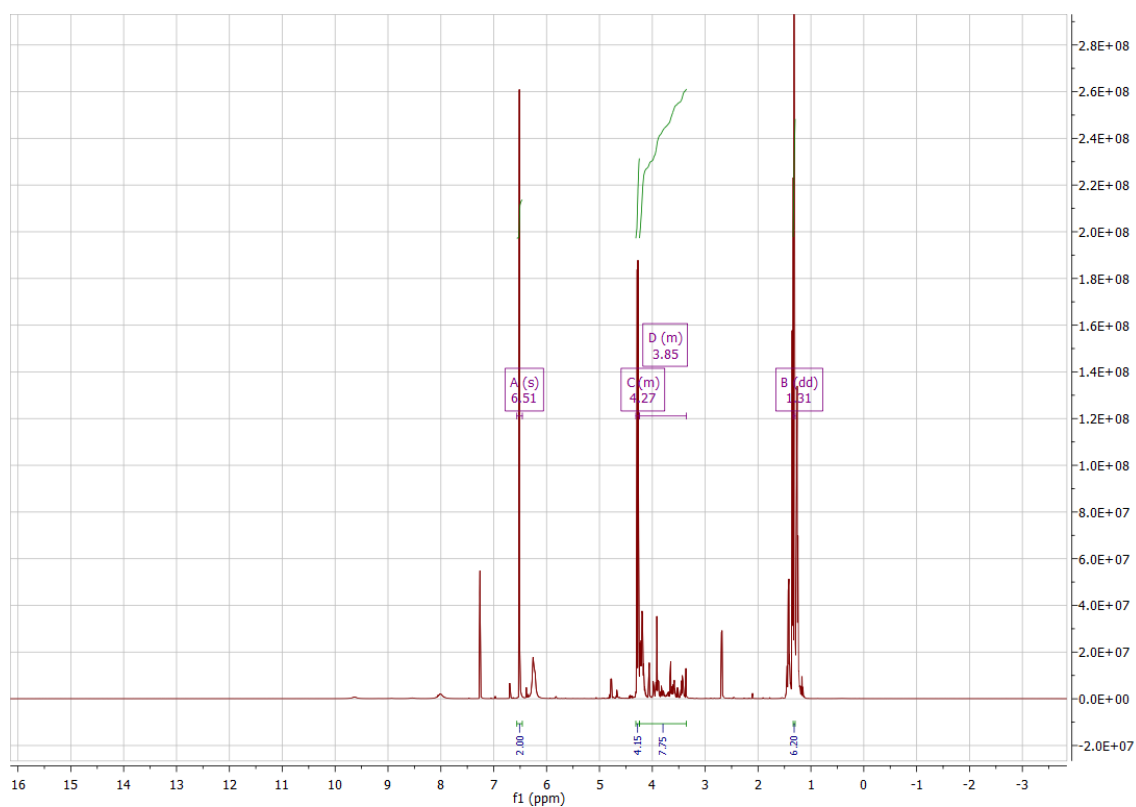


Figura II.1: Espectro ^{13}C -RMN de solução de celulose (MCC) 14.5% em AMIMCl.

ANEXO III

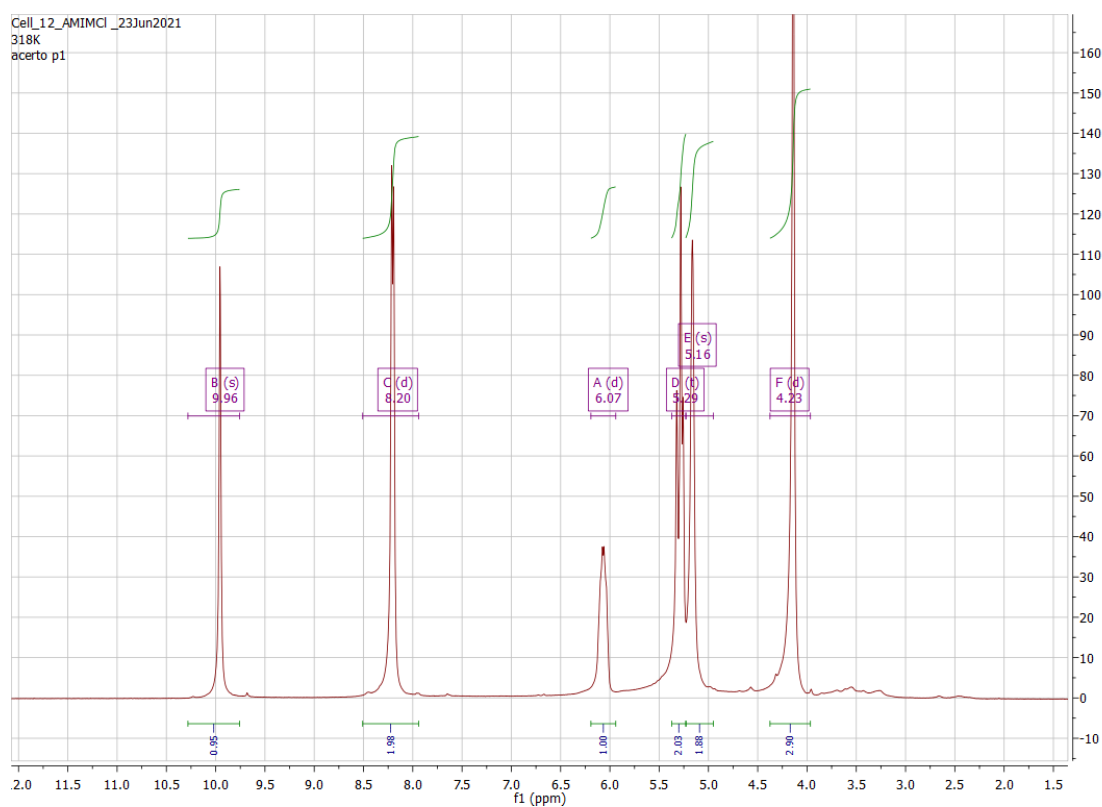


Figura III.1: Espetro ^1H -RMN de solução de celulose (MCC) 14.5% em AMIMCl.

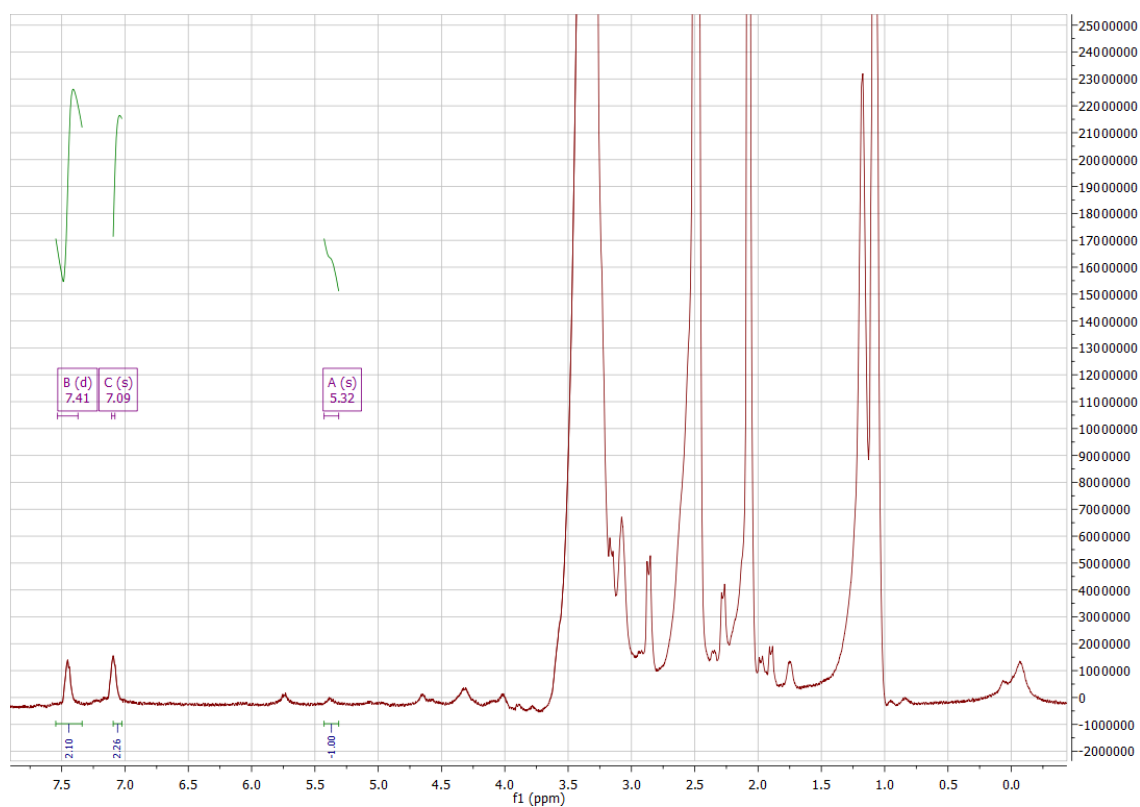


Figura IV.1: Espetro ^1H -RMN da celulose tosilada homogeneamente em Formato de tri-metilamonio.

V

ANEXO V

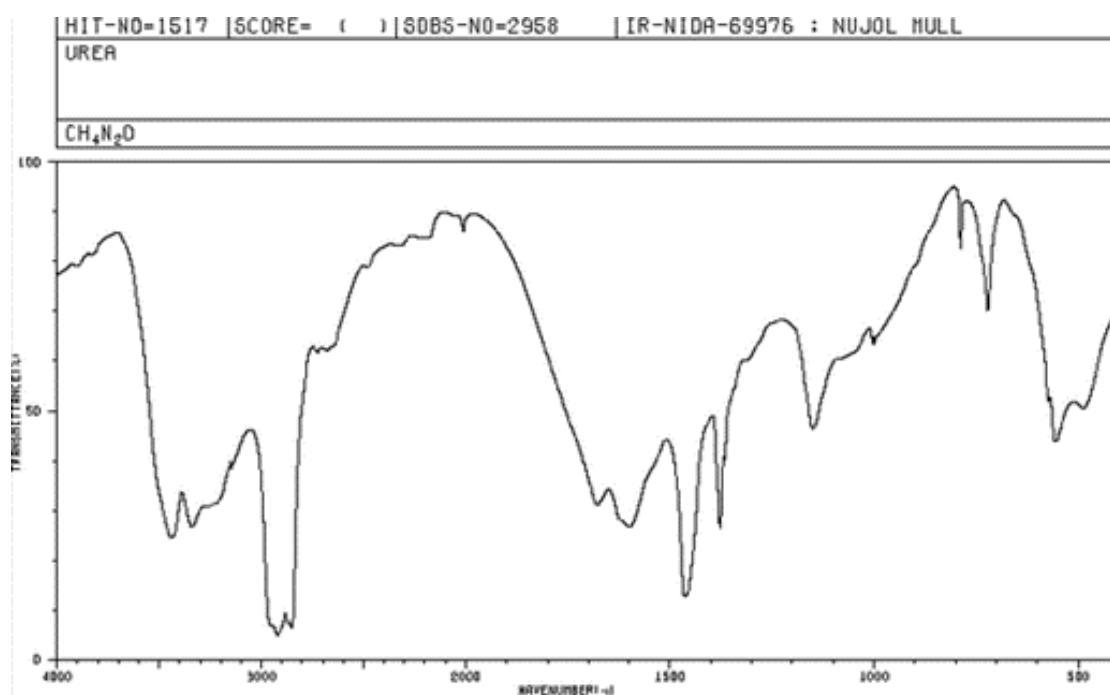


Figura V.1: Espetro FTIR de Ureia⁸⁶.

VI

ANEXO VI

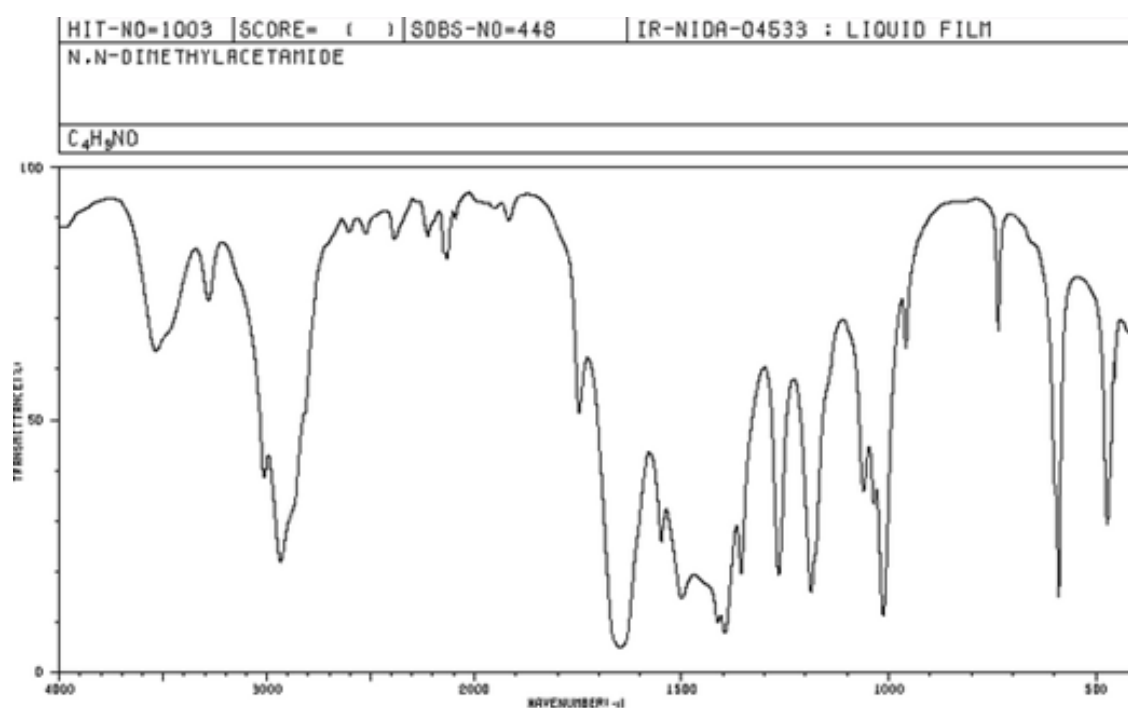


Figura VI.1: Espetro FTIR de Dimetilacetamida⁸⁶.

