



**NOVA**  
NOVA SCHOOL OF  
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA

Inês Frija Alexandre  
Licenciada em Química Aplicada

# DESENVOLVIMENTO DE NOVAS TÉCNICAS DE SÍNTESE PARA DERIVADOS DE CELULOSE

MESTRADO EM Química Bioorgânica  
Universidade NOVA de Lisboa  
Setembro, 2024





# DESENVOLVIMENTO DE NOVAS TÉCNICAS DE SÍNTESE PARA DERIVADOS DE CELULOSE

**Inês Frija Alexandre**

Licenciada em Química Aplicada

**Orientadora:** Luísa Maria da Silva Pinto Ferreira,  
Professora Associada com Agregação, Universidade NOVA de Lisboa

**Coorientadores:** Marta Cristina Parracho Cañado Corvo,  
Investigadora Principal, Universidade NOVA de Lisboa

## Júri

**Presidente:** João Montargil Aires de Sousa,  
Professor Associado com Agregação, FCT NOVA

**Arguentes:** Ana Sofia Diogo Ferreira,  
Investigadora, FCT NOVA

**Orientador:** Luísa Maria da Silva Pinto Ferreira,  
Professor Associado com Agregação, FCT-NOVA



## **Desenvolvimento de Novas Técnicas de Síntese para Derivados de Celulose**

Copyright © Inês Frija Alexandre, 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.



Aos meus pais.



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar por agradecer à minha orientadora, a Professora Luísa Ferreira, que me acompanhou desde os meus tempos de estudante de licenciatura, quando ainda estava a descobrir o meu amor pela química orgânica. A Professora demonstrou-se sempre disponível para responder às minhas perguntas e ouvir a sugestões de quem está a aprender o que é o mundo da ciência. Não posso deixar de expressar também gratidão por me ter aceite neste projeto, por me dar a liberdade de ser independente no laboratório, e por mostrar sempre preocupação pelo meu bem-estar pessoal.

À minha co-orientadora, a Doutora Marta Corvo, começo por agradecer a tão calorosa recepção no Cenimat|3N, que outrora fora o meu desconhecido. Gostaria de agradecer a sua disponibilidade e proatividade constante para me explicar conceitos, recomendar artigos, retirar questões, e, principalmente, "partir pedra" no relaxómetro.

Não podia deixar de agradecer ao Doutor Ricardo Chagas, que foi um enorme auxílio no final da tese, oferecendo-me apoio total. Sem o seu apoio, a tese não seria entregue com o presente valor.

Estendo também os meus agradecimentos ao Tiago, que dividiu a bancada comigo durante sete dos mais de doze meses que estive a trabalhar no projeto. O Tiago ensinou-me imenso acerca de NMR e do estudo de materiais. As suas ideias e auxílio na preparação das minhas apresentações ao longo do ano foram uma peça fulcral durante este ano.

Agradeço também a todos os membros do laboratório 202 e 205 por me deixarem sempre à vontade para levantar qualquer questão e por me auxiliarem quando necessitava. Estendo o mesmo agradecimento aos membros do laboratório de NMR do Cenimat|3N, que me receberam igualmente bem.

Num toque mais pessoal, gostaria de agradecer aos meus meninos de LQA, nomeadamente ao Pedro, ao Pedro Silva, ao Luís, ao Gonçalo, à Maria, à Filipa, à Alexandra e à Bia. Obrigada pela vossa companhia diária à hora do almoço, pelas partilhas das vossas experiências na tese, pelas conversas intelectuais e pelas não tão intelectuais.

Um especial agradecimento ao Pedro, que há cinco anos também iniciou o seu percurso e decidiu fazê-lo a meu lado. Obrigada por seres a minha casa e por cresceres comigo. Agradeço também à família do Pedro por, principalmente neste longo ano, me ter aberto sempre a porta, fazendo-me sentir parte da família.

Este projeto não é só um culminar de um ano de investigação, mas de dezassete anos de instrução, isto é, quase a minha vida toda. Assim, gostaria de agradecer a todos os professores e figuras de autoridade que, passo a passo, me deram as ferramentas para chegar onde

cheguei. Agradeço a todos os que viram o meu potencial mesmo nos momentos em que eu não o consegui mostrar, e aos que fizeram mais do que o seu trabalho ao garantir que me encontrava bem.

Agradeço a todos meus colegas de curso e faculdade por me ensinarem o que é ser estudante da FCT e por me terem dado os melhores anos da minha vida (até ao momento).

Agradeço às minhas amigas por aturarem os meus picos de energia e entenderem os meus momentos de solidade. Agradeço à minha cadela por não respeitar os meus momentos de solidade e por meter sempre um sorriso na minha cara, por mais cansada que eu esteja.

Agradeço à minha família pelo apoio e por me fazerem esquecer das minhas preocupações. À minha irmã, por ser minha irmã não só de sangue, por me levar ao *brunch* aos fins-de-semana, por me ter conduzido até à FCT, e, principalmente, por meter o curso de Química Aplicada na minha candidatura. Confiei nela quando ela me aconselhou a escolher este caminho e não podia ficar mais grata.

Por fim, o maior agradecimento é direcionado aos meus pais, primeiramente, por me terem dado a oportunidade de estudar o que eu quis durante cinco anos consecutivos, sem ter de me preocupar uma vez que fosse dos custos que faculdade acarreta. Agradeço também pelo apoio incondicional e por me dizerem que saí melhor do que a encomenda.

Este projeto marca o final do meu percurso enquanto estudante, até ao dia em que voltarei a pegar nos livros e a lê-lo novamente.

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood.  
Now is the time to understand more, so that we may fear less.” (Marie Curie)



## RESUMO

A celulose é um polímero natural biodegradável e reutilizável. Este é o polímero mais abundante na natureza, sendo as suas aplicações amplamente estudadas. A sua derivatização à escala industrial é realizada maioritariamente em meio heterogéneo, o que apresenta limitações no controlo da reação. Este problema pode ser contornado recorrendo a condições homogéneas de síntese, que requerem a dissolução total do polímero, que, dada à sua estrutura supramolecular, é dificilmente alcançada nos solventes convencionais.

Este trabalho teve como objetivo a otimização das condições de síntese de dicarboximetilcelulose (DCMC) e dos seus análogos, em meio heterogéneo e homogéneo.

Iniciou-se pela síntese do eletrófilo para a derivatização de DCMC, o bromomalonato de sódio (NaBMA), na qual uma via reacional permitiu o isolamento do produto desejado, e as restantes oito vias resultaram numa mistura de produtos ou no material de partida. Procedeu-se à síntese de quatro líquidos iónicos (LI), sendo estes o acetato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([DBUH][OAc]), o acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNH][OAc]), o dietilfosfato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBUEt][DEP]) e o dietilfosfato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNEt][DEP]). A estes LIs adicionou-se diferentes frações molares de co-solventes orgânicos dimetilsulfóxido (DMSO) ou dimetilformamida (DMF), criando assim diferentes sistemas de solventes para a síntese homogénea de DCMC. Nestas reações, fez-se variar parâmetros como o tipo de agitação, a percentagem de celulose dissolvida de celulose e o número de equivalentes de NaBMA. Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), emissão atómica (ICP-AES), ressonância magnética nuclear (NMR) de protão, carbono, fósforo e de domínio de tempo, e a sua estrutura cristalina foi avaliada por difração de raio-X (XRD). Verificou-se um grau de substituição (DS) inferior para as amostras sintetizadas homogeneamente, com um valor entre 0,00 e 0,1, não havendo diferenças significativas entre as diferentes condições reacionais. Por outro lado, as

sínteses heterogêneas alcançaram um DS de 0,423. Os seus análogos apresentaram valores de DS entre 0,066 e 2,14.

Os LIs foram reciclados e caracterizados, concluindo-se que estes retêm íons de sódio do eletrófilo, e que, somente o [DBNH][OAc] junto com DMF não se degradou após a primeira síntese. A reutilização deste LI não teve uma influência significativa no DS do derivado.

**Palavras chave:** Dicarboximetilcelulose (DCMC), Derivatização de celulose, Líquidos iônicos

## ABSTRACT

Cellulose is a biodegradable and reusable natural polymer. It is the most abundant polymer, and its applications are widely studied. Its derivatization in the industries is mostly carried out in heterogeneous media, which presents limitations on the reaction control. This problem can be overcome by using homogeneous synthesis conditions, which require the total dissolution of the polymer, that, given its supramolecular structure, is difficult to achieve in conventional solvents.

This work aimed to study the synthesis of dicarboxymethylcellulose (DCMC) and its analogues, in heterogeneous and homogeneous conditions.

Firstly, the electrophile for the derivatization of DCMC, sodium bromomalonate (NaBMA), was synthesised, in which one reaction route allowed the isolation of the desired product, and the remaining eight routes resulted in a mixture of products or of starting material. Secondly, four ionic liquids (ILs) were synthesized: 8-ethyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene acetate ([DBUH][OAc]), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene acetate ([DBNH][OAc]), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene diethylphosphate ([DBUEt][DEP]) and 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene diethylphosphate ([DBNEt][DEP]). Different molar fractions of the organic co-solvents dimethyl sulfoxide (DMSO) or dimethylformamide (DMF) were added to these ILs, thus creating different solvent systems for the homogeneous synthesis of DCMC. Several parameters in the synthesis were altered and compared, such as the mixing type, the percentage of dissolved cellulose and the number of NaBMA equivalents. The polymers were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), atomic emission (ICP-AES), proton, carbon, phosphorus and time domain nuclear magnetic resonance (NMR), and its crystal structure was evaluated by X-ray diffraction (XRD). A lower degree of substitution (DS) was observed for the homogeneously synthesized samples, with values between 0.00 and 0.01, with no significant differences between the different

reaction conditions. On the other hand, the heterogeneous properties reached a DS of 0.423. Their analogues showed a DS between 0.066 and 2.14.

The ILs were recycled and characterized, concluding that they retain sodium ions from the electrophile, and that only [DBNH][OAc] mixed with DMF didn't suffer degradation after the first synthesis. The reuse of this IL did not have a significant influence on the DS of the derivate.

**Keywords:** Dicarboxymethylcellulose (DCMC), Cellulose derivatization, Ionic liquids

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	A breve história da celulose .....	1
1.2	Estrutura e reatividade da celulose e dos seus derivados .....	2
1.2.1	Morfologia.....	2
1.2.2	Nível molecular.....	4
1.2.3	Estrutura Cristalina .....	6
1.2.4	Reatividade da celulose e dos seus derivados .....	10
1.3	Ativação e Dissolução da Celulose.....	11
1.3.1	Dissolução da Celulose.....	13
1.4	Derivatização da Celulose .....	21
1.4.1	Princípios da derivatização da celulose.....	22
1.4.2	Condições heterogêneas <i>versus</i> homogêneas.....	23
1.4.3	Éteres de celulose.....	25
<b>2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
2.1	Preâmbulo Geral .....	29
2.2	Síntese de Bromomalonato de sódio.....	31
2.3	Síntese dos Líquidos iônicos .....	36
2.3.1	Síntese de acetato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([DBUH][OAc]) .....	36
2.3.2	Síntese de acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNH][OAc]).....	37

2.3.3	Síntese de dietil fosfato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([DBU <sub>Et</sub> ][DEP]).....	38
2.3.4	Síntese de dietil fosfato de 5-etil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNEt][DEP]) 39	
2.4	Síntese de DCMC.....	39
2.4.1	Síntese em condições heterogêneas.....	39
2.4.2	Síntese em condições homogêneas.....	41
2.5	Reutilização dos líquidos iônicos.....	48
2.5.1	Recuperação e caracterização dos líquidos iônicos.....	48
2.5.2	Síntese de DCMC nos líquidos iônicos reciclados.....	49
2.5.3	Recuperação e caracterização dos líquidos iônicos utilizados pela segunda vez.....	51
2.6	Síntese de análogos de DCMC.....	52
2.6.1	Síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas partindo de metilcelulose.....	52
2.6.2	Síntese de um derivado pirúvico da celulose em condições heterogêneas.....	53
2.6.3	Síntese de um derivado pirúvico da celulose em condições homogêneas.....	54
<b>3</b>	<b>DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....</b>	<b>57</b>
3.1	Preâmbulo.....	57
3.2	Síntese e caracterização do bromomalonato de sódio.....	61
3.2.1	Síntese e caracterização de NaBMA pela via 1.....	61
3.2.2	Síntese e caracterização do produto da via 2.....	65
3.2.3	Síntese e caracterização dos produtos da via 3.....	68
3.2.4	Síntese e caracterização dos produtos da via 4.....	74
3.2.5	Síntese e caracterização dos produtos da via 5.....	77
3.2.6	Síntese e caracterização dos produtos da via 6.....	81
3.2.7	Síntese e caracterização do produto da via 7.....	85
3.2.8	Síntese e caracterização dos produtos da via 8.....	89

3.2.9	Síntese e caracterização dos produtos da via 9.....	91
3.3	Síntese e caracterização de líquidos iónicos.....	95
3.3.1	LI derivados de superbases e ácido acético.....	96
3.3.2	LIs derivados de superbases e éteres de fosfato.....	101
3.4	Síntese e caracterização da DCMC.....	109
3.4.1	Caracterização da DCMC por FTIR.....	114
3.4.2	Caracterização da DCMC $^1\text{H}$ NMR.....	116
3.4.3	Determinação do DS.....	117
3.4.4	Análise estatística dos resultados obtidos.....	128
3.4.5	Análise por XRD.....	131
3.4.6	Análise da DCMC por TD-NMR.....	133
3.5	Reciclagem e Reutilização dos LI.....	137
3.5.1	Caracterização dos LIs recuperados por $^1\text{H}$ NMR e $^{13}\text{C}$ NMR.....	137
3.5.2	Quantificação do sódio retido no LI.....	142
3.5.3	Reutilização dos LIs na síntese de DCMC.....	143
3.6	Síntese e caracterização de análogos de DCMC.....	146
3.6.1	Síntese e caracterização do análogo de DCMC em condições heterogéneas partindo da metilcelulose.....	146
3.6.2	Síntese e caracterização de um derivado pirúvico da celulose em condições heterogéneas.....	148
3.6.3	Caracterização dos análogos de DCMC por FTIR.....	152
3.6.4	Determinação do DS dos análogos de DCMC.....	154
4	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>157</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática das paredes celulares de A: fibras de algodão e B: fibras de madeira [4].....	3
Figura 2- Estrutura global da celulose.....	4
Figura 3- Representação das interações (ligações por ponte de hidrogénio) intra-cadeia (azul) e entre cadeias (verde) dos átomos de oxigénio e hidrogénio da celulose. ....	5
Figura 4- Representação das zonas ordenadas (cristalinas) e desordenadas (amorfas) [4].....	7
Figura 5- Modelos dos polimorfos da celulose, celulose I e celulose II. ....	8
Figura 6- Representação das conformações possíveis para o ângulo de torção O6-C6-C5-C4 do monómero de D-glucose. A conformação gt é adotada pela celulose I e o tg pela celulose II. Adaptado de [27]. ....	9
Figura 7- Representação simplificada (os átomos de H não se encontram representados) das ligações de hidrogénio intra e entre cadeias da celulose I e celulose II [4]. ....	9
Figura 8- Transformações das formas de celulose I, II, III e IV. Adaptado de [8]. ....	10
Figura 9- Estrutura molecular da celulose a) Zona hidrofóbica dos grupos -OH; b) plano hidrofóbico das ligações C-H. Adaptado de [36]. ....	12
Figura 10- Representação do intermediário formado entre a celulose e os solventes derivatizantes [3].....	14
Figura 11- Interação do NMMO com a celulose [4].....	17
Figura 12- Mecanismo proposto para a dissolução de celulose com DMA/Li [42]. ....	18
Figura 13- Mecanismo proposto para a dissolução de celulose com o sistema DMSO/SO <sub>2</sub> /dimetilamina [4], [30]. ....	19
Figura 14- Exemplos de catiões e aniões de Li [5], [47], [48], [49], [54].....	20

Figura 15- Mecanismo de dissolução da celulose com LI [DBUH][OAc]. Adaptado de [5], [55] .....	21
Figura 16- Esquematização de derivados de celulose presentes em diferentes indústrias. Adaptado de [5]. .....	22
Figura 17- Distribuição não uniforme dos grupos substituintes na celulose. Adaptado de [4] .....	23
Figura 18- Reações de eterificação da celulose [5]. .....	26
Figura 19- Procedimento reportado para a síntese heterogénea de DCMC [62]. .....	27
Figura 20- Espetro de $^1\text{H}$ NMR do produto obtido pela <b>via 1</b> .....	64
Figura 21- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR do produto obtido pela <b>via 1</b> . .....	64
Figura 22- Espetro de $^1\text{H}$ NMR do produto obtido pela <b>via 2</b> .....	67
Figura 23- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR do produto obtido pela <b>via 2</b> . .....	68
Figura 24- Espetro de $^1\text{H}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 3</b> . .....	70
Figura 25- Espetro HSQC da mistura de produtos obtidos pela <b>via 3</b> . .....	71
Figura 26- Espetro de $^1\text{H}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 4</b> . .....	76
Figura 27- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 4</b> . .....	76
Figura 28- Espetro de $^1\text{H}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 5</b> . .....	80
Figura 29- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 5</b> . .....	80
Figura 30- Espetro de $^1\text{H}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 6</b> . .....	83
Figura 31- Espetro HSQC da mistura de produtos obtidos pela <b>via 6</b> . .....	83
Figura 32- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 6</b> . .....	84
Figura 33- Espetro de $^1\text{H}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 7</b> . .....	87
Figura 34- Espetro de HSQC da mistura de produtos obtidos pela <b>via 7</b> .....	87
Figura 35- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 7</b> . .....	88
Figura 36- Espetro de $^1\text{H}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 8</b> . .....	90
Figura 37- Espetro de $^1\text{H}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 9</b> . .....	93
Figura 38- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR da mistura de produtos obtidos pela <b>via 9</b> . .....	93
Figura 39- Espetro de $^1\text{H}$ NMR do LI [DBUH][OAc]. .....	98
Figura 40- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR do LI [DBUH][OAc]. .....	98
Figura 41- Espetro de $^1\text{H}$ NMR do LI [DBNH][OAc]. .....	100
Figura 42- Espetro de $^{13}\text{C}$ NMR do LI [DBNH][OAc]. .....	100
Figura 43- Sobreposição do espetro de $^{31}\text{P}$ NMR da mistura reacional (vermelho) e do TEP (azul), ambos adquiridos em clorofórmio deuterado.....	103
Figura 44- Espetro de $^1\text{H}$ NMR do LI [DBUET][DEP] após a extração líquido-líquido. ....	104

Figura 45- Espectro de $^1\text{H}$ NMR do LI [DBU $\text{Et}$ ][DEP] após a coluna cromatográfica em fase reversa.....	106
Figura 46- Espectro de $^1\text{H}$ NMR do LI [DBNEt][DEP] após a extração líquido-líquido.....	107
Figura 47- Espectro obtido por FTIR da Avicel® e das amostras 1a, 1b e 17a.....	115
Figura 48- Espectro de $^1\text{H}$ NMR da amostra <b>1a</b> , em $\text{D}_2\text{O}$ , e respetiva atribuição dos sinais.....	116
Figura 49- Matriz de correlação obtida para as variáveis e DS das amostras de DCMC sintetizadas em meio homogéneo.....	128
Figura 50- Valores próprios da matriz de correlação obtida para as variáveis e DS das amostras de DCMC sintetizadas em meio homogéneo.....	129
Figura 51- Vetores dos valores próprios dos componentes principais.....	129
Figura 52- Plot obtido pela análise por PCA utilizando os componentes principais 1 e 2. As etiquetas dos dados correspondem à denominação das amostras, a azul encontram-se representadas as amostras sintetizadas com DMSO, e a vermelho com DMF.....	130
Figura 53- Difractograma de XRD da Avicel® (azul), amostra <b>5h</b> (cor-de-laranja) e <b>29h</b> (verde). .....	132
Figura 54- Representação dos dados obtidos através da aplicação do ILT com o programa CONTIN.....	135
Figura 55- Espectro de $^1\text{H}$ NMR do LI recuperado da amostra <b>17a</b> , em clorofórmio deuterado. .....	138
Figura 56- Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR do LI recuperado da amostra <b>17a</b> , em clorofórmio deuterado .....	139
Figura 57- Espectro de $^1\text{H}$ NMR do LI recuperado da amostra <b>13a</b> , em clorofórmio deuterado. .....	140
Figura 58- Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR do LI recuperado da amostra <b>13a</b> , em clorofórmio deuterado. .....	141
Figura 59- Espectro de $^1\text{H}$ NMR do LI utilizado na síntese da amostra <b>17a<sub>2</sub></b> , em clorofórmio deuterado.....	143
Figura 60- Espectro de $^{13}\text{C}$ NMR do LI utilizado na síntese da amostra <b>17a<sub>2</sub></b> , em clorofórmio deuterado.....	144
Figura 61- Sobreposição dos espectros de infravermelho da metilcelulose e da amostra <b>35</b> . 152	
Figura 62- Sobreposição dos espectros de infravermelho das amostras <b>36</b> , <b>37</b> e <b>38</b> , ambas as frações solúveis e insolúveis.....	153
Figura 63- Esquematisação da sequência de pulsos da experiência <i>spin-echo</i> . a) Aplicação do pulso de $90^\circ$ ao longo de $x'$ , a $\tau_0$ , havendo deslocação do vetor de magnetização para $+y'$ . b)	

Desfazamento da magnetização dos núcleos. c) Aplicação do pulso de  $180^\circ$  ao longo de  $x'$ , a  $\tau$ . d) Reorientação dos vetores de magnetização. e) Em  $\tau_2$ , os vetores entram em fase em  $-y'$ . f) Em  $\tau_2 <$ , verifica-se perda de fase [91]..... 172

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1- Esquema reacional da síntese do DCMC com o NaBMA como eletrófilo.....	57
Esquema 2- Vias reacionais realizadas para a síntese de NaBMA e respectivos produtos e rendimentos obtidos.....	58
Esquema 3- Síntese do análogo de DCMC envolvendo a derivatização da metilcelulose com NaBMA.....	60
Esquema 4- Síntese dos análogos de DCMC com o ácido bromopirúvico.....	60
Esquema 5- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 1</b> .....	61
Esquema 6- Mecanismo de reação do ácido bromomalónico com a água, resultando no produto secundário ácido tartrónico.....	61
Esquema 7- Esquema da reação da molécula de bromo com a água presente no meio reacional, resultando nos produtos secundários ácido bromídrico e ácido hipobromoso.....	62
Esquema 8- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 1</b> .....	62
Esquema 9- Catálise ácida da formação da forma enólica do ácido malónico.....	62
Esquema 10- Mecanismo de descarboxilação do ácido bromomalónico por efeito da temperatura.....	63
Esquema 11- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 2</b> .....	65
Esquema 12- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 2</b> [76].....	66
Esquema 13- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 3</b> .....	69
Esquema 14- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 3</b> .....	69
Esquema 15- Mecanismo da reação de formação do produto secundário da reação de formação de NaBMA pela <b>via 3</b> , dibromoacetato de sódio.....	72
Esquema 16- Mecanismo da reação de formação do produto secundário da reação de formação de NaBMA pela <b>via 3</b> , tartronato de sódio.....	72

Esquema 17- Mecanismo da reação de formação do produto secundário da reação de formação de NaBMA pela <b>via 3</b> , 2-hidroxiacetato de sódio. ....	73
Esquema 18- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 4</b> .....	74
Esquema 19- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 4</b> .....	74
Esquema 20- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 5</b> .....	78
Esquema 21- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 5</b> .....	78
Esquema 22- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 6</b> .....	81
Esquema 23- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 6</b> .....	82
Esquema 24- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 7</b> .....	85
Esquema 25- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 7</b> .....	85
Esquema 26- Mecanismo da reação de formação do produto indesejado da reação de formação de NaBMA pela <b>via 7</b> , dibromoacetato de sódio.....	89
Esquema 27- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 8</b> .....	89
Esquema 28- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela <b>via 9</b> .....	91
Esquema 29- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela <b>via 9</b> .....	92
Esquema 30- Mecanismo da reação de formação do produto indesejado da reação de formação de NaBMA pela <b>via 9</b> , tartronato de sódio.....	94
Esquema 31- Esquema reacional da síntese dos Lis [DBUH][OAc] e [DBNH][AOc]. ....	96
Esquema 32- Movimento eletrónico entre as orbitais dos átomos de azoto das moléculas de DBU e DBN.....	96
Esquema 33- Mecanismo da reação de formação dos Lis [DBUH][OAc] e [DBNH][OAc]. ....	97
Esquema 34- Esquema reacional da síntese do LI [DBUeT][DEP]. ....	101
Esquema 35- Mecanismo da reação de formação do LI [DBUeT][DEP].....	102
Esquema 36- Esquema reacional da síntese de DCMC em meio heterogéneo. ....	110
Esquema 37- Esquema reacional da síntese de DCMC em meio homogéneo.....	110
Esquema 38- Mecanismo da síntese de DCMC em meio heterogéneo.....	111
Esquema 39- Equilíbrio entre o DBU e o seu produto de hidrólise.....	141
Esquema 40- Esquema reacional da síntese do análogo de DCMC em meio heterogéneo, amostra <b>35</b> . ....	147
Esquema 41- Mecanismo da síntese do análogo de DCMC em meio heterogéneo, amostra <b>35</b> . ....	148
Esquema 42- Esquema reacional da síntese do análogo de DCMC em meio heterogéneo, amostra <b>36</b> . ....	149

Esquema 43- Mecanismo da síntese do análogo de DCMC em meio heterogéneo, amostra <b>36</b> . .....	149
Esquema 44- Esquema reacional da síntese do análogo de DCMC em meio homogéneo, amostras <b>37</b> e <b>38</b> .....	150
Esquema 45- Mecanismo da síntese do análogo de DCMC em meio homogéneo, amostras <b>37</b> e <b>38</b> . ....	151



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Diâmetro das microfibrilas de celulose de diferentes origens [4], [13], [14].....	3
Tabela 2- Dimensões da célula unitária dos polimorfos I, II, III e IV [4], [11].....	7
Tabela 3- Exemplos de intermediários formados entre a celulose e o respetivo solvente derivatizante. Adaptado de [3].....	14
Tabela 4- Exemplos de solventes não derivatizantes da celulose em meio aquoso, sob a forma de complexos metálicos com aminas ou amoníaco. Adaptado de [3], [5], [42].....	15
Tabela 5- Exemplos de solventes não derivatizantes em meio não aquoso. Adaptado de [3].	17
Tabela 6- Características das sínteses homogéneas e heterogéneas.....	24
Tabela 7- Vias realizadas para a obtenção do NaBMA, condições reacionais e respetivos produtos obtidos.....	31
Tabela 8- Condições da síntese de DCMC em condições heterogéneas.....	40
Tabela 9- Condições da síntese de DCMC em condições homogéneas.....	41
Tabela 10- Quantidades dos respetivos reagentes da síntese de DCMC em condições homogéneas.....	43
Tabela 11- Dados obtidos por ICP-AES, massa e respetivo rendimento das amostras sintetizadas em meio homogéneo. ....	46
Tabela 12- Dados dos LIs recuperados de sínteses anteriores de DCMC.....	49
Tabela 13- Condições da síntese de DCMC em condições homogéneas, utilizando os LIs recuperados.....	49
Tabela 14- Quantidades dos respetivos reagentes da síntese de DCMC em condições homogéneas, utilizando os LIs recuperados.....	50
Tabela 15- Reciclagem dos LIs utilizados pela segunda vez numa síntese de DCMC. ....	51

Tabela 16- Condições da síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas, partindo da metilcelulose. ....	52
Tabela 17- Condições da síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas. ....	54
Tabela 18- Quantidades dos respectivos reagentes da síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas. ....	54
Tabela 19- Condições das vias sintéticas dos quatro LIs sintetizados, métodos de purificação e respectivo rendimento. ....	108
Tabela 20- Condições reacionais das primeiras sínteses de DCMC em meio homogêneo. ....	112
Tabela 21- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio heterogêneo e homogêneo, cálculo do respectivo DS, massa obtida e respectivo rendimento mássico. ....	118
Tabela 22- DS do polímero analisado sem a moagem no almofariz face ao polímero analisado após a moagem. ....	119
Tabela 23- DS do polímero analisado após uma diálise, na qual havia presença excesso de NaCl, e DS do polímero analisado após duas diálises, sem excesso de NaCl. ....	120
Tabela 24- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogêneo e agitação mecânica, cálculo do respectivo DS, massa obtida e respectivo rendimento mássico. ....	121
Tabela 25- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogêneo, com 2,5 % (m/m) de celulose, cálculo do respectivo DS, massa obtida e respectivo rendimento mássico. ....	122
Tabela 26- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogêneo, com 5 % (m/m) (amostras d) e 2,5 % (m/m) de celulose (amostras e), com 1 equivalente de NaBMA, cálculo do respectivo DS, massa obtida e respectivo rendimento mássico. ....	124
Tabela 27- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogêneo, com 5 % (m/m) (amostras d) e 2,5 % (m/m) de celulose (amostras e), com 2 equivalentes de NaBMA, cálculo do respectivo DS, massa obtida e respectivo rendimento mássico. ....	126
Tabela 28- Dados obtidos por XRD para a Avicel <sup>®</sup> , amostra <b>5h</b> e amostra <b>29h</b> . ....	133
Tabela 29- Condições da síntese de DCMC em condições homogêneas, partindo de 150 mg de Avicel <sup>®</sup> . ....	134
Tabela 30- Dados obtidos pela análise por ICP-AES, a massa obtida do polímero e o respectivo rendimento mássico. ....	134
Tabela 31- Dados obtidos por ICP-AES dos LIs recuperados na respetiva síntese, massa obtida e respectivo rendimento. ....	142

Tabela 32- Dados obtidos por ICP-AES dos LIs recuperados na respetiva síntese, massa obtida e respetivo rendimento. ....	145
Tabela 33- Dados obtidos por ICP-AES das amostras de DCMC sintetizadas nos LIs reciclados, massa obtida e respetivo rendimento. ....	145
Tabela 34- Dados obtidos por ICP-AES dos análogos de DCMC, massa obtida e respetivo rendimento. ....	155



## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Comparação do DS das amostras sintetizadas em meio homogêneo em agitação magnética <i>versus</i> agitação mecânica. ....	121
Gráfico 2- Comparação do DS das amostras sintetizadas com 5 % (m/m) de Avicel® <i>versus</i> 2,5 % (m/m) de Avicel®, com 3 equivalentes de NaBMA. ....	123
Gráfico 3- Comparação do DS das amostras sintetizadas com 5 % (m/m) de Avicel® <i>versus</i> 2,5 % (m/m) de Avicel®, com 1 equivalente de NaBMA. ....	125
Gráfico 4- Comparação do DS das amostras sintetizadas com 5 % (m/m) de Avicel® <i>versus</i> 2,5 % (m/m) de Avicel®, com 2 equivalentes de NaBMA. ....	127
Gráfico 5- Comparação do DS das amostras sintetizadas em LI novo e LI reciclado.....	146



## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1- Cálculo do DS da DCMC.....	117
Equação 2- Equação para o cálculo do CI para materiais celulósicos [84], [85].....	131
Equação 3- Cálculo do DS da amostra <b>35</b> , análogo de DCMC.....	154
Equação 4- Cálculo do DS das amostras <b>36</b> , <b>37</b> e <b>38</b> , análogos de DCMC.....	155



## SIGLAS

<b>ANOVA</b>	Análise de Variância ( <i>Analysis of Variance</i> )
<b>[DBNEt][DEP]</b>	Dietil fosfato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
<b>[DBNH][OAc]</b>	Acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno
<b>[DBUEt][DEP]</b>	Dietil fosfato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
<b>[DBUH][OAc]</b>	Acetato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
<b><sup>13</sup>C NMR</b>	Ressonância Magnética de Carbono 13
<b><sup>1</sup>H NMR</b>	Ressonância Magnética de Protão
<b><sup>31</sup>P NMR</b>	Ressonância Magnética de Fósforo 31
<b>AcOEt</b>	Acetato de Etilo
<b>AGU</b>	Unidade de Anidrogucose
<b>ATR</b>	Reflexão Total Atenuada
<b>Cadoxen</b>	Cádmimetilenodiamina
<b>CF</b>	Formato de Celulose
<b>CI</b>	Índice de Cristalinidade
<b>CMC</b>	Carboximetilcelulose
<b>CTFA</b>	Trifluoroacetato de Celulose
<b>Cuam</b>	Hidróxido de Cupramónio

<b>Cuen</b>	Cuprietenodiamina
<b>DBN</b>	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno
<b>DBU</b>	8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
<b>d.C</b>	Depois de Cristo
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>DCMC</b>	Dicarboximetilcelulose
<b>DEP</b>	Dietilfosfato
<b>DMA</b>	N,N-dimetilacetamida
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMI</b>	1,3-dimetil-2-imidazolidinona
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DP</b>	Grau de Polimerização ( <i>Degree of Polymerization</i> )
<b>DS</b>	Grau de Substituição ( <i>Degree of Substitution</i> )
<b>FID</b>	<i>Free Induction Decay</i>
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
<b>gt</b>	<i>gauche-trans</i>
<b>ICP-AES</b>	Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente
<b>ILT</b>	Transformação Inversa de LaPlace
<b>LI</b>	Líquido Iônico
<b>MCC</b>	Celulose Microcristalina
<b>MeCell</b>	Metilcelulose
<b>NaBMA</b>	Bromomalonato de Sódio
<b>NBS</b>	N-Bromosuccinamida
<b>NMMO</b>	N-óxido de N-metilmorfolina
<b>P</b>	Primeira Parede Celular

PC1	Componente Principal 1
PC2	Componente Principal 2
PCA	Análise de Componente Principal
RF	Impulso de Radiofrequência
S	Parede Celular Secundária
S <sub>N</sub> 2	Substituição nucleofílica bimolecular
SOE	Solução Orgânica Eletrolítica
T	Camada Terciária
<i>T</i> <sub>1</sub>	Tempo de Relaxação Longitudinal
<i>T</i> <sub>2</sub>	Tempo de Relaxação Transversal
TBAB	Brometo de Tetrabutilamônio
TBAOH	Óxido de Tetrabutilamônio
TD-NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Domínio de Tempo
TEP	Trietilfosfato
tg	<i>trans-gauche</i>
TLC	Cromatografia de Camada Fina ( <i>Thin Layer Chromatography</i> )
TMSC	Trimetilsililcelulose
UV	Radiação Ultravioleta
XRD	Difração de Raio X ( <i>x-ray diffraction</i> )



## SÍMBOLOS

Å	Unidade de medida Angström ( $10^{-10}$ m)
$B_0$	Campo Magnético Estático
$B_1$	Campo Magnético Local
d	Dupleto
J	Constante de Acoplamento (Hz)
m	Multiplete
p	Quintupleto
q	Quarteto
s	Singuleto
t	Triplete
$\delta$	Desvio Químico
$\gamma$	<i>Lattice Angle</i>
$\eta$	Rendimento
$\omega$	Ângulo de torção
X	Fração molar



## 1.1 A breve história da celulose

A celulose é utilizada pelo Homem para inúmeros fins há milhares de anos. Um exemplo da longevidade da utilização da celulose, é a sua utilização nos tempos da pré-história, com a descoberta do método do fogo, através da ignição de materiais contendo celulose [1]. Esta é o polímero natural mais abundante, biodegradável, biocompatível, não tóxico e reutilizável. A sua fonte tem por base recursos naturais, tais como casca de arroz, casca de trigo, casca de milho, agulhas de pinheiro, algodão, entre outros [2], [3], [4], [5].

Com a evolução da civilização, o Homem começou a desenvolver novas formas de comunicação, tais como a escrita. Deste modo, o Homem viu-se obrigado a procurar uma superfície barata e prática onde se pudesse escrever. Foi então que, o chinês T'sai Lun, em 105 d.C., fabricou, pela primeira vez, folhas de papel, utilizando moldes planos e porosos de fibras vegetais maceradas. Este feito marcou o surgimento do fabrico de papel, pelo que, desde então, a celulose é um dos materiais mais importantes neste processo [1], [6].

Somente em 1837 foi descoberta a fórmula química da celulose, por Anselme Payen. De facto, o cientista francês foi um dos pioneiros na investigação da química de polissacarídeos, química industrial e química agrícola. Dedicava-se a tratar tecidos vegetais, raízes e vários tipos de madeira com ácido nítrico, seguido de extração com amónia ou metais alcalinos, água e outros solventes. Deste tratamento químico, resultava a celulose, permitindo assim a separação da celulose da polpa de madeira e outras plantas. Procedendo em seguida à consequente

análise elementar, foi então descoberta a fórmula química da celulose:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Concluiu assim que as várias fontes de celulose contêm isómeros com esta composição [2], [5], [7], [8].

Atualmente, a produção anual global de celulose ronda as  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas [5], [9]. Esta grande procura deve-se à utilização da mesma como matéria-prima na produção de papel, cartão, fibras e filmes de celulose, e na síntese em escala industrial de derivados de celulose, que podem ser posteriormente aplicados na produção de filmes óticos e meios de sorção e aditivos a produtos farmacêuticos, alimentares, cosméticos, entre outros [4], [5].

## 1.2 Estrutura e reatividade da celulose e dos seus derivados

### 1.2.1 Morfologia

As interações intercadeia presentes na celulose, como será visto mais à frente, levam ao empilhamento das cadeias de celulose. Isto resulta numa organização hierárquica a nível morfológico da celulose [10].

No início do século XX, a morfologia era estudada por microscopia ótica, evoluindo para a atualidade, na qual o estudo recorre à microscopia eletrónica. Estas técnicas foram fundamentais para entender a arquitetura organizada em elementos fibrilares que, por sua vez, são organizados em diferentes camadas e texturas, compõem a celulose nativa [4], [11].

Efetivamente, as cadeias de celulose podem encontrar-se sob forma de fibrila elementar, cujas dimensões laterais podem ser entre 1,5 e 5,3 nm. Subindo na hierarquia, encontra-se o conjunto destas fibrilas, isto é, uma microfibrila, que apresenta uma dimensão compreendida entre 5 e 50 nm de diâmetro. Por fim, são formadas as bandas microfibrilares, cujas dimensões se encontram na ordem de grandeza dos 100 nm [11], [12]. Estas estruturas fazem parte da composição da parede celular, tal como representado na Figura 1, e as suas dimensões dependem do recurso natural do qual foram extraídos tal como apresentado na Tabela 1 [4], [11].

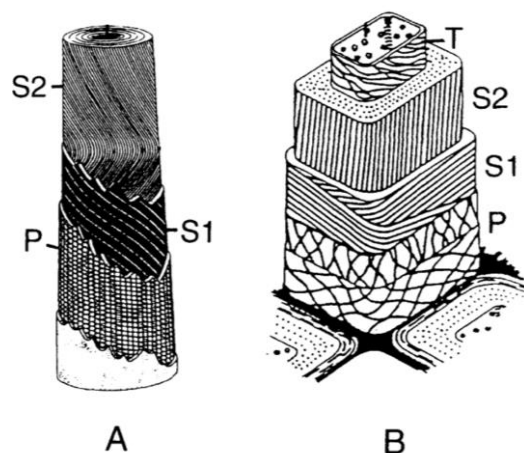


Figura 1- Representação esquemática das paredes celulares de A: fibras de algodão e B: fibras de madeira. Adaptado de [4].

De facto, na primeira parede celular (P), de espessura de 50 nm, encontram-se posicionadas transversalmente fibrilas de cerca de 10 nm de diâmetro, que podem impedir o intumescimento da parede celular secundária. Ora, a parede celular secundária (S) pode ser dividida em diferentes camadas. Estas podem ser S1, S2 e S3 no caso de fibras de algodão, e S1, S2 e uma camada terciária (T), no caso da madeira. Nestas camadas, as fibrilas estão alinhadas paralelamente, e empacotadas em hélice, que, mais uma vez, podem impedir o intumescimento da camada que se segue [4], [13]. A constituição das paredes celulares de fibras de algodão e madeira estão representadas na Figura 1.

Tabela 1- Diâmetro das microfibrilas de celulose de diferentes origens [4], [14], [15]

Origem da celulose	Diâmetro da microfibrila
Algodão	7-9 nm
Planta Rami	10-15 nm
Madeira	10-30 nm
Alga Valónia	10-35 nm

É ainda importante destacar a celulose microcristalina (MCC), cuja preparação foi patenteada na década de 60, sendo atualmente vendida sob o nome de Avicel<sup>®</sup>. Efetivamente, o diâmetro das microfibrilas deste polímero corresponde a valores entre 40  $\mu\text{m}$  e 54  $\mu\text{m}$  [14], [16].

É ainda importante destacar a celulose microcristalina (MCC), cuja preparação foi patenteada na década de 60, sendo atualmente vendida sob o nome de Avicel®. Efetivamente, o diâmetro das microfibrilas deste polímero corresponde a valores entre 40  $\mu\text{m}$  e 54  $\mu\text{m}$  [14], [16].

## 1.2.2 Nível molecular

A celulose é sintetizada por organismos como uma cadeia linear dos monómeros de  $\beta$ -D glucose [2], [5], [17], [18]. Efetivamente, a policondensação dos grupos hidroxilo em C1 e C4 de dois monómeros resulta numa ligação glicosídica. Esta ligação de carácter covalente resulta no dímero de celobiose, que corresponde à unidade de repetição de um polímero de celulose, uma vez que as duas unidades vizinhas de anidrogucose estão ligadas com uma rotação de 180 ° relativamente uma à outra ao longo da cadeia do polímero. Isto acontece de modo a obter uma otimização no ângulo de interação acetal-oxigénio. [4], [5]

Tal como observado na Figura 2, cada unidade de anidrogucose (AGU) contém 3 grupos hidroxilo, nos carbonos C2, C3 e C6, capazes de realizar reações típicas de álcoois secundários e primários [4], [18].

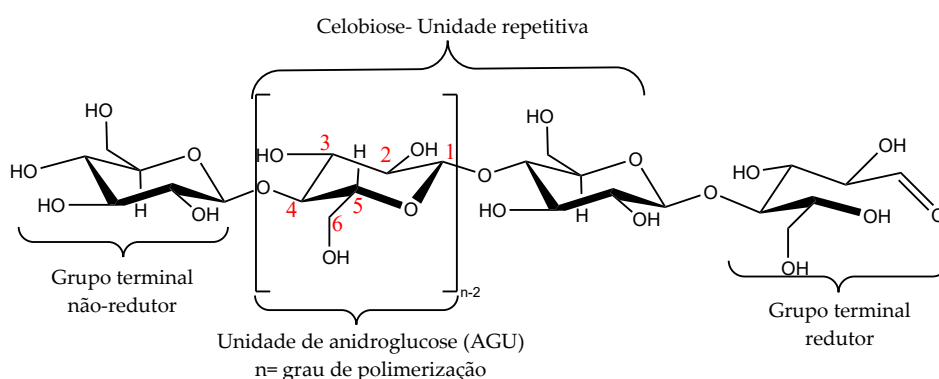


Figura 2- Estrutura global da celulose.

A presença destes grupos confere rigidez à estrutura e conseqüente configuração linear da cadeia, uma vez que torna possível a formação de ligações de hidrogénio intra-cadeia, que ocorrem entre o grupo -OH de C3 com o átomo de oxigénio da cadeia e os grupos -OH de C2 e de C6. É também possível o estabelecimento de ligações de hidrogénio entre cadeias, entre

os grupos -OH de C3 e C6 e entre os átomos de oxigênio com os prótons das ligações -CH [2], [18].

Na Figura 3 encontram-se representadas estas interações.

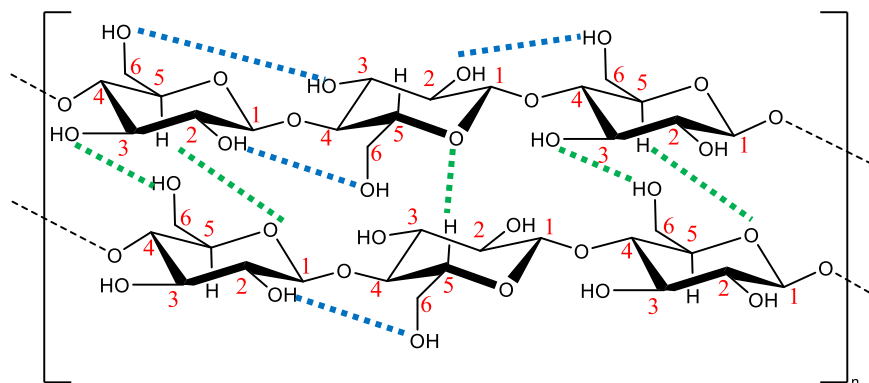


Figura 3- Representação das interações (ligações por ponte de hidrogênio) intra-cadeia (azul) e entre cadeias (verde) dos átomos de oxigênio e hidrogênio da celulose.

Os grupos terminais da cadeia de celulose são quimicamente distintos dos monómeros no cerne. Por um lado, tem-se o grupo terminal não-redutor, que consiste na unidade de D-glucopiranosose, no qual o seu carbono anomérico C1, participa na ligação glicosídica com a unidade de D-glucose vizinha, e, por outro lado, a ponta redutora da cadeia [4], [5]. Apesar destas diferenças, estes grupos não afetam a reatividade da celulose e dos seus derivados, uma vez que a reatividade deste polímero depende maioritariamente nos grupos hidroxilo presentes em C2, C3 e C6 de cada AGU [5].

A celulose é considerada um polímero de elevada massa molecular, sendo que o tamanho da sua cadeia é expresso no grau de polimerização (DP), que corresponde ao número de monómeros na cadeia [4]. O valor de DP varia de acordo com o procedimento de isolamento e pré-tratamento, assim como o material de onde foi extraída a celulose. Por exemplo, fibras extraídas da pasta de madeira podem ter o seu valor de DP a variar entre 300 e 1700. Por outro lado, fibras de algodão e outras plantas e fibras extraídas de bactérias podem possuir um DP entre 800 e 10 000 [4]. Por sua vez, fibras regeneradas, isto é, fibras sintéticas resultantes de derivatização ou dissolução e precipitação com recuperação da celulose, possuem um DP 250 a 500 [4], [19], [20]. Por fim, fibras de celulose microcristalina, como, por exemplo, a Avicel<sup>®</sup>,

são as que possuem os valores de DP menos elevados, sendo estes compreendidos entre 150 e 300 [4], [21]. O conhecimento do tamanho das cadeias de celulose é importante para a realização de reações químicas e processamento técnico, e este pode ser calculado por viscosimetria, uma vez que o DP é determinante no nível de viscosidade do polímero em solução [4].

A celulose tem tendência a criar zonas cristalinas, o que permite a sua análise por difração de raio X [5]. Deste modo, juntamente com esta técnica, a análise por NMR permite concluir que as unidades de AGU neste polímero adotam preferencialmente a conformação em cadeira  ${}^4C_1$ , na qual os grupos hidroxilo se encontram na posição equatorial e os átomos de hidrogénio na posição axial [4], [22]. Para além destas interações, as cadeias de celulose também possuem forças de carácter hidrofóbico. Deste modo, tanto as forças Van der Waals como as ligações de hidrogénio são responsáveis pelo empilhamento paralelo das cadeias de celulose, levando assim à organização hierárquica na estrutura supramolecular da celulose [10].

### 1.2.3 Estrutura Cristalina

O conjunto de ligações de hidrogénio intermoleculares C6-OH e C3-OH em cadeias adjacentes resultam no seu alinhamento e empacotamento uniforme. Estas interações intracadeia dependem da regularidade e acessibilidade espacial dos grupos hidroxilo [4], [5]. Assim, a estrutura supramolecular da celulose pode ser dividida em regiões altamente ordenadas, as regiões cristalinas, e regiões menos ordenadas, as regiões amorfas. Estas aparecem intercaladas, tal como é representado na Figura 4 [4].

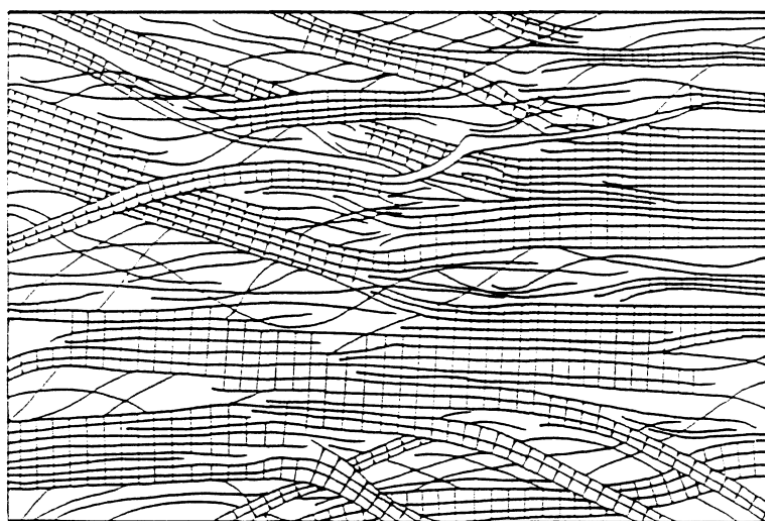


Figura 4- Representação das zonas ordenadas (cristalinas) e desordenadas (amorfas) [4].

Como resultado desta ordenação, a celulose pode apresentar-se em pelo menos 4 formas, sendo estas, a celulose I, II, III, e, por fim, a celulose IV, que diferem nas dimensões da célula cristalina unitária, representadas na Tabela 2 [12], [17], [18], [22], [23].

Tabela 2- Dimensões da célula unitária dos polimorfos I, II, III e IV [4], [12].

Polimorfos	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\gamma$ (°)
Celulose I	7,85	8,17	10,34	96,4
Celulose II	9,08	7,92	10,34	117,3
Celulose III	9,90	7,74	10,30	122
Celulose IV	7,90	8,11	10,30	90

Ora, a celulose I é a nativa, isto é, a mais abundante que é encontrada na natureza [4], [17], [22]. No final da década de 30 do século XX, já era conhecida tanto a estrutura cristalina da celulose I, como a estrutura da celulose II. No entanto, tendo a difração de raio X uma resolução de 2,5 Å, não era possível inferir a posição dos átomos de hidrogénio, tornando impossível a identificação do empacotamento das fibras. Assim, o estudo foi alargado a outras técnicas como espectroscopia de Raman e FTIR, que forneceram informações acerca das ligações de hidrogénio, e,  $^{13}\text{C}$  NMR em estado sólido, que permitiu identificar os átomos de carbono equivalentes na estrutura [17].

De facto, com esta última técnica, foi possível concluir a existência de dois polimorfos da celulose I,  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ . Acredita-se que o primeiro polimorfo contém uma célula unitária triclinica

com uma única unidade de celobiose, possuindo assim uma estrutura paralela. Por sua vez, a forma  $I_\beta$  possui uma célula unitária monoclínica com duas cadeias paralelas [4], [12], [17]. Deste modo, foi possível concluir que a celulose nativa consiste numa mistura das duas modificações cristalinas [4]. O rácio  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  encontrado depende da origem da amostra de celulose recolhida, sendo que a forma  $I_\alpha$  é encontrada predominantemente na parede celular de algas e bactérias, enquanto a forma  $I_\beta$  se encontra maioritariamente em algodão, madeira e fibras da planta rami [4], [17], [24].

Por outro lado, a celulose II pode ser obtida por mercerização, isto é, por tratamento da celulose nativa com base forte, que resulta no intumescimento da fibra, que, por sua vez, conduz à alteração da estrutura cristalina, na sua dimensão, morfologia e propriedades [17], [18], [25], [26], [27]. Esta conversão em celulose II é irreversível, uma vez que a mercerização implica uma disrupção completa da estrutura da celulose I, separando as suas cadeias moleculares. Deste modo, a mercerização de celulose com elevado grau de cristalinidade conduz a uma diminuição da mesma [17]. A celulose II pode também ser obtida por regeneração, ou seja, derivatização ou dissolução e precipitação com recuperação da celulose. Por análise de raio X, é possível concluir que a célula unitária da celulose II consiste em duas cadeias antiparalelas [12], [17], [18], [25], [26], [27].

Na Figura 5 encontram-se representados ambos os polimorfos.

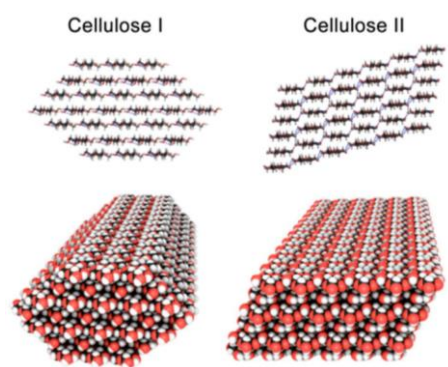


Figura 5- Modelos dos polimorfos da celulose, celulose I e celulose II.

Relativamente à conformação do esqueleto do polímero, é sabido que as formas I e II diferem na posição dos seus grupos hidroximetilo, sendo possível fazer uma aproximação do ângulo de torção ( $\omega$ -torção) das ligações O6-C6-C5-C4, tal como representado na Figura 6. Efetivamente, pensa-se que a celulose I se encontra na conformação *gauche-trans* (gt), enquanto a celulose II prefere adotar a conformação *trans-gauche* (tg) [4], [17], [28].

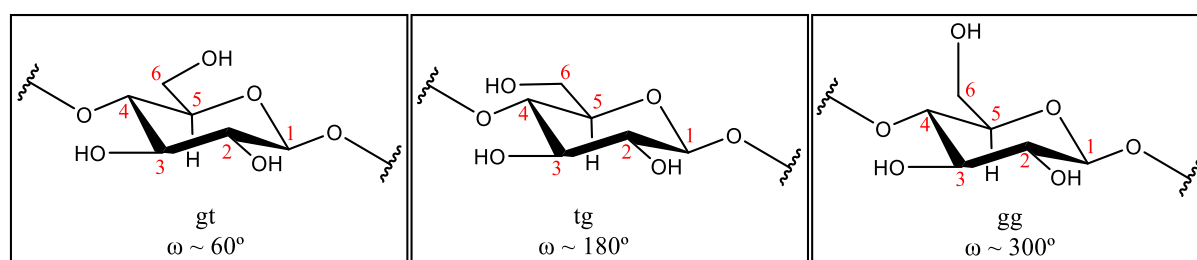


Figura 6- Representação das conformações possíveis para o ângulo de torção O6-C6-C5-C4 do monómero de D-glucose. A conformação gt é adotada pela celulose I e o tg pela celulose II. Adaptado de [28].

Esta conformação implica que a celulose II apresenta uma menor uniformidade na rede de ligações de hidrogénio, devido à mobilidade do grupo hidroxilo em C3. As ligações de hidrogénio de ambos os polimorfos encontram-se representadas na Figura 7 [17].

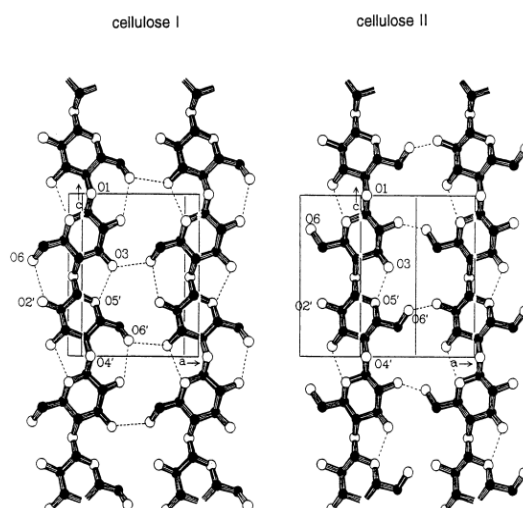


Figura 7- Representação simplificada (os átomos de H não se encontram representados) das ligações de hidrogénio intra e entre cadeias da celulose I e celulose II [4].

Por fim, a celulose III, pode encontrar-se sob forma de celulose III<sub>I</sub> ou celulose III<sub>II</sub>, e são obtidas, respetivamente, a partir da celulose I e II, através do tratamento com amónia a uma temperatura inferior a 30 °C negativos, com posterior recristalização da amostra por evaporação da amónia.

Já a celulose IV, podendo também existir sob a forma de IV<sub>I</sub> ou IV<sub>II</sub>, pode ser obtida submetendo, respetivamente, a celulose I e II a elevadas temperaturas [4], [8].

Na Figura 8, encontram-se representadas as transformações entre as quatro formas da celulose.

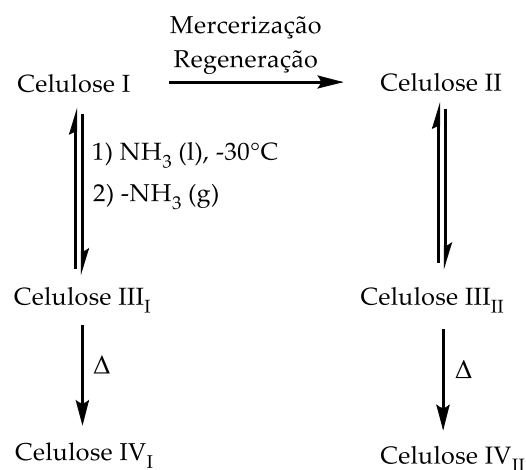


Figura 8- Transformações das formas de celulose I, II, III e IV. Adaptado de [8].

#### 1.2.4 Reatividade da celulose e dos seus derivados

O entendimento da estrutura da celulose é importante pois explica a sua reatividade, que, por sua vez, pode ser dada pela reatividade relativa dos grupos hidroxilo dos resíduos de glucose [5], [29], [30]. Ora, tal como visto anteriormente, cada AGU possui um álcool primário em C6, e dois secundários, em C2 e C3, sendo o álcool primário o mais reativo [3], [31], [32]. Neste ponto, a reatividade dos álcoois secundários depende da acessibilidade dos mesmos, proporcionada pelo meio reacional [33]. Por outro lado, a natureza polimórfica da celulose também é algo a ter em conta quando se considera a acessibilidade destes grupos, pelo que as zonas amorfas da celulose são mais reativas que as zonas cristalinas [33].

Por sua vez, é importante considerar a arquitetura fibrilar da parede celular das diferentes origens de celulose. Esta, é complementada por um sistema de poros, interstícios e capilares de vários tamanhos, volumes e formas. Estes também têm um papel decisivo na acessibilidade da celulose, uma vez que permitem o acesso de moléculas de solvente e/ou reagentes em zonas de menor acesso, como as zonas cristalinas [4].

Este entendimento da acessibilidade dos grupos reativos da celulose é de extrema importância quando se pretende recorrer à substituição dos mesmos, formando assim éteres, ésteres de celulose entre outros [5], [30]. Destas transformações químicas resultam os derivados de celulose, cuja aplicação pode ir desde fabricação de filmes óticos e absorventes ao uso como aditivo em fármacos, produtos alimentares e cosméticos e material de construção, sendo a derivatização da celulose do interesse de vastos setores de indústrias [30]. A extensão destas reações pode ser avaliada pelo grau de substituição (DS), ou seja, pela determinação do número de grupos hidroxilo modificados por AGU, pelo que este número será compreendido entre 0 e 3 [4], [30], [34].

De facto, a obtenção de derivados de celulose não é trivial, sendo que a discrepância da acessibilidade destes grupos implica que o controlo destas reações seja imprevisível, podendo levar a resultados não reprodutíveis [5].

### **1.3 Ativação e Dissolução da Celulose**

A dissolução de celulose é de elevado interesse para colmatar o problema de reprodutibilidade de reações, uma vez que permite a preparação de filmes e fibras regeneradas e a síntese homogénea de derivados de celulose [5], [35].

Ora, tal como visto anteriormente, existe uma enorme rede de ligações de hidrogénio intramoleculares que confere rigidez ao esqueleto do polímero, e ligações de hidrogénio intermoleculares. O facto dos três grupos hidroxilo se encontrarem na posição equatorial do anel do monómero proporciona um ambiente hidrofílico a essa região. Por outro lado, os grupos C-H encontram-se posicionados axialmente, tornando a zona axial da celulose hidrofóbica. [35], [36], [37], [38].

Na Figura 9 encontra-se representada a anisotropia da cadeia de celulose.

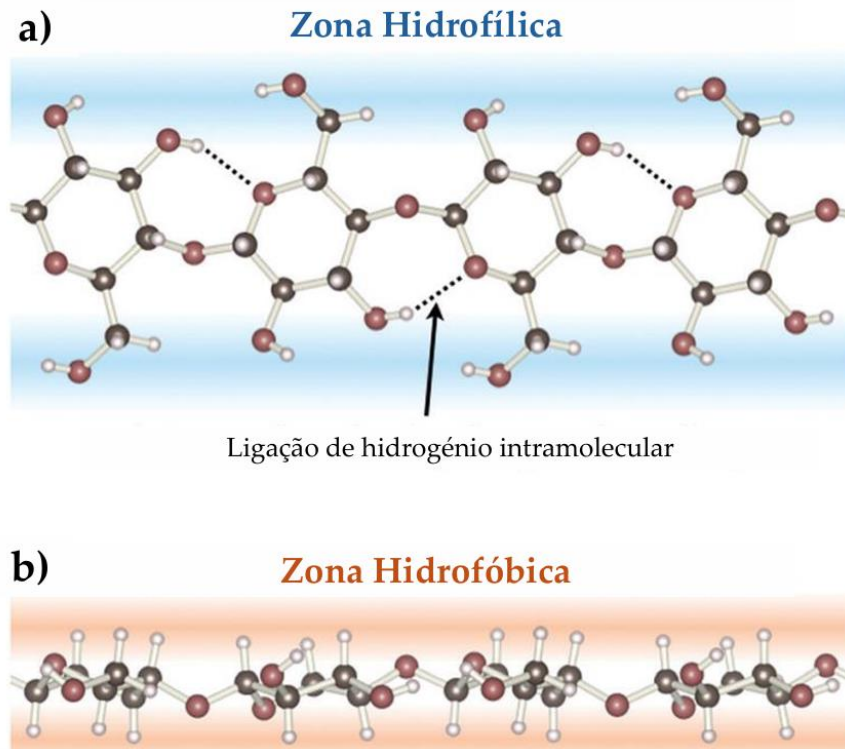


Figura 9- Estrutura molecular da celulose a) Zona hidrofóbica dos grupos -OH; b) plano hidrofóbico das ligações C-H. Adaptado de [37].

Esta anisotropia da celulose faz com que o seu processamento seja dificultado por apresentar insolubilidade em água e solventes orgânicos [35], [36]. Assim, tanto em laboratório como na indústria, para promover reatividade a celulose é sujeita a passos de ativação que visam o aumento da solubilidade deste polímero ou o aumento da sua reatividade [5].

Um dos métodos para ativar celulose tem por base o intumescimento intercrystalino por ação de água, solventes orgânicos ou soluções pouco concentradas de ácidos ou bases [5]. Neste passo, as ligações de hidrogênio do polímero sofrem uma disrupção, sujeitando-o a um aumento de volume, de área superficial, do tamanho dos poros, cavidades e interstícios inter-fibrilares [5], [35], [39].

É possível obter um maior intumescimento da celulose ao tratar primeiramente o polímero com um solvente dipolar, seguido então da troca pelo solvente desejado [5]. Usualmente,

o solvente orgânico utilizado no intumescimento fica aprisionado nos interstícios fibrilares do polímero, não sendo possível removê-lo totalmente da celulose. Este aprisionamento de solvente implica que ligações de hidrogénio quebradas não sejam restabelecidas, o que, provoca uma maior reatividade nos grupos hidroxilo. A ativação pode também ser alcançada recorrendo a tratamentos mecânicos ou recorrendo a soluções de  $ZnCl_2$ . Neste caso, o efeito no polímero expressa-se na desagregação das fibrilas, e na disrupção da ordem cristalina, resultante da diminuição do tamanho dos cristalitos. Por fim, o tratamento com soluções concentradas de ácidos ou bases também pode resultar na ativação na celulose, uma vez que converte a celulose I em celulose II [5].

Tanto o processo de dissolução como o de ativação são controlados pelas interações solvente-polímero, pelo que o mesmo sistema pode atuar como agente de intumescimento, ou como agente de dissolução [39]. Esta ação depende das condições de operação (por exemplo, temperatura, tempo e agitação) e das propriedades da celulose (estrutura supramolecular) [5], [40]. Efetivamente, o aumento de temperatura é também um fator que contribui para a ativação da celulose, uma vez que há uma maior disrupção das ligações de hidrogénio, o que provoca um aumento do tamanho dos poros das fibrilas. Para além disso, o seu efeito na diminuição da viscosidade dos solventes utilizados facilita o seu transporte para poros de menor tamanho [40].

Relativamente à estrutura supramolecular, verifica-se que em amostras de celulose com o um DP mais elevado o grau de intumescimento é menor. Deste modo, a celulose microcristalina apresenta um maior grau de intumescimento que a celulose extraída de fibras de algodão [5].

### 1.3.1 Dissolução da Celulose

A dissolução da celulose é fulcral por exemplo, para a preparação de fibras e membranas, para a sua caracterização, e para a sua utilização em reações em meio homogéneo [5].

A escolha de um solvente que dissolva a celulose tem por base o entendimento de que este tem de destruir todas as ligações de hidrogénio deste biopolímero. Sendo o álcool em C6 o grupo mais reativo da celulose, a acessibilidade do mesmo é o fator determinante da solubilização [3], [31], [32].

Ao longo dos anos, têm vindo a surgir propostas de classificação dos sistemas de solventes conhecidos para a dissolução da celulose. Na abordagem da química orgânica da celulose, estes solventes podem ser divididos em solventes derivatizantes e não derivatizantes, sendo que esta última categoria pode envolver sistemas aquosos e sistemas não aquosos [3], [4], [5], [32].

### 1.3.1.1 Solventes derivatizantes

Os agentes derivatizantes atuam de forma a estabelecer ligações covalentes, [4], [5] resultando num éster, éter ou acetal intermediário instável e solúvel [4], [41]. Esta derivatização, por parte do solvente, resulta na dissolução da celulose, uma vez que o grupo funcional introduzido no mesmo rompe as ligações de hidrogénio do biopolímero, devido ao aumento de impedimento estereoquímico e à diminuição de grupos hidroxilo disponíveis para participar nestas ligações. O grupo funcional anteriormente introduzido é posteriormente removido por hidrólise, seguindo-se a derivatização de modo a obter o composto desejado [5], [31].

Na Figura 10 encontra-se representada a forma de intermediário formado entre este tipo de solventes e a celulose, seguido de alguns exemplos na Tabela 3[3].

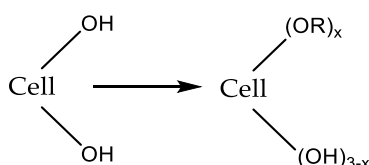


Figura 10- Representação do intermediário formado entre a celulose e os solventes derivatizantes [3].

Tabela 3- Exemplos de intermediários formados entre a celulose e o respetivo solvente derivatizante. Adaptado de [3].

Agente Derivatizante	OR	Intermediário Formado
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /DMF	ONO	Nitrito de celulose
HCOOH/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	COH	Formato de celulose (CF)
CF <sub>3</sub> COOH	COCF <sub>3</sub>	Trifluoroacetato de celulose (CTFA)
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	COCHCl <sub>2</sub>	Dicloroacetato de celulose
(CH <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> /DMSO	OCH <sub>2</sub> OH	Metilolcelulose
CiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /DMF	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Trimetilsililcelulose (TMSC)

Uma desvantagem do uso deste tipo de solventes é a sua baixa reprodutibilidade, atribuída à instabilidade dos intermediários. Deste modo, poderão ocorrer reações secundárias no processo de dissolução, levando assim à obtenção de produtos indesejáveis [3], [41].

### 1.3.1.2 Solventes não derivatizantes

Ao contrário dos agentes derivatizantes, os não derivatizantes têm a particularidade de dissolver a celulose sem que se induza qualquer modificação química ao polímero [3], [42].

Ao escolher este tipo de solventes, é importante ter em conta a sua toxicidade, e reatividade, que, pode levar à formação de produtos secundários, e, ainda, perda de solubilidade no decorrer da reação devido à formação de géis, o que leva a um meio reacional heterogéneo. Esta categoria de agentes de dissolução pode ser subdividida em sistemas aquosos ou sistemas não aquosos, pelo que estes podem ser de multi ou monocomponentes [3].

#### 1.3.1.2.1 Solventes não derivatizantes em meio aquoso

Este grupo de agentes pode ser subdividido em quatro categorias, sendo estas os complexos metálicos, as soluções alcalinas de hidróxidos, os sais inorgânicos hidratados fundidos e, por último, as soluções concentradas de ácidos minerais [3], [4], [5], [31], [41], [42], [43], [44]. Um exemplo de um sistema aquoso utilizado como solvente não derivatizantes da celulose, são os complexos metálicos com aminas ou amoníaco. Alguns exemplos destes sistemas encontram-se apresentados na Tabela 4 [3], [5], [42], [44].

Tabela 4- Exemplos de solventes não derivatizantes da celulose em meio aquoso, sob a forma de complexos metálicos com aminas ou amoníaco. Adaptado de [3], [5], [43].

Solvente	Espécie Ativa
Cadoxen	$[\text{Cd}/\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$
Cdtren	$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3](\text{OH})_2$
Cooxen	$[\text{Co}(\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$
Cupren	$[\text{Cu}(\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$
Cuam/Cuoxam/Reagente de Schweitzer	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
Cuen	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$
Nioxam	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
Nioxen	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$
Nitren	$[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}](\text{OH})_2$
Pden	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)](\text{OH})_2$
Zincoxen	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$

Sistemas vastamente utilizados para este fim são o hidróxido de cupramónio (Cuam), a cuprietenodiamina (Cuen) e o cádmimetilenodiamina (Cadoxen) [3], [5], [43], [44]. Estas soluções reúnem as condições necessárias para dissolver celulose com valores de DP baixos e elevados [5]. Os complexos metálicos com o ácido tartárico como o FeTNa também são utilizados para este fim. Embora seja uma dissolução mais lenta face à utilização dos complexos dos complexos com aminas, o complexo de ácido férrico tartárico é também eficiente na dissolução de celulose de DP mais elevado [3], [4], [5].

Para além destes, tal como visto anteriormente, soluções alcalinas de hidróxidos podem atuar como agentes de intumescimento, no entanto, estas podem também ser consideradas agentes não derivatizantes. Exemplos destas soluções aquosas são soluções de NaOH ou LiOH [3], [5], [42]. Amostras de 5% (m/m) de celulose com um DP inferior a 200 são dissolvidas utilizando a solução alcalina numa concentração de 10%, a uma temperatura de 10 °C. Por sua vez, amostras de celulose com um DP superior a este valor apenas dissolvem parcialmente [5].

Outro exemplo de agentes não derivatizantes em meio aquoso são soluções de sais inorgânicos fundidos, tais como, compostos do tipo  $\text{LiX}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , nos quais, X, pode corresponder a  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , e  $\text{ClO}_4^-$ . Outros exemplos deste tipo de sistemas são:  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiSCN}$  e  $\text{Ca}(\text{SCN})_2/\text{H}_2\text{O}$  [3], [42], [43]. Estes, utilizados como solventes há cerca de 100 anos, para além de terem a capacidade de dissolver amostras de celulose com valores de DP até 1500, podem atuar também como agentes de intumescimento [3], [43]. Por acréscimo, são relativamente triviais de sintetizar e sustentáveis, no sentido em que a sua preparação não necessita a utilização de solventes voláteis e tóxicos [43].

Por fim, soluções de elevadas concentrações de ácidos minerais podem também ser utilizados como agentes não derivatizantes em meio aquoso [3], [42], [43]. Alguns exemplos de ácidos que podem ser aplicados são ácidos fosfóricos, o ácido clorídrico e misturas de ácidos. Os ácidos fosfóricos com concentração superior a 74 % são utilizados desde 1927. Uma mistura de diferentes ácidos fosfóricos anidros é descrita como tendo a capacidade de dissolver rapidamente 38 % (m/m) de celulose com um DP entre 700 e 800 [43]. Estas soluções são utilizadas de modo a obter os produtos de hidrólise da celulose, para, por exemplo, aplicação em biocombustíveis. Esta reação é bastante lenta e com um baixo rendimento, pelo que a adição de hidratos de sais inorgânicos nestes meios pode mediar favoravelmente a reação [42].

### 1.3.1.2.2 Agentes não derivatizantes em meio não aquoso

Os solventes não derivatizantes em meio não aquoso foram alvo de estudo nas últimas duas décadas, e podem ir desde um a três componentes [3].

Na Tabela 5 encontram-se exemplos deste tipo de solventes.

Tabela 5- Exemplos de solventes não derivatizantes em meio não aquoso. Adaptado de [3].

Número de Componentes	Solvente
Monocomponente	Cloreto de etilpiridina
	N-óxido de N-metilmorfolina
	N-óxido de N-trietilamina
Bicomponente	DMSO/metilamina
	N,N-dimetilacetamida (DMA)/LiCl
	NH <sub>3</sub> /NHI (NH <sub>4</sub> /I)
	SO <sub>3</sub> /Trietilamina
Tricomponente	NH <sub>3</sub> /NaCl/DMSO
	Etildiamina/NaI/N,N-dimetilformamida
	Dietilamina/SO <sub>2</sub> /DMSO

Dos sistemas de monocomponente, o N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO), é o solvente mais utilizado industrialmente [43], [45], [46] dada à sua capacidade de dissolver celulose em elevada quantidade, com posterior reciclagem de cerca de 99 % do mesmo [43], e ao seu baixo custo e baixa toxicidade [46].

Na Figura 11 encontra-se esquematizada a interação do NMMO com a celulose.

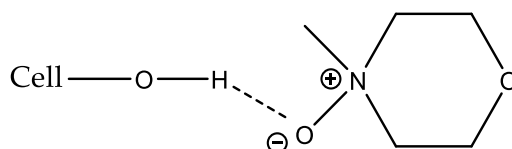


Figura 11- Interação do NMMO com a celulose [4].

O NMMO é solúvel em água e bastante higroscópico [43]. Dada a polaridade da ligação N-O, este solvente tem a capacidade de formar ligações de hidrogênio com a celulose e com a água, o que implica a competição entre a água e a celulose pela formação de pontes de

hidrogénio. Deste modo, o NMMO mono hidratado, isto é, com 13 % de água, é considerado o melhor solvente quando se consideram óxidos de aminas. Por outro lado, quantidades superiores de água a  $\text{NMMO} \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$  conduz à precipitação da celulose [4], [42], [43], [47].

Um exemplo de um agente não derivatizante em sistema não aquoso de dois componentes é a N,N-dimetilacetamida com cloreto de lítio (DMA/LiCl). Este é um dos sistemas mais utilizados na dissolução de celulose e outros polissacarídeos e é eficiente na dissolução de celulose de massa molecular elevada com pouca ou nenhuma degradação a temperaturas moderadas [3], [43]. Existem inúmeras propostas de mecanismos para a dissolução da celulose em DMA/LiCl, no entanto, o mais aceite, proposto por McCormick [48], envolve a formação do macrocatião  $\text{Li}^+[\text{DMA}]_x$  [43], [47]. Neste mecanismo, os grupos hidroxilo da celulose formam ligações de hidrogénio com o macrocatião, conduzido pelo ião de  $\text{Cl}^-$ , enquanto o catião de lítio estabelece uma interação ião-dipolo com o oxigénio do carbonilo [43]. Esta proposta de mecanismo encontra-se na Figura 12.

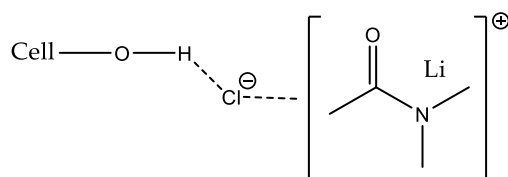


Figura 12- Mecanismo proposto para a dissolução de celulose com DMA/Li [43].

De modo a ser possível este mecanismo, em que o solvente atua como ácido e os eletrões do oxigénio da celulose como base, é necessário que não existam moléculas de água a interagir com a celulose, de modo que estas não compitam com o solvente, o que implica trabalhar num ambiente anidro [43], [47].

Por fim, sistemas com três componentes do tipo solvente orgânico polar/ $\text{SO}_2$ /amina são também bastante utilizados. As aminas utilizadas podem ser primárias, secundárias ou terciárias alifáticas ou secundárias alicíclicas [3], o componente de enxofre pode ser utilizado sob forma de cloreto de tionilo,  $\text{SOCl}_2$  [4], e, os solventes polares mais utilizados são, por exemplo, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMA) ou a formamida [3], [4]. O sistema mais versátil utilizado é o  $\text{DMSO}/\text{SO}_2$ /dietilamina [3].

Estes sistemas estabelecem uma relação doador/aceitador de ligação de ligação de hidrogénio com a celulose, tal como é ilustrado na Figura 13.

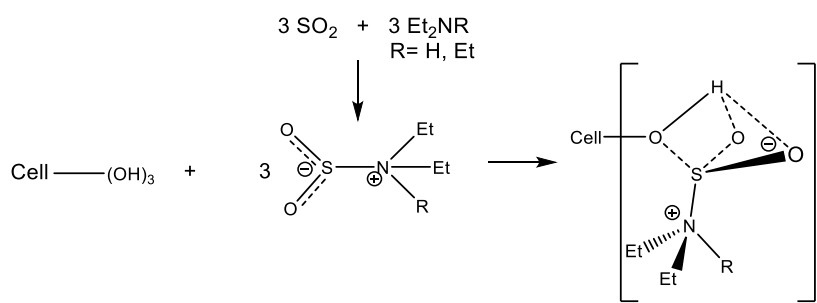


Figura 13- Mecanismo proposto para a dissolução de celulose com o sistema DMSO/SO<sub>2</sub>/dimetilamina [4], [31].

Um grupo de solventes não derivatizantes da celulose que merece especial atenção por mostrar ser promissor são os líquidos iónicos (LI) [42]. Consideram-se Lis os sais que se encontram no estado líquido a uma temperatura inferior a 100 °C [5], [42], [49], [50], [51]. A capacidade destes sais de permanecerem neste estado físico deve-se à baixa densidade de carga dos catiões orgânicos e dos aniões inorgânicos ou orgânicos e à diferença de dimensões entre os dois[5], [42], [49], que implica uma energia livre de Gibbs de solvatação negativa [5]. Estes solventes têm as vantagens de ser não inflamáveis, poderem ter elevada estabilidade química e térmica, ter uma elevada capacidade de dissolução, ser miscíveis com outros sistemas de solventes, e, por fim, ser facilmente recuperados dada à sua baixa pressão de vapor [49], [52], [53], [54].

As características dos Lis, tais como a viscosidade e o ponto de ebulição, podem ser facilmente ajustadas ao alterar a estrutura do catião ou do anião [53]. Deste modo, o para o desenvolvimento de Lis eficientes na dissolução da celulose, há alguns elementos fulcrais. Primeiramente, o anião deve ser um bom aceitador de ligações de hidrogénio. Por outro lado, o catião deve conter prótons ácidos e não deve ter grupos volumosos que possam levar ao impedimento estereoquímico [54].

A utilização de LI para o processamento da celulose já é alvo de estudo desde 1934 [49]. Mais tarde, em 2002, Rodgers reportou o uso de LI na dissolução e regeneração da celulose [55][51], [53].

Na Figura 14 encontram-se exemplos de LI utilizados na dissolução da celulose, sendo importante destacar os LIs derivados de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN).

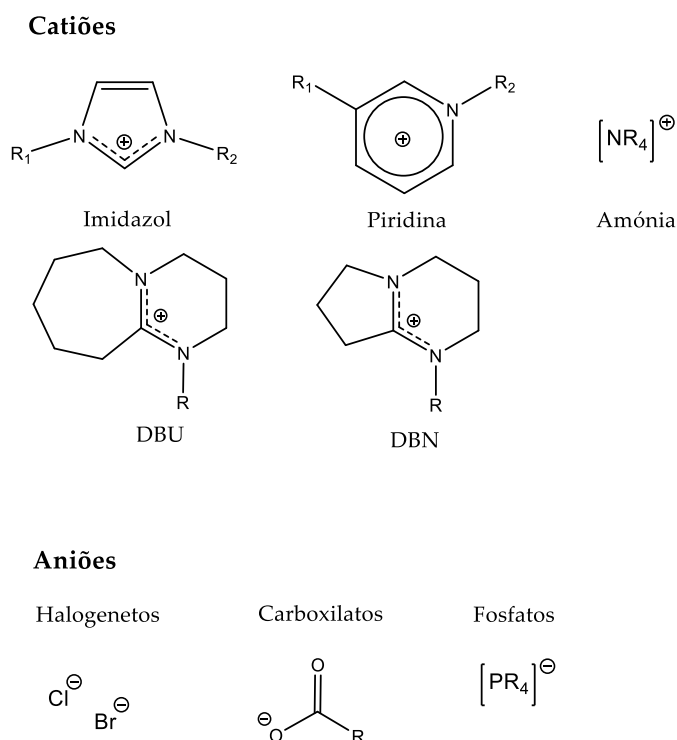


Figura 14- Exemplos de catiões e aniões de LI [5], [49], [50], [51], [56]

O mecanismo de dissolução deste biopolímero em LIs tem sido alvo de estudos teóricos e práticos, tendo-se chegado à conclusão que tanto o catião como o anião são fulcrais no processo [31], [50], [54]. Efetivamente, este mecanismo pode ser explicado pela interação inicial do anião do LI com os grupos hidroxilo da celulose, que atuam como aceitadores de eletrões. A formação deste complexo aceitador de eletrões-doador de eletrões leva a uma disrupção das ligações de hidrogénio do polímero. De modo a haver uma neutralização desta carga negativa imposta ao polímero, os catiões do LI concentram-se à volta do complexo celulose-anião, implicando uma repulsão estereoquímica entre as cadeias do polímero [49], [57].

Na Figura 15 encontra-se representado este mecanismo para o LI [DBUH][OAc].

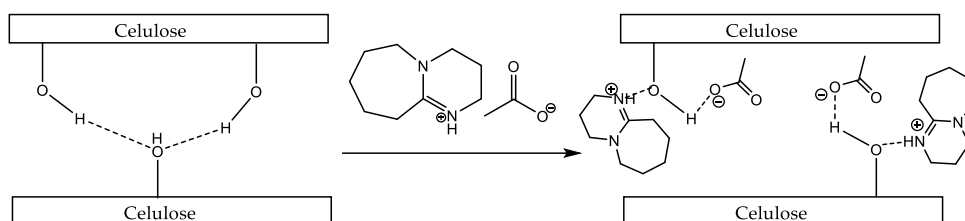


Figura 15- Mecanismo de dissolução da celulose com LI [DBUH][OAc]. Adaptado de [5], [57]

A maioria dos LIs tem a desvantagem de ter elevada viscosidade, o que pode levar a uma dissolução lenta do polímero e dificuldade ao manusear. Para além disso, aquando da adição de polímeros a uma solução deste tipo, a viscosidade também aumenta [52], [56], [58].

Uma forma de contrariar este feito é a diluição do LI num solvente orgânico polar, criando assim um sistema binário [54], [56], [58], denominado de solução orgânica eletrolítica (SOE) [56].

Para que seja possível utilizar uma baixa quantidade de LI e solvente orgânico, é importante que ambos sejam bons aceitadores de ligações de hidrogénio, e, de modo que não haja competição entre os grupos -OH da celulose e o solvente orgânico, é importante que este último não possua protões ácidos [58]. Assim, exemplos de solventes usualmente utilizados são o DMSO, DMI e DMF [50]. Estes sistemas são utilizados, não só na dissolução da celulose, mas também aquando da sua derivatização, de modo a dissolver os reagentes e os derivados hidrofóbicos da celulose [52].

## 1.4 Derivatização da Celulose

Tal como visto anteriormente, é possível a introdução de novos grupos substituintes aos grupos hidroxilos das AGU da celulose, obtendo assim os seus derivados [5], [30]. Estes grupos inseridos podem ser ésteres de ácidos orgânicos, tais como os acetatos, de ácidos inorgânicos, tais como nitratos, éteres e outros. Estas transformações químicas permitem a alteração das propriedades macroscópicas do polímero, com a finalidade de os utilizar em diferentes aplicações. Alguns exemplos da aplicação dos derivados da celulose são os filmes, fibras, materiais de construção, aditivos alimentares, cosmética, produtos farmacêuticos e tintas [4], [5].

Na Figura 16, encontram-se esquematizados alguns dos derivados da celulose presentes na indústria.

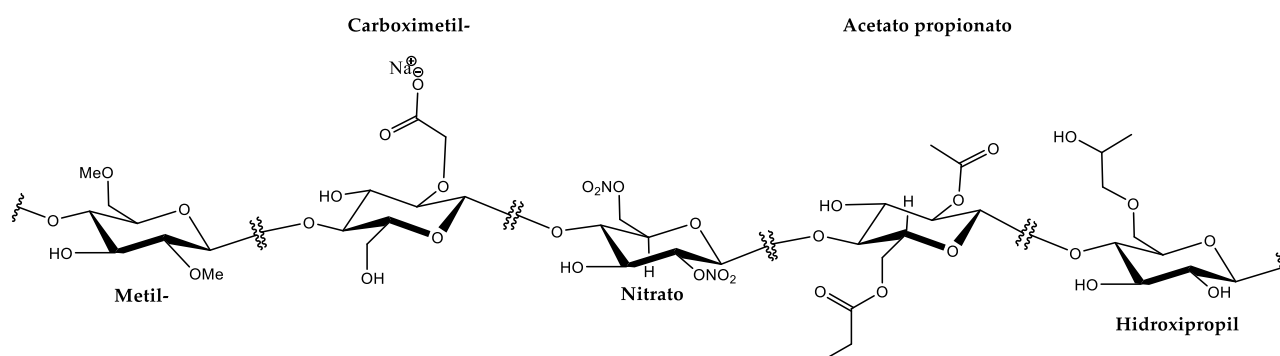


Figura 16- Esquemática de derivados de celulose presentes em diferentes indústrias. Adaptado de [5].

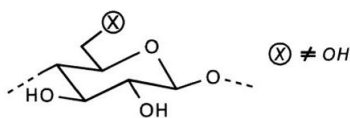
### 1.4.1 Princípios da derivatização da celulose

Ora, em química orgânica, as transformações químicas aplicadas a um monómero podem ser aplicadas no polímero formados por essas mesmas unidades singulares [4], [5]. No entanto, para seguir este princípio, é necessário ter em conta três características da derivatização em polímeros. Primeiramente, devido aos grupos funcionais na vizinhança, as reações neste tipo de macromoléculas apresentam limitações a nível da extensão da reação. Em segundo lugar, é fulcral considerar as limitações a nível da pureza uma vez que, podem ocorrer reações secundárias, e, devido às ligações covalentes entre os monómeros, não é possível separar os produtos secundários. Por fim, ao contrário das reações em moléculas de baixa massa molecular, as transformações em polímeros estão sujeitas às interações intra e entre as cadeias do polímero [4].

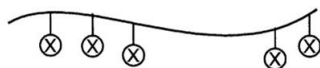
Estas limitações são o motivo pelo qual nos derivados da celulose, inclusive em produtos comercializados, a funcionalização não é completa [4].

Deste modo, pode haver uma diferente distribuição de grupos substituintes. Tal como consta na Figura 17, esta funcionalização pode diferir entre os três grupos hidroxilo, entre AGU da mesma cadeia polimérica, ou, por fim, entre cadeias de celulose [4].

#### Não uniformidade entre AGU



#### Não uniformidade intra-cadeia



#### Não uniformidade inter-cadeia

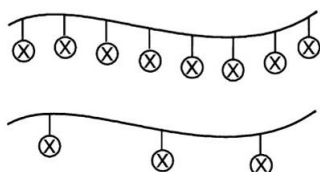


Figura 17- Distribuição não uniforme dos grupos substituintes na celulose. Adaptado de [4]

A diferente distribuição de grupos substituintes em C2, C3 e C6, pode ser explicada pelo impedimento estereoquímico e reatividade dos grupos hidroxilo destas posições. Esta diferença é evidente quando a celulose se encontra em solução face a quando esta se encontra em estado sólido. De facto, quando a celulose se encontra em solução, as macromoléculas encontram-se mais afastadas, pelo que os hidroxilos não interagem uns com os outros, contrariamente a quando este se encontra no estado sólido e os hidroxilos estabelecem pontes de hidrogénio uns com os outros [4]. Por outro lado, a não uniformidade na mesma cadeia e em cadeias diferentes, é governada pela acessibilidade dos grupos hidroxilo inter e entre cadeias, respetivamente [4].

### 1.4.2 Condições heterogéneas *versus* homogéneas

A derivatização da celulose pode ocorrer em meio homogéneo ou heterogéneo.

No primeiro, os reagentes e a celulose podem encontrar-se dissolvidos na mesma fase, ou pode haver dissolução da celulose após a derivatização. Por outro lado, no meio heterogéneo, há pelo menos duas fases [5], [59].

Na Tabela 6 é possível verificar as vantagens da síntese em meio homogéneo face às limitações da síntese em meio heterogéneo.

Tabela 6- Características das sínteses homogéneas e heterogéneas.

Síntese Homogénea	Síntese Heterogénea
<p><b>Vantagens:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor degradação do polímero [5];</li> <li>• Maior uniformidade dos grupos substituintes inter e intra-cadeia[4], [5];</li> <li>• Inexistente distinção de zonas amorfas e cristalinas devido à descristalização após solubilização [5];</li> <li>• Elevada reprodutibilidade de DS, em cada AGU, e no padrão de substituição ao longo da cadeia polimérica [5];</li> <li>• Maior controlo regioseletivo [5];</li> <li>• Utilização de quantidades estequiométricas de agente derivatizante/grupos reativos por AGU [5];</li> <li>• Maior funcionalização dos produtos[59].</li> </ul> <p><b>Limitações:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reações secundárias, como cross-linking, e incompletas, que resultam em produtos insolúveis [4].</li> </ul>	<p><b>Limitações:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa reprodutibilidade, dada à não uniformidade de grupos substituintes inter e intra-cadeia, com valores de DS mais elevados em regiões amorfas e menores em regiões cristalinas [4];</li> <li>• Utilização de reagentes em quantidades não estequiométricas, promovendo a degradação da celulose e o aumento de resíduos [5], [60];</li> <li>• Suscetibilidade a hidrólise, nomeadamente nos ésteres, com maior suscetibilidade na posição C6 devido à reatividade superior desta posição [5].</li> </ul>

Deste modo, é possível postular que a síntese em meio homogéneo é mais favorável para a síntese de derivados de celulose, uma vez que é possível ter um controlo mais elevado das propriedades do produto, e, conseqüentemente, das suas aplicações [5].

Após a síntese em meio homogêneo, o polímero pode ser precipitado com soluções alcoólicas. Esta lavagem permite também a eliminação de sais e produtos secundários orgânicos de baixa massa molecular [4].

### 1.4.3 Éteres de celulose

O primeiro éter de celulose reportado foi a metilcelulose, em 1905 por W. Suida. 15 anos mais tarde, já se encontravam descritas as sínteses de outros éteres de celulose, tais como, a carboximetilcelulose (CMC), benzilcelulose e hidroxietilcelulose [9], [61]. Para além destas transformações à celulose nativa, tem sido ainda, na última década, alvo de estudo uma subsequente funcionalização de éteres de celulose, permitindo assim o surgimento de novas estruturas e propriedades da celulose[9].

A grande maioria dos éteres de celulose têm a vantagem de ser solúveis em água e de não serem tóxicos [5], [9]. Estes são utilizados em materiais de construção, tintas, indústrias farmacêuticas e alimentar, papel, cosmética, cerâmica, têxteis, entre outros [5], [9], [62], [63]. Dadas as suas inúmeras aplicações, estima-se que a produção de éteres de celulose ronde as 650 000 toneladas [5].

A síntese destes derivados resulta de reações orgânicas, tais como [5]:

- Substituição nucleofílica em meio básico, com haletos de alquila ou arila;
- Substituição nucleofílica em meio básico, com epóxidos;
- Adição de Michael.

Estas transformações encontram-se representadas na Figura 18.

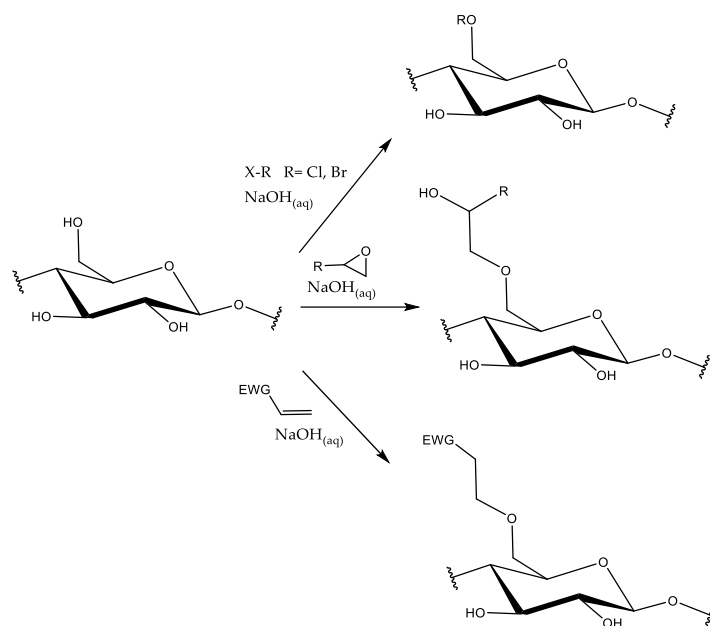


Figura 18- Reações de eterificação da celulose [5].

É importante entender as condições em que estas sínteses são realizadas. De facto, na indústria, a alquilação da celulose é feita maioritariamente em meio heterogéneo. [5], [9] De modo a garantir uma reação o mais uniforme possível no meio reacional heterogéneo, a celulose é ativada com uma solução de NaOH numa gama de concentração entre 15 e 50 %.

Esta reação requer controlo dos seguintes parâmetros [5], [9]:

- Temperatura;
- Quantidade de água, devido à competição da mesma com os grupos hidroxilo da celulose;
- Concentração de hidróxido de sódio;

Ao contrário do que ocorre na indústria, onde o NaOH é utilizado quase exclusivamente para funcionalização, no ambiente laboratorial emprega-se uma variedade de reagentes para esse fim. Além de soluções de hidróxido de sódio, utilizam-se também solventes como dimetilsulfóxido (DMSO), dialquilformamidas (como a DMF), ácidos carboxílicos fortes, aminas, amônia líquida e soluções de hidróxido de amónio [5].

Alguns éteres de celulose, apresentam componentes iónicos que permitem complexação, condução de iões, permuta iónica, entre outras aplicações [63], [64]. A CMC é um exemplo de um éter iónico de celulose. O grupo ácido deste polieletrólito tem um pKa próximo de 4,5,

resultando num baixo grau de ionização baixo a valor de pH baixos. Tal, limita a gama de pH na qual o polímero pode ser aplicado [63], [65].

Deste modo, substituir o grupo carboximetil por um grupo mais facilmente ionizável permite aumentar a gama de pH a que este tipo de polímeros podem ser aplicados. Um exemplo é o éster de celulose com dois grupos carboxílicos, dicarboximetilcelulose (DCMC) [63].

A síntese de DCMC resulta da adição da unidade de ácido malónico, que, por sua vez, possui um pKa entre 2,85 e 5,70, o que permite a sua aplicação a pH baixos [63], [66].

Este polímero é um polieletrólito aniônico capaz de absorver substâncias carregadas positivamente, como corantes sintéticos, como o azul de metileno, e proteínas instáveis do vinho [65], [66], [67].

Atualmente, a DCMC é sintetizada em meio heterogêneo, ativando a celulose numa solução de hidróxido de sódio e reagindo-a com o ácido bromo malónico numa substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ), em isopropanol [63], tal como apresentado na Figura 19.

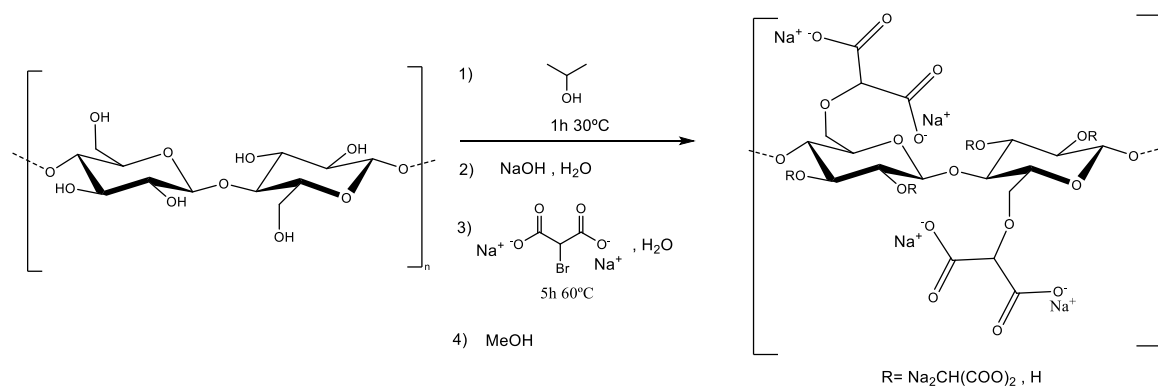


Figura 19- Procedimento reportado para a síntese heterogênea de DCMC [63].

O estudo da síntese da DCMC em meio homogêneo permite contornar as limitações de uma síntese heterogênea.



## 2.1 Preâmbulo Geral

Todas as sínteses descritas 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, Carlo Erba e Tokyo Chemical Industry, Panreac AppliChem, sem posterior purificação. A celulose microcristalina Avicel® PH101 (11365) e a metilcelulose (M0262) foram obtidas da Sigma ALDRICH. As balanças utilizadas neste projeto foram as Kern Adj 200-4, Analytical Plus e 430-33, cujos erros, respetivamente, correspondem a 0,0001 g, 0,05 mg e 0,005 g.

A secagem dos solventes que necessitaram de condições anidras, foi conseguida utilizando "molecular sieves" 3A, que foram previamente ativadas com micro-ondas, em períodos de 2', até um total de 10'. Seguidamente, estas foram arrefecidas em atmosfera inerte, e, posteriormente, colocadas em balões lavados e totalmente secos, aos quais se adicionou o solvente desejado. Este é deixado a secar por 24h-72h antes de ser utilizado [68]. A secagem do ácido malónico é realizada na pistola de vácuo com KOH, para absorção de água libertada, sem aquecimento adicional. A secagem dos produtos obtidos foi realizada na linha de vácuo. Os polímeros obtidos foram purificados por diálise, utilizando membranas de diálise Snake Skin™ Dialysis Tubing, 3.5K MWCO, 22 mm.

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

Os espetros  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR foram adquiridos com um Bruker Avance III 400, a 400 MHz e 101 MHz, respetivamente. A descrição dos espetros de  $^1\text{H}$  NMR apresenta-se na seguinte ordem: solvente deuterado utilizado; desvio químico (ppm); multiplicidade de cada desvio; intensidade relativa ( $n^\circ$  H), e, caso aplicável, a atribuição do sinal. No caso dos espetros de  $^{13}\text{C}$  NMR, apresentam-se os desvios químicos e o carbono correspondente. Quanto aos dados obtidos por TD-NMR, estes foram adquiridos com um Bruker Minispec mq series, a 20 Hz no laboratório de NMR do Cenimat|3N. O  $T_1$  foi adquirido pela da sequência de pulso de *inversion*

*recovery*, e o  $T_2$  pelo *spin-echo*. A desconvolução dos sinais foi alcançada através da aplicação da Transformação Inversa de LaPlace (ILT), aplicando o algoritmo CONTIN, do *software* do minispec versão 003. Os dados obtidos por difração de raio X (XRD) foram adquiridos no difratómetro PANalytical X'Pert PRO MRD (Almelo, The Netherlands), equipado com um detetor PiXcel e uma fonte de radiação Cu K $\alpha$  monocromática com um comprimento de onda de 1,540598 Å. As medições de XRD foram efetuadas de 10 e 80 ° ( $2\theta$ ), com um tamanho do passo de varrimento de 0,01 ° e um tempo por passo de 35 segundos. 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  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Encontra-se representado listando os intervalos ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidos no espectro e os grupos funcionais representativos da molécula em análise responsáveis pelas vibrações. A espectroscopia de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), usada para determinar quantidade de sódio presente em cada polímero, 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. Na preparação das amostras procedeu-se à de adição ácido nítrico (1 mL) a uma massa conhecida de polímero (2 mg) e deixadas nos ultrassons (Ultra sonic cleaner, VWR) durante 1 h.

## 2.2 Síntese de Bromomalonato de sódio

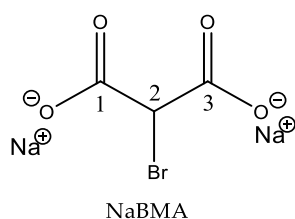
Foram realizadas nove vias reacionais distintas para a síntese do bromomalonato de sódio (NaBMA). Estas encontram-se sintetizadas na Tabela 7.

Tabela 7- Vias realizadas para a obtenção do NaBMA, condições reacionais e respetivos produtos obtidos.

Via	Reagentes	Solventes Utilizados	Temperatura	Tempo	Produtos obtidos (% n/n)
1 [69]	Ácido malónico, Br <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Éter etílico DCM (purificação)	Ambiente	1 h	• NaBMA (76,43 %)
2	Ácido malónico, Ácido dibromocianúrico, Hidróxido de tetrabutilamónio (TBAOH) (catalisador), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Água DCM (ambos utilizados como solvente e na purificação)	Ambiente	24 h	• (0 %)
3	Ácido malónico, Bromosuccinamida (NBS), TBAOH (catalisador), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Água DCM (ambos utilizados como solvente e na purificação)	Ambiente	24 h	• Dibromoacetato de sódio (63,3 %) • NaBMA (24,7 %) • 2-hidroxiacetato de sódio (12 %)
4	Ácido malónico, NBS, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MeOH DCM (purificação)	Ambiente	24 h	• Malonato de sódio (76,9 %) • Dibromoacetato de sódio (10,8 %) • Tartronato de sódio (7,7 %) • 2-hidroxiacetato de sódio (4,6 %)
5	Ácido malónico, Ácido dibromocianúrico, Brometo de tetrabutilamónio (TBAB) (catalisador), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Água DCM (ambos utilizados como solvente e na purificação)	Ambiente	24 h	• Dibromoacetato de sódio (41,8 %) • Malonato de sódio (35,5 %) • 2-hidroxiacetato de sódio (14,1 %) • NaBMA (9,6 %)
6	Ácido malónico, NBS, TBAB (catalisador), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Água DCM (ambos utilizados como solvente e na purificação)	Ambiente	24 h	• Malonato de sódio (47,4 %) • Dibromoacetato de sódio (36,3 %) • 2-hidroxiacetato de sódio (16,3 %)
7 [70]	Ácido malónico, NaBr, Oxona, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	AcOEt (purificação)	Ambiente	20 min	• Dibromoacetato de sódio (100 %)
8 [70]	Ácido malónico, NaBr,	Água DCM	Ambiente	1 h	• Malonato de sódio (66,7 %)

	Oxona, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				• Dibromoacetato de sódio (33,3 %)
<b>9</b> [70],[71]	Ácido malónico, NBS, HClO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (catalisador), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	AcOEt DCM (purificação)	Ambiente	6 h	• Tartronato de sódio (100 %)

A descrição dos respetivos procedimentos experimentais encontram-se abaixo.



A **Via 1** para a síntese do bromomalonato de sódio foi realizada de acordo com a literatura [69]. Adicionou-se ácido malónico seco (6 g, 57,66 mmol) em éter etílico seco (60 mL), em banho de gelo e atmosfera de azoto. Adicionou-se lentamente bromo (3 mL, 57,66 mmol), deixando a solução em agitação vigorosa durante 1 h, à temperatura ambiente. Procedeu-se à evaporação do solvente sem o aumento de temperatura, obtendo um precipitado de tonalidade cor-de-laranja. Seguiu-se à lavagem do mesmo com diclorometano (DCM) frio, com posterior filtração a vácuo. Após a obtenção de um sólido branco, procedeu-se à adição de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> até atingir um pH neutro.

Obteve-se um sólido branco (9,99 g, 76,43 %).

IV(FTIR-ATR) 3441 (O-H), 2953 (C-H), (C-1600 (C=O), 1336 (C-H), 1196, 993 830, 882, 689 (C-Br), 650 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 4,65 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 173,39 (C1, C3), 52,23 (C2).

Na **Via 2**, adicionou-se a um balão de fundo redondo de 50 mL, ácido malónico (50 mg, 0,48 mmol, 1 eq) em água (10 mL) e ácido dibromocianúrico (64,5 mg, 0,24 mmol, 0,5 eq) em DCM (10 mL). Adicionou-se o catalisador hidróxido de tetrabutylamónio (TBAOH) (0,09 mL, 10 % molar). Após deixar a reação por 24 h em agitação vigorosa à temperatura ambiente, realizou-se uma extração líquido-líquido de modo a separar as fases, lavando a fase aquosa com DCM. A fase aquosa foi neutralizada com uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e a água foi evaporada, obtendo-se um sólido branco (58,96 mg), que não corresponde ao produto pretendido.

IV(FTIR-ATR) 2956 (C-H), 1752 (C=O), 1435 (C=O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 865, 559 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 3,03 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 177,45, 167,10, 47,72.

Na **Via 3**, num balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se ácido malónico (150 mg, 1,44 mmol, 1 eq) em água (30 mL) e bromosuccinamida (NBS) (256,56 mg, 1,44 mmol, 1 eq) em DCM (30 mL). Adicionou-se o catalisador TBAOH (0,376 mL, 10 % (n/n)), e deixou-se a reação sob agitação vigorosa, à temperatura ambiente, por 24 h. Após esse tempo, procedeu-se à realização de uma extração líquido-líquido com água e DCM. A fase aquosa foi, posteriormente, neutralizada com uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e a água foi evaporada, obtendo-se um sólido branco (401,0 mg), que se verificou corresponder a uma mistura de produtos.

IV(FTIR-ATR) 3457 (O-H), 2956 (C-H), 1716 (C=O), 1674 (C=O), 1562 (C=O), 847 677 (C-Br) 569 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 5,92 (s, 5H), 4,43 (s, 3H), 3,89 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 183,21, 175,45, 171,41, 58,13, 41,07, 29,48, 23,15, 19,70, 12,85.

Na **Via 4** foi adicionado a um balão de fundo redondo de 100 mL, ácido malónico (100 mg, 0,96 mmol, 1 eq) e NBS (171,05 mg, 0,96 mmol, 1 eq) em MeOH (20 mL) e deixou-se em agitação vigorosa, à temperatura ambiente, por 24h. Prosseguiu-se à realização de uma extração líquido-líquido com água e DCM. Após a extração, a fase aquosa foi neutralizada com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e evaporada, resultando num pó branco (32,72 mg), que se verificou corresponder a uma mistura de produtos.

IV(FTIR-ATR) 3423 (O-H), 2964 (C-H), 2928 (C-H), 1705 (C=O), 1691 (C=O), 1654 (C=O), 1567 (C=O), 1350 (C-H), 1181, 819, 745, 691 (C-Br), 636, 552, 407 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 5,89 (s, 3H), 4,48 (s, 3H), 3,95 (s, 1H), 3,02 (s, 24H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 183,33, 177,32, 57,99, 47,59.

Na **Via 5**, adicionou-se a um balão de fundo redondo de 100 mL, ácido malónico (100 mg, 0,96 mmol, 1 eq) em água (30 mL) e ácido dibromocianúrico (137,84 mg, 0,48 mmol, 0,5

eq) em DCM (20 mL). Adicionou-se o catalisador brometo de tetrabutílamônio (TBAB) (46,47 mg, 10 % (n/n)).

Após deixar a reação por 24h em agitação vigorosa à temperatura ambiente, realizou-se uma extração líquido-líquido com água e DCM. A fase aquosa foi neutralizada com uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e a água foi evaporada, obtendo-se um sólido branco (190,06mg), que se verificou corresponder a uma mistura de produtos.

IV(FTIR-ATR) 3434 (O-H), 2999 (C-H), 2845 (C-H), 1740 (C=O), 1706 (C=O), 1645 (C=O), 1575 (C=O), 1409 (C=O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 1346 (C-H), 1314 (C-H), 1251, 1182, 845, 777, 685 (C-Br), 555 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 5,92 (s, 4H), 4,66 (s, 1H, H2), 3,80 (s, 1H), 3,05 (s, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 177,45, 173,39 (C1/C3), 171,52, 160,79, 52,22 (C2), 41,00.

Na **Via 6**, num balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se ácido malônico (100 mg, 0,96 mmol, 1 eq), NBS (171,05 mg, 0,96 mmol, 1 eq), a água (20 mL) e DCM (20 mL). Adicionou-se o catalisador TBAB (46,47mg, 10 % (n/n)), e deixou-se em agitação vigorosa à temperatura ambiente por 24h, prosseguindo-se uma extração líquido-líquido com água e DCM. Posteriormente à extração, à fase aquosa adicionou-se uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Procedeu-se à evaporação da água, obtendo um pó branco (460 mg), que se verificou corresponder a uma mistura de produtos.

IV(FTIR-ATR) 3327 (O-H), 2964 (C-H), 1718 (C=O), 1651(C=O), 1634(C=O), 1552(C=O), 1444 (C=O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 1354 (C-H), 1300, 1258, 838, 680 (C-Br), 610 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 5,92 (s, 2H), 3,97 (s, 1H), 3,04 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 181,20, 178,98, 177,48, 162,96, 32,85, 31,62.

O procedimento da **Via 7** foi realizado segundo a literatura [72].

Adicionou-se a um almofariz ácido malônico (26,02 mg, 0,25 mmol), brometo de sódio (64,31 mg, 0,63 mmol) e oxona (76,77 mg, 0,25 mmol). A mistura foi agitada mecanicamente, utilizando um almofariz, durante 20min. Após esse tempo, procedeu-se à dissolução do produto em acetato de etilo (AcOEt), com posterior filtração num filtro de pregas. Após a

evaporação do solvente, adicionou-se ao produto uma solução saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com posterior evaporação da água.

Obteve-se um sólido branco (145,43mg), que não corresponde ao produto obtido.

IV(FTIR-ATR) 3458 (O-H), 2991 (C-H), 1638 (C=O), 1436 (C=O,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 1363 (C-H), 1188, 848, 686 (C-Br),  $561\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  5,91 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  171,50, 166,75, 40,99, 23,29.

A **Via 8** foi adaptado do procedimento da literatura [72].

Adicionou-se a um balão de 50 mL, ácido malónico (100 mg, 0,96 mmol), brometo de sódio 4 M (257,24 mg, 0,96 mmol) em água (0,63 mL) e oxona (307,08 mg, 0,96 mmol). Foi adicionado DCM (20 mL) à mistura, e deixou-se a mesma em agitação à temperatura ambiente, durante 1 h. Após esse tempo, procedeu-se à evaporação do solvente sem o fornecimento de energia sob forma de calor, seguindo-se da sua neutralização com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e posterior evaporação da água. Obteve-se um sólido branco (161,14 mg), que se verificou corresponder a uma mistura de produtos.

IV(FTIR-ATR) 3449 (O-H), 2929 (C-H), 2862 (C-H), 1722 (C=O), 1617 (C=O), 1582 (C=O), 1414 (C=O,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 1346 (C-H), 1147, 930, 846, 691 (C-Br),  $616\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  5,89 (s, 1H), 3,02 (s, 3H).

Na **Via 9** para a síntese de NaBMA, o procedimento a preparação do catalisador ( $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ ) foi realizado segundo a literatura [70], e a posterior síntese do NaBMA foi adaptada [71].

Para a preparação do catalisador  $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$  adicionou-se uma solução de 70 % (m/m) de ácido perclórico (1,08 mL, 12,5 mmol) a sílica flash (23,7 g, 394,47 mmol), num balão de fundo redondo. A mistura foi concentrada e mantida a 100 °C em atmosfera de azoto por 72h. Ao fim do procedimento obteve-se um pó branco.

Para a síntese de NaBMA, adicionou-se a um balão de fundo redondo, ácido malónico seco (300 mg, 2,88 mmol) a NBS (667,08, 3,75 mmol) e o catalisador previamente sintetizado,

HClO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (48,16 mg, 0,30 mmol), em AcOEt (20 mL). A reação foi colocada em agitação à temperatura ambiente por 6 h, procedendo-se à filtração da solução com um filtro de pregas após decorrido esse tempo. Seguiu-se a evaporação do solvente em pressão reduzida à temperatura ambiente. Os cristais cor-de-laranja obtidos foram filtrados a vácuo após lavagem com DCM frio e o precipitado branco resultante foi neutralizado com uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Consequentemente, a água foi evaporada, obtendo-se um pó branco (219,7 mg), que se verificou corresponder a uma mistura de produtos.

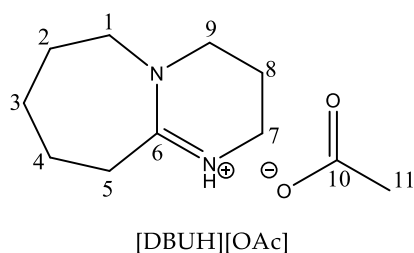
IV(FTIR-ATR) 3391 (O-H), 2966 (C-H), 1775 (C=O), 1654 (C=O), 1605 (C=O), 1335 (C-H), 1191, 1106, 1000, 833, 750, 679 (C-Br), 632, 477 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 4,50 (s, 1H), 2,65 (s, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 181,40, 180,39, 174,25, 173,42, 171,95, 170,72, 161,61, 65,27, 61,91, 60,19, 52,22 (C2), 32,77, 32,12, 28,13.

## 2.3 Síntese dos Líquidos iônicos

### 2.3.1 Síntese de acetato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([DBUH][OAc])



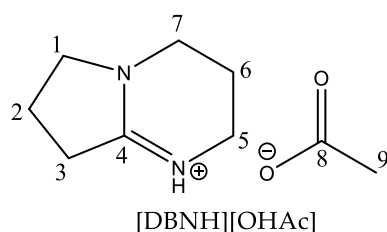
A síntese de [DBUH][OAc] foi adaptada da literatura [56]. A um balão de fundo redondo adicionou-se 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) (2 mL, 13,40 mmol) e ácido acético glacial (0,77 mL, 13,40 mmol), a 0 °C. A mistura foi colocada sob agitação a 70 °C por 1 h, obtendo-se um óleo amarelo de aparência viscosa (2,84 g, 100 %).

IV(FTIR-ATR): 3231 (N-H), 2922 (C-H), 2874 (C-H), 1686 (C=O), 1639 (C=N), 1551 (N-H), 1329 (C-H), 1205, 1109, 982, 691, 642, 504, 499 cm<sup>-1</sup>

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  3,54 – 3,48 (m, 2H, H1), 3,44 (t,  $J$  = 5,9 Hz, 2H, H7), 3,23 (t,  $J$  = 5,8 Hz, 2H, H9), 2,80 – 2,71 (m, 2H, H5), 1,92 – 1,84 (m, 2H, H8), 1,66 (s, 3H, H11), 1,64 – 1,56 (m, 6H, H2, H3, H4).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  174,30 (C10), 165,55 (C6), 53,44 (C1), 48,23 (C7), 38,01 (C9), 31,35 (C5), 28,89 - 24,23 (C2, C3, C4, C11), 19,69 (C8).

### 2.3.2 Síntese de acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNH][OAc])



A síntese de [DBNH][OAc] foi adaptada da literatura [56].

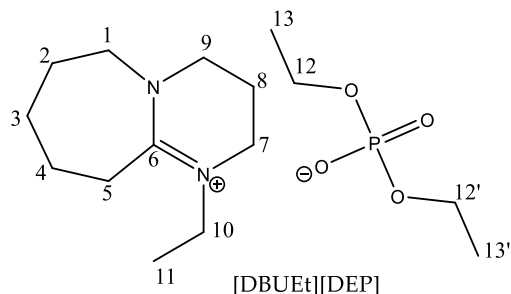
Adicionou-se a um balão de fundo redondo 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) (2 mL, 16,10 mmol) e ácido acético glacial (0,92 mL, 16,10 mmol), a uma temperatura de 0 °C. Deixou-se sob agitação a 70 °C, por 1 h, obtendo-se um óleo viscoso esbranquiçado (2,97 g, 100 %).

IV (FTIR-ATR): 3219 (N-H), 2973 (C-H), 2913 (C-H), 2867 (C-H), 1676 (C=O), 1645 (C=N), 1576 (N-H), 1383 (C-H), 1301 (C-H), 1208, 1163, 1069, 998, 908, 722, 643, 611, 577, 522, 468  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  3,52 (t,  $J$  = 7,1 Hz, 2H, H7), 3,33 (t,  $J$  = 5,9 Hz, 2H, H1), 3,25 (t,  $J$  = 5,8 Hz, 2H, H3), 2,74 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 2H, H5), 1,98 (p,  $J$  = 7,6 Hz, 2H, H6), 1,90 – 1,80 (m, 2H, H2), 1,64 (s, 3H, H9).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  174,37 (C8), 163,41 (C4), 52,69 (C7), 42,44 (C1), 38,60 (C3), 29,95 (C5), 25,36 (C9), 19,19 (C2), 19,06 (C6).

### 2.3.3 Síntese de dietil fosfato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([DBUEt][DEP])



A síntese de [DBUEt][DEP] foi adaptada da literatura [56].

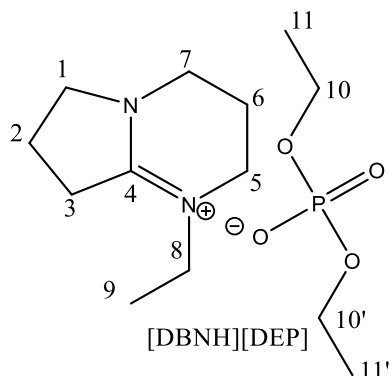
A um balão de fundo redondo adicionou-se DBU (5 mL, 33,50 mmol) e trietilfosfato (TEP) (5,70 mL, 33,50 mmol), deixando sob agitação, a 75 °C, durante 24 h. Após esse tempo, a solução encontrava-se amarela escura e terminou-se a reação, retirando a temperatura. Procedeu-se à purificação por uma coluna cromatográfica de fase reversa, utilizando água como eluente, e, após a saída de todo o composto, aumentou-se a polaridade do eluente com MeOH até uma concentração de 30 % (v/v) de MeOH em água.

Procedeu-se à evaporação das frações e concentração do produto, que resultou num óleo amarelo claro.

IV(FTIR-ATR): 2982 (C-H), 2926 (C-H), 1642 (C=N), 1615, 1367 (C-H), 1313 (C-H), 1261 (P=O), 1022 (P-O-C)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  4,14 – 4,06 (m, 5H, H12, impurezas), 3,85 (p,  $J = 7,1$  Hz, 2H, H10), 3,46 (t,  $J = 18,6, 5,4$  Hz, 4H, H1, H7), 3,24 (t,  $J = 5,9$  Hz, 2H, H9), 2,54 (t, 2H, H5), 1,93 (p,  $J = 6,0$  Hz, 2H, H8), 1,67 – 1,58 (m, 6H, H2, H3, H4), 1,27 (t, 6H, H13), 1,18 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H, H11), 0,97 (t, 1H).

## 2.3.4 Síntese de dietil fosfato de 5-etil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNet][DEP])



A síntese [DBNet][DEP] foi adaptada da literatura [56]. Adicionou-se DBN (4 mL, 32,21 mmol) e TEP (5,48 mL, 32,21 mmol) a um balão de fundo redondo. Após 24h de agitação a 75 °C, a reação foi parada ao retirar a solução da temperatura, obtendo um óleo cor-de-laranja. Procedeu-se à purificação do produto realizando uma extração líquido-líquido com água e DCM, com posterior evaporação da fase aquosa, que resultou num óleo amarelo.

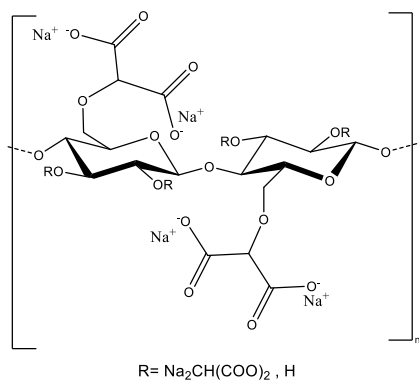
IV(FTIR-ATR): 2973 (C-H), 2930 (C-H), 1654 (C=N), 1387 (C-H), 1315 (C-H), 1255 (P=O), 1024 (P-O-C)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  3,68 – 3,54 (m, 7H, H10, H8, impurezas), 3,47 – 3,33 (m, 11H, H1, H7, H5, impurezas), 3,29 (q,  $J = 6,8, 6,0$  Hz, 1H, impurezas), 3,22 (t,  $J = 5,6$  Hz, 1H, impurezas), 3,01 (t,  $J = 7,9$  Hz, 2H, H3), 2,10 – 1,94 (m, 4H, H6, H2), 1,84 – 1,78 (m, 1H, impurezas), 1,17 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H, H9), 1,06 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H, H11).

## 2.4 Síntese de DCMC

### 2.4.1 Síntese em condições heterogêneas

#### 2.4.1.1 Síntese em condições heterogêneas partindo da Avicel®



A síntese do DCMC em condições heterogêneas foi realizada seguindo o procedimento descrito na literatura [63], cujas quantidades dos reagentes se encontram na Tabela 8.

Deste modo, a um balão de três tubuladuras, adicionou-se celulose Avicel® a isopropanol. Procedeu-se à adição de NaOH em água. A reação foi deixada sob agitação

por 1 h, a 30 °C. Prosseguiu-se com a adição do bromalonato de sódio, dissolvido previamente em água. A reação foi deixada por 5 h a 60 °C.

Após parar a reação, o produto foi lavado com uma solução 70 % (v/v) de MeOH em água e filtrado a vácuo. Procedeu-se à lavagem do pó obtido com uma solução saturada de cloreto de sódio, com posterior diálise e consequente evaporação da água.

Tabela 8- Condições da síntese de DCMC em condições heterogêneas.

	X Avicel <sup>®</sup> :NaOH:BMA	Isopro- panol (mL)	Avicel <sup>®</sup> (g)	BMA (g)	NaOH (g)	H <sub>2</sub> O adicio- nado com NaOH (mL)	H <sub>2</sub> O adicio- nado com BMA (mL)
<b>1a</b>	1:3:3	37,5	1	4,17	0,74	1,84	3,27
<b>1b</b>	1:3:1	187,5	5	6,95	3,68	9,19	0

Obteve-se o composto **1a** sob forma de um filme branco acastanhado (798,6 mg, 42 % mássico, 8,68 % [Na]ICP-AES), e **1b** sob forma de um pó branco, semelhante à Avicel<sup>®</sup> (3,982 mg, 42 % mássico, 0,0028 % [Na]ICP-AES).

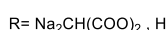
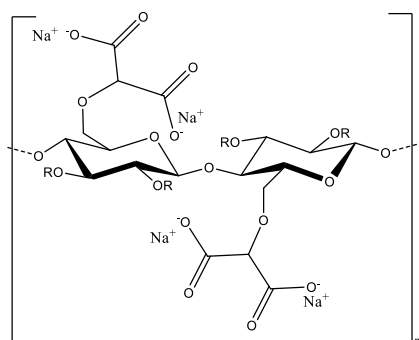
A amostra **1a** foi analisada por FTIR, <sup>1</sup>H NMR, TD-NMR e ICP-AES, e a amostra **1b** por FTIR e ICP-AES.

IV(FTIR-ATR)**1a** 3286 (O-H), 2883 (C-H), 1616 (C=O), 1440 (C-O), 1341 (C-H), 1027 (C-O-C), 569 cm<sup>-1</sup>

TD NMR **1a**  $T_1$ : 26,3± 0,2 ms;  $T_2$ : 0,01; 0,10; 0,54- 0,73 ms

IV(FTIR-ATR)**1b** 3305 (O-H), 2913 (C-H), 1626 (C=O), 1448 (C-O), 1343 (C-H), 1165, 1034 (C-O-C), 905, 565 cm<sup>-1</sup>

## 2.4.2 Síntese em condições homogêneas



Foram sintetizadas oitenta e nove amostras, cujas respectivas condições reacionais se encontram na Tabela 9.

Deste modo, a quantidade utilizada de cada reagente e respectivo solvente encontra-se tabelada na Tabela 10.

Após a dissolução do biopolímero, adicionou-se a quantidade estequiométrica de BMA definida, deixando sob agitação a 75 °C, durante 5 h.

Após o final da reação, fez-se precipitar o produto em metanol e procedeu-se à sua filtração em vácuo. A solução de metanol foi guardada para posterior recuperação do LI e conseqüente análise. Após a neutralização dos grupos acídicos do polímero obtido com uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, lavou-se o conteúdo presente no balão com *brine*. Procedeu-se à purificação numa manga de diálise e a conseqüente evaporação da água, obtendo amostras brancas.

Tabela 9- Condições da síntese de DCMC em condições homogêneas.

Amostra	LI	Co-solvente	X(LI)*	% Avicel® (m/m)	Eq BMA	Agitação
2	[DBUH][OAc]	DMSO	0,1	5	3	Magnética
3	[DBUH][OAc]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
4	[DBUH][OAc]	DMSO	0,3	5	3	Magnética
5a	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	5	3	Magnética
5b	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	5	3	Mecânica
5c	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	2,5	3	Magnética
5d	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	5	1	Magnética
5e	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	2,5	1	Magnética
5f	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	5	2	Magnética
5g	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	2,5	2	Magnética
5h	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	5	3	Magnética
6	[DBUH][OAc]	DMSO	0,75	5	3	Magnética
7	[DBNH][OAc]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
8	[DBNH][OAc]	DMSO	0,4	5	3	Magnética
9a	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
9b	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	3	Mecânica
9c	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	2,5	3	Magnética
9d	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	1	Magnética
9e	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	2,5	1	Magnética

9f	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	2	Magnética
9g	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	2,5	2	Magnética
9h	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
10	[DBNH][OAc]	DMSO	0,8	5	3	Magnética
11	[DBUH][OAc]	DMF	0,2	5	3	Magnética
12	[DBUH][OAc]	DMF	0,4	5	3	Magnética
13a	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética
13b	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Mecânica
13c	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	2,5	3	Magnética
13d	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	5	1	Magnética
13e	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	2,5	1	Magnética
13f	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	5	2	Magnética
13g	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	2,5	2	Magnética
13h	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética
14	[DBUH][OAc]	DMF	0,8	5	3	Magnética
15	[DBNH][OAc]	DMF	0,2	5	3	Magnética
16	[DBNH][OAc]	DMF	0,4	5	3	Magnética
17a	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética
17b	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Mecânica
17c	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	2,5	3	Magnética
17d	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	1	Magnética
17e	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	2,5	1	Magnética
17f	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	2	Magnética
17g	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	2,5	2	Magnética
17h	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética
18	[DBNH][OAc]	DMF	0,8	5	3	Magnética
19	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
20	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,4	5	3	Magnética
21a	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
21b	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Mecânica
21c	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	2,5	3	Magnética
21d	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	1	Magnética
21e	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	2,5	1	Magnética
21f	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	2	Magnética
21g	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	2,5	2	Magnética
21h	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
22	[DBUe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,8	5	3	Magnética
23	[DBNe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
24	[DBNe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,4	5	3	Magnética
25a	[DBNe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
25b	[DBNe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Mecânica
25c	[DBNe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	2,5	3	Magnética
25d	[DBNe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	1	Magnética
25e	[DBNe <sup>t</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	2,5	1	Magnética

25f	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	2	Magnética
25g	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	2,5	2	Magnética
25h	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
26	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMSO	0,8	5	3	Magnética
27	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,2	5	3	Magnética
28	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,4	5	3	Magnética
29a	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	3	Magnética
29b	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	3	Mecânica
29c	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	2,5	3	Magnética
29d	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	1	Magnética
29e	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	2,5	1	Magnética
29f	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	2	Magnética
29g	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	2,5	2	Magnética
29h	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	3	Magnética
30	[DBU <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,8	5	3	Magnética
31	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,2	5	3	Magnética
32	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,4	5	3	Magnética
33a	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	3	Magnética
33b	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	3	Mecânica
33c	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	2,5	3	Magnética
33d	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	1	Magnética
33e	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	2,5	1	Magnética
33f	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	2	Magnética
33g	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	2,5	2	Magnética
33h	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	3	Magnética
34	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,8	5	3	Magnética

\*Fração Molar

Tabela 10- Quantidades dos respectivos reagentes da síntese de DCMC em condições homogêneas.

Amostra	Avicel® (g)	BMA (g)	LI (g)	Co-solvente orgânico (mL)
2	0,05	0,21	0,19	0,74
3	0,05	0,21	0,38	0,56
4	0,05	0,21	0,57	0,39
5a	0,05	0,21	0,76	0,22
5b	0,05	0,21	0,76	0,22
5c	0,05	0,21	1,52	0,44
5d	0,05	0,07	0,76	0,22
5e	0,05	0,21	0,76	0,22
5f	0,05	0,14	1,52	0,44
5g	0,05	0,14	0,76	0,22
5h	0,15	0,63	2,19	0,73

6	0,05	0,21	0,89	0,1
7	0,05	0,21	0,35	0,54
8	0,05	0,21	0,58	0,34
9a	0,05	0,21	0,74	0,19
9b	0,05	0,021	0,74	0,19
9c	0,05	0,21	1,48	0,38
9d	0,05	0,07	0,74	0,19
9e	0,05	0,21	0,74	0,19
9f	0,05	0,14	1,48	0,38
9g	0,05	0,14	0,74	0,19
9h	0,15	0,63	2,22	0,57
10	0,05	0,21	0,86	0,08
11	0,05	0,21	0,40	0,58
12	0,05	0,21	0,63	0,34
13a	0,05	0,21	0,77	0,19
13b	0,05	0,21	0,77	0,19
13c	0,05	0,21	1,55	0,38
13d	0,05	0,07	0,77	0,19
13e	0,05	0,21	0,77	0,19
13f	0,05	0,14	1,55	0,38
13g	0,05	0,14	0,77	0,19
13h	0,15	0,63	2,32	0,56
14	0,05	0,21	0,85	0,10
15	0,05	0,21	0,37	0,62
16	0,05	0,21	0,60	0,38
17a	0,05	0,21	0,75	0,21
17b	0,05	0,21	0,75	0,21
17c	0,05	0,21	1,50	0,42
17d	0,05	0,07	0,70	0,21
17e	0,05	0,21	0,75	0,21
17f	0,05	0,14	1,50	0,42
17g	0,05	0,14	0,75	0,21
17h	0,15	0,63	2,25	0,63
18	0,05	0,21	0,86	0,09
19	0,05	0,21	0,47	0,53
20	0,05	0,21	0,69	0,29
21a	0,05	0,21	0,81	0,15
21b	0,05	0,21	0,81	0,15
21c	0,05	0,21	1,62	0,30
21d	0,05	0,07	0,81	0,15
21e	0,05	0,21	0,80	0,15
21f	0,05	0,14	1,62	0,30
21g	0,05	0,14	0,81	0,15
21h	0,15	0,63	2,44	0,38

22	0,05	0,21	0,89	0,06
23	0,05	0,21	0,45	0,55
24	0,05	0,21	0,67	0,31
25a	0,05	0,21	0,80	0,16
25b	0,05	0,21	0,80	0,16
25c	0,05	0,21	1,60	0,32
25d	0,05	0,07	0,80	0,16
25e	0,05	0,21	1,60	0,32
25f	0,05	0,14	0,80	0,16
25g	0,05	0,14	1,60	0,32
25h	0,15	0,63	2,04	0,41
26	0,05	0,21	0,89	0,07
27	0,05	0,21	0,49	0,44
28	0,05	0,21	0,70	0,24
29a	0,05	0,21	0,82	0,12
29b	0,05	0,21	0,82	0,12
29c	0,05	0,21	1,64	0,24
29d	0,05	0,07	0,82	0,12
29e	0,05	0,21	0,80	0,12
29f	0,05	0,14	1,64	0,24
29g	0,05	0,14	0,82	0,12
29h	0,15	0,63	2,46	0,41
30	0,05	0,21	0,90	0,05
31	0,05	0,21	0,46	0,46
32	0,05	0,21	0,68	0,25
33a	0,05	0,21	0,81	0,13
33b	0,05	0,21	0,81	0,13
33c	0,05	0,21	1,62	0,26
33d	0,05	0,07	0,81	0,13
33e	0,05	0,07	1,62	0,26
33f	0,05	0,14	0,81	0,13
33g	0,05	0,14	1,62	0,26
33h	0,15	0,63	2,43	0,57
34	0,05	0,21	0,89	0,06

Todas estas amostras foram analisadas por FTIR e ICP-AES (Tabela 11). As amostras **5h**, **9h**, **17h**, **29h** e **33h** foram selecionadas ser analisadas por TD-NMR. A Avicel<sup>®</sup>, a mostra **5h** e a amostra **29h** foram analisadas por difração de raio X (XRD).

Tabela 11- Dados obtidos por ICP-AES, massa e respectivo rendimento das amostras sintetizadas em meio homogêneo.

Amostra	DS	m (mg)	$\eta$ mássico (%)
1a	0,423	798,6	17
1b	0,001	3982	41
2	0,043	16,4	30
3	0,000	38,8	49
4	0,009	25,8	51
5a	0,002	28,7	22
5b	0,013	44,58	47
5c	0,019	57,43	61
5d	0,018	73,95	78
5e	0,023	104,83	111
5f	0,037	54,63	58
5g	0,023	91,56	97
5h	0,029	153,02	54
6	0,000	46,31	55
7	0,020	48,17	62
8	0,037	20,39	29
9a	0,026	51,62	41
9b	0,019	36,77	39
9c	0,043	59,56	63
9d	0,008	36,6	39
9e	0,024	99,31	105
9f	0,011	59,71	63
9g	0,000	92,74	98
9h	0,054	164,4	58
10	0,032	58,35	44
11	0,016	27,25	52
12	0,047	38,85	77
13a	0,012	41,27	77
13b	0,084	62,46	66
13c	0,027	37,81	40
13d	0,013	50,04	53
13e	0,030	74,82	79
13f	0,032	41,13	43
13g	0,026	76,91	81
13h	0,034	140,8	50
14	0,039	49,17	83
15	0,031	72,63	66
16	0,036	72,46	46
17a	0,021	78,71	42

17b	0,026	30,21	32
17c	0,038	51,28	54
17d	0,022	66,44	70
17e	0,096	60,11	63
17f	0,045	26,48	28
17g	0,029	4,97	5
17h	0,061	161,8	57
18	0,026	62,96	41
19	0,021	43,74	32
20	0,026	40,17	36
21a	0,036	38,49	34
21b	0,081	56,26	59
21c	0,081	56,26	59
21d	0,005	69	73
21e	0,009	82,59	87
21f	0,010	69,53	73
21g	0,010	95,94	101
21h	0,108	186,09	66
22	0,073	30,5	53
23	0,033	33,9	55
24	0,033	32,15	36
25a	0,011	50,28	41
25b	0,025	46,78	49
25c	0,000	59,48	63
25d	0,006	59,3	63
25e	0,008	55,21	58
25f	0,009	32,39	34
25g	0,086	40,15	42
25h	0,028	151,3	53
26	0,017	52,33	76
27	0,041	34,18	69
28	0,011	38,35	45
29a	0,036	71,92	48
29b	0,054	52,96	56
29c	0,008	80,05	85
29d	0,005	86,49	91
29e	0,018	91,29	96
29f	0,090	88,62	94
29g	0,013	72,75	77
29h	0,000	136,99	48
30	0,038	65,41	46
31	0,023	42,6	36
32	0,004	45,05	17

<b>33a</b>	0,000	43,75	41
<b>33b</b>	0,007	32,69	35
<b>33c</b>	0,022	60,65	64
<b>33d</b>	0,074	35,74	38
<b>33e</b>	0,024	28,77	30
<b>33f</b>	0,016	58,5	62
<b>33g</b>	0,016	36,27	38
<b>33h</b>	0,000	157,48	55
<b>34</b>	0,009	34,13	27

TD NMR **5h**:  $T_1$ : 92,4  $\pm$  0,8 ms;  $T_2$ : 0,01- 0,06; 0,13- 0,42 ms

TD NMR **9h**:  $T_1$ : 134  $\pm$  2 ms;  $T_2$ : 0,01- 0,04; 0,10- 0,21; 0,43- 1,37 ms

TD NMR **17h**:  $T_1$ : 91,9  $\pm$  0,4 ms;  $T_2$ : 0,01- 0,03; 0,16-0,38 ms

TD NMR **29h**:  $T_1$ : 88  $\pm$  2 ms;  $T_2$ : 0,01- 0,07; 0,15- 1,11 ms

CI (**Avicel**<sup>®</sup>): 78,43 %

CI (**5h**): -5,29 %

CI (**29h**): 75,86 %

## 2.5 Reutilização dos líquidos iónicos

### 2.5.1 Recuperação e caracterização dos líquidos iónicos

Os LIs solubilizados no metanol após a lavagem dos produtos de derivatização em meio homogéneo, foram concentrados por evaporação do álcool.

Para as amostras **5a**, **5c**, **9a**, **9c**, **13a**, **13c**, **17a**, **17c**, **17h**, **21a**, **21c**, **25a**, **25c**, **29a**, **29c**, **33a** e **33c** procedeu-se à sua quantificação e caracterização por FTIR, <sup>1</sup>H NMR e <sup>13</sup>C NMR. A quantidade de sais de sódio retidos nos mesmos foi medida por ICP-AES.

Na Tabela 12 encontram-se os dados relativos a estes LIs.

Tabela 12- Dados dos LIs recuperados de sínteses anteriores de DCMC.

Amostra	Massa LI recuperado (g)	% LI recuperado	% [Na]ICP/AES no LI
LI 5a	0,8021	105,5	0,3058
LI 5c	1,6834	110,8	0
LI 9a	0,7585	102,5	0,3106
LI 9c	1,0932	73,9	0
LI 13a	0,8716	113,2	0,6196
LI 13c	1,5667	101,1	0,1826
LI 17a	0,7611	101,5	0,4179
LI 17c	0,0817	5,4	0,7452
LI 17h	2,1200	94,2	0,5271
LI 21a	0,8180	101,0	0
LI 21c	1,5662	96,7	0,3729
LI 25a	0,7756	97,0	0,01824
LI 25c	1,3449	84,1	1,0458
LI 29a	0,7337	89,5	0,3061
LI 29c	1,8642	113,7	0,7928
LI 33a	0,5119	63,2	0,3107
LI 33c	1,4754	91,1	0,3533

## 2.5.2 Síntese de DCMC nos líquidos iônicos reciclados

Os LIs 17b e LI 17h foram reutilizados na síntese de DCMC. As amostras sintetizadas nos respectivos LIs reciclados encontram-se na Tabela 13, com as respectivas condições. Em ambas as reações 17a<sub>2</sub>, 17c<sub>2</sub> e 17h<sub>2</sub>, a Avicel<sup>®</sup> foi dissolvida a 75 °C no LI reciclado, perfazendo a quantidade de LI e do solvente orgânico em falta, cujas quantidades dos respectivos solventes e reagentes utilizados se encontram na Tabela 14.

Tabela 13- Condições da síntese de DCMC em condições homogêneas, utilizando os LIs recuperados.

Amostra	LI reciclado da amostra	Co-Solvente	X(IL)	% Avicel <sup>®</sup> (m/m)	Eq BMA	Agitação
17a <sub>2</sub>	LI 17a	DMF	0,6	5	3	Magnética
17c <sub>2</sub>	LI 17c	DMF	0,6	2,5	3	Magnética
17h <sub>2</sub>	LI 17h	DMF	0,6	5	3	Magnética

Tabela 14- Quantidades dos respectivos reagentes da síntese de DCMC em condições homogêneas, utilizando os LIs recuperados.

Amostra	Avicel® (g)	BMA (g)	Massa total LI adicionado (g)	LI recuperado adicionado (g)	LI novo adicionado (g)	Co-Solvente (mL)
17a <sub>2</sub>	0,05	0,21	0,75	0,75	-	0,21
17c <sub>2</sub>	0,05	0,21	1,50	0,081	1,42	0,42
17h <sub>2</sub>	0,15	0,63	2,25	2,12	0,13	0,63

Após a dissolução do biopolímero, adicionou-se quantidades estequiométricas de bromomalonato de sódio, deixando sob agitação a 75 °C, durante 5h. O produto foi precipitado em MeOH e procedeu-se à realização de uma filtração em vácuo. O MeOH recolhido foi guardado para posterior recuperação do LI e conseqüente análise. Após a neutralização dos grupos acídicos do polímero derivado com uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, lavou-se a solução com *brine*. Procedeu-se à purificação numa manga de diálise e a conseqüente evaporação da água, obtendo fragmentos brancos.

IV(FTIR-ATR)17a<sub>2</sub> 3352 (O-H), 3319 (O-H), 2915 (C-H), 1666 (C=O), 1435 (C-O), 1320 (C-H), 1155, 1099, 1026 (O-C-O), 667, 561 cm<sup>-1</sup>

0,389 % [Na] ICP-AES (17a<sub>2</sub>)

IV(FTIR-ATR)17c<sub>2</sub> 3335 (O-H), 2894 (C-H), 1645 (C=O), 1428 (C-O), 1369 (C-H), 1314 (C-H), 1157, 1029 (O-C-O) cm<sup>-1</sup>

0,385 % [Na] ICP-AES (17c<sub>2</sub>)

IV(FTIR-ATR)17h<sub>2</sub> 3336 (O-H), 2894 (C-H), 1645 (C=O), 1427 (C-O), 1369 (C-H), 1313 (C-H), 1157, 1027 (O-C-O) cm<sup>-1</sup>

0,840 % [Na] ICP-AES (17h<sub>2</sub>)

### 2.5.3 Recuperação e caracterização dos líquidos iônicos utilizados pela segunda vez

Os LIs retidos no MeOH após a lavagem dos produtos de derivatização, em meio homogêneo, nos LIs reciclados, foram concentrados por evaporação do álcool e caracterizados por FTIR e NMR. Deste modo, obtiveram-se os três LIs, utilizados nas sínteses das amostras **17a<sub>2</sub>**, **17c<sub>2</sub>** e **17h<sub>2</sub>** (Tabela 15).

Tabela 15- Reciclagem dos LIs utilizados pela segunda vez numa síntese de DCMC.

Amostra	Massa LI recuperado (g)	% LI recuperado	% [Na]ICP/AES no LI
LI <b>17a<sub>2</sub></b>	0,4645	61,85	0,421
LI <b>17c<sub>2</sub></b>	1,4968	99,13	0,591
LI <b>17h<sub>2</sub></b>	2,4826	102,16*	2,02

\* Este valor indica uma deficiente secagem ou contaminação

Deste modo, as amostras **17a<sub>2</sub>**, **17c<sub>2</sub>** e **17h<sub>2</sub>**, foram quantificadas, e caracterizadas por FTIR, <sup>1</sup>H NMR e <sup>13</sup>C NMR. A quantidade de sais de sódio retidos nos mesmos foi medida por ICP-AES.

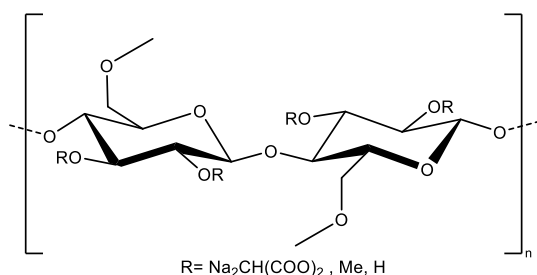
IV(FTIR-ATR)**17a<sub>2</sub>** 3347 (O-H), 2989 (N-H), 2920 (N-H), 2883 (C-H), 1676 (C=O), 1638 (C=N), 1558 (N-H), 1400 (C-H), 1310 (C-H), 1021, 651, 467 cm<sup>-1</sup>

IV(FTIR-ATR)**17c<sub>2</sub>** 3330 (O-H), 2987 (N-H), 2923 (N-H), 2842 (C-H), 1681 (C=O), 1640 (C=N), 1548 (N-H), 1429, 1396 (C-H), 1305 (C-H), 653, 460 cm<sup>-1</sup>

IV(FTIR-ATR)**17h<sub>2</sub>** 3390 (O-H), 2983 (N-H), 2902 (N-H), 2801 (C-H), 1680 (C=O), 1643 (C=N), 1563 (N-H), 1428, 1401 (C-H), 1309 (C-H), 1021, 640, 461 cm<sup>-1</sup>

## 2.6 Síntese de análogos de DCMC

### 2.6.1 Síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas partindo de metilcelulose



A síntese do DCMC em condições heterogêneas, partindo da metilcelulose, foi realizada seguindo o procedimento descrito na literatura [63], cujas quantidades dos reagentes se encontram na Tabela 16.

Deste modo, a um balão de três tubuladuras, adicionou-se metilcelulose a isopropanol. Procedeu-se à adição de NaOH em água. A reação foi deixada sob agitação por 1 h, a 30 °C. Prosseguiu-se com a adição do bromonato de sódio, dissolvido previamente em água. A reação foi deixada por 5 h a 60 °C.

Após parar a reação, filtrou-se a vácuo o precipitado, e lavou-se o produto com uma solução 70 % (v/v) de MeOH em água. Procedeu-se à lavagem da amostra com *brine*. A amostra foi dialisada contra água desionizada, e após remoção da membrana, a amostra foi liofilizada.

Tabela 16- Condições da síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas, partindo da metilcelulose.

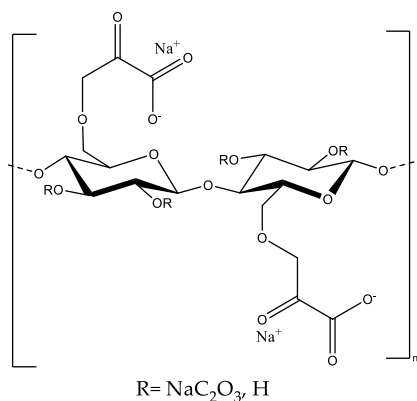
	X MeCell:NaOH:BMA	Isopropanol (mL)	MeCell (g)	BMA (g)	NaOH (g)	H <sub>2</sub> O adicionado com NaOH (mL)	H <sub>2</sub> O adicionado com BMA (mL)
35	1:3:3	37,5	1	3,87	0,68	1,70	3,41

Após a liofilização, obteve-se um sólido com aspecto de algodão e filme branco (1,02 g, 56 % mássico, 2,94 % [Na] por ICP-AES).

A amostra foi analisada por FTIR, NMR e ICP-AES.

IV(FTIR-ATR)35 3406 (O-H), 2919 (C-H), 1617 (C=O), 1442 (C-O), 1338 (C-H), 1050 (O-C-O), 570 cm<sup>-1</sup>

## 2.6.2 Síntese de um derivado pirúvico da celulose em condições heterogêneas



A síntese do DCMC em condições heterogêneas foi realizada de forma análoga à descrita na literatura [63], utilizando o ácido bromopirúvico como eletrófilo.

Deste modo, a um balão de três tubuladuras, em banho de gelo, adicionou-se celulose Avicel® (500 mg, 3,06 mmol, 1 eq) a isopropanol (17,8 mL). Procedeu-se à adição de NaOH (0,37 g, 9,2 mmol, 3 eq) em água (0,92 mL). A solução amarelada foi deixada em gelo durante 30 minutos.

Prosseguiu-se com a adição do ácido bromopirúvico (1,54 mg, 9,2 mmol, 3 eq) dissolvido previamente em água (4,19 mL). A reação foi deixada *overnight* à temperatura ambiente.

Após parar a reação, a solução heterogênea amarelada foi filtrada a vácuo, e o produto lavado com uma solução 70 % (v/v) de EtOH em água. Procedeu-se à lavagem da amostra com *brine*, e posterior diálise. Após este passo de purificação, a amostra foi centrifugada a 15 000 rpm por 15 minutos. A fração insolúvel deste produto, isto é, a amostra **36**, foi obtida sob forma de um pó branco (441,1 mg, 54 % mássico), e a solúvel foi sujeita a liofilização, obtendo-se flocos e grumos castanhos claro (10,73 mg, 1 % mássico).

IV(FTIR-ATR)**36\_Solúvel** 3312 (O-H), 2925 (C-H), 1597 (C=O), 1388 (C-H), 1044 (O-C-O) cm<sup>-1</sup>

13,48 %[Na]ICP-AES\_**36\_Solúvel**

IV(FTIR-ATR)**36\_Insolúvel** 3345 (O-H), 2902 (C-H), 1638 (C=O), 1431 (C-O), 1368 (C-H), 1319 (C-H), 1057 (O-C-O) cm<sup>-1</sup>

0,379 %[Na]ICP-AES\_**36\_Insolúvel**

### 2.6.3 Síntese de um derivado pirúvico da celulose em condições homogêneas

A Avicel<sup>®</sup> foi dissolvida a 75 °C no LI e no solvente orgânico, segundo as condições na Tabela 17, e as respectivas quantidades de solventes e reagentes na Tabela 18. Após a dissolução do biopolímero, adicionou-se quantidades estequiométricas de ácido bromopirúvico, deixando sob agitação a 75 °C, durante 5h (Tabela 18).

Tabela 17- Condições da síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas.

Amostra	LI	Co-solvente	X(IL)	% Avicel <sup>®</sup> (m/m)	Eq Ácido Bromopirúvico	Agitação
37	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
38	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética

Tabela 18- Quantidades dos respectivos reagentes da síntese do análogo de DCMC em condições heterogêneas.

Amostra	Avicel <sup>®</sup> (g)	Ácido Bromopirúvico (g)	LI (g)	Co-Solvente (mL)
37	0,250	0,770	3,70	0,99
38	0,250	0,770	4,15	0,63

Após o final da reação, juntou-se MeOH à solução, fazendo precipitar o polímero obtido. Após este passo, procedeu-se à sua filtração em vácuo. Adicionou-se uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ao resíduo sólido, e lavou-se com *brine*. Procedeu-se à sua purificação por diálise. A mistura resultante apresentava duas fases, uma no estado líquido transparente, e outra sob forma de precipitado branco. Estas foram centrifugadas a 15000 rpm durante 15 minutos. A parte aquosa resultante foi evaporada, e o precipitado foi seco em vácuo. Deste modo, o derivado **37** foi obtido sob um pó branco insolúvel (248,0 mg, 63 % mássico), e um filme transparente acastanhado solúvel (8,0 mg, 2 % mássico). Por sua vez, a parte insolúvel do derivado **38** foi obtido sob a forma de um pó branco (248,0 mg, 63 % mássico), e a parte insolúvel sob forma de um filme transparente acastanhado (1,0 mg, 0,26 % mássico).

Estas amostras foram analisadas por FTIR e ICP-AES.

IV(FTIR-ATR)**37\_Solúvel** 3325 (O-H), 2839 (C-H), 1733 (C=O), 1620 (C=O), 1464 (C-O), 1333 (C-H), 1149, 1052 (O-C-O), 986, 833, 637 cm<sup>-1</sup>

IV(FTIR-ATR)**37\_Insolúvel** 3351 (O-H), 3278 (O-H), 2906 (C-H), 1618 (C=O), 1437 (C-O), 1310 (C-H), 1155, 1112, 1024 (O-C-O), 934, 668, 563, 431 cm<sup>-1</sup>

0,174 %[Na]ICP-AES\_**37\_Insolúvel**

IV(FTIR-ATR)**38\_Solúvel** 3261 (O-H), 2887 (C-H), 2554 (C-O), 1733 (C=O), 1620 (C=O), 1467 (C-O), 1356 (C-H), 1052 (O-C-O), 972, 829, 686, 641 cm<sup>-1</sup>

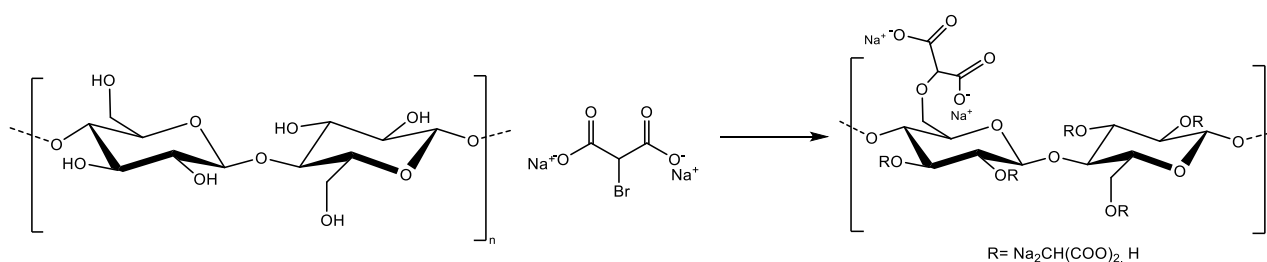
IV(FTIR-ATR)**38\_Insolúvel** 3314 (O-H), 3309 (O-H), 2873 (C-H), 1615 (C=O), 1428 (C-O), 1307 (C-H), 1166, 1115, 1000 (O-C-O), 885, 672, 556 cm<sup>-1</sup>

0,0937 %[Na]ICP-AES\_**38\_Insolúvel**



### 3.1 Preâmbulo

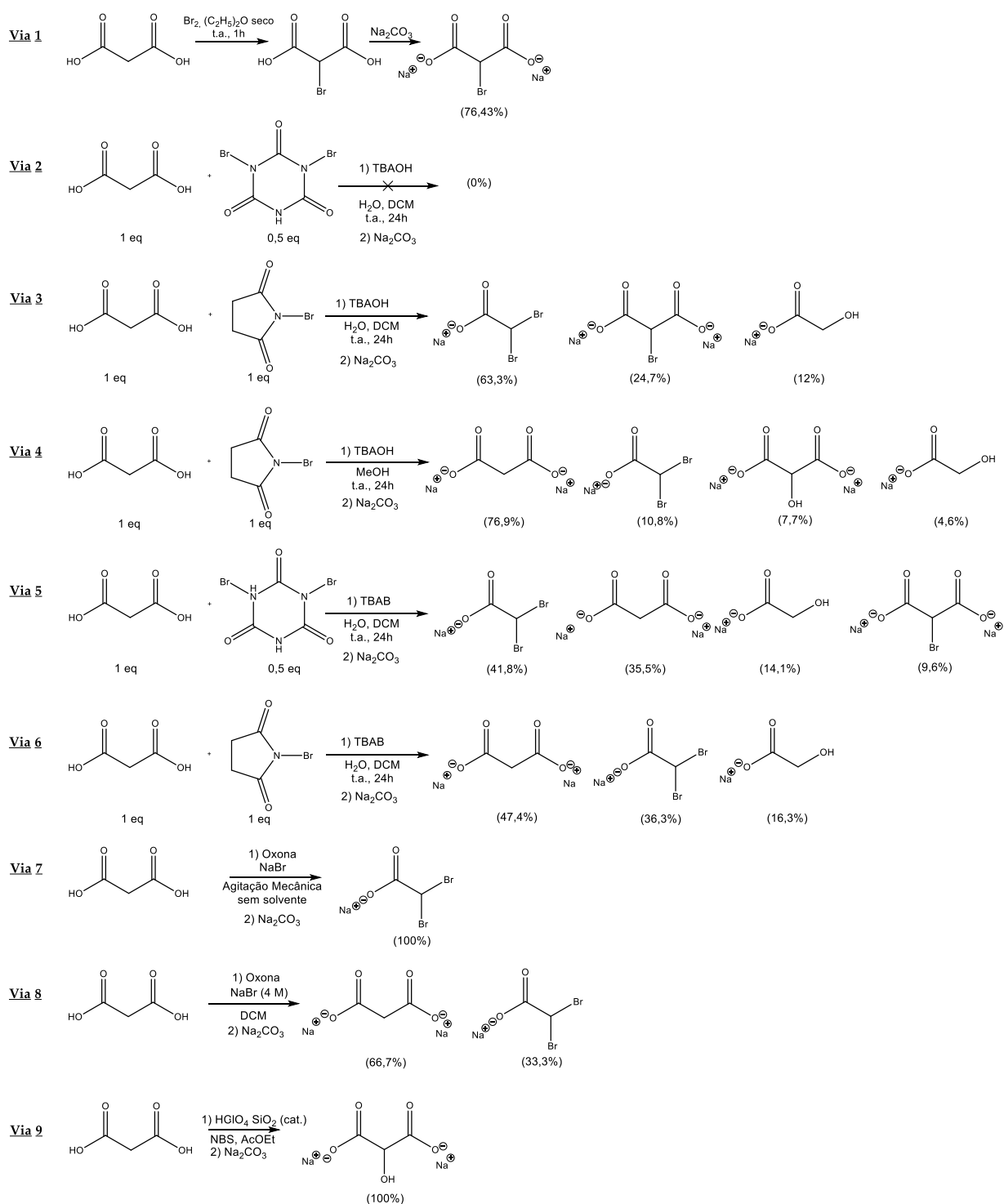
O trabalho realizado teve como principal objetivo a síntese de DCMC, utilizando o NaBMA como eletrófilo, e em meio homogêneo (Esquema 1), de modo a contornar as limitações da síntese heterogênea reportada até ao momento [63].



Esquema 1- Esquema reacional da síntese do DCMC com o NaBMA como eletrófilo.

Para tal, foi necessário sintetizar o eletrófilo utilizado para incorporar a unidade de ácido malónico na celulose, isto é, o NaBMA. Neste passo, foi seguida a via sintética da literatura [63], e outras oito vias alternativas, cujo objetivo destas era a utilização de reagentes mais seguros que o Br<sub>2</sub> [63].

No Esquema 2 encontra-se representado um esquema das vias reacionais realizadas e os respetivos produtos obtidos.



Esquema 2- Vias reacionais realizadas para a síntese de NaBMA e respetivos produtos e rendimentos obtidos.

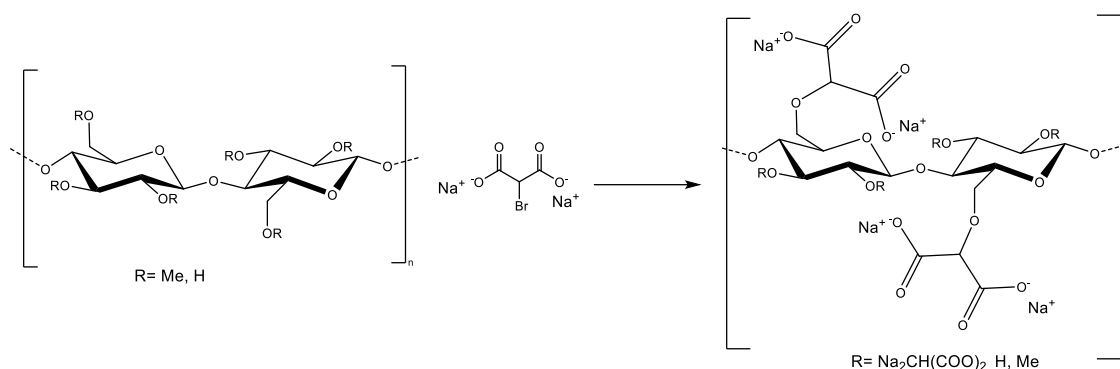
Tal como referido anteriormente, o principal objetivo é a derivatização em meio homogéneo, pelo que se optou pela utilização de LIs para a dissolução da celulose. Para tal, foram

sintetizados quatro LIs, cujo conhecimento da sua utilização para a dissolução de celulose era reportada [56]. Estes foram o [DBUH][OAc], [DBNH][OAc], [DBUEt][DEP] e [DBNEt][DEP].

Após a obtenção do NaBMA e dos LIs, foi finalmente possível a síntese de DCMC. Deste modo, foram sintetizadas oitenta e nove amostras de DCMC utilizando os diferentes LIs e variando a sua fração molar com os co-solventes orgânicos DMSO ou DMF, o tipo de agitação e o número de equivalentes de NaBMA. Foram também sintetizadas amostras em meio heterogéneo, de acordo com o procedimento da literatura, com 1 e 3 equivalentes de NaBMA como referência para comparação entre metodologias.

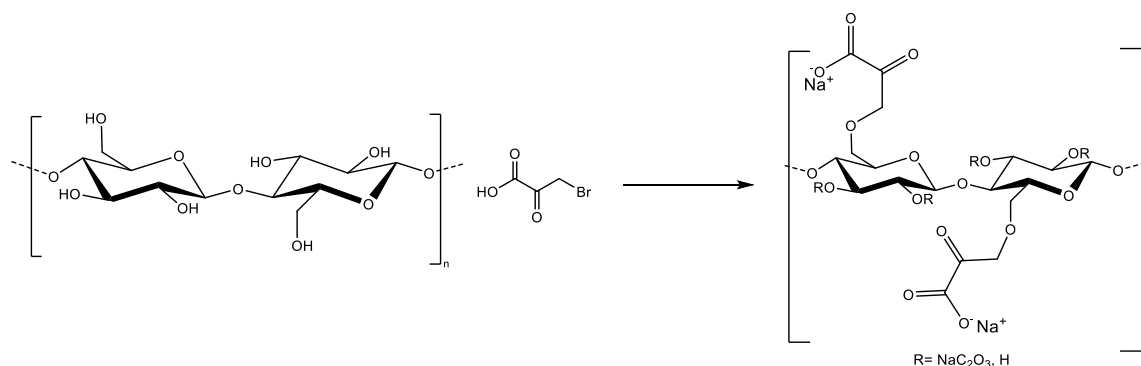
Os derivados obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), de modo a obter informação estrutural, e por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), de modo a calcular o grau de substituição (DS). Recorreu-se à análise por *X-ray diffraction* (XRD), de modo a calcular o índice de cristalinidade (CI) para três destas amostras. Seis amostras foram ainda analisados por *Time Domain Nuclear Magnetic Resonance* (TD-NMR), de modo a averiguar a influência da derivatização e/ou mercerização e recristalização, na organização do polímero. Os sistemas de solventes de algumas destas sínteses foram reciclados, caracterizadas por  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR e por ICP-AES, e, os que se encontraram intactos foram reutilizados.

Para além disso, foram também sintetizados análogos de DCMC. Efetivamente, uma amostra resultou da derivatização da metilcelulose com NaBMA (Esquema 3). Este derivado foi de elevado interesse devido ao facto da metilcelulose ser mais solúvel nos solventes convencionais, tornando a processabilidade do polímero mais acessível.



Esquema 3- Síntese do análogo de DCMC envolvendo a derivatização da metilcelulose com NaBMA.

Foram realizadas outras três sínteses de um análogo novo de DCMC, que resultou da substituição dos grupos hidroxilo da Avicel<sup>®</sup> com o ácido bromopirúvico (Esquema 4). Este composto é considerado um análogo, uma vez que garante o baixo valor de pKa. Para além disso, este composto apresenta a vantagem de possuir uma maior estabilidade térmica, não estando suscetível a descarboxilação.



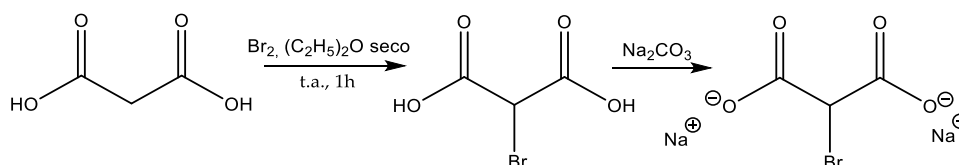
Esquema 4- Síntese dos análogos de DCMC com o ácido bromopirúvico.

Estes dois derivados foram também caracterizados por FTIR e ICP-AES.

## 3.2 Síntese e caracterização do bromomalonato de sódio

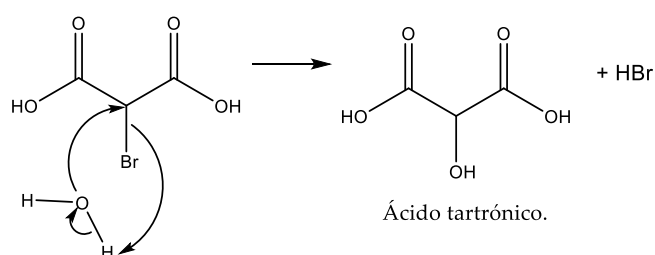
### 3.2.1 Síntese e caracterização de NaBMA pela via 1

A **via 1** da síntese do bromomalonato de sódio deu-se em dois passos, tal como apresenta o Esquema 5.



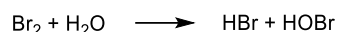
Esquema 5- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 1**.

O ácido malónico foi seco na pistola de vácuo com KOH, de modo a garantir que este se encontrava o mais seco possível. O solvente foi também previamente seco e a reação foi realizada sob atmosfera de azoto. Esta preocupação com a minimização da presença de água no sistema foi devido à possibilidade de ocorrer uma substituição nucleofílica  $\text{S}_{\text{N}}2$  no carbono alfa do ácido bromomalónico, resultando no ácido tartrónico. Esta reação secundária encontra-se representada no Esquema 6.



Esquema 6- Mecanismo de reação do ácido bromomalónico com a água, resultando no produto secundário ácido tartrónico.

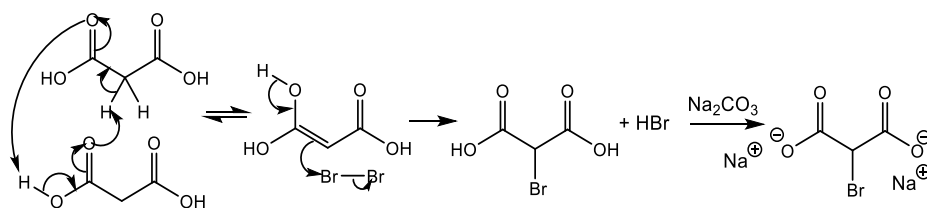
Para além disso, a água no meio pode também reagir com a molécula de bromo, resultando no ácido bromídrico e no ácido hipobromoso, tal como representado no Esquema 7.



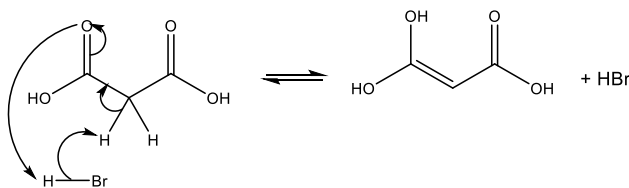
Esquema 7- Esquema da reação da molécula de bromo com a água presente no meio reacional, resultando nos produtos secundários ácido bromídrico e ácido hipobromoso.

Procedeu-se à adição do ácido malónico seco num balão de fundo redondo com o solvente seco, resultando numa mistura heterogénea, com o ácido malónico branco disperso. Neste ponto, tal como apresentado no mecanismo proposto no Esquema 8, o ácido malónico encontra-se em equilíbrio cetoenólico.

Com a adição lenta a 0 °C de bromo molecular, a solução ficou cor-de-laranja. A forma enólica do ácido malónico realiza um ataque nucleofílico à molécula de bromo, resultando na bromação da posição alfa do ácido malónico e na libertação de ácido bromídrico. Efetivamente, esta libertação é benéfica para a reação, uma vez que a espécie ácida catalisa o aumento de moléculas na forma de enol, tal como apresentado no Esquema 9.



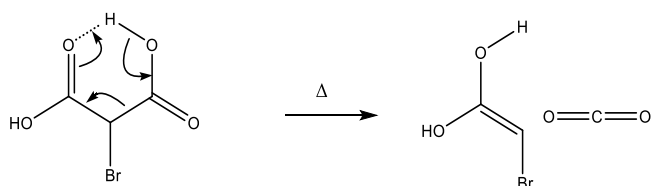
Esquema 8- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela **via 1**.



Esquema 9- Catálise ácida da formação da forma enólica do ácido malónico.

Para além disso, o meio ácido permite que evitar a remoção do segundo protão alfa, que iria promover a forma de enolato do ácido bromomalónico. Este, por sua vez, realizaria um ataque nucleófilo à molécula de bromo, resultando assim num produto dibromado. A utilização de uma proporção 1:1 de bromo e ácido malónico também ajuda a evitar a obtenção deste produto indesejado. Ao fim de uma hora de reação, a solução encontrava-se laranja e

homogénea. Esta observação pode ser indicativa do sucesso da reação, uma vez que o ácido malónico não era solúvel no solvente. No passo seguinte, a evaporação do solvente foi realizada à temperatura ambiente face à possibilidade de descarboxilação do produto. Esta descarboxilação encontra-se esquematizada mecanisticamente no Esquema 10.



Esquema 10- Mecanismo de descarboxilação do ácido bromomalónico por efeito da temperatura.

Segundo este mecanismo, é possível concluir que o passo de neutralização do produto permitiu que o sal obtido não fosse suscetível a descarboxilação. Assim, obteve-se 9,90 g de um pó branco, o que, se expressa num rendimento 76,43 %.

Ao analisar o produto por FTIR (Figura A 1), verifica-se uma banda larga a  $3441\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento das ligações O-H da água presente na amostra, o que significa que, no momento da análise, o produto não se encontrava totalmente seco. Seguidamente, encontra-se uma banda a  $2953\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa. A  $1600\text{ cm}^{-1}$  encontra-se uma banda correspondente ao estiramento assimétrico da ligação C=O de grupos carboxilato [73]. Esta banda é o primeiro indício de sucesso da reação, uma vez que o sal não bromado apresentaria uma banda a um número de onda mais elevado. Efetivamente, o facto do átomo de bromo presente no NaBMA possuir uma massa mais elevada que o átomo de hidrogénio no malonato, faz com que haja um desvio da frequência de vibração do grupo carbonilo para valores mais baixos [74]. A um número de onda de  $1336\text{ cm}^{-1}$ , identifica-se a banda correspondente à flexão da ligação C-H no carbono alfa. Por fim, a  $689\text{ cm}^{-1}$  encontra-se uma banda que pode corresponder ao estiramento da ligação C-Br.

Na Figura 20 e Figura 21, encontram-se os espetros de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR do produto obtido na via sintética 1, respetivamente.

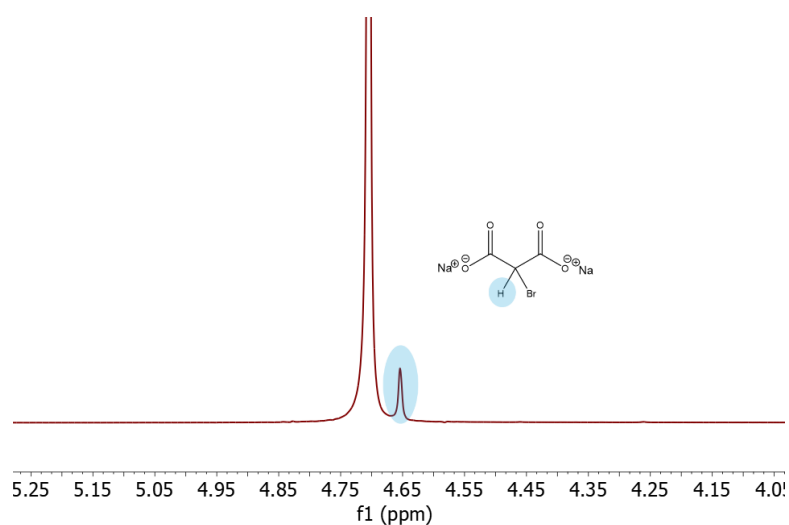


Figura 20- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  do produto obtido pela **via 1**.

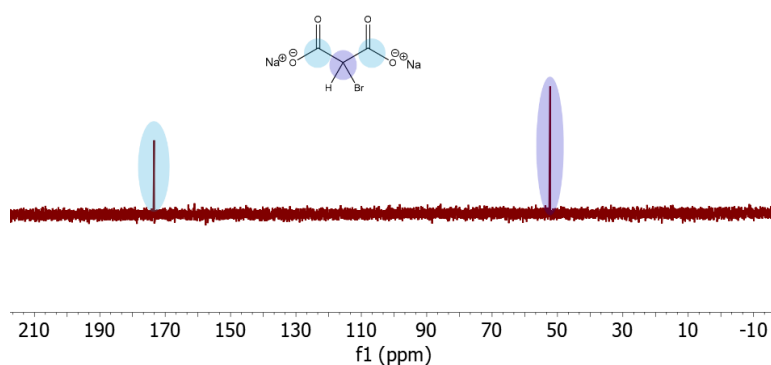


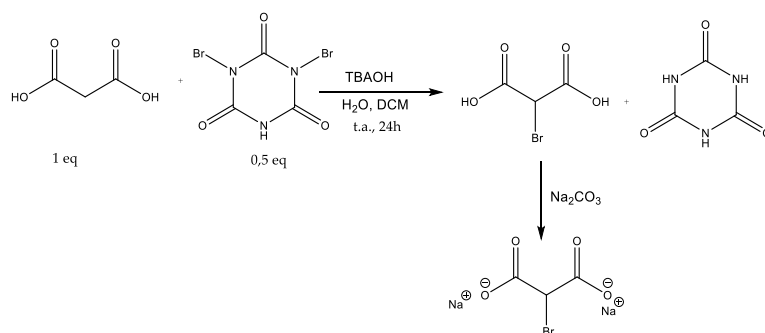
Figura 21- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  do produto obtido pela **via 1**.

Relativamente ao espectro de  $^1\text{H}$  NMR, observa-se a presença de um singuleto próximo do sinal da água, a 4,65 ppm. Este desvio químico elevado para um protão alfa, que, habitualmente se situa entre os 2 e os 3 ppm, é justificado pelo facto deste protão se encontrar entre dois grupos carbonilos, que, por efeito indutivo, provocam a uma maior desblindagem. Por outro lado, enquanto os protões do malonato de sódio apresentam um desvio químico de aproximadamente 3 ppm [75], o desvio químico de 4,65 ppm observado pode ser explicado pela proximidade do protão alfa próximo do átomo de bromo, que também provoca a desblindagem deste protão devido à sua elevada eletronegatividade. Esta conclusão é também suportada pelo

espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, com os sinais dos carbonos 1 e 2, respectivamente a 173 e 52 ppm, sendo que o malonato de sódio apresentaria sinais a 178 ppm e 48 ppm [75], [76]. Assim, é possível concluir o sucesso da reação.

### 3.2.2 Síntese e caracterização do produto da via 2

O esquema reacional da segunda via de síntese do NaBMA encontra-se no Esquema 11.



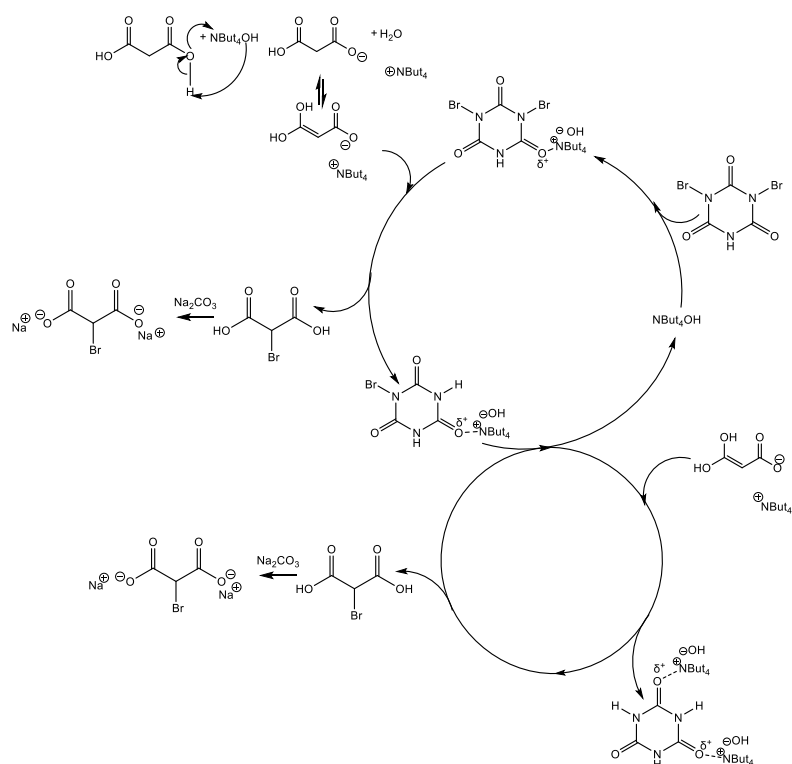
Esquema 11- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 2**.

Ao contrário da primeira, esta segunda via não se encontra descrita na literatura.

A utilização de água como solvente não exigiu secagem prévia do ácido malónico. Consequentemente, o risco de formação do ácido tartrónico foi mais elevado.

O mecanismo proposto para este processo acontece em duas fases, nas quais, na fase aquosa se encontra o ácido malónico dissolvido, e na fase orgânica o ácido dibromocianúrico. Deste modo, com uma agitação vigorosa de modo a aumentar a interação entre ambas as fases, e com o catalisador de fase TBAOH, solúvel em ambas, a reação ocorre na interface destas duas fases.

O mecanismo proposto encontra-se representado no Esquema 12.



Esquema 12- Mecanismo proposto da reação de formação do NaBMA, pela **via 2** [77].

Assim como ilustrado, o anião do catalisador atua como base no protão do ácido malónico, havendo libertação de água e levando à formação de um carboxilato, no qual o contra ião corresponde ao catião de tetrabutílamónio. A formação deste sal permite a interação do mesmo com reagente complexado com o catalisador na interface de ambas as fases. Assim, tal como no mecanismo da **via 1**, a forma de enol do nucleófilo ataca o átomo de bromo do reagente, resultando no ácido bromomalónico, que é posteriormente isolado no passo de extração líquido-líquido e neutralizado, obtendo o produto desejado. Desta reação, resulta o ácido bromocianúrico que inicia um novo ciclo reacional com outro equivalente de ácido malónico. Deste modo, o de bromo restante desta molécula sofre o mesmo ataque nucleofílico, resultando no ácido cianúrico e noutra molécula de ácido malónico. Esta reação foi mantida à temperatura ambiente, de modo a evitar a descarboxilação do produto, do qual se obteve 58,96 mg de cristais brancos.

Por FTIR (Figura A 2), é identificável uma banda a  $2956\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa. De seguida, encontra-se uma banda típica de carbonilo, a uma frequência de  $1752\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda é a primeira indicação do insucesso da reação, uma

vez que não se verifica a presença de uma banda de carboxilato bromado perto dos  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

De seguida, encontra-se uma banda a  $1435\text{ cm}^{-1}$ , pertencente ao  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , adicionado em excesso. Por fim, ao contrário do produto obtido pela **via 1**, não há qualquer banda a cerca de  $690\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento da ligação C-Br, sendo este outro indício de que o composto obtido corresponde ao material de partida.

Na Figura 22 e Figura 23, encontram-se os espetros de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR, do produto obtido na via sintética 2, respetivamente.

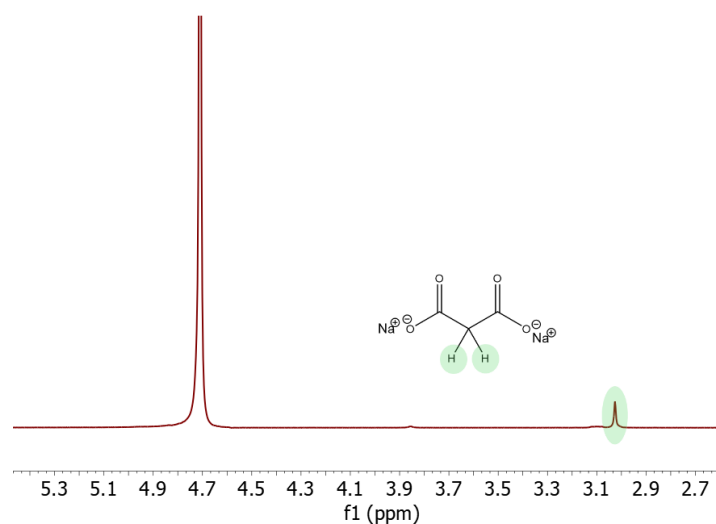


Figura 22- Espetro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  do produto obtido pela **via 2**.

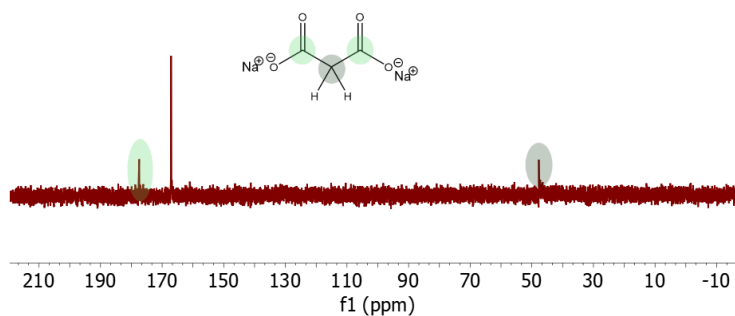


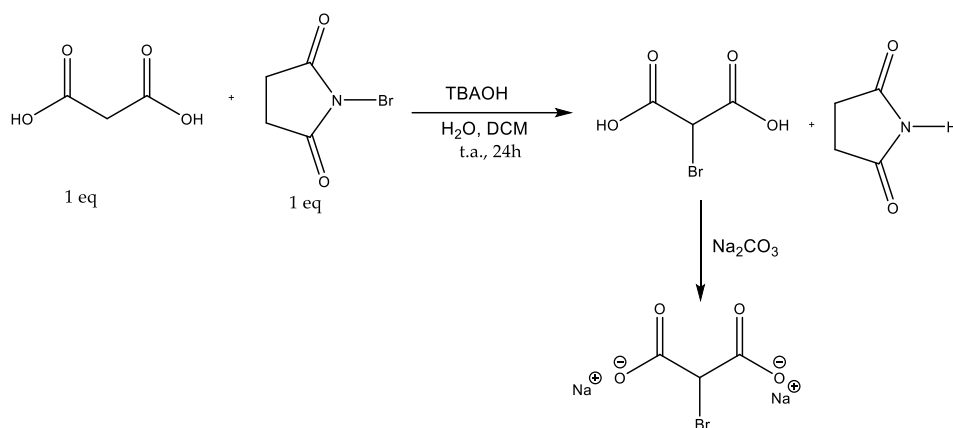
Figura 23- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  do produto obtido pela **via 2**.

Relativamente ao espectro de  $^1\text{H}$  NMR, verifica-se a existência de um singuleto 3,03 ppm, sendo este o desvio químico dos prótons alfa do bromomalonato de sódio [75]. Da mesma forma, no espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR encontram-se os sinais a 177 ppm e 47 ppm, sendo estes correspondentes, respetivamente, os carbonos quaternários do ácido malónico e o carbono alfa. Para além destes sinais, há também a existência do sinal a 167 ppm, que pode corresponder a vestígios de carbonato de sódio.

Assim, concluiu-se que, apesar de não ter ocorrido a reação secundária de formação do ácido tartrónico devido à presença de água no sistema, a reação de bromação também não ocorreu, não se atingindo o objetivo proposto. Posto isto, decidiu-se tentar a **via 3**, na qual se utilizou o mesmo catalisador de transferência de fase, o mesmo material de partida, mas uma fonte de bromo distinta.

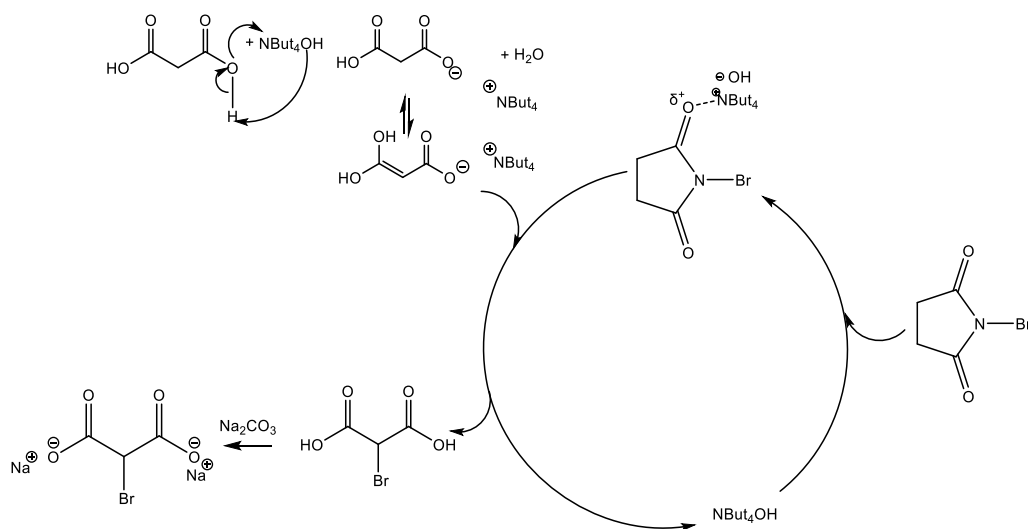
### 3.2.3 Síntese e caracterização dos produtos da via 3

O esquema reacional da terceira via de síntese de NaBMA encontra-se no Esquema 13.



Esquema 13- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 3**.

Assim como na segunda via, dissolveu-se o material de partida em água e a fonte de bromo, neste caso, o NBS, em DCM, na presença do catalisador TBAOH. O mecanismo proposto para a reação encontra-se no Esquema 14.



Esquema 14- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela **via 3**.

Assim como na reação anterior, o catalisador de transferência de fase permite a interação dos reagentes na interface das fases aquosa e orgânica. Tal como visto anteriormente, o equilíbrio cetoenólico do ácido malónico permite a realização de um ataque nucleofílico ao átomo de bromo, resultando no ácido bromomalónico e na molécula de succinamida. Obteve-se 401,0 mg de um sólido branco.

Na análise do sólido obtido por FTIR (Figura A 3), é identificável uma banda larga a 3457  $\text{cm}^{-1}$ , que pode corresponder a uma ligação O-H de água presente na amostra. A 2956  $\text{cm}^{-1}$ , encontra-se uma banda correspondente ao estiramento de uma ligação C-H. De seguida, encontram-se três bandas na zona típica de frequência de vibração dos grupos C=O, isto é, a 1716  $\text{cm}^{-1}$ , 1675  $\text{cm}^{-1}$  e 1562  $\text{cm}^{-1}$ . O facto de aparecerem três bandas correspondentes a grupos carbonilo pode implicar a presença de vestígios de NBS e/ou a formação de produtos secundários. Por fim, identifica-se uma banda a 677  $\text{cm}^{-1}$ , que pode corresponder o estiramento da ligação do carbono alfa ao halogéneo adicionado.

Na Figura 24 e Figura 25, encontram-se respetivamente os espetros de  $^1\text{H}$  NMR e HSQC da mistura de produtos obtidos na via sintética 3.

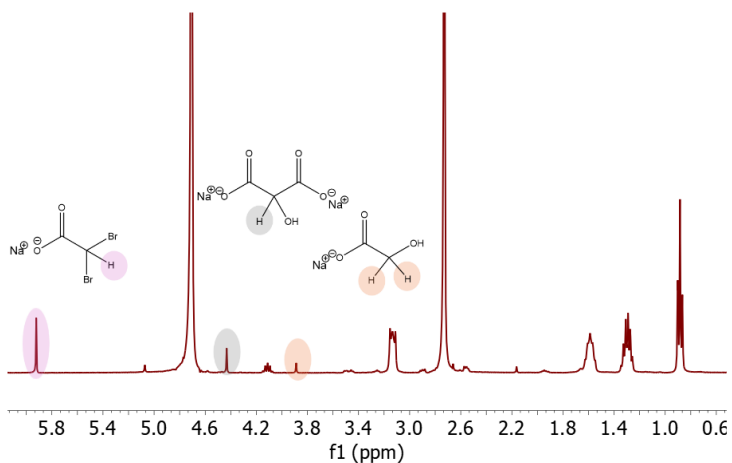


Figura 24- Espetro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela via 3.

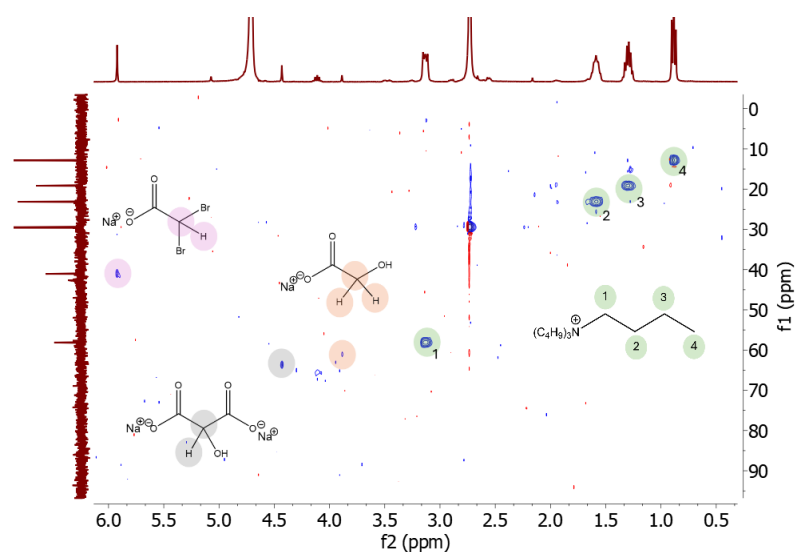


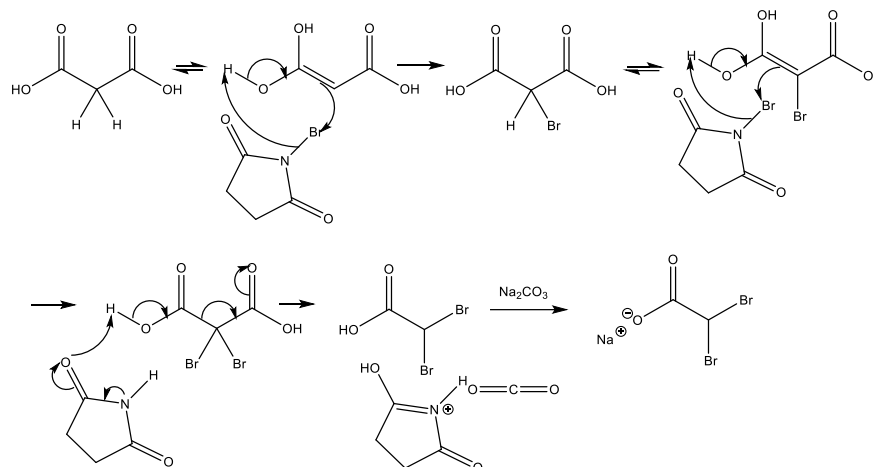
Figura 25- Espectro HSQC obtido em D<sub>2</sub>O da mistura de produtos obtidos pela **via 3**.

Na análise por NMR, são identificáveis os sinais do catalisador a 0,87 ppm, 1,30 ppm, 1,59 ppm e 3,24 ppm no espectro de próton. Os seus carbonos são respetivamente identificáveis a 12 ppm, 20 ppm, 23 ppm e 58 ppm. A presença do mesmo tem nexu, uma vez que este é solúvel tanto em DCM, como em água, não tendo sido totalmente eliminado da fase aquosa na extração líquido-líquido

Vestígios de NBS são também identificáveis através do sinal de próton a 2,73 ppm e de carbono a 30 ppm.

Quanto aos produtos obtidos, é possível ver que o sinal de próton em campo mais baixo encontra-se a 5,9 ppm, e por análise do espectro HSQC, verifica-se que este corresponde ao carbono a 41 ppm. Ora, estes sinais não correspondem ao NaBMA ou ao malonato de sódio, uma vez que estes, geralmente, apresentam sinais de próton a aproximadamente 4,6 ppm e 3,1 ppm, respetivamente, e de carbono alfa, a acerca de 53 ppm e 49 ppm, respetivamente. Assim, conclui-se que houve formação de um produto secundário. Um produto secundário plausível, seria o dibromoacetato de sódio, resultante da dibromação e descarboxilação do ácido malónico. De facto, a dibromação do carbono alfa ao carbonilo implica uma maior desblindagem do próton alfa, dada a eletronegatividade dos dois átomos de bromo, conferindo assim um ambiente mais desblindado do que se verifica no bromomalonato de sódio.

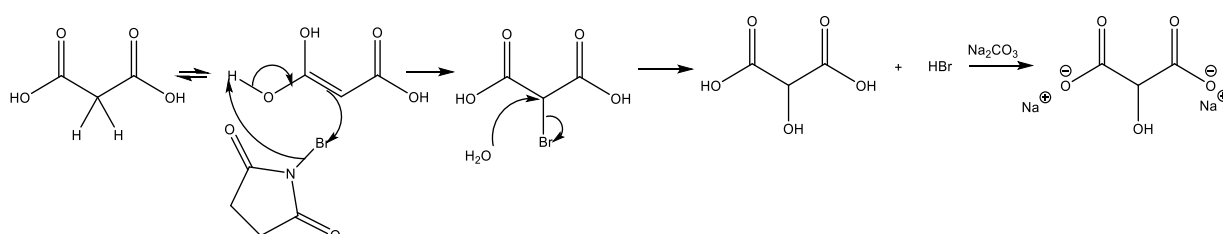
O mecanismo proposto para a formação deste produto secundário encontra-se no Esquema 15.



Esquema 15- Mecanismo da reação de formação do produto da reação de formação de NaBMA pela **via 3**, dibromoacetato de sódio.

Segundo o mecanismo proposto, a obtenção do ácido bromomalônico foi conseguida, no entanto, este resultou como intermediário na reação, uma vez que este composto sofreu uma segunda bromação com posterior descarboxilação.

Para além desta espécie, foi também identificado um singuleto a 4,45 ppm adjacente a um carbono com desvio químico de 64 ppm. Ora, apesar do desvio químico do próton se aproximar do desvio químico do próton alfa do NaBMA, esta semelhança não se verifica quando se tem em consideração o desvio químico do sinal de carbono, o que, permite concluir a formação de um outro produto secundário. Efetivamente, um outro produto secundário que se pode formar nesta reação, tal como visto anteriormente, é o ácido tartrônico. Esta reação secundária já era um risco possível, devido à presença de água no meio reacional, que reage com o ácido bromomalônico, como representado no Esquema 16.

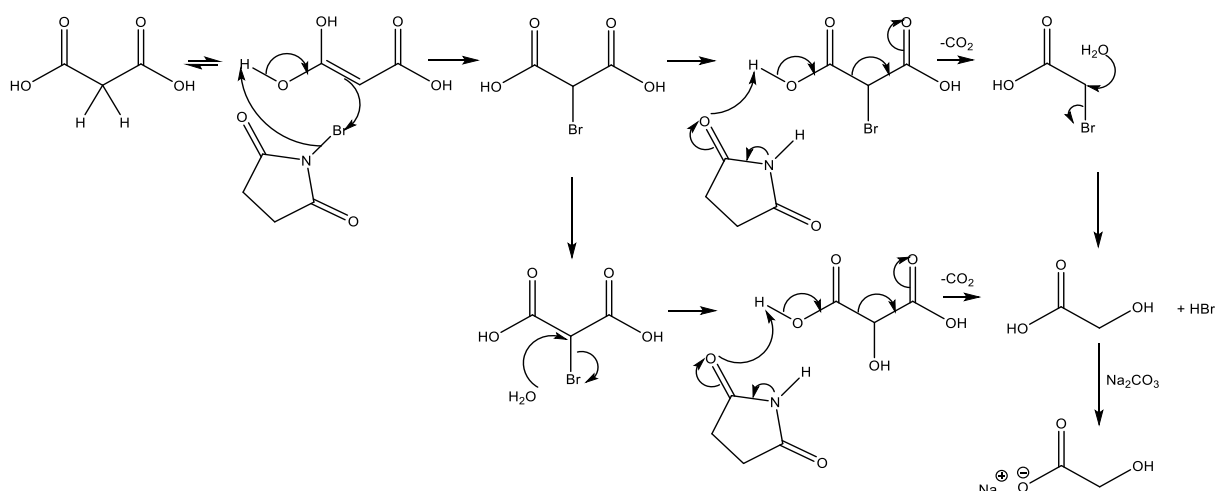


Esquema 16- Mecanismo da reação de formação do produto secundário da reação de formação de NaBMA pela **via 3**, tartronato de sódio.

Tal como no mecanismo de formação do dibromoacetato de sódio, o mecanismo de formação do tartronato de sódio implica que, algures durante a reação, houve a presença do produto desejado, que foi posteriormente atacado pela água, realizando uma substituição nucleofílica  $S_N2$ , produzindo o produto indesejado.

Por fim, encontra-se ainda um último singuleto a 3,89 ppm. Este sinal é demasiado blindado para pertencer ao bromomalonato de sódio, e demasiado desblindado para pertencer ao malonato de sódio. Este encontra-se ligado ao carbono a 61 ppm, que não é identificável no espetro de uma dimensão de carbono (Figura A 106), mas sim no HSQC.

Ora, este composto pode ser o 2-hidroxiacetato de sódio [78]. O mecanismo de formação deste terceiro subproduto encontra-se no Esquema 17.



Esquema 17- Mecanismo da reação de formação do produto secundário da reação de formação de NaBMA pela **via 3**, 2-hidroxiacetato de sódio.

Mais uma vez, este mecanismo implica a formação do ácido bromomalónico, que posteriormente sofreu descarboxilação e ataque nucleofílico da água. A descarboxilação pode ter-se dado antes ou depois da reação de substituição.

Pela integração dos singuletos no espetro de  $^1\text{H}$  NMR, é possível concluir que os rácios dos produtos formados, isto é, o dibromomalonato de sódio, o bromomalonato de sódio e o 2-hidroxiacetato de sódio são, respetivamente, 63,3 %, 24,7 % e 12,0 %.

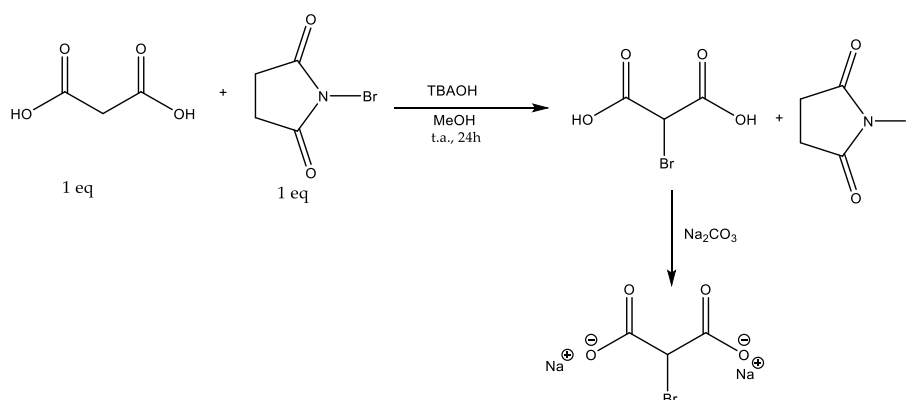
Em suma, esta reação beneficiaria se fosse realizada na ausência de água e com menos tempo de reação, de modo a não haver reações secundárias com o intermediário ácido bromomalônico, que, nestas condições reações, foi um intermédio ao invés de produto.

### 3.2.4 Síntese e caracterização dos produtos da via 4

Dadas as observações da síntese de NaBMA pela **via 3**, a reação foi repetida, alterando somente a variável do solvente.

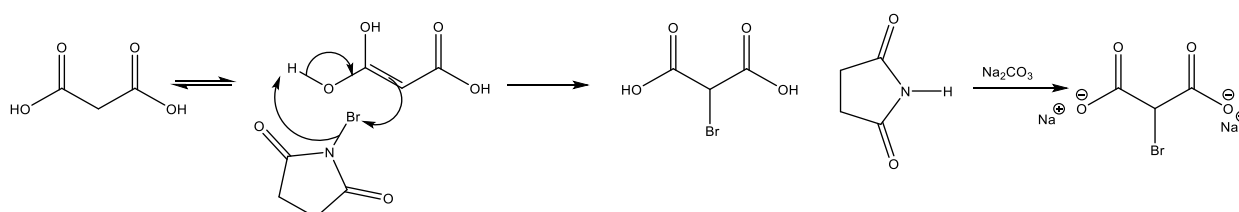
Assim, na **via 4** da síntese do NaBMA decidiu utilizar-se como solvente o MeOH.

Deste modo, o esquema reacional desta via encontra-se no Esquema 18.



Esquema 18- Esquema da reação de síntese de NaBMA pela **via 4**.

O mecanismo proposto para esta reação encontra-se no Esquema 19.



Esquema 19- Mecanismo proposto da reação de formação do NaBMA, pela **via 4**.

Mais uma vez, o equilíbrio cetoenólico do ácido malónico permite a realização de um ataque nucleofílico ao átomo de bromo do NBS, resultando no ácido bromomalónico e na molécula de succinamida.

A solução foi deixada em agitação por 24h. Ao longo da reação, verificou-se a variação da cor da solução homogénea, passando de amarelo para incolor.

O produto foi obtido sob forma de 32,72 mg de um sólido branco.

No espectro de infravermelho do produto obtido (Figura A 4), é identificável uma banda larga a  $3423\text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder a uma ligação O-H na molécula, ou à presença de metanol na amostra, implicando que esta não se encontrava totalmente seca no momento de análise. A  $2964\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa. De seguida, encontram-se quatro bandas na zona típica de frequência de vibração dos grupos C=O, a  $1705\text{ cm}^{-1}$ ,  $1691\text{ cm}^{-1}$ ,  $1654\text{ cm}^{-1}$  e  $1567\text{ cm}^{-1}$ . Isto significa que há quatro compostos com o grupo carbonilo na amostra. Segue-se a banda correspondente à flexão da ligação C-H, a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , seguida da ligação C-O a  $1181\text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder à frequência de vibração entre o átomo de oxigénio e o carbono quaternário, ou da ligação oxigénio-carbono alfa do ácido tartrónico que se pode ter formado. Por fim, identifica-se uma banda a  $691\text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder à ligação C-Br na posição alfa ao carbonilo.

Na Figura 26 e Figura 27, encontram-se os espectros de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR, da mistura de produtos obtidos na via sintética 4, respetivamente.

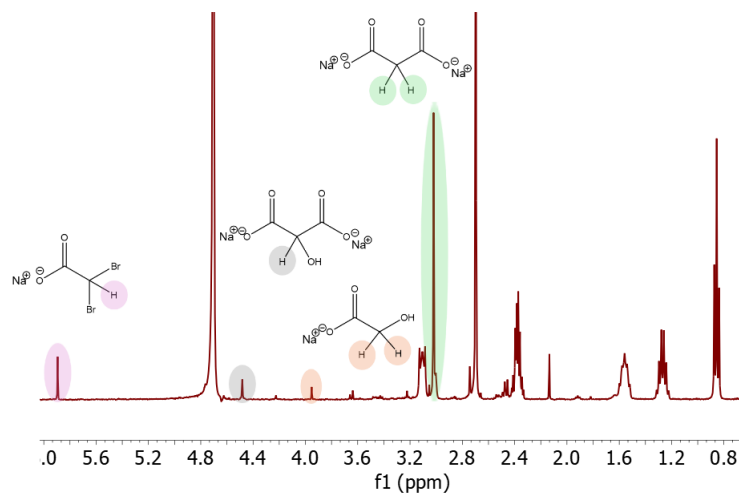


Figura 26- Espetro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 4**.

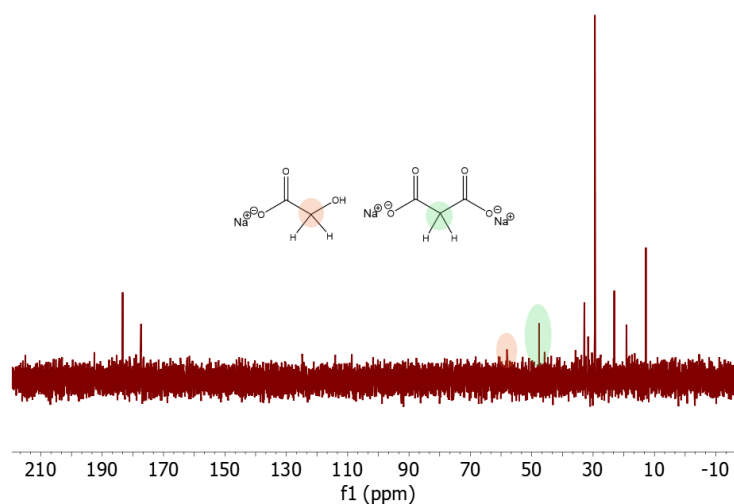


Figura 27- Espetro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 4**.

Assim como na via anterior, é possível a identificação da presença do catalisador, o que pode implicar contaminação. Efetivamente, os seus prótons encontram-se a 0,87 ppm, 1,27 ppm, 1,56 ppm e 3,10 ppm, e os seus respectivos seus carbonos a 12 ppm, 19 ppm, 23 ppm e 58 ppm. Por outro lado, identifica-se a presença de vestígios de NBS a 2,70 ppm no espetro de próton e 31 ppm no espetro de carbono. No espetro de carbono do produto, apenas se identificam dois carbonos na zona dos grupos carbonilo, a 183 ppm e 177 ppm. Os restantes dois sinais correspondentes a produtos identificáveis neste espetro encontram-se a 57 ppm e 47 ppm,

que podem corresponder, respetivamente, ao subproduto 2-hidroxiacetato de sódio e ao malonato de sódio. Estas observações são suportadas pelos sinais de protão alfa destas moléculas, respetivamente, a 3,95 ppm e 3,02 ppm. O mecanismo de formação deste primeiro subproduto é idêntico ao presente no Esquema 17.

No espetro de protão encontram-se também os singuletos a 4,48 ppm e 5,89 ppm, que podem corresponder aos subprodutos tartronato de sódio e dibromoacetato de sódio, respetivamente. Seria de esperar ver os sinais dos carbonos alfa perto de 64 ppm e 41 ppm, respetivamente. No entanto, mais uma vez, tal não acontece devido à baixa sensibilidade da técnica, acoplada à baixa quantidade destas espécies. A identificação destes sinais poderia ser facilitada, por exemplo, por um maior tempo de aquisição.

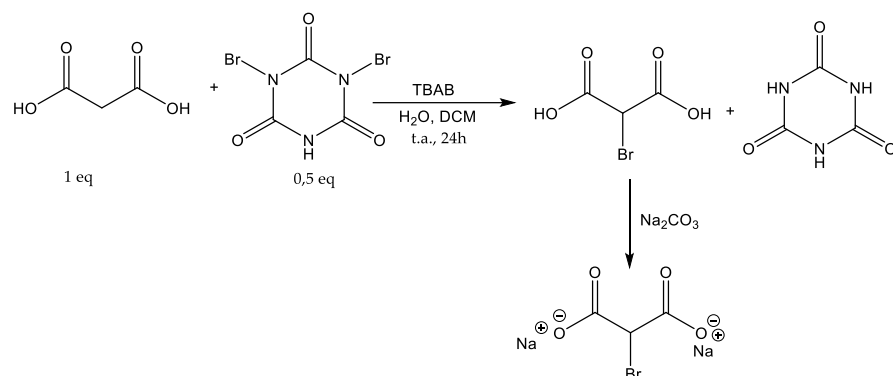
O mecanismo de formação destas espécies é idêntico ao apresentado para os subprodutos da **via 3**, presentes respetivamente no Esquema 16 e no Esquema 15.

Assim, conclui-se que grande parte do ácido malónico ficou por reagir. De facto, por integração dos sinais identificados no espetro de  $^1\text{H}$  NMR, 76,9 % da amostra corresponde ao material de partida, sendo o restante 4,6 % de 2-hidroxiacetato de sódio, 7,7 % tartronato de sódio, e 10,8 % de dibromoacetato de sódio.

Comparando com a **via 3**, na **via 4** obtiveram-se os mesmos subprodutos, e, apesar de estes terem sido obtidos em menor percentagem, grande parte do ácido malónico não sofreu conversão. Assim, concluiu-se que o a alteração do solvente não apresentou melhorias a nível de rendimento.

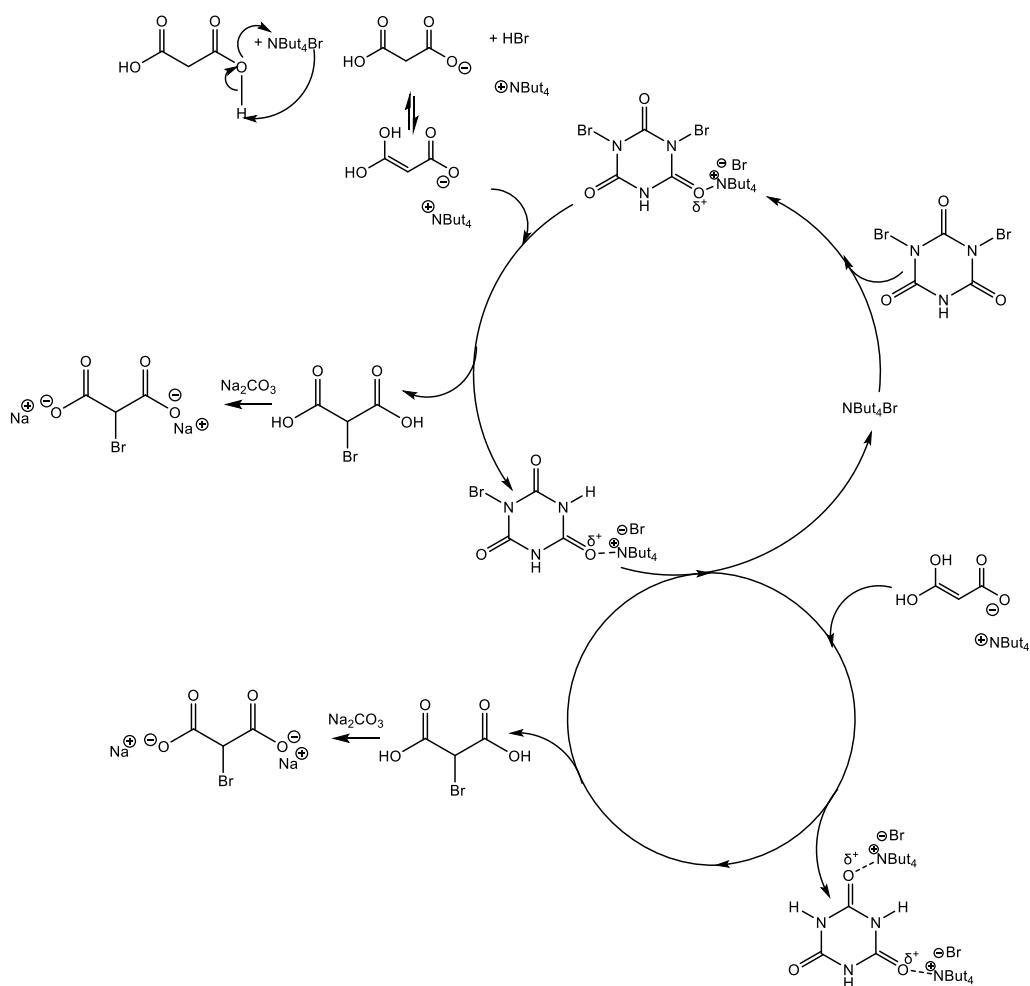
### 3.2.5 Síntese e caracterização dos produtos da via 5

Na quinta via testada para a obtenção do NaBMA, decidiu-se alterar o catalisador utilizado para o TBAB. Deste modo, realizou-se a reação de transferência de fase com o ácido dibromocianúrico, tal como representado no Esquema 20.



Esquema 20- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 5**.

O mecanismo proposto para esta reação encontra-se no Esquema 21.



Esquema 21- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela **via 5**.

O catalisador TBAB funciona do mesmo modo que o TBAOH, utilizado em vias anteriores, no qual o anião, neste caso de bromo, completa uma reação ácido-base com o próton ácido do ácido malônico, havendo libertação de ácido bromídrico e formação de um carboxilato. De forma análoga às vias anteriores, esta espécie, em forma de enolato, realiza um ataque nucleofílico ao átomo de bromo do ácido dibromocianúrico complexado com o catalisador, resultando no ácido bromomalônico e no ácido bromocianúrico. Posteriormente, o segundo átomo de bromo do ácido bromocianúrico complexado sofre um segundo ataque nucleofílico de outro equivalente de ácido malônico no meio reacional.

Esta reação foi mantida à temperatura ambiente, e, ao final de 24h, a mesma foi parada, apresentando um aspeto igual ao inicial, isto é, uma mistura de duas soluções homogêneas incolores imiscíveis. No passo de neutralização, foi adicionada base em excesso devido a um erro de manuseamento, resultando na obtenção de uma massa mais elevada do que o esperado, isto é, 190,06 mg.

No espectro de infravermelho deste produto (Figura A 5), é mais uma vez identificável uma banda larga a  $3434\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser correspondente a uma ligação O-H na molécula. A  $2999\text{ cm}^{-1}$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$  encontram-se as bandas correspondentes ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa, e da eventual presença da cadeia alifática do TBAB. De seguida, encontram-se quatro bandas na zona típica de frequência de vibração dos grupos C=O, a  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1706\text{ cm}^{-1}$ ,  $1645\text{ cm}^{-1}$  e  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Isto significa que há quatro grupos carbonilo na amostra. É importante notar que a frequência de vibração da banda a  $1645\text{ cm}^{-1}$  é típica para o NaBMA, podendo a presença desta ser um indício de sucesso da reação. O excesso de base adicionada à amostra é identificável através da banda a  $1409\text{ cm}^{-1}$ . Seguem-se as bandas correspondentes à flexão da ligação C-H, a  $1346\text{ cm}^{-1}$  e  $1314\text{ cm}^{-1}$ . Por fim, identifica-se uma banda a  $685\text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder à ligação C-Br na posição alfa ao carbonilo.

Na Figura 28 e Figura 29 encontram-se os espectros de  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR, da mistura de produtos obtidos na via sintética 5, respetivamente.

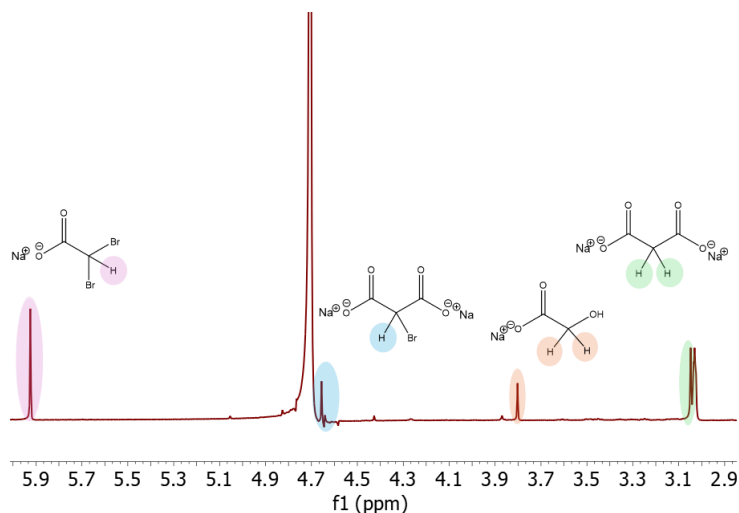


Figura 28- Espetro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 5**.

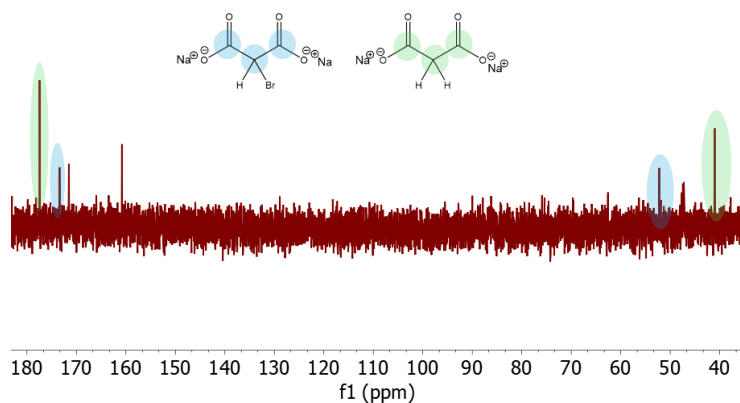


Figura 29- Espetro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 5**.

O  $^{13}\text{C}$  NMR possui quatro sinais correspondentes a grupos carbonilo, com os sinais a 177 ppm, 173 ppm, 171 ppm e 160 ppm. O sinal a 177 ppm é característico do malonato. A presença do mesmo é comprovada com o singuleto a 3,05 ppm no espectro de próton. Seria de esperar observar um sinal perto de 49 ppm, correspondente ao carbono alfa desta molécula, no entanto, dada à baixa sensibilidade da técnica, este não consta no espectro.

Mais uma vez, identifica-se a presença dos subprodutos 2-hidroxiacetato de sódio e o dibromoacetato de sódio, através dos singletos a 3,08 ppm e 5,92 ppm, respetivamente. O carbono alfa do primeiro é identificável a 41 ppm, e, o carbono alfa correspondente ao 2-hidroxiacetato de sódio não é identificável pela mesma razão apresentada para o material de partida. O mecanismo proposto para a formação destes subprodutos é idêntico ao representado no Esquema 17 e no Esquema 15, respetivamente.

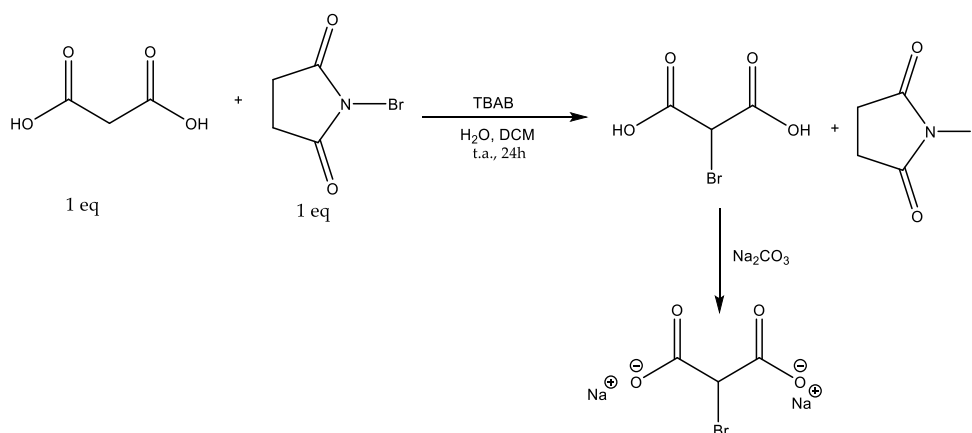
Por fim, identifica-se um singuleto a 4,66 ppm. Este desvio químico é característico do bromomalonato, assim como os sinais no espetro de carbono a 173 ppm e 52 ppm.

Deste modo, verifica-se a presença do produto desejado. As proporções, obtidas pela integração dos sinais de protão no espetro de NMR, destas quatro espécies na amostra obtida são de 41,8 % de dibromoacetato de sódio, 35,5 % de malonato de sódio, 14,1 % de 2-hidroxiacetato de sódio e 9,6 % de bromomalonato de sódio.

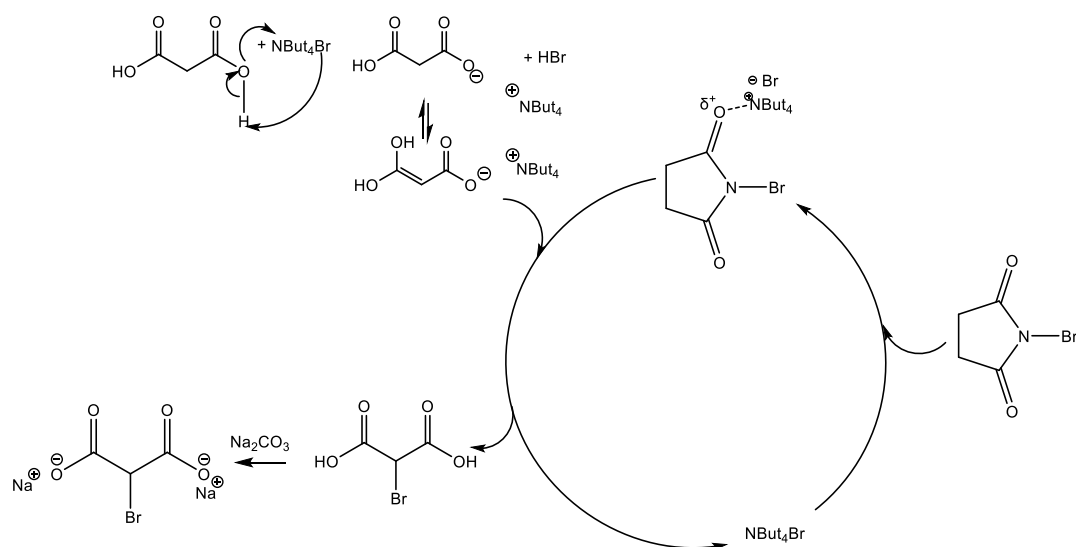
Procedeu-se à realização da mesma reação, mas como o NBS como fonte de bromo, ao invés da bromosuccinamida.

### 3.2.6 Síntese e caracterização dos produtos da via 6

O esquema reacional da **via 6** encontra-se representado no Esquema 22, e o respetivo mecanismo proposto para a reação, no Esquema 23.



Esquema 22- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 6**.



Esquema 23- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela **via 6**.

Analogamente aos mecanismos apresentados nas vias anteriores, a reação ácido-base do catalisador com o ácido malónico permite a formação de um carboxilato cujo contra íon corresponde ao tetrabutilamónio e à libertação de ácido bromídrico. Este passo, juntamente com a complexação do NBS com este catalisador permite a interação destes reagentes na interface. Posteriormente, o par de eletrões da ligação dupla do enolato realiza um ataque nucleofílico ao átomo de bromo, resultando no ácido bromomalónico e na molécula de succinamida. Após o passo de isolamento e neutralização, o produto foi obtido sob a forma de 460 mg de pó branco, resultado da adição acidental e em excesso da base.

Por análise do espectro de FTIR adquirido (Figura A 6), identifica-se a banda correspondente ao estiramento de ligação O-H na molécula, a  $3327\text{ cm}^{-1}$ . Segue-se a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa, a um número de onda de  $2964\text{ cm}^{-1}$ . Encontram-se quatro bandas na zona típica de frequência de vibração dos grupos C=O, a  $1718\text{ cm}^{-1}$ ,  $1651\text{ cm}^{-1}$ ,  $1634\text{ cm}^{-1}$  e  $1552\text{ cm}^{-1}$ , seguidas da banda correspondente ao  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a  $1444\text{ cm}^{-1}$ . Seguem-se as bandas correspondentes à flexão da ligação C-H, a  $1354\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ , seguida da banda a  $680\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser indicativa da presença da ligação C-Br.

Na Figura 30, Figura 31 e Figura 32 encontram-se os espectros de  $^1\text{H}$  NMR, HSQC e  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura de produtos obtidos na via sintética 6, respectivamente.

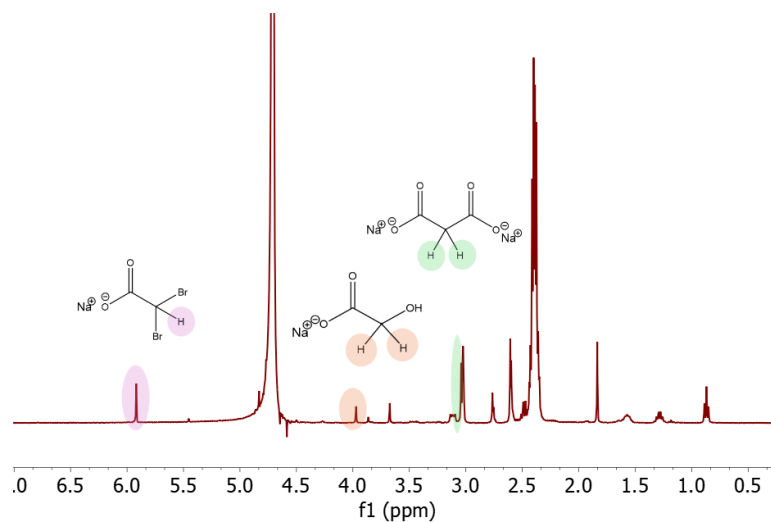


Figura 30- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 6**.

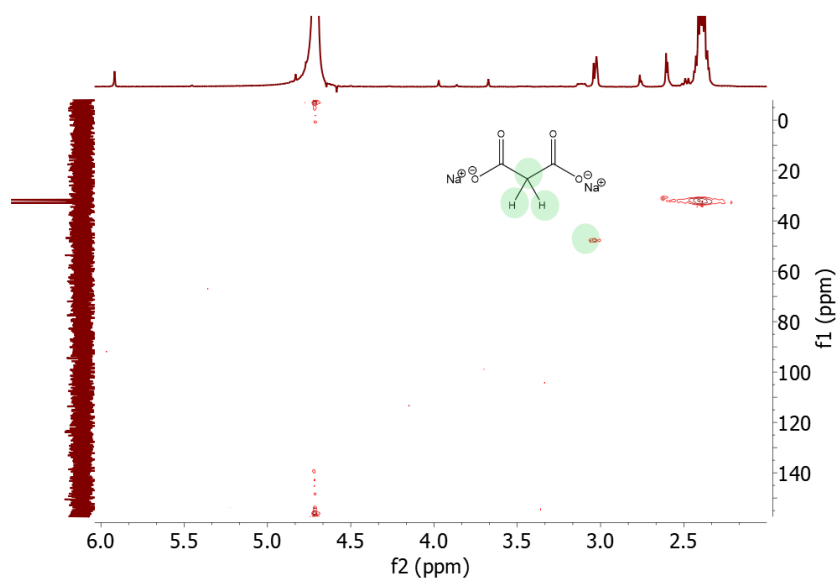


Figura 31- Espectro HSQC obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 6**.

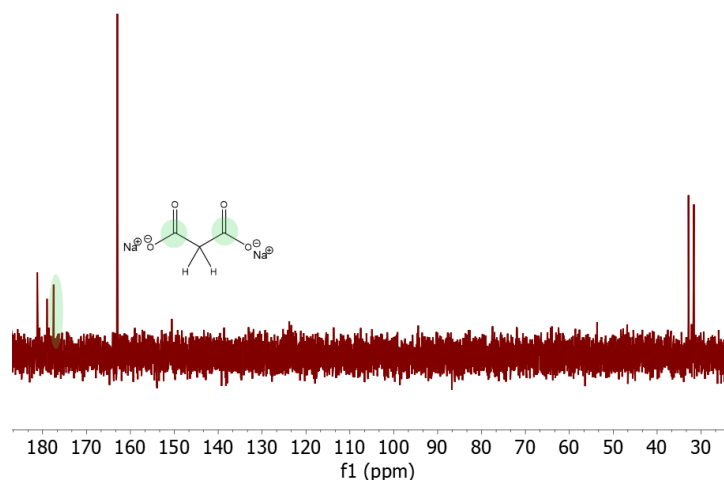


Figura 32- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 6**.

Assim como no espectro de FTIR, o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR também apresenta quatro sinais correspondentes ao grupo carbonilo, a 181 ppm, 178 ppm, 177 ppm e 162 ppm. É sabido que o sinal a 177 ppm corresponde ao malonato. Apresentam-se também dois sinais a perto de 30 ppm, que podem pertencer aos grupos  $-\text{CH}_2$  de vestígios de NBS na amostra. Deste modo, é provável que o carbonilo a 181 ppm pertença a esta molécula. Para além disso, os seus prótons encontram-se no espectro de carbono a 2,70 ppm.

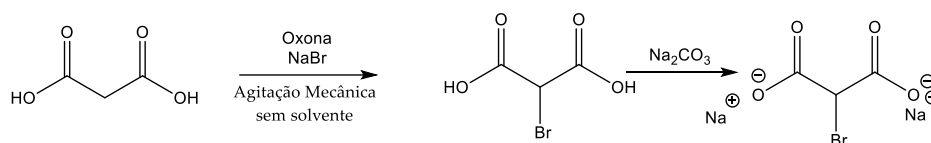
Para além desta espécie, é, mais uma vez, identificável a presença do catalisador a 0,87 ppm, 1,29 ppm, 1,56 ppm e 3,10 ppm no espectro de protão.

Um dos compostos presentes pode ser o malonato de sódio, que apresenta o sinal do carbono alfa a 48 ppm e do seu protão a 3 ppm, visível no espectro de HSQC. Neste espectro não são identificados subprodutos, sendo os restantes sinais correspondentes do catalisador utilizado. As restantes espécies presentes podem corresponder ao 2-hidroxiacetato de sódio, com um singuleto a 3,97 ppm e o dibromoacetato de sódio, com um singuleto a 5,92 ppm no espectro de protão. Estes sinais não são identificáveis no espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, pelo que seria de esperar a observação de sinais a 61 ppm e 41 ppm, respetivamente. Aumentar o intervalo de tempo a que se adquire o espectro, ou analisar uma maior concentração de amostra poderia conduzir a uma observação destes sinais. O mecanismo de formação do 2-hidroxiacetato de sódio é semelhante ao apresentado no Esquema 17, e o de formação do dibromoacetato de sódio ao apresentado no Esquema 15.

Pela integração dos sinais dos prótons alfa, é possível concluir que 47,4 % do ácido malónico não sofreu qualquer tipo de transformação, 36,3 % resultou em dibromoacetato de sódio, e 16,3 % em 2-hidroxiacetato de sódio. Mais uma vez, o mecanismo proposto para a formação destas espécies implica que, numa dada altura da reação, houve a formação do ácido bromomalónico, que foi posteriormente consumido para a formação dos produtos secundários.

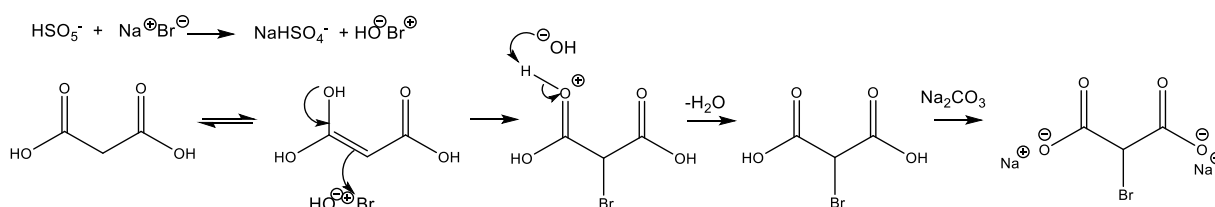
### 3.2.7 Síntese e caracterização do produto da via 7

Na sétima via realizada para a obtenção do bromomalonato de sódio, recorreu-se à realização de uma reação sem solvente e com agitação mecânica. O esquema reacional encontra-se representado no Esquema 24.



Esquema 24- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 7**.

Por sua vez, o mecanismo proposto para esta reação encontra-se no Esquema 25 [79], [80].



Esquema 25- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela **via 7**.

Neste mecanismo, assume-se uma reação oxidação redução entre a oxona e o anião e bromo, resultando no ácido hipobromoso. O átomo eletrofílico de bromo é atacado nucleofilicamente

pelo e enolato do ácido malónico, e, com a perda de uma molécula de água, obtém-se o produto bromado, que é posteriormente desprotonado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Nos primeiros 10 minutos de reação verificou-se a alteração de cor de pó branco para amarelo, voltando a adquirir cor branca no final dos 20 minutos de reação. Esta mudança de cor pode dever-se à formação do ácido hipobromoso, sendo que, posteriormente, ao ser consumido, faz com que a mistura reacional retorne à tonalidade inicial.

Procedeu-se à dissolução do produto em AcOEt, com posterior filtração com o auxílio de um filtro de pregas. Este passo foi importante no isolamento da espécie obtida, uma vez que os reagentes utilizados e o ácido malónico não são solúveis neste solvente.

No final do procedimento experimental obteve-se 145,43 mg de pó branco, sendo que parte dessa massa corresponde ao excesso acidental de base adicionada.

No espectro de FTIR (Figura A 7), é identificável a banda correspondente ao estiramento das ligações O-H, a  $3458\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser indicativo da formação um produto secundário com este grupo funcional, ou somente a presença de água na amostra. Segue-se a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa, a uma frequência de vibração de  $2991\text{ cm}^{-1}$ , e à sua flexão a  $1363\text{ cm}^{-1}$ . Encontra-se a banda correspondente à vibração das ligações do grupo C=O, a  $1638\text{ cm}^{-1}$ . A banda indicativa do excesso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  encontra-se a  $1436\text{ cm}^{-1}$ . Por fim, encontra-se uma banda a  $686\text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder à ligação C-Br do carbono alfa ao carbonilo.

Na Figura 33, Figura 34 e Figura 35 encontram-se os espectros de  $^1\text{H}$  NMR, HSQC e  $^{13}\text{C}$  NMR, do produto obtido na via sintética 7, respetivamente.

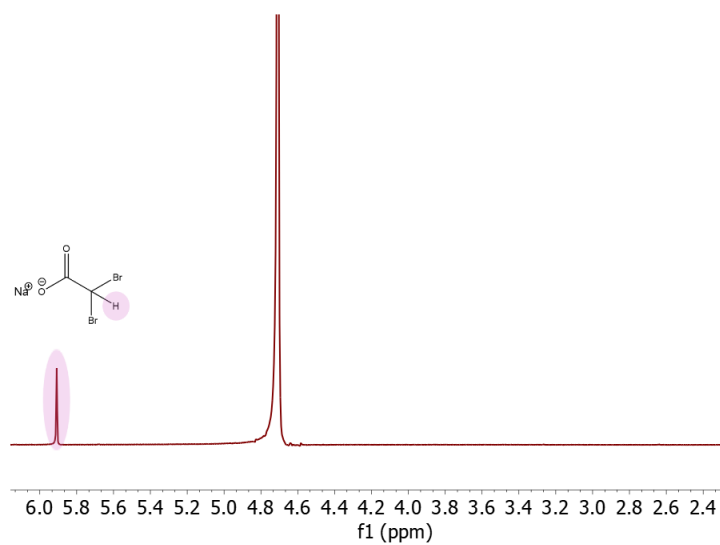


Figura 33- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 7**.

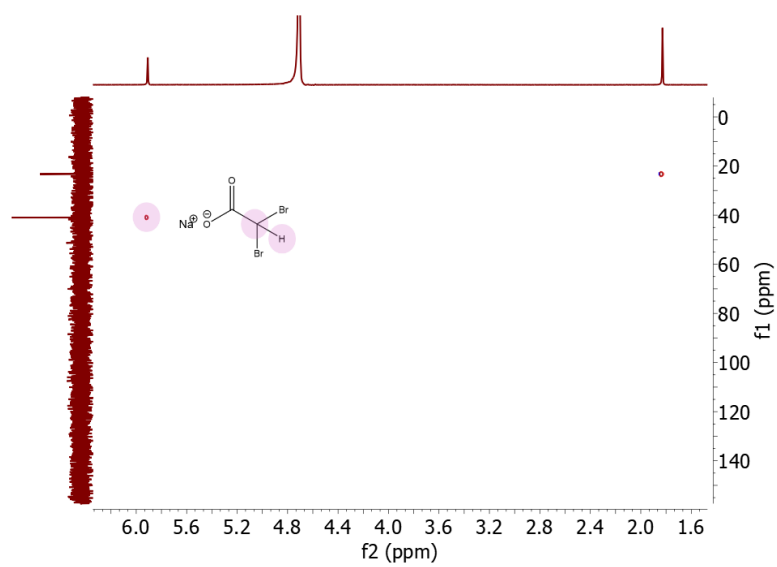


Figura 34- Espectro de HSQC obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 7**.

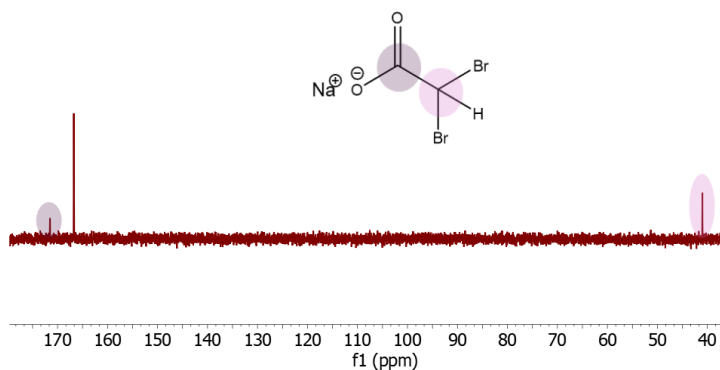
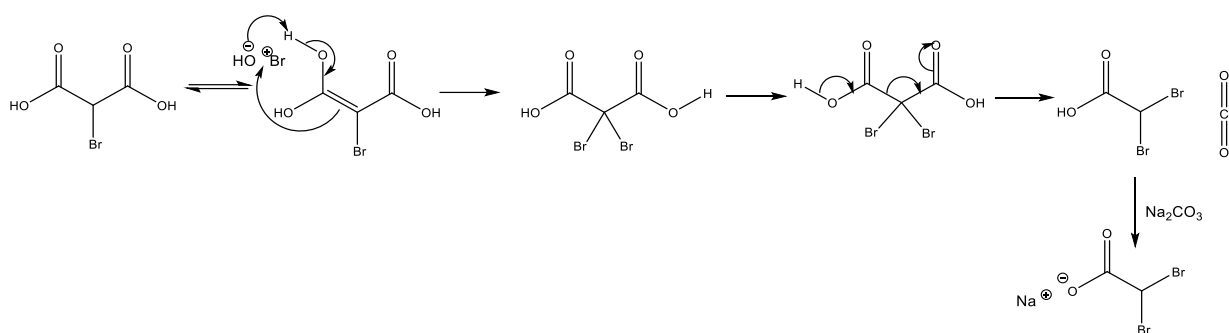


Figura 35- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 7**.

Por análise do espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, identifica-se um grupo carbonilo a 171 ppm, e um sinal a 40 ppm, que correlaciona no HSQC com o protão a 5,91 ppm. O sinal a 166 ppm corresponde ao excesso de carbonato. Assim, conclui-se, mais uma vez, a formação do dibromoacetato de sódio, resultante da dibromação e descarboxilação do ácido dibromomalónico, tal como representado no Esquema 15.

Por outro lado, verifica-se a ausência de material de partida, o que não implica a transformação total do ácido malónico, uma vez que, sendo este não solúvel no AcOEt, pode ter ficado retido no filtro de pregas. A extensão da reação poderia ter sido comprovada através da medida da massa obtida, no entanto, dada à adição em excesso de base, tal não se torna possível.

O facto de se ter em solução uma espécie básica, como é o ião  $^-\text{OH}$  do ácido hipobromoso, permite que a forma enólica do ácido bromomalónico seja obtida e realize um segundo ataque nucleofílico ao ião de bromo do ácido hipobromoso, e, posteriormente, a descarboxilação do mesmo. O mecanismo de formação deste produto encontra-se no Esquema 26. Esta descarboxilação pode ocorrer devido à temperatura que teve de se fornecer na evaporação do AcOEt, ou ao aumento da temperatura no almofariz durante a reação.



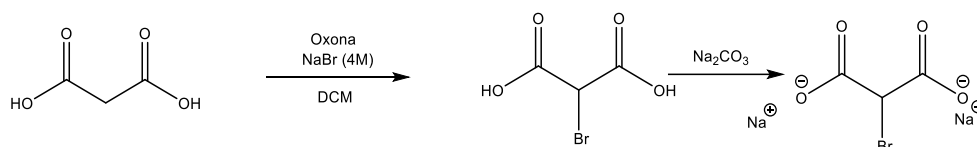
Esquema 26- Mecanismo da reação de formação do produto indesejado da reação de formação de NaBMA pela **via 7**, dibromoacetato de sódio.

O resultado de descarboxilação poderá ser evitado escolhendo outro solvente de purificação que não dissolva o ácido malónico, mas sim o produto e com um ponto de ebulição mais baixo, como por exemplo, o éter etílico, de modo a não ser necessária a adição de temperatura aquando a evaporação do mesmo. No entanto, isto não controlaria a dibromação.

Caso a descarboxilação tenha sido devido à falta de controlo da temperatura no almofariz, tal pode ser contornado ao realizar esta reação na presença de solvente. Apesar desta solução não ser tão sustentável, permite um melhor controlo das condições reacionais, como a temperatura.

### 3.2.8 Síntese e caracterização dos produtos da **via 8**

De modo a contornar o produto obtido na **via 8**, decidiu repetir-se a reação, desta vez utilizando DCM como solvente, deixando a reação sob agitação por 1 h. O esquema reacional encontra-se no Esquema 27.



Esquema 27- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 8**.

O mecanismo proposto para a reação é idêntico ao apresentado para a **via 7**, no Esquema 25.

Utilizou-se DCM como solvente, uma vez que este dissolve a oxona, e adicionou-se o sal de brometo de sódio numa concentração de 4 M em água. Após a adição dos reagentes, verificou-se a mudança de cor para amarelo, tal como teria sido observado na agitação mecânica da **via 7**. Foi obtido 161,14 mg de um pó branco.

No espectro de FTIR (Figura A 8), identifica-se o estiramento das ligações O-H que podem estar na estrutura do produto, a  $3449\text{ cm}^{-1}$ . Segue-se a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa, a uma frequência de vibração de  $2929\text{ cm}^{-1}$  e  $2862\text{ cm}^{-1}$ , e à sua flexão a  $1346\text{ cm}^{-1}$ . Encontram-se três bandas correspondentes à vibração das ligações dos grupos carbonilo, a  $1722\text{ cm}^{-1}$ ,  $1617\text{ cm}^{-1}$  e  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Encontra-se a banda do excesso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a  $1414\text{ cm}^{-1}$ , e, por fim, encontra-se uma banda a  $691\text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder à ligação C-Br do carbono alfa.

Na Figura 36 encontra-se o espectro de  $^1\text{H}$  NMR dos produtos obtidos na via sintética 8.

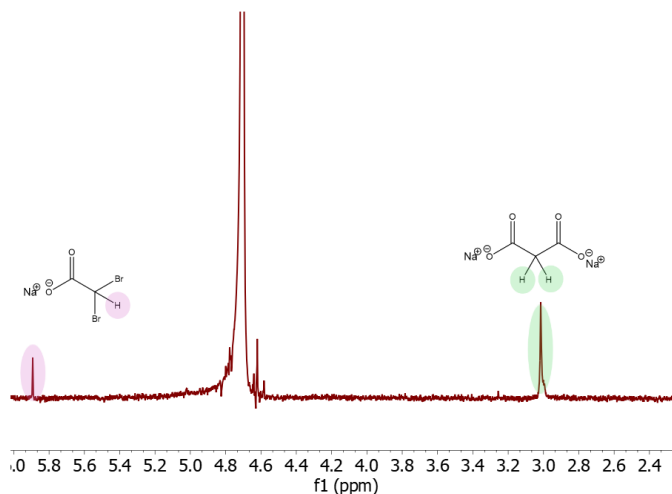


Figura 36- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 8**.

No espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR (Figura A 107) não são identificáveis sinais, dada à baixa quantidade de amostra e à baixa sensibilidade desta técnica. Já no espectro de protão, identificam-se os sinais a 5,89 ppm e 3,02 ppm, que, podem corresponder ao dibromoacetato de sódio e ao malonato de sódio, respetivamente.

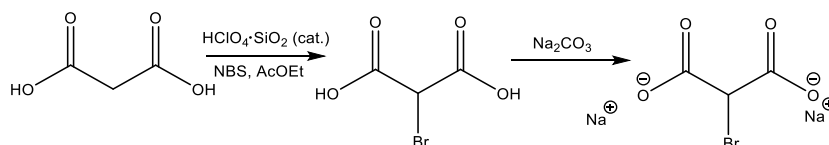
O mecanismo de formação do subproduto dibromoacetato de sódio, é idêntico ao da **via 7**, representado no Esquema 26.

Pela integração dos sinais, verifica-se que 66,7 % do material de partida não reagiu e 33,3 % foi convertido em dibromoacetato de sódio.

### 3.2.9 Síntese e caracterização dos produtos da **via 9**

Numa outra tentativa de encontrar uma síntese do bromomalonato de sódio mais sustentável, recorreu-se ao NBS como fonte de bromo, desta vez numa reação catalisada em ácido perclórico, adsorvido em sílica. Esta reação segue dois dos princípios da química verde, sendo estes, a utilização de solventes seguros e a utilização de catalisadores [81].

O esquema reacional encontra-se representado no Esquema 28.

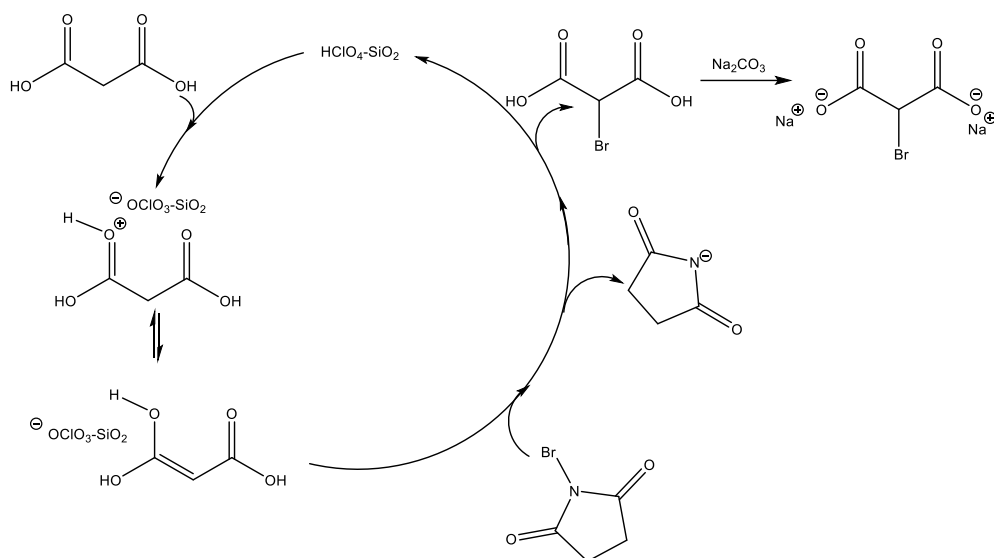


Esquema 28- Esquema da reacional da síntese de NaBMA pela **via 9**.

Primeiramente, foi necessário proceder à síntese do catalisador HClO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, do qual se obteve 0,5 mmol de catalisador por grama [70].

Procedeu-se à adição dos reagentes, deixando a reação sob agitação durante 6 h, procedendo-se à filtração da solução com um filtro de pregas. Tal como anteriormente, este passo permitiu a separação do produto e de eventuais subprodutos, do ácido malónico não reagido, dos vestígios de NBS e do catalisador heterogéneo. No final do procedimento, obteve-se 219,7 mg de um pó branco.

O mecanismo proposto para a reação encontra-se no Esquema 29.



Esquema 29- Mecanismo da reação de formação do NaBMA, pela **via 9**.

Deste modo, o catalisador ácido promove a forma de enol do ácido malônico, que realiza um ataque nucleofílico ao átomo de bromo do NBS, obtendo o ácido bromomalônico.

No espectro de FTIR (Figura A 9), identifica-se o estiramento das ligações O-H que podem estar na estrutura do produto, a 3391 cm<sup>-1</sup>. Seguidamente, encontra-se a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do carbono alfa, a uma frequência de vibração de 2966 cm<sup>-1</sup> e à sua flexão a 1335 cm<sup>-1</sup>. Encontram-se três bandas correspondentes à vibração das ligações dos grupos carbonilo, a 1775 cm<sup>-1</sup>, 1654 cm<sup>-1</sup> e 1605 cm<sup>-1</sup>.

Na Figura 37 e Figura 38 encontram-se os espectros de <sup>1</sup>H NMR e <sup>13</sup>C NMR, da mistura de produtos obtidos na via sintética 9, respetivamente.

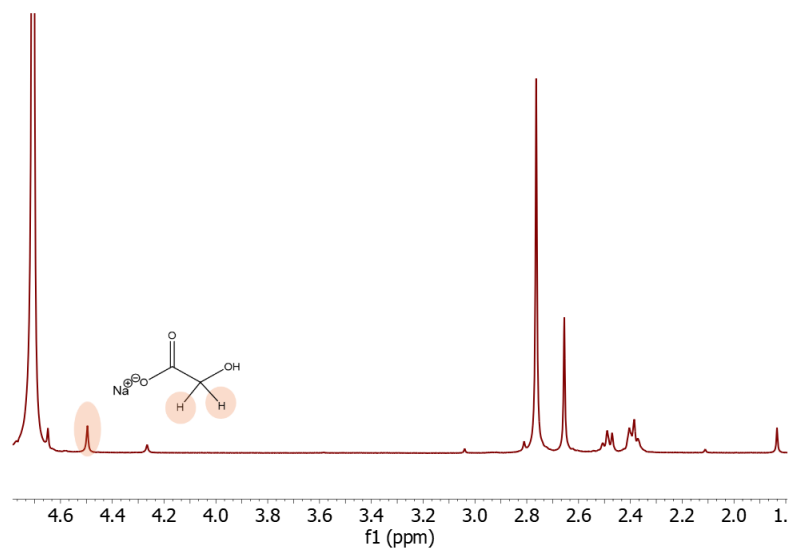


Figura 37- Espetro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 9**.

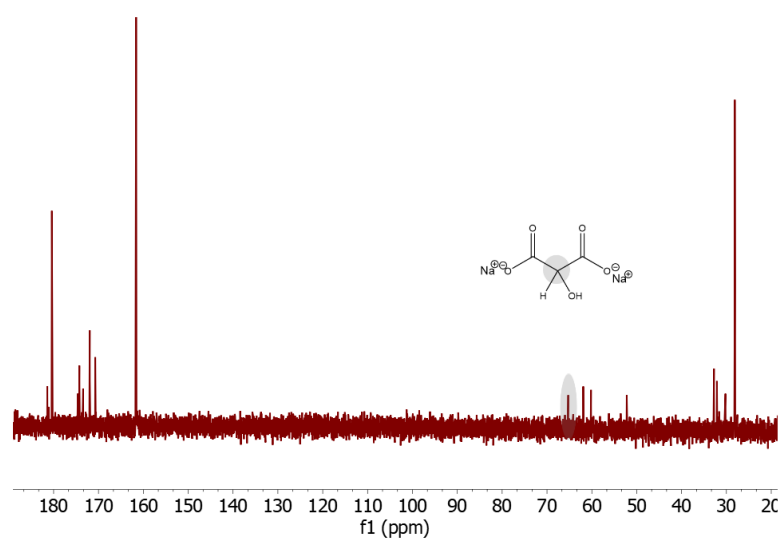
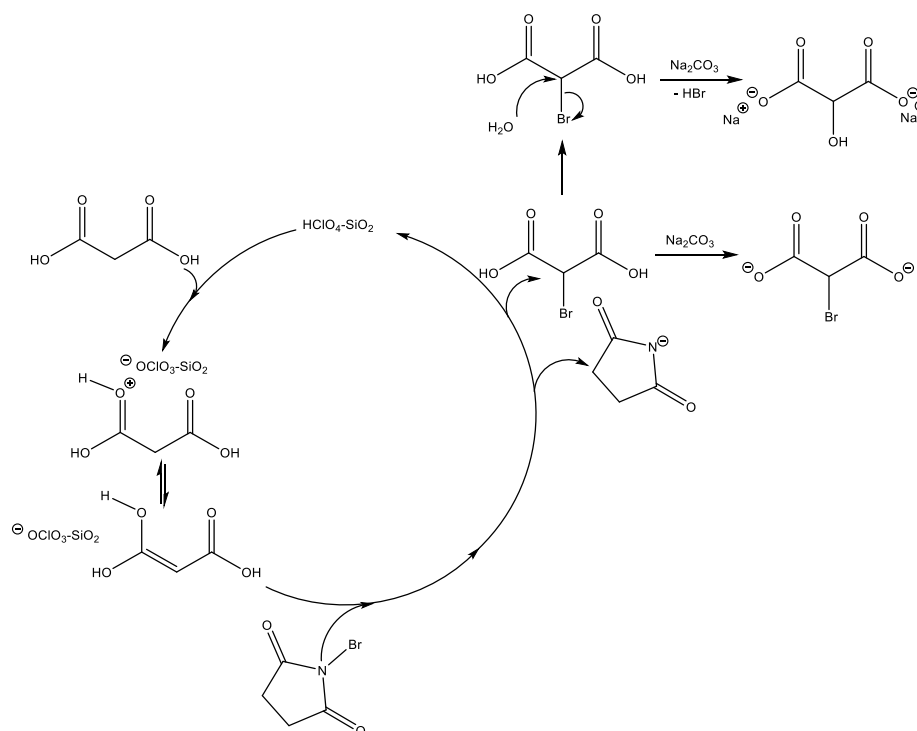


Figura 38- Espetro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em  $\text{D}_2\text{O}$  da mistura de produtos obtidos pela **via 9**.

No espectro de  $^1\text{H}$  NMR encontram-se três sinais. O singuleto mais blindado, a 2,65 ppm, pode corresponder a vestígios de NBS, sendo que os desvios químicos dos seus carbonos encontram-se no espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR a perto de 30 ppm, e dos seus carbonilos a, aproximadamente, 180 ppm.

Verifica-se ainda a presença de um produto secundário, isto é, o ácido tartrónico, uma vez que se encontra o próton alfa a 4,50 ppm no espectro de próton, e o carbono alfa perto de 65 ppm.

O mecanismo de formação do subproduto encontra-se representado no Esquema 30.



Esquema 30- Mecanismo da reação de formação do produto indesejado da reação de formação de NaBMA pela via 9, tartronato de sódio.

Efetivamente, este produto pode ter sido resultado da presença de água no meio reacional, apesar das medidas tomadas para a eliminação da mesma, resultando assim na formação de tartronato de sódio.

Na Tabela 7 encontram-se sumarizadas as condições reacionais das diferentes vias realizadas, assim como os produtos obtidos, pelo que é possível estabelecer comparação entre as diferentes vias realizadas. Em suma, a primeira via para a síntese de NaBMA foi a única que garantiu um rendimento de 100%, não sendo possível encontrar uma via viável que apresentasse vantagens como a utilização de fontes de bromo diferentes do  $\text{Br}_2$ , o que permitiria um

manuseamento mais seguro e evitar a libertação de vapores prejudiciais para a saúde e o ambiente.

No entanto, do ponto de vista da sustentabilidade, há ainda desvantagens a considerar nas vias alternativas ensaiadas, como o uso de solventes halogenados, e a formação de vários produtos indesejados. Os produtos das restantes sínteses resultaram de reações do ácido bromomalónico com água e/ou da sua descarboxilação, além de uma segunda bromação. Na **via 3**, onde houve consumo total de ácido malónico, um tempo de reação mais curto poderia ter sido vantajoso, evitando que o produto desejado fosse consumido em reações secundárias.

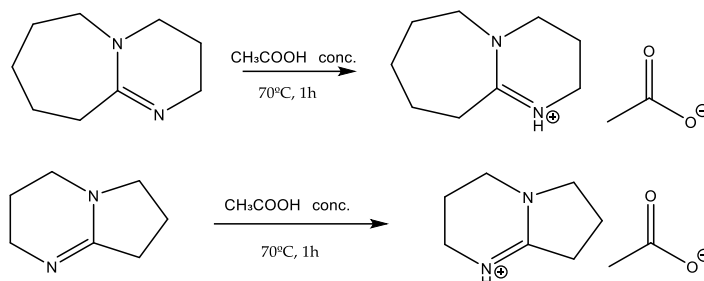
### 3.3 Síntese e caracterização de líquidos iónicos

Os LIs foram selecionados com base na sua capacidade de dissolver celulose. Esta dissolução resulta da disrupção das ligações de hidrogénio  $O6-H\cdots O3$ ,  $O6-H\cdots O2$  e  $O2-H\cdots O6$ , e das forças van der Waals. Efetivamente, esta disrupção ocorre devido ao facto do anião atuar como aceitador de ligações de hidrogénio, competindo com os átomos de oxigénio da celulose envolvidos nestas. Por outro lado, deve-se também aos catiões do LI, neste caso, os derivados do DBU e DBN, que, ao se posicionarem em torno do complexo anião-celulose, conduzem a uma maior disrupção das ligações de hidrogénio, uma vez que as cadeias da celulose são afastadas por repulsão estereoquímica. No entanto, estes catiões não são volumosos o suficiente para impedir a acessibilidade dos hidroxilos da celulose aquando da derivatização [49], [57].

Assim, os LIs [DBUH][OAc] e [DBNH][OAc] foram escolhidos, uma vez que, segundo a literatura, têm a capacidade de dissolver mais de 10 % (m/m), a uma temperatura de 70 °C [51], [53]. Como complemento do estudo destes LIs como solventes para a derivatização a celulose, decidiu-se recorrer à utilização de outros dois LIs, o [DBU<sup>Et</sup>][DEP], e o [DBN<sup>Et</sup>][DEP]. Estes, reportadamente, também têm a capacidade de dissolver a celulose, e foram escolhidos por serem uma derivação do DBU e DBN, e por variarem no anião, relativamente aos dois primeiros LIs escolhidos [56]. De facto, ambos o catiões e aniões são mais volumosos que os encontrados nos primeiros dois LIs, o que, por um lado, pode ser melhor para a dissolução da celulose, uma vez que se verifica um maior afastamento das cadeias de celulose, mas, por outro lado, ser pior para a derivatização, uma vez que o impedimento estereoquímico dos nucleófilos do polímero também é maior.

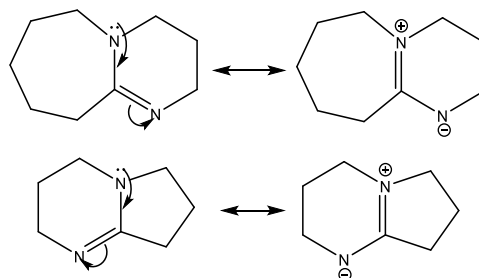
### 3.3.1 LI derivados de superbases e ácido acético

A síntese dos LIs derivados das superbases DBU e DBN por quaternização com ácido acético realizou-se num só passo, tal como esquematizado no Esquema 31.



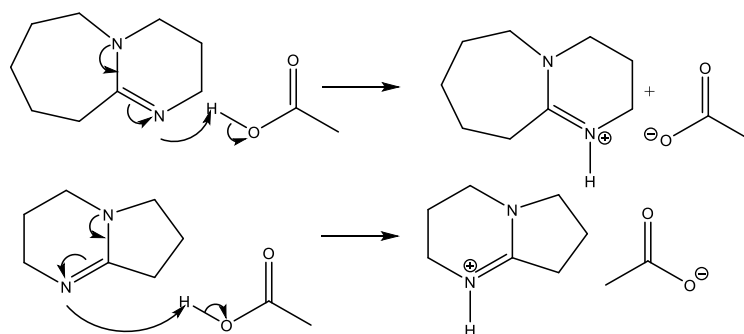
Esquema 31- Esquema reacional da síntese dos LIs [DBUH][OAc] e [DBNH][AOc].

A reatividade do DBU e do DBN pode ser explicada ao entender o movimento eletrónico entre os átomos de azoto dos heterociclos, tal como representado no Esquema 32.



Esquema 32- Movimento eletrónico entre as orbitais dos átomos de azoto das moléculas de DBU e DBN.

Deste modo, o átomo de azoto da imina ataca o protão ácido do ácido acético, numa reação ácido-base, resultando na obtenção de [DBUH][OAc] e [DBUH][OAc] respetivamente, tal como se encontra no Esquema 33.



Esquema 33- Mecanismo da reação de formação dos LIs [DBUH][OAc] e [DBNH][OAc].

A adição do ácido foi feita vagarosamente e em gelo, devido à libertação de energia sob forma de calor e de vapores. Após uma hora de reação, verificou-se que a solução já não libertava qualquer tipo de vapores e apresentava um aspeto mais viscoso, típico de um líquido iónico, pelo que se parou a reação, obtendo-se um produto viscoso amarelo no caso do [DBUH][OAc], e esbranquiçado no caso do [DBNH][OAc].

Por análise de FTIR do [DBUH][OAc] (Figura A 10) e do [DBNH][OAc] (Figura A 11), é possível observar as bandas a cerca de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem aos grupos N-H. Observam-se ainda duas bandas a cerca de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às frequências de estiramento da ligação C-H. Estas ligações também são identificáveis a cerca de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , cuja frequência corresponde ao seu movimento de flexão. As bandas próximas de  $1690\text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração da ligação O=C dos aniões de acetato de cada LI. Por sua vez a cerca de  $1640\text{ cm}^{-1}$  encontram-se as bandas correspondentes à vibração do estiramento da ligação C=N de cada catião.

A extensão da reação foi verificada pela integração do espectro de NMR de protão. O espectro do LI [DBUH][OAc] encontra-se na Figura 39.

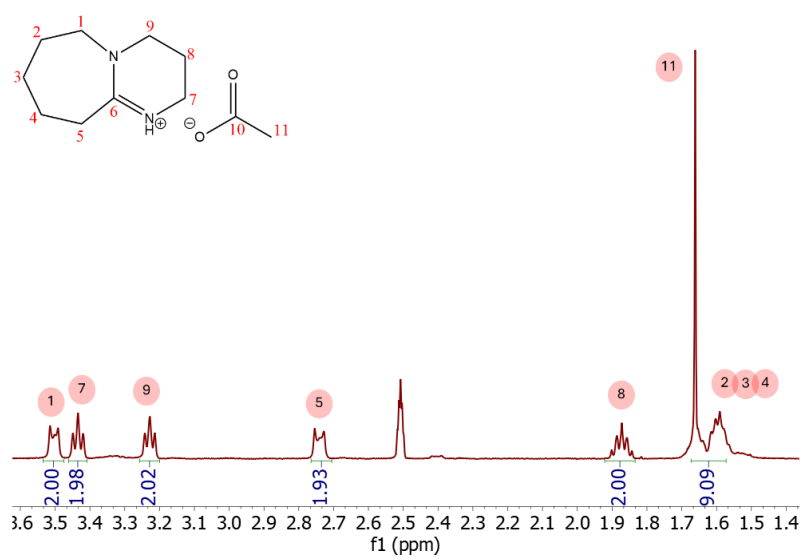


Figura 39- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em DMSO deuterado do LI [DBUH][OAc].

O espectro de carbono deste LI encontra-se na Figura 40.

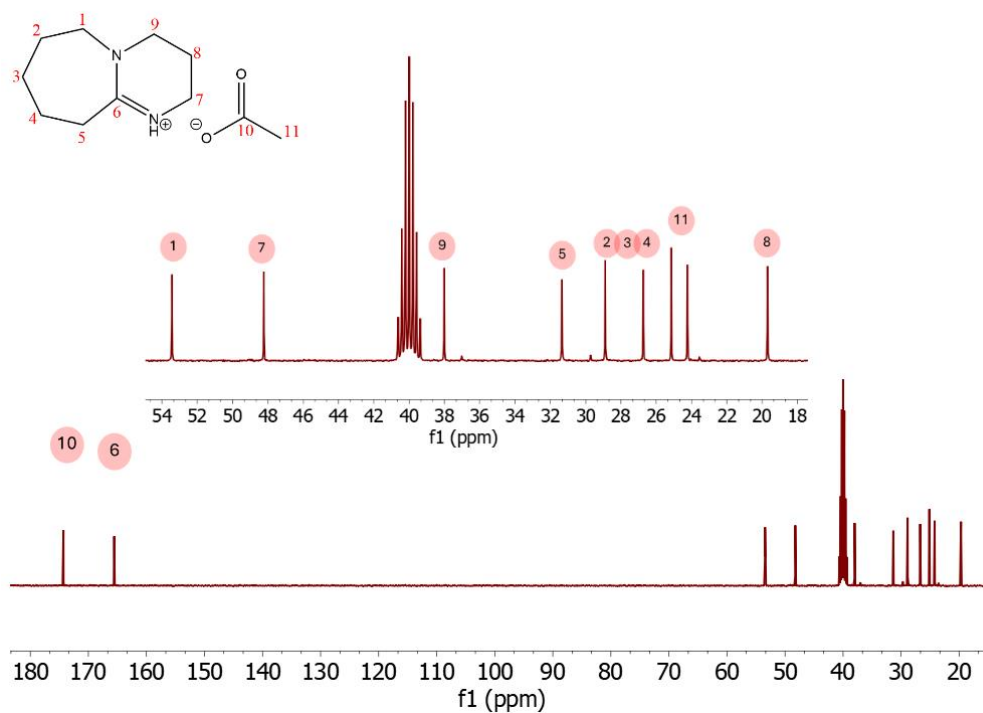


Figura 40- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em DMSO deuterado do LI [DBUH][OAc].

Primeiramente, os prótons mais desblindados, que se encontram entre 3,54 ppm e 3,48 ppm são os prótons H1, uma vez que este está na proximidade de um átomo eletronegativo, isto é, o azoto, fazendo assim com que estes núcleos apresentem um desvio para campo baixo. Segue-se o tripleto H7, a 3,44 ppm que, pela mesma lógica, é o tripleto mais desblindado. De seguida, tem-se, o tripleto em H9 a um desvio químico de 3,23 ppm e H5, que se encontra em campo mais alto, entre os 2,80 ppm e os 2,71 ppm. O quintuplo mais desblindado da molécula, mais uma vez devido à sua proximidade a um átomo eletronegativo, corresponde a H8, que se encontra entre 1,92 ppm e 1,84 ppm. Por fim, neste biciclo, restam os prótons H2, H3 e H4. Deste modo, H2 e H4 são tripletos, enquanto os dois prótons em H3 são quintupletos. Estes sinais têm um desvio químico bastante semelhante, aparecendo os seus sinais como multipletos entre 1,64 ppm e 1,56 ppm.

Estes sinais descrevem a estrutura do DBU, não fornecendo qualquer informação acerca do sucesso da reação. De facto, o sucesso da reação é dado pelo sinal do anião. Ora, a 1,66 ppm encontra-se o singuleto correspondente ao grupo  $-CH_3$  do anião de acetato, isto é, os três prótons em H11. Este, tal como esperado integra para três prótons, o que implica que a proporção catião-anião se encontra de 1:1, confirmando assim a obtenção do líquido iónico [DBUH][OAc].

Assim, confirma-se o sucesso da reação, que resultou num rendimento de 100 %.

De modo a realizar uma caracterização mais extensa deste produto realizou-se espectroscopia de ressonância nuclear de carbono. A atribuição dos sinais obtidos no espectro de carbono de NMR foi possível com ajuda do espectro adquirido de HSQC (Figura A 108). O sinal a 174 ppm corresponde ao carbono quaternário do anião acetato C10, seguindo-se o carbono quaternário C6, a um desvio químico de 165 ppm. Seguem-se carbonos do heterociclo, respetivamente, do menos blindado para o mais blindado, C1, C7, C9, C5 e C8 com os desvios químicos 53 ppm, 48 ppm, 38 ppm, 31 ppm e 19 ppm. Na zona espectral entre os 28 ppm e 24 ppm encontram-se quatro sinais, dos quais, três correspondem aos carbonos C2, C3 e C4. Dada a sobreposição dos seus sinais de próton, a sua atribuição não pode ser feita rigorosamente. Por fim, o sinal de C11 encontra-se a 25 ppm.

Por sua vez, os espectros de NMR de próton e carbono LI [DBNH][OAc] encontram-se na Figura 41 e Figura 42.

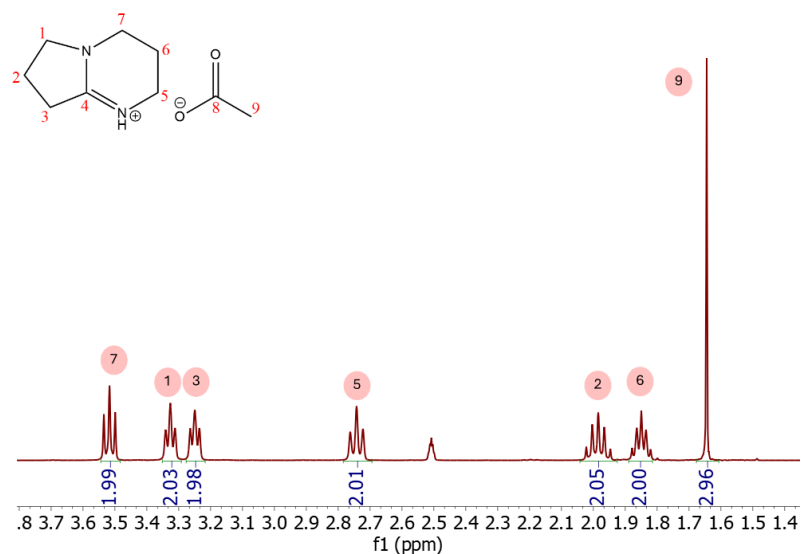


Figura 41- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em DMSO deuterado do LI [DBNH][OAc].

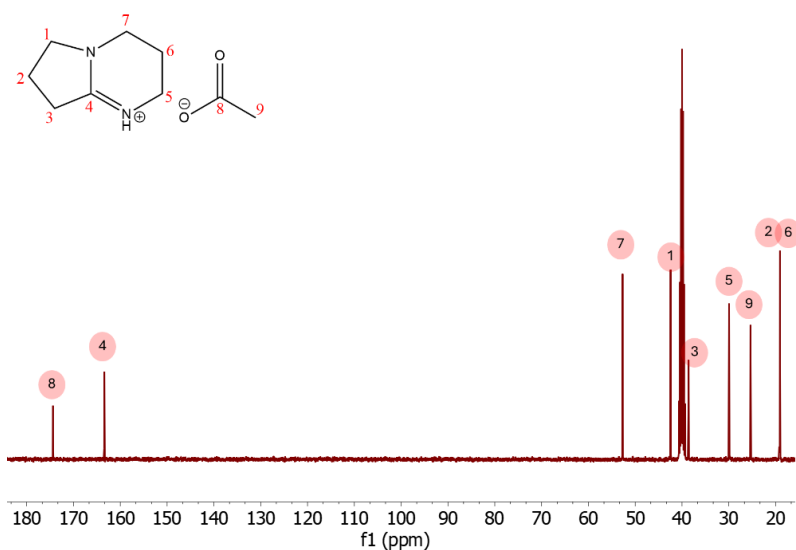


Figura 42- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR obtido em DMSO deuterado do LI [DBNH][OAc].

Tal como no líquido iónico [DBUH][OAc], os prótons mais desblindados correspondem ao H7, devido à sua proximidade ao átomo de azoto, apresentando assim um desvio químico de 3,52 ppm. Por análise bidimensional COSY (Figura A 109), a atribuição deste próton é comprovada por acoplamento com um quintupeto. Este quintupeto corresponde aos prótons H6, a 1,98 ppm, que, por sua vez, acoplam com o triplete H5 com um desvio químico a 2,74 ppm.

O quintupeto restante corresponde aos prótons H2, com um desvio químico entre 1,90 ppm e 1,80 ppm. Estes prótons acoplam com os prótons em H1 e H3. De facto, uma vez que

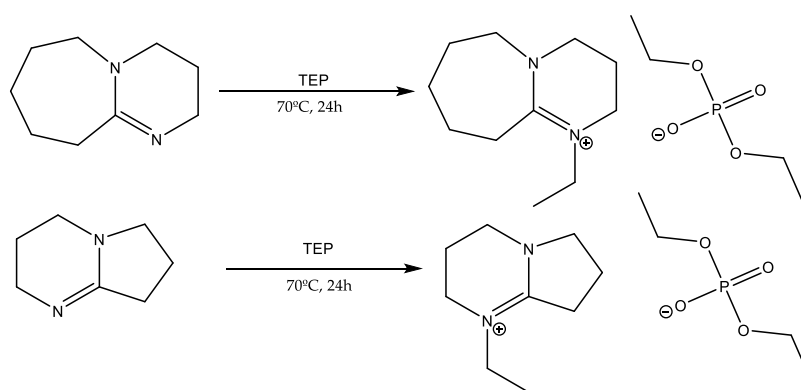
os prótons se encontram ligados a um átomo adjacente ao azoto, estes irão encontrar-se mais desblindados que os prótons H3, aparecendo então em campo mais baixo. Assim, H1 e H3 aparecem, respetivamente, nos desvios químicos 3,33 ppm e 3,25 ppm.

Relativamente aos sinais do anião, tal como no LI anterior, a integração do grupo  $-CH_3$  corresponde a 3 prótons, o que confirma o sucesso da reação, alcançando-se um rendimento de 100 %.

A atribuição dos sinais obtidos no espetro de NMR de carbono foi possível com o auxílio do HSQC adquirido (Figura A 110). Mais uma vez, na zona característica dos carbonilos encontra-se o sinal do carbonilo do anião, isto é, C8, a um desvio químico de 174 ppm. De seguida, encontra-se o carbono quaternário do biciclo, C4, a 163 ppm. Por ordem crescente de blindagem seguem-se os carbonos C7, C1, C3, C5, C9, C2 e C6, com desvios os químicos, respetivamente, 52 ppm, 42 ppm, 38 ppm, 29 ppm, 25 ppm, 19 ppm, e 19 ppm.

### 3.3.2 Lis derivados de superbases e éteres de fosfato

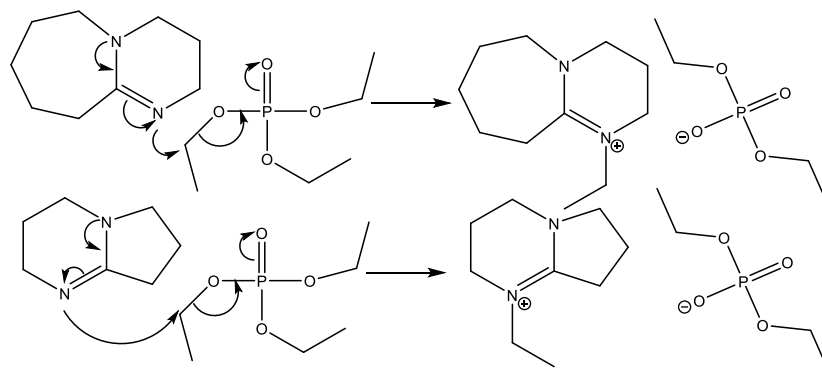
A síntese dos Lis dietilfosfato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno [DBUet][DEP] e dietilfosfato de 5-etil-1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, [DBNH][DEP], realizou-se num só passo, tal como esquematizado no Esquema 34.



Esquema 34- Esquema reacional da síntese do LI [DBUet][DEP].

Nesta reação, o trietilfosfato funciona como agente alquilante. Deste modo, o par de eletrões da base realiza um ataque nucleofílico ao  $-CH_2$  do grupo etilo do TEP, quebrando a ligação C-O desta molécula. Esta quebra leva à formação da amina quaternária etilada e do

anião de dietilfosfato. O mecanismo da reação para a formação de ambos os LIs encontra-se no Esquema 35 [82].



Esquema 35- Mecanismo da reação de formação do LI [DBUet][DEP].

Estes LIs foram reportados pela primeira vez recentemente, tendo sido o seu procedimento de síntese adaptado da literatura [56]. Neste trabalho, realizou-se a síntese do LI [DBUet][DEP] a 70 °C, deixando em agitação por 24h. Inicialmente, tentou seguir-se a reação por TLC, o que não foi conseguido com sucesso devido ao arrastamento do DBU pela placa, resultante da sua hidrólise na sílica. Após esse período, a solução anteriormente amarela clara, encontrava-se cor-de-laranja, e, antes de proceder à realização de qualquer passo de purificação, verificou-se a extensão da reação por espectroscopia de  $^1\text{H}$  NMR (Figura A 111). Neste, é possível verificar a existência de mais sinais do que o expectável, sendo estes uma sobreposição do LI com o TEP e DBU que não reagiram. Assim, foi também adquirido o espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR, que se encontra na Figura 43 a vermelho, sobreposto do espectro do TEP a azul, em clorofórmio deuterado.

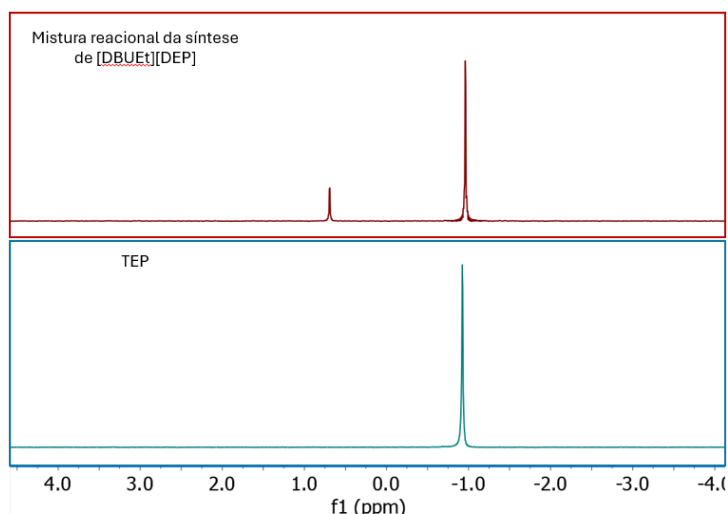


Figura 43- Sobreposição do espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR da mistura reacional (vermelho) e do TEP (azul), ambos adquiridos em clorofórmio deuterado.

Neste, é possível observar dois sinais, a 0,69 ppm e -0,96 ppm. Ora, a observação de dois sinais de fósforo implica a existência de duas espécies diferentes, o que confirma que a reação não ocorreu com consumo total dos reagentes. Apesar desta observação, uma vez que a reação decorreu num extenso período de 24 h, decidiu-se não realizar a reação por mais tempo e recorreu-se ao isolamento do LI.

Numa primeira tentativa de purificação do LI, realizou-se uma extração líquido-líquido. Nesta, a mistura a purificar foi dissolvida em água. Para a fase orgânica desta técnica de separação foram testados vários solventes, tais como, AcOEt, éter etílico, hexano e DCM. Após as extrações procedeu-se à evaporação das fases orgânicas e aquosas. Em todas estas tentativas houve perda considerável de massa de produto, pelo que uma massa inicial de LI, na ordem das gramas, terminou em cerca de 100 mg na fase aquosa. Esta perda de massa é observável no espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR da fase orgânica (Figura A 112), no qual, apesar de se observar muito maioritariamente o sinal do TEP, também se observa o sinal do anião DEP, o que concluiu a dissolução do LI no solvente orgânico.

Assim, é possível concluir que, devido às semelhanças estruturais entre os reagentes e o produto, ambos solubilizam bem nos solventes orgânicos, dificultando assim a purificação do LI.

Procedeu-se à evaporação da fase aquosa e à sua análise por  $^1\text{H}$  NMR (Figura 44).

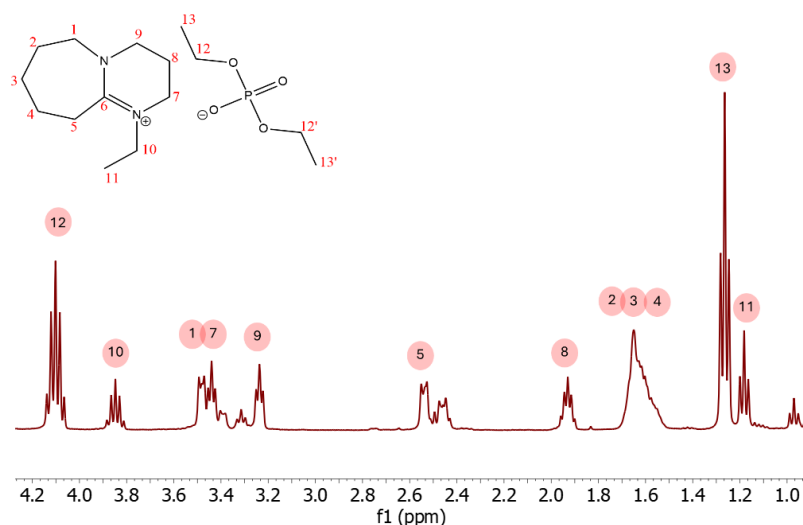


Figura 44- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em DMSO deuterado do LI [DBUET][DEP] após a extração líquido-líquido.

Os sinais correspondentes ao heterociclo não variam muito relativamente aos do LI [DBUH][OAc] (Figura 41), observando-se os sinais dos tripletos H1, H7 e H9, respetivamente, a 4,6 ppm e 3,24 ppm. O tripleto H5 encontra-se a um desvio químico de 2,54 ppm. Por sua vez, os quintupletos H8 encontram-se a um desvio químico de 1,93 ppm, e os restantes, isto é, H2, H3 e H4, entre 1,67 ppm e 1,58 ppm.

A alteração que se verifica entre este produto e o LI [DBUH][OAc], é a introdução de um grupo etilo na amina terciária e a variação do contra-íão. Deste modo, os sinais do etilo podem ser identificados pelos seus dois protões quintupletos, H10, a 3,85 ppm e os três protões com multiplicidade de três, H11, com um desvio químico de 1,18 ppm. Quanto ao contra-íão dietilfosfato, é possível observar os sinais dos seis protões de H13 e H13' a 1,27 ppm, que, por confirmação na análise por COSY, acoplam com o tripleto correspondente aos quatro protões H12 e H12' a 4,14 ppm e 4,06 ppm. Neste sinal, a integração dá um protão acima do esperado, o que, poderá resultar da sobreposição com uma impureza ou com o reagente que não reagiu e não foi possível isolar na purificação. Esta hipótese pode também explicar a presença de um sinal que integra para um protão, a 0,97 ppm. Assim, verifica-se a presença do LI, com vestígios do TEP.

Em suma, a fase aquosa dissolve o LI e pouca quantidade de TEP, enquanto os solventes orgânicos utilizados dissolvem grande parte do TEP e do LI. Assim, a extração líquido-líquido não revelou ser a técnica de separação mais eficaz para este LI.

Apesar da adversidade nesta primeira técnica de purificação, foi do entendimento que grande parte do reagente poderia ser eliminado num solvente orgânico, o problema a contornar seria fazer como que este solvente não dissolvesse também o LI. Deste modo, procedeu-se à purificação por coluna cromatográfica em fase reversa, visto que esta técnica permite a eluição do composto mais polar, isto é, o LI, em água, que, tal como visto anteriormente, possui a capacidade de dissolver o LI sem dissolver na totalidade os reagentes. Para além disso, o facto da fase estacionária consistir numa cadeia carbonada, não há risco de hidrólise por parte da mesma, como seria de esperar numa coluna de fase normal, dado ao carácter ácido da sílica. Assim, aplicou-se o LI na coluna, utilizando água como eluente. Visualmente, era possível identificar uma mancha amarela a eluir com a água e outra estagnada no ponto de aplicação. Como referido, a identificação do LI e dos reagentes numa placa TLC tornava-se bastante complexa, devido ao arrastamento do DBU ao longo da placa. Assim, na ausência de placas de TLC de fase reversa, de modo a acompanhar a separação, foram colocadas algumas gotas de cada fração numa placa TLC de fase normal, e, sem qualquer eluição da mesma, esta foi observada à lâmpada UV. A eluição em água procedeu-se até deixar de se ver qualquer mancha no ponto de aplicação da placa de TLC. Após este passo, alterou-se o eluente da coluna para 10 % (v/v) MeOH/água, aumentando o gradiente para 20 % (v/v) MeOH/água e 30 % (v/v) MeOH/água, respetivamente. Esta variação no gradiente obrigou a eluição da mancha amarela que anteriormente se encontrava no ponto de aplicação. De seguida, recorreu-se à evaporação das frações em água, tendo sempre atenção à temperatura, para que esta não excedesse os 40 °C e aumentasse a probabilidade de a água hidrolisar o LI.

Adquiriu-se o espetro de  $^1\text{H}$  NMR das frações em água deuterada (Figura 45).

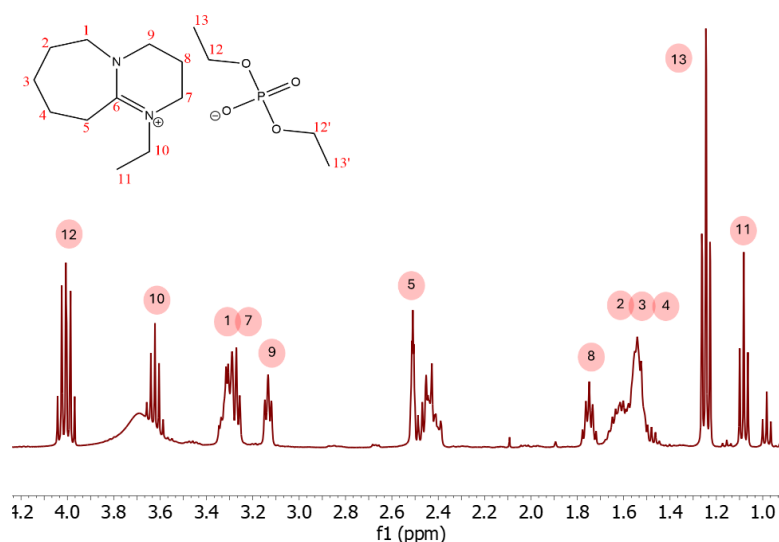


Figura 45- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em DMSO deuterado do LI [DBUet][DEP] após a coluna cromatográfica em fase reversa.

Primeiramente, os sinais resultantes da alquilação da amina são facilmente identificáveis, observando-se o sinal do triplo H11 a 1,08 ppm, e do quintuplo em H10 a 3,62 ppm.

Quanto ao desvio químico dos sinais correspondentes ao biciclo, estes não variam muito relativamente aos do LI [DBUH][OAc], variando sim a sua integração. Efetivamente, os sinais dos tripletos H2, H3 e H4 encontram-se entre os desvios químicos 1,66 ppm e 1,49 ppm. Seria de esperar uma integração de seis protões neste multipeto, no entanto, verifica-se uma integração de dez protões. Isto pode implicar a sobreposição de sinais de reagentes, neste caso, do DBU. A 1,75 ppm encontra-se o sinal do quintuplo H8, com integração para dois protões, tal como previsto. Os dois protões H5 encontram-se entre 2,46 ppm e 2,42 ppm, sendo o triplo difícil de identificar devido aos sinais de DBU não reagido no seu redor. Avançando para uma zona de campo mais baixo do espectro, tem-se o triplo H7, a um desvio de 3,13 ppm. Nos sinais entre 3,39 ppm e 3,22 ppm volta-se a encontrar excesso de protões externos à estrutura do biciclo do LI, apresentando um multipeto que integra para seis protões, pelo que seria de esperar uma integração de quatro protões, correspondentes aos tripletos H9 e H1. Os sinais do anião, isto é, dos protões H13 e H12, encontram-se, respetivamente, a 1,24 ppm e 4,01 ppm. Isto poderá significar que os grupos  $-\text{CH}_2$  deste reagente se encontram sobrepostos com o sinal a 3,67 ppm.

A massa de LI aplicada na coluna foi de 500 mg, obtendo-se no final da separação 447,7 mg, que corresponde ao LI e a vestígios de reagentes.

Assim, deu-se a técnica de purificação como eficaz para este LI, uma vez que, apesar de não isolar totalmente o produto como a extração líquido-líquido, permite a separação de grande parte dos reagentes sem perda de LI.

O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese do [DBNEt][DEP].

De modo a evitar o gasto de solvente que uma coluna cromatográfica requer, decidiu-se experimentar a extração líquido-líquido com DCM e água com este LI. Após evaporar a fase aquosa, obteve-se um líquido cor-de-laranja, e verificou-se que, ao contrário do observado para o [DBUet][DEP], não houve perda significativa de massa de [DBNEt][DEP] na fase orgânica, sendo este o método de purificação escolhido para este LI. Assim, procedeu-se à caracterização por  $^1\text{H}$  NMR Figura 46.

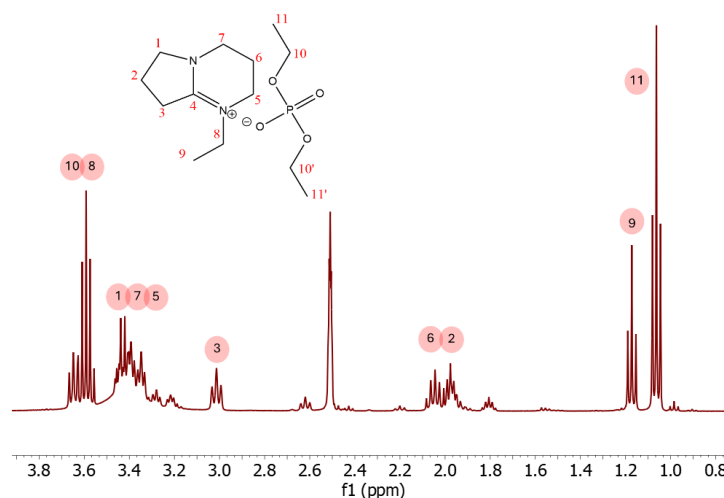


Figura 46- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR obtido em DMSO deuterado do LI [DBNEt][DEP] após a extração líquido-líquido.

Começando por analisar o campo mais alto do espectro de NMR de próton, os dois primeiros tripletos a 1,06 ppm e 1,17 ppm correspondem, respectivamente aos prótons H11 e H9. Estes apresentam uma relação de seis prótons de H11 para três prótons de H9, tal como esperado, implicando o sucesso da alquilação do heterociclo. Seguem-se os quintupletos H2 e H6 que se encontram ligeiramente sobrepostos, apresentando-se no espectro como um multipletto que integra para 4 prótons, entre 2,10 ppm e 1,94 ppm.

Neste espectro, é possível observar vários sinais que não correspondem ao produto, uma vez que apresentam uma integração anormal quanto ao resto da molécula. Estes sinais podem ser encontrados nos desvios químicos entre 3,47 ppm e 3,33 ppm, 3,29 ppm, 3,22 ppm, 2,62 ppm e entre 1,84 ppm e 1,78 ppm. A sua multiplicidade (sendo estes maioritariamente tripletos) e a sua localização no espectro levam a crer que estes sinais correspondem a vestígios de DBN que não reagiu totalmente. Esta hipótese é também plausível ao observar os sinais H1, H7 e H5, que se encontram entre 3,47 ppm e 3,33 ppm. De facto, estes sinais, expectavelmente tripletos, apresentar-se-iam no espectro como um multipletto com uma integração para seis protões, o que, não se verifica. Ora, sendo esta integração de onze protões, é possível concluir a sobreposição destes sinais com sinais do DBN presente no sistema. O mesmo se verifica no multipletto entre 3,68 ppm e 3,54 ppm, no qual se hipotetiza a sobreposição dos quintupletos em H10 e H8. Estes sinais deveriam somar uma integração de seis protões. De facto, a integração totaliza sete protões, mais uma vez, contemplando a conclusão feita.

Complementarmente à análise por NMR, adquiriu-se o espectro de FTIR para o [DBUEt][DEP] (Figura A 12) e para o [DBNEt][DEP] (Figura A 13). Nestes, constam as bandas correspondentes à frequência de vibração de estiramento das ligações C-H a cerca de 2980  $\text{cm}^{-1}$ . Estas ligações são também observáveis perto de 1370  $\text{cm}^{-1}$  e 1315  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao seu movimento de flexão. A ligação imina de cada catião é identificada perto de 1640  $\text{cm}^{-1}$ , e as ligações P=O e P-O-C, respetivamente, a cerca de 1260  $\text{cm}^{-1}$  e 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

Posto isto, é possível comparar os quatro LIs sintetizados, cujas condições reacionais se encontram sumarizadas na Tabela 19.

Tabela 19- Condições das vias sintéticas dos quatro LIs sintetizados, métodos de purificação e respetivo rendimento.

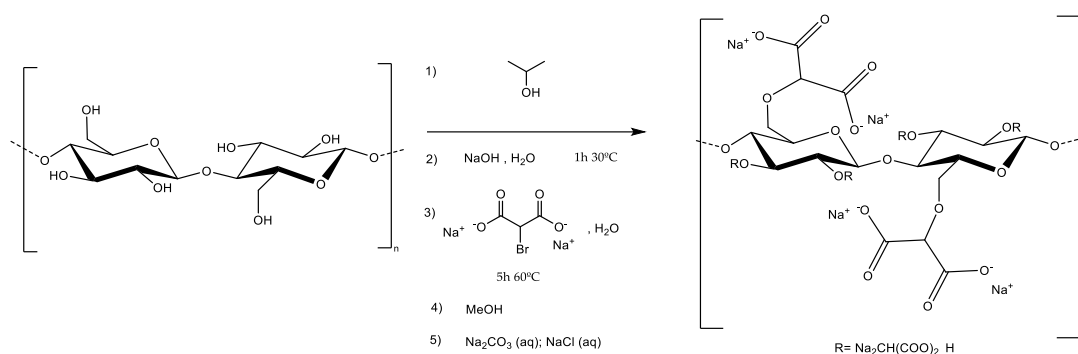
LI	Reagentes	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Purificação	$\eta$
[DBUH][OAc]	DBU CH <sub>3</sub> COOH (conc.)	70	1 h	-	100 %
[DBNH][OAc]	DBN CH <sub>3</sub> COOH (conc.)	70	1 h	-	100 %
[DBUEt][DEP]	DBU TEP	75	24 h	Cromatografia em fase reversa (gradiente de 0 % a 30 % água/MeOH (v/v))	Reação incompleta e produto não isolado
[DBNEt][DEP]	DBN TEP	75	24 h	Extração líquido-líquido (água e DCM)	Reação incompleta e produto não isolado

De facto, o [DBUH][OAc] e o [DBNH][OAc] foram obtidos de forma relativamente simples, uma vez que a sua síntese consistiu numa reação ácido-base de 1 h, resultando em rendimentos de 100 %, não necessitando de qualquer passo de purificação. Por outro lado, a síntese dos LIs [DBUEt][DEP] e [DBNEt][DEP] não só necessitou de energia durante 24 h seguidas, como não foi alcançada a conversão total dos reagentes. Comparando os dois métodos de separação realizados nos dois LIs, por um lado, a cromatografia em fase reversa, no caso do [DBUEt][DEP], tem a vantagem sob a extração líquido-líquido de utilizar maioritariamente água, sendo o restante metanol, o que significa não serem usados solventes perigosos, como é o caso da utilização do DCM na extração. Por outro lado, a quantidade de solventes utilizados numa coluna cromatográfica é superior à quantidade utilizada numa extração. Para além disso esta técnica requer mais tempo. Ambas as separações envolveram a dissolução dos LIs em água, o que, pode aumentar o risco de hidrólise, apesar de tal não se ter verificado.

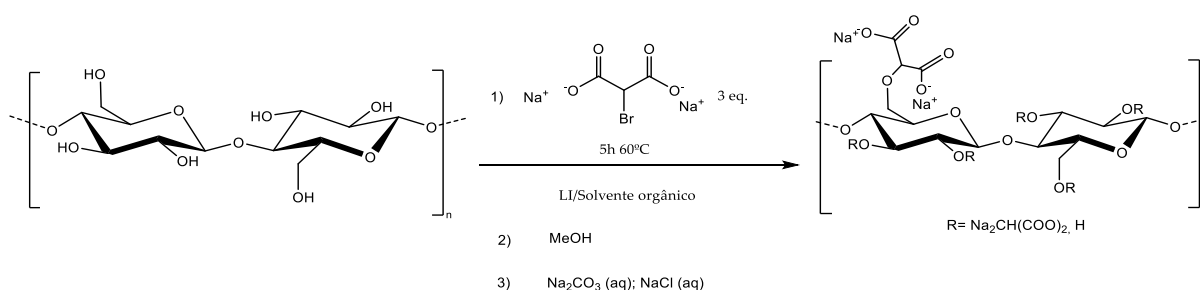
Todos estes fatores são algo a considerar quando se escolhe a utilização de LIs na derivatização da celulose. De facto, estes são chamados "solventes verdes" devido à sua capacidade de serem reciclados e à sua baixa toxicidade, no entanto, o gasto energético e de solventes na purificação, assim como o baixo rendimento na síntese do [DBUEt][DEP] e do [DBNEt][DEP] aumentam o impacto ambiental negativo, pelo que é necessário considerar se a sua reciclabilidade e não toxicidade têm peso suficiente para anular este impacto negativo.

### 3.4 Síntese e caracterização da DCMC

A síntese do DCMC em condições heterogéneas encontra-se publicada e está esquematizada no Esquema 36, e a síntese em meio homogéneo no Esquema 37 [63].



Esquema 36- Esquema reacional da síntese de DCMC em meio heterogéneo.



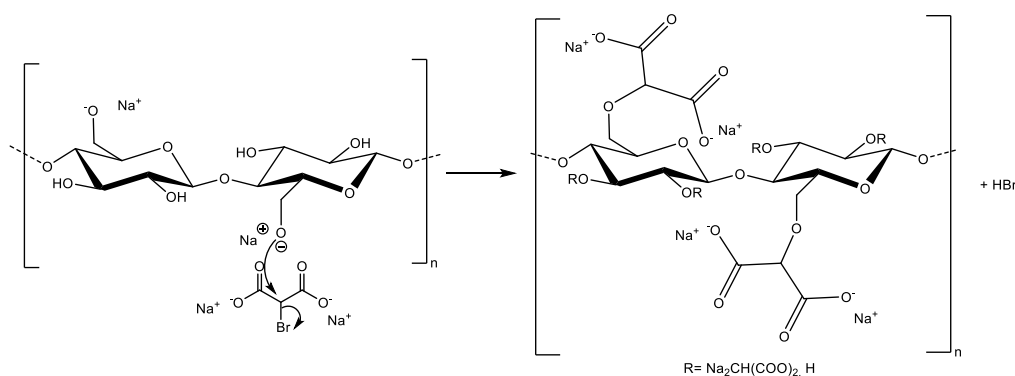
Esquema 37- Esquema reacional da síntese de DCMC em meio homogéneo.

As reações em meio heterogéneo, cujas amostras correspondem a **1a** e **1b**, foram realizadas num balão de três tubuladuras, de modo a, numa tubuladura acoplar o termómetro, que mede a temperatura no interior do balão, outra para a adição dos reagentes, e a terceira para a entrada do agitador mecânico. Esta agitação mecânica é fulcral, dado que nestas condições a celulose aglomera-se em grumos pastosos, impossibilitando a agitação magnética. Deste modo, adicionou-se Avicel<sup>®</sup> e isopropanol ao balão. Procedeu-se à adição de NaOH 40 % (m/m) em água, sendo a solução deixada sob agitação por 1 h, a 30 °C. Neste passo, foi possível observar a mudança de cor da celulose, que, anteriormente branca, adquiriu uma tonalidade amarela clara. Esta mudança de aspeto deveu-se à mercerização da celulose. Esta é fulcral, não só porque permite a desprotonação dos grupos hidroxilo, tornando-os ainda mais reativos, mas também porque torna estes grupos mais acessíveis, uma vez que, quebra a rede de ligações de hidrogénio, aumenta o volume dos poros e diminui a cristalinidade do polímero [5].

Sendo o NaBMA insolúvel em isopropanol, este foi adicionado em água. O controlo da quantidade de água no meio é de elevada importância, uma vez que esta pode formar ligações

de hidrogénio com a celulose. Deste modo, a quantidade de água adicionada, juntamente com a água adicionada no passo de mercerização, corresponde a 12 % de água em toda a reação. A reação foi deixada por 5h a 60 °C, tal como referido na literatura [63].

O mecanismo da reação consiste num ataque nucleofílico por parte do átomo de oxigénio do hidroxilo da celulose, ao carbono alfa do bromomalonato de sódio. Este obriga a saída do átomo de bromo, havendo libertação de ácido bromídrico. O mecanismo desta reação  $S_N2$ , encontra-se no Esquema 38.



Esquema 38- Mecanismo da síntese de DCMC em meio heterogéneo.

O produto foi precipitado com uma solução 70 % (v/v) de MeOH em água, e filtrado em vácuo, resultando um pó branco acastanhado no caso da amostra **1a**, e branco no caso da amostra **1b**. Procedeu-se à lavagem da amostra com *brine*, seguindo-se a purificação dos produtos por diálise.

A amostra **1a** apresentava-se totalmente solúvel na manga de diálise, enquanto a amostra **1b** encontrava-se insolúvel. Esta observação vai de encontro ao esperado. De facto, um baixo número de grupos substituintes implica menor disrupção das ligações de hidrogénio da celulose, responsáveis pela insolubilidade deste polímero em água e outros solventes. Deste modo, ao contrário da amostra **1b**, que foi sintetizada com 1 equivalente de NaBMA, a amostra **1a** foi sintetizada com 3 equivalentes deste eletrófilo, o que, à partida, leva a um maior número de grupos substituintes introduzidos no polímero. Após este passo de purificação, a água foi evaporada.

Assim, obteve-se 798,6 mg um filme transparente acastanhado da amostra **1a**, o que se expressa num rendimento mássico de 42 %. Por outro lado, a amostra **1b** foi obtida sob a forma de 3,982 g de pó branco, correspondendo a 42 % de rendimento mássico.

Para a síntese de DCMC em meio homogéneo, foram testadas diversas condições, fazendo variar o LI, o co-solvente orgânico, e a fração molar dos mesmos. Deste modo, as trinta e quatro amostras inicialmente sintetizadas em meio homogéneo constam na Tabela 20.

Tabela 20- Condições reacionais das primeiras sínteses de DCMC em meio homogéneo.

Amostra	LI	Solvente	X(IL)	% Avicel® (m/m)	Eq BMA	Agitação
2	[DBUH][OAc]	DMSO	0,1	5	3	Magnética
3	[DBUH][OAc]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
4	[DBUH][OAc]	DMSO	0,3	5	3	Magnética
5a	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	5	3	Magnética
6	[DBUH][OAc]	DMSO	0,75	5	3	Magnética
7	[DBNH][OAc]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
8	[DBNH][OAc]	DMSO	0,4	5	3	Magnética
9a	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
10	[DBNH][OAc]	DMSO	0,8	5	3	Magnética
11	[DBUH][OAc]	DMF	0,2	5	3	Magnética
12	[DBUH][OAc]	DMF	0,4	5	3	Magnética
13a	[DBUH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética
14	[DBUH][OAc]	DMF	0,8	5	3	Magnética
15	[DBNH][OAc]	DMF	0,2	5	3	Magnética
16	[DBNH][OAc]	DMF	0,4	5	3	Magnética
17a	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética
18	[DBNH][OAc]	DMF	0,8	5	3	Magnética
19	[DBUEt][DEP]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
20	[DBUEt][DEP]	DMSO	0,4	5	3	Magnética
21a	[DBUEt][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
22	[DBUEt][DEP]	DMSO	0,8	5	3	Magnética
23	[DBNEt][DEP]	DMSO	0,2	5	3	Magnética
24	[DBNEt][DEP]	DMSO	0,4	5	3	Magnética
25a	[DBNEt][DEP]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
26	[DBNEt][DEP]	DMSO	0,8	5	3	Magnética
27	[DBUEt][DEP]	DMF	0,2	5	3	Magnética
28	[DBUEt][DEP]	DMF	0,4	5	3	Magnética
29a	[DBUEt][DEP]	DMF	0,6	5	3	Magnética
30	[DBUEt][DEP]	DMF	0,8	5	3	Magnética

<b>31</b>	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,2	5	3	Magnética
<b>32</b>	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,4	5	3	Magnética
<b>33a</b>	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,6	5	3	Magnética
<b>34</b>	[DBN <sup>Et</sup> ][DEP]	DMF	0,8	5	3	Magnética

Para além dos LIs utilizados para a síntese de DCMC em meio homogéneo, a adição de solventes orgânicos a este sistema de solventes foi também importante. De facto, os LIs são conhecidos pelo seu elevado grau de viscosidade, sendo este ainda mais elevado quando é utilizado na dissolução da celulose [52], [56], [58]. Assim, a adição destes solventes foi importante para a diminuição da viscosidade, que poderia comprometer o sucesso da reação devido à baixa agitação da solução.

Por outro lado, os solventes orgânicos podem dissolver reagentes, como é o caso do NaBMA, sem comprometer a dissolução da celulose. Os solventes orgânicos selecionados foram o DMSO e o DMF, uma vez que é reportada sua junção a LI [50], [54], [56], não possuem prótons ácidos que possam competir com a celulose aquando da adição do LI, e ambos possuem grupos aceitadores de eletrões, que, mais uma vez, contribuem para a dissolução do polímero.

Após a dissolução do biopolímero, adicionou-se a quantidade estequiométrica de NaBMA. Neste passo, verificou-se que mesmo na presença do solvente orgânico parte do NaBMA adicionado não fica totalmente dissolvido. A reação foi deixada sob agitação a 75 °C, durante 5 h. Como esperado, as reações com uma maior fração molar de LI face ao solvente orgânico apresentaram-se mais viscosas o que resultou numa agitação menos vigorosa.

Após o final da reação, a celulose encontrava-se totalmente dissolvida no sistema de solventes. Ao arrefecer, a mistura reacional apresentava um aspeto gelatinoso, com a tonalidade do LI adicionado.

Ao adicionar metanol, verificou-se a precipitação de uma suspensão branca, e, este álcool adquiriu a tonalidade do LI, implicando que este teria sido arrastado para este solvente. Em algumas situações, a celulose não ficou totalmente branca, apresentando vestígios da cor da mistura reacional final. Esta observação pode implicar o aprisionamento de parte do LI no polímero.

De modo a garantir que o derivado da celulose se encontrava na forma aniónica, foi adicionada uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Seguiu-se a adição de uma solução de *brine*, de

modo a garantir a presença de sódio nos grupos ácidos, ao invés de vestígios de LI. Por fim, o polímero foi purificado numa manga de diálise, sendo que, nas amostras que permaneceram com a tonalidade do LI, terminaram brancas, confirmando a eliminação do LI. O pH da água do recipiente onde se realizava esta purificação foi seguido com uma fita medidora de pH. Efetivamente, este, ao longo do tempo aumentava, confirmando difusão do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do interior da manga de diálise para o exterior. A água deste recipiente foi mudada várias vezes, sendo a diálise dada como terminada quando esta apresentava pH neutro.

Ao retirar as amostras da manga de diálise, era possível verificar que grande parte da amostra se encontrava insolúvel. Sendo conhecidas as propriedades da DCMC, esta observação pode ser indício de um baixo DS.

Procedeu-se à evaporação da água, obtendo o derivado da celulose. Em parte destas amostras, era possível identificar pedaços com aspeto de borracha, resultante da parte insolúvel do polímero, e outros com aspeto de folha, colado às paredes do balão, resultante da parte solúvel na água. Outras amostras, apresentavam um aspeto de pó branco.

### 3.4.1 Caracterização da DCMC por FTIR

Todas as amostras de DCMC foram analisadas por FTIR, sendo que os seus espetros se encontram em Anexo (A.2). Os espetros das amostras **1a**, **1b** e **17a**, assim como o da Avicel<sup>®</sup>, encontram-se na Figura 47. A amostra **17a** apresenta um espetro semelhante a todas as amostras de DCMC sintetizadas em meio homogéneo.

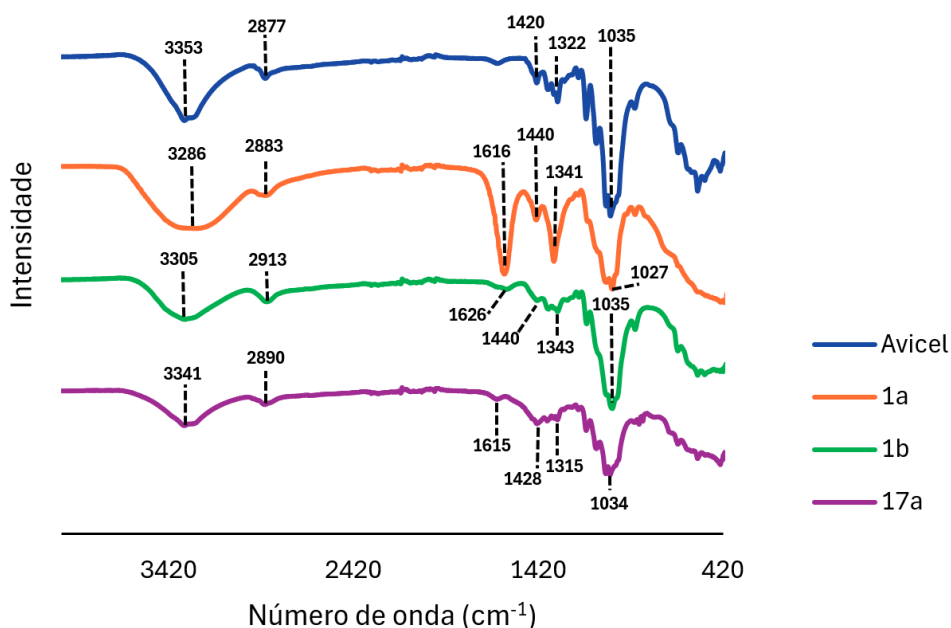


Figura 47- Espeto obtido por FTIR da Avicel® e das amostras 1a, 1b e 17a.

Em todas as amostras, é possível identificar uma banda larga a cerca de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento dos grupos hidroxilo da celulose. A um número de onda inferior a  $2920\text{ cm}^{-1}$ , para as quatro amostras de celulose, verifica-se uma banda característica a do estiramento das ligações C-H destes polímeros.

A diferença estrutural mais significativa é identificável na zona característica dos carbonilos. De facto, a Avicel® não apresenta uma banda característica nesta zona. Por outro lado, a amostra **1a** (resultante da síntese heterogénea de DCMC na presença de 3 equivalentes de NaBMA) apresenta uma banda de elevada intensidade a  $1616\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a introdução de grupos carboxilato ( $-\text{COO}$ ). Por sua vez, a amostra **1b** (resultante da síntese heterogénea de DCMC na presença de 1 equivalente de NaBMA) apresenta uma banda de intensidade bastante baixa a  $1626\text{ cm}^{-1}$ , o que pode implicar que houve derivatização, no entanto, em menor extensão que na amostra **1a**. Esta conclusão está de acordo com o esperado, já que na amostra **1b** foi usada uma quantidade de NaBMA três vezes inferior à utilizada na amostra **1a**, resultando num grau de substituição menor. Quanto à amostra sintetizada em meio homogéneo, isto é, a amostra **17a**, a banda do carbonilo encontra-se a  $1615\text{ cm}^{-1}$ , e, apesar desta ser ligeiramente mais intensa que a banda da amostra **1b**, esta é consideravelmente menos intensa que a banda da amostra **1a**. Isto pode implicar que a substituição nesta reação não foi tão extensa quanto na reação **1a**, mas mais extensa que na reação **1b**. Esta observação vai de acordo com a solubilidade apresentada por este polímero.

De seguida, nas três amostras sintetizadas, a cerca de  $1440\text{ cm}^{-1}$ , é novamente obtida a confirmação da introdução da unidade de ácido malónico no polímero, uma vez que esta banda corresponde ao estiramento simétrico da ligação C-O do carboxilato. Mais uma vez, a amostra **1b** apresenta menor intensidade nesta banda. Por sua vez, a cerca de  $1340\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda correspondente à flexão da ligação C-H. Por fim, a ligação glicosídica (O-C-O) encontra-se a cerca de  $1035\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 Caracterização da DCMC $^1\text{H}$ NMR

Dada a elevada solubilidade da amostra **1a**, foi possível dissolvê-la em água deuterada e adquirir o seu espectro de  $^1\text{H}$  NMR, que se encontra na Figura 48.

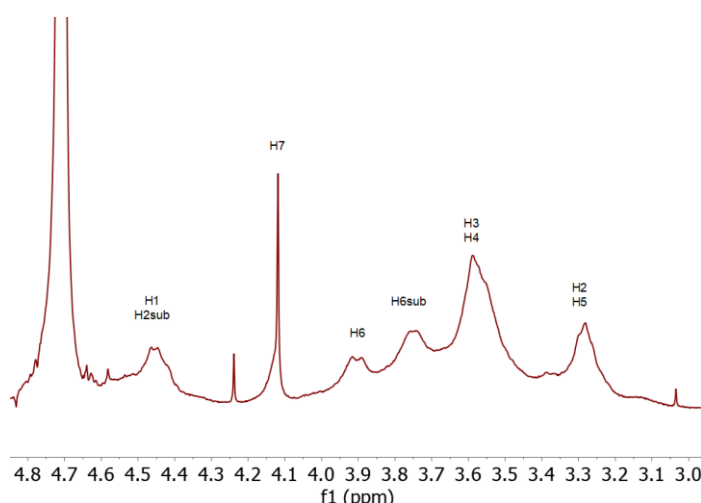


Figura 48- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR da amostra **1a**, em  $\text{D}_2\text{O}$ , e respetiva atribuição dos sinais.

A atribuição dos sinais vai de encontro com o indicado na literatura [63]. Deste modo, o sucesso da derivatização do polímero é confirmado pela presença do sinal a 4,12 ppm, correspondente ao protão H7, isto é, o protão alfa da unidade de ácido malónico.

Efetivamente, verifica-se substituição das posições C6, C2 e não existindo evidência de substituição em C3.

### 3.4.3 Determinação do DS

A extensão da derivatização do polímero foi conseguida com o cálculo do DS.

Ora, é de notar que anteriormente à derivatização, o polímero não continha iões de sódio, o que se alterou com a introdução do NaBMA. Assim, a percentagem de sódio presente na amostra permite o cálculo do DS, através da Equação 1 [63].

$$DS = \frac{162 \cdot \left(\frac{\%Na}{2}\right)}{23} \\ 100 - \left[147 \cdot \left(\frac{\%Na}{23}\right)\right]$$

Equação 1- Cálculo do DS da DCMC.

A percentagem de sódio foi quantificada por espectroscopia de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Efetivamente, na equação, a percentagem de sódio medida é dividida por dois, uma vez que, cada unidade de ácido malónico introduzida possui dois grupos aniónicos, com dois respetivos iões de sódio. Este termo é ainda dividido por 23, que corresponde à massa molecular deste ião metálico.

Da mesma forma, o termo "162" corresponde à massa molecular da unidade de anidro-glucose.

Por fim, o termo "147" corresponde à massa molecular da unidade de ácido malónico introduzida no polímero.

As amostras a analisar foram moídas num almofariz e dissolvidas em HNO<sub>3</sub>, numa concentração de 2 mg/mL. Assim, na Tabela 21 encontram-se os dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas, em meio heterogéneo e homogéneo, o respetivo DS obtido, massa obtida e respetivo rendimento mássico.

Tabela 21- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio heterogéneo e homogéneo, cálculo do respetivo DS, massa obtida e respetivo rendimento mássico.

Amostra	m Na ( $\mu\text{g}$ )	% Na	DS	m (mg)	$\eta$ mássico (%)
1a	212,60	8,680	0,423	798,6	17
1b	0,60	0,028	0,001	3982	41
2	23,00	1,187	0,043	16,4	30
3	0,00	0,000	0,000	38,8	49
4	5,30	0,258	0,009	25,8	51
5a	1,50	0,064	0,002	28,7	22
6	0,00	0,000	0,000	46,31	55
7	13,10	0,567	0,020	48,17	62
8	24,00	1,004	0,037	20,39	29
9a	16,50	0,719	0,026	51,62	41
10	21,00	0,886	0,032	58,35	44
11	9,20	0,451	0,016	27,25	52
12	25,60	1,278	0,047	38,85	77
13a	8,60	0,342	0,012	41,27	77
14	21,90	1,073	0,039	49,17	83
15	17,70	0,857	0,031	72,63	66
16	20,80	0,996	0,036	72,46	46
17a	13,30	0,592	0,021	78,71	42
18	16,90	0,720	0,026	62,96	41
19	12,60	0,575	0,021	43,74	32
20	16,50	0,710	0,026	40,17	36
21a	19,10	0,984	0,036	38,49	34
22	56,90	1,949	0,073	30,5	53
23	18,40	0,921	0,033	33,9	55
24	18,20	0,911	0,033	32,15	36
25a	7,60	0,301	0,011	50,28	41
26	9,70	0,482	0,017	52,33	76
27	22,70	1,134	0,041	34,18	69
28	6,90	0,306	0,011	38,35	45
29a	20,30	0,997	0,036	71,92	48
30	21,00	1,041	0,038	65,41	46
31	13,00	0,639	0,023	42,6	36
32	2,10	0,106	0,004	45,05	17
33a	0,00	0,000	0,000	43,75	41
34	5,30	0,258	0,009	34,13	27

Efetivamente, a amostra **1a**, é a que apresenta o maior DS, com um valor de 0,423. Este valor vai de encontro ao esperado, uma vez que, sintetizada com 3 equivalentes de NaBMA, esta amostra apresentava-se completamente solúvel.

Quanto à amostra **1b**, esta apresenta um DS próximo de 0. Este dado, para além de justificar a insolubilidade em água, permite explicar o porquê do seu aspeto se aproximar tanto do da Avicel®.

Relativamente às amostras sintetizadas em meio homogéneo, todas apresentam um DS inferior a 0,1, o que vai de acordo com as observações feitas por FTIR, e a nível da solubilidade, uma vez que uma grande fração de cada uma destas amostras mostrou insolubilidade em água. De facto, nestas amostras era facilmente identificada a parte solúvel, que ficava sob a forma de flocos agarrados às paredes do balão, e a parte insolúvel, que foi obtida sob a forma de grumos. Esta clara identificação entre parte solúvel e parte não solúvel foi importante ao definir o procedimento de análise por ICP-AES. Ora, tal como referido anteriormente, aquando da preparação das amostras, recorreu-se à moagem das amostras num almofariz, de modo a homogeneizar ao máximo o polímero a analisar, obtendo assim uma média do DS no polímero todo, ao invés de se analisar somente uma parte pouco substituída, ou, pelo contrário, uma parte muito substituída do polímero.

Um exemplo da importância deste passo, consta na Tabela 22, na qual as amostras **7** e **12** foram analisadas antes de serem moídas, e depois.

Tabela 22- DS do polímero analisado sem a moagem no almofariz face ao polímero analisado após a moagem.

Amostra	DS Antes da moagem do polímero	DS Após a moagem do polímero
<b>7</b>	0,420	0,020
<b>12</b>	0	0,047

Ora, é possível observar que, a análise da amostra **7** antes de ser moída no almofariz, resultou num DS de 0,420. Este valor é bastante próximo do obtido para a amostra **1a**. Este resultado é inesperado, uma vez que, ao contrário da amostra **1a**, a amostra **7** não é, na sua grande maioria, solúvel. Assim, concluiu-se que foi analisada uma parte solúvel do polímero, não representativa do todo da amostra. De facto, após a moagem da mesma, já foi possível obter um DS de 0,020, mais aproximado do esperado.

Por outro lado, a amostra **12**, na análise antecedida à moagem, apresentava um DS de 0. Após a moagem, o DS subiu para o valor 0,047. Isto permitiu concluir que a primeira análise ocorreu numa fração não substituída, que, mais uma vez, não era representativa do total do polímero.

Outro fator que revelou ser um entravo na obtenção de valores de DS coerentes, foi a lavagem do polímero com *brine*. De facto, na purificação do polímero por diálise, enquanto a eliminação do excesso de base era controlada com uma fita medidora de pH, o mesmo não podia ser feito para a eliminação do NaCl. Isto impunha o risco de, ao evaporar o conteúdo da manga de diálise, obter não só o polímero, mas também precipitado de NaCl, o que levou a que, na maioria dos casos, se obtivesse valores de DS bastante elevados, que não iam de encontro à baixa solubilidade verificada. Este feito pode ser resultado de um curto tempo de purificação, ou da água da diálise não ter sido mudada vezes suficientes.

Assim, para as amostras cujos valores de DS eram superiores ao esperado, realizou-se uma segunda diálise. Na Tabela 23 encontram-se dois exemplos de amostras que tiveram de ser submetidas a esta segunda purificação.

Tabela 23- DS do polímero analisado após uma diálise, na qual havia presença excesso de NaCl, e DS do polímero analisado após duas diálises, sem excesso de NaCl.

Amostra	DS Após a primeira diálise	DS Após a segunda diálise
<b>8</b>	0,333	0,037
<b>29a</b>	0,688	0,036

Deste modo, as amostras **8** e **29a**, após a primeira purificação por diálise, apresentaram um DS de 0,333 e 0,688, respetivamente. Ambos os valores estão próximos ao DS da amostra **1a**, que apresentava características bastante diferentes.

Assim, ao purificar uma segunda vez estas amostras, foi possível eliminar o sódio em excesso que se encontrava em solução, resultando em valores de DS mais coerentes, isto é, de 0,037 para a amostra **8**, e 0,036 para a amostra **29a**.

Foi teorizado que os baixos DSs obtidos em todas as amostras em meio homogéneo deveram-se à difícil agitação do meio reacional, resultante da elevada viscosidade do mesmo.

Assim, as condições das amostras **5a**, **9a**, **13a**, **17a**, **21a**, **25a**, **29a** e **33a**, foram repetidas, desta vez, sob agitação mecânica.

Na Tabela 24 encontram-se os dados obtidos por ICP-AES destas amostras sintetizadas, e a sua massa e respetivo rendimento mássico.

Tabela 24- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogêneo e agitação mecânica, cálculo do respetivo DS, massa obtida e respetivo rendimento mássico.

Amostra	m Na ( $\mu\text{g}$ )	% Na	DS	m (mg)	$\eta$ mássico (%)
5b	7,50	0,376	0,013	73,95	8
9b	13,10	0,526	0,019	54,63	13
13b	53,80	2,221	0,084	36,60	54
17b	16,60	0,713	0,026	59,71	17
21b	16,20	0,700	0,025	50,04	16
25b	16,20	0,700	0,025	41,13	16
29b	30,40	1,461	0,054	66,44	30
33b	4,80	0,187	0,007	26,48	5

No Gráfico 1 encontram-se representados os DSs das amostras sintetizadas com agitação magnética, a azul, (5a, 9a, 13a, 17a, 21a, 25a, 29a e 33a), e o DS das amostras nas mesmas condições reacionais, com agitação mecânica, a cor-de-laranja (respetivamente, 5b, 9b, 13b, 17b, 21b, 25b, 29b e 33b).

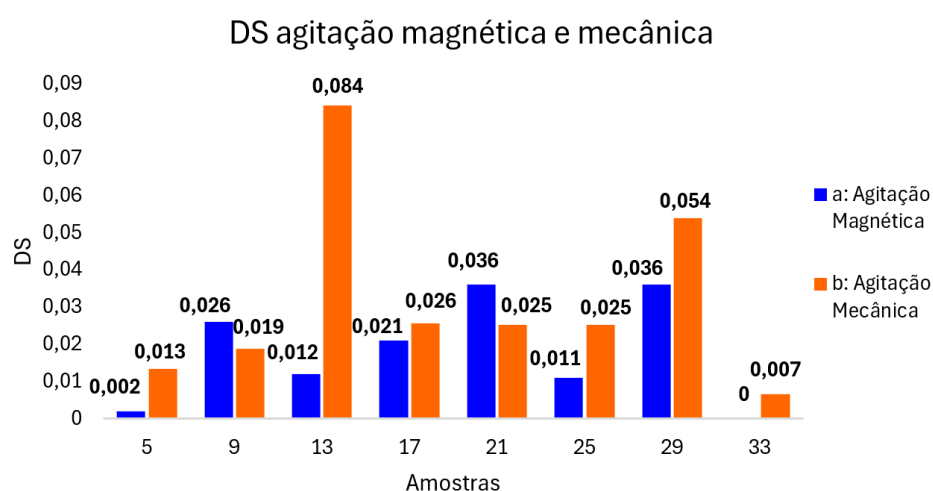


Gráfico 1- Comparação do DS das amostras sintetizadas em meio homogêneo em agitação magnética *versus* agitação mecânica.

Efetivamente, foram comparadas oito condições reacionais distintas, das quais, somente em seis se verifica um aumento de DS, quando a síntese é feita com agitação mecânica. Nestes casos, a diferença de DS foi até mais 68 centésimas, como se verifica para as amostras 13a e 13b. Por outro lado, nos dois casos em que o DS é superior na síntese com agitação magnética, como foi o caso das amostras 9a/9b e 21a/21b, a diferença no DS não se revela tão significativa, sendo que que esta diferença foi, no máximo, até 11 centésimas.

Assim, pode-se concluir que este fator tem influência na extensão da reação, no entanto é necessário ter em conta que, ao realizar a reação sob agitação mecânica, é necessário ter o balão aberto, exposto à atmosfera, o que implica alterações no meio reacional, podendo entrar água e ar no sistema.

Posto isto, colocou-se a hipótese de se poder alcançar um DS maior, se se fizesse aumentar a relação quantidade de solvente/reagentes. Esta teoria surgiu uma vez que, em vários casos, era observado NaBMA suspenso no balão, ao invés de dissolvido.

Assim, decidiu-se duplicar a quantidade do sistema de solventes, dissolvendo 2,5 % (m/m) de celulose. Esta variação foi feita em oito condições reacionais distintas, obtendo as amostras **5c, 9c, 13c, 15c, 17c, 21c, 25c, 29c e 33c**.

Na Tabela 25, encontram-se os dados obtidos por ICP-AES destas amostras, assim como a sua massa e respetivo rendimento mássico.

Tabela 25- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogéneo, com 2,5 % (m/m) de celulose, cálculo do respetivo DS, massa obtida e respetivo rendimento mássico.

Amostra	m Na ( $\mu\text{g}$ )	% Na	DS	m (mg)	$\eta$ mássico (%)
<b>5c</b>	10,50	0,521	0,023	57,43	61
<b>9c</b>	25,70	1,167	0,023	59,56	63
<b>13c</b>	19,80	0,740	0,024	37,81	40
<b>17c</b>	27,10	1,042	0,000	51,28	54
<b>21c</b>	46,20	2,139	0,030	56,26	59
<b>25c</b>	2,80	0,000	0,026	59,48	63
<b>29c</b>	6,00	0,222	0,096	80,05	85
<b>33c</b>	11,90	0,611	0,029	60,65	64

Por sua vez, no Gráfico 2 encontram-se representados os DSs das amostras sintetizadas com 5 % (m/m) de celulose, a azul, (**5a, 9a, 13a, 17a, 21a, 25a, 29a e 33a**), e o DS das amostras sintetizadas com 2,5 % (m/m) de celulose, a cor-de-laranja (respetivamente, **5c, 9c, 13c, 17c, 21c, 25c, 29c e 33c**).

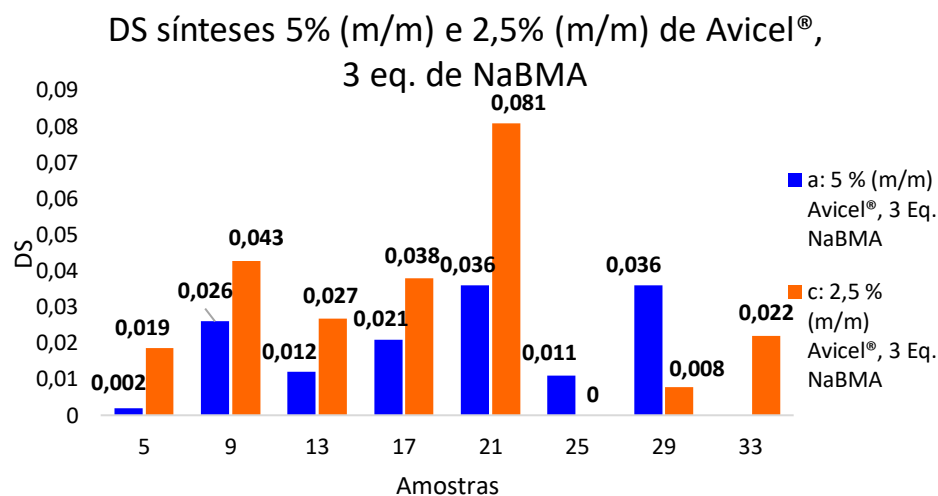


Gráfico 2- Comparação do DS das amostras sintetizadas com 5 % (m/m) de Avicel<sup>®</sup> versus 2,5 % (m/m) de Avicel<sup>®</sup>, com 3 equivalentes de NaBMA.

Em seis dos oito casos verifica-se uma melhoria no DS, havendo destaque na amostra **21c**, que possui um DS cujo valor é pouco mais do dobro da correspondente à amostra **21a**. Estes dados podem dever-se à melhor solubilização do eletrófilo. Para além disso, o facto de haver metade da massa de celulose por grama de solvente, pode também implicar uma menor viscosidade no sistema, resultando numa melhor agitação.

Numa tentativa de estudo da regioselectividade, decidiu-se sintetizar a DCMC, utilizando somente 1 ou 2 equivalentes de NaBMA. Decidiu-se também, nestas sínteses observar as diferenças entre a utilização de 5 % (m/m) de celulose e 2,5 % (m/m) de celulose.

Na Tabela 26, encontram-se os dados obtidos por ICP-AES e a massa obtida dos polímeros, sintetizados com 1 equivalente de NaBMA, com 5 % (m/m) (d) e 2,5 % (m/m) (e) de celulose (amostras **5d**, **5e**, **9d**, **9e**, **13d**, **13e**, **17d**, **17e**, **21d**, **21e**, **25d**, **25e**, **29d**, **29e** e **33d** e **33e**).

Tabela 26- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogéneo, com 5 % (m/m) (amostras d) e 2,5 % (m/m) de celulose (amostras e), com 1 equivalente de NaBMA, cálculo do respetivo DS, massa obtida e respetivo rendimento mássico.

<b>Amostra</b>	<b>m Na (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>% Na</b>	<b>DS</b>	<b>m (mg)</b>	<b><math>\eta</math> mássico (%)</b>
<b>5d</b>	12,20	0,50	0,018	73,95	78
<b>5e</b>	15,40	0,65	0,023	104,83	111
<b>9d</b>	4,30	0,22	0,008	36,60	39
<b>9e</b>	17,50	0,67	0,024	99,31	105
<b>13d</b>	7,40	0,38	0,013	50,04	53
<b>13e</b>	19,50	0,83	0,030	74,82	79
<b>17d</b>	12,40	0,60	0,022	66,44	70
<b>17e</b>	65,90	2,51	0,096	60,11	64
<b>21d</b>	3,50	0,14	0,005	69,00	73
<b>21e</b>	4,8	0,24	0,009	82,59	87
<b>25d</b>	4,40	0,17	0,006	59,30	63
<b>21e</b>	4,70	0,23	0,008	55,21	58
<b>29d</b>	6,50	0,14	0,005	86,49	92
<b>29e</b>	11,0	0,4922	0,018	91,29	97
<b>33d</b>	44,10	1,97	0,074	35,74	38
<b>33e</b>	13,90	0,67	0,024	28,77	30

No Gráfico 3 encontram-se representados os DSs das amostras sintetizadas com 1 equivalente de NaBMA, 5 % (m/m) de celulose, a azul, (**5d, 9d, 13d, 17d, 21d, 25d, 29d e 33d**), e o DS das amostras sintetizadas com 2,5 % (m/m) de celulose, a cor-de-laranja (respetivamente, **5e, 9e, 13e, 17e, 21e, 25e, 29e e 33e**).

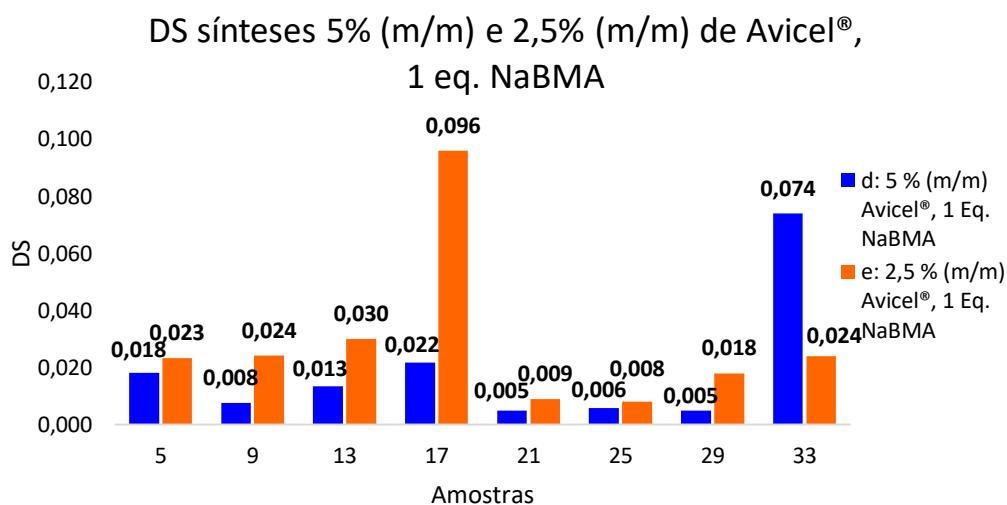


Gráfico 3- Comparação do DS das amostras sintetizadas com 5 % (m/m) de Avicel<sup>®</sup> versus 2,5 % (m/m) de Avicel<sup>®</sup>, com 1 equivalente de NaBMA.

Efetivamente, há uma tendência para um aumento do DS nas amostras com o dobro de LI por massa de celulose. É de notar que, apesar de ter sido utilizado somente 1 equivalente de NaBMA, os valores de DS não diferem muito dos verificados nas amostras sintetizadas com 3 equivalentes. Esta observação pode significar que, mesmo adicionando mais quantidade de NaBMA, este não reage na totalidade.

Por sua vez, na Tabela 27, encontram-se os dados obtidos por ICP-AES e a massa obtida dos polímeros, sintetizados com 2 equivalentes de NaBMA, com 5 % (m/m) (f) e 2,5 % (m/m) (g) de celulose (amostras 5f, 5g, 9f, 9g, 13f, 13g, 17f, 17g, 21f, 21g, 25f, 25g, 29f, 29g e 33f e 33g).

Tabela 27- Dados obtidos por ICP-AES das amostras sintetizadas em meio homogéneo, com 5 % (m/m) (amostras d) e 2,5 % (m/m) de celulose (amostras e), com 2 equivalentes de NaBMA, cálculo do respetivo DS, massa obtida e respetivo rendimento mássico.

Amostra	m Na ( $\mu\text{g}$ )	% Na	DS	m (mg)	$\eta$ mássico (%)
5f	20,40	1,01	0,037	54,6	58
5g	15,40	0,63	0,023	91,56	97
9f	7,1	0,2998	0,011	59,71	63
9g	0,00	0,00	0,000	92,74	98
13f	19,00	0,88	0,032	41,13	44
13g	14,40	0,72	0,026	76,91	81
17f	33,40	1,22	0,045	26,48	28
17g	17,50	0,80	0,029	4,97	5
21f	6,80	0,29	0,010	69,53	74
21g	5,9	0,2834	0,010	95,94	102
25f	6,20	0,24	0,009	32,39	34
25g	50,80	2,26	0,086	40,15	43
29f	57,30	2,36	0,090	88,62	94
29g	8,3	0,3723	0,013	72,75	77
33f	9,2	0,4454	0,016	58,50	62
33g	11,60	0,45	0,016	36,27	38

No Gráfico 4 encontram-se representados os DSs das amostras sintetizadas com 2 equivalentes de NaBMA, com 5 % (m/m) de celulose, a azul, (5f, 9f, 13f, 17f, 21f, 25f, 29f e 33f), e o DS das amostras sintetizadas com 2,5 % (m/m) de celulose, a cor-de-laranja (respetivamente, 5g, 9g, 13g, 17g, 21g, 25g, 29g e 33g).

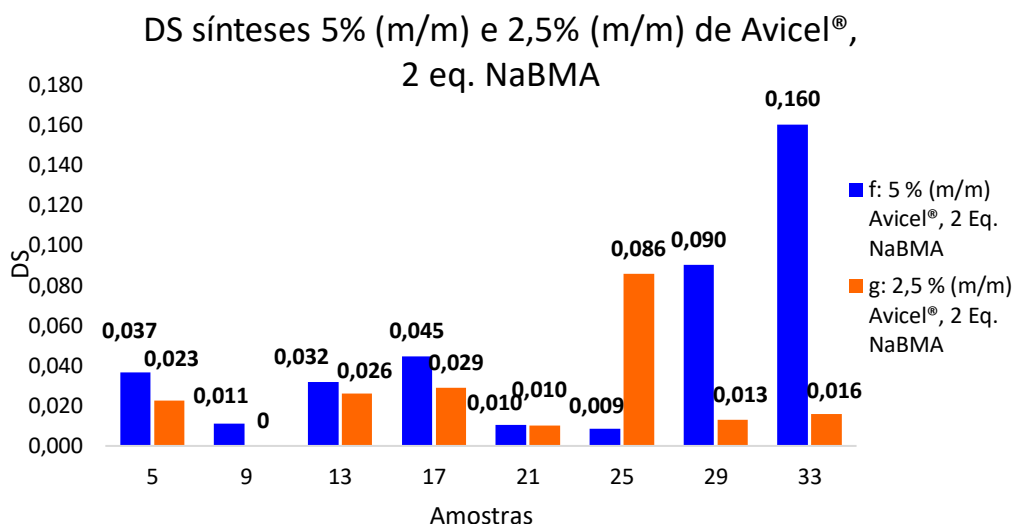


Gráfico 4- Comparação do DS das amostras sintetizadas com 5 % (m/m) de Avicel<sup>®</sup> versus 2,5 % (m/m) de Avicel<sup>®</sup>, com 2 equivalentes de NaBMA.

Do mesmo modo, não se verificam diferenças significativas no DS destas amostras e das sintetizadas com 3 e 1 equivalentes, comprovando mais uma vez a insignificância da quantidade de eletrófilo adicionado na reação, uma vez que este não reage em longa extensão.

Assim, conclui-se que a derivatização teve sucesso, uma vez que foi possível obter o derivado esperado, no entanto, esta não teve a extensão esperada, não tendo sido possível a obtenção de DSs superiores a 0,1 e celulose facilmente processável, isto é, solúvel. Efetivamente, estes resultados podem dever-se ao facto do NaBMA não dissolver totalmente no sistema de solventes, mesmo quando é adicionada uma maior quantidade de solvente (2,5 % (m/m) neste caso). De modo a contornar esta insolubilidade, poderia ser utilizado um contra ião orgânico, como por exemplo, o tetrabutílamónio, ao invés do sódio. Este poderia permitir uma maior solubilidade do eletrófilo, sendo que, após a reação de derivatização, este voltaria a ser trocado com o ião de sódio, sendo então possível o cálculo do DS por ICP-AES. Outra alternativa é a síntese de análogos da DCMC, isto é, derivados com diferenças estruturais, mas características (como o pKa) semelhantes, podendo substituir a DCMC nas suas aplicações.

### 3.4.4 Análise estatística dos resultados obtidos.

No decorrer deste trabalho, foram sintetizadas um total de oitenta e nove amostras de DCMC em meio homogêneo. Nestas reações, variou-se o LI utilizado e a sua fração molar, o co-solvente, a agitação, o número de equivalentes de NaBMA e a percentagem mássica de celulose dissolvida no LI. A modificação destas variáveis permitiu obter produtos com diferentes DSs, contudo, o elevado número de variáveis nas sínteses realizadas dificulta o estabelecimento do impacto de cada uma no DS.

De modo a entender o impacto de cada uma destas variáveis no DS final do produto, foi aplicado o método estatístico *Principle Component Analysis* (Análise de Componentes Principais, PCA), uma vez que este permite obter os componentes principais e obter mais dados relativamente ao peso que cada uma das variáveis (ou no seu conjunto) tem nos resultados obtidos. Estes, consistem numa combinação linear das variáveis que melhor explicam a variância das amostras [83], [84].

Inicialmente, foi gerada uma matriz de correlação utilizando as variáveis descritas anteriormente. Após definir as variáveis IL, co-solvente, e agitação como categóricas, foi possível gerar a matriz de correlação que consta na Figura 49.

	IL	Co-solvente	X(IL)	% Avicel® (m/m)	Eq BMA	Agitação	DS
IL	1	0,01484	0,13858	-0,00912	-0,01038	0,00472	-0,01876
Co-solvente	0,01484	1	0,10375	-0,00683	-0,00777	0,00353	0,13061
X(IL)	0,13858	0,10375	1	-0,15954	-0,18161	0,08252	0,06861
% Avicel® (m/m)	-0,00912	-0,00683	-0,15954	1	0,359	0,19096	-0,02355
Eq BMA	-0,01038	-0,00777	-0,18161	0,359	1	0,21737	0,06717
Agitação	0,00472	0,00353	0,08252	0,19096	0,21737	1	0,05293
DS	-0,01876	0,13061	0,06861	-0,02355	0,06717	0,05293	1

Figura 49- Matriz de correlação obtida para as variáveis e DS das amostras de DCMC sintetizadas em meio homogêneo.

Após análise dos resultados obtidos na matriz de correlação, verifica-se que o co-solvente é a variável com maior influência no DS, apesar de apresentar um valor que ainda é considerado baixo. Para que houvesse uma correlação evidente entre as variáveis, estas deveriam ter um valor acima de 0,3, o que não acontece com nenhuma das variáveis em estudo. Considerando que a variável "co-solvente" poderá ser a que apresenta melhor correlação com

o DS obtido, a análise que se segue rege-se maioritariamente sob de modo a relacionar estas duas variáveis.

Após análise da matriz de correlação, foi realizada uma análise de PCA com as mesmas variáveis. O resultado da matriz correlação relativamente aos componentes principais está apresentada na Figura 50.

	Valor Próprio	Percentagem de Variância	Cumulativa
1	1,58383	22.63%	22.63%
2	1,25186	17.88%	40.51%
3	1,06731	15.25%	55.76%
4	0,92614	13.23%	68.99%
5	0,86782	12.40%	81.39%
6	0,68368	9.77%	91.15%
7	0,61936	8.85%	100.00%

Figura 50- Valores próprios da matriz de correlação obtida para as variáveis e DS das amostras de DCMC sintetizadas em meio homogéneo.

Esta tabela permite verificar qual a variância total da amostra é representada num dado número de componentes, sendo que a análise com dois componentes resulta numa variância total de 40,51 % da amostra.

Por sua vez, a extração dos vetores dos valores próprios, apresentados na Figura 51, permite identificar quais os componentes principais com maior influência na explicação da variabilidade dos dados.

	Coefficients of PC1	Coefficients of PC2
IL	-0,09872	0,28809
Co-solvente	-0,06767	0,48787
X(IL)	-0,33224	0,53224
% Avicel®(m/m)	0,59396	0,02799
Eq BMA	0,61541	0,09592
Agitação	0,37797	0,39188
DS	0,0301	0,48183

Figura 51- Vetores dos valores próprios dos componentes principais.

Verificou-se que o PC2 (*principal component 2*) atribui uma maior importância às variáveis do co-solvente e DS. Ao analisar o gráfico de declive, percebemos que a % de variância perto dos 90% só é explicada perto dos 6 componentes principais, mostrando uma vez mais a complexidade e a falta de correlação direta com as variáveis em estudo. Deste modo, realizou-se a análise por PCA, utilizando os componentes principais PC1 e PC2, que explicam somente 40% da variância total da análise (Figura 52).

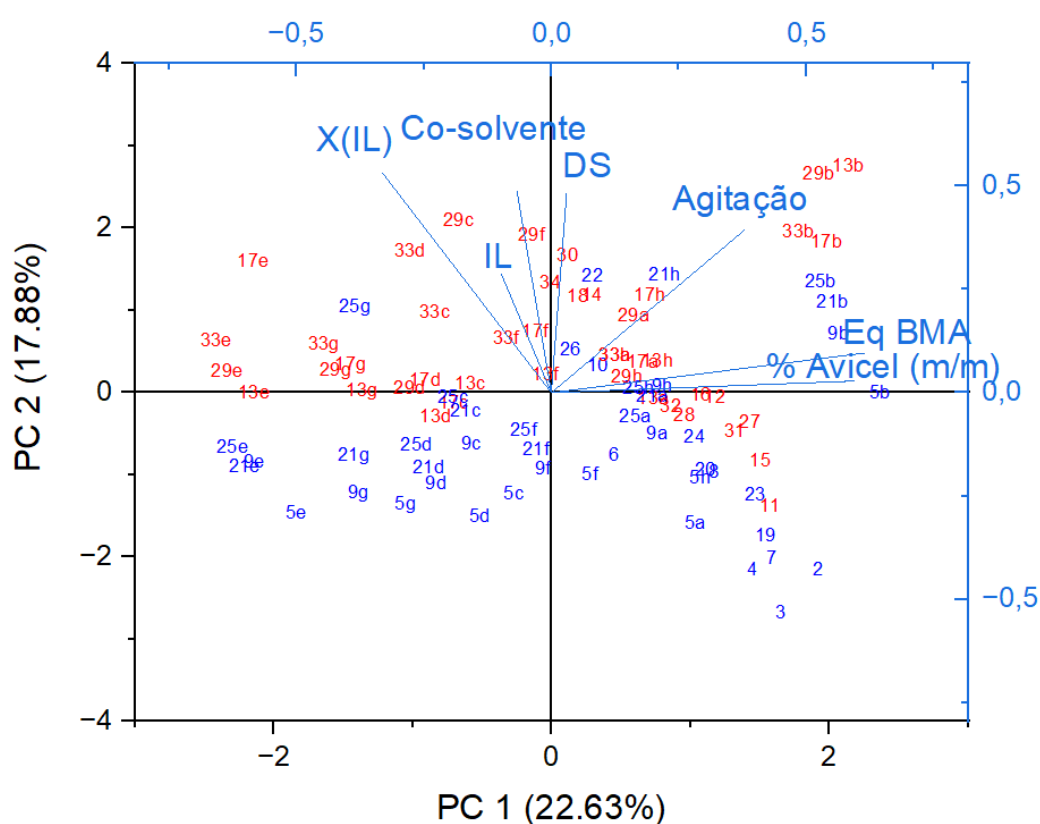


Figura 52- Plot obtido pela análise por PCA utilizando os componentes principais 1 e 2. As etiquetas dos dados correspondem à denominação das amostras, a azul encontram-se representadas as amostras sintetizadas com DMSO, e a vermelho com DMF.

É possível verificar que o PC1 responde a 22,63 % da variância da amostra, e o PC2 a 17,88 %. De facto, a variância cumulativa explicada pelos componentes principais atinge somente uma percentagem de 40,51 %. Isto implica que mais de metade da variabilidade dos dados não é representada nesta análise. Este valor indica a baixa confiança nos resultados e

reforça que se trata uma análise preliminar, que não nos permite inferir com precisão o impacto real destas variáveis no resultado das reações.

Não obstante, é possível a identificação dois possíveis grupos, nos quais as amostras sintetizadas com DMF como co-solvente tendem a apresentar um DS mais elevado. Contudo, fazendo uma análise ANOVA com teste de Tuckey usando o co-solvente como fator não há diferenças significativas entre ambos para  $p = 0.05$ .

É ainda importante referir, que apesar desta tendência verificada estatisticamente de um aumento de DS, na ótica de síntese orgânica, este aumento não é significativo, uma vez que todas as amostras possuem um DS inferior a 0,1, não apresentando grandes diferenças a nível de possíveis aplicações do polímero. Para que esta análise pudesse dar mais informações relativamente ao impacto das variáveis, seria importante obter resultados com maior variação de DS, o que não se verificou no decorrer deste trabalho. A otimização destas reações poderá gerar novos dados para alimentar esta análise tornando-a mais robusta.

### 3.4.5 Análise por XRD

As amostras Avicel<sup>®</sup>, **5h** e **29h** foram analisadas por XRD, de modo a entender o impacto dos tratamentos químicos realizados no índice de cristalinidade (CI) da celulose. O cálculo do CI fornece informação acerca de qual a quantidade relativa de material cristalino em cada amostra [85].

No estudo da cristalinidade de amostras de celulose, é usualmente aplicado o método da altura do pico de Segal, segundo o qual, a altura do pico situado entre os ângulos de 22 ° e 23 ° representa a soma dos componentes cristalinos e amorfos da amostra de celulose, enquanto o mínimo a cerca de 18 ° representa o componente amorfo [85], [86].

Assim, o cálculo do CI pode ser expresso pela Equação 2.

$$CI = 100 \times \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}}$$

Equação 2- Equação para o cálculo do CI para materiais celulósicos [85], [86].

Efetivamente, o termo " $I_{200}$ " corresponde à intensidade do pico a 200, isto é, o que se encontra situado entre os ângulos  $22^\circ$  e  $23^\circ$ . Por sua vez, o termo " $I_{AM}$ " é referente à intensidade a cerca de  $18^\circ$  [85], [86].

Deste modo, as amostras foram analisadas no difratômetro de pós, cujo respetivo difractograma se encontra na Figura 53.

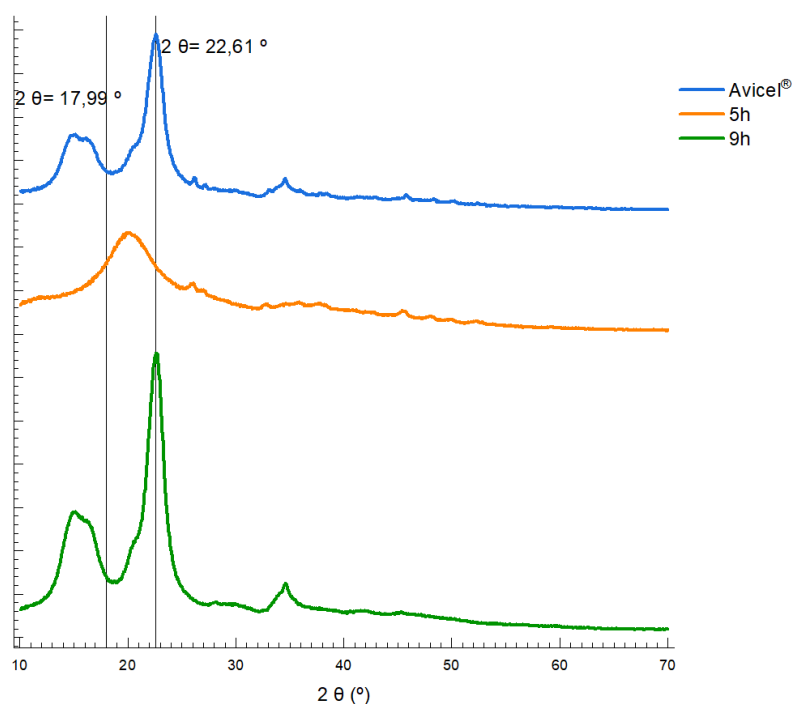


Figura 53- Difractograma de XRD da Avicel® (azul), amostra **5h** (cor-de-laranja) e **29h** (verde).

A Avicel® foi analisada de modo a ser o grupo de controlo, uma vez que esta não foi submetida a qualquer tratamento ou transformação química. Efetivamente, esta pode ser comparada com a amostra **5h**, que sofreu derivatização seguida de regeneração, e com a amostra **29h**, que foi somente regenerada. Por observação do difractograma, é possível identificar semelhanças na Avicel® e na amostra **29h**. Efetivamente, a apresentação estreita do pico a cerca de  $22^\circ$  é indicativa de uma zona de maior cristalinidade, uma vez que quanto menor a largura do pico, menor a mobilidade e desordem molecular [85]. Já a amostra **5h**, para além de apresentar um difractograma visivelmente distinto, o seu pico apresenta um maior alargamento, o que, por sua vez, pode ser indicativo de uma maior mobilidade e desordem molecular [85].

O cálculo do CI destas amostras foi efetuado aplicando o método da intensidade de pico de Segal. Assim, foram utilizados os ângulos a 17,99 ° e 22,61 °, obtendo os valores de  $I_{AM}$  e  $I_{200}$ , respetivamente. Na Tabela 28 encontram-se as respetivas intensidades e o CI calculado para as três amostras.

Tabela 28- Dados obtidos por XRD para a Avicel<sup>®</sup>, amostra **5h** e amostra **29h**.

Amostra	$I_{AM}$	$I_{200}$	CI (%)
Avicel <sup>®</sup>	14096	65346	78,43
<b>5h</b>	17916	17016	-5,29
<b>29h</b>	10502	42101	75,06

De facto, o CI calculado para a Avicel<sup>®</sup> foi de 78,43 %, sendo este um valor relativamente elevado, principalmente quando comparando com o obtido para a amostra **5h**, cujo valor se aproxima de 0 %, validando assim as conclusões apresentadas anteriormente por observação do difractograma. Esta observação vai ao encontro do esperado, uma vez que a amostra **5h** se encontra derivatizada, o que implica que os grupos hidroxilo substituídos, que poderiam atuar como doadores ou aceitadores de ligações de hidrogénio, já não estão disponíveis. Além disso, a introdução de grupos mais volumosos sugere um distanciamento das cadeias de celulose, dificultando o estabelecimento de ligações de hidrogénio nos átomos aceitadores/doadores disponíveis.

Por sua vez, a amostra **29h**, que não se encontra derivatizada, apresenta um CI mais próximo do calculado para a Avicel<sup>®</sup>, isto é, de 75,06 %. Este valor de elevada cristalinidade vai de encontro com o esperado, uma vez que houve disrupção das ligações de hidrogénio com a dissolução do polímero, sendo estas reestabelecidas com a regeneração do mesmo.

O facto deste valor ser ligeiramente inferior ao verificado para a Avicel, pode ser explicada pelo facto da celulose regenerada se apresentar na forma de celulose II, cuja conformação adotada é a de tg, havendo uma maior mobilidade do grupo hidroxilo em C3, resultando numa menor uniformidade na rede de ligações de hidrogénio

### 3.4.6 Análise da DCMC por TD-NMR

Foram escolhidas algumas amostras para a análise por TD-NMR (*Time Domain Nuclear Magnetic Resonance*).

Deste modo, foram selecionadas quatro condições reacionais em meio homogéneo. Estas amostras foram sintetizadas em maior escala, partindo de 150 mg de Avicel<sup>®</sup>, em vez dos habituais 50 mg. O *scale-up* destas reações deveu-se à necessidade de uma quantidade superior à anteriormente obtida, uma vez que a análise por TD-NMR foi realizada com a amostra no estado sólido.

Assim, foram sintetizadas as amostras **5h, 9h, 17h e 29h**, cujas condições reacionais constam na Tabela 29.

Tabela 29- Condições da síntese de DCMC em condições homogéneas, partindo de 150 mg de Avicel<sup>®</sup>.

Amostra	LI	Solvente	X(IL)	% Avicel <sup>®</sup> (m/m)	Eq BMA	Agitação
5h	[DBUH][OAc]	DMSO	0,5	5	3	Magnética
9h	[DBNH][OAc]	DMSO	0,6	5	3	Magnética
17h	[DBNH][OAc]	DMF	0,6	5	3	Magnética
29h	[DBUeT][DEP]	DMF	0,6	5	3	Magnética

Por sua vez, na Tabela 30 encontram-se os dados obtidos por ICP-AES, assim como a sua massa e respetivo rendimento mássico.

Tabela 30- Dados obtidos pela análise por ICP-AES, a massa obtida do polímero e o respetivo rendimento mássico.

Amostra	m Na (µg)	% Na	DS	m (mg)	η mássico (%)
5h	16,60	0,80	0,029	153,02	16,18
9h	27,40	1,46	0,054	164,4	17,39
17h	38,80	1,64	0,061	161,8	17,11
29h	0,00	0,00	0,000	136,99	14,49

Para além destas quatro amostras, a amostra sintetizada heterogeneamente com 3 equivalentes de NaBMA, isto é, a amostra **1a**, foi também analisada, assim como a Avicel<sup>®</sup>.

Assim, procedeu-se à análise destes seis polímeros no relaxómetro, utilizando o *software* Minispec 003. Desta análise, resultou um valor de  $T_2$  para cada amostra. Ora, é importante ter em conta que estas amostras possuem um carácter heterogéneo, a nível de distribuição de grupos substituintes e/ou a nível de rigidez. Consequentemente, em cada uma deverão existir

diversas populações com diferentes tempos de relaxação transversal, sendo que este valor de  $T_2$  obtido para cada amostra corresponde a uma sobreposição linear dos diferentes tempos de relaxação ao longo do polímero, o que torna necessário um processamento adicional para poder retirar conclusões adicionais. Deste modo, os dados obtidos foram tratados no programa CONTIN, que permitiu a aplicação da transformada inversa de Laplace, obtendo assim uma desconvolução dos valores de  $T_2$ .

Na Figura 54 encontram-se representados os dados obtidos sob a forma intensidade (%) versus  $T_2$  (ms).

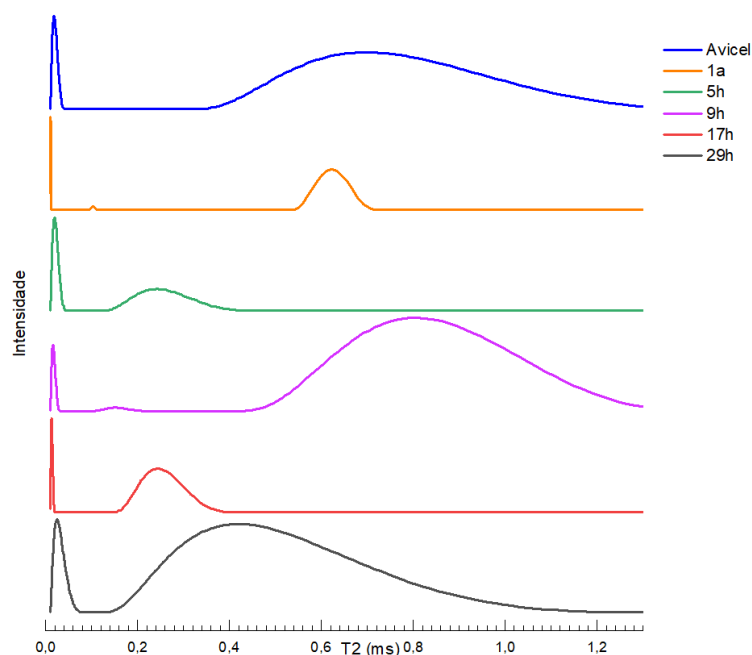


Figura 54- Representação dos dados obtidos através da aplicação do ILT com o programa CONTIN.

Inicialmente, é importante entender que este tipo de análise fornece informação acerca da interação da água com o polímero [87]. Neste caso, a análise foi realizada com o polímero no estado sólido, implicando que as observações nesta análise correspondem à água estrutural retida na celulose. Na Figura 54, são identificáveis  $T_2$  inferiores a 1 ms. Esta observação vai de encontro à literatura, que estabelece este valor em polímeros com água entre 4,5 % e 6,5 % (m/m) [87].

É fulcral entender que as observações verificadas para um polímero não podem ser generalizadas para todas as amostras, uma vez que há um elevado peso da morfologia e cristalinidade no  $T_2$  [87]. Efetivamente, o valor de  $T_2$  pode variar de acordo com a força de interação das moléculas de água com a celulose, sendo que quanto maior esta força, menor o  $T_2$  [87]. Esta observação deve-se ao facto das zonas de maior organização possuírem menor mobilidade e menor distância internuclear dos núcleos vizinhos, resultando numa maior interação magnética dipolo-dipolo, logo, uma relaxação mais rápida [88], [89], [90].

Assim, é possível atribuir  $T_2$  mais curto a relaxação das zonas mais rígidas, e  $T_2$  mais longos à relaxação das zonas menos rígidas.

Ao analisar as amostras sintetizadas é importante considerar dois fatores destas amostras, que podem fazer variar a sua organização, quando comparadas com a Avicel<sup>®</sup>.

O primeiro fator diz respeito ao tratamento da celulose. De facto, na amostra **1a** houve um passo de mercerização, anteriormente à derivatização, com uma solução aquosa de NaOH, o que provocou uma disrupção da organização do polímero, devido à quebra das ligações de hidrogénio e à separação das cadeias lineares, resultando assim na conversão irreversível da forma de celulose I na forma de celulose II [17], [18], [25], [26], [27]. Por sua vez, as amostras **5h**, **9h**, **17h** e **29h** foram dissolvidas e posteriormente recristalizadas, o que, respetivamente, destrói a estrutura da celulose I e regenera as ligações de hidrogénio sob a forma de celulose II. O segundo fator a considerar é a modificação estrutural resultante da introdução da unidade de ácido malónico.

A comparação destas amostras com a Avicel<sup>®</sup> permite observar tempos de relaxação mais curtos em praticamente todas elas, o que pode implicar que a regeneração da celulose provoca uma maior organização da rede de ligações de hidrogénio, havendo um maior aprisionamento das moléculas de água da celulose. A amostra **9h** não apresenta este comportamento, o que pode ser resultado de um diferente mecanismo de recristalização da mistura do LI [DBNH][OAc] com o co-solvente orgânico DMSO, que provoca menor rigidez da estrutura de celulose II. Na amostra **29h** verifica-se a diminuição do  $T_2$ , no entanto esta não é tão acentuada nas amostras derivatizadas, o que implica que, tal como esperado, as unidades de ácido malónico adicionadas também contribuem para a diminuição do  $T_2$ , uma vez que os seus dois grupos ionizáveis por unidade interagem com a água.

Em suma, é evidente que a derivatização da celulose leva a variações no tempo de relaxação transversal das amostras. Devido à complexidade das amostras derivatizadas e aos

fatores que influenciam o comportamento de relaxação  $T_2$  acima referidos, seria vantajoso analisar um maior número de amostras com uma gama mais vasta de valores de DS. Esta abordagem permitiria o desenvolvimento de uma metodologia de relaxação para medir os valores de DS com maior exatidão.

## 3.5 Reciclagem e Reutilização dos LI

Tal como visto anteriormente, uma das vastas vantagens dos LIs é a sua capacidade de estes serem recuperados [49], [52], [53], [54].

Efetivamente, após a síntese dos derivados de celulose em meio homogéneo, os polímeros foram precipitados em metanol, e filtrados a vácuo, de modo a arrastar o LI. Após este passo, o metanol foi evaporado, obtendo um líquido viscoso, de tonalidade ligeiramente mais escura à tonalidade inicial do LI.

Este procedimento foi realizado para 17 LI, utilizados na síntese das amostras **5a**, **5c**, **9a**, **9c**, **13a**, **13c**, **17a**, **17c**, **17h**, **21a**, **21c**, **25a**, **25c**, **29a**, **29c**, **33a** e **33c**.

### 3.5.1 Caracterização dos LIs recuperados por $^1\text{H}$ NMR e $^{13}\text{C}$ NMR

De modo a confirmar o sucesso da recuperação dos LIs e identificar a ocorrência de degradação do mesmo, 50 mg de cada LI foi dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado por  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR.

Esta análise permitiu verificar que somente o LI [DBNH][OAc] com o co-solvente DMF, ou seja, nas condições das amostras **17a**, **17c** e **17h**, foram as únicas que foi recuperado sem degradação.

Na Figura 55 encontra-se o espectro de  $^1\text{H}$  NMR da amostra **17a**.

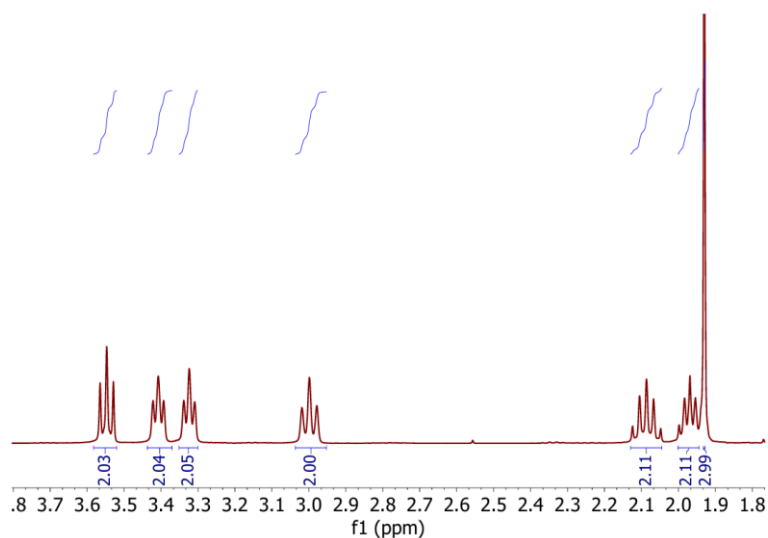


Figura 55- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR do LI recuperado da amostra **17a**, em clorofórmio deuterado.

De facto, são facilmente identificados os quatro tripletos entre 3,6 ppm e 3 ppm, sendo estes respetivamente, do menos blindado para o mais blindado, H7, H1, H3 e H5. Seguem-se, respetivamente, os quintupletos H6 e H2, a aproximadamente 2,1 ppm e 2,0 ppm. Para além da identificação dos sinais do catião do LI, o grupo metilo do anião acetato é identificável a campo mais alto, sob forma de singuleto, com integração para três protões.

Este espectro permite concluir a presença do LI, com o rácio catião/anião correto, e a ausência de produtos secundários.

Na Figura 56 encontra-se o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mesma amostra.

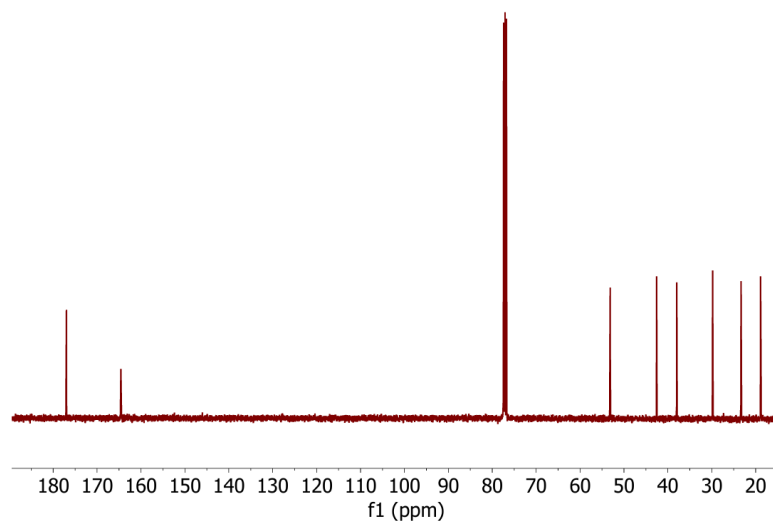


Figura 56- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do LI recuperado da amostra **17a**, em clorofórmio deuterado

Neste, o sinal mais desblindado corresponde ao carbono quaternário do acetato, C8. Segue-se o carbono quaternário do catião, C4. Seguem-se consecutivamente os sinais do catião, C7, C3, C1 e C5. O penúltimo sinal corresponde ao C9. O último sinal, a cerca de 19 ppm, corresponde à sobreposição dos sinais dos carbonos C6 e C2.

Ora, o espectro apresenta os nove carbonos do LI. Assim, é possível, mais uma vez, concluir que o LI foi recuperado intacto e sem impurezas.

Tal como referido anteriormente, o mesmo não se verificou para os restantes LIs, cujos espectros se encontram em Anexo (A.3). Um exemplo é o LI **13a**, cujo espectro de  $^1\text{H}$  NMR encontra-se na Figura 57, e de  $^{13}\text{C}$  NMR na Figura 58.

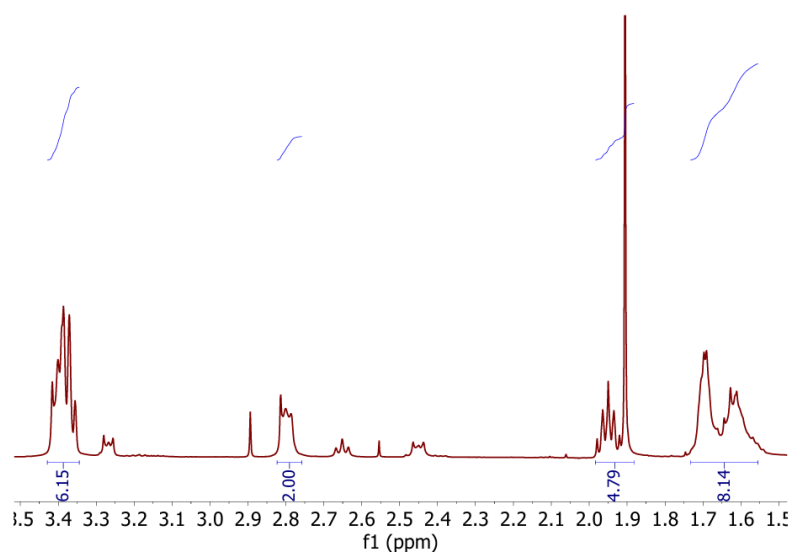


Figura 57- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR do LI recuperado da amostra **13a**, em clorofórmio deuterado.

Seria de esperar a fácil identificação de três tripletos com integração de dois, a cerca de 3,4 ppm, correspondentes aos protões H1, H7 e H9. De facto, estes três sinais encontram-se totalmente sobrepostos neste desvio químico, sendo difícil a observação da sua multiplicidade. Não obstante, a integração deste multipletto é de seis protões, assim como esperado.

Segue-se o tripleto correspondente a H5. O quintupletto H8 é identificado junto do singuleto H11. Estes sinais deveriam somar uma integração de 5 protões, o que, não se verifica.

Isto permite concluir que a razão catião/anião do LI não se encontra de 1:1.

Por fim, os sinais de H2, H3 e H4 encontram-se abaixo de 1,85 ppm. A integração dos mesmos ultrapassa o total de 6 protões que seria de esperar, podendo concluir-se a presença de impurezas. Para além disso, são observáveis sinais de menor intensidade que podem ser resultado da presença de impurezas ou da hidrólise do LI.

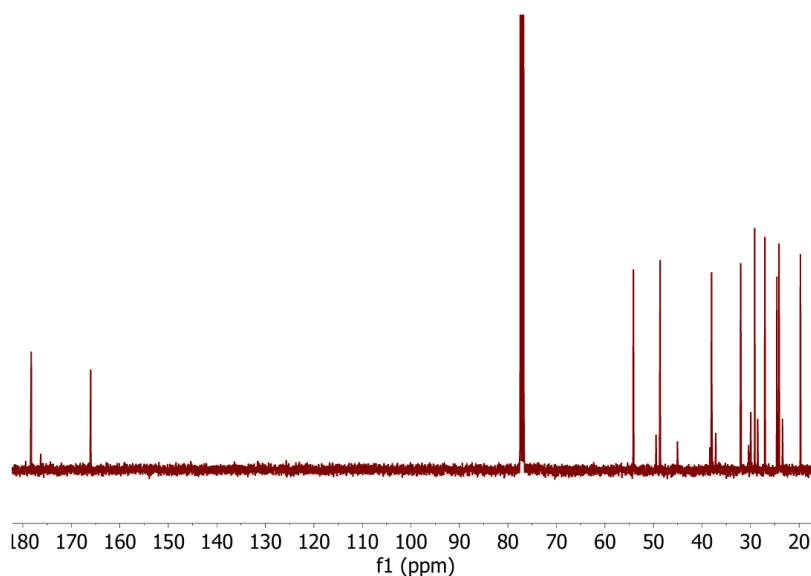
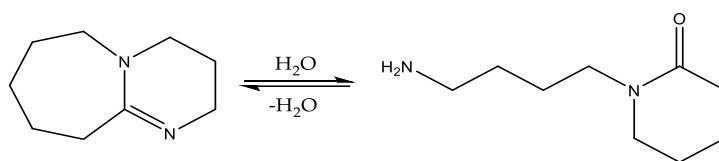


Figura 58- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do LI recuperado da amostra **13a**, em clorofórmio deuterado.

A presença de substâncias diferentes ao LI é também identificável no espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR. De facto, seria de esperar a observação de onze protões, dos quais dois quaternários. Efetivamente, na zona dos carbonos quaternário, identifica-se não só os carbonos 10 e C6, a cerca de 178 ppm e 167 ppm, respetivamente, mas também um sinal de baixa intensidade a cerca de 176 ppm. Este sinal pode corresponder ao carbonilo do produto de hidrólise do catião, que se encontra no Esquema 39.



Esquema 39- Equilíbrio entre o DBU e o seu produto de hidrólise.

Para além disso, na zona em campo alto do espectro, encontram-se pelo menos dezassete sinais, ao invés dos nove esperados. Assim, conclui-se a degradação do LI, pelo que a sua utilização em novas sínteses de DCMC não é viável.

Em suma, somente os LIs **17a**, **17c** e **17h** reuniram as características necessárias para ser utilizados uma segunda vez, na síntese em condições homogéneas de DCMC.

### 3.5.2 Quantificação do sódio retido no LI

De modo a averiguar se o LI retém sais de NaBMA, os mesmos foram analisados por ICP-AES.

Assim, na Tabela 32 encontram-se os dados obtidos nesta análise, assim como a massa de LI recuperada e o respetivo rendimento.

Tabela 31- Dados obtidos por ICP-AES dos Lis recuperados na respetiva síntese, massa obtida e respetivo rendimento.

Amostra	m Na ( $\mu\text{g}$ )	% Na	m LI recuperado (g)	$\eta$ (%)
LI 5a	0,3058	7,20	0,802	105,54
LI 5c	0	0,00	1,683	110,75
LI 9a	0,3106	6,30	0,759	102,50
LI 9c	0	0,00	1,093	73,86
LI 13a	0,6196	6,80	0,872	113,19
LI 13c	0,1826	5,40	1,567	101,08
LI 17a	0,4179	14,70	0,761	101,48
LI 17c	0,7452	14,90	0,082	5,45
LI 17h	0,5271	10,54	2,120	94,22
LI 21a	0	8,40	0,818	100,99
LI 21c	0,3729	8,50	1,566	96,68
LI 25a	0,01824	4,20	0,776	96,95
LI 25c	1,0458	26,70	1,345	84,06
LI 29a	0,3061	4,50	0,734	89,48
LI 29c	0,7928	15,90	1,864	113,67
LI 33a	0,3107	6,20	0,512	63,21
LI 33c	0,3533	7,00	1,475	91,07

É de destacar amostras como a **17c**, no qual apenas 5,45 % do LI foi recuperado. A massa reduzida que foi possível obter pode ser explicada pelo aprisionamento do LI na celulose, sendo que esta não foi totalmente arrastada pelo metanol. Outras amostras, como por exemplo, a **5a**, possuem um rendimento superior a 100 %. Esta observação pode ser devido à presença de sais como o NaBMA, presença de MeOH, que não pode não ter sido evaporado na totalidade anteriormente à análise, ou até mesmo à presença do co-solvente orgânico DMSO ou DMF.

Pela análise por ICP-AES, verifica-se a presença de sais de sódio na grande maioria dos casos. Assim, conclui-se que há uma retenção destes sais por parte do LI, o que, poderá ter influência nas seguintes sínteses de DCMC.

É ainda de notar que a utilização do dobro da quantidade solvente não implica uma maior ou menor retenção destes sais.

### 3.5.3 Reutilização dos Lis na síntese de DCMC

Dado o sucesso na recuperação dos Lis **17a**, LI **17c** e LI **17h** na sua integralidade, estes foram reutilizados, sintetizando, respetivamente, as amostras **17a<sub>2</sub>**, **17c<sub>2</sub>** e **17h<sub>2</sub>**.

O procedimento para a síntese destas amostras foi idêntico ao procedimento de síntese das amostras em meio homogéneo. Efetivamente, nas sínteses **17c<sub>2</sub>** e **17h<sub>2</sub>**, na qual não foi possível a recuperação de 100 % de LI, foi adicionado LI novo ao sistema, perfazendo a quantidade necessária de LI para a respetiva síntese.

De modo a averiguar o efeito desta segunda reação no LI, estes foram analisados por <sup>1</sup>H NMR e <sup>13</sup>C NMR. Na Figura 59 encontra-se o espectro de protão do LI utilizado na síntese da amostra **17a<sub>2</sub>**, e na Figura 60 o seu espectro de carbono.

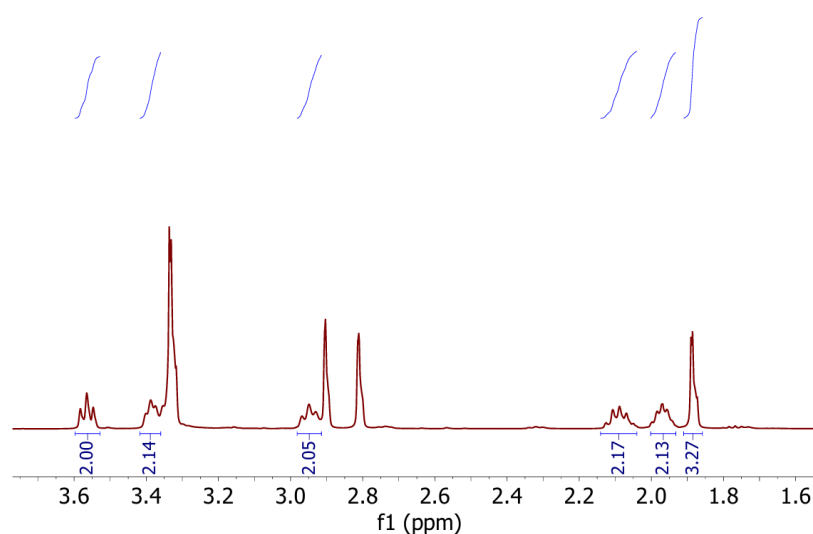


Figura 59- Espectro de <sup>1</sup>H NMR do LI utilizado na síntese da amostra **17a<sub>2</sub>**, em clorofórmio deuterado.

Verifica-se que a multiplicidade dos sinais não é tão facilmente identificável e a presença de sinais não correspondentes ao LI. Por outro lado, o sinal do grupo metilo do ião acetato não aparenta ser um singuleto, por estar sobreposto com outros sinais. Para além disso, a integração deste sinal permite concluir que, ao contrário de anteriormente, o rácio catião/anião não se encontra 1:1.

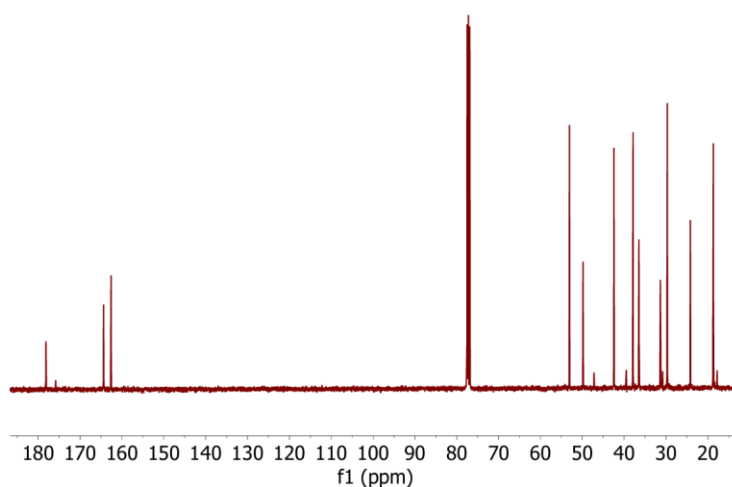


Figura 60- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do LI utilizado na síntese da amostra **17a<sub>2</sub>**, em clorofórmio deuterado.

Por observação do espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR é possível concluir a presença de impurezas.

Efetivamente, seria de esperar ver dois sinais na zona de carbonos quaternários, sendo que se observa quatro. De facto, a presença do pequeno sinal a aproximadamente 176 ppm pode indicar que se formou o produto de hidrólise do DBU. Por outro lado, a campo alto, identificam-se pelo menos treze sinais, pelo que seria de esperar a observação de nove. Assim, conclui-se que o LI não foi recuperado totalmente intacto e puro.

O mesmo foi verificado para os LIs das sínteses **17c<sub>2</sub>** e **17h<sub>2</sub>**.

Na Tabela 32 encontram-se os dados obtidos por ICP-AES, assim como a massa e a respetiva percentagem de LI recuperada.

Tabela 32- Dados obtidos por ICP-AES dos LIs recuperados na respetiva síntese, massa obtida e respetivo rendimento.

Amostra	% Sódio	m Sódio (mg)	m recuperada (mg)	% LI recuperada
LI 17a <sub>2</sub>	0,421	9,30	0,465	61,85
LI 17c <sub>2</sub>	0,591	12,0	1,497	99,13
LI 17h <sub>2</sub>	2,020	44,00	2,483	102,16

Efetivamente, continua a verificar-se retenção de sais de sódio no LI.

Deste modo, é possível comparar os DSs obtidos em amostras sintetizadas e LI novos (neste caso, das amostras 17a, 17c e 17h), e as amostras sintetizadas em LI reciclados (amostras 17a<sub>2</sub>, 17c<sub>2</sub> e 17h<sub>2</sub>).

Na Tabela 33 encontram-se estes dados obtidos por ICP-AES, a massa obtida e o respetivo rendimento mássico.

Tabela 33- Dados obtidos por ICP-AES das amostras de DCMC sintetizadas nos LIs reciclados, massa obtida e respetivo rendimento.

Amostra	m Na (µg)	% Na	DS	m (mg)	η mássico (%)
17a <sub>2</sub>	7,7	0,3882	0,0139	32,28	34
17c <sub>2</sub>	7,5	0,3847	0,098	74,89	79
17h <sub>2</sub>	16,10	0,84	0,030	161,8	57

No Gráfico 5 encontra-se a comparação dos DSs das amostras sintetizadas no solvente novo amostras 17a, 17c e 17h, a azul, comparativamente com as amostras sintetizadas no solvente reciclado 17a<sub>2</sub>, 17c<sub>2</sub> e 17h<sub>2</sub>, a cor-de-laranja.

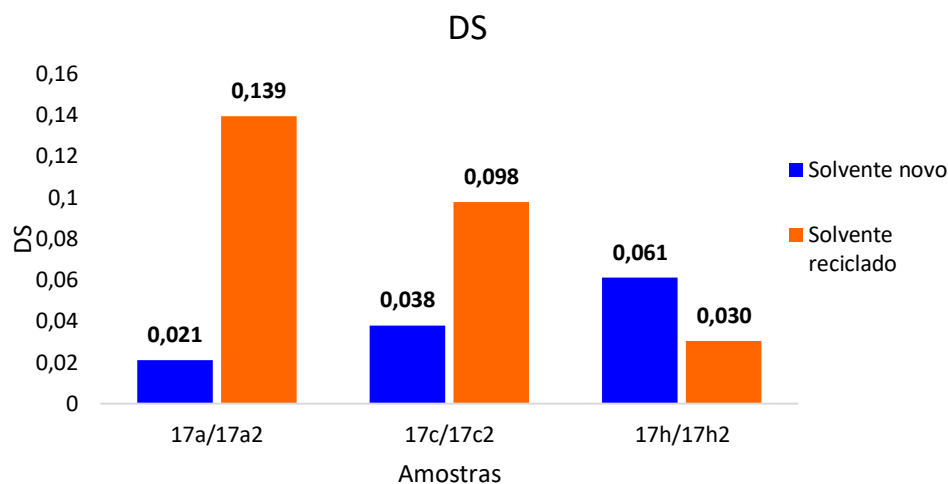


Gráfico 5- Comparação do DS das amostras sintetizadas em LI novo e LI reciclado.

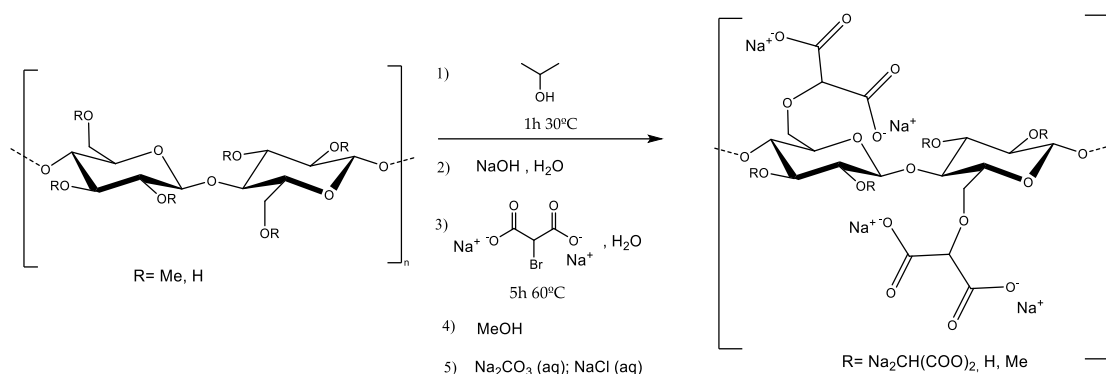
Efetivamente, em dois caso verificou-se um aumento no DS, no entanto, não é possível afirmar que o mesmo pode acontecer para outros LIs com diferentes co-solventes e em diferentes frações molares. Por outro lado, é possível concluir que uma terceira utilização deste sistema de solventes é eficiente, podendo os LIs utilizados na terceira reação encontrar-se degradados após a mesma.

## 3.6 Síntese e caracterização de análogos de DCMC

### 3.6.1 Síntese e caracterização do análogo de DCMC em condições heterogéneas partindo da metilcelulose

O primeiro análogo sintetizado foi a amostra **35**, que resultou da introdução da unidade de ácido malónico, em meio heterogéneo, nos grupos reativos disponíveis da metilcelulose.

O esquema reacional encontra-se na Esquema 40.



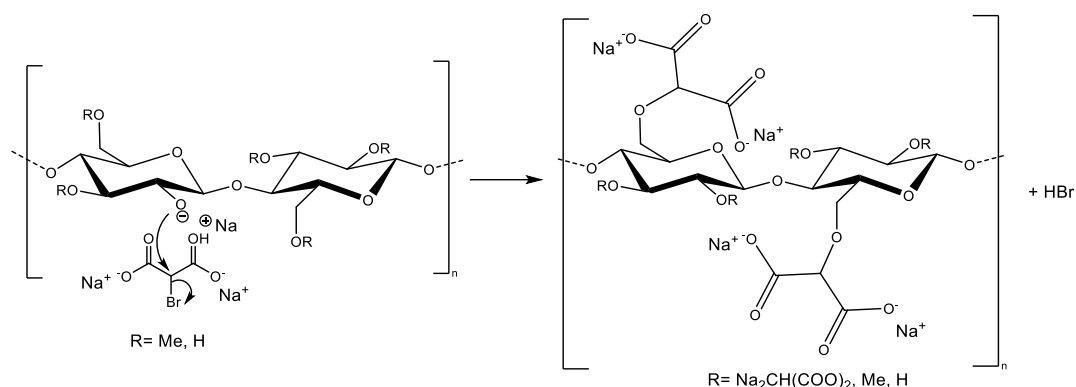
Esquema 40- Esquema reacional da síntese do análogo de DCMC em meio heterogêneo, amostra **35**.

Tal como nas reações **1a** e **1b**, a amostra **35** foi sintetizada num balão de três tubuladuras, de modo a ser possível a medição da temperatura reacional no interior do balão, a adição dos reagentes e a introdução do agitador mecânico.

Assim, adicionou-se ao balão metilcelulose em isopropanol, seguindo-se a adição de NaOH 40 % (m/m) em água, sendo a solução deixada sob agitação por 1 h, a 30 °C. Analogamente ao descrito anteriormente, este passo deu-se com a alteração de cor, resultado da mercerização da celulose. Seguiu-se a adição de NaBMA em água, completando assim um total de 12 % de água em toda a reação. A reação foi deixada por 5h a 60 °C, tal como referido na literatura [63].

Mais uma vez, o mecanismo da reação consiste numa reação S<sub>N</sub>2, sendo o eletrófilo o carbono alfa, e o grupo de saída do átomo bromo, ficando no meio reacional sob forma de HBr. Efetivamente, os grupos hidroxilo da metilcelulose podem, ou não, encontrar-se metilados, pelo que o nucleófilo corresponde aos grupos não metilados.

O mecanismo desta reação encontra-se no Esquema 41.



Esquema 41- Mecanismo da síntese do análogo de DCMC em meio heterogéneo, amostra **35**.

A amostra **35** apresentava-se completamente solúvel na manga de diálise, o que vai de encontro ao esperado, uma vez que o material de partida é solúvel em água, devido a ter grupos substituintes nos seus hidroxilos anteriormente à introdução da unidade de ácido málico.

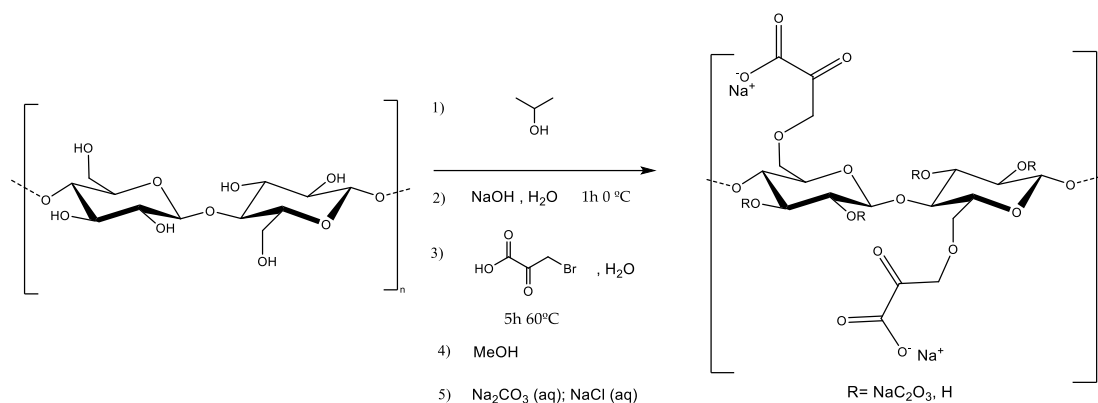
Deste modo, também seria de esperar que o seu derivado também fosse solúvel, uma vez que se adicionaram mais grupos substituintes, que resultam numa maior extensão de disrupção de ligações de hidrogénio.

Procedeu-se à liofilização da amostra, do qual se obteve 1,02 g de um filme com aspeto semelhante a algodão branco.

### 3.6.2 Síntese e caracterização de um derivado pirúvico da celulose em condições heterogéneas

Um outro derivado de DCMC sintetizado foi a amostra **36**, que resulta da unidade de piruvato aos grupos reativos da Avicel<sup>®</sup>. De facto, este derivado possui um grupo ionizável com um pKa de 2,45, podendo ser assim considerado um análogo de DCMC [91].

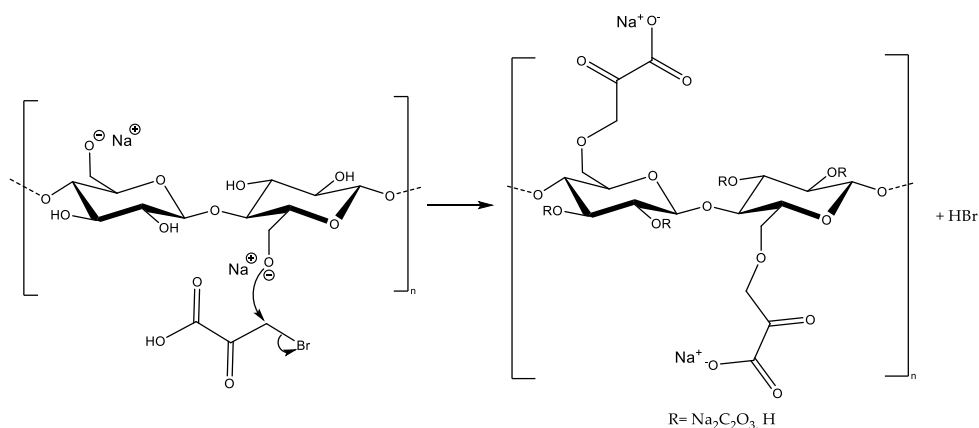
O esquema reacional encontra-se no Esquema 42.



Esquema 42- Esquema reacional da síntese do análogo de DCMC em meio heterogêneo, amostra **36**.

O mecanismo desta reação é idêntico aos apresentados anteriormente, no qual os grupos hidroxilo disponíveis realizam um ataque nucleofílico ao carbono alfa ao carbonilo, obrigando a saída do átomo de bromo, completando assim uma reação  $S_N2$ .

O mecanismo encontra-se na Esquema 43.

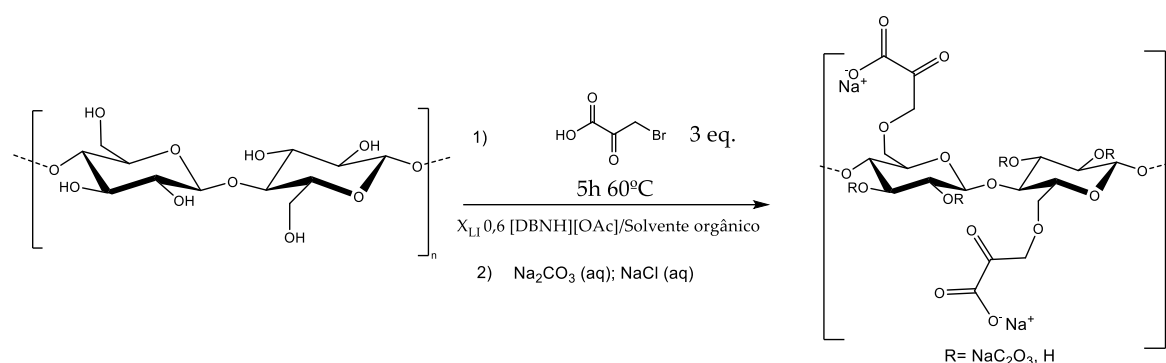


Esquema 43- Mecanismo da síntese do análogo de DCMC em meio heterogêneo, amostra **36**.

Ao retirar a amostra da manga de diálise, foi possível observar que parte da amostra se encontrava insolúvel, com um aspeto de pó branco. Assim, as fases insolúveis e solúveis foram centrifugadas, obtendo-se 441,1 mg de um pó branco da parte insolúvel, o que, corresponde a 54 % de rendimento mássico, e, para a parte solúvel, 10,73 mg de flocos e grumos castanhos claros, o que corresponde a um rendimento mássico de 1 %mássico.

Esta espécie foi também sintetizada em meio homogêneo, numa fração molar de 0,6 de [DBNH][OAc] em DMSO (amostra **37**), e numa fração molar de 0,6 do mesmo LI, em DMF (amostra **38**).

O esquema reacional encontra-se no Esquema 44.

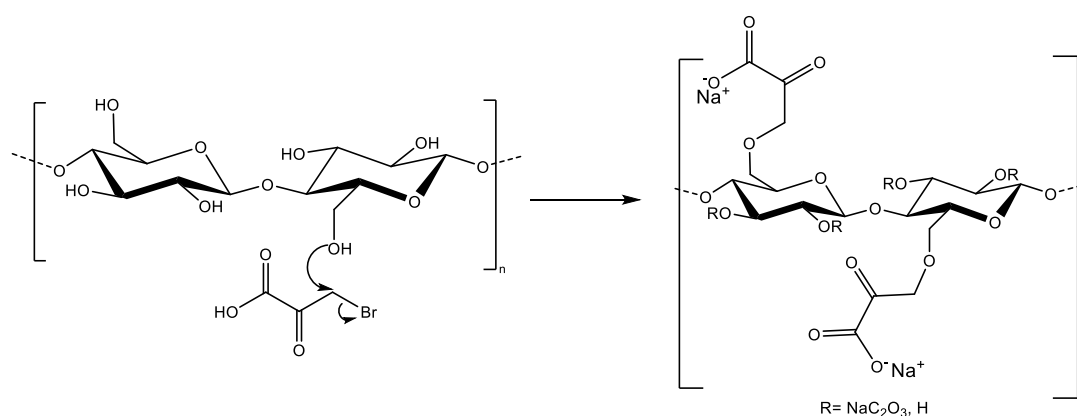


Esquema 44- Esquema reacional da síntese do análogo de DCMC em meio homogêneo, amostras **37** e **38**.

A Avicel<sup>®</sup> foi dissolvida a 75 °C no LI e no co-solvente orgânico.

Após a dissolução do biopolímero, adicionou-se quantidades estequiométricas de ácido bromopirúvico. Após este passo, verificou-se a imediata mudança de cor para castanho.

Mais uma vez, o mecanismo da reação é do tipo  $S_N2$ , sendo os grupos hidroxilos da celulose os nucleófilos e o carbono alfa do ácido bromopirúvico o eletrófilo. Este encontra-se no Esquema 45.



Esquema 45- Mecanismo da síntese do análogo de DCMC em meio homogéneo, amostras **37** e **38**.

Após o final das reações, ambas as soluções totalmente homogéneas e gelatinosas, apresentavam-se castanhas. O polímero foi precipitado com MeOH, procedendo à filtração em vácuo, obtendo um pó castanho claro para ambas as reações.

Adicionou-se uma solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e lavou-se com *brine*, de modo a desprotonar os grupos ionizáveis adicionados ao polímero, e a garantir que estes possuem sódio como contra ião, respetivamente. Procedeu-se à purificação das duas amostras numa manga de diálise, seguindo-se a centrifugação. Efetivamente, a parte solúvel das amostras **37** e **38** foram evaporadas, obtendo, respetivamente, 8,0 mg e 1,0 mg de filme castanho, correspondendo a um rendimento mássico de, respetivamente, 2,0 % e 0,26 %. Por outro lado, as frações insolúveis foram secas em vácuo, obtendo, para a amostra **37** 205 mg, e para a amostra **38** 248 mg, ambas sob a forma de pó branco, o que, corresponde a, respetivamente, um rendimento mássico de 52,81 % e 63 %.

A tonalidade castanha não foi observada na amostra **36**, na qual a adição foi realizada a 0 °C, em vez de a 75 °C. Esta tonalidade pode implicar a degradação do reagente, pelo que a adição a baixas temperaturas seria mais proveitosa. No entanto, a temperatura adicionada é fulcral para a anterior dissolução da celulose, e de modo a garantir uma boa agitação na solução. De facto, se a adição se realizasse a 0 °C, os LIs poderiam encontrar-se no estado sólido, e, se a adição se realizasse à temperatura ambiente, a Avicel® e o reagente poderia não dissolver, sendo que as condições homogéneas não seriam alcançadas. Assim, um bom procedimento seria a dissolução da celulose a 75 °C, deixando posteriormente a mistura reacional

atingir a temperatura ambiente, procedendo então à adição do ácido bromopirúvico, mantendo uma agitação mecânica.

### 3.6.3 Caracterização dos análogos de DCMC por FTIR

Na Figura 61 encontra-se uma sobreposição dos espectros de metilcelulose, a azul, e o produto de derivatização da metilcelulose, isto é, a amostra **35**, a cor-de-laranja.

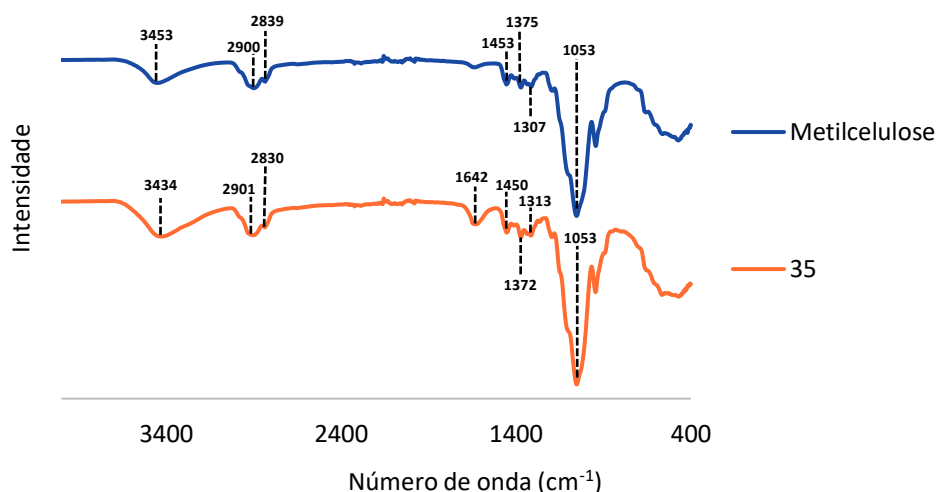


Figura 61- Sobreposição dos espectros de infravermelho da metilcelulose e da amostra **35**.

Em ambos os espectros dos compostos celulósicos encontra-se uma banda a 3300 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento da ligação O-H do polímero. Segue-se, a cerca de 2900 cm<sup>-1</sup>, o estiramento das ligações C-H do carbono alfa do NaBMA e do grupo metilo da metilcelulose. O movimento de flexão destas ligações encontra-se a cerca de 1375 cm<sup>-1</sup> e 1310 cm<sup>-1</sup>. Mais uma vez, a maior diferença verificada nos espectros de infravermelho encontra-se na zona dos carbonilos de éster. De facto, na amostra **35** verifica-se um aparecimento de uma banda característica dos grupos carbonilo do NaBMA, a 1642 cm<sup>-1</sup>, indicando assim o sucesso da derivatização. Por fim, seguem-se as bandas a cerca de 1450 cm<sup>-1</sup> e 1053 cm<sup>-1</sup>, indicativas, respetivamente, das ligações C-O e O-C-O.

Na Figura 55 encontra-se uma sobreposição dos espectros de infravermelho das amostras **36**, **37** e **38**, ambas as frações solúveis e insolúveis.

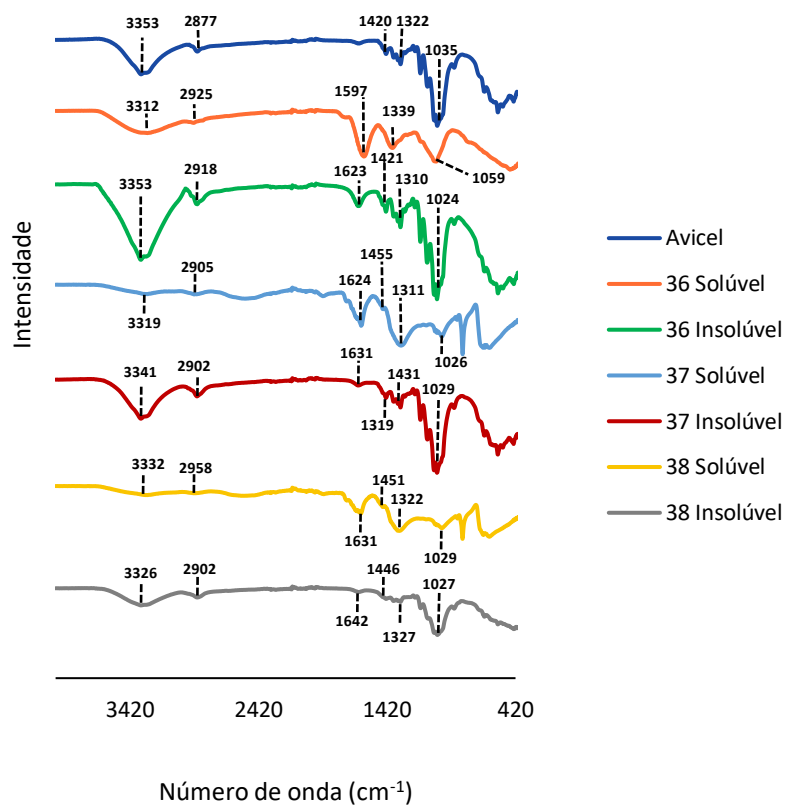


Figura 62- Sobreposição dos espectros de infravermelho das amostras **36**, **37** e **38**, ambas as frações solúveis e insolúveis.

Primeiramente, é observável a baixa intensidade das bandas das três frações solúveis, resultantes da baixa quantidade de polímero analisada.

Assim como no material de partida, nestas amostras verifica-se uma banda, a cerca de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação O-H do polímero. Efetivamente, verifica-se uma diminuição da intensidade da banda, quando comparadas com a Avicel<sup>®</sup>, o que pode implicar uma maior substituição do polímero, resultando num menor número de grupos hidroxilo no polímero. Esta diminuição é mais acentuada nas frações solúveis das amostras.

Segue-se, a cerca de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento das ligações C-H. Novamente, a maior diferença verificada nos espectros de infravermelho encontra-se na zona dos carbonilos de éster. De facto, na fração solúvel da amostra **36**, observa-se uma banda de elevada intensidade comparativamente às restantes amostras, a  $1597\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser indicativo de uma elevada

extensão de derivatização. Nas restantes amostras verifica-se uma banda, a um número de onda inferior a  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Este é indicativo da introdução do grupo substituinte. Tal como esperado, as frações solúveis apresentam uma maior intensidade de nesta banda que as frações insolúveis, indicando uma maior extensão na substituição. Por fim, seguem-se as bandas a cerca de  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1320\text{ cm}^{-1}$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$ , indicativas, respetivamente, das ligações C-O, flexão das ligações C-H e O-C-O.

### 3.6.4 Determinação do DS dos análogos de DCMC

A amostra **35** foi analisada por ICP-AES. O seu DS foi calculado pela Equação 3.

$$DS (35) = \frac{176 \cdot \left(\frac{\%Na}{2}\right)}{23} \\ 100 - \left[147 \cdot \left(\frac{\%Na}{23}\right)\right]$$

Equação 3- Cálculo do DS da amostra **35**, análogo de DCMC.

Assim como nas amostras de DCMC, cada unidade de ácido malónico introduzido possui dois grupos ionizáveis, com dois respetivos iões de sódio, o valor medido de percentagem de sódio é dividido por dois.

O termo "23" corresponde à massa molecular do sódio. Segue-se o termo "176", que corresponde à massa molecular do monómero da metilcelulose, e, por fim, "147", que corresponde à massa molecular da unidade de ácido malónico introduzida no polímero.

Por sua vez, ambas as frações solúveis da amostra **36** foram analisadas pela mesma técnica. Já as amostras **37** e **38**, devido à limitada massa obtida das frações solúveis, foram analisadas somente na sua parte insolúvel.

Assim, para estas amostras, o DS foi calculado pela seguinte Equação 4.

$$DS = \frac{162. \left(\frac{\%Na}{23}\right)}{100 - \left[95. \left(\frac{\%Na}{23}\right)\right]}$$

Equação 4- Cálculo do DS das amostras **36**, **37** e **38**, análogos de DCMC.

Desta vez, a percentagem de sódio na amostra não é dividida por duas unidades, uma vez que o grupo substituinte introduzido no polímero só possui um grupo ionizável, e, consequentemente, um íão de sódio por grupo.

Da mesma forma, este valor é dividido pela massa molar do sódio, isto é, 23. O termo "162" corresponde à massa molar do monómero da Avicel<sup>®</sup>, e, por último, "95" à massa molar da unidade introduzida no polímero.

Na Tabela 34 encontram-se os dados obtidos por ICP, assim como a massa obtida do polímero e o respetivo rendimento mássico.

Tabela 34- Dados obtidos por ICP-AES dos análogos de DCMC, massa obtida e respetivo rendimento.

Amostra	m Na (µg)	% Na	DS	m (mg)	η mássico (%)
<b>35</b>	69,4	2,94	0,124	1020	56
<b>36_Solúvel</b>	298,0	13,48	2,143	10,73	1,4
<b>36_Insolúvel</b>	9,9	0,379	0,027	443,06	26
<b>37_Insolúvel</b>	0,196	0,174	0,0123	207,00	64
<b>38_Insolúvel</b>	0,252	0,0937	0,0066	250,00	0

A amostra **35** é que apresenta um DS com um valor de 0,124, não sendo este significativamente superior ao observado nas amostras de DCMC sintetizadas em meio homogéneo.

A fração solúvel da amostra **36** apresenta o maior DS verificado, com valor de 2,14, apesar de ter sido obtido somente sob a forma de 1,4 % de rendimento mássico.

A sua fração insolúvel apresenta um DS de 0,027, aproximando-se dos valores observados nas amostras de DCMC sintetizadas em meio homogéneo.

Quanto às frações insolúveis de **37** e **38**, estas apresentam um DS relativamente baixo, de 0,0123 e 0,0066, respetivamente, o que seria de esperar para polímeros insolúveis. No entanto, estes valores, uma vez que são acima de 0, confirmam sucesso da reação de derivatização com este novo grupo substituinte, o que permite estender o estudo da síntese deste polímero e as suas aplicações semelhantes às da DCMC.



Neste trabalho foi estudada a síntese de dicarboximetilcelulose (DCMC) e dos seus análogos, em síntese heterogénea e homogénea. Foram testadas várias vias sintéticas para a obtenção do eletrófilo bromomalonato de sódio, para reagir com a celulose microcristalina, verificando-se que a via mais rentável corresponde à já descrita na literatura. As restantes vias reacionais, apesar de oferecerem condições mais suaves e reagentes menos nocivos (em comparação com o bromo molecular), não apresentaram rendimentos satisfatórios, pureza ou até mesmo conversão do material de partida.

Com vista à derivatização em meio homogéneo, quatro líquidos iónicos (LI) derivados das superbases DBU e DBN foram sintetizados para a utilizar como solventes de celulose. Os derivados acetato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([DBUH][OAc]) e acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNH][OAc]), foram obtidos com rendimentos de 100 %, após 1 hora de reação a 75 °C, sem qualquer passo de purificação adicional. Já no caso dos Lis com contra-íão dietilfosfato, a reação não é completa e a purificação dos produtos revela-se difícil.

Estes Lis foram usados em conjunto com solventes orgânicos (i.e., DMSO e DMF), em diferentes frações molares, criando assim diferentes sistemas de solventes para a síntese homogénea de DCMC. Foram testadas diferentes condições reacionais, fazendo variar parâmetros como o tipo de agitação, a percentagem de celulose dissolvida e o número de equivalentes de NaBMA, num total de oitenta e nove amostras. Todas as amostras apresentaram no espetro de infravermelho uma banda atribuível ao grupo carboxilato introduzido ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ), relativamente pouco intensa. O grau de substituição (DS), calculado por determinação do teor de sódio por ICP-AES, revelou valores inferiores a 0,01. Estes resultados confirmam que houve derivatização das amostras, contudo as sínteses homogéneas apresentaram um DS inferior ao obtido com a síntese heterogénea, cujo DS foi de 0,42.

Foi realizada uma análise de componentes principais com o conjunto dos resultados obtidos para as sínteses homogéneas, contudo, ao extrair dois componentes principais só foi possível justificar 43% da variância total das amostras. Apesar de se verificar uma correlação

aparente entre o co-solvente e o DS, não é possível obter significância estatística relevante após análise das matrizes de correlação.

A análise de amostras de DCMC por NMR de domínio de tempo, em conjunto com resultados de XRD, permitiu identificar diferenças na organização das ligações de hidrogênio do polímero quando este é regenerado e derivatizado. Estes tratamentos químicos implicam valores de  $T_2$  mais curtos e um menor índice de cristalinidade face à celulose microcristalina.

Foi também realizada a recuperação dos líquidos iônicos usados nas sínteses, verificando-se que estes retêm íons de sódio do eletrófilo, e que, somente o [DBNH][OAc] utilizado em conjunto com o DMF não se degradou após uma primeira síntese. A reutilização deste líquido iônico numa segunda reação não teve uma influência significativa no DS do derivado.

De modo a contornar a baixa substituição do polímero, recorreu-se à síntese de análogos de DCMC. O primeiro análogo correspondeu à derivatização da metilcelulose com o NaBMA em solventes convencionais (como por exemplo, o isopropanol). Dada à elevada solubilidade da metilcelulose, o produto obtido também apresentou solubilidade em água, alcançando assim uma melhor processabilidade. No entanto, o DS desta amostra foi de 0,12, revelando-se inferior ao DS da DCMC nas mesmas condições.

Por outro lado, recorreu-se à substituição da Avicel<sup>®</sup> com a unidade de piruvato, uma vez que este possui um segundo grupo carbonilo na posição ideal, evitando o risco de descarboxilação e baixar o pKa do grupo ionizável para um valor próximo do verificado no ácido malónico. Este derivado foi sintetizado tanto em meio homogêneo como em meio heterogêneo, obtendo DS compreendidos entre 0,066 e 2,14, demonstrando assim o potencial da síntese destes compostos.

Os resultados mostraram que a derivatização de celulose em meio homogêneo continua a ser um desafio, uma vez que, tendo sido ultrapassada a dificuldade em escolher solventes que não destruam o eletrófilo, a heterogeneidade do sistema global continua a reduzir a eficiência da síntese. A procura por novos solventes eficientes e sustentáveis não se encontra assim encerrada. A utilização do NMR de domínio de tempo mostrou-se uma ferramenta ágil para o estudo das modificações supramoleculares introduzidas na celulose quando esta é derivatizada ou regenerada, pelo que a sua utilização num maior número de amostras com valores de DS mais distintos poderá permitir o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação rápida dos valores de DS em derivados de celulose.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] David N.S Hon, "Cellulose: a random walk along its historical path", Cellulose, vol. 1, p. 2, 1994, doi: 10.1007/bf00818796.
- [2] Md. Ibrahim et al., "Cellulose and cellulose synthesis, modification and applications", Nova publishers, pp. 4-5, 2015.
- [3] T. Heinze et al., "Unconventional methods in cellulose functionalization", pp. 1691-1700, 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00022-3.
- [4] D. Klemm et al., "Comprehensive Cellulose Chemistry Fundamentals and Analytical Methods", 1st ed., vol. 1, Wiley, pp. 1, 9-14, 16-18, 22-25, 41, 53, 62-63, 85, 87, 130-145, 1998, doi: 10.1002/3527601929.fmatter.
- [5] T. Heinze et al., "Springer Series on Polymer and Composite Materials Cellulose Derivatives Synthesis, Structure, and Properties", 1st ed., Springer, pp. 39-40, 60, 73, 137, 173, 183-186, 197, 201-203, 218-220, 235, 259-261, 268-271, 287, 2018, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1>.

- [6] Dard Hunter, "Papermaking. The History and Technique of an Ancient Craft", 2nd ed., Dover Publications Inc., pp. 3-7, 1978.
- [7] Raymond B. Seymour et al., "Pioneers in Polymer Science", in *Pioneers in Polymer Science*, vol. 10, ch. 5, pp. 47-48, 1998, doi: [https://doi.org/10.1007/978-94-009-2407-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-009-2407-9_5).
- [8] A. C. O'sullivan, "Cellulose: the structure slowly unravels", vol. 4, pp.173-175, 1997, doi: 10.1023/A:1018431705579.
- [9] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, vol. 2. Wiley, 1998. doi: 10.1002/3527601937.
- [10] A. Dufresne, "Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial", *Materials Today*, vol. 16, no. 6, pp. 220-227, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.
- [11] Dietrich Fengel et al., "Wood: Chemistry Fengel and Wegener", 1st ed., Walter de Gruyter, pp. 93-95, 1989.
- [12] Hans A. Krassig, "Cellulose structure, accessibility and reactivity", vol. 11. Gordon and Breach Science Publications, pp 15, 27, 1919.
- [13] P. Fratzl et al., "Nature's hierarchical materials", *Prog Mater Sci*, vol. 52, no. 8, pp. 1267-1269, 2007, doi: 10.1016/j.pmatsci.2007.06.001.
- [14] E. Doelker et al., "Morphological, Packing, Flow and Tableting Properties of New Avicel Types", *Drug Dev Ind Pharm*, vol. 21, no. 6, p. 649, 1995, doi: 10.3109/03639049509048132. [14] R. Ek, G. Aldernbron et al., "Particle analysis of microcrystalline cellulose: Differentiation between individual particles and their agglomerates", *Int J Pharm*, vol. 111, no. 1, p. 43, 1994, doi: 10.1016/0378-5173(94)90400-6. [15] O. A. Battista et al., "Level-off D.P. cellulose products", 1961
- [15] L. M. J. Kroon-Batenburg et al., "The crystal and molecular structures of cellulose I and II", *Glycoconj J*, vol. 14, <https://doi.org/10.1023/A:1018509231331>.
- [16] R. J. Moon et al., "Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites", *Chem Soc Rev*, vol. 40, no. 7, pp. 3943-3945, 2011, doi: 10.1039/c0cs00108b.
- [17] Calvin Woodings, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Wiley, 2002, doi: 10.1002/0471440264.
- [18] J. Chen, "Synthetic Textile Fibers," in *Textiles and Fashion*, Elsevier, ch. 4, p. 79, 2015, doi: 10.1016/B978-1-84569-931-4.00004-0.
- [19] D. Klemm et al., "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 44, no. 22, pp. 3359-3364, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587. 160

- [20] Y. Nishiyama et al., "Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction", *J Am Chem Soc*, vol. 124, no. 31, pp. 9074–9075, 2002, doi: 10.1021/ja0257319.
- [21] S. Park et al., "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance", pp. 1-2, 2010, doi: <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
- [22] R. H. Atalla et al., "Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms", vol. 223, no. 4633, p. 283, 1984, doi: <https://doi.org/10.1126/science.223.4633.283>.
- [23] P. Langan et al., "X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 2, pp. 410–411, 2001, doi: 10.1021/bm005612q.
- [24] S. Haouache et al., "Cellulose nanocrystals from native and mercerized cotton", *Springer Science and Business Media B.V.*, pp.1567-1568, 2022, doi: 10.1007/s10570-021-043138.
- [25] E. Dinand et al., "Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I  $\rightarrow$  cellulose II", *Cellulose*, vol. 9, p. 7, 2002, doi: 10.1023/A:1015877021688.
- [26] K. N. Kirschner et al., "Solvent interactions determine carbohydrate conformation", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 98, no. 19, pp. 10541–10542, 2001, doi: 10.1073/pnas.191362798.
- [27] D. M. Jones, "Advances in Carbohydrate Chemistry," in *Advances in Carbohydrate Chemistry*, vol. 19, Science Direct, 1964, p. 229.
- [28] M. S. Rahman et al., "Recent developments of carboxymethyl cellulose", *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 8, pp. 1, 4, 7-8, 16–18, 2021, doi: 10.3390/polym13081345.
- [29] O. A. El Seoud et al., "Organic Esters of Cellulose: New Perspectives for Old Polymers", pp. 116, 124–126, 2005, doi: 10.1007/b136818.
- [30] Y. Sekiguchi et al., "A facile method of determination for distribution of the substituent in O-methylcelluloses using  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy", pp. 550-553, 2002, doi: 10.1007/s002890200020.
- [31] Tanja Wüstenberg, "Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry", *Wiley VCH*, pp. 131-132, 187, 2015.
- [32] W. Klunklin et al., "Synthesis, characterization, and application of carboxymethyl cellulose from asparagus stalk end", *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 1, p. 3, 2021, doi: 10.3390/polym13010081. 161

- [33] B. Medronho et al., "Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms", *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 222, pp. 1–2, 2015, doi: 10.1016/j.cis.2014.05.004.
- [34] B. Medronho et al., "Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms", *Curr Opin Colloid Interface Sci*, vol. 19, no. 1, pp. 1–2, 2014, doi: 10.1016/j.cocis.2013.12.001.
- [35] Y. Hata et al., "Self-assembly of cellulose for creating green materials with tailor-made nanostructures", *J Mater Chem B*, vol. 9, no. 19, p. 2, 2021, doi: 10.1039/d1tb00339a.
- [36] A. Isogai et al., "Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions", *Prog Polym Sci*, vol. 86, p. 124, 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.007.
- [37] S. Zhang et al., "Swelling and dissolution of cellulose in NaOH aqueous solvent systems", *Cellulose Chemistry and Technology*, pp. 671–675, 2013. doi: 10.1039/D2GC02916B.
- [38] -burkart Philipp et al., "The influence of cellulose structure on the swelling of cellulose in organic liquids", *Polymer Science*, p. 1542, 1973, doi: 10.1002/polc.5070420356.
- [39] T. Heinze et al., "The Role of Novel Solvents and Solution Complexes for the Preparation of Highly Engineered Cellulose Derivatives", pp. 2–18, 1998, doi: 10.1021/bk-1998-0688.ch001.
- [40] S. Sen et al., "Review of Cellulose Non-Derivatizing Solvent Interactions with Emphasis on Activity in Inorganic Molten Salt Hydrates", *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 1, no. 8, p. 858, 2013, doi: 10.1021/sc400085a.
- [41] Theo G.M. Van De Ven, "Cellulose- Fundamental Aspects", *InTech*, pp. 156–162, 2013, doi: 10.5772/2705.
- [42] K. Saalwächter et al., "Cellulose Solutions in Water Containing Metal Complexes", *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, pp. 4094–4096, 2000, doi: 10.1021/ma991893m.
- [43] C. R. Woodings, "The development of advanced cellulosic fibres", *Int J Biol Macromol*, vol. 17, no. 6, pp. 305–309, 1995, doi: 10.1016/0141-8130(96)81836-8.
- [44] D. R. del Cerro et al., "Crystallinity reduction and enhancement in the chemical reactivity of cellulose by non-dissolving pre-treatment with tetrabutylphosphonium acetate", *Cellulose*, vol. 27, no. 10, p. 5546, 2020, doi: 10.1007/s10570-020-03044-6.
- [45] Calvin. Woodings, "Regenerated cellulose fibres", *Woodhead Pub.*, pp. 1-2, 2001.
- [46] A. Pinkert et al., "Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose", *Chem Rev*, vol. 109, no. 12, p. 6712, 2009, doi: 10.1021/cr9001947. 162

- [47] M. T. Clough, "Organic electrolyte solutions as versatile media for the dissolution and re-generation of cellulose", *Green Chemistry*, vol. 19, no. 20, pp. 4757–4758, 2017, doi: 10.1039/C7GC01776F.
- [48] H. Hanabusa et al., "Cellulose-dissolving protic ionic liquids as low cost catalysts for direct transesterification reactions of cellulose", *Green Chemistry*, vol. 20, no. 6, pp. 2–3, 2018, doi: 10.1039/C7GC03603E.
- [49] M. Gericke et al., "Tailored Media for Homogeneous Cellulose Chemistry: Ionic Liquid/Co-Solvent Mixtures", *Macromol Mater Eng*, vol. 296, no. 6, pp. 483–486, 2011, doi: 10.1002/mame.201000330.
- [50] X. Li et al., "Room Temperature Superbase-Derived Ionic Liquids with Facile Synthesis and Low Viscosity: Powerful Solvents for Cellulose Dissolution by Destroying the Cellulose Aggregate Structure", *Macromolecules*, vol. 53, no. 9, pp. 3284–3295, 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00592.
- [51] M. Isik et al., "Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials," *Int J Mol Sci*, vol. 15, no. 7, pp. 11924–11931, 2014, doi: 10.3390/ijms150711922.
- [52] R. P. Swatloski et al., "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids", *J Am Chem Soc*, vol. 124, no. 18, 2002, doi: 10.1021/ja025790m.
- [53] O. Kuzmina et al., "Superbase ionic liquids for effective cellulose processing from dissolution to carbonisation", *Green Chemistry*, vol. 19, no. 24, pp. 5949–5952, 2017, doi: 10.1039/c7gc02671d.
- [54] O. A. El Seoud et al., "Cellulose in Ionic Liquids and Alkaline Solutions: Advances in the Mechanisms of Biopolymer Dissolution and Regeneration," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 12, p. 1917, Nov. 2019, doi: 10.3390/polym11121917.
- [55] R. Rinaldi, "Instantaneous dissolution of cellulose in organic electrolyte solutions", *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 1, pp. 511–513, 2011, doi: 10.1039/C0CC02421J.
- [56] Zhen Fang et al., "Production of Materials from Sustainable Biomass Resources", vol. 9, Springer, p. 101, 2019, doi: 10.1007/978-981-13-3768-0.
- [57] B. V. M. Rodrigues et al., "Cellulose acylation in homogeneous and heterogeneous media: Optimization of reactions conditions", *Int J Biol Macromol*, vol. 243, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125256.
- [58] S. Steger et al., "Are cellulose ethers safe for the conservation of artwork? New insights in their VOC activity by means of Oddy testing", *Herit Sci*, vol. 10, no. 1, p. 53, 2022, doi: 10.1186/s40494-022-00688-4.

- [59] D. Klemm et al., "Comprehensive Cellulose Chemistry", vol. 2, Wiley, pp. 208-209, 1998. doi: 10.1002/3527601937.
- [60] H. Shaghaleh et al., "Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives", RSC Adv, vol. 8, no. 2, pp. 825-826, 2018, doi: 10.1039/C7RA11157F.
- [61] R. Chagas et al., "Synthesis and characterization of dicarboxymethyl cellulose", Cellulose, vol. 27, no. 4, pp. 1965-1974, 2020, doi: 10.1007/s10570-019-02952-6.
- [62] Y. Ye et al., "Cellulose-Based Ionic Conductor: An Emerging Material toward Sustainable Devices", Chem Rev, vol. 123, no. 15, pp. 9204-9264, 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00618.
- [63] D. Gago et al., "The Effect of Dicarboxymethyl Cellulose on the Prevention of Protein Haze Formation on White Wine," Beverages, vol. 7, no. 3, p. 1, 2021, doi: 10.3390/beverages7030057.
- [64] D. Gago et al., "A Novel Cellulose-Based Polymer for Efficient Removal of Methylene Blue", Membranes (Basel), vol. 10, no. 1, pp. 1-2, 2020, doi: 10.3390/membranes10010013.
- [65] F. Saracino et al., "DCMC as a Promising Alternative to Bentonite in White Wine Stabilization. Impact on Protein Stability and Wine Aromatic Fraction", Molecules, vol. 26, no. 20, pp. 1-2, 2021, doi: 10.3390/molecules26206188.
- [66] D. B. G. Williams et al., "Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants", J Org Chem, vol. 75, no. 24, 2010, doi: 10.1021/jo101589h.
- [67] R. Chagas et al., "Synthesis and characterization of dicarboxymethyl cellulose", Cellulose, vol. 27, no. 4, pp. 1965-1974, 2020, doi: 10.1007/s10570-019-02952-6.
- [68] A. K. Chakraborti et al., "Perchloric acid adsorbed on silica gel as a new, highly efficient, and versatile catalyst for acetylation of phenols, thiols, alcohols, and amines", Chem. Commun., no. 15, pp. 1896-1897, 2003, doi: 10.1039/B304178F.
- [69] S. Paul et al., "HClO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>: A Highly Efficient and Recyclable Catalyst for the Selective  $\alpha$  Bromination of Carbonyl Compounds Using N-Bromosuccinimide", Lett Org Chem, vol. 5, no. 2, pp. 153-157, 2008, doi: 10.2174/157017808783744028.
- [70] G.-W. Wang et al., "Solvent-free bromination reactions with sodium bromide and oxone promoted by mechanical milling", Green Chemistry, vol. 14, no. 4, pp. 1125-1130, 2012, doi: 10.1039/c2gc16606b.
- [71] A. D. Cross et al., "An Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy", 3rd ed. Springer US, p. 86, 1969. doi: 10.1007/978-1-4899-6596-7.

- [72] Robert M. Silverstein et al., "Spectrometric identification of organic compounds", 6th ed., Jonh Wiley & Sons Inc., 1998.
- [73] T. Chatterjee et al., "Manifesto for the routine use of NMR for the liquid product analysis of aqueous CO<sub>2</sub> reduction: from comprehensive chemical shift data to formaldehyde quantification in water", *Dalton Transactions*, vol. 49, no. 14, p. 7, 2020, doi: 10.1039/C9DT04749B.
- [74] N. Kalsbeek et al., "Short hydrogen bonds in salts of dicarboxylic acids; structural correlations from solid-state <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy", *J Mol Struct*, vol. 299, p. 159, 1993, doi: 10.1016/0022-2860(93)80290-C.
- [75] B. K. Banik et al., "Tetrabutylammonium Bromide (TBAB) Catalyzed Synthesis of Bioactive Heterocycles," *Molecules*, vol. 25, no. 24, p. 6, 2020, doi: 10.3390/molecules25245918.
- [76] R. Nguyen et al., "Quantification of Mixtures of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> Hydroxy Acids and Products of Glycerol Oxidation by High-Performance Liquid Chromatography and Quantitative <sup>13</sup>C NMR," *J Am Oil Chem Soc*, vol. 97, no. 7, pp. 679–689, 2020, doi: 10.1002/aocs.12349.
- [77] B. Rammurthy et al., "A new and versatile one-pot strategy to synthesize alpha-bromo ketones from secondary alcohols using ammonium bromide and oxone", *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 10, p. 4, 2017, doi: 10.1039/C7NJ00052A.
- [78] A. K. Macharla et al., "Oxidative bromination of ketones using ammonium bromide and oxone®," *Tetrahedron Lett*, vol. 53, no. 2, p. 194, 2012, doi: 10.1016/j.tetlet.2011.11.011.
- [79] P. Anastas et al., "Green Chemistry: Principles and Practice", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010, doi: 10.1039/B918763B.
- [80] W. Kozak et al., "Selected Methods for the Chemical Phosphorylation and Thiophosphorylation of Phenols", *Asian J Org Chem*, vol. 7, no. 2, pp. 314–323, 2018, doi: 10.1002/ajoc.201700638.
- [81] M. Greenacre et al., "Principal component analysis", *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 2, no. 1, 2022, doi: 10.1038/s43586-022-00184-w.
- [82] R. Bro et al., "Principal component analysis", *Anal. Methods*, vol. 6, no. 9, 2014, doi: 10.1039/C3AY41907J.
- [83] K. S. Salem et al., "Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination", *Chem Soc Rev*, vol. 52, no. 18, pp. 6420, 6422-6423, 2023, doi: 10.1039/D2CS00569G.
- [84] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer", *Textile Research Journal*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, 1959, doi: 10.1177/004051755902901003.

- [85] G. O. Coelho et al., "Multiscale dynamics and molecular mobility in cellulose-rich materials", *Carbohydrate Polymers*, vol. 344, p. 122490, 2024, doi: 10.1016/j.carbpol.2024.122490.
- [86] K. Fujimoto et al., "Multiple-Pulse Nuclear Magnetic Resonance Experiments on Some Crystalline Polymers", *Polym J*, vol. 3, no. 4, pp. 448–462, 1972, doi: 10.1295/polymj.3.448.
- [87] K. Okada et al., "Relaxation Study to Evaluate the Crystalline State of Indomethacin Containing Solid Dispersions Using Time-Domain NMR", *Chem Pharm Bull*, vol. 67, no. 6, pp. 580–586, 2019, doi: 10.1248/cpb.c19-00163.
- [88] V. Litvinov et al., "Time-domain NMR in polyolefin research", *Polymer*, vol. 256, pp. 1–4, 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.125205.
- [89] PubChem, "National Center for Biotechnology Information", PubChem Compound Summary for CID 1060, Pyruvic Acid.
- [90] Thomas C. Farrar et al., "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, 1971.
- [91] Y. Kharbanda et al., "Comprehensive NMR Analysis of Pore Structures in Superabsorbing Cellulose Nanofiber Aerogels", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 51, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b08339.
- [92] M. T. Suekuni et al., "Correlating Surface Chemistry to Surface Relaxivity via TD-NMR Studies of Polymer Particle Suspensions", *JACS Au*, vol. 3, no. 10, pp. 2826–2834, 2023, doi: 10.1021/jacsau.3c00384.
- [93] "Using Inverse Laplace Transformation for Relaxation Studies with the minispec Users Guide", 2007, Bruker. [Online]. Disponível em: [www.bruker.de](http://www.bruker.de)
- [94] S. B. Engelsen et al., "Quantitative Analysis of Time Domain NMR Relaxation Data", in *Modern Magnetic Resonance*, Springer, pp. 1–19, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-28275-6\_21-1.
- [95] J. A. Baughman et al., "<sup>1</sup>H NMR study of the phase behavior of aqueous eutectic solutions using the inverse Laplace transform analysis of  $T_2$  relaxation", *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 55, no. 10, 2017, doi: 10.1002/mrc.4605. Dietrich Fengel and Gerd Wegener, *Wood: Chemistry Fengel and Wegener*, 1st ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- [96] S. B. Engelsen et al., "Quantitative Analysis of Time Domain NMR Relaxation Data", in *Modern Magnetic Resonance*, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1–19, doi: 10.1007/978-3-319-28275-6\_21-1.

- [97] J. A. Baughman *et al.*, "<sup>1</sup>H NMR study of the phase behavior of aqueous eutectic solutions using the inverse Laplace transform analysis of  $T_2$  relaxation", *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 55, no. 10, Oct. 2017, doi: 10.1002/mrc.4605.



# A

## APÊNDICE

### A.1 Breve elucidação da técnica TD-NMR

Numa análise por espectroscopia de NMR, a amostra é colocada sob um campo magnético (B1), e submetida a um impulso de radiofrequência (RF). Este provoca uma perturbação na polarização dos spins nucleares, outrora em equilíbrio. Após esta excitação, a informação acerca da polarização nuclear ao longo do tempo é recebida sob a forma de FID (*free induction decay*) [90], [92]. Ao FID é aplicada a transformada de Fourier, convertendo assim esta informação do domínio de tempo, em frequência. Deste modo, obtém-se um espectro intensidade *versus* frequência [90], [92].

A espectroscopia no domínio de tempo TD-NMR (*Time Domain Nuclear Magnetic Resonance*), pode ser utilizada para determinar características de polímeros, tais como as dimensões dos domínios cristalinos, amorfos, a interface entre os dois, o tamanho dos poros, entre outros [90], [92], [93], [94]. A maioria destas experiências são realizadas na frequência de ressonância de protão, devido à sua elevada sensibilidade [90]. Esta espectroscopia de baixa resolução é realizada recorrendo a um relaxómetro, cuja frequência pode ir até 60Hz.

Tal como descrito anteriormente, esta análise ocorre após a perturbação do equilíbrio da polarização dos spins nucleares, causado pelo impulso RF. De seguida, ocorre a relaxação, na qual a polarização nuclear retorna ao equilíbrio. A relaxação dos núcleos de protões é maioritariamente governada pelas interações magnéticas dipolo-dipolo entre protões vizinhos. Deste modo, estas interações dependem da distância internuclear, do mecanismo, e da frequência da mobilidade molecular [90].

Existem duas relaxações a ter em conta, a relaxação longitudinal ou de *spin-lattice* ( $T_1$ ) e a relaxação transversal ou de *spin-spin* ( $T_2$ ) [90], [92], [93], [94].

A determinação de  $T_1$  é fulcral para a realização de outras experiências de medição do  $T_2$ , uma vez que é necessário ter em consideração o *recycle delay time*, que corresponde a  $5 \times T_1$  [90], [92].

Por sua vez, o  $T_2$  permite identificar diferenças entre materiais rígidos, como zonas cristalinas de polímeros, e materiais nos quais as moléculas apresentam maior mobilidade, como zonas amorfas desses mesmos polímeros.

Efetivamente, nos materiais rígidos, o decaimento da amplitude após a excitação é causado por um processo coerente, ou seja, o desfasamento dipolar dos spins nucleares.

Por outro lado, o processo incoerente, isto é, a modulação estocástica dos campos magnéticos locais, resulta no decaimento da amplitude de  $T_2$  em moléculas com maior mobilidade [90].

Para polímeros heterogéneos, a descrição da curva de  $T_2$  não é trivial. De facto, neste tipo de amostras é necessário ter em consideração os seguintes fatores [90]:

- O analito é de elevada complexidade, possuindo diversas fases com estrutura e conseqüente mobilidade molecular distintas;
- Zonas menos rígidas do polímero podem apresentar igualmente um decaimento lento (típico de fases sólidas) e rápido (típico de fases líquidas, com muita mobilidade molecular);
- A elevada heterogeneidade morfológica e química do polímero faz com que o  $T_2$  medido seja correspondente a diferentes zonas com diferentes mobilidades moleculares, resultando em janelas amplas de frequência e amplitude;

Ao analisar as amostras, existem várias experiências que podem ser escolhidas, que diferem nas sequências de pulso e, conseqüentemente, nas suas vantagens e desvantagens. Alguns exemplos são: Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG), *solid-echo* e *spin-echo* [90], [92], [93], [94], [95].

Ora, a experiência utilizada para a aquisição do espetro das amostras sintetizadas, foi a experiência *spin-echo*, uma vez que permite contornar erros sistemáticos provocados pelo

decaimento da magnetização no tempo morto (crítico para amostras mais sólidas e pela heterogeneidade do campo magnético. [90].

Este método começa com a aplicação de um pulso de  $90^\circ$  ao longo do eixo positivo  $x$ , a  $\tau_0$ , havendo uma deslocação do vetor de magnetização para o eixo positivo  $y$  [90], [92]. Neste passo, ocorre um desfasamento da magnetização dos núcleos das diferentes partes do polímero, devido à heterogeneidade do mesmo. Efetivamente, no referencial rotatório, ao observar ao longo do eixo  $z$ , os núcleos com uma precessão mais rápida aparentam rodar no sentido do sentido dos ponteiros do relógio, enquanto o oposto é verificado para moléculas com uma precessão mais lenta [90], [92]. Segue-se um segundo impulso de  $180^\circ$  ao longo do eixo  $x$ , a  $\tau$ , que provoca uma reorientação dos vetores de magnetização, de diferentes partes da amostra. Assim, neste passo, os núcleos com um processamento mais rápido, que anteriormente aparentavam rodar no sentido do sentido dos ponteiros do relógio, agora aparentam rodar no sentido inverso. Do mesmo modo, para moléculas com um processamento mais lento, os seus vetores aparentam rodar no sentido dos ponteiros do relógio [90], [92].

A  $\tau_2$ , todos os vetores entram em fase no eixo negativo  $y$ , e, posteriormente, a  $\tau_2 <$ , acaba por haver uma nova perda de fase. Efetivamente, o refasamento do spin dos núcleos permite a obtenção do sinal de *free induction* [90], [92]. A amplitude do eco decresce com o aumento do  $\tau$ , devido à relaxação transversal, ou seja,  $T_2$  [92].

Esta sequência de pulsos encontra-se esquematizada na Figura 63.

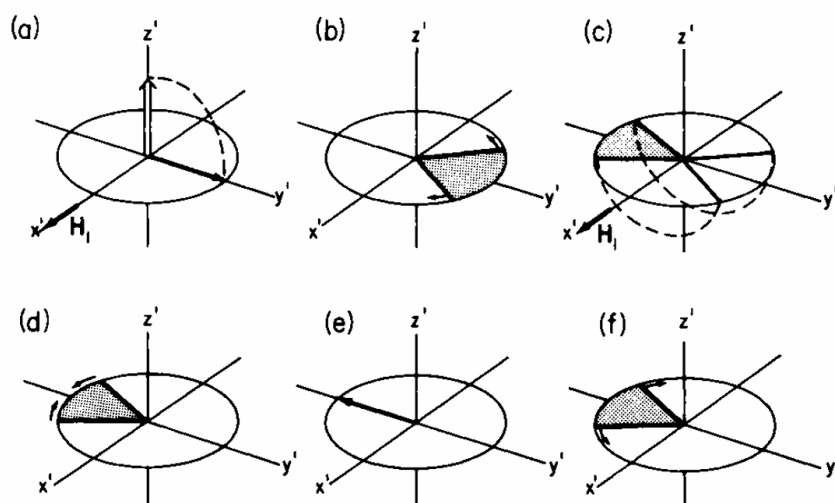


Figura 63- Esquematização da seqüência de pulsos da experiência *spin-echo*. a) Aplicação do pulso de  $90^\circ$  ao longo de  $x'$ , a  $\tau_0$ , havendo deslocação do vetor de magnetização para  $+y'$ . b) Desfazamento da magnetização dos núcleos. c) Aplicação do pulso de  $180^\circ$  ao longo de  $x'$ , a  $\tau_1$ . d) Reorientação dos vetores de magnetização. e) Em  $\tau_2$ , os vetores entram em fase em  $-y'$ . f) Em  $\tau_2 < \tau_1$ , verifica-se perda de fase [92].

O sinal de NMR obtido desta análise consiste numa sobreposição linear das funções exponenciais de relaxação. Este pode ser expresso segundo a transformada de Laplace  $S(t)$ :

$$(1) S(t) = A_i \exp(-t/T_i),$$

Efetivamente,  $t$  corresponde ao tempo da experiência e  $A_i$  e  $T_i$  correspondem, respectivamente à amplitude e ao tempo de relaxação do respectivo decaimento [95].

Dada a heterogeneidade destes polímeros, é esperado que os spins nucleares de cada amostra apresentem diferentes tempos de relaxação. Deste modo, os dados obtidos pela função de Laplace deverão ser resolvidos, no sentido de identificar os diferentes  $T_2$  dos diferentes componentes da dada amostra [96], [97]. Assim, é aplicada a transformada inversa de Laplace (ILT), que permite, então, a distribuição das frequências dos respectivos tempos de relaxação [95], [96], [97]. Esta função foi aplicada através do algoritmo CONTIN, presente no *software* do Minispec [95].

## A.2 Caracterização por FTIR

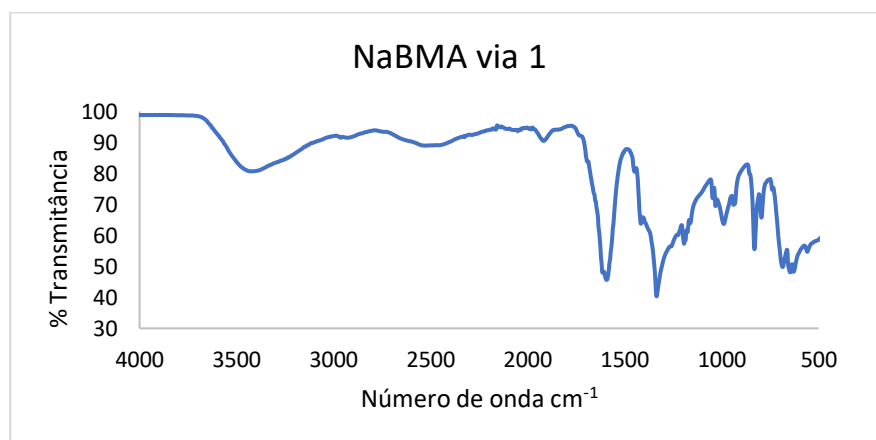


Figura A 1- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 1**.

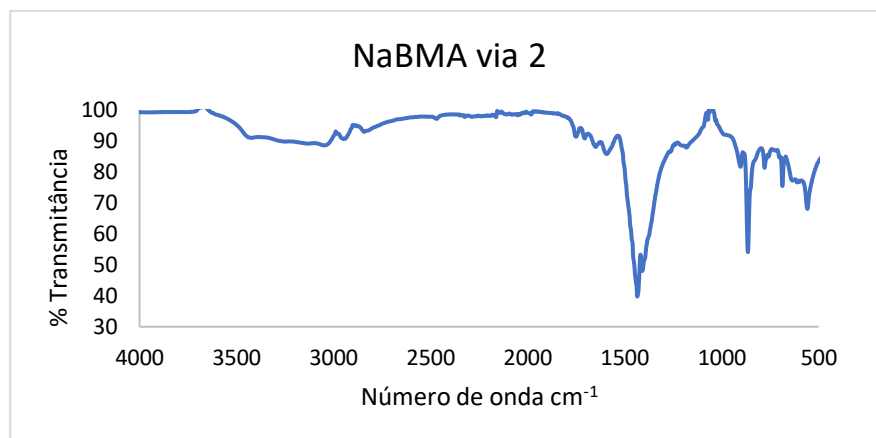


Figura A 2- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 2**.

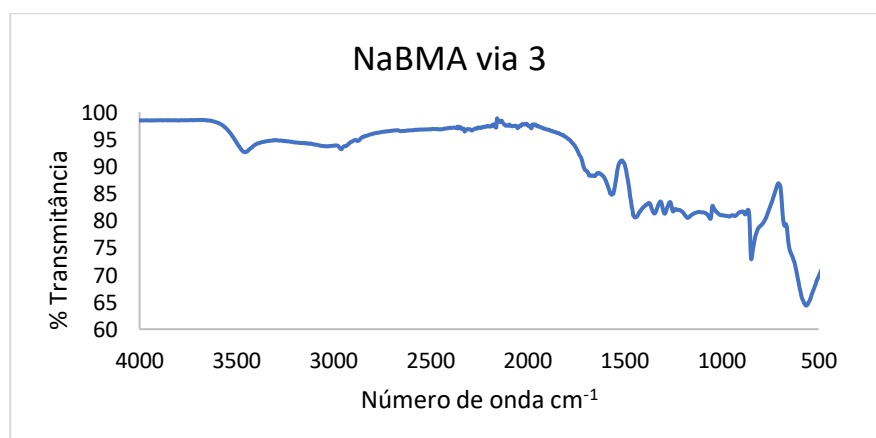


Figura A 3- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 3**.

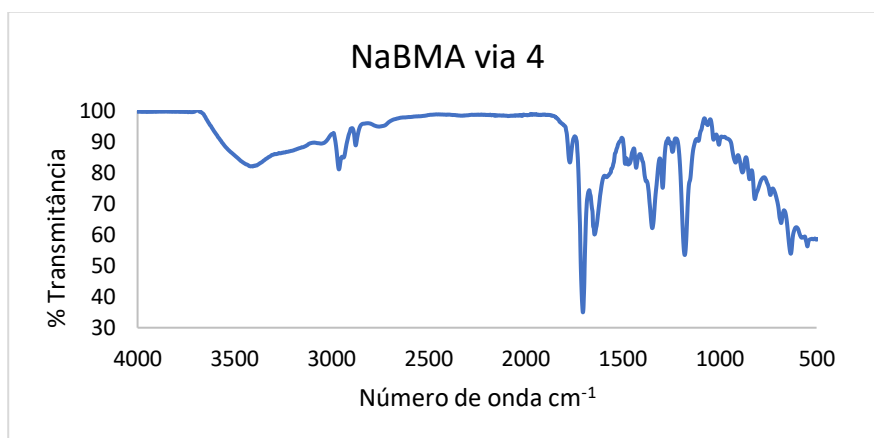


Figura A 4- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 4**.

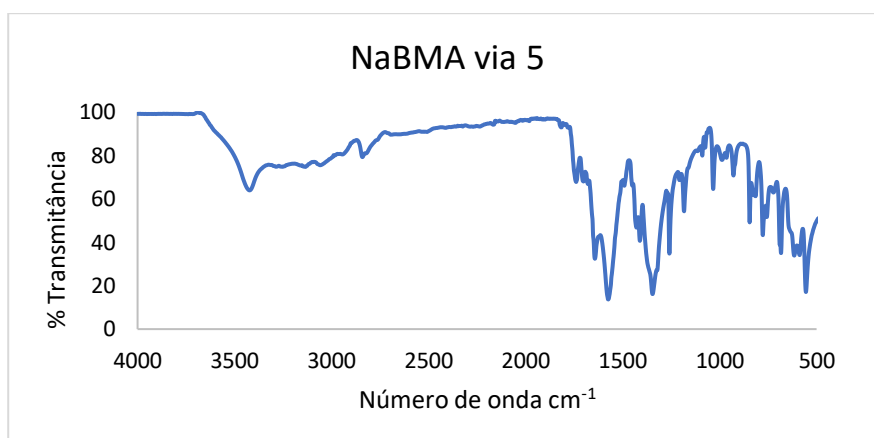


Figura A 5- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 5**.

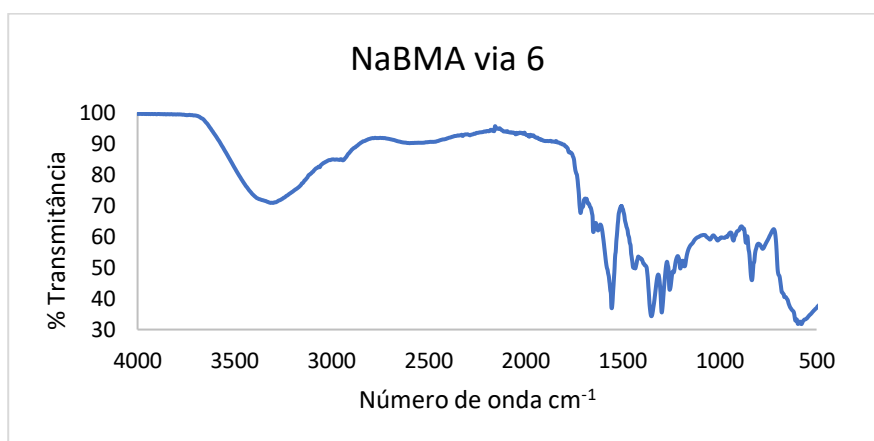


Figura A 6- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 6**.

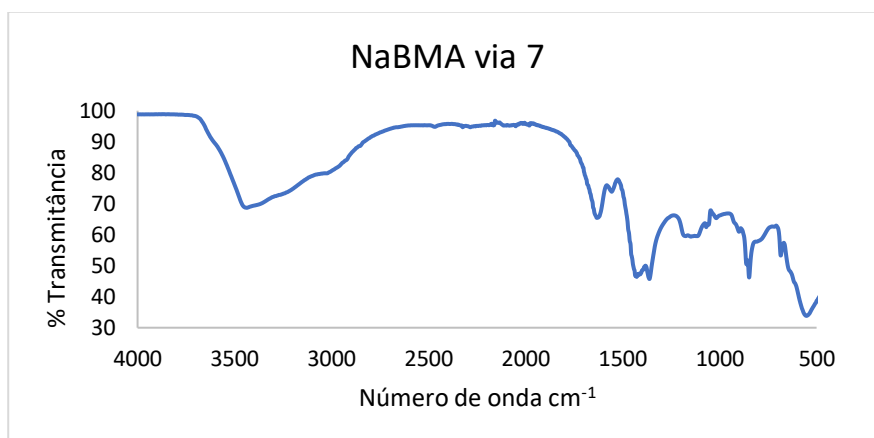


Figura A 7- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 7**.

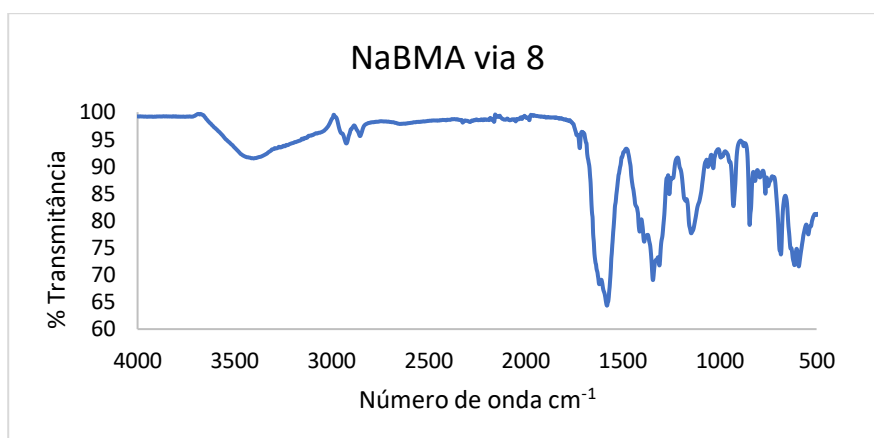


Figura A 8- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 8**.

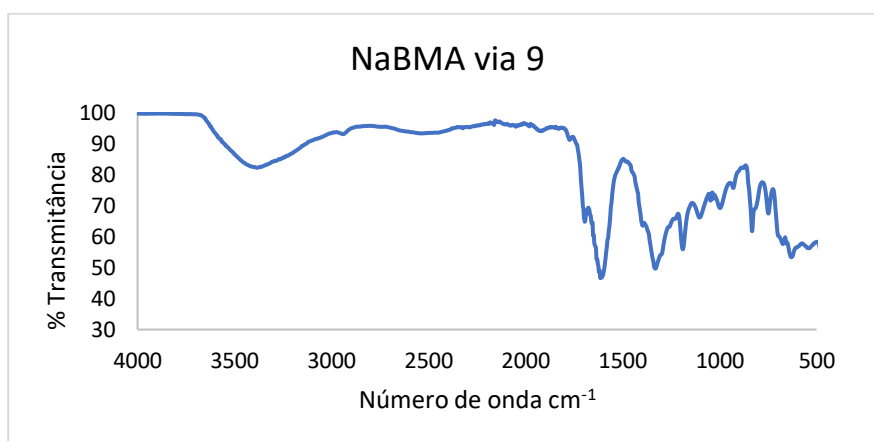


Figura A 9- Espectro de FTIR do NaBMA sintetizados pela **via 9**.

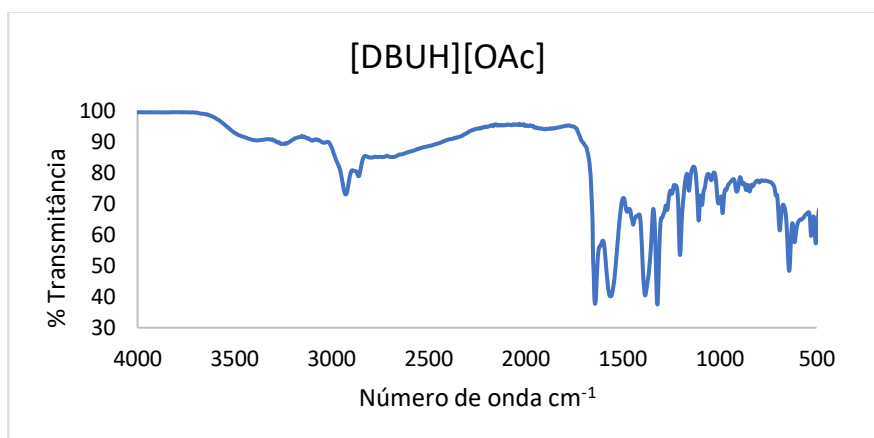


Figura A 10- Espectro de FTIR do LI [DBU][OAc].

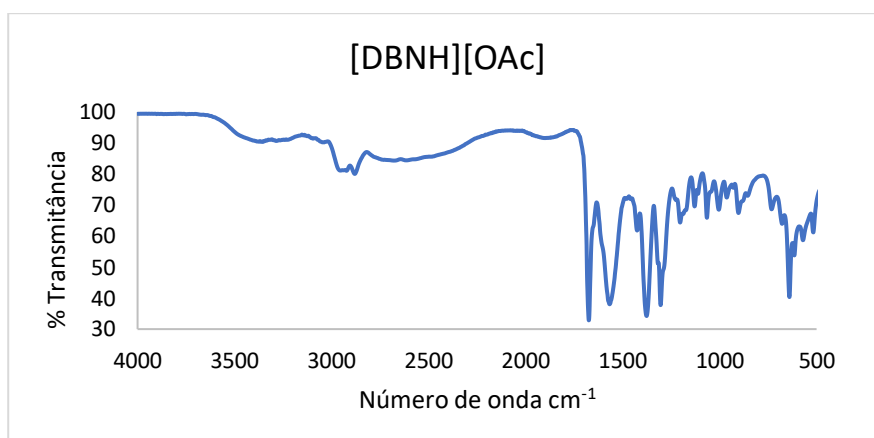


Figura A 11- Espectro de FTIR do LI [DBN][OAc].

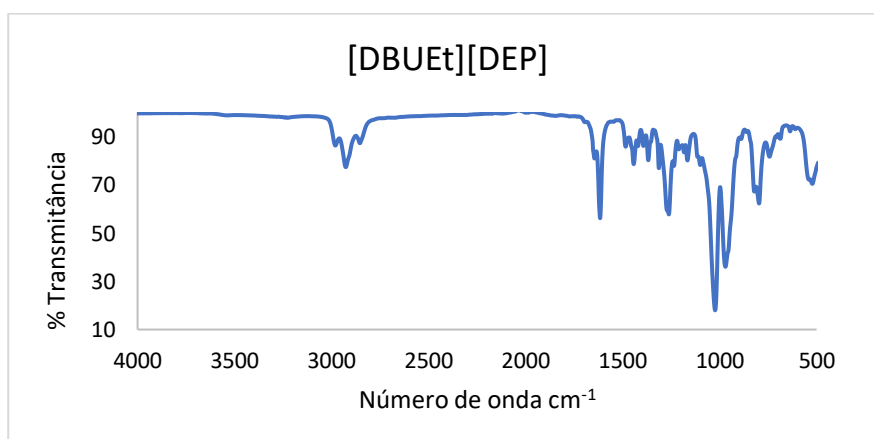


Figura A 12- Espectro de FTIR do LI [DBUEt][DEP].

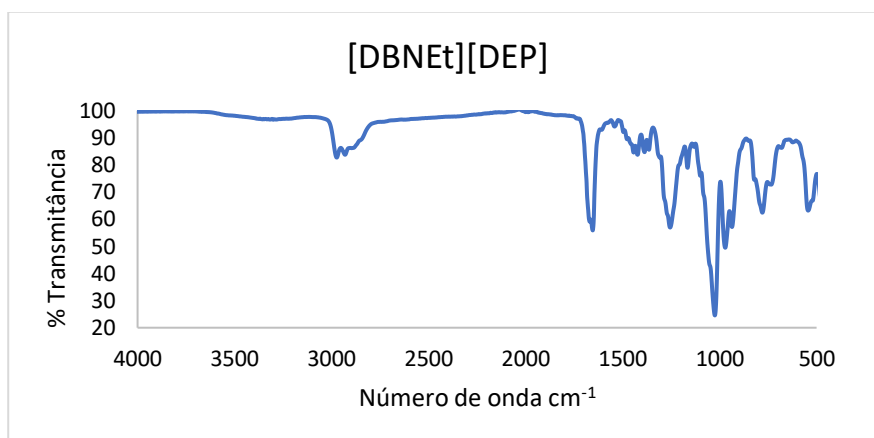


Figura A 13- Espectro de FTIR do LI [DBNet][DEP].

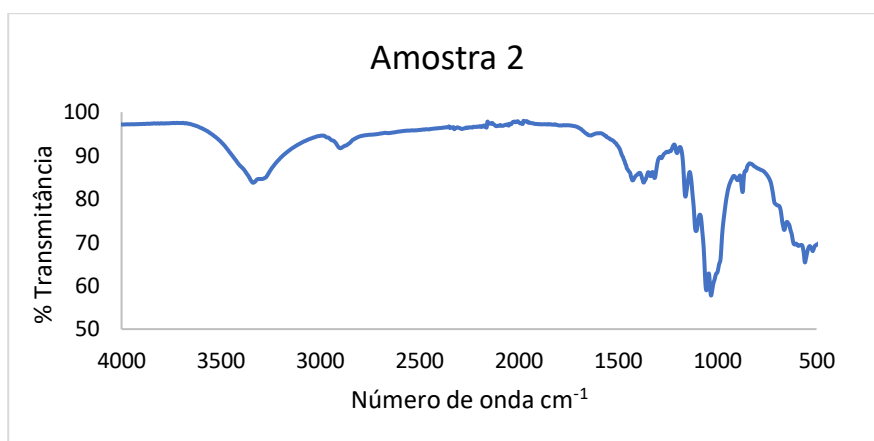


Figura A 14- Espectro de FTIR da amostra 2.

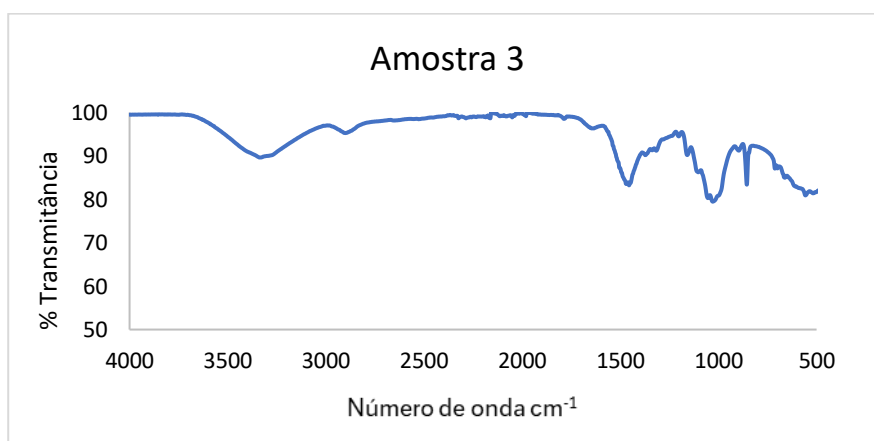


Figura A 15- Espectro de FTIR da amostra 3.

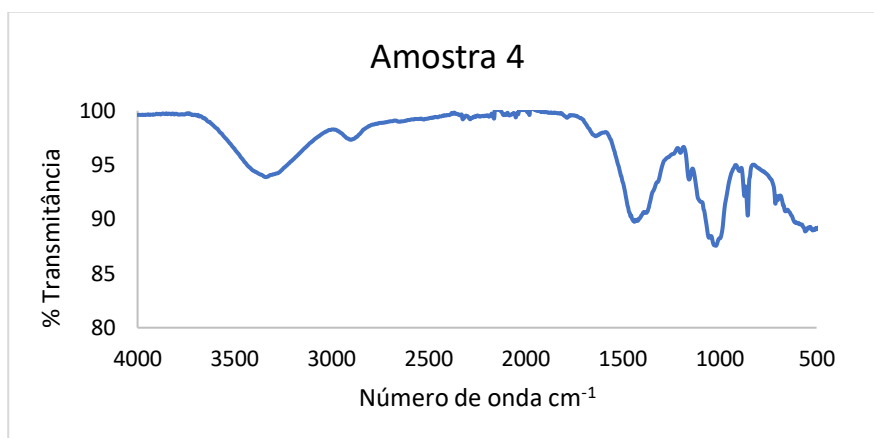


Figura A 16- Espectro de FTIR da amostra 4.

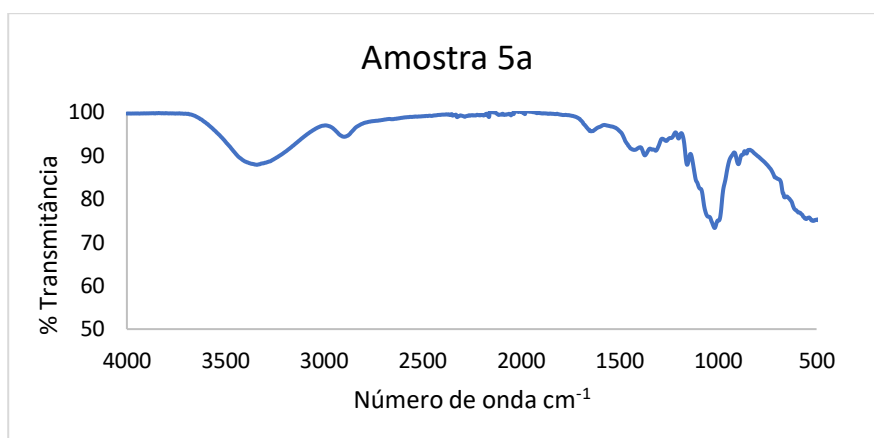


Figura A 17- Espectro de FTIR da amostra 5a.

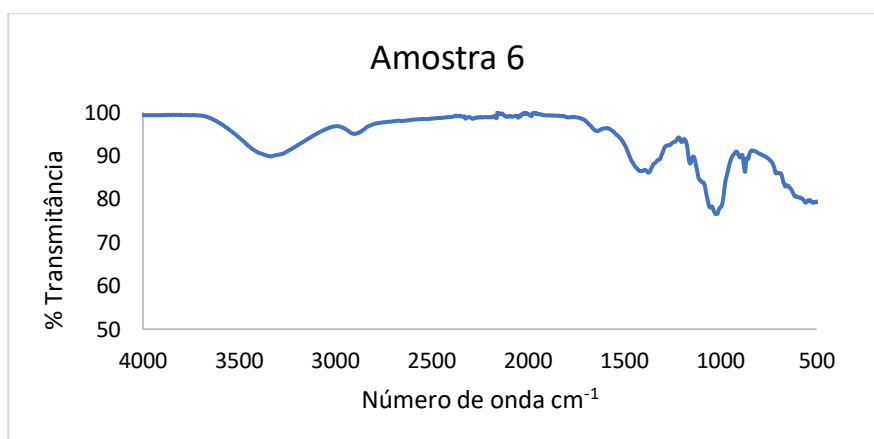


Figura A 18- Espectro de FTIR da amostra 6.

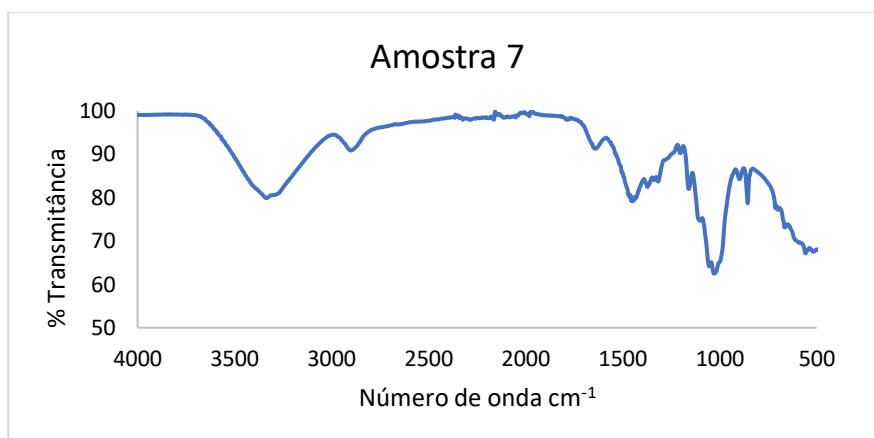


Figura A 19- Espectro de FTIR da amostra 7.

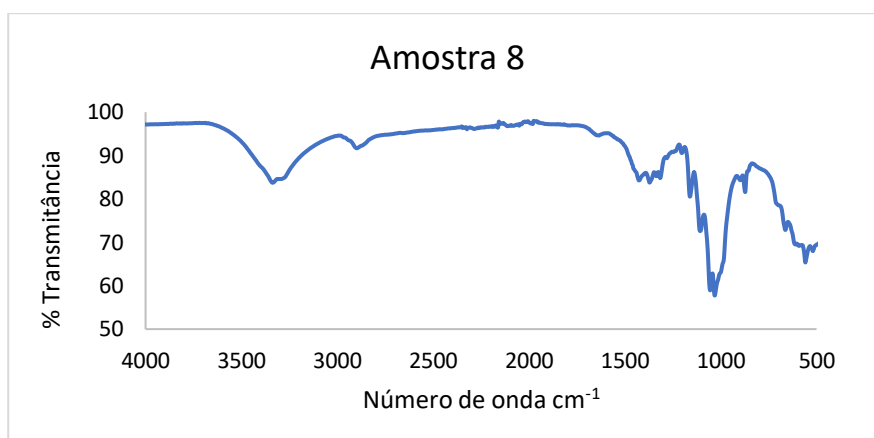


Figura A 20- Espectro de FTIR da amostra 8.

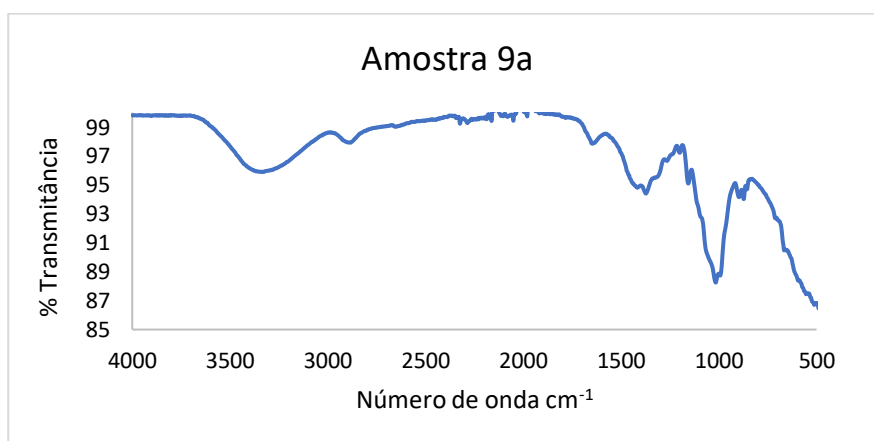


Figura A 21- Espectro de FTIR da amostra 9a.

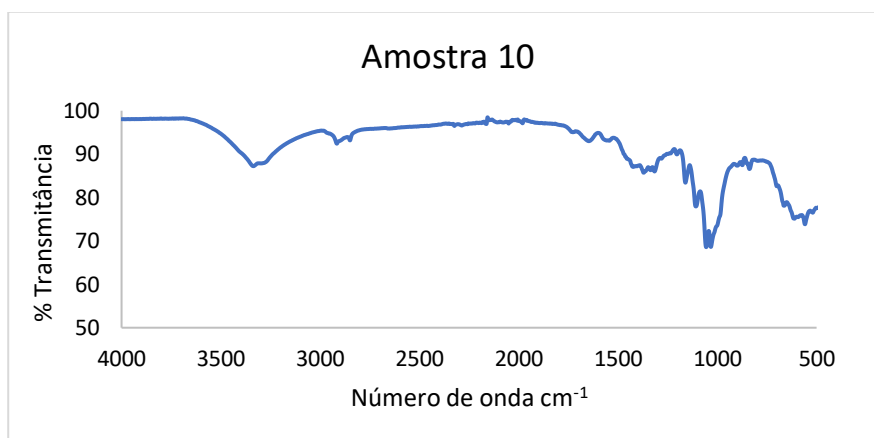


Figura A 22- Espectro de FTIR da amostra 10.

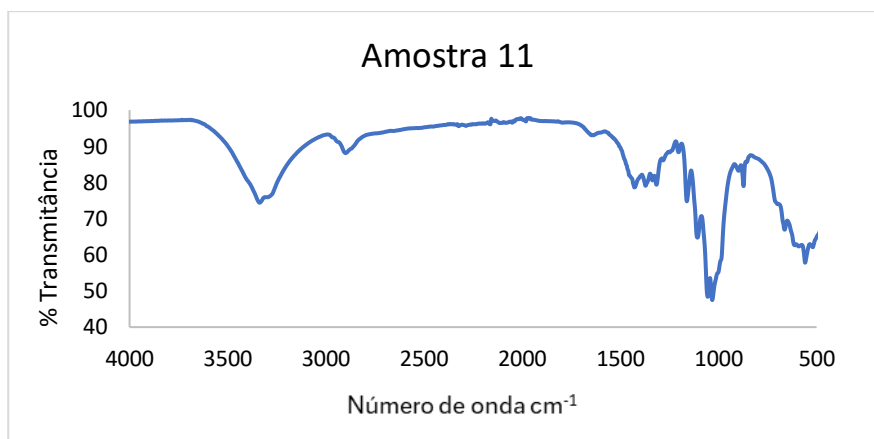


Figura A 23- Espectro de FTIR da amostra 11.

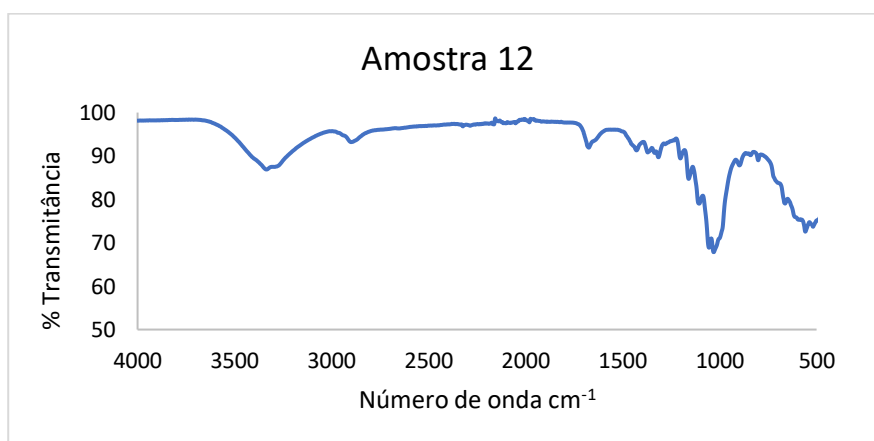


Figura A 24- Espectro de FTIR da amostra 12.

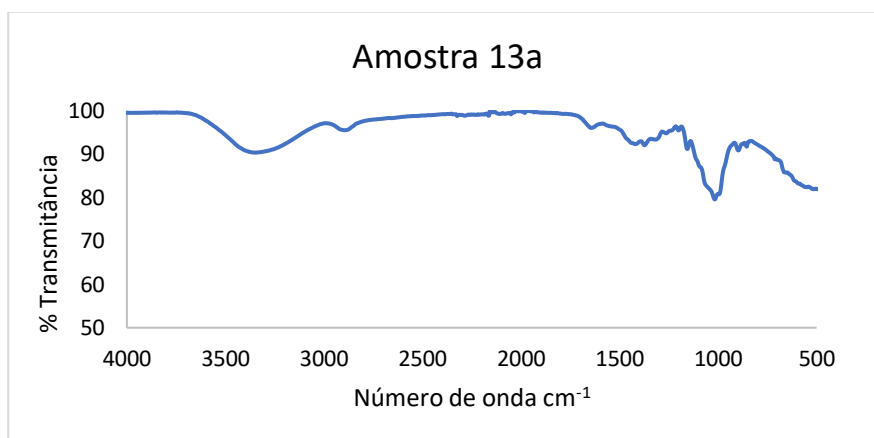


Figura A 25- Espectro de FTIR da amostra 13a.

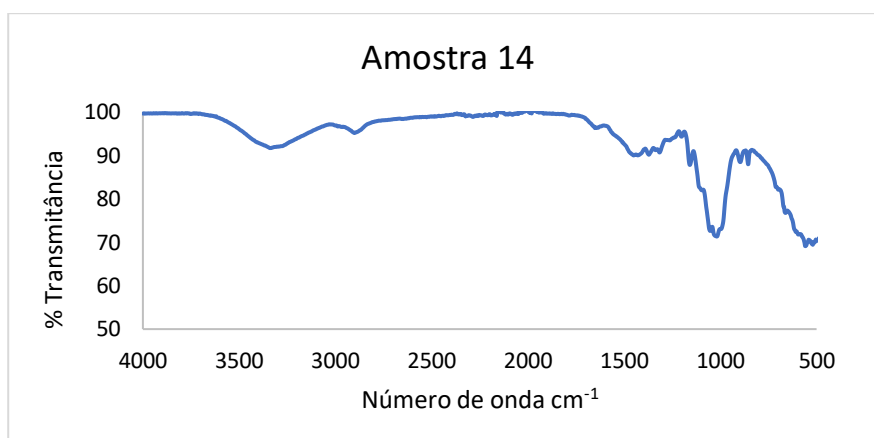


Figura A 26- Espectro de FTIR da amostra 14.

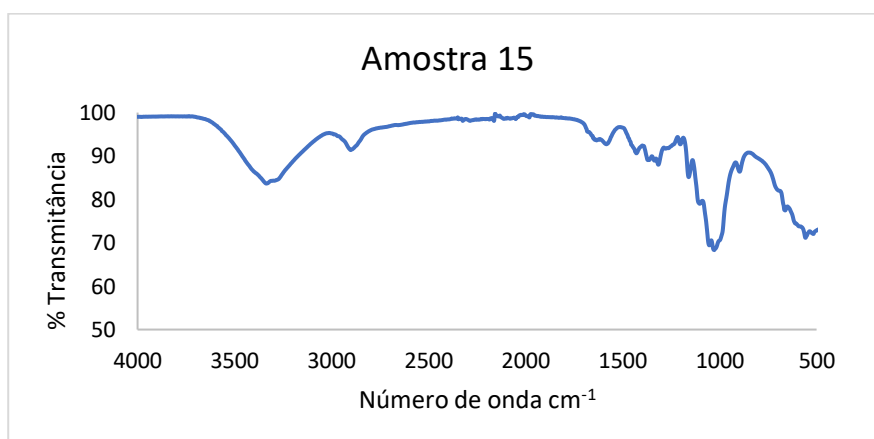


Figura A 27- Espectro de FTIR da amostra 15.

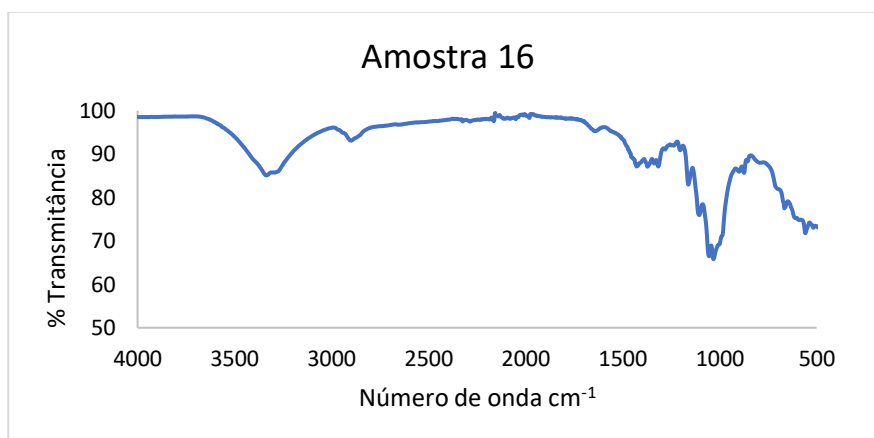


Figura A 28- Espectro de FTIR da amostra 16.

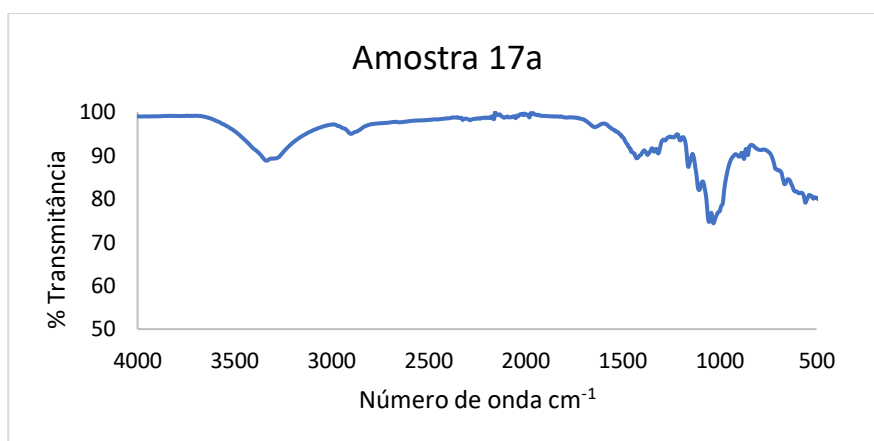


Figura A 29- Espectro de FTIR da amostra 17a.

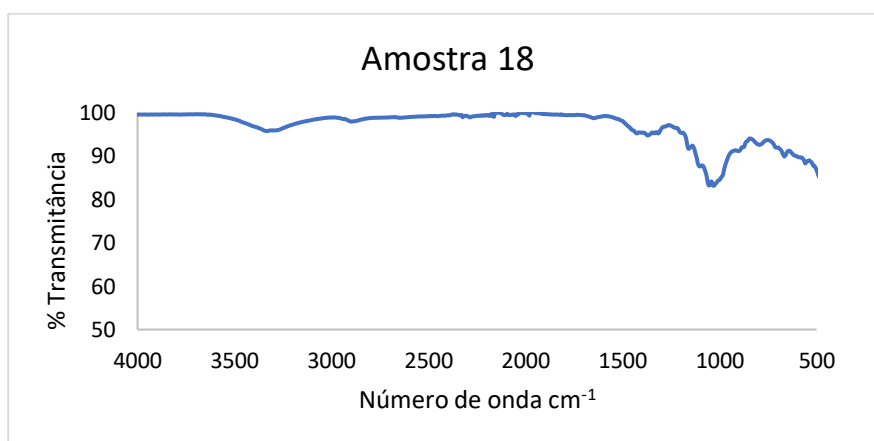


Figura A 30- Espectro de FTIR da amostra 18.

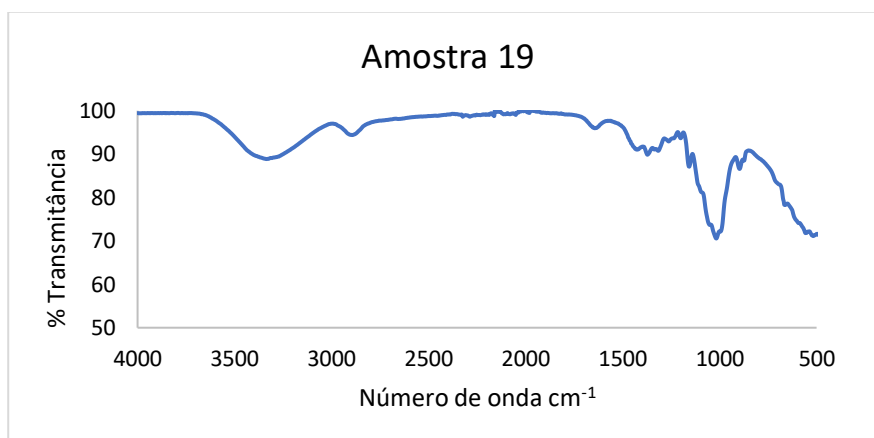


Figura A 31- Espectro de FTIR da amostra 19.

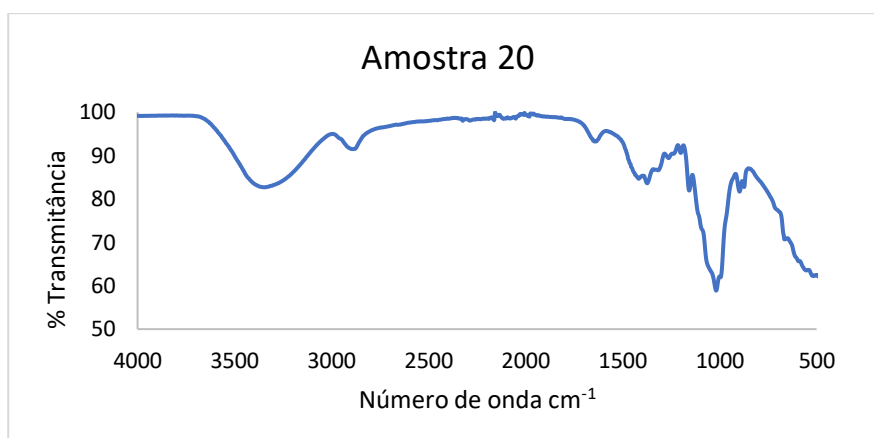


Figura A 32- Espectro de FTIR da amostra 20.

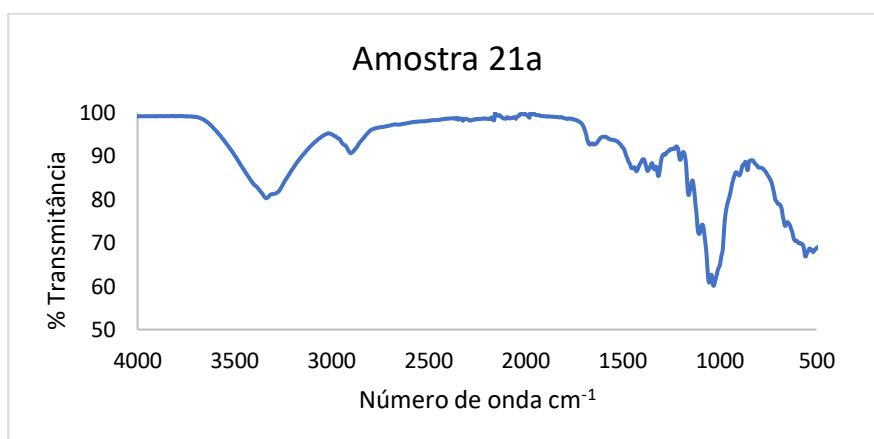


Figura A 33- Espectro de FTIR da amostra 21a.

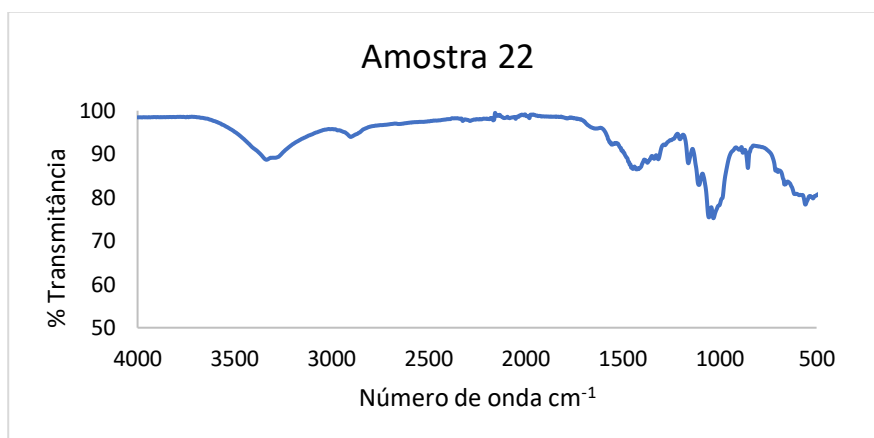


Figura A 34- Espectro de FTIR da amostra 22.

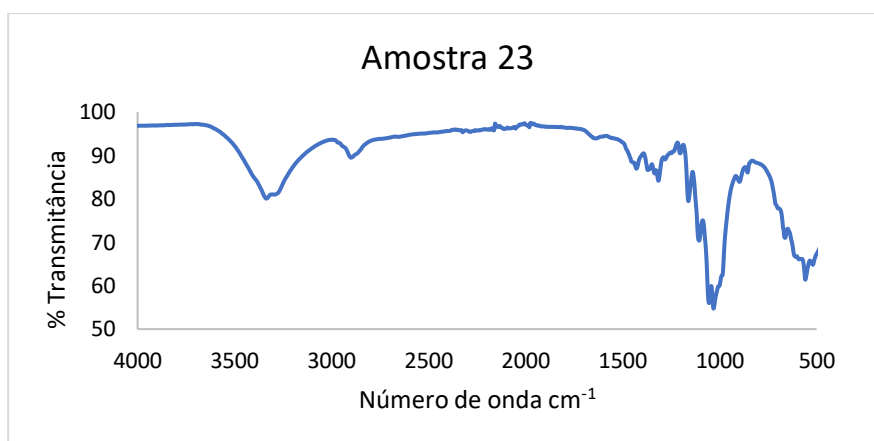


Figura A 35- Espectro de FTIR da amostra 23.

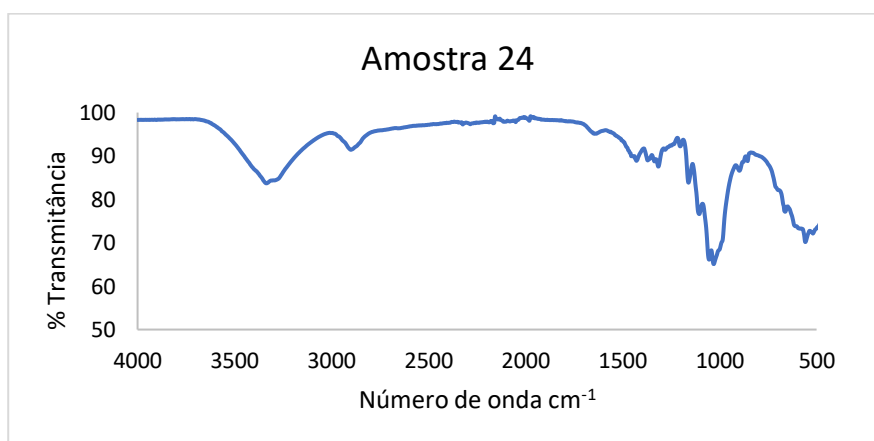


Figura A 36- Espectro de FTIR da amostra 24.

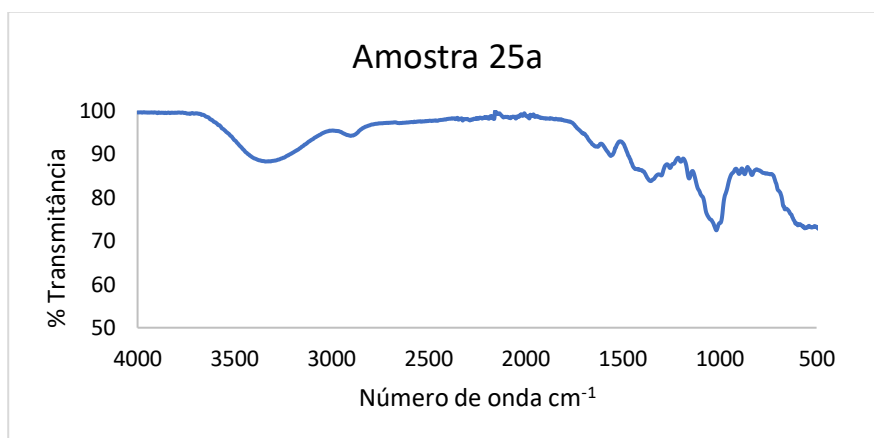


Figura A 37- Espectro de FTIR da amostra 25a.

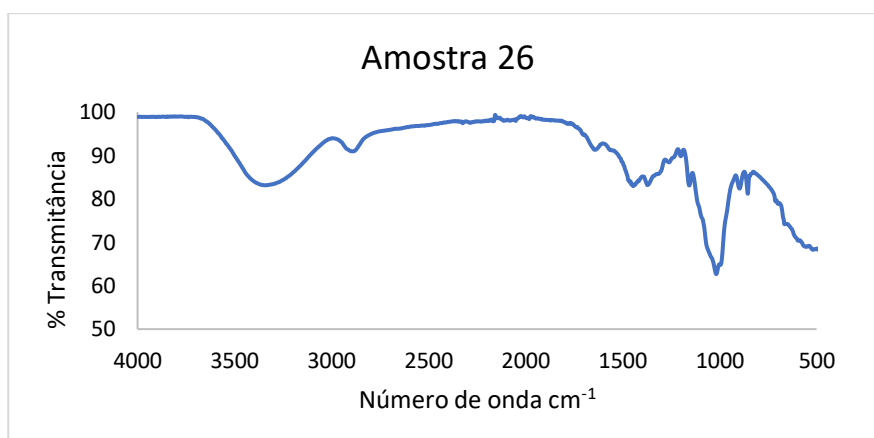


Figura A 38- Espectro de FTIR da amostra 26.

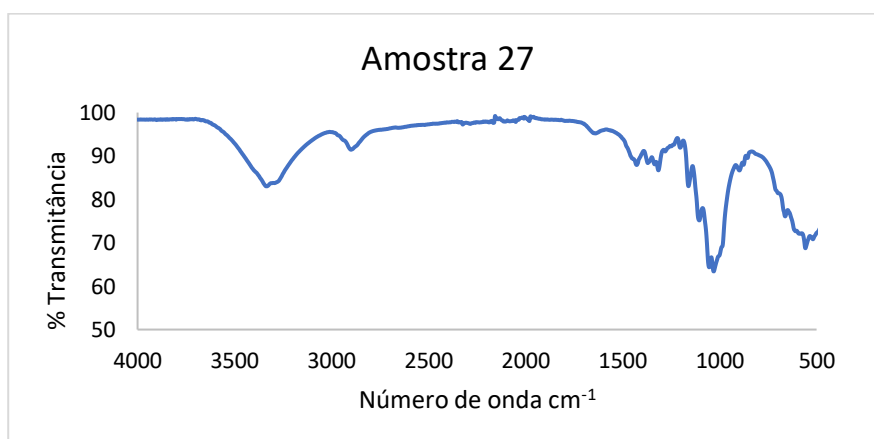


Figura A 39- Espectro de FTIR da amostra 27.

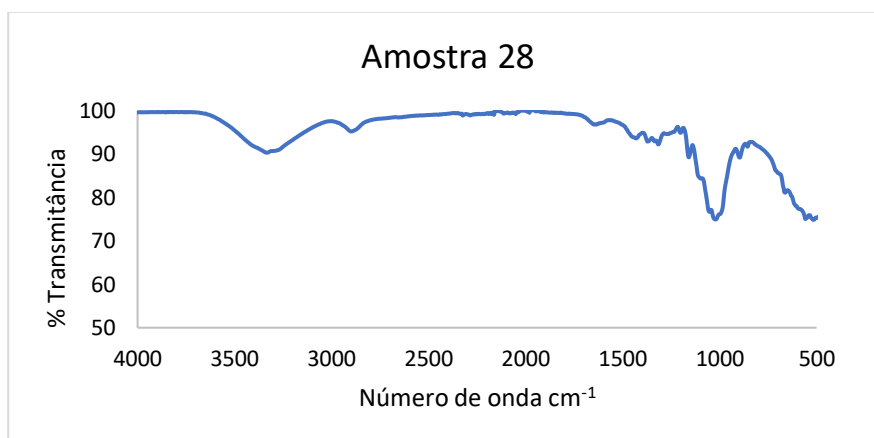


Figura A 40- Espectro de FTIR da amostra 28.

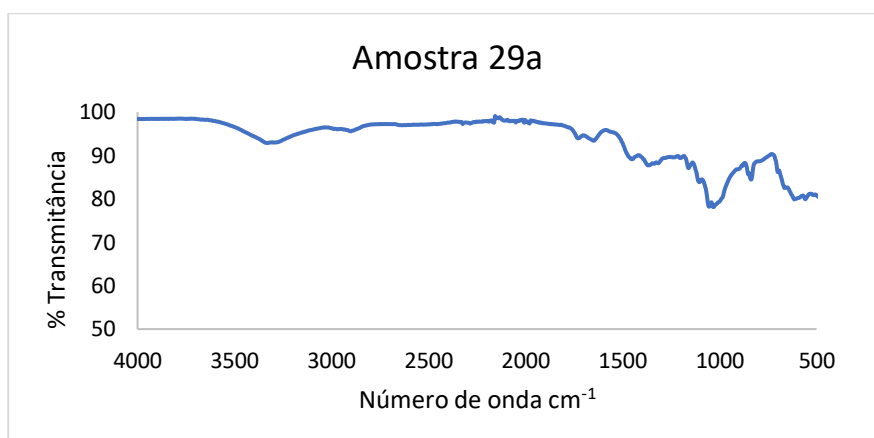


Figura A 41- Espectro de FTIR da amostra 29a.

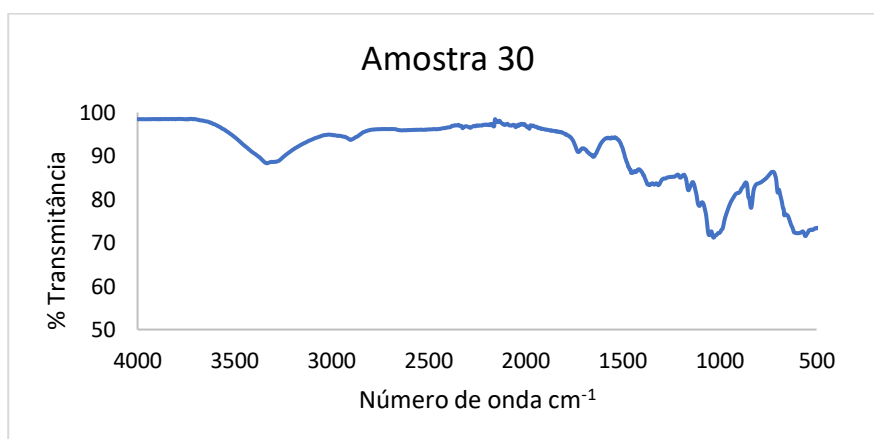


Figura A 42- Espectro de FTIR da amostra 30.

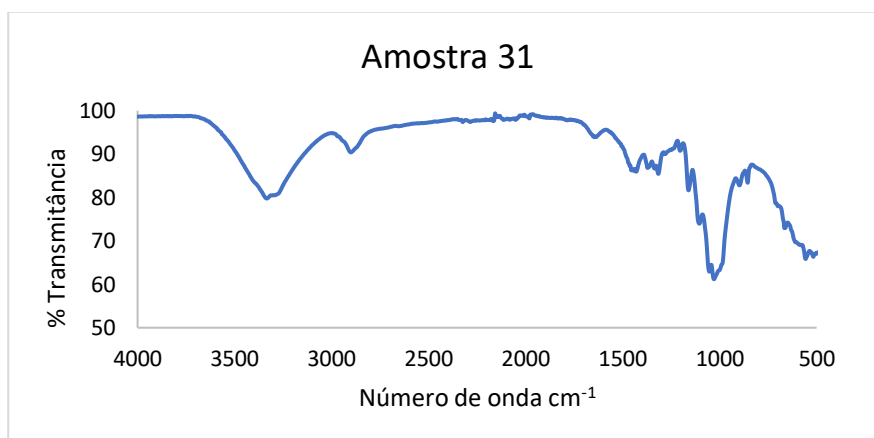


Figura A 43- Espectro de FTIR da amostra 31.

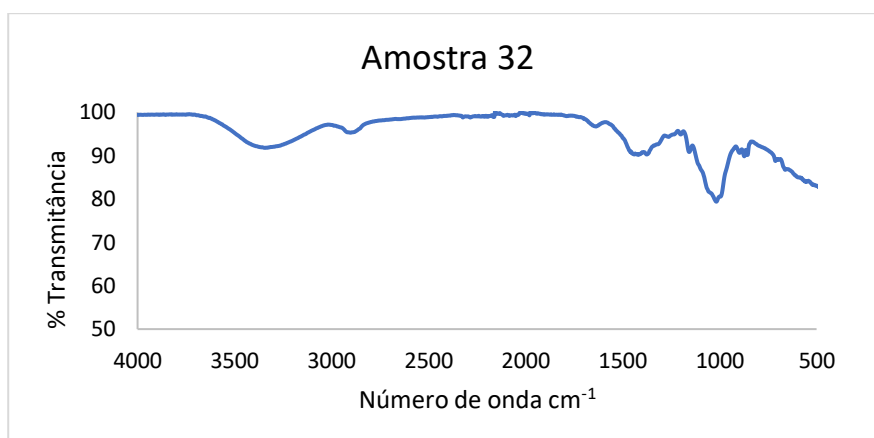


Figura A 44- Espectro de FTIR da amostra 32.

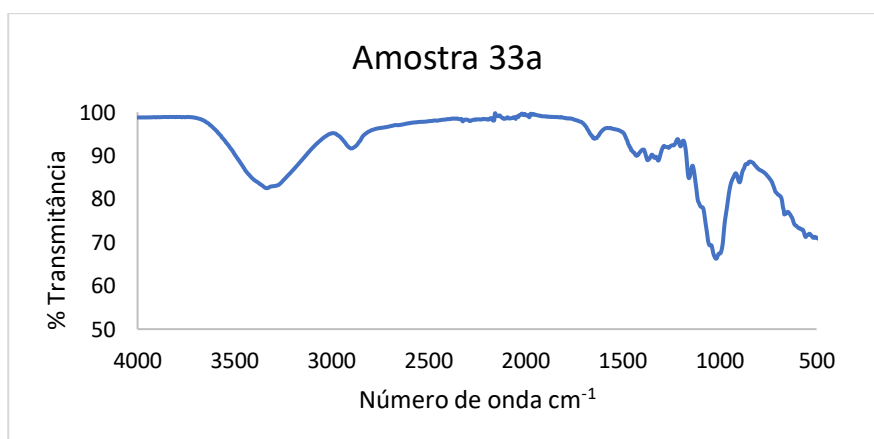


Figura A 45- Espectro de FTIR da amostra 33.

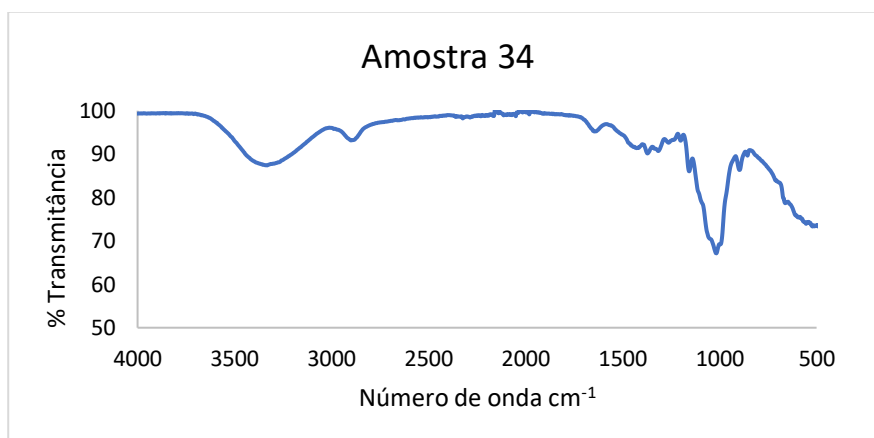


Figura A 46- Espectro de FTIR da amostra 34.

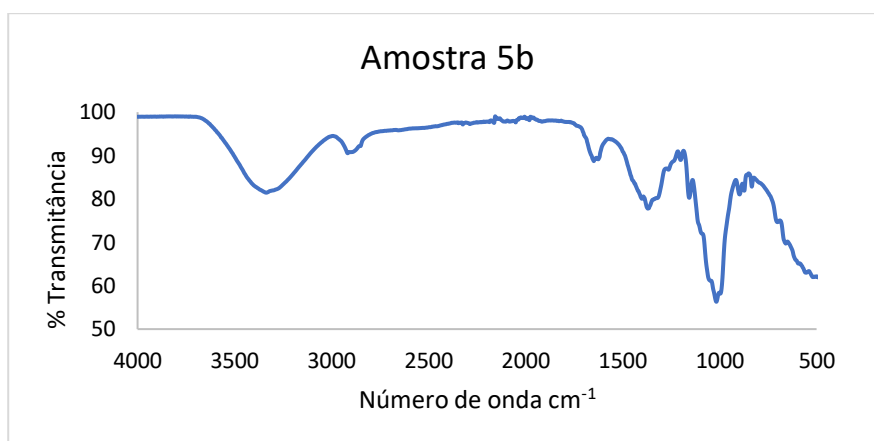


Figura A 47- Espectro de FTIR da amostra 5b.

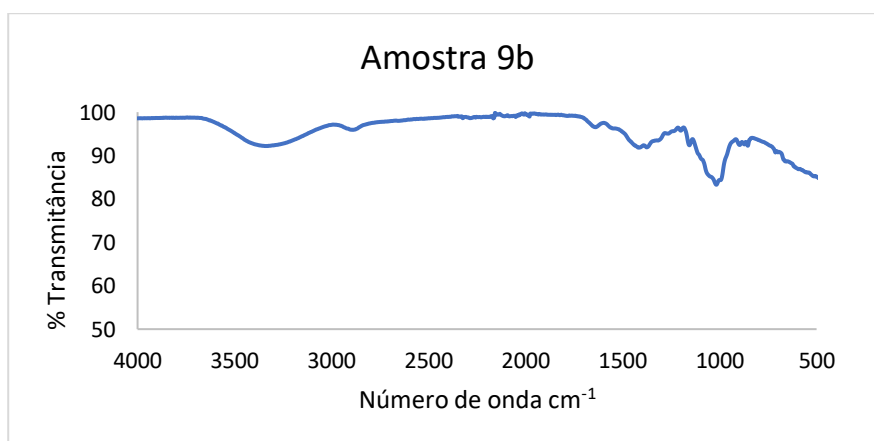


Figura A 48- Espectro de FTIR da amostra 9b.

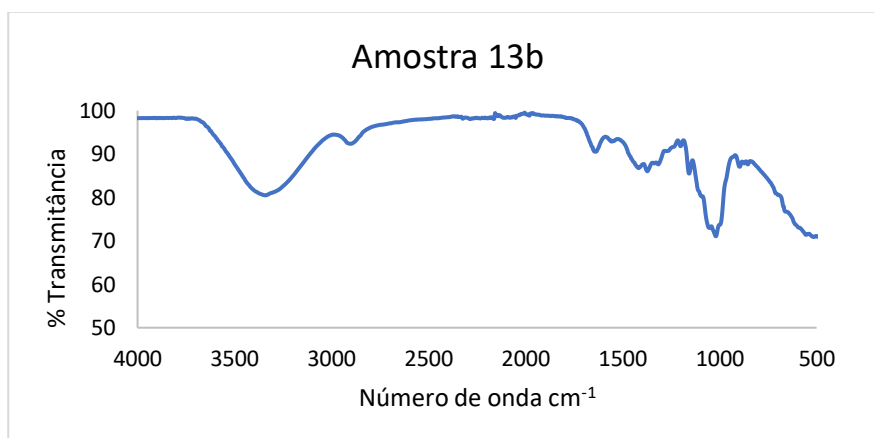


Figura A 49- Espectro de FTIR da amostra 13b.

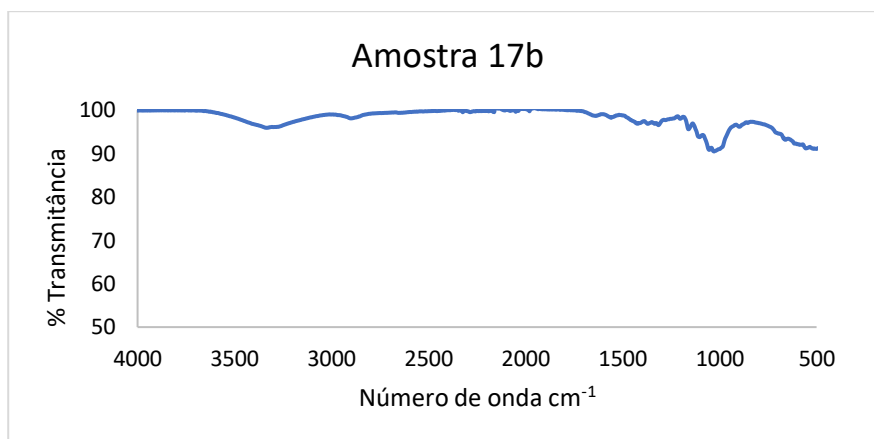


Figura A 50- Espectro de FTIR da amostra 17b.

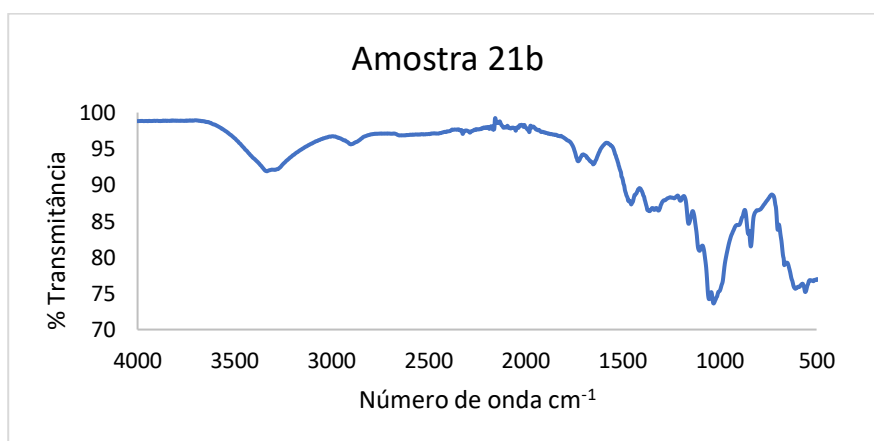


Figura A 51- Espectro de FTIR da amostra 21b.

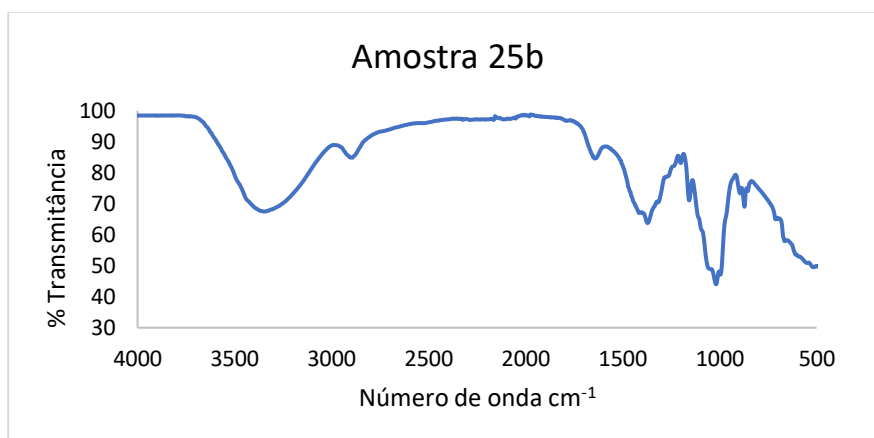


Figura A 52- Espectro de FTIR da amostra 25b.

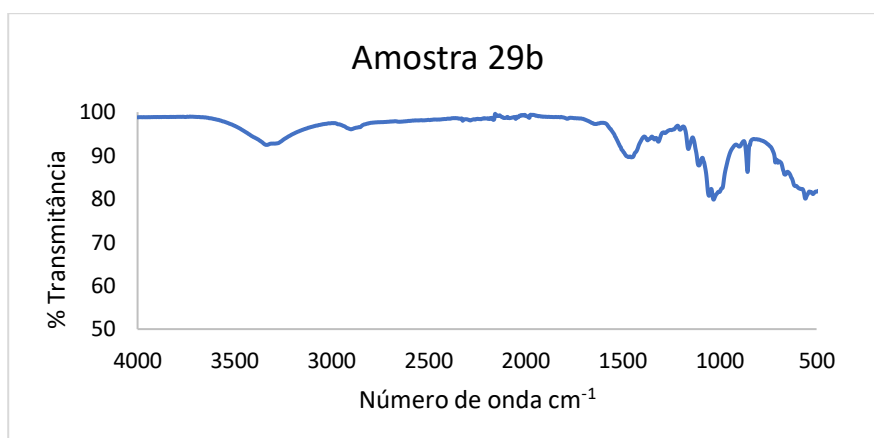


Figura A 53- Espectro de FTIR da amostra 29b

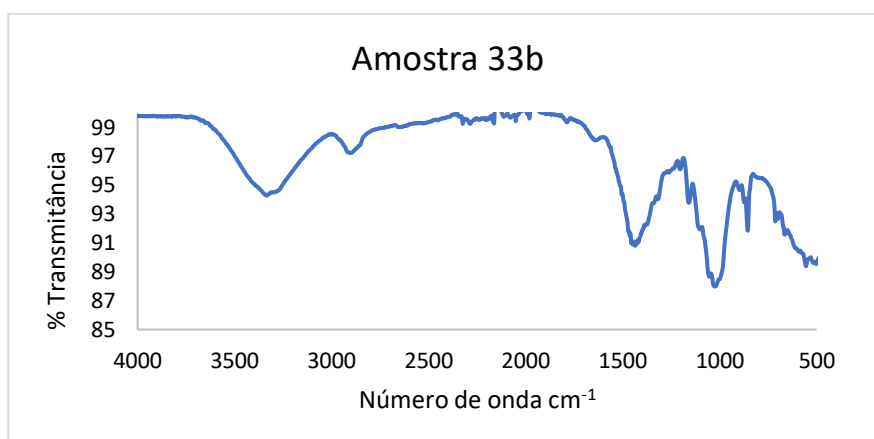


Figura A 54- Espectro de FTIR da amostra 33b

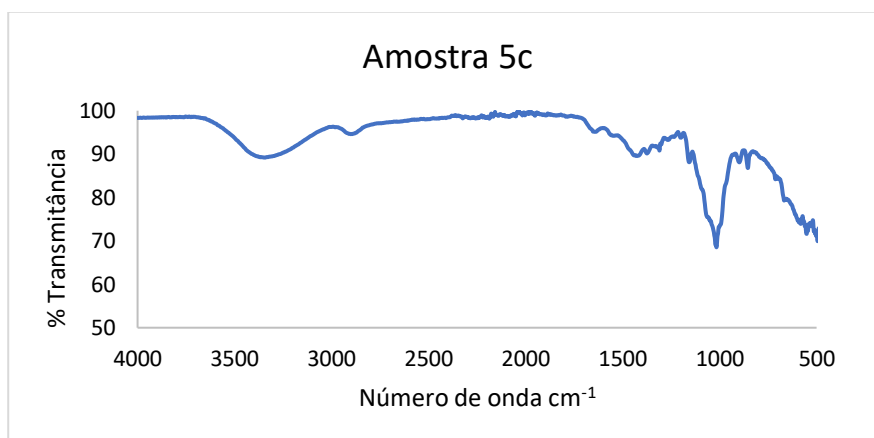


Figura A 55- Espectro de FTIR da amostra 5c.

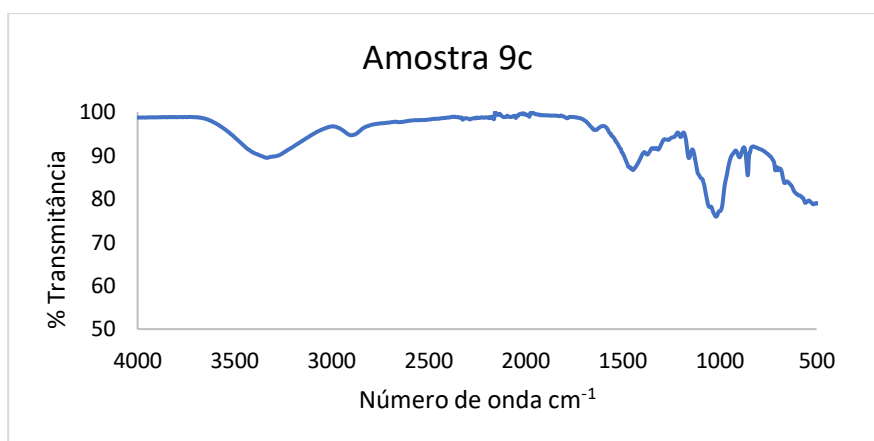


Figura A 56- Espectro de FTIR da amostra 9c.

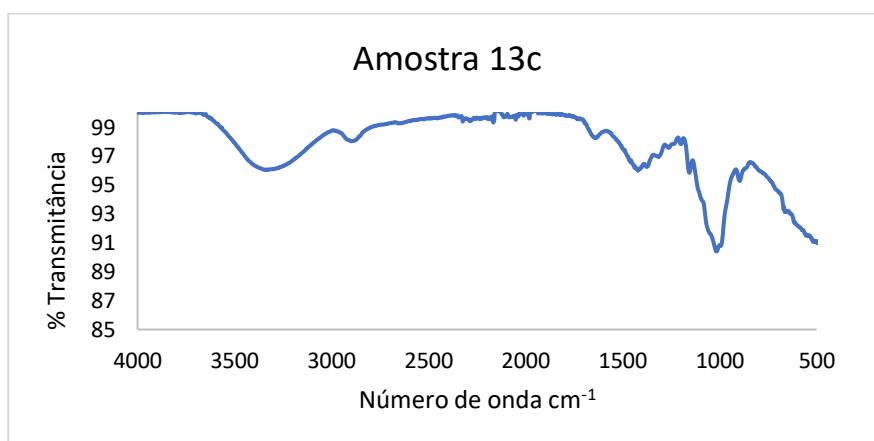


Figura A 57- Espectro de FTIR da amostra 13c.

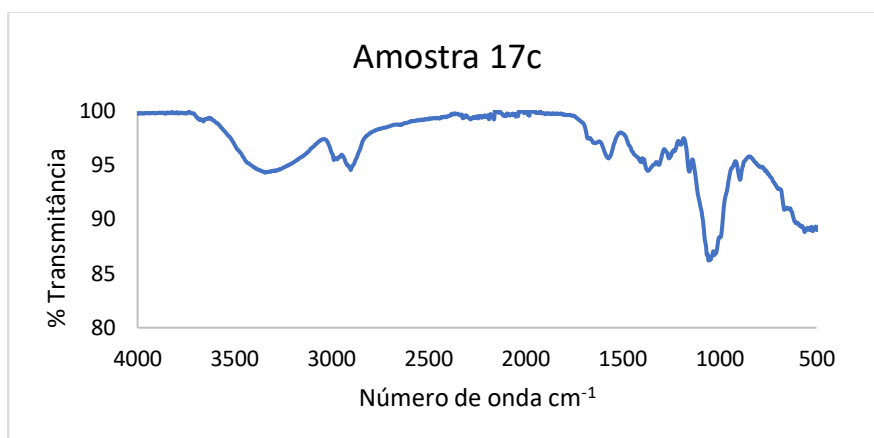


Figura A 58- Espectro de FTIR da amostra 17c.

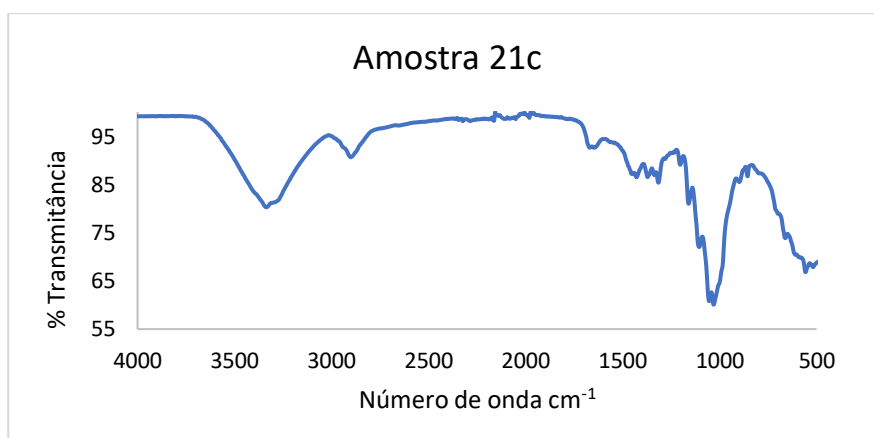


Figura A 59- Espectro de FTIR da amostra 21c.

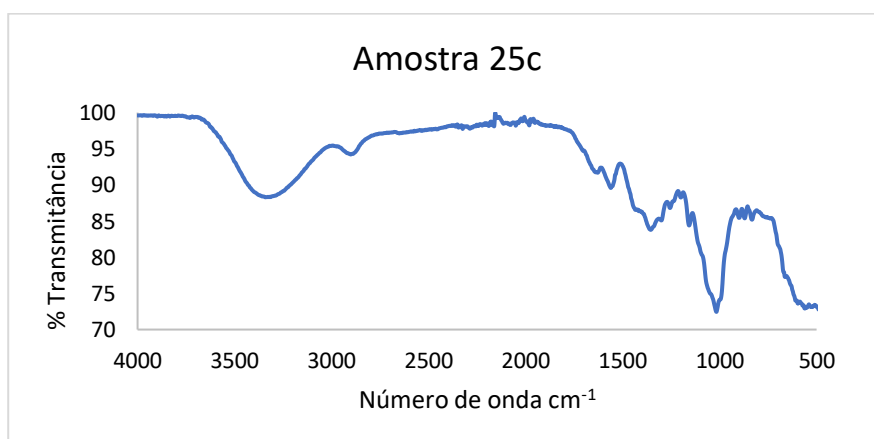


Figura A 60- Espectro de FTIR da amostra 25c.

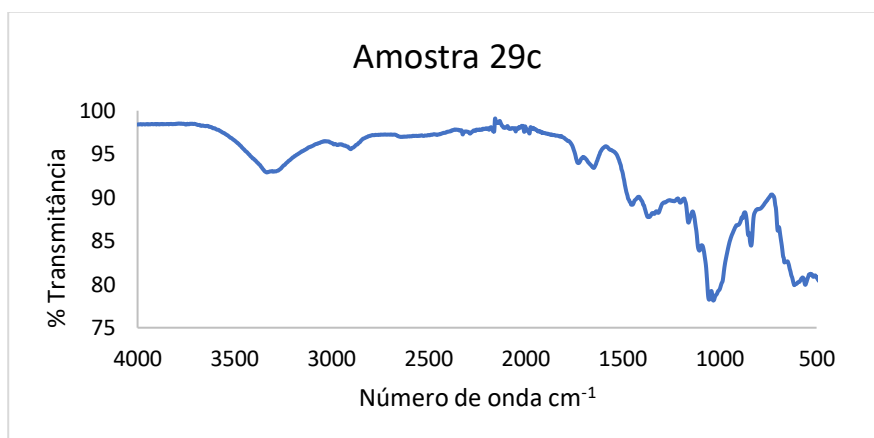


Figura A 61- Espectro de FTIR da amostra 29c.

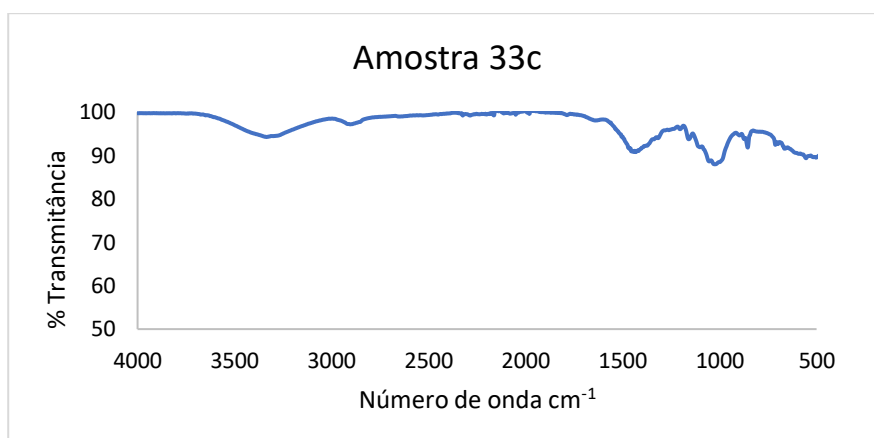


Figura A 62- Espectro de FTIR da amostra 33c.

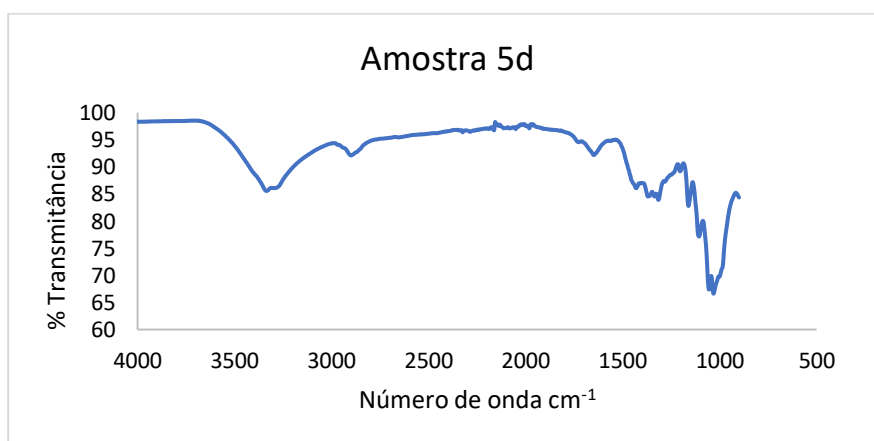


Figura A 63- Espectro de FTIR da amostra 5d.

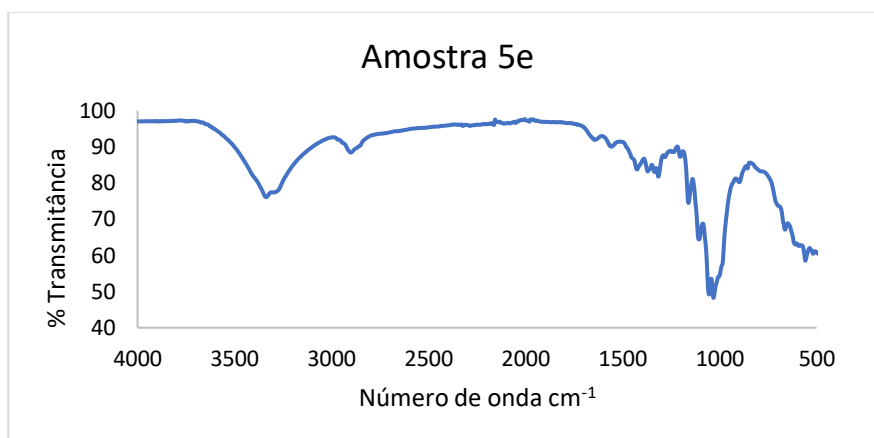


Figura A 64- Espectro de FTIR da amostra 5e.

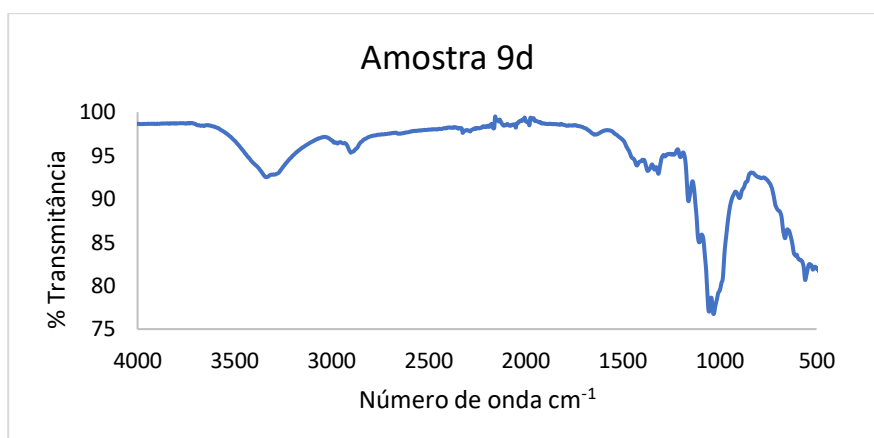


Figura A 65- Espectro de FTIR da amostra 9d.

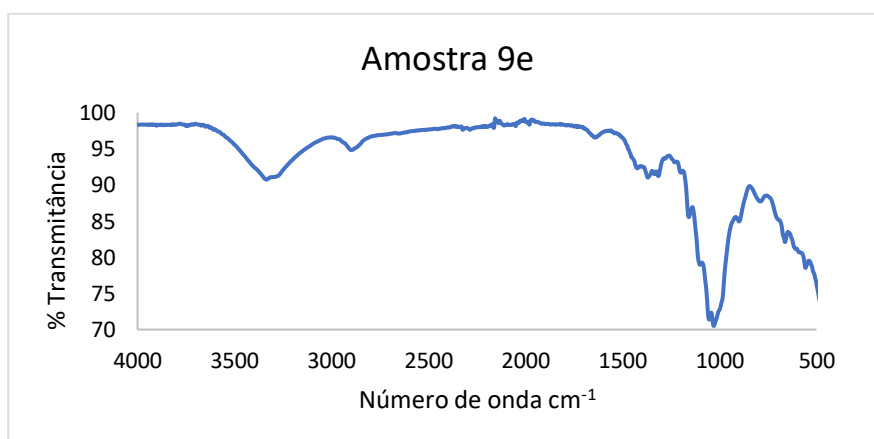


Figura A 66- Espectro de FTIR da amostra 9e.

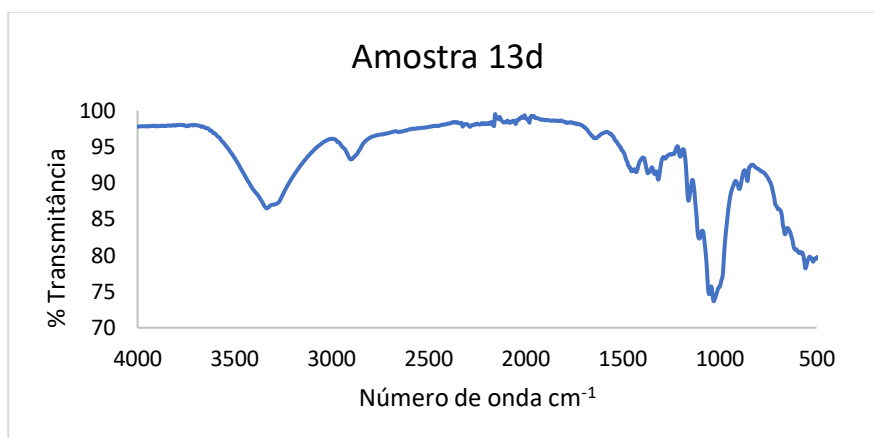


Figura A 67- Espectro de FTIR da amostra 13d.

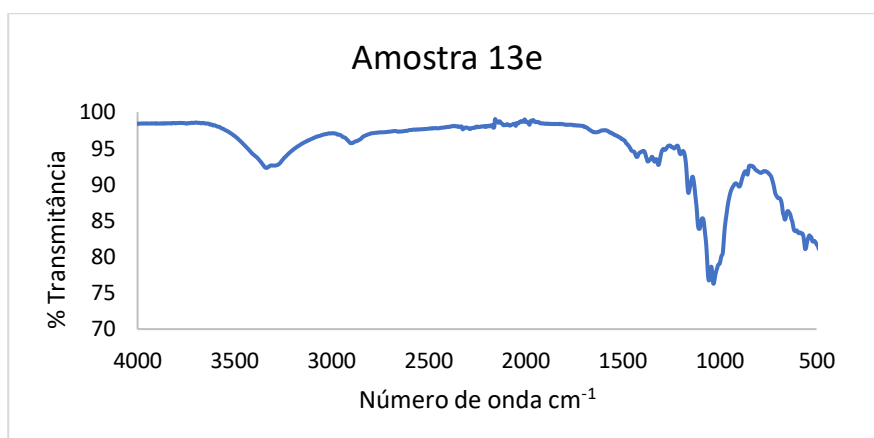


Figura A 68- Espectro de FTIR da amostra 13e.

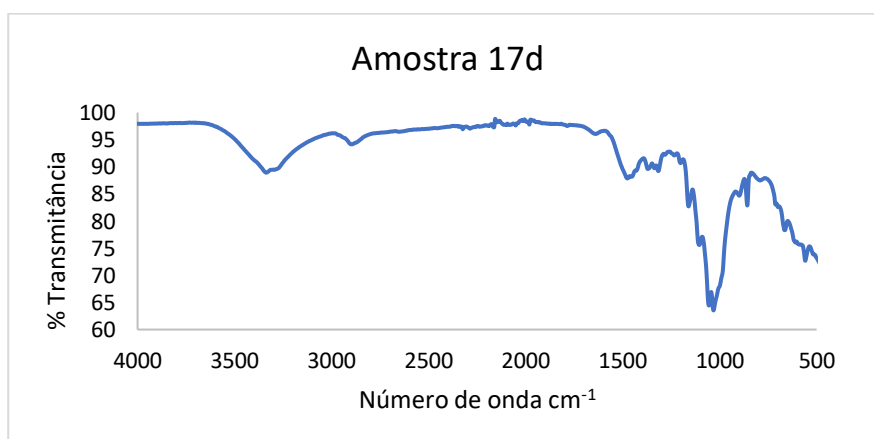


Figura A 69- Espectro de FTIR da amostra 17d.

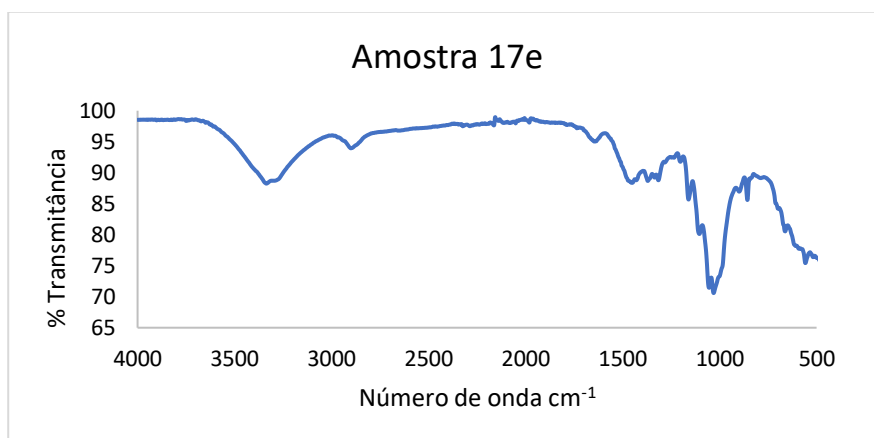


Figura A 70- Espectro de FTIR da amostra 17e.

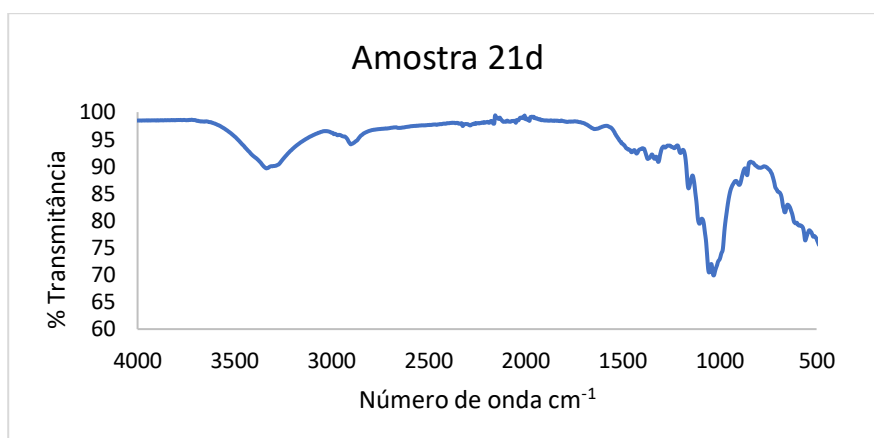


Figura A 71- Espectro de FTIR da amostra 21d.

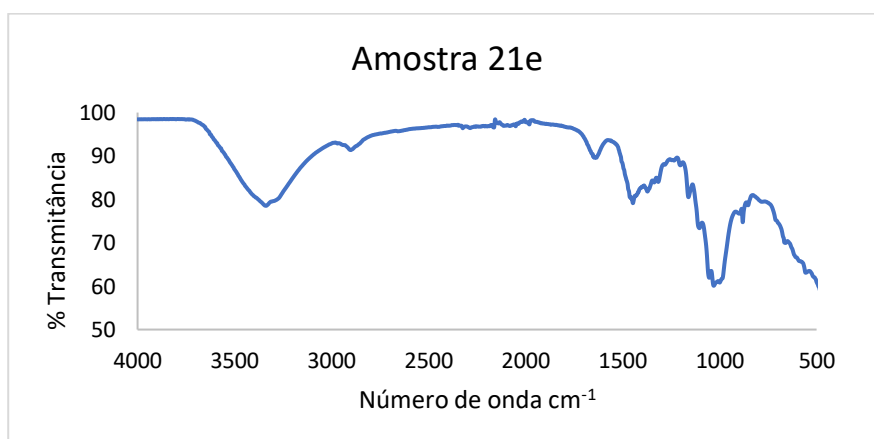


Figura A 72- Espectro de FTIR da amostra 21e.

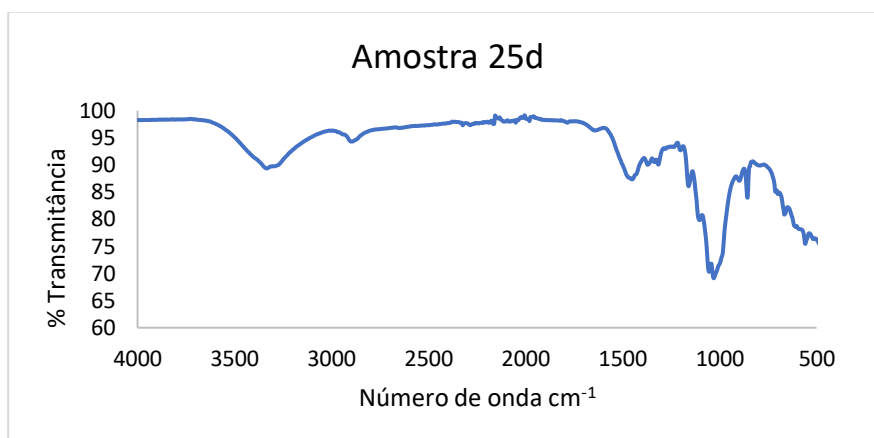


Figura A 73- Espectro de FTIR da amostra 25d.

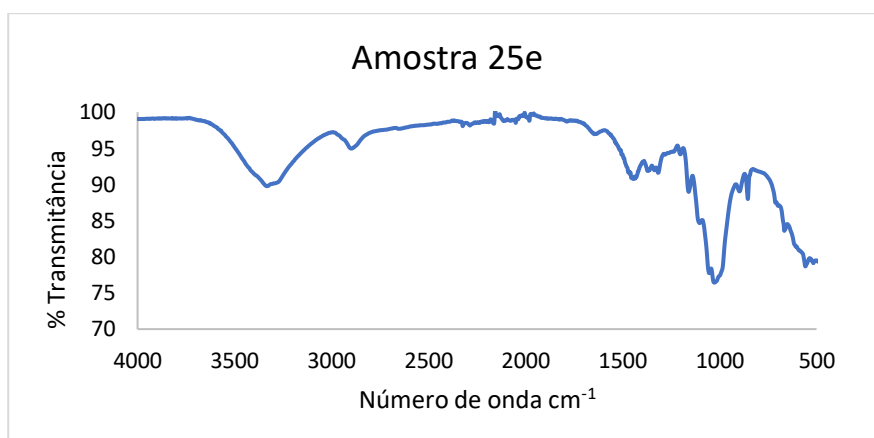


Figura A 74- Espectro de FTIR da amostra 25e.

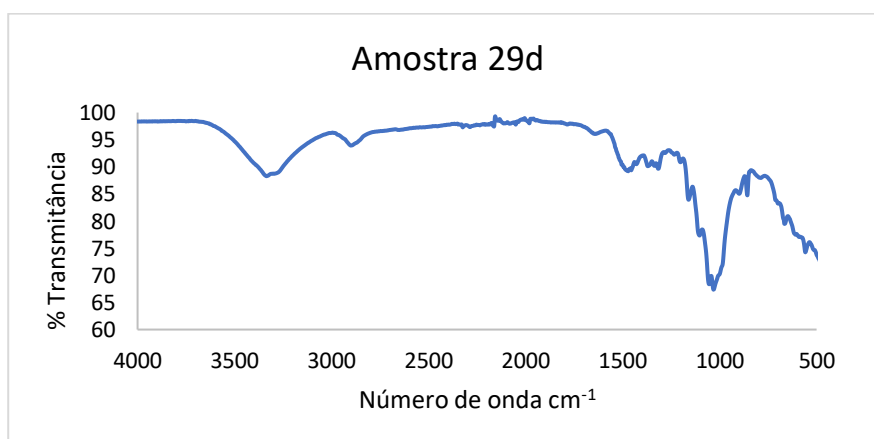


Figura A 75- Espectro de FTIR da amostra 29d.

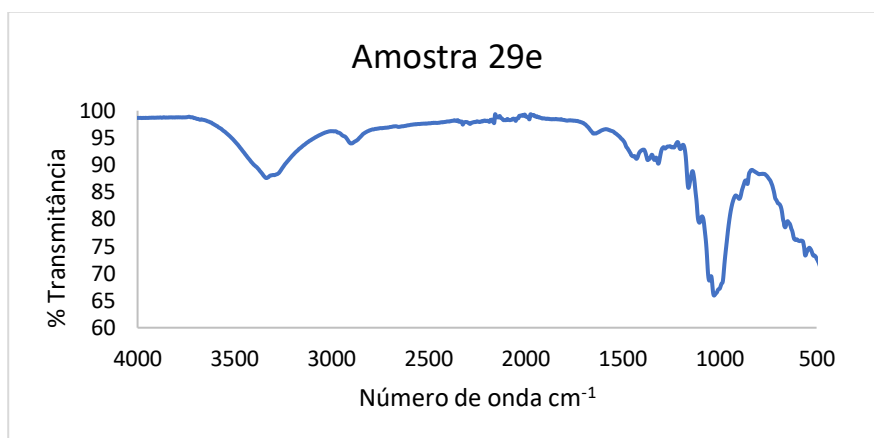


Figura A 76- Espectro de FTIR da amostra 29e.

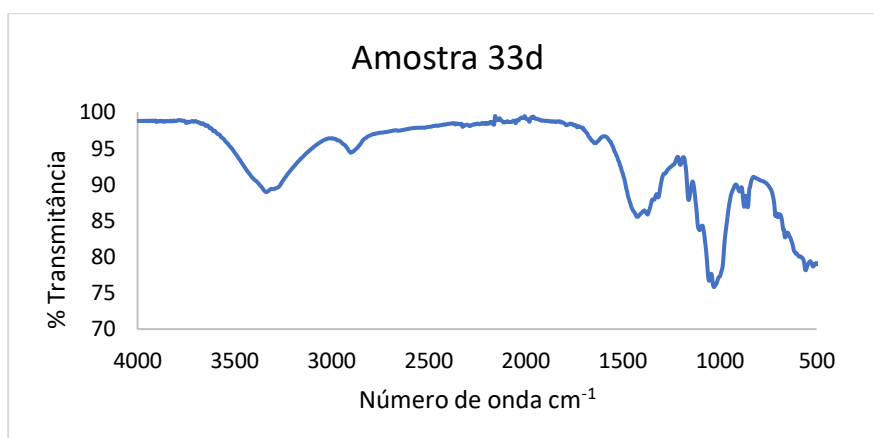


Figura A 77- Espectro de FTIR da amostra 33d.

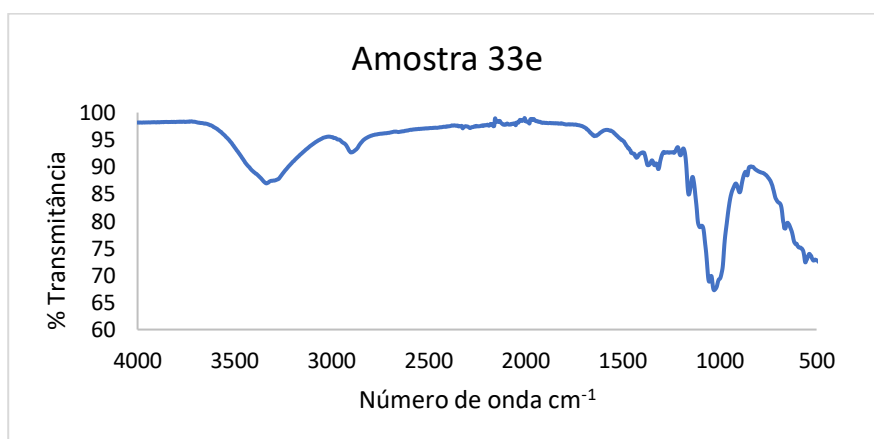


Figura A 78- Espectro de FTIR da amostra 33e.

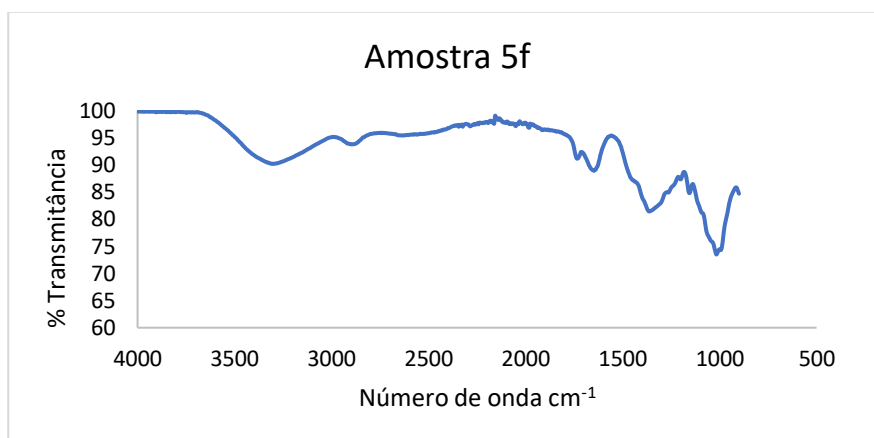


Figura A 79- Espectro de FTIR da amostra 5f.

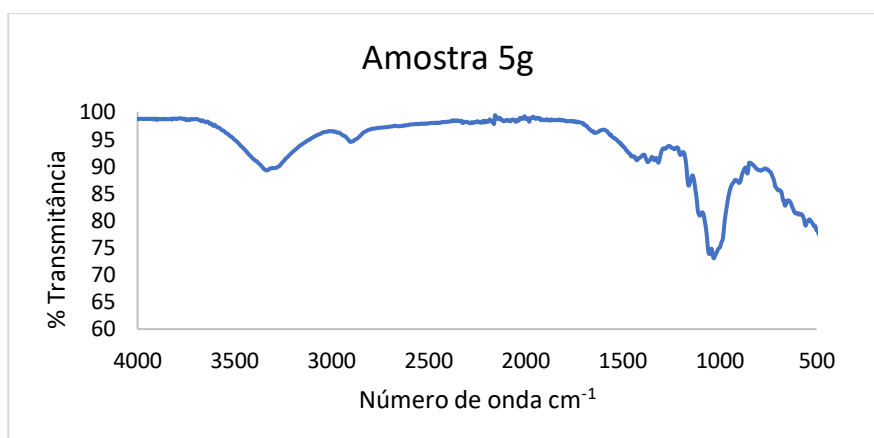


Figura A 80- Espectro de FTIR da amostra 5g.

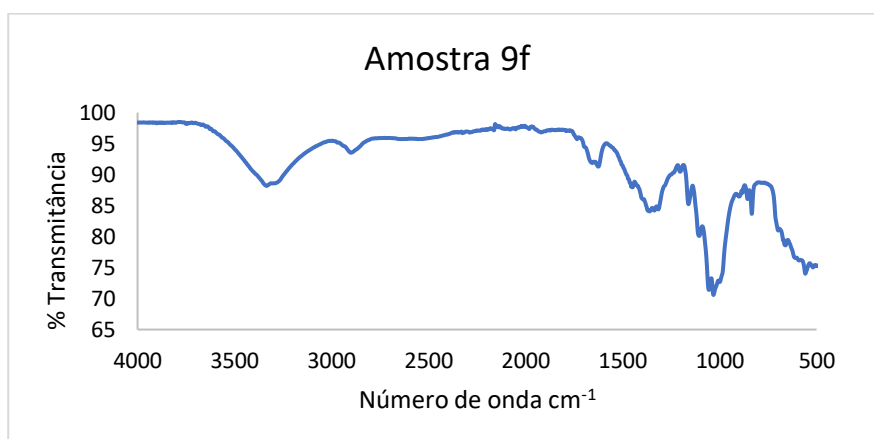


Figura A 81- Espectro de FTIR da amostra 9f.

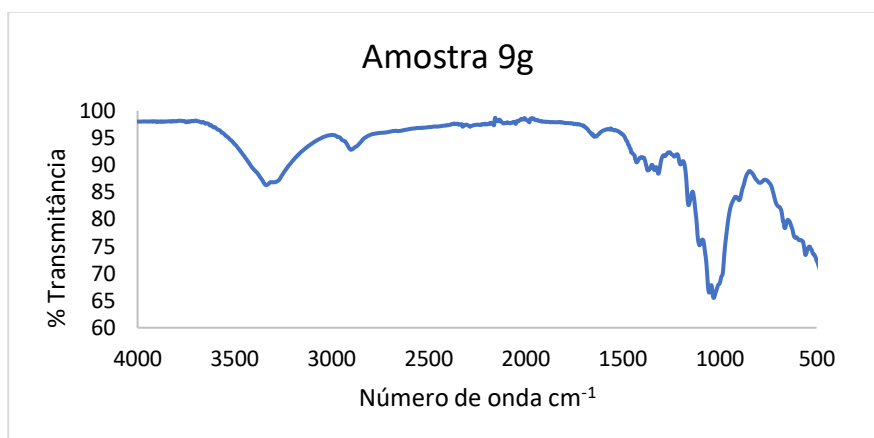


Figura A 82- Espectro de FTIR da amostra 9g.

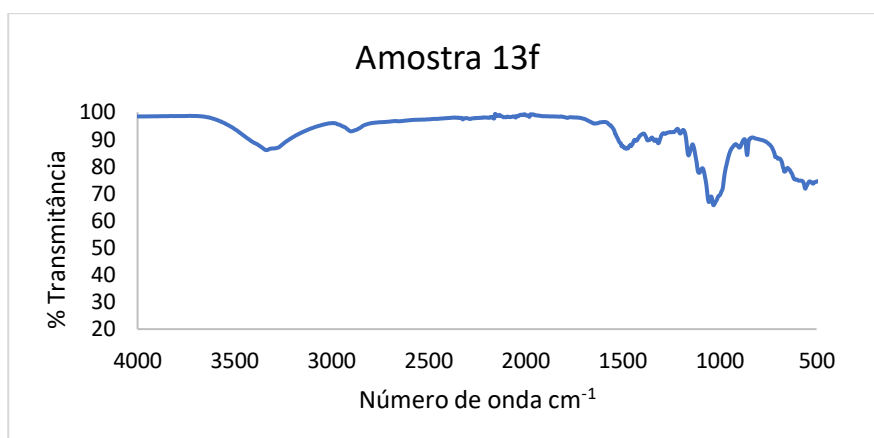


Figura A 83- Espectro de FTIR da amostra 13f.

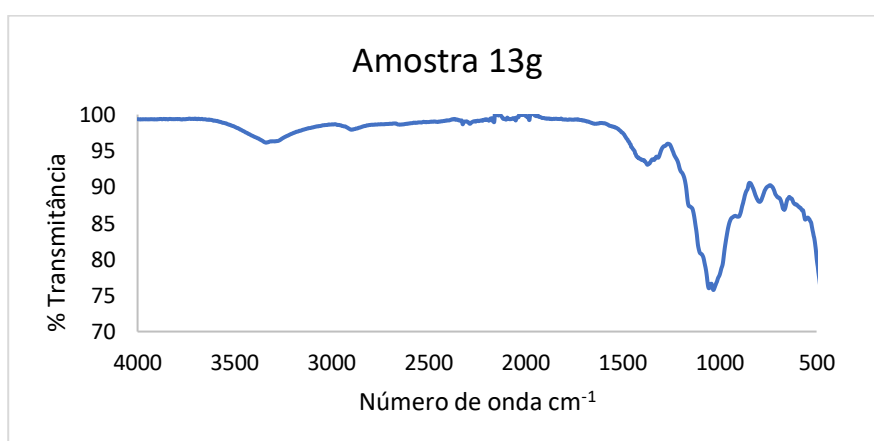


Figura A 84- Espectro de FTIR da amostra 13g.

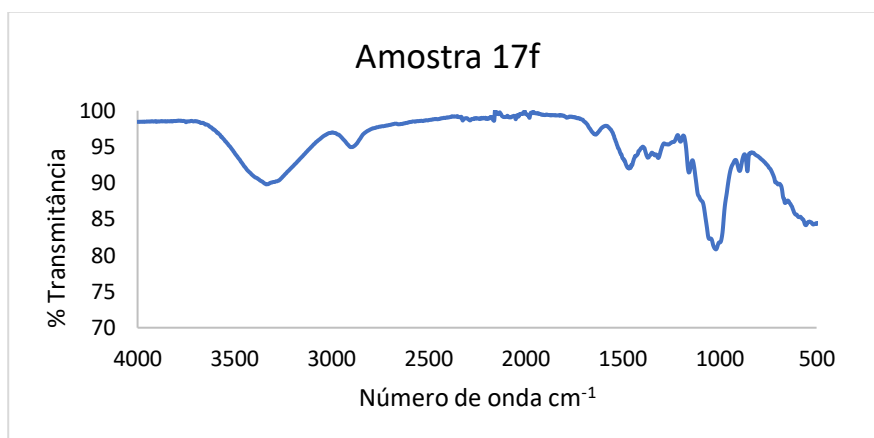


Figura A 85- Espectro de FTIR da amostra 17f.

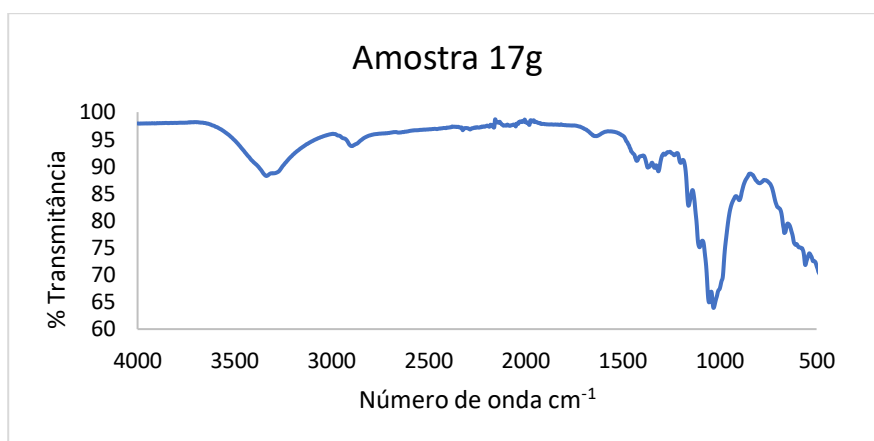


Figura A 86- Espectro de FTIR da amostra 17g.

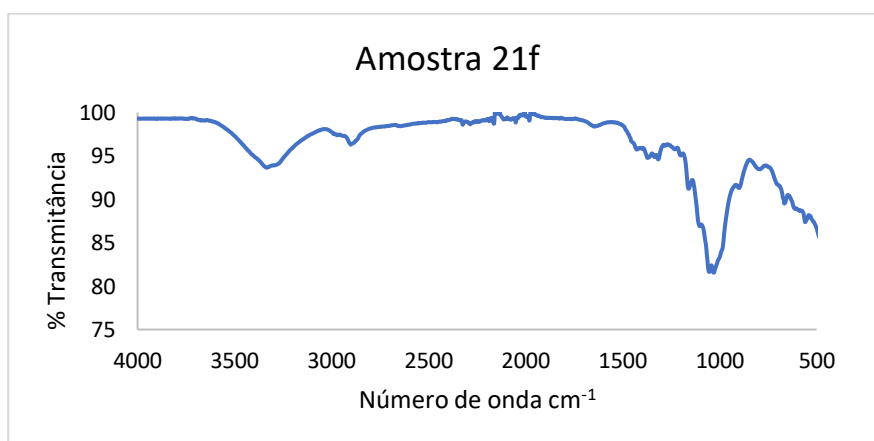


Figura A 87- Espectro de FTIR da amostra 21f.

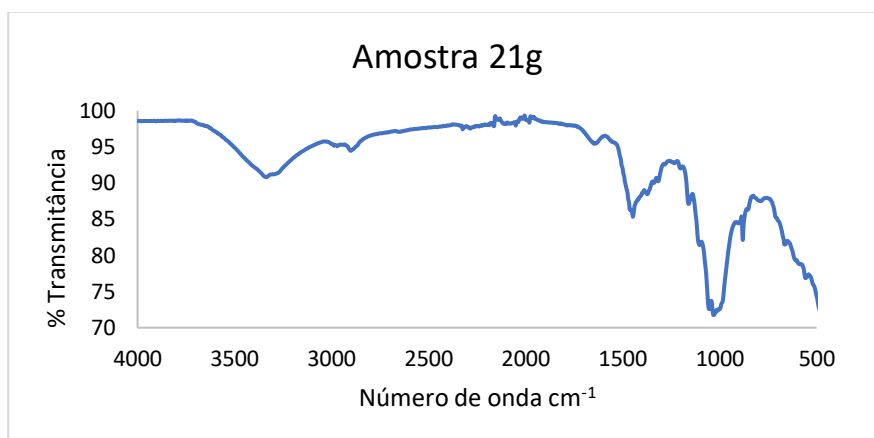


Figura A 88- Espectro de FTIR da amostra 21g.

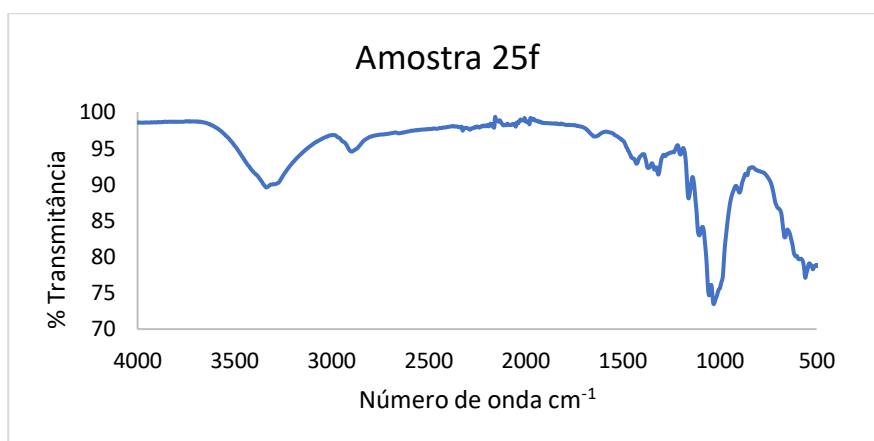


Figura A 89- Espectro de FTIR da amostra 25f.

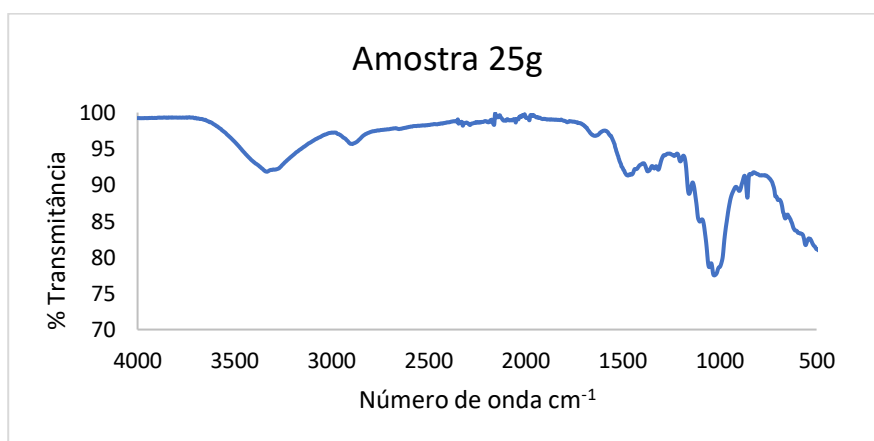


Figura A 90- Espectro de FTIR da amostra 25g.

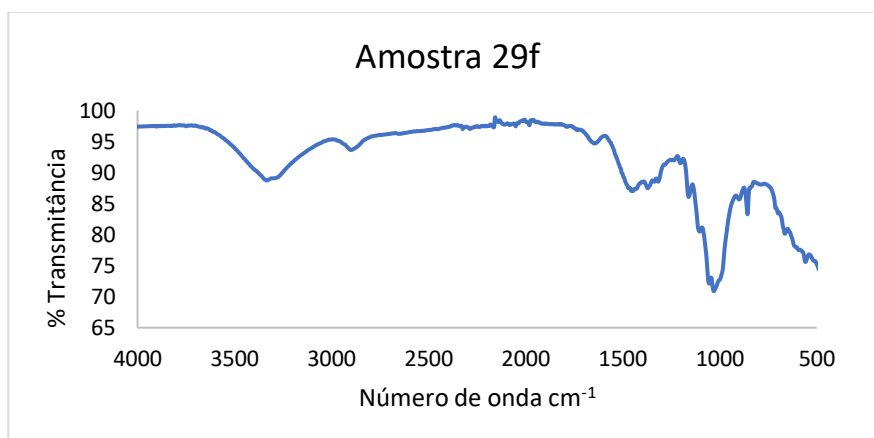


Figura A 91- Espectro de FTIR da amostra 29f.

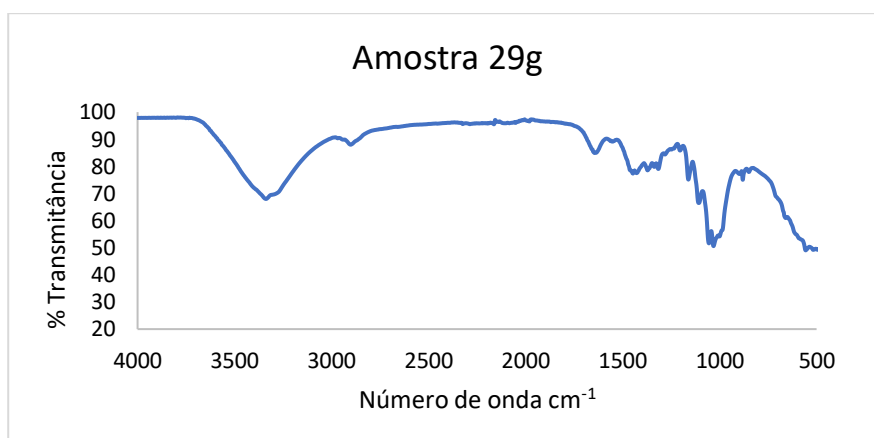


Figura A 92- Espectro de FTIR da amostra 29g.

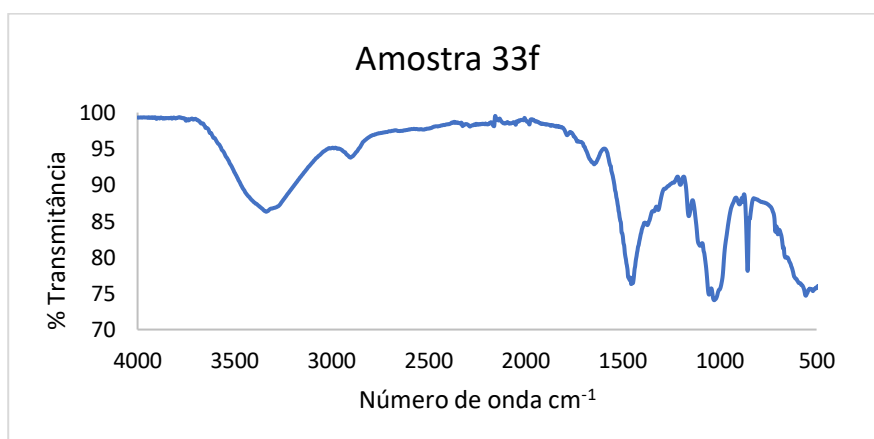


Figura A 93- Espectro de FTIR da amostra 33f.

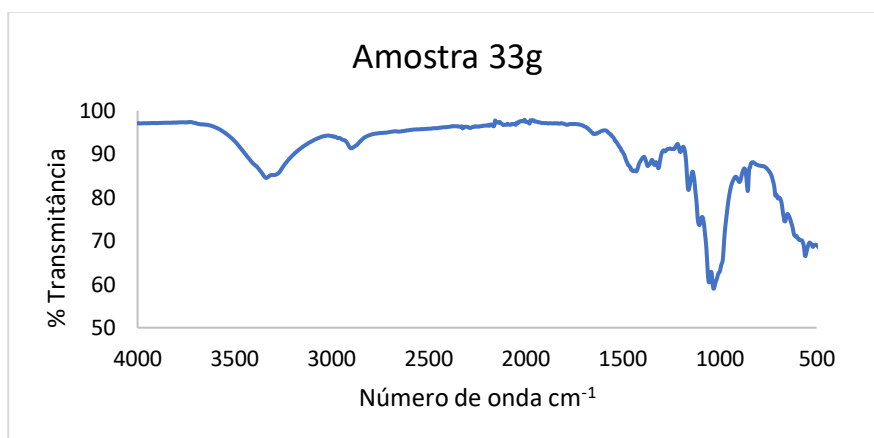


Figura A 94- Espectro de FTIR da amostra 33g.

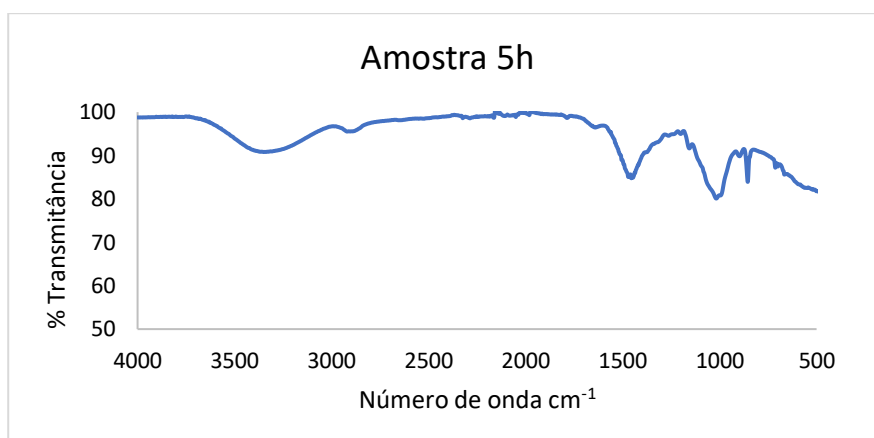


Figura A 95- Espectro de FTIR da amostra 5h.

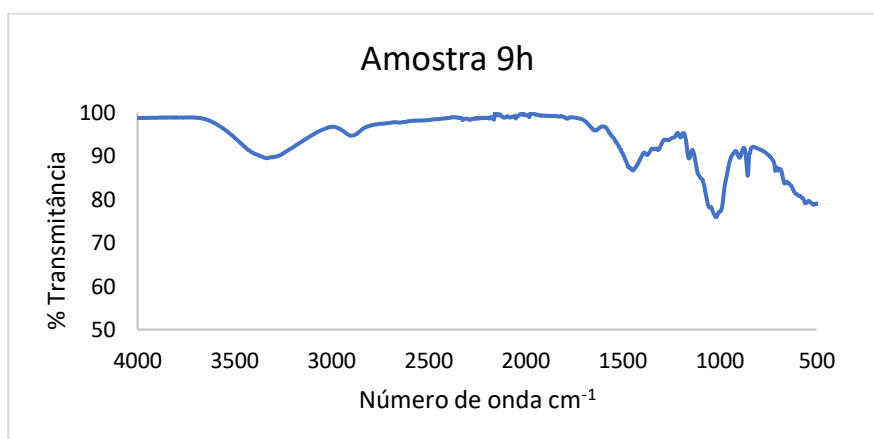


Figura A 96- Espectro de FTIR da amostra 9h.

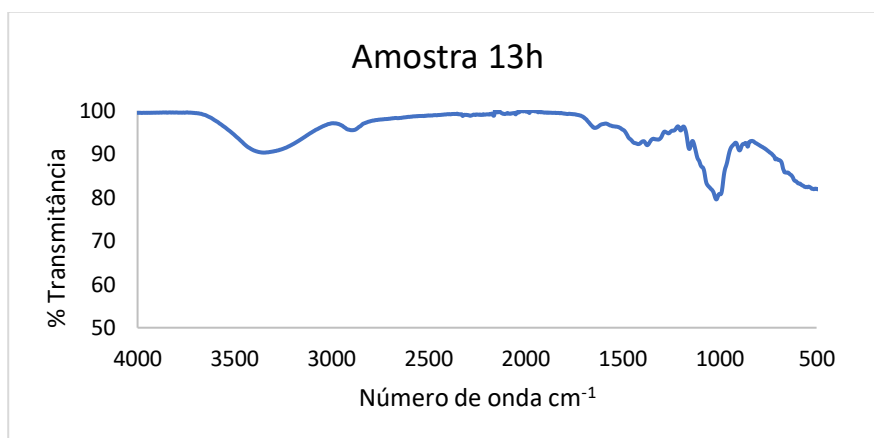


Figura A 97- Espectro de FTIR da amostra 13h.

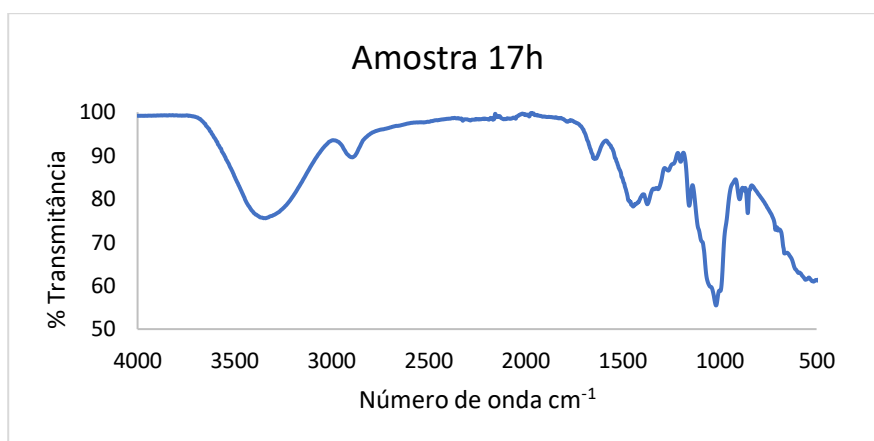


Figura A 98- Espectro de FTIR da amostra 17h.

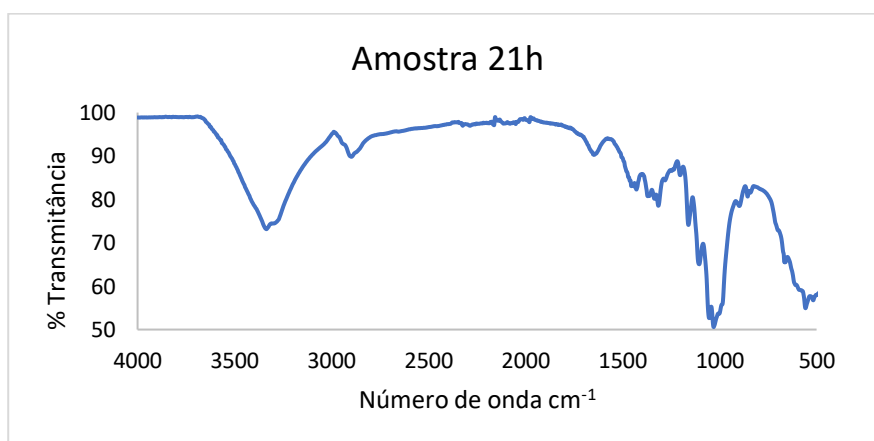


Figura A 99- Espectro de FTIR da amostra 21h.

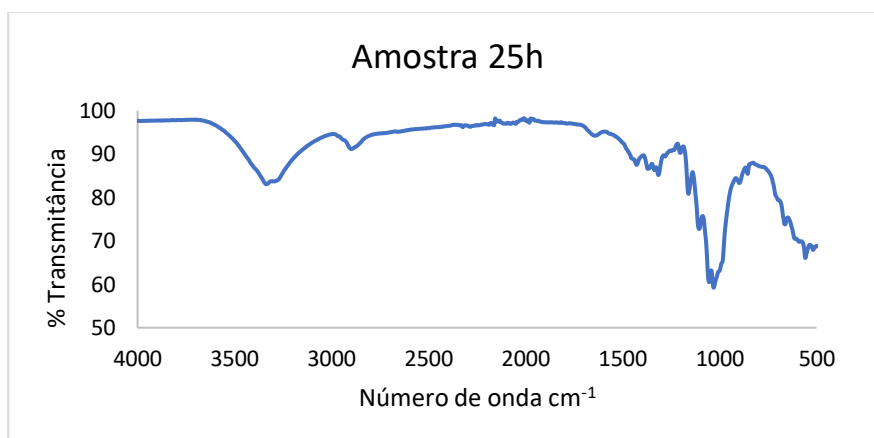


Figura A 100- Espectro de FTIR da amostra 25h.

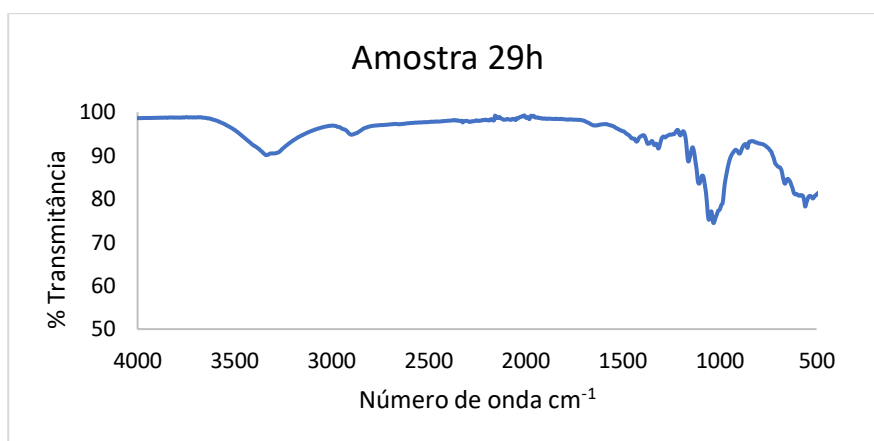


Figura A 101- Espectro de FTIR da amostra 29h.

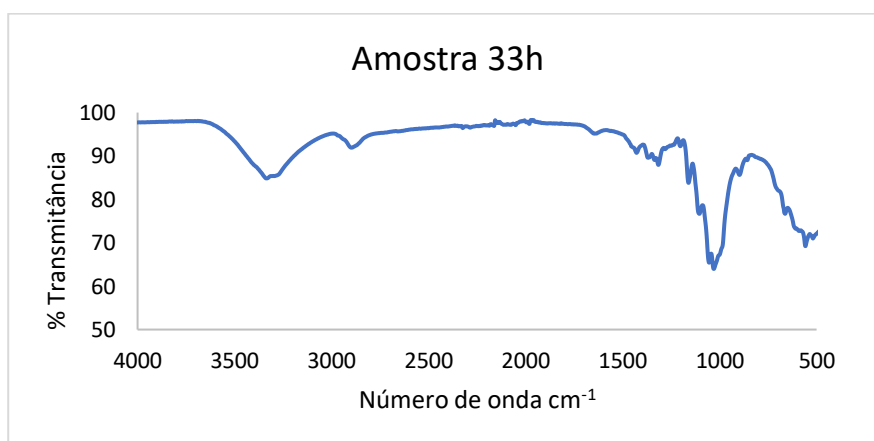


Figura A 102- Espectro de FTIR da amostra 33h.

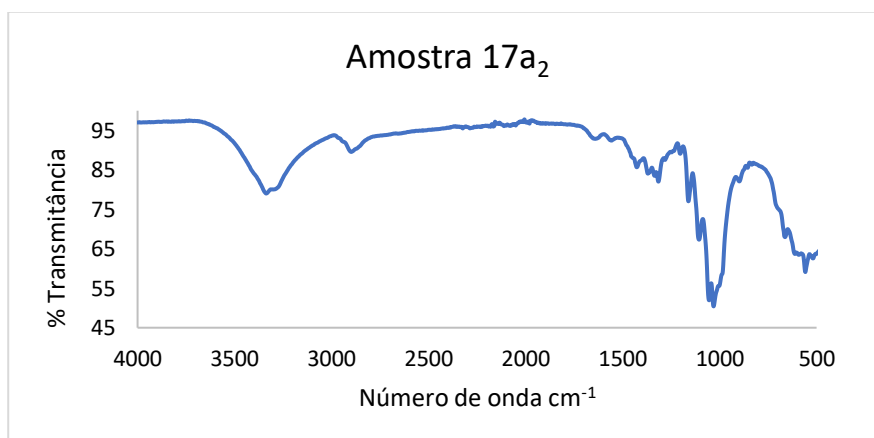


Figura A 103- Espectro de FTIR da amostra 17a<sub>2</sub>.

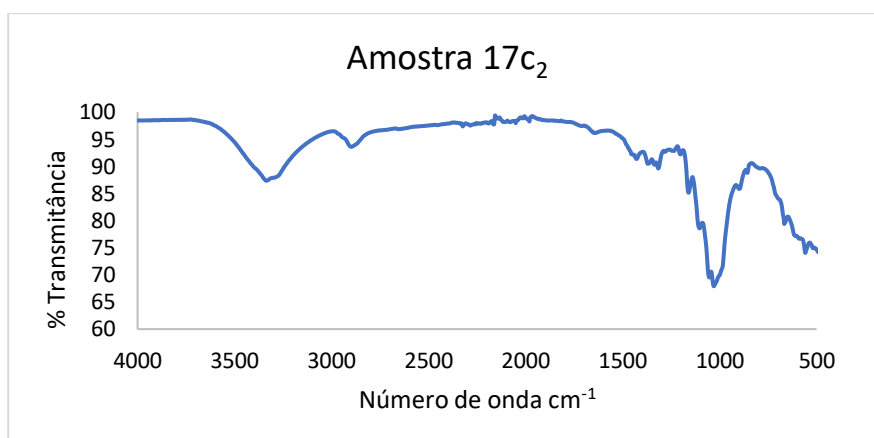


Figura A 104- Espectro de FTIR da amostra 17c<sub>2</sub>.

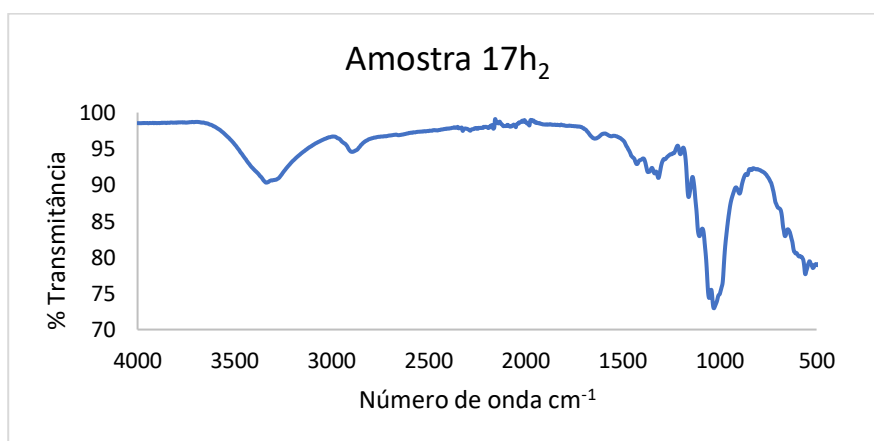


Figura A 105- Espectro de FTIR da amostra 17h<sub>2</sub>.

### A.3 Caracterização por NMR

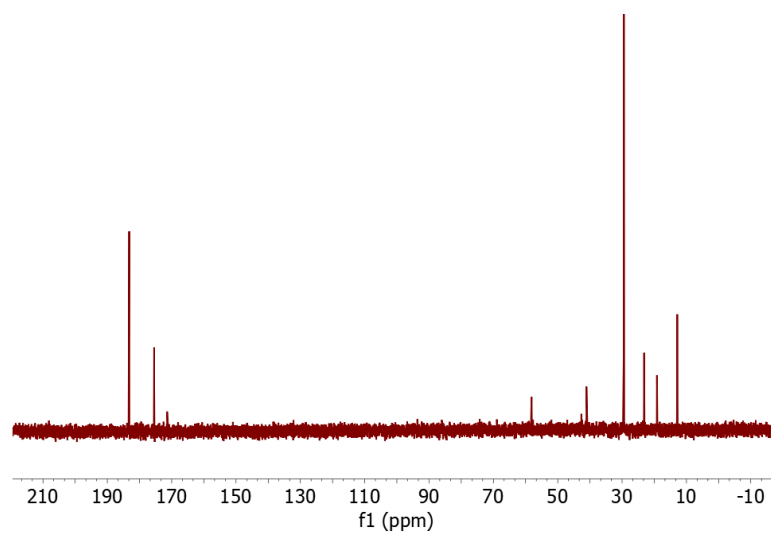


Figura A 106- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura de produtos obtidos pela **via 3**.

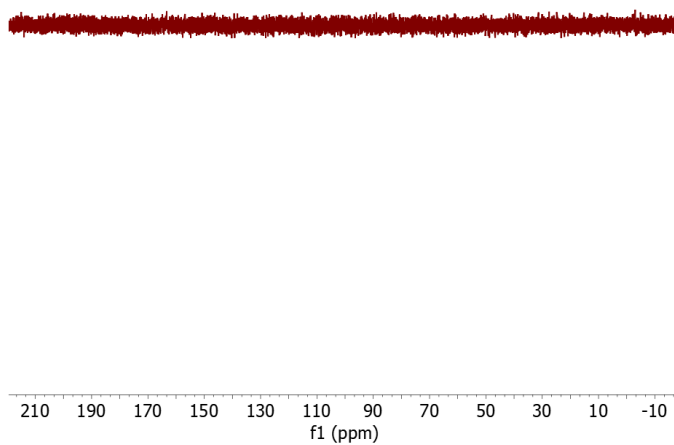


Figura A 107- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura de produtos obtidos pela **via 8**.

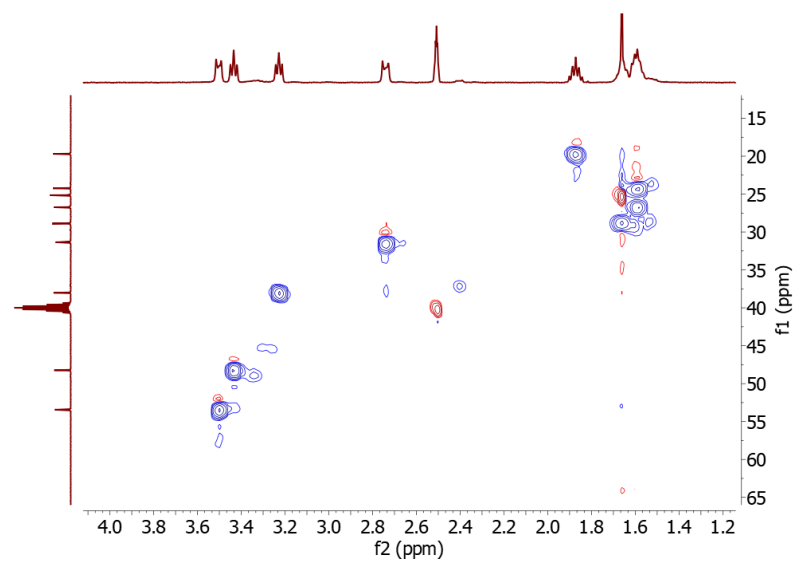


Figura A 108- Espectro HSQC do LI [DBUH][OAc].

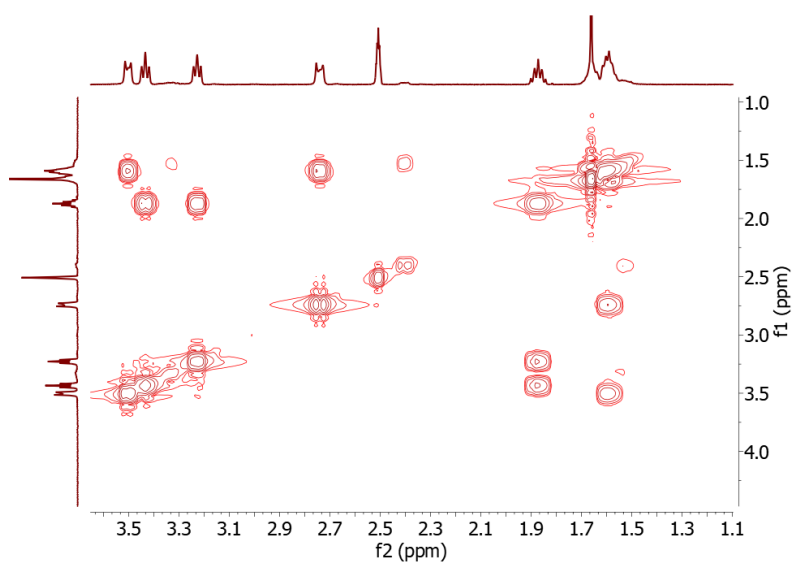


Figura A 109- Espectro COSY do LI [DBNH][OAc].

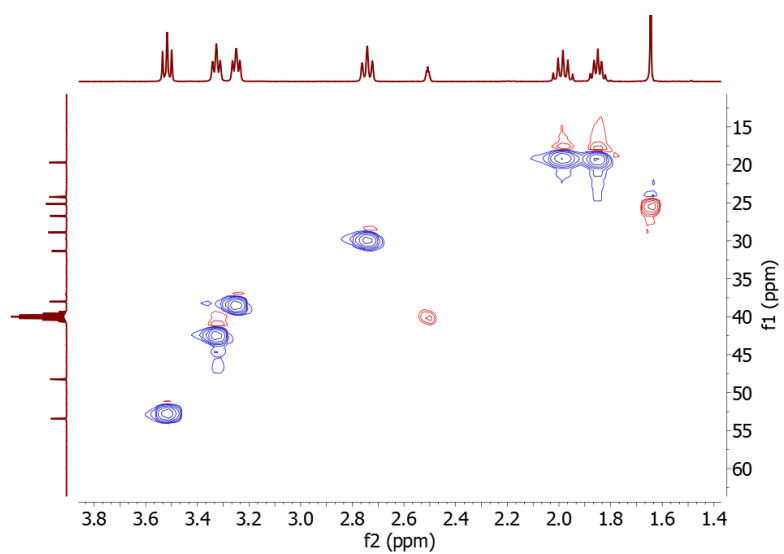


Figura A 110- Espectro HSQC do LI [DBNH][OAc].

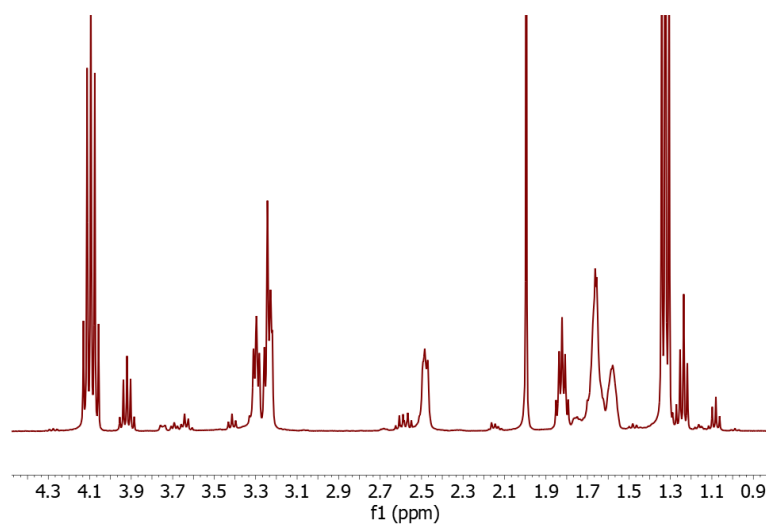


Figura A 111- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR da mistura reacional da reação de formação do LI [DBUEt][DEP].

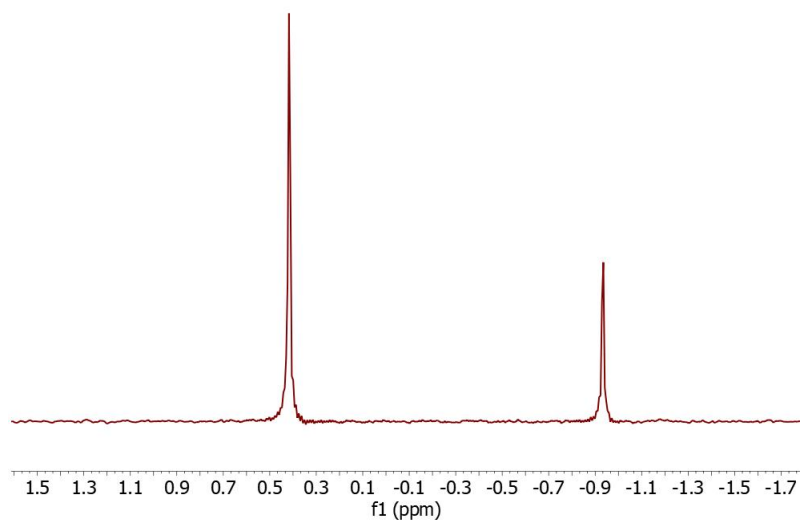


Figura A 112- Espectro de  $^{31}\text{P}$  NMR da fase orgânica da extração líquido-líquido do LI [DBUet][DEP].

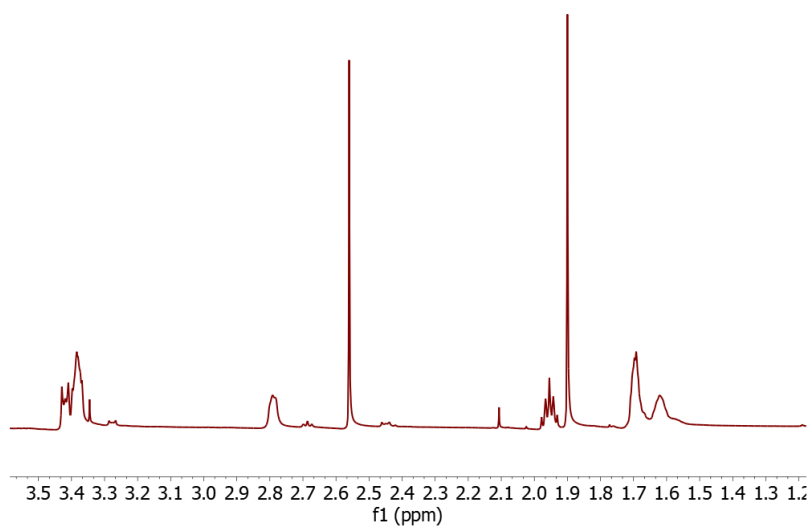


Figura A 113- Espectro de  $^1\text{H}$  NMR LI recuperado da reação 5a.

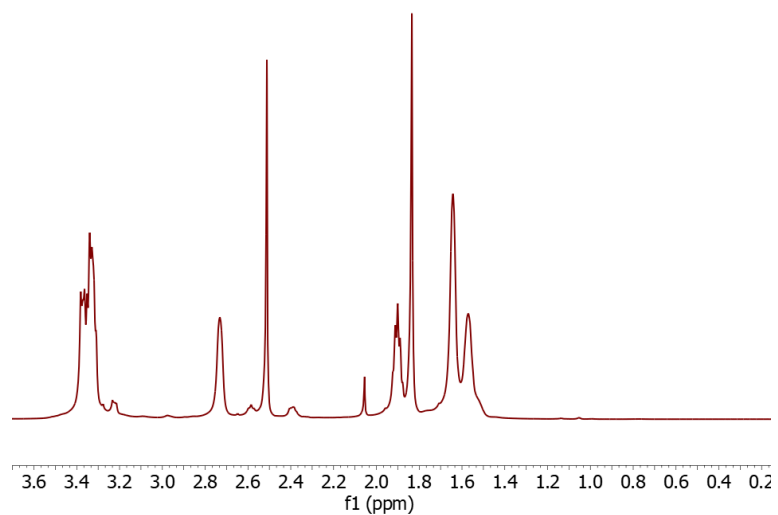


Figura A 114- Espectro de <sup>1</sup>H NMR LI recuperado da reação 9a.

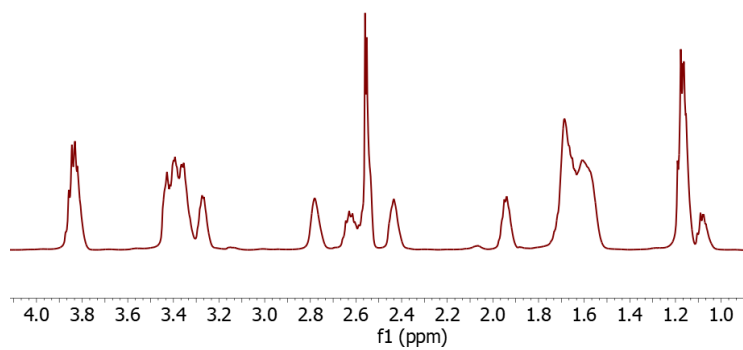


Figura A 115- Espectro de <sup>1</sup>H NMR LI recuperado da reação 21a.

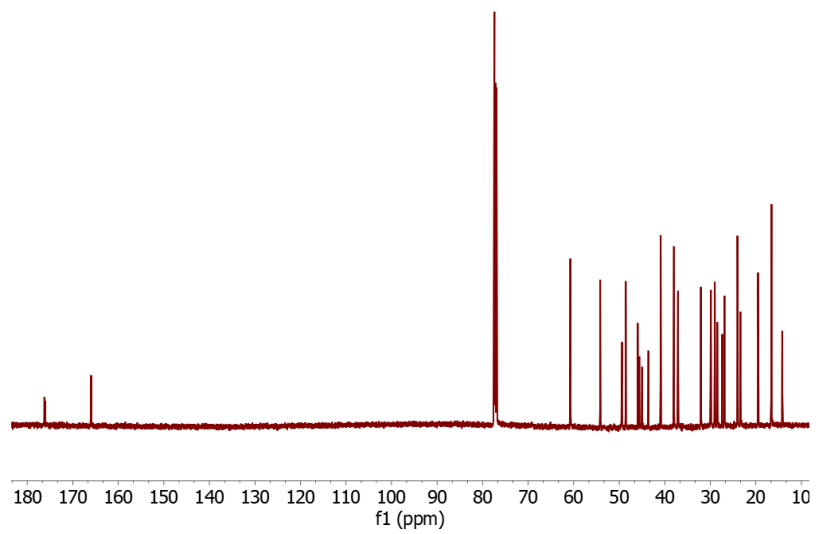


Figura A 116- Espectro de <sup>13</sup>C NMR LI recuperado da reação 21a.

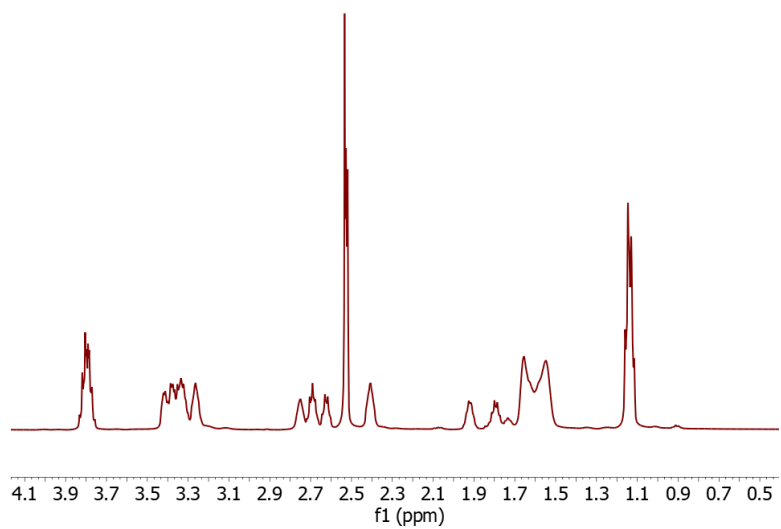


Figura A 117- Espectro de <sup>1</sup>H NMR LI recuperado da reação 25a.

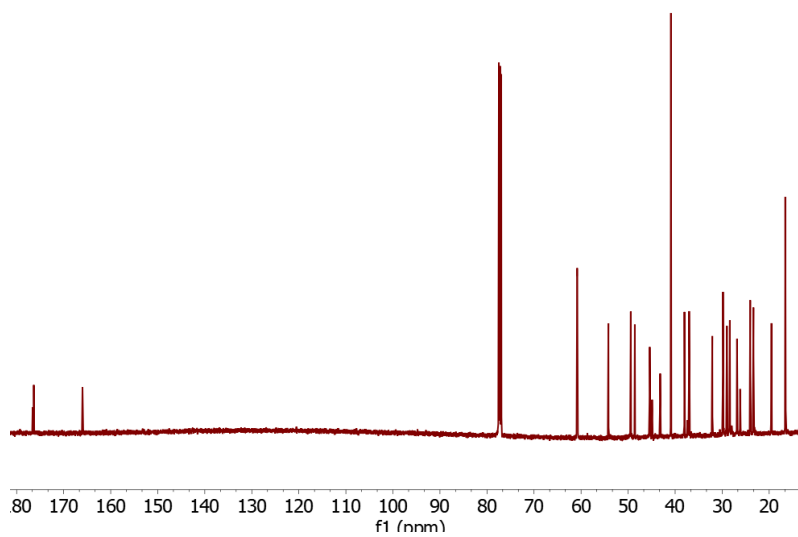


Figura A 118- Espetro de  $^{13}\text{C}$  NMR LI recuperado da reação 25a.

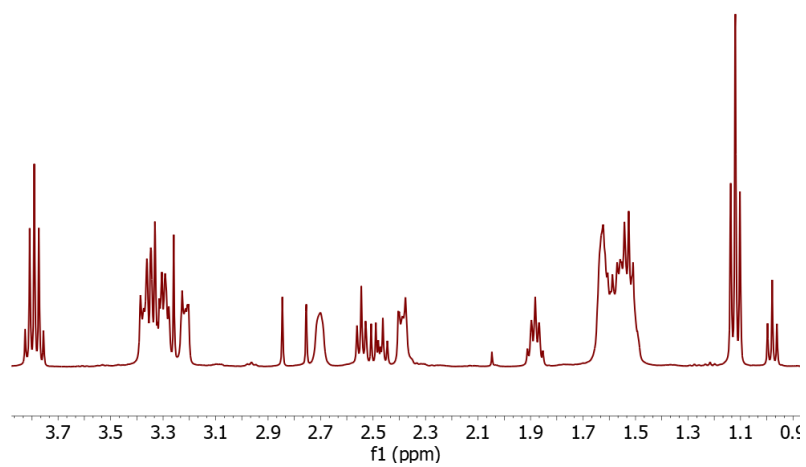


Figura A 119- Espetro de  $^1\text{H}$  NMR LI recuperado da reação 29a.

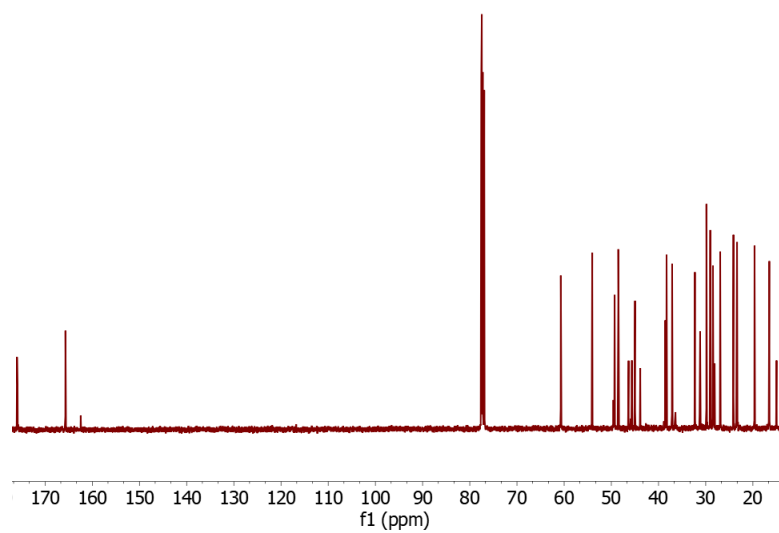


Figura A 120- Espetro de  $^{13}\text{C}$  NMR LI recuperado da reação 29a.

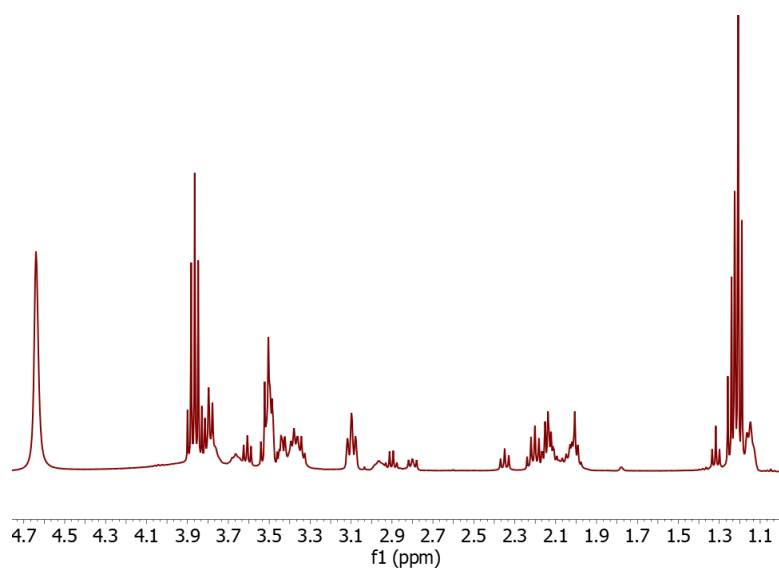


Figura A 121- Espetro de  $^1\text{H}$  NMR LI recuperado da reação 33a.

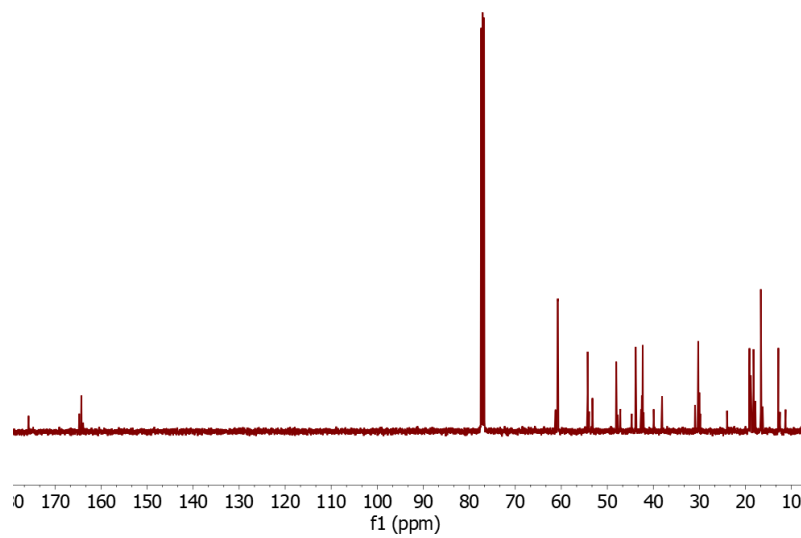


Figura A 122- Espetro de  $^{13}\text{C}$  NMR LI recuperado da reação 33a.





2024

INÉS ALEXANDRE

Desenvolvimento de Novas Técnicas de Síntese para Derivados de Celulose