



**UAlg**

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

Desenvolvimento e caracterização de solventes  
aquosos para a dissolução de celulose:  
reologia e comportamento de fase

**Hugo Manuel Matias Duarte**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

Faro, Abril de 2014



UNIVERSIDADE DO ALGARVE

Desenvolvimento e caracterização de solventes  
aquosos para a dissolução de celulose:  
reologia e comportamento de fase

**Hugo Manuel Matias Duarte**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

Orientador: Professora Doutora Anabela Romano

Coorientador: Doutor Bruno Medronho

Faro, Abril de 2014

O documento apresentado é da inteira responsabilidade do autor

---



---

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, Mãe, Pai e Filipe, agradeço pelo apoio e compreensão incondicionais que não poderão ser descritos apenas por palavras. À minha Avó, um agradecimento muito especial, tens sido realmente uma segunda mãe.

Obrigado, Daniela Borges, tens sido uma companheira e uma amiga com a qual tenho aprendido e vivido bastante. Agradeço também à tua família pelos bons momentos e apoio.

Ao meu orientador, Bruno Medronho, muito obrigado pelo conhecimento transmitido, pela disponibilidade e pela compreensão, tem sido um gosto enorme trabalhar e aprender consigo.

Agradeço à professora Anabela Romano pela simpatia e pela disponibilidade, foi um gosto enorme tê-la como professora. Obrigado Patrícia, Natacha, Sandra e Tomás, foi uma ótima experiência tê-los como colegas.

O laboratório de Biotecnologia Vegetal da Universidade do Algarve, do qual tive o prazer de fazer parte durante este trabalho, agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento do projeto "Development of sustainable processes for the production of textile fibers from forest resources" (PTDC/AGR-TEC/4049/2012).

---

---

---

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DP	grau de polimerização
NMR	espectroscopia nuclear de ressonância magnética
AGU	unidade de glucopiranoose
MCC	celulose microcristalina
HEC	hidroxietilcelulose
DMAc	N,N-dimetilacetamida
NMMO	N-óxido de N-metilmorfolina
PEG	polietilenoglicol
IL(s)	líquido(s) iónico(s)
TSILs	“task specific ionic liquids”
TBAF	fluoreto de tetrabutílamónio
EMIMCl	cloreto de 1-etil-3-metilimidazol
BMIMCl	cloreto de 1-butil-3-metilimidazol
LHW	água quente no estado líquido
TBAH/TBAOH	hidróxido de tetrabutílamónio
DMSO	dimetilsulfóxido
TBPH	tetrabutílfosfónio
CED	hidróxido de cuproetilenodiamina
SEM	microscopia electrónica de varrimento
IR	infravermelho
FT-IR	infravermelho com transformada de Fourier
MS	espectroscopia de massa
m/z	razão entre massa e carga
OH	hidroxilo
NH <sub>3</sub>	amoníaco
$\Delta G$	variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	variação de entalpia

---

T	temperatura
$\Delta S$	variação de entropia
LiCl	cloreto de lítio
ZnCl <sub>2</sub>	cloreto de zinco
N	azoto
O	oxigénio
NaOH	hidróxido de sódio
H <sub>2</sub> O	água
SO <sub>2</sub>	dióxido de enxofre
NH <sub>4</sub>	amónio
NH <sub>4</sub> SCN	tiocianato de amónio
Br	brometo
NO <sub>3</sub>	nitrato
$\tau$	tensão de corte
F	força
A	área
v	velocidade de fluxo
dx	derivada de x
dt	derivada do tempo
D	velocidade de corte
dv	derivada da velocidade de fluxo
dy	derivada de y
Pa	unidade de pressão Pascal
$\eta$	viscosidade
$\eta_0$	viscosidade do meio na ausência de soluto
$\phi$	fracção de volume da partícula
$[\eta]$ ou $[\eta]_\phi$	viscosidade intrínseca
M	peso molecular
$\eta_{\text{ratio}}$	proporção de viscosidade
$\rho$	razão entre a massa de celulose e o volume de solvente

---

---

(concentração de celulose)

$\mu\text{m}$                       micrómetro

T                              transmitância

A                              absorvância

$\phi$                               fase (relativo a uma fase líquida caso  $1\phi$  e à separação de fases  
entre uma fase sólida e uma líquida caso  $2\phi$ )

---

## Resumo

A celulose é o polímero natural mais abundante no mundo com variadíssimas aplicações. No entanto, algumas destas aplicações envolvem, em determinada fase, a dissolução da celulose. Por diferentes razões, esta é normalmente uma tarefa complicada. Os métodos tradicionais de dissolução têm importantes limitações especialmente relacionadas com razões económicas ou de impacto ambiental e, portanto, surge a necessidade de encontrar alternativas mais sustentáveis para estes processos agressivos. O desenvolvimento de alternativas mais económicas e amigas do ambiente é portanto matéria de elevado interesse para a indústria. Com este propósito em mente, nós pretendemos desenvolver e caracterizar novos solventes aquosos para a dissolução da celulose baseando-nos numa análise crítica das interações intermoleculares e mecanismos envolvidos. Desta forma, neste trabalho começamos por caracterizar um sistema aquoso baseado num líquido iónico (anteriormente desenvolvido pelo grupo) de duas qualidade diferentes e concluímos que, muito provavelmente, o solvente de qualidade técnica não é eficaz devido à presença de excesso de iões, nomeadamente de brometo, que sugerimos que complexa os catiões do solvente diminuindo a sua eficiência global. Este estudo preliminar despoletou a análise do efeito de diferentes sais na performance de dissolução do referido solvente. A reologia e o comportamento de fase foram estudados e verificou-se que pequenas quantidades de sal são suficientes para tornar um bom solvente num mau solvente para a dissolução de celulose. Interessante foi o facto de os sistemas seguirem aparentemente a serie de Hofmeister em que os iões mais cosmotrópicos apresentaram maior influência quer na viscosidade quer na separação de fases. O solvente foi também avaliado tendo em conta o seu efeito degradativo na celulose. O grau de polimerização foi estimado através da viscosidade intrínseca das soluções e concluímos que o solvente é praticamente inerte independentemente de variarmos o tempo de exposição do solvente à celulose, rácio solvente/co-solvente ou até o agente coagulante. Finalmente, iniciamos a síntese de alguns sistemas baseados no nosso líquido iónico. Apesar de nenhum dos sistemas dissolver a celulose (celulose modelo, polpa ou pre-tratada) de forma satisfatória, os resultados são bastante positivos. No futuro terão de ser desenvolvidos melhores processos de purificação para que os compostos sintetizados

---

umentem a sua performance.

## **Abstract**

Cellulose is the world's most abundant natural polymer and has numerous applications. Some important applications involve, at some stage, dissolution of cellulose and, for different reasons, this task is normally complicated. Traditional dissolution methods have important limitations especially allied to costs and environmental issues and thus there is a growing need to replace these severe processes. The development of cheaper and environmentally "friendly" alternatives to the solvents used nowadays is thus of great interest in the industrial circle. With this propose, we thus intend to develop and characterize novel aqueous solvents for cellulose dissolution based on a critical analysis of the intermolecular interactions involved and mechanisms of dissolution. In this work, we have initially characterized an ionic based ionic liquid previously developed by the group (two different qualities) and concluded that, most likely, the lower grade solvent is less efficient due to the presence of excess bromide, which is suggested to complex with the solvent cations. This initial work has triggered the study of the influence of different salts on the dissolution performance of the solvent. Rheology and phase behavior analysis reveal that a considerably small amount of salt is enough to turn a good solvent into a bad solvent. Interestingly, the systems tend to follow the Hofmeister series where the more cosmotropic ions have larger influence in the viscosity and phase separation. The solvent was also evaluated concerning its effect on the degree of polymerization of cellulose. It was found that the solvent developed is almost inert regardless the time of exposure, solvent/co-solvent ratio and coagulation media. Finally, the first steps in ionic liquid synthesis were given. The systems obtained were not fully successful in dissolving different types of cellulose (model, pulp and pre-treated). The systems look promising but better purification processes have to be developed in the future.

---

# Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Origem biológica da celulose.....	1
1.2. Estrutura polimérica da celulose.....	4
1.2.1. Estrutura molecular.....	6
1.2.2. Estrutura supramolecular.....	9
1.2.3. Nível morfológico de organização da celulose.....	11
1.3. Polpa para dissolução.....	12
1.4. Solubilidade.....	13
1.4.1. Solubilidade de polímeros: aspetos termodinâmicos e cinéticos.....	13
1.4.2. Dissolução de celulose: pontes de hidrogénio versus interações hidrofóbicas.....	15
1.4.3.1. Processo NMMO (N-óxido de N-metilmorfolina).....	21
1.4.3.2. Cloreto de lítio e dimetilacetamida (LiCl/DMAc).....	23
1.4.3.3. Processo alcalino: NaOH/H <sub>2</sub> O.....	23
1.4.3.4. Líquidos iónicos (ILs).....	25
1.4.3.5. Série de Hofmeister.....	27
1.5. Pré-tratamentos.....	29
1.6. Regeneração da celulose.....	31
1.7. Objectivos.....	33
2. Materiais e métodos.....	35
2.1. Materiais.....	35
2.1.1. Celulose e polpas de celulose.....	35
2.1.2. Solventes e sais.....	35
2.1.3. Sais.....	36
2.2.1. Dissolução / preparação das amostras.....	38
2.2.2. Pré-tratamento.....	38
2.2.3. Síntese de líquidos iónicos.....	38
2.2.4. Regeneração.....	39
2.2.5. Reologia: conceitos base.....	40
2.2.5.1. Viscosímetro rotacional.....	43

---

2.2.5.2. Viscosímetro capilar.....	43
2.2.6. Outros métodos de análise.....	46
2.2.6.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR).....	46
2.2.6.2. Espectroscopia de infravermelhos (IR).....	47
2.2.6.3. Espectroscopia de massa (MS).....	47
2.2.6.4. Análise de Karl-Fischer.....	48
3. Resultados e discussão.....	49
3.1. TBAOH “técnico” vs TBAOH “cromatográfico”.....	49
3.2. Efeito do sal: comportamento de fase.....	56
3.3. Desenvolvimento de novos solvente: síntese de líquidos iônicos.....	65
3.4. Influencia de diferentes condições experimentais na viscosidade intrínseca de soluções de celulose: estimativa do grau de polimerização.....	67
4. Conclusão.....	73
5. Estudos futuros.....	75
6. Bibliografia.....	76

---

## Lista de figuras

Figura 1 – Estrutura da parede celular de uma fibra de madeira. W representa o lúmen, rodeado pela parede celular terciária (T), S1 e S2 dizem respeito à parede celular secundária e à sua camada externa, respetivamente, P representa a parede celular primária e ML refere-se à lamela média. (adaptado da referência 1).....	2
Figura 2 – Representação simplificada de uma célula vegetal.....	3
Figura 3 – Representação das proteínas CESA, (a) individualmente, (b) em hexómero ), (c) em resultado da conjugação das subunidades, a partícula Rosette e (d) representa diferentes proteínas CESA dentro de cada subunidade (adaptado da referência 5).....	4
Figura 4 – Representação as diferentes conformações de um polímero: (a) polímero isotático, (b) sindiotático e (c) atático. Os triângulos representam as unidades monoméricas (adaptado da referência 3).....	5
Figura 5 – Estrutura molecular da celulose.....	6
Figura 6 – Representação do arranjo da cadeia de celulose, vista de cima (esquerda) e lateralmente (direita), com os átomos de oxigénio a vermelho e os átomos de carbono não polares a cinzento.....	7
Figura 7 – Representação da estrutura molecular da celulose e da vasta rede de pontes de hidrogénio intra e intermoleculares (adaptado da referência 11).....	8
Figura 8 – Interconversão dos diferentes polimorfos de celulose .....	10
Figura 9 – Diferentes modelos da estrutura supramolecular das microfibrilas de celulose.....	11
Figura 10 – Diferentes níveis de organização estrutural da celulose.....	12
Figura 11 – Estrutura molecular da $\alpha$ -ciclodextrina constituída por seis unidades glicosídicas (adaptado da referência 3).....	17
Figura 12 – Representação esquemática do processo de dissolução/solvatação da celulose....	19
Figura 13 – Esquema representativo com exemplos de solventes derivatizantes e não derivatizantes.....	21
Figura 14 – Estrutura molecular do NMMO (N-óxido de N-metilmorfolina).....	22
Figura 15 – Diagrama de fases do sistema NaOH/H <sub>2</sub> O/celulose.....	24

---

Figura 16 – Representação gráfica da actividade de 2272 líquidos iónicos diferentes nos coeficientes de actividade da celulose.....	26
Figura 17 – Representação simplificada da série de Hofmeister (adaptado da referência 6)..	28
Figura 18 – Representação dos efeitos de salting-in e salingt-out para determinados aniões, de acordo com a série de Hofmeister.....	29
Figura 19 - Regeneração de celulose em que inicialmente são formados camadas monomoleculares dos anéis de glucopiranoose (via interações hidrofóbias) e, posteriormente, ocorre a agregação entre as diferentes camadas monomoleculares dos anéis de glucopiranoose (via pontes de hidrogénio).....	32
Figura 20 – Representação esquemática de alguns passos e diferenças entre processos de produção de fibras de celulose.....	33
Figura 21 – Representação esquemática do comportamento de um fluido entre dois planos paralelos quando aplicada uma força de corte (adaptado da referência 77).....	40
Figura 22 – Representação do viscosímetro capilar Ubbelohde.....	44
Figura 23 – Espectro FT-IR dos dois reagentes, “Cromatográfico” vs “Técnico”.....	50
Figura 24 – Espectro NMR do TBAOH “cromatográfico”.....	51
Figura 25 – Espectro do TBAOH “técnico”.....	52
Figura 26 – Sobreposição dos espectros de massa dos reagentes TBAOH “técnico” (“Tec”) e TBAOH “cromatográfico” (“Cr”) em modo positivo, com foco nas principais diferenças entre ambos. Algumas regiões foram ampliadas para melhor visualização das diferenças.....	53
Figura 27 – Espectro de massa da fragmentação dos picos 563,7 (I) e 565,7 (II).....	54
Figura 28 – Sobreposição dos espectros de massa dos reagentes TBAOH “cromatográfico” e TBAOH “técnico”, em modo de ionização negativo.....	55
Figura 29 – Diagramas de fases simplificado (fase da mistura em função da concentração de sal), $\phi$ representa a fase, sendo 1 $\phi$ – uma fase, e 2 $\phi$ – duas fases.....	57
Figura 30 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s-1, concentração de sal 0,05% e tipo de sal ( $\blacklozenge$ NaBr, $\blacktriangle$ NaNO <sub>3</sub> , $\blacksquare$ NaCl).....	58
Figura 31 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s-1, concentração de sal 0,1% e tipo de sal ( $\blacklozenge$ NaCl, $\blacktriangleright$ NaNO <sub>3</sub> , $\blacksquare$ NaBr).....	59
Figura 32 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s-1,	

---

concentração de sal: ■ 0,15% NaNO <sub>3</sub> , ▼ 0,2% NaCl, ▲ 0,2% NaBr, ◆ 0,25% NaNO <sub>3</sub> , ► 0,25% NaBr.....	59
Figura 33 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s <sup>-1</sup> , concentração de sal 0,05% e tipo de sal (▲ KCl, ■ KNO <sub>3</sub> , ► KBr e ▼ KI).....	60
Figura 34 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s <sup>-1</sup> , concentração de 0,1% dos sais (► KCl, ◀ KBr e ■ KI).....	61
Figura 35 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s <sup>-1</sup> , concentração de 0,05% para cada tipo de sal (■ NaCl, ▲ KCl).....	62
Figura 36 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s <sup>-1</sup> , concentração de 0,1% dos sais: ◆ NaCl; ► KCl e ▼ 0,2% NaCl.....	62
Figura 37 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de 200 s <sup>-1</sup> , concentração de ▲ 0,1% de NaNO <sub>3</sub> ; ▼ 0,25% NaNO <sub>3</sub> ; ■ 0,15% NaNO <sub>3</sub> .....	63
Figura 38 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em água, em função do tempo de contacto com o solvente.....	67
Figura 39 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em água, em função do rácio DMSO/TBPH.....	68
Figura 40 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em etanol, em função do tempo de contacto com o solvente.....	69
Figura 41 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em etanol, em função do rácio DMSO/TBPH.....	69
Figura 42 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em ácido acético (20%), em função do tempo de contacto com o solvente.....	70
Figura 43 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em ácido acético (20%), em função do rácio DMSO/TBPH.....	71

---

## **Lista de tabelas**

Tabela 1 – Diferentes fontes e tipos de celulose e respectivos DPs (referência 10).....	9
Tabela 2 – Tipos de celulose e respectivos DPs.....	35
Tabela 3 – Sais utilizados e respectiva fórmula química e peso molecular.....	37
Tabela 4 – Raio iônico e electronegatividade dos elementos sódio, potássio, cloro, bromo e iodo.....	37
Tabela 5 – Resultados em triplicado da análise de Karl-Fischer.....	50



---

## **1. Introdução**

### **1.1. Origem biológica da celulose**

A celulose, como polímero mais abundante na natureza, encontra-se maioritariamente nas paredes celulares das plantas superiores, de algumas algas, fungos, tunicados e como produto extracelular de algumas bactérias. É uma matéria prima por excelência praticamente inesgotável utilizada, tanto na sua forma nativa como nas suas formas derivadas, nas mais variadas indústrias, sendo que duas das mais relevantes são a indústria farmacêutica e a dos materiais. O facto da celulose ser um biomaterial renovável, biodegradável e de baixo impacto ambiental aumentou consideravelmente, não só o interesse a nível fundamental mas, especialmente, o interesse de outras indústrias. Recentemente, os sectores da energia e combustíveis têm começado a utilizar celulose, bem como outros constituintes da madeira, como hemicelulose e lenhina, como fontes alternativas à produção de bioetanol e biodiesel. Como mencionado, a celulose encontra-se maioritariamente nas plantas superiores sobe a forma de madeira. Este composto orgânico é constituído de fibras alongadas que, devido à anisotropia longitudinal e tangencial, pode apresentar propriedades e funcionalidades variadas. A parede celular das plantas é composta maioritariamente por celulose, hemicelulose e lenhina. Dependendo da espécie, as quantidades destes três compostos moleculares variam entre 40-50%, 15-30% e 20-30%, respetivamente. A estrutura da parede celular (figura 1)<sup>[1]</sup> apresenta ainda diferentes camadas em que o lúmen (W) é a cavidade central, encontrando-se rodeada pela parede terciária (T) que, por sua vez, está rodeada pela camada interna da parede secundária (S2) e envolta na sua camada externa (S1). Estas encontram-se ainda envoltas pela parede celular primária (P) e, finalmente, pela lamela média (ML) que permite a coesão entre a fibras, como ilustrado na figura 1. A parede celular terciária é, na sua maioria, composta por lenhina, enquanto que a primária é composta essencialmente por, hemicelulose e celulose. Uma grande parte da celulose encontra-se distribuída nas camadas S1 e S2, enquanto que a lamela média é composta por pectina e lenhina. A densidade da madeira e a forma das fibras estão relacionadas com as suas

---

propriedades mecânicas e variam consoante a espécie. Por exemplo, a madeira de coníferas como os pinheiros e os abetos é normalmente designada por “madeira macia”, enquanto a das latifoliadas (ex. carvalho) são conhecidas por “madeiras duras”. Entre outras características diferentes, as fibras de celulose dos dois tipos de madeira são distintos; a madeira macia apresenta fibras longas enquanto a dura apresenta fibras mais curtas e mais empacotadas.

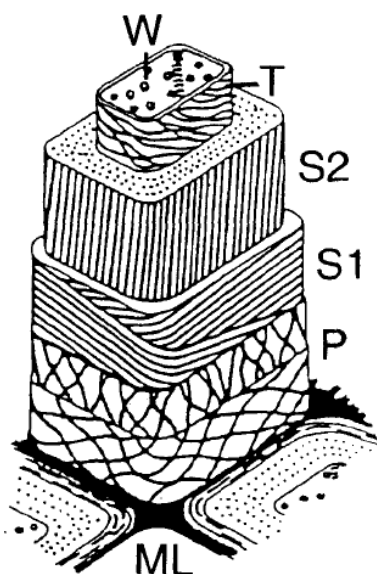


Figura 1 – Estrutura da parede celular de uma fibra de madeira. W representa o lúmen, rodeado pela parede celular terciária (T), S1 e S2 dizem respeito à parede celular secundária e à sua camada externa, respetivamente, P representa a parede celular primária e ML refere-se à lamela média. (adaptado da referência 1).

A síntese de glicose depende naturalmente do processo de fotossíntese; as moléculas de clorofila convertem a energia solar, água e dióxido de carbono em moléculas de glucose, oxigénio e água. Uma parte da glicose absorvida é armazenada na parede celular sob a forma de macromoléculas como as referidas hemiceluloses, pectinas e celulose, enquanto que a restante glicose será processada nas mitocôndrias para produzir energia<sup>[2] [3]</sup>

À medida que a célula vegetal (figura 2) envelhece e se diferencia, segrega novos materiais formando a parede celular secundária cuja natureza depende apenas do tipo de célula e do tecido a que esta pertence. Geralmente, as células completamente diferenciadas

---

terminam a sua expansão. Por outro lado, as células jovens apresentam uma estrutura simultaneamente rígida e dinâmica, sendo a rigidez necessária para contrabalançar o efeito de turgescência (pressão causada pela água) na membrana plasmática. O dinamismo celular resulta do facto da estrutura celular ser deformável e expansível. Durante as fases finais de diferenciação da parede celular, nomeadamente na parede celular primária, são incorporados outros polímeros como as lenhinas que contribuem para a resistência mecânica da parede celular assim como para a resistência a agentes patogénicos<sup>[4]</sup>.

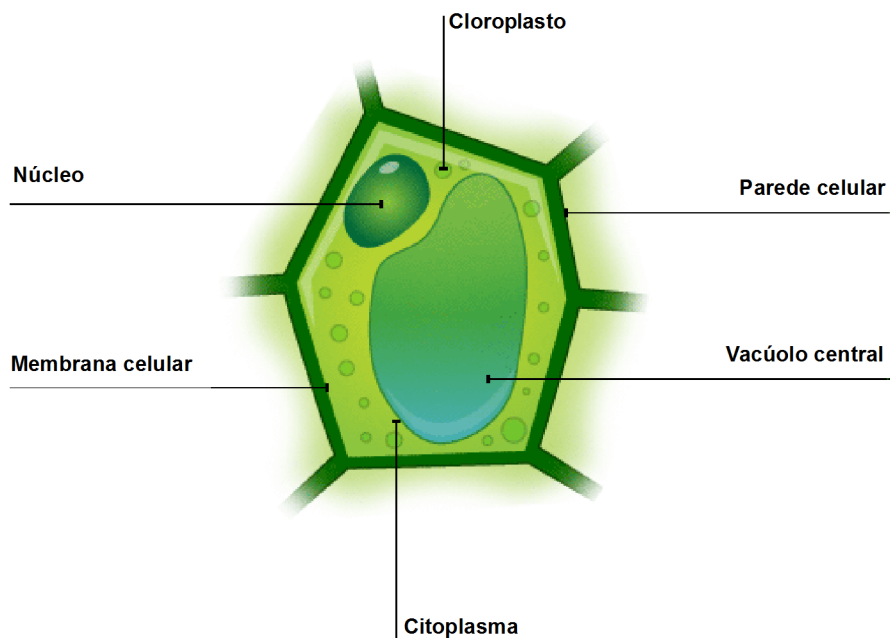


Figura 2 – Representação simplificada de uma célula vegetal.

Graças a estudos moleculares e genéticos foi possível identificar os genes *CESA* (genes de síntese de celulose nas plantas) que constituem um grupo de genes com diferentes funções. Por exemplo, os *CESA* 1, 3 e 6 são necessários para a biossíntese da parede celular primária, enquanto que os *CESA* 4, 7 e 8 são necessários à formação da parede celular secundária. As proteínas derivadas destes genes encontram-se na membrana plasmática sob a forma de hexâmeros, denominados de partículas *Rosette*, que apresentam em cada subunidade

---

(hexâmero) proteínas *CESA* diferentes (figura 3-d). Cada uma destas proteínas *CESA* é capaz de sintetizar uma única cadeia glicosídica <sup>[5]</sup>.

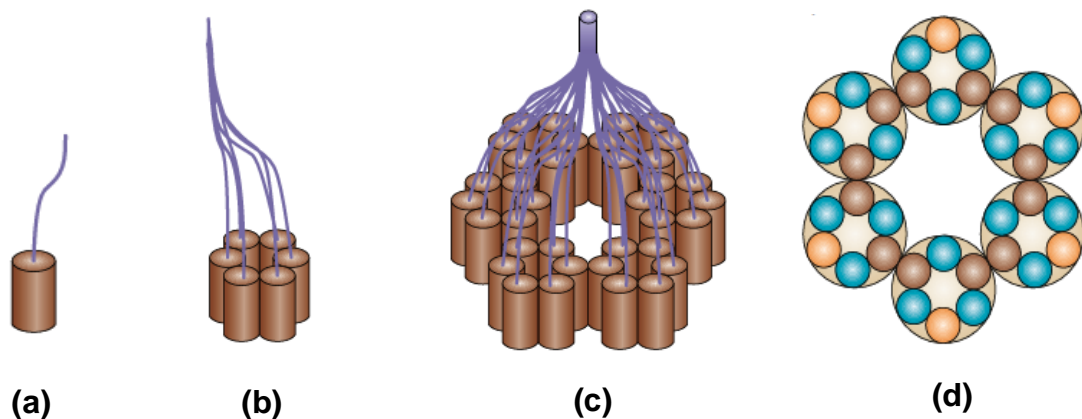


Figura 3 – Representação das proteínas *CESA*, (a) individualmente, (b) em hexômero ), (c) em resultado da conjugação das subunidades, a partícula *Rosette* e (d) representa diferentes proteínas *CESA* dentro de cada subunidade (adaptado da referência 5).

## 1.2. Estrutura polimérica da celulose

Há milhares de anos utilizada sob a forma de madeira, algodão e outras fibras naturais, a celulose foi identificada em 1938 por Anselme Payen e descrita como uma fibra sólida resistente que permanece após o tratamento dos vários tecidos vegetais com ácidos, amônia, álcool e éter. A sua forma molecular foi determinada como  $C_6H_{10}O_5$  através de análise elementar e foi também observando o isomerismo com o amido e, como veremos mais à frente, estruturalmente a celulose pertence à classe dos polímeros lineares, sindiotáticos.

Um polímero é uma molécula composta por pequenas unidades repetidas covalentemente ligadas e foi graças a Hermann Staudinger (a partir da terceira década do século XX) que temos hoje uma melhor compreensão da estrutura dos polímeros. Salvo algumas exceções, os polímeros não são homogêneos em comprimento e o seu grau de polimerização (DP) varia, sendo a distribuição do peso molecular um dos fatores

---

determinantes das características de dado polímero. Alguns polímeros, como é o caso do amido, podem aparecer nas formas linear ou ramificada, o que influência consideravelmente propriedades como a cristalinidade, solubilidade e densidade <sup>[3]</sup>.

As unidades repetidas de cada polímero (monómeros) podem não ser todas do mesmo tipo e encontrar-se organizadas de diferentes formas ao longo da cadeia, dando origem aos designados co-polímeros ou heteropolímeros, que podem estar organizados de uma forma bem definida ou aleatória. Os homopolímeros (em que todos os monómeros são do mesmo tipo), podem variar a sua conformação estereoquímica, podendo assim ser denominados de polímeros isotáticos, em que todos os monómeros apresentam a mesma configuração estereoquímica, atáticos, quando ao longo da cadeia a posição dos monómeros é aleatória, e sindiotáticos, como é o caso da celulose, em que os monómeros apresentam posições alternadas ao longo da cadeia.

Devido à complexa estrutura hierárquica da celulose será adequado considerar e distinguir três níveis estruturais: molecular, supramolecular e morfológico <sup>[3],[6]</sup>. Nas secções seguintes estes diferentes níveis estruturais serão brevemente discutidos.

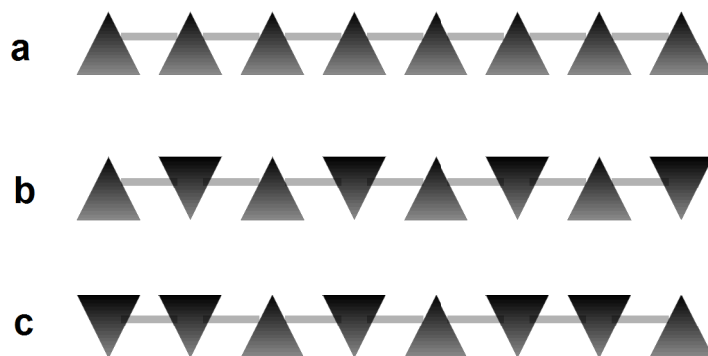


Figura 4 – Representação as diferentes conformações de um polímero: (a) polímero isotático, (b) sindiotático e (c) atático. Os triângulos representam as unidades monoméricas (adaptado da referência 3).

---

### 1.2.1. Estrutura molecular

A estrutura molecular da celulose resulta da repetição de moléculas de  $\beta$ -D-glucopiranosose (AGU) covalentemente ligadas entre o carbono  $C_1$  e o  $C_4$  da unidade adjacente, formando-se ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas como representado na figura 5. Cada unidade de AGU alterna com a unidade seguinte com uma rotação da ligação glicosídica de  $180^\circ$  relativamente à primeira. Um dímero de AGUs pode ser designado como celobiose e é normalmente considerado a unidade básica da molécula de celulose.

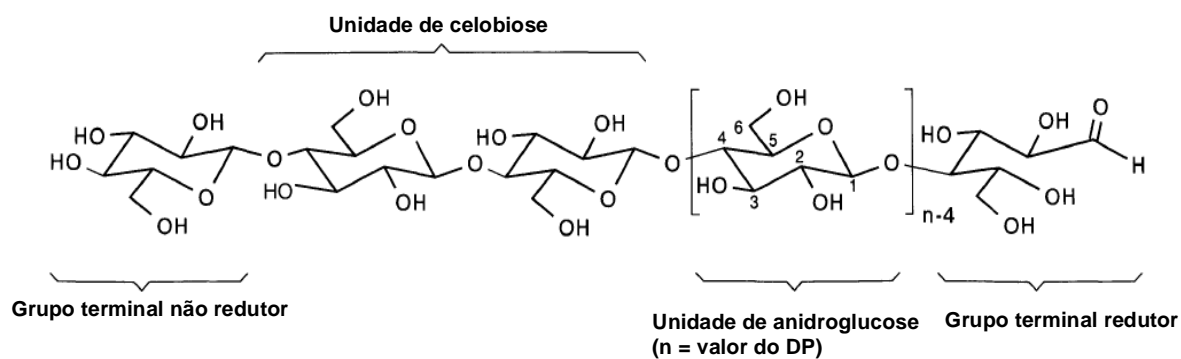


Figura 5 – Estrutura molecular da celulose (adaptado da referência 2).

Cada AGU da cadeia de celulose adquire uma conformação em cadeia  ${}^4C_1$ <sup>[7]</sup> em que os grupos hidroxilo (OH) estão localizados no plano equatorial enquanto os átomos de hidrogénio “saem” fora do plano (posição axial), como representado na figura seguinte.

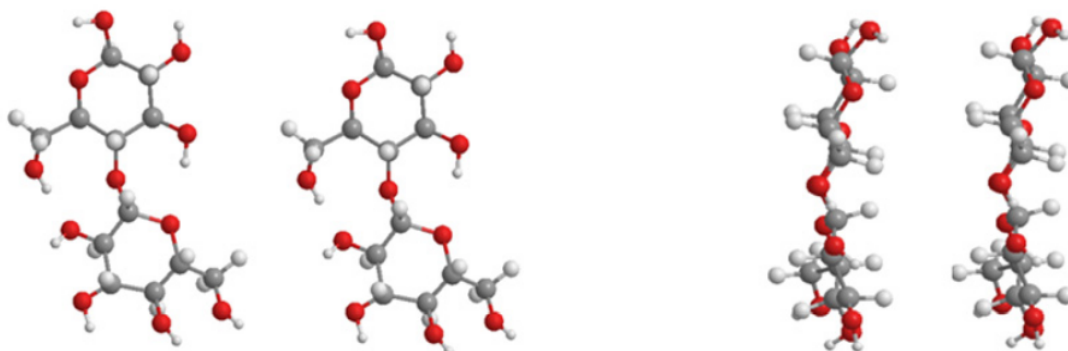


Figura 6 – Representação do arranjo da cadeia de celulose, vista de cima (esquerda) e lateralmente (direita), com os átomos de oxigénio a vermelho e os átomos de carbono não polares a cinzento. Será de notar que os protões alifáticos encontram-se todos nas posições axiais, orientados perpendicularmente em relação ao anel, mas por motivos de visualização não se encontram nesta representação (adaptado da referência 3).

A celulose apresenta uma estrutura intrinsecamente anisotrópica e portanto este biopolímero tem de ser visto como uma molécula anfifílica, cuja estabilidade depende maioritariamente de interações hidrofóbicas e hidrofílicas<sup>[8],[9]</sup>. Os grupos hidroxilo que se encontram posicionados nas extremidades da celulose, apresentam um comportamento distinto; enquanto a extremidade do C<sub>1</sub> apresenta propriedades redutoras (dador de eletrões), a outra extremidade, com um hidroxilo no C<sub>4</sub>, apresenta propriedades não-redutoras (figura 5)<sup>[10]</sup>.

Cada unidade de AGU contém um grupo hidroxilo nos átomos de carbono C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>, o que permite a oportunidade de modificar/derivatizar a celulose de diferentes formas, através de reações comumente utilizadas em álcoois primários e secundários como, por exemplo, reações de esterificação. Estes diferentes grupos hidroxilo também são responsáveis por uma vasta rede de pontes de hidrogénio intra e inter moleculares, como representado na figura 6. Pensa-se que as ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia, enquanto que as pontes de hidrogénio intermoleculares permitem que as moléculas do polímero se organizem em camadas.

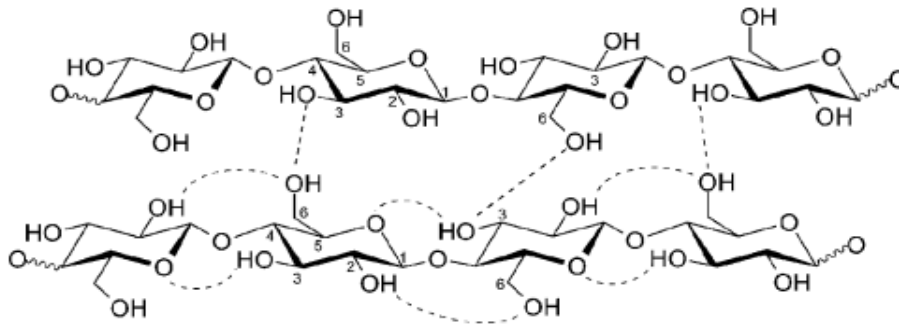


Figura 7 – Representação da estrutura molecular da celulose e da vasta rede de pontes de hidrogénio intra e intermoleculares (adaptado da referência 11).

Como referido anteriormente, o comprimento molecular da celulose pode ser definido pelo grau de polimerização médio (DP), em que a massa molecular média resulta do produto do DP pela massa molecular da unidade repetida AGU. Independentemente da fonte, a celulose nativa é polidispersa, consistindo numa mistura de macromoléculas de diferentes tamanhos e, por isto, é natural que os valores de DP variem bastante consoante a sua origem e eventuais pré-tratamentos a que o polímero possa ter sido sujeito<sup>[10]</sup>. A celulose nativa proveniente do algodão e da madeira apresenta um DP tipicamente superior a 1000 enquanto que a celulose triturada (tratamento mecânico) poderá atingir um DP tão baixo como 200. Por outro lado, a celulose regenerada apresenta normalmente valores de DP que variam entre os 250 e os 600. A tabela 1 mostra diferentes fontes de celulose e respetivos pesos moleculares, aqui expressos em grau de polimerização.

---

Tabela 1 – Diferentes fontes e tipos de celulose e respetivos DPs (referência 10)

<b>Material</b>	<b>Gama de DP</b>
Algodão nativo	até 12000
Fibras de algodão trituradas ou lixiviadas	800-1800
Pasta de madeira	600-1200
Fibras e filamentos sintéticos	250-500
Celulose em pó (preparada por hidrólise parcial e desintegração mecânica)	100-200

### 1.2.2. Estrutura supramolecular

No que diz respeito à estrutura supramolecular, as cadeias de celulose apresentam uma grande tendência para a agregação formando entidades estruturais com diferentes níveis de organização. Isto é devido essencialmente ao balaço entre as diferentes interações; pontes de hidrogénio intra e intermoleculares, interações hidrofóbicas e interações de dispersão (van der Waals)<sup>[10]</sup>. As regiões cujos agregados de celulose apresentam maior ordem são normalmente conhecidas como regiões cristalinas, podendo rearranjar-se em diferentes polimorfos cristalinos, bem definidos, e designados por celulose I ( $I_\alpha$  e  $I_\beta$ ), II, III ( $III_I$  e  $III_{II}$ ) e IV ( $IV_I$  e  $IV_{II}$ )<sup>[12],[13]</sup>. A celulose I apresenta uma estrutura cristalina paralela composta pelas fases  $I_\alpha$  e  $I_\beta$ , em que a última é termodinamicamente mais estável que a primeira. A composição destas fases varia com a origem da matéria prima, na medida em que a celulose extraída de plantas superiores (madeira, por exemplo) é maioritariamente constituída pela fase  $I_\beta$  ao passo que a proveniente de organismos primitivos, como as bactérias, é principalmente composta pela fase  $I_\alpha$ . A celulose I pode ser convertida em celulose II por regeneração ou mercerização. Esta segunda forma, comparando com a celulose I, apresenta uma estrutura cristalina antiparalela<sup>[14]</sup> e parece conter uma rede de pontes de hidrogénio mais complexa (tanto intra como intermolecular) que aparentemente resulta numa estrutura mais densa e

---

estável. Os polímeros III e IV podem ser obtidos pelo tratamento da celulose I e II com amónia e da celulose III por aquecimento, respetivamente, como esquematicamente demonstrado na figura 8.

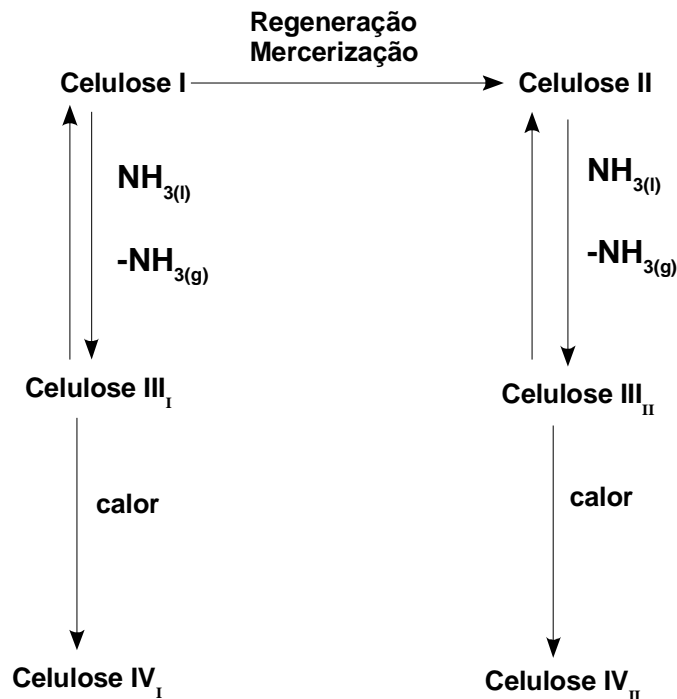


Figura 8 – Interconversão dos diferentes polímeros de celulose (adaptado da referência 12).

Como referido, a ordem das macromoléculas numa fibra de celulose não é uniforme em toda a sua extensão, existindo regiões de elevada ordem (cristalinas) que alternam com regiões de menor cristalinidade (amorfas). Ao longo dos anos vários modelos têm sido propostos para descrever este nível supramolecular de organização das moléculas de celulose. Atualmente o modelo fibrilar (ou *fringed fibril model*) é geralmente aceite, e descreve simplisticamente a complexa e heterogénea estrutura supramolecular da celulose<sup>[1]</sup>. A figura 9 ilustra este modelo em que os quadrados representam as regiões cristalinas e as linhas curvas, as zonas amorfas, de menor ordem estrutural<sup>[10]</sup>.

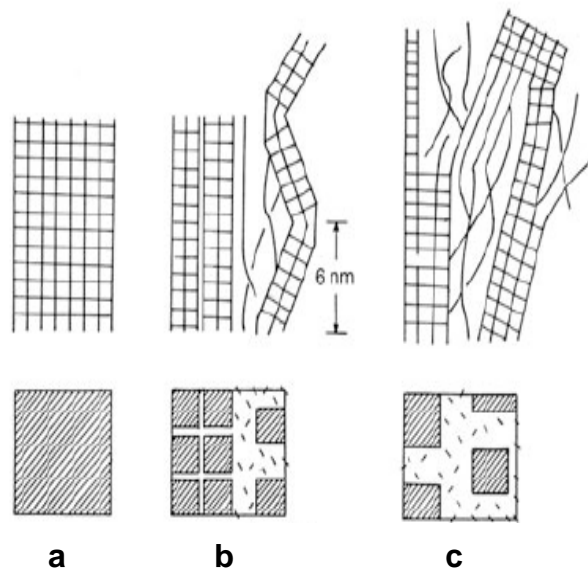


Figura 9 – Diferentes modelos da estrutura supramolecular das microfibrilas de celulose; (a) o de maior ordem e mais cristalino, (b) a fibra elementar uniforme, e (c) o de menor ordem e mais reticulado (adaptado da referêcia 2).

### 1.2.3. Nível morfológico de organização da celulose

Da simples unidade AGU até à parede celular, a celulose organiza-se de uma forma hierárquica bem definida em que as suas fibras são compostas por cristalitos elementares, as unidades morfológicas mais pequenas. Estas entidades, que correspondem às regiões cristalinas, estão ligadas entre si através das regiões amorfas (menos ordenadas), formando as microfibrilas (também conhecidas por fibrilas elementares), com um diâmetro de 3 a 20 nm. Através das interações de van der Waals, pontes de hidrogénio e hidrofóbicas, estas fibrilas podem agregar-se em fibrilas maiores, as macrofibrilas, com diâmetros que vão de algumas dezenas de nanómetros até alguns micrómetros<sup>[7]</sup>. As micro e macrofibrilas (agregados de microfibrilas) representam a construção das unidades estruturais da celulose da parede celular<sup>[10]</sup>. Este empacotamento continua até à estrutura final da fibra, demonstrada na figura 10. É esta morfologia altamente complexa que torna a dissolução deste polímero um verdadeiro

---

desafio. É de esperar que a acessibilidade de determinado solvente às regiões mais internas da fibra de celulose seja consideravelmente dificultada.

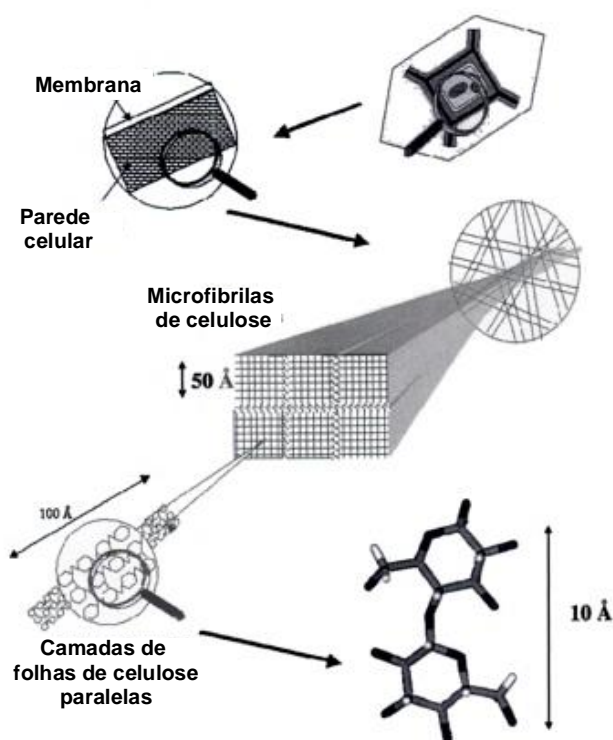


Figura 10 – Diferentes níveis de organização estrutural da celulose (adaptado da referência 15).

### 1.3. Polpa para dissolução

A pasta ou polpa de celulose é um material com um elevado grau de pureza (90-98% de celulose) e baixas quantidades de outros biopolímeros, nomeadamente, hemicelulose e lenhina. Entre outras, a polpa de celulose é caracterizada por um elevado conteúdo de  $\alpha$ -celulose, uma distribuição molecular reduzida e baixa percentagem de impurezas. Esta polpa é tipicamente produzida através de dois processos: o processo sulfito ácido e o processo kraft. Este último é um processo de duas fases, em que um primeiro passo de pré-hidrólise reduz o conteúdo de hemicelulose e a posterior cozedura kraft reduz o conteúdo de lenhina<sup>[16]</sup>. Embora

---

tenham sido sugeridas alternativas a estes processos de produção de polpa de celulose incluindo, por exemplo, cozedura da polpa pré-hidrolizada em meio alcalino e antraquinona<sup>[17]</sup>, diferentes tipos de solventes orgânicos<sup>[18]</sup> e cozedura da polpa pré-hidrolizada em sulfito alcalino<sup>[19]</sup>, nenhum destes é atualmente utilizado a uma escala industrial. A polpa de celulose é ainda uma matéria prima bem adaptada para a produção dos mais variados materiais celulósicos. Por exemplo, os principais propósitos comerciais desta polpa consistem na sua utilização para a produção de fibras têxteis utilizando a tecnologia viscose (rayon), estopa (derivado do linho), fibras (para filtros), celulose microcristalina (MCC, utilizada nas indústrias farmacêuticas e de aditivos alimentares) e nitrocelulose (utilizada em tintas e explosivos).

## **1.4. Solubilidade**

### **1.4.1. Solubilidade de polímeros: aspetos termodinâmicos e cinéticos**

Na natureza, a celulose não é quimicamente pura requerendo, por isso, vários passos de isolamento e purificação antes de poder ser utilizada nas mais diversas aplicações. As impurezas presentes poderão ser polissacarídeos não celulósicos, lípidos e ainda componentes inorgânicos que poderão dificultar a já complicada tarefa de dissolução e eventual derivatização da celulose. A celulose é bastante difícil de dissolver; é insolúvel em água e nos solventes orgânicos mais comuns mas solúvel nalguns tipos de solventes que, aparentemente, não apresentam características comuns entre si. De forma a aumentar a performance de dissolução de um determinado solvente normalmente são empregues ciclos de aquecimento e agitação vigorosa. Daqui se depreende que o controlo cinético da dissolução é realmente importante e naturalmente que esta importância é maior para as macromoléculas do que para os solutos de baixo peso molecular, onde a mistura é mais fácil e a difusão molecular mais rápida.

Quando um polímero é colocado num solvente as moléculas de solvente contactam o polímero e penetram a superfície deste o que na maioria dos casos resulta na formação de uma

---

solução com uma consistência semelhante a um gel. Geralmente a difusão molecular dos polímeros é mais lenta que a difusão do solvente e, para soluções concentradas, é fortemente retardada devido a associação física e formação de redes tridimensionais entre os polímeros, o que torna a dissolução ainda mais complicada<sup>[20]</sup>.

Em termos termodinâmicos, a dissolução num solvente de um polímero como a celulose é certamente governada pela energia livre de mistura (equação 1, em que  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta H$  a variação de entalpia,  $T$  a temperatura e  $\Delta S$  a variação de entropia)<sup>[21]</sup>.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

O processo de mistura ocorrerá espontaneamente quando a variação desta energia for negativa. Numa solução ideal, a entalpia de dissolução e a alteração do volume após mistura é igual a zero; numa solução binária (soluto + solvente) isto significará que não existe ganho ou perda de energia dos constituintes da solução devido à interação com uma molécula do mesmo tipo ou diferente. No caso de um polímero em solução, devido às diferenças de tamanhos entre moléculas, a mistura não é obviamente considerada ideal.

A entropia da reação tem um papel muito importante na dissolução uma vez que esta só ocorre caso o estado dissolvido apresente uma energia menor que o estado sólido, o que significa que a entalpia da mistura deverá ser contrabalançada com a entropia. O ganho de entropia dos monómeros de glicose é bastante maior que o ganho entrópico para um polímero desta molécula, como é o caso da celulose<sup>[2],[3]</sup>.

Para além dos aspetos termodinâmicos do sistema soluto / solvente há que considerar a parte cinética. De facto, no caso de uma macromolécula como a celulose, este pode revelar-se um parâmetro determinante. Como dito anteriormente, a taxa de difusão é, idealmente, inversamente proporcional ao tamanho da molécula. Assim sendo, no caso de polímeros reticulados com uma grande tendência para a agregação, a taxa de difusão é drasticamente reduzida, sendo pouco relevante até se o solvente é de um ponto de vista termodinâmico favorável. Na realidade, para a maioria das aplicações, caso a taxa de dissolução seja demasiado baixa e a solução não se formar num desejado espaço de tempo, o solvente terá

---

pouca utilidade. Para os polímeros existe ainda um termo associado à liberdade conformacional que está relacionado com a capacidade do polímero de alterar a sua conformação em solução. De forma geral, a dissolução será facilitada para os polímeros flexíveis comparativamente aos rígidos. Relativamente à celulose, uma vez que apresenta uma baixa entropia em solução assim como partes hidrofílicas e hidrofóbicas (que se ajustam de forma a minimizar o contacto desfavorável entre partes hidrofóbicas e um solvente polar), a sua dissolução é dificultada em soluções aquosas. No caso de polímeros iónicos o padrão de solubilidade é consideravelmente diferente. A solubilidade destes é devido a um grande número de contraíões que contribuem fortemente para o aumento da entropia, assim como a repulsão electrostática entre os grupos carregados do polímero favorecem que os polielectrólitos sejam normalmente mais solúveis em água que os polímeros não iónicos. Daqui se depreende que ao carregar um polímero haja um aumento da sua solubilidade. Aliás, este é um dos motivos que faz com que a celulose seja mais solúvel ou mais facilmente penetrada pela água em condições de elevado ou baixo pH. No entanto, os valores de pK necessários requerem condições extremas de forma a que ocorra desprotonação ou protonação dos grupos hidroxilo.

#### **1.4.2. Dissolução de celulose: pontes de hidrogénio versus interações hidrofóbicas**

Uma vez que a água é um líquido fortemente “ligado” por pontes de hidrogénio, a quebra destas interações leva a um aumento da energia total do sistema, o que faz com que os solutos incapazes de formar pontes de hidrogénio (mas capazes de diminuir o número destas na água) tendem a ter baixa solubilidade. Por isto, regra geral, assume-se que compostos com significativa capacidade de formação de pontes de hidrogénio sejam solúveis em água. Um claro exemplo disto é a glicose que apresenta uma elevada solubilidade em água (aproximadamente 2kg/L)<sup>[20]</sup>. O comportamento em solução de um sistema tão complexo como a celulose estará diretamente relacionado com o balanço entre todas as diferentes interações intermoleculares como as pontes de hidrogénio, bem como interações hidrofóbicas

---

e de van der Waals. Na área de dissolução e regeneração de celulose, a esmagadora maioria dos investigadores discute as pontes de hidrogénio como a (única) força motriz da associação e insolubilidade da celulose na água. No entanto, a ideia da insolubilidade da celulose baseada apenas num mecanismo assente em pontes de hidrogénio é altamente questionada. Existem vários exemplos que, de alguma forma, contrariam esta argumentaria. Tomemos o dextrano como exemplo, que deveria ter uma capacidade de formação de pontes de hidrogénio semelhante à celulose é, no entanto, solúvel em água. Outro exemplo são os derivados da celulose, como a metilcelulose, MC ou a hidroxietilcelulose, HEC, que podem ser facilmente solubilizados em água mesmo que possuam uma elevada capacidade de formação de pontes de hidrogénio intermoleculares (igual ou superior à da própria celulose!). Outro exemplo já referido é a glicose; caso as pontes de hidrogénio fossem realmente assim tão relevantes, a glicose deveria apresentar uma forte tendência para autoassociação e precipitação (separação de fases), o que claramente não é observado.

Como referido acima, a solubilidade terá de ser considerada tendo como base o balanço entre as diferentes interações moleculares; no caso de hidratos de carbono (como a celulose) temos de ter em conta não apenas as interações água-hidrato de carbono mas também as interações água-água e hidrato de carbono-hidrato de carbono. Considerando apenas um mecanismo baseado em pontes de hidrogénio é de realçar que todas estas interações apresentam uma magnitude semelhante, cerca de 5 kcal/mol (note que os cálculos de mecânica quântica são uma forma rigorosa para determinar a magnitude destas ligações). Seria de esperar que a magnitude da interação hidrato de carbono-hidrato de carbono (baseada apenas num mecanismo de pontes de hidrogénio) fosse consideravelmente maior que as restantes, o que claramente não é o caso.

Como referido, a maior parte da literatura atribui a insolubilidade da celulose às pontes de hidrogénio (intra e intermoleculares) negligenciando todas as outras interações. Recentemente, alguns trabalhos chamam atenção para o facto da celulose apresentar características estruturais claramente anfífilas o que implica que uma observação cuidada das interações envolvidas aponte as interações hidrofóbicas como determinantes para racionalizar a (in)solubilidade da celulose. De facto, alguns trabalhos recentes demonstram que as interações hidrofóbicas contribuem claramente para a estrutura cristalina da celulose

---

bem como para a sua estabilidade; através de simulações, a energia livre de pequenos oligómeros foi estimada e verificou-se que existe uma contribuição de cerca de 2 kcal/mol/resíduo para o emparelhamento hidrofóbico enquanto que a estimativa da contribuição das pontes de hidrogénio para um hipotético estado cristalino foi aproximadamente oito vezes menor. É importante salientar que para polímeros de elevado peso molecular mesmo um ligeiro carácter anfifílico poderá representar um impacto significativo em propriedades como a solubilidade.

Muitos polímeros são anfifílicos contendo grupos ou segmentos com características polares e não polares. Outros exemplos bem conhecidos englobam moléculas como os tensoactivos e os lípidos. Que evidências temos do carácter anfifílico da celulose assim como dos anéis de glicose que a constituem? Um exemplo são as ciclodextrinas<sup>[3]</sup> (figura 11), que têm uma elevada solubilidade em água podendo ao mesmo tempo incorporar no seu interior moléculas não polares. Isto demonstra que uma cadeia de anéis de glicose pode conter regiões com polaridade distinta.

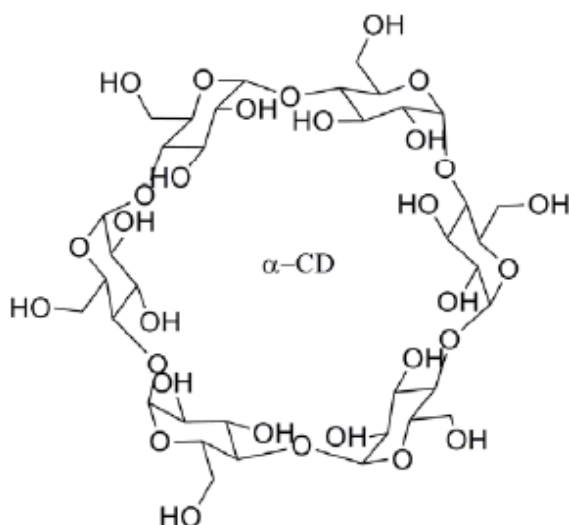


Figura 11 – Estrutura molecular da α-ciclodextrina constituída por seis unidades glicosídicas (adaptado da referência 3).

Outro exemplo é a hélice simples da amilose que se comporta de forma semelhante às ciclodextrinas por possuir uma superfície interna relativamente hidrofóbica. Assim sendo,

---

as moléculas hidrofóbicas, como os lípidos, podem ser encontradas em “bolsas hidrofóbicas”. Outras evidências do carácter anfílico da celulose chegam-nos através de estudos relacionados com a estrutura dos cristais de celulose<sup>[8, 22]</sup> (ver figura 6), bem como através de simulações computacionais<sup>[8, 23]</sup>. Como descrito anteriormente, o plano equatorial de um anel de glucopiranosose tem um carácter hidrofílico, uma vez que os três hidroxilos estão localizados nas posições equatoriais deste. Por outro lado, o plano axial do anel apresenta características hidrofóbicas, pois os átomos de hidrogénio das ligações C-H estão localizados nas suas posições axiais (figura 6). Desta forma, as moléculas de celulose contêm uma estrutura intrinsecamente anisotrópica e, devido a pontes de hidrogénio intra e intermoleculares, formam-se lamelas de celulose de diferente polaridade<sup>[8, 23, 24]</sup>.

### **1.4.3. Dissolução de celulose: solventes**

Para que a celulose se dissolva é necessário que o solvente não só seja capaz de quebrar a extensa rede de pontes de hidrogénio mas, principalmente e como vimos anteriormente, também capaz de quebrar as interações hidrofóbicas entre as moléculas de celulose e destruir a sua estrutura supramolecular. Idealmente a dissolução completa do biopolímero levaria a que este estivesse disperso no solvente ao nível molecular. No entanto, na esmagadora maioria dos casos a dissolução não atinge o nível molecular, uma vez que podem ser encontrados na solução estáveis agregados de moléculas de celulose.

Tipicamente, o primeiro passo na dissolução implica a penetração do solvente na densa e complexa estrutura da celulose. Este processo resulta num inchar da celulose deixando o volume e as propriedades físicas da celulose significativamente alteradas mas permanecendo esta ainda num estado sólido ou semi-sólido<sup>[25]</sup>.

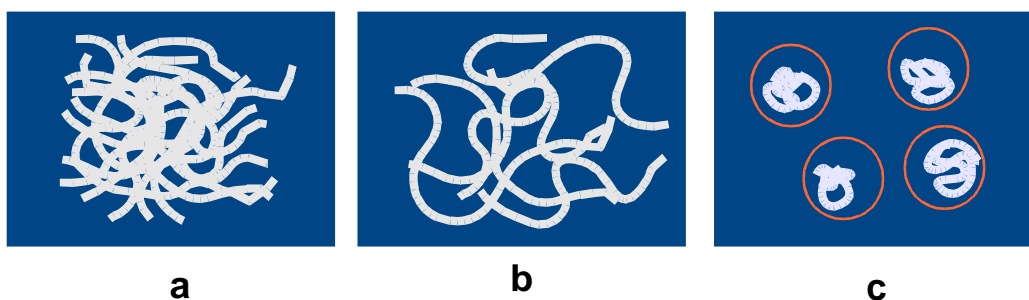


Figura 12 – Representação esquemática do processo de dissolução/solvatação da celulose em que (a) representa a celulose no estado sólido, (b) durante a penetração e inchar do polímero e (c) a celulose encontra-se dissolvida (adaptado da referência 83).

Normalmente, quando não estão envolvidas alterações químicas, a dissolução da celulose pode ser entendida como um processo ácido-base em que a celulose pode desempenhar o papel de ácido ou base<sup>[25]</sup>. Os solventes poder-se-ão dividir em dois grupos distintos; os derivatizantes e os não derivatizantes. Os primeiros compreendem o grupo de sistemas em que a dissolução da celulose ocorre devido à formação de modificações covalentes, originando um intermediário instável como um acetal, éter ou ester, que posteriormente podem ser tratados de forma a regenerar o polímero. A maior desvantagem dos solventes derivatizantes é a possível ocorrência de reações paralelas durante a dissolução assim como a formação de compostos desconhecidos. Como exemplo de um sistema que utiliza a derivatização da celulose, temos a formação dos formatos de celulose que resultam da reação da celulose com ácido fórmico (ácido sulfúrico como catalisador). Dependendo da aplicação final, os formatos (solúveis) poderão numa etapa subsequente ser eventualmente reconvertidos noutra derivado de celulose. Isto é, como estes intermediários são solúveis numa vasta gama de solventes e, no caso dos formatos, a probabilidade de ocorrência de reações paralelas é bastante reduzida, faz com que estes sejam utilizados muitas vezes como ponto de partida para a produção de outros derivados de celulose<sup>[21, 26, 27]</sup>. No entanto, na maioria das aplicações a dissolução de celulose via um processo não derivatizante é desejável não só porque acarreta um menor número de passos intermédios como torna todo o processo mais simples, menos moroso e eventualmente mais barato.

---

Em termos práticos, encontrar um solvente não derivatizante que não reduz o DP ou reage com a celulose é uma das partes mais desafiantes na dissolução de celulose. Desde a via tradicional baseada no processo de viscosa (que é um processo normalmente lento e ambientalmente hostil, com descargas de gases tóxicos) até aos mais recentes e eficientes sistemas de líquidos iónicos, vários solventes não derivatizantes (aquosos e não aquosos) foram desenvolvidos com propriedades bastante diferentes<sup>[26]</sup>. Esta lista, bastante vasta, inclui combinações e condições experimentais que, de certa forma, são pouco comuns compreendendo misturas simples ou de vários compostos, meios orgânicos e aquosos, sais orgânicos ou inorgânicos, altas e baixas temperaturas e pHs extremos, etc. Alguns exemplos clássicos de solventes não derivatizantes correspondem a complexos aquosos inorgânicos como o hidróxido de cupramónio, soluções concentradas de sais (por exemplo, cloreto de zinco, amónio e soluções de tiocianato de cálcio ou sódio), sais dissolvidos em solventes orgânicos (como exemplo, cloreto de lítio em N,N-dimetilacetamida), sal de amónio/amónia e soluções aquosas alcalinas (soluções de hidróxido de lítio ou sódio), entre outros<sup>[28]</sup>. Uma lista mais detalhada e completa pode ser encontrada nas referências<sup>[2, 11, 26]</sup>. Por motivos diferentes (custo, toxicidade, reciclabilidade, etc), o que a maioria dos solventes têm em comum é o facto de não serem facilmente aplicáveis a uma escala industrial e estarem maioritariamente limitados a aplicações apenas de cariz fundamental. Na figura 13 encontram-se representados exemplos de métodos empregues na dissolução de celulose. Alguns dos solventes mais promissores utilizados hoje em dia na dissolução de celulose serão de seguida brevemente abordados e discutidos.

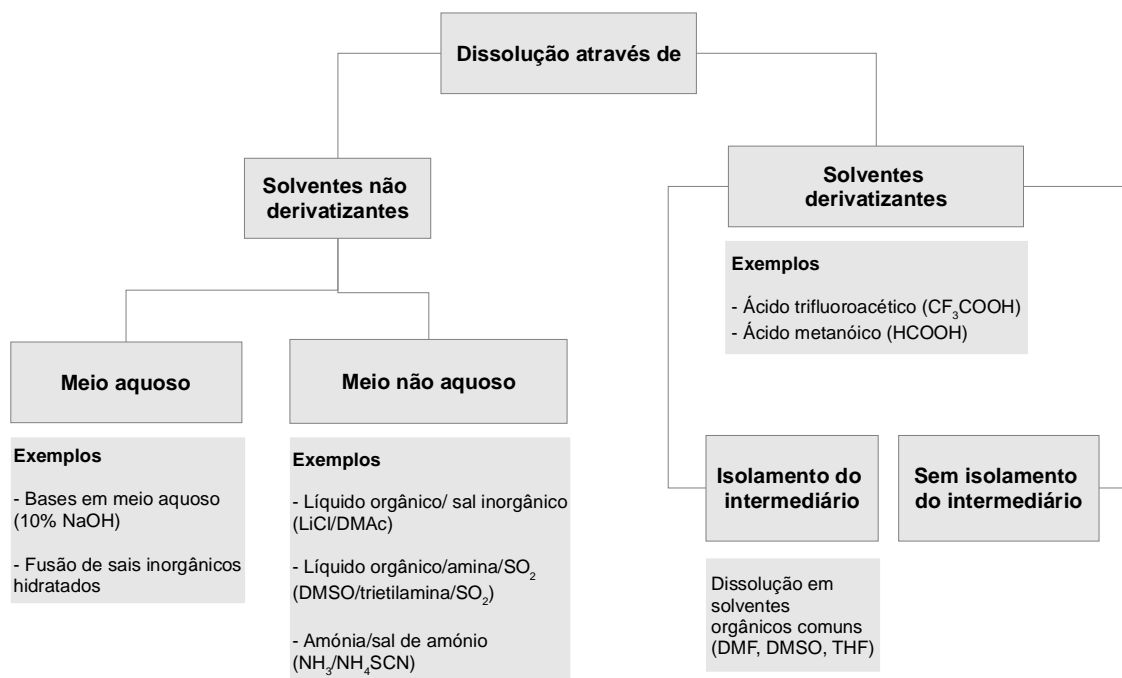


Figura 13 – Esquema representativo com exemplos de solventes derivatizantes e não derivatizantes.

#### 1.4.3.1. Processo NMMO (N-óxido de N-metilmorfolina)

O NMMO, cuja estrutura se encontra representada na figura 14, é comercializado como solvente para a dissolução da celulose desde o início dos anos 90. Este solvente é a base do processo conhecido por Lyocell. No entanto, esta tecnologia apresenta alguns problemas como a considerável fibrilação das fibras têxteis produzidas<sup>[29]</sup>. Muitos dos estudos que têm sido feitos para melhorar a qualidade das fibras visam a adição de determinados tensoativos e aditivos ao banho de precipitação, ajustando-se o pH durante o processo de lavagem. O processo NMMO baseia-se no sistema água-NMMO-celulose (diagrama de fases de três componentes) em que o estado de dissolução da celulose depende criticamente da quantidade de NMMO e água na mistura; este sistema é apenas eficiente numa gama de concentrações relativamente precisa: de 17% a 23% de água e de 60% a 68% de NMMO. Apesar disso, nestas condições, é possível dissolver até cerca de 23% de polpa de celulose com DP

---

relativamente elevado<sup>[30]</sup>. Apesar de uma utilização contínua durante algumas décadas e depois de variadíssimos estudos fundamentais, o mecanismo de dissolução deste processo não é ainda consensual. Gagnaire et al.<sup>[84]</sup>, através de ressonância nuclear magnética (NMR), sugere que durante a dissolução não ocorre derivatização da celulose. Por outro lado é sugerido ainda que existe no NMMO um dipolo N-O forte, em que o oxigénio é responsável pela interação com a celulose. Por outras palavras, o mecanismo sugere que a celulose é dissolvida pelo NMMO devido à clivagem das suas pontes de hidrogénio intra e intermoleculares. A presença de água na mistura compete com a celulose para a interação com os grupos NO. É também provável que o oxigénio do NO prefira o hidrogénio da água (mais hidrofílico), resultando numa maior solubilidade da celulose para menores concentrações de água. O processo baseado no NMMO permite não só a produção de fibras de celulose com aplicação têxtil mas também filmes (invólucros alimentares), membranas, esponjas, entre outros, sem que contenham subprodutos perigosos<sup>[31]</sup>. Algumas das desvantagens deste processo estão relacionadas com a possibilidade de ocorrência de reações secundárias que poderão provocar a degradação do NMMO modificando não só a qualidade do produto mas comprometendo a reciclabilidade do NMMO<sup>[32]</sup>. Entre outros, estes fatores (ex: instabilidade do solvente, janela de concentrações e temperatura bem definidas, reciclagem do solvente, fibrilação da celulose, etc) continuam a limitar uma expansão em larga escala do processo<sup>[30]</sup> e total substituição do processo viscose.

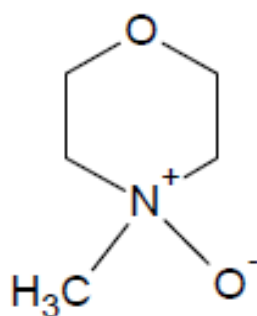


Figura 14 – Estrutura molecular do NMMO (N-óxido de N-metilmorfolina)

---

### 1.4.3.2. Cloreto de lítio e dimetilacetamida (LiCl/DMAc)

Como descrito por Turbak et al.<sup>[30]</sup>, para além dos processos de viscosa e NMMO, o LiCl/DMA é outro sistema altamente eficiente para dissolução de celulose com um DP entre 100-4000. Com o aumento da concentração de água neste sistema é necessária uma maior concentração de LiCl para dissolver a mesma quantidade de celulose. Este sistema é capaz de dissolver celulose, sem nenhuns aditivos, a temperaturas superiores a 100°C. Com a redução da temperatura para 80°C devem ser adicionados alguns aditivos, como o metanol ou o anidrido adípico<sup>[33]</sup>, com o objectivo de aumentar a velocidade da reacção. Apesar de existirem vários métodos para dissolver celulose utilizando o sistema LiCl/DMAc, é comum proceder a um processo inicial de activação<sup>[34]</sup> que passa pela troca de solvente que facilitará posteriormente a dissolução no DMAc. Primeiramente a celulose é imersa em água, depois a água é trocada pela acetona e, finalmente, esta é trocada pelo DMAc. Como sugerido por Chrapava et al.<sup>[34]</sup>, mais uma vez o mecanismo de dissolução da celulose neste solvente passa pela quebra das pontes de hidrogénio inter e intramoleculares da celulose.

### 1.4.3.3. Processo alcalino: NaOH/H<sub>2</sub>O

Apesar de já ser conhecido que fortes soluções alcalinas têm o chamado efeito de mercerização da celulose (tratamento com NaOH – John Mercer 1844), Sobue et al. em 1939<sup>[35]</sup> descobriram que, em determinadas condições, soluções de água e hidróxido de sódio (NaOH) são capazes de dissolver directamente a celulose. Estes autores verificaram que alterando as condições de temperatura e concentração do NaOH é possível obter diferentes tipos de celuloses alcalinas (diagrama de fases representado na figura 15). Na região denotada como Q (temperatura de -10 a -4°C e concentração de NaOH de 6-10%) a solução de NaOH/H<sub>2</sub>O atua como um solvente direto (isto é, sem derivatização) para a celulose. A dissolução de celulose em solventes alcalinos tem sido amplamente estudada desde os anos 1980<sup>[36-40]</sup>. Em 1998, Isogai & Atala<sup>[41]</sup> estudaram a dissolução de celulose proveniente de diferentes origens e observaram que com este solvente apenas é possível dissolver

completamente celulose de baixo peso molecular ( $DP < 300$ ). Somada à reduzida capacidade de dissolução de celulose em solventes alcalinos, temos ainda a baixa estabilidade das soluções formadas durante o armazenamento uma vez que é frequentemente observada a sua gelificação<sup>[42]</sup>. Este problema da estabilidade (assim como a capacidade de dissolução) pode ser minorado recorrendo à adição de certos aditivos. Na última década, graças ao trabalho de Zhang et al.<sup>[43-46]</sup>, desenvolveram-se novos sistemas baseados em NaOH/aditivo como o NaOH/ureia<sup>[43]</sup>, NaOH/tioureia<sup>[44]</sup>, NaOH/polietilenoglicol (PEG)<sup>[45]</sup> e NaOH/Zn<sup>[46]</sup>. O papel dos aditivos na dissolução não é, de todo, claro e enquanto alguns autores consideram que o NaOH e os aditivos interagem/reagem com a celulose, promovendo desta forma o aumento da solubilidade do polímero<sup>[47]</sup>, outros sugerem que apenas o NaOH hidratado reage com a celulose enquanto que os aditivos hidratados previnem a agregação das moléculas de celulose e a sua consequente gelificação.

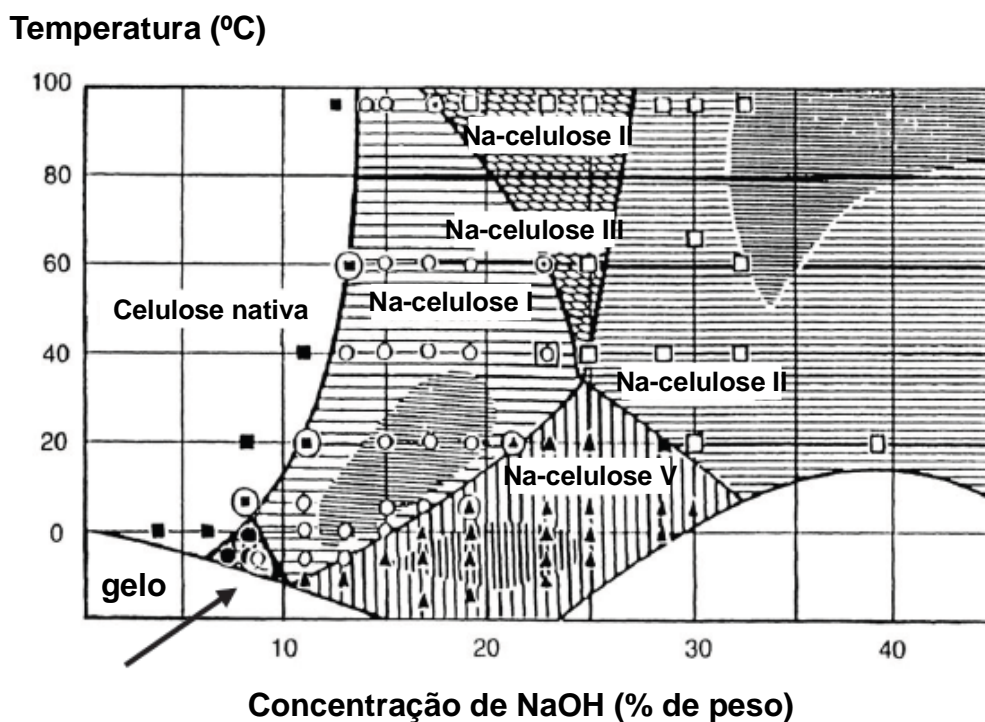


Figura 15 – Diagrama de fases do sistema NaOH/H<sub>2</sub>O/celulose (adaptado da referência 35).

---

#### 1.4.3.4. Líquidos iónicos (ILs)

Os líquidos iónicos são sumariamente definidos como sais iónicos com pontos de fusão inferiores a 100°C. Tipicamente são solventes orgânicos não voláteis capazes de dissolver quantidades consideráveis de celulose e outros hidratos de carbono<sup>[48]</sup>. Nas últimas décadas, estes sais têm recebido bastante atenção das mais diversas áreas devido ao facto de possuírem características físico-químicas bastante interessantes como, por exemplo, o baixo ponto de fusão, a elevada estabilidade térmica, a baixa inflamabilidade e uma pressão de vapor praticamente negligenciável<sup>[49]</sup>. Quando os líquidos iónicos incorporam grupos funcionais específicos cujo objetivo é capacitá-los com propriedades ou reactividades específicas, são denominados por *task-specific ionic liquids (TSILs)* (líquidos iónicos de desígnio específico)<sup>[50]</sup>. No geral, os líquidos iónicos são utilizados em vários ramos da química como catálise, síntese, separação, análise e até como abastecimento de energia<sup>[51]</sup>, oferecendo vantagens como baixa demanda económica do processo, segurança, maior eficiência e maior compatibilidade ambiental que os solventes orgânicos comuns<sup>[52]</sup>. Entre os mais comuns estão os derivados de imidazol e piridina. Outros, como os derivados de fosfónio, tetraalquilamónio e guanidina têm também sido utilizados com propósitos bastante específicos em áreas como a medicina<sup>[53-56]</sup>. Estes líquidos são sais orgânicos assimétricos fundidos, constituídos por um ião volumoso de carga deslocalizada<sup>[57]</sup>. Foram utilizados pela primeira vez por Graenacher sob a forma de sais de N-alkilpiridina para a dissolução de celulose e como meio para reações químicas em meio homogéneo<sup>[58]</sup>. No entanto este trabalho pioneiro, bem como o seu potencial passou completamente despercebido e só passados setenta anos é que os estudos de Swatloski et al.<sup>[48]</sup>, despertaram a comunidade científica para a surpreendente aplicação destes sistemas na dissolução de celulose. Este trabalho despoletou um novo e muito interessante ramo do estudo na área da dissolução da celulose e desde então que tem surgido uma infinidade de novos ILs. Um dos sistemas baseado em líquidos iónicos que foi recentemente descoberto e que revelou considerável capacidade de dissolução de celulose foi a mistura de fluoreto de tetrabutílamónio (TBAF) com dimetilsulfoxido (DMSO). Este poderoso solvente é capaz de dissolver celulose com um DP relativamente elevado (650) numa questão de minutos, à temperatura ambiente e sem qualquer pré-tratamento<sup>[59]</sup>.



---

Presentemente, os líquidos iónicos mais eficientes na dissolução de celulose são maioritariamente constituídos por um sal que apresenta como anião um haleto<sup>[62]</sup>, fosfonato<sup>[63]</sup>, formato<sup>[64]</sup> ou acetato<sup>[65]</sup>, os catiões poderão variar entre imidazol<sup>[66]</sup>, piridina<sup>[25]</sup>, colina<sup>[67]</sup> ou fosfónio<sup>[68]</sup>. No entanto, existem ainda alguns fatores limitantes relativamente a uma aplicação destes sistemas à escala industrial, tais como o seu elevado custo de produção, elevada viscosidade, higroscopicidade, acrescentando-se o facto de que os processos de purificação destes sais ainda se encontram pouco desenvolvidos<sup>[69]</sup>. Tendo em conta que a reciclagem e purificação de determinado sistema, como os líquidos iónicos, é fundamental para garantir a sustentabilidade e viabilidade do processo a uma escala industrial, têm surgido recentemente estudos sobre líquidos iónicos destiláveis ou comutáveis. No entanto, devido à sua normal baixa pressão de vapor, a destilação é um processo bastante complicado.

#### **1.4.3.5. Série de Hofmeister**

Como veremos, um dos problemas de um dos sistemas utilizados neste trabalho (TBAH) prendia-se com o efeito do grau de pureza do solvente na dissolução. A presença de determinados iões pode facilitar a dissolução de um polímero (agente promotor de solubilidade) ou, ao invés, dificultá-la e promovendo mesmo a sua insolubilidade. Como veremos, isto torna-se particularmente importante quando a presença de determinados iões pode comprometer drasticamente a dissolução de celulose. Torna-se portanto importante discutir brevemente a chamada “série de Hofmeister” em que os efeitos de determinado ião num determinado processo químico e/ou biológico exibem uma tendência recorrente. Na figura seguinte, diferentes catiões e aniões estão ordenados de acordo com as suas propriedades caotrópicas ou cosmotrópicas e estão descritos sumariamente as principais características.

---

## Série de Hofmeister

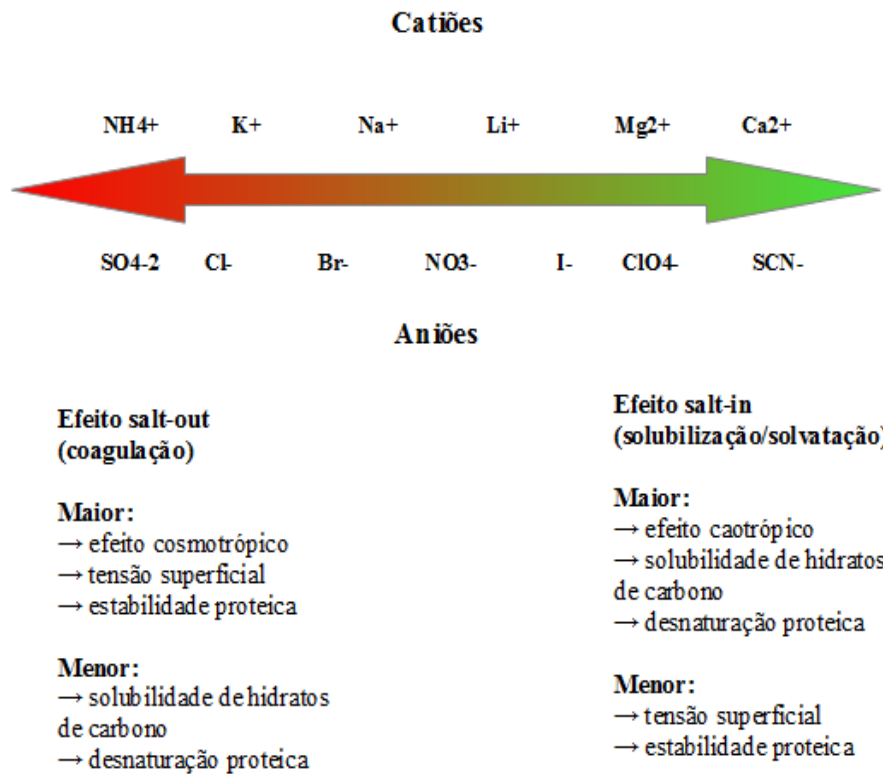


Figura 17 – Representação simplificada da série de Hofmeister (adaptado da referência 6).

Os iões denominados de cosmotrópicos são fortemente hidratados e apresentam o chamado efeito de *salting-out* (coagulação e separação de fases) em proteínas e macromoléculas enquanto que os iões caotrópicos, destabilizam as proteínas enroladas (ou outras macromoléculas) originando o chamado efeito de *salting-in* (solubilização). A figura 18 ilustra o comportamento de determinados aniões na sua aproximação e penetração numa monocamada de tensoactivo.

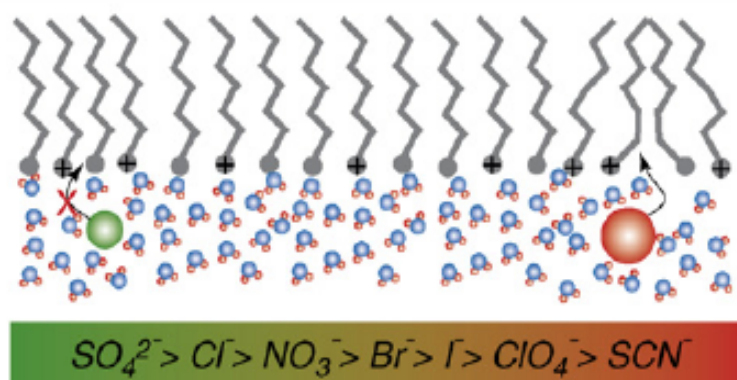


Figura 18 – Representação dos efeitos de *salting-in* e *salting-out* para determinados aniões, de acordo com a série de Hofmeister. As setas representam a comparação entre o efeito de penetração dos aniões cosmotrópicos (verde) e caotrópicos (vermelho) na região da monocamada de tensoactivo. A cruz vermelha indica que o ião cosmotrópico não consegue penetrar a região descrita (adaptado da referência 6).

A ordem e a posição dos iões nesta série depende, em grande medida, do sistema utilizado, encontrando-se frequentemente trabalhos que reportam diferentes comportamentos para os mesmos iões. Por exemplo, comparando as figuras 17 e 18 notamos que na primeira o ião brometo ( $Br^-$ ) se encontra mais deslocado para o lado do sulfato (sentido cosmotrópico), enquanto que o nitrato ( $NO_3^-$ ) se encontra deslocado para o lado do tiocianato (sentido caotrópico). Por outro lado, na figura 18 (outra referência) o brometo e o nitrato ocupam posições inversas na série comparativamente à figura 17. Mais uma vez, isto dever-se-á ao facto de iões com efeitos muito próximos poderem apresentar um carácter mais caotrópico ou cosmotrópico consoante o sistema em estudo.

## 1.5. Pré-tratamentos

Como já referido, dissolver a celulose não é uma tarefa fácil. Recorrentemente, diferentes métodos de pré-tratamento da celulose são empregues de forma a aumentar a acessibilidade de determinado solvente e promover um aumento na sua performance de

---

dissolução. Os métodos de pré-tratamento estão geralmente divididos em três grupos distintos: métodos físicos, químicos ou biológicos. Dependendo das situações, estes poderão ainda ser conjugados entre si. Um pré-tratamento pode ser executado com diversos intuitos consoante a aplicação final da celulose após este mas, geralmente, um pré-tratamento eficaz é caracterizado por: evitar redução no tamanho do polímero, limitar a formação de inibidores devido a produtos de uma eventual degradação e minimizar a energia necessária e custo de dissolução<sup>[70]</sup>. Como exemplo de diferentes tecnologias de pré-tratamento temos as que são utilizadas na produção de bioetanol de base celulósica. Nos pré-tratamentos físicos não são utilizados agentes químicos e normalmente incluem processos de *steam explosion* não catalizados (amostra submetida a temperaturas e pressões elevadas, seguida por uma queda abrupta de pressão), pré-tratamento com água quente no estado líquido (LHW), fragmentação física e radiações de elevada energia, entre outros<sup>[34, 71, 72]</sup>. Por outro lado, os pré-tratamentos químicos são bastante utilizados na indústria do papel com a finalidade de retirar a lenhina de materiais celulósicos, de forma a produzir derivados de elevada qualidade. Outros exemplos de tratamentos químicos envolvem a mencionada técnica de *steam explosion* mas catalizada por algum agente químico (ex: ácido ascórbico), pré-tratamentos ácidos (hidrólise) ou alcalinos (como a mercerização), pré-tratamentos com líquidos iónicos, etc.<sup>[69],[72]</sup>. Quanto aos pré-tratamentos biológicos, consistem na sua maioria na utilização de microorganismos capazes de degradar a madeira como alguns fungos e bactérias, que ao modificarem a composição química e/ou estrutural da biomassa (celulose, lenhina) tornam-na mais permeável à digestão enzimática. Este tipo de tratamento promove a destruição das paredes celulares vegetais compostas por lenhina, desorganizando a celulose e separando os diferentes componentes uns dos outros tornando a biomassa, no essencial, mais acessível à penetração do solvente e facilitando uma eventual dissolução. Os tratamentos biológico-enzimáticos, para além de serem o grupo de pré-tratamentos mais promissor a nível ecológico (devido à ausência de químicos), baixo custo energético e operar em condições ambientais moderadas, apresenta desvantagens do ponto de vista de rentabilidade económica e energética devido ao crescimento de microorganismos ser relativamente lento e exigir um controlo bastante cuidado, assim como ser necessária uma área suficientemente grande para realizar este tipo de pré-tratamento. Outro entrave será o facto de os microorganismos também serem capazes de

---

solubilizar ou consumir partes da biomassa vegetal como a celulose e a hemicelulose<sup>[72]</sup>.

## 1.6. Regeneração da celulose

Normalmente, a regeneração da celulose ocorre aquando do contacto da solução que a contém e um banho coagulante. No ponto de precipitação o polímero exibe um perfil de concentração bastante interfacial, favorecendo a formação de uma “pele” densa. A maior parte da amostra encontra-se num estado fluido com uma concentração próxima da inicial. Desta forma, é esperado um afluxo rápido de agente coagulante através dos pontos mais expostos da interface. Será ainda de esperar um rápido crescimento de espaços vazios cilíndricos na região mais fluida, devido à movimentação da interface formada pelo coagulante (menos viscoso) e pela solução (mais viscosa). A cinética da regeneração é maioritariamente controlada pelas velocidades relativas dos processos de contra-difusão, isto é, difusão do solvente da solução para o banho coagulante e difusão do não-solvente (agente coagulante) do banho coagulante para a solução<sup>[73]</sup>. A troca do solvente com o agente coagulante leva a uma dessolvatação gradual das moléculas de celulose e à suposta reestruturação das pontes de hidrogénio intra e intermoleculares<sup>[74]</sup>. Uma visão alternativa ao mecanismo de regeneração da celulose foi recentemente publicada e indica que quando o meio envolvente das moléculas de celulose se torna energeticamente desfavorável para a dispersão molecular (por exemplo, por adição de um não-solvente ou variação de temperatura) inicia-se a regeneração da celulose, consistindo uma primeira fase do processo no empilhamento dos anéis de glucopiranosose hidrofóbicos formando camadas monomoleculares que, depois de alinhadas por pontes de hidrogénio, formarão regiões mais cristalinas.

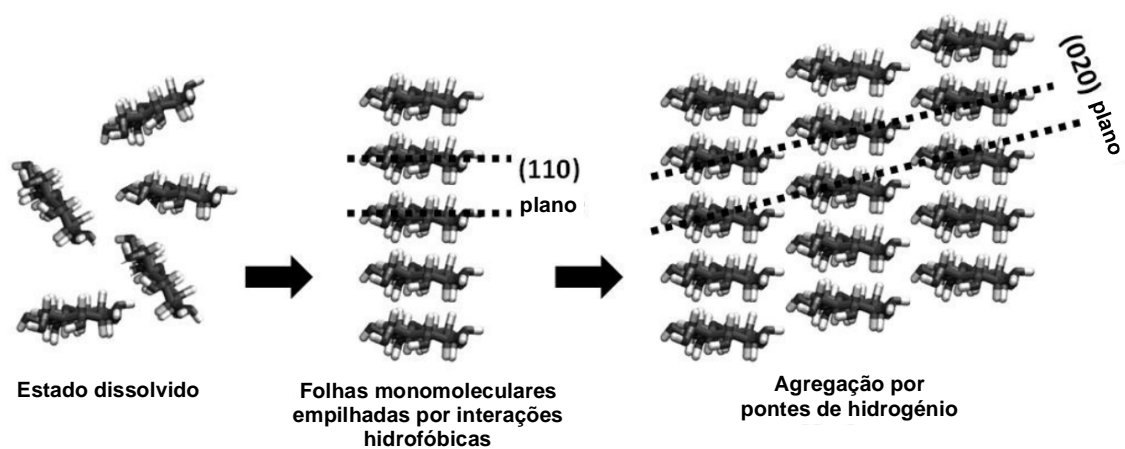


Figura 19 - Regeneração de celulose em que inicialmente são formados camadas monomoleculares dos anéis de glucopiranosose (via interações hidrofóbicas) e, posteriormente, ocorre a agregação entre as diferentes camadas monomoleculares dos anéis de glucopiranosose (via pontes de hidrogénio).

Apesar desta hipótese ter sido avançada há vários anos pelos trabalhos de Hermans<sup>[75]</sup> e posteriormente de Hayashi<sup>[76]</sup>, este estudo reflete a primeira evidencia experimental da regeneração da celulose via um processo de agregação das moléculas de celulose inicialmente desencadeado pelas interações hidrofóbicas. Esta é portanto uma visão alternativa ao mecanismo de regeneração tipicamente encontrado na literatura que foca quase exclusivamente o reformar das pontes de hidrogénio inter e intramolecular previamente quebradas durante a dissolução.

Tipicamente, a celulose é regenerada pela adição de um agente precipitante, normalmente água (exemplo: processo Lyocel). No entanto, a celulose poderá também ser precipitada na presença de álcoois ou acetona (exemplo: processo com ácido superfosfórico, “Bocell”), ácidos (ex: processo com NaOH, “viscose”), bases (ex. processo com hidróxido de cupramónia, “Cupro”) assim como em sistemas que resultam da mistura destes<sup>[1]</sup>.

De um ponto de vista industrial fará mais sentido utilizar solventes não derivatizantes de forma a que, aquando da regeneração da celulose haja o mínimo possível de produtos secundários. Fazendo alusão aos já referidos solventes derivatizantes e não derivatizantes, a

figura 20 representa algumas das tecnologias associadas a cada um, assim como alguns passos genéricos do processo de dissolução e regeneração.

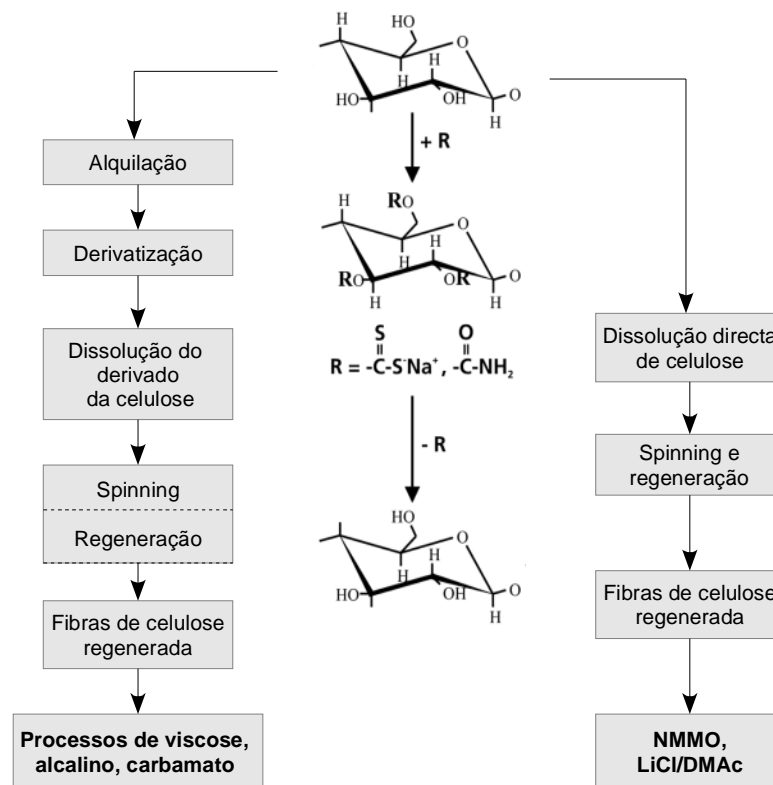


Figura 20 – Representação esquemática de alguns passos e diferenças entre processos de produção de fibras de celulose (adaptado da referência 2).

## 1.7. Objectivos

Este trabalho tem como temática principal o desenvolvimento e caracterização de novos solventes para a celulose. No entanto, podemos dividi-lo em quatro grandes objetivos:

- Caracterizar físico-quimicamente um solvente de duas qualidade diferentes (técnico e cromatográfica);
- Estudar a influência de diferentes sais na eficiência de dissolução de um solvente;
- Síntetizar novos líquidos iónicos e avaliar a sua capacidade de dissolução de

---

celulose;

-Determinar o grau de polimerização da celulose através da viscosidade intrínseca das soluções de celulose: influência de diferentes parâmetros experimentais.

---

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1. Materiais**

#### **2.1.1. Celulose e polpas de celulose**

Neste trabalho foram utilizados vários tipos de celulose e polpa de celulose. A celulose avicell e celulose microcristalina, foram adquiridas à Sigma Aldrich e representam matérias de partida bem caracterizados e de elevada pureza funcionado como sistemas modelo. Por outro lado, a polpa Domsjö e Buckeye foram-nos fornecidas pelos colaboradores internacionais do projeto “Development of sustainable processes for the production of textile fibers from forest resources” (PTDC/AGR-TEC/4049/2012), financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). Na tabela 2 está representado o grau de polimerização para as diferentes matérias de partida.

Tabela 2 – Tipos de celulose e respectivos DPs

<b>Tipo de celulose</b>	<b>DP</b>
Buckeye	600 < 700
Avicel	200 < 300
Microcristalina	100 < 200
Domsjö	700 < 800

#### **2.1.2. Solventes e sais**

Vários sistemas de dissolução foram desenvolvidos e caracterizados, sendo o mais estudado o sistema não derivatizante constituído por hidróxido de tetrabutílfosfónio (TBPH) + dimetilsulfóxido (DMSO) em diferentes proporções. O hidróxido de tetrabutílamónio

---

(TBAH) e o DMSO foram obtidos na Sigma Aldrich sendo que duas qualidades de TBAH (qualidade técnica e cromatográfica) foram usadas. O TBPH na forma de solução aquosa (40% em água) foi-nos fornecido pela Rhodia. Um dos objetivos do trabalho prendeu-se com o estudo da diferença de performance de dissolução entre os solventes baseados em TBAH de qualidade técnica e cromatográfica. Para tal foram realizados alguns ensaios com o objetivo de avaliar o efeito de impurezas no poder de dissolução do sistema, testando-se o efeito de vários sais como cloretos, brometos, nitratos e iodetos de sódio e potássio (ver descrição mais detalhada na secção seguinte).

Para as reações de síntese utilizou-se como base o anteriormente mencionado TBAH de qualidade técnica e como ácidos o ácido clorídrico (37%) e ácido acético (100%) da Merck, ácido fórmico (100%) e ácido decanóico (100%) da Sigma Aldrich.

Para medição da viscosidade intrínseca da celulose foi utilizada uma solução comercial de CED (hidróxido de cuproetilenodiamina) (1,0 M em H<sub>2</sub>O) obtida através da Sigma Aldrich. Utilizou-se ainda etanol absoluto (99,99%) da Fischer, acetona (99,6%) da JMGS e água destilada.

### **2.1.3. Sais**

Uma vez que a primeira fase do trabalho consistiu em analisar o efeito provocado por determinados aniões e catiões numa solução constituída por celulose e TBPH, foram utilizados vários sais (tabela 3).

O cloreto de sódio (99,5%), o iodeto de potássio e os brometos de sódio e potássio foram obtidos através da Fluka, o nitrato de potássio (99,0%) da Panreac e o cloreto de potássio e o nitrato de sódio (100%) da Merck.

Tabela 3 – Sais utilizados e respectiva fórmula química e peso molecular

<b>Sal</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Peso molecular (g/mol)</b>
Cloreto de sódio	NaCl	58.443
Cloreto de potássio	KCl	74.551
Cloreto de zinco	ZnCl <sub>2</sub>	136.290
Nitrato de sódio	NaNO <sub>3</sub>	84.995
Nitrato de potássio	KNO <sub>3</sub>	101.103
Brometo de sódio	NaBr	102.894
Brometo de potássio	KBr	119.002
Iodeto de potássio	KI	166.000

Um aspecto relevante e que deverá ser tido em conta como critério de comparação entre aniões e catiões com a mesma carga será o raio iónico de cada espécie, apresentando-se na tabela seguinte o raio iónico das espécies relevantes à discussão do trabalho.

Tabela 4 – Raio iónico e electronegatividade dos elementos sódio, potássio, cloro, bromo e iodo

<b>Elemento</b>	<b>Raio iónico (Å)</b>	<b>Electronegatividade</b>
Sódio	1.02	0.93
Potássio	1.38	0.82
Cloro	1.81	3.16
Bromo	1.96	2.96
Iodo	2.20	2.66

---

## **2.2. Métodos**

### **2.2.1. Dissolução / preparação das amostras**

Todas as soluções foram preparadas a partir dos reagentes como recebidos, normalmente à temperatura ambiente, com exceção de algumas soluções em que a dissolução de celulose foi acelerada com o aumento da temperatura. Após mistura da celulose com determinado solvente, as amostras foram agitadas num vortex.

### **2.2.2. Pré-tratamento**

Em alguns ensaios foi utilizada celulose que sofreu um pré-tratamento alcalino (solução aquosa de NaOH (25%) durante aproximadamente 30 min) e um pré-tratamento durante o mesmo tempo numa solução de ácido clorídrico (4%) em etanol. A celulose pré-tratada foi filtrada, lavada abundantemente com água destilada (até obter pH neutro do filtrado) e seca numa estufa a 60°C durante algumas horas.

### **2.2.3. Síntese de líquidos iónicos**

Um dos objectivos do trabalho prendeu-se com a síntese de novos líquidos iónicos baseados no catião tetrabutilamónio. As sínteses consistiram em simples reacções de neutralização em que soluções de um ácido foram misturadas com soluções de uma base em proporções molares iguais. A base utilizada foi TBAOH de qualidade técnica e os ácidos utilizados foram ácido fórmico, acético e decanóico. Após a mistura dos dois constituintes e extensa mistura submeteu-se a solução a uma destilação num destilador rotativo a vácuo. As reacções foram identificadas como SI para aquela em que esteve presente o ácido fórmico, SII

---

para o ácido acético e SIII para o decanóico. Teoricamente, a massa aproximada de água que a mistura a destilar deveria perder foi determinada. No caso da reação SI foram utilizadas 14g da solução comercial de TBAOH em que 60% são água havendo por isso 5,6 g de TBAOH. Tendo em conta a massa molecular do TBAOH ( $259,47 \text{ g mol}^{-1}$ ) existem  $2,158 \times 10^{-2} \text{ mol}$  deste em solução que terão de ser equivalentes ao número de mol de ácido adicionado. A massa de água a evaporar foi estimada para cada caso e foram realizadas pesagens periódicas durante a destilação. A destilação para cada mistura foi dada como terminada quando não se observou variação de massa do produto da síntese durante várias horas. Para a reação SII o procedimento foi em tudo semelhante; o ácido acético tem uma massa molecular de  $60,05 \text{ g mol}^{-1}$ , o que corresponde à adição de 1,296 g deste ácido para neutralizar a base. Para a reação SIII como o ácido decanóico tem uma massa molecular de  $172,26 \text{ g mol}^{-1}$ , foram adicionadas aproximadamente 3,7174 g para atingir a mesma proporção molar da base. Levada a cabo a destilação, dividiu-se o destilado em quatro partes, testando-se de seguida a performance do produto sintetizado na dissolução dos diferentes tipos de celulose, nomeadamente a avicell, a celulose microcristalina, a polpa Buckeye com pré-tratamento numa solução de NaOH (25%) e a polpa Buckeye com pré-tratamento de HCl (4%) em etanol.

#### **2.2.4. Regeneração**

A regeneração de celulose foi provocada pela ação de diferentes agentes coagulantes, nomeadamente água, etanol, acetona e ácido acético (20%). A celulose foi regenerada sob a forma de filme da seguinte forma: depois de dissolvida em determinado solvente parte da solução de celulose foi transferida para uma caixa de Petri e prensada por outra caixa de Petri de menor diâmetro. As duas caixas de Petri foram separadas e imersas nos agentes coagulantes de forma a precipitar o fino filme à superfície de cada caixa. Esse filme foi posteriormente removido com a ajuda de uma pinça, lavado abundantemente com água, secado na estufa e usado posteriormente como material de partida para determinar a viscosidade intrínseca e estimar o peso molecular da celulose regenerada.

---

### 2.2.5. Reologia: conceitos base

A viscosidade caracteriza as propriedades de fluidez dos gases e líquidos, a sua fricção inerente. Uma forma de simples compreensão será considerar o exemplo em que um fluido se encontra entre duas placas paralelas e as partículas que se encontram adjacentes a cada placa estão firmemente “ligadas” à superfície destas por forças de adesão, sendo necessária uma determinada força para promover o movimento da placa superior. Durante este processo a camada de fluido mais próxima da placa adota a velocidade desta e todas as outras camadas vizinhas ficam atrasadas com o aumento da distância em relação à placa em movimento, o que é devido às forças de adesão (i.e. contrariam a deslocação de cada camada de fluido). A imagem seguinte pretende exemplificar o que foi anteriormente dito. Dois planos paralelos de área  $A$ , localizados em  $y = 0$  e  $y = d$ , cujo espaço intermédio está preenchido por um fluido sob “tensão de corte”. A placa superior move-se com uma velocidade  $U$  relativamente à inferior, o comprimento das setas entre os planos é proporcional à velocidade local do fluido e a força de corte aplicada corresponde a  $F$ , como representado na figura 21.

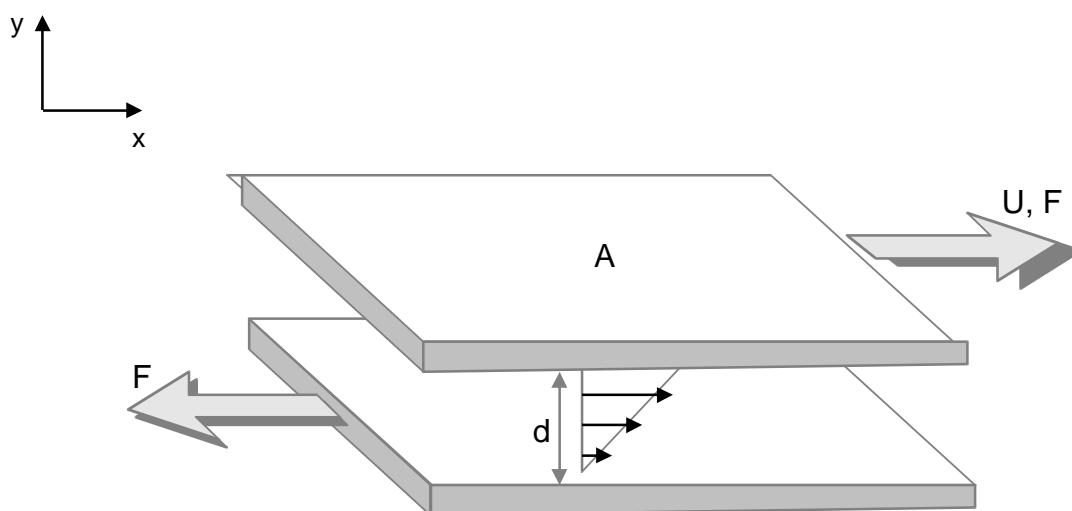


Figura 21 – Representação esquemática do comportamento de um fluido entre dois planos paralelos quando aplicada uma força de corte (adaptado da referência 77).

---

Dito isto e considerando um regime de fluxo laminar (em que não há mistura das diferentes camadas do fluido), poderá definir-se a tensão de corte (equação 2) como  $\tau$ , a velocidade do fluxo (eq. 3) como  $v$  e a velocidade de corte (eq. 4) como  $D$ :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2)$$

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

$$D = \frac{dv}{dy} \quad (4)$$

Para duas placas paralelas a uma distância constante existe uma variação linear da velocidade de fluxo na direção  $y$ , ou seja,  $D$  é igual para todas as camadas do fluido.

No caso mais simples, para um fluido Newtoniano, a tensão de corte e a velocidade de corte são proporcionais, sendo a constante de proporcionalidade a viscosidade ( $\eta$ ), isto é:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad \text{ou} \quad \tau = \eta D \quad (5)$$

Como medida da resistência dos fluidos à deformação, a viscosidade varia consoante o material e quanto maior, maior a tensão de corte necessária de forma a atingir um determinado fluxo. Enquanto que os líquidos simples são normalmente Newtonianos, os sistemas coloidais, dispersões ou soluções podem ou não assumir este comportamento, podendo haver alterações com a variação da concentração e da tensão de corte. Se forem introduzidas no sistema partículas de tamanho coloidal o padrão de fluxo altera-se, o que depende de características da partícula como a sua capacidade de rotação. Sendo inserida uma partícula sem capacidade de rotação no fluido, este perde velocidade uma vez que os lados opostos da partícula devem apresentar a mesma velocidade, ou seja, a da própria partícula (para uma partícula com capacidade de rotação a perda será menor). Assim, com a redução do gradiente global de viscosidade e uma vez que a tensão de corte se mantém, obtém-se um

---

aumento de viscosidade.

O aumento de viscosidade devido à presença de partículas aumenta com a concentração destas, e num sistema coloidal Newtoniano pode ser expresso por uma série de potências da concentração de partículas, em que para baixas concentrações e baixas velocidades de corte tem-se:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + k_1c + k_2c^2 + k_3c^3 + \dots \quad (6)$$

em que  $\eta_0$  é a viscosidade do meio, na ausência de partículas,  $c$  a concentração de partículas,  $k_1$  é uma constante dependente da forma da partícula, equivalente à viscosidade intrínseca e  $k_2$  é dependente das interações entre partículas. De um modo mais simples e sendo fundamental escolher a fração de volume das partículas ( $\phi$ ) tem-se a equação de Einstein para a viscosidade de dispersões, isto considerando partículas esféricas rijas, em que a viscosidade intrínseca corresponde a  $[\eta]_\phi = 2,5$  (será superior a 2,5 para partículas esféricas não rijas).

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \phi \quad (7)$$

Devido a esta teoria ser baseada num modelo de esferas diluídas não solvatadas podem ocorrer desvios provocados por elevadas concentrações, partículas não esféricas ou ainda pelo *swelling* provocado pela solvatação. A absorção de solvente e conseqüente solvatação provocam um aumento da viscosidade intrínseca mas a equação anterior continua válida caso seja considerado o volume efetivo da partícula incluindo o solvente absorvido (alteração de volume provocada pela solvatação).

Quanto aos polímeros, a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , de soluções constituídas por estas macromoléculas pode ser relacionada com o seu peso molecular,  $M$ , baseada em técnicas de medição descritas pela relação de Staudinger-Mark-Houwink (equação 8)<sup>[77]</sup>.

---

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (8)$$

Partículas de diferentes formas e diferentes condições de solvatação têm expoentes diferentes; por exemplo, para esferas rígidas  $\alpha = 0$  enquanto que para partículas rígidas com forma de bastonete o expoente adota o valor de 1,8. Nota, para o cálculo do peso molecular dos polímeros,  $k$  e  $\alpha$  são determinados experimentalmente.

A reologia é complexa na maioria dos casos e a viscosidade pode aumentar ou diminuir com o passar do tempo, podendo as alterações ser reversíveis ou irreversíveis. Um caso comum será a tixotropia, em que a viscosidade diminui com o tempo. Esta ocorre geralmente quando a solução se torna menos viscosa com o aumento da velocidade de corte. O caso oposto é denominado reopexia, em que a viscosidade aumenta com o tempo.

#### **2.2.5.1. Viscosímetro rotacional**

As análises reológicas foram realizadas num viscosímetro rotacional (Rotovisco) da Thermo Scientific. Este equipamento está equipado com um sistema automático de “zero-gap”. A geometria usada foi um sistema de cone-e-prato (2°, 35mm de diâmetro). A temperatura é controlada por um banho de água cuja unidade assegura um fluxo contínuo e garante uma variação de temperatura na amostra não superior a 0.2°C relativamente ao valor estipulado. A viscosidade das amostras foi determinada por medidas de reometria não linear em que uma rampa de velocidades de corte foi aplicada de forma crescente (0.5 a 200 s<sup>-1</sup>). A análise das curvas de fluxo foi realizada com o próprio software do Rotovisco.

#### **2.2.5.2. Viscosímetro capilar**

O viscosímetro capilar (figura 22) foi utilizado para calcular a viscosidade intrínseca e posteriormente estimar a massa molecular da celulose. Uma representação do viscosímetro capilar está na figura 22. O procedimento de medida pode ser simplificado da seguinte forma:

inicialmente é feita a sucção da amostra para o tubo e após enchido o reservatório (4) liberta-se o vácuo e regista-se o tempo que o menisco do líquido (solução de celulose) demora a descer do ponto M1 ao M2. No caso prático a solução utilizada consistiu em celulose previamente seca (nativa ou regenerada) dissolvida numa solução de água de hidróxido de cuprietenodiamina, CED, ( $1,00 \pm 0,02$  mol/L) segundo a norma ISO5351 “Polpas—determinação do número limitante de viscosidade numa solução de cuprietenodiamina (CED)”.

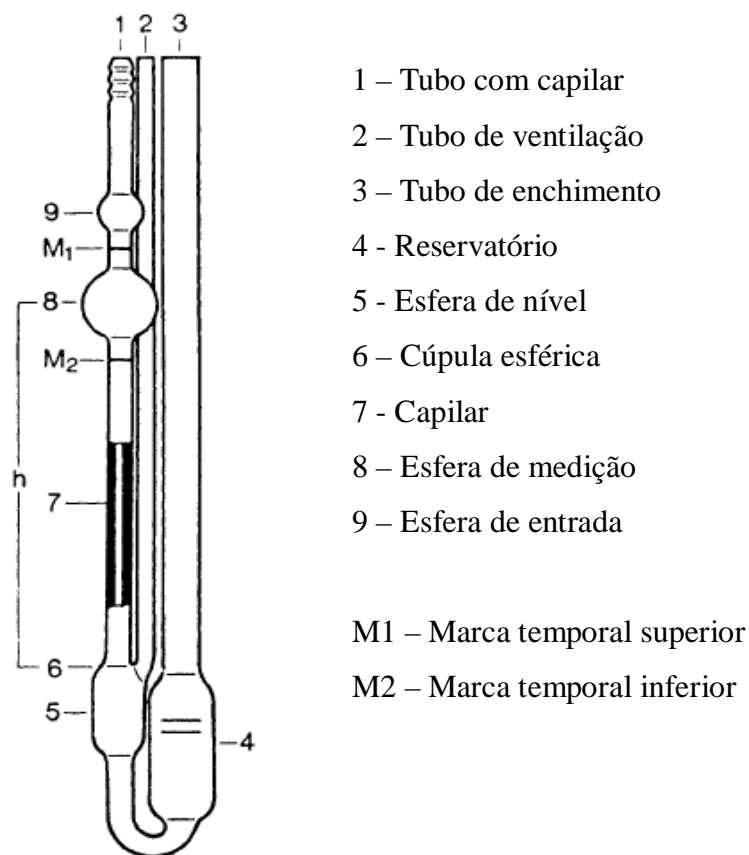


Figura 22 – Representação do viscosímetro capilar Ubbelohde.

De forma a estimar o DP da celulose foram seguidos essencialmente três passos. Em primeiro lugar procedeu-se à escolha da concentração ( $\rho$ ) de celulose na solução, tendo sido

---

escolhidos 0,003 g/mL que correspondem a 150 mg de celulose em 50 mL de solução. A preparação desta solução será o segundo passo, que consiste na mistura de 25 mL de água destilada e 25 mL de CED no recipiente (foram utilizados tubos Falcon) onde se encontra a celulose previamente pesada e algumas peças de cobre. A mistura foi bem agitada de forma a atingir a dissolução completa do material, mas não mais de 30 minutos uma vez que após este período poderá haver uma considerável degradação da celulose. Também se tentou minimizar o contacto da solução de CED + celulose com o ar devido ao efeito de degradação provocado pelo oxigénio nesta mistura. Finalmente, como referido anteriormente, o terceiro passo consiste na medição do tempo de escoamento do fluido entre os pontos M1 e M2 do viscosímetro. Cada medição foi realizada em triplicado. Quanto aos cálculos, a viscosidade ( $\eta_{ratio}$ ) é dada pela equação seguinte, onde  $t$  é o tempo (em segundos) do fluxo da solução e  $h$  a constante do viscosímetro em  $s^{-1}$ .

$$\eta_{ratio} = h \cdot t \quad (9)$$

Utilizando o valor calculado, obtém-se o correspondente valor para  $[\eta] \cdot \rho$  da tabela y em anexo, sendo possível calcular a número limitante de viscosidade a partir da Equação de Martin, em que  $\eta$  corresponde à viscosidade da solução em questão,  $\eta_0$  é a viscosidade do solvente e  $\rho$  é a concentração do polímero, expressa em g/mL.

$$\log[\eta] = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \times \rho} \quad (10)$$

Rearranjando esta equação obtêm-se uma forma de aplicação mais direta para o caso, sendo esta descrita como equação 11.

$$[\eta] = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot \rho} \quad (11)$$

---

De seguida o DP foi estimado pela sua relação com a viscosidade intrínseca [  $\eta$  ], descrita pela equação 7 (Immergut et al. 1953)<sup>[78]</sup>.

$$DP_{\eta}^{0,905} = 0,75 \cdot [\eta] \quad (12)$$

## **2.2.6. Outros métodos de análise**

Na parte inicial do trabalho de caracterização dos solventes de qualidade técnica e cromatográfica à base de TBAH, foram utilizados métodos de análise. As experiências foram realizadas pelo Dr. Luís Alves do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. De seguida faz-se uma breve descrição das técnicas utilizadas.

### **2.2.6.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)**

A ressonância magnética nuclear é uma técnica espectroscópica que apresenta grande importância quanto à análise estrutural de compostos moleculares e que muitas vezes complementa outras técnicas como a espectroscopia de massa (2.2.6.3.). A informação obtida sobre a forma de um espectro de NMR contém os sinais de ressonância dos núcleos dos átomos presentes na amostra analisada. A interpretação do sinal, nomeadamente a posição e a intensidade, permite inferir acerca da estrutura das moléculas presentes na amostra<sup>[79]</sup>. Os espectros de protão foram obtidos a 25°C num espectrómetro Bruker 400 MHz usando uma sonda de 5 mm.

---

### 2.2.6.2. Espectroscopia de infravermelhos (IR)

A espectroscopia analítica de infravermelhos (IR) compreende vários métodos baseados na absorção ou reflexão de radiação eletromagnética com comprimentos de onda numa gama de 1 a 1000  $\mu\text{m}$ . Esta gama poderá ser dividida em três grupos, o infravermelho próximo, de 1 a 2,5  $\mu\text{m}$ , o infravermelho médio, de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$ , e o distante, a partir de 25  $\mu\text{m}$ . Destas três a mais acessível e que mais informação estrutural fornece é o IR médio, cujas bandas formam uma impressão digital molecular, permitindo a deteção de compostos assim como a dedução de detalhes estruturais. O espectro de IR representa a relação entre as intensidades transmitidas na presença e na ausência da amostra, a cada comprimento de onda. Esta relação é definida por transmitância (T) mas poderá também ser vista como o logaritmo do seu inverso, a absorvância (eq. 13)<sup>[79]</sup>.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (13)$$

Os espectros de infravermelho foram obtidos a 25°C num espectrofotómetro thermo Nicolet IR300 (USA) utilizando um acessório universal para a reflexão total atenuada. Um total de 256 scans foi usado para obter cada espectro com uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  no modo de transmitância.

### 2.2.6.3. Espectroscopia de massa (MS)

A espectroscopia de massa é um método analítico baseado na determinação das massas individuais dos átomos ou moléculas que constituem a amostra analisada, em que a informação recolhida permite determinar, por exemplo, a composição e a estrutura do analito. Normalmente é ionizada uma pequena quantidade da amostra no estado gasoso e as espécies carregadas resultantes são analisadas através de um campo magnético e/ou elétrico. A

---

determinação da relação entre a carga e a massa ( $m/z$ ) é feita através da análise da trajetória dos íons no tubo de análise, em vácuo. Durante este tipo de análise a amostra passa por vários processos; começando por ser vaporizada e ionizada pela fonte de ionização. De seguida os íons são extraídos da fonte de ionização e acelerados de forma a aumentar a sua energia cinética, sendo posteriormente separados e filtrados num analisador de massa, consoante a relação entre a sua massa e carga. Depois desta separação os íons terminam o seu percurso, atingindo o detetor que mede a carga e amplifica o sinal cujo tratamento posterior levará à visualização do espectro de massa do analíto. Este representa a abundância estatística de cada tipo de ião formado em função da relação entre a sua massa e carga, por ordem crescente<sup>[79]</sup>.

#### **2.2.6.4. Análise de Karl-Fischer**

O método de Karl-Fischer é um dos métodos mais utilizados para estimar a quantidade de água em produtos, solventes e matérias primas. A análise utilizada (titulação) envolve dois passos em que o primeiro consiste em determinar a equivalência do reagente de Karl-Fischer com a água presente no sistema e o segundo em determinar o conteúdo de água na amostra<sup>[79]</sup>. Resumidamente, fez-se uma calibração (com disódio tartarato dihidratado p.a., Merck) do equipamento (Titulador Metrohm, modelo 787 KF Titrino), realizando-se a titulação do reagente de Karl Fisher (KF) (Reagente KF, Riedel-de-Haen) no início do ensaio e esta foi válida para todo o conjunto de amostras a avaliar. A massa a analisar foi colocada num recipiente com metanol (Metanol Fluka pa) a priori da análise. Iniciou-se a titulação da amostra com o reagente de KF, sendo que o próprio equipamento fez as adições (e posterior remoção) de reagentes, tendo todo o processo ocorrido sob agitação (Metrohm, modelo 703 Ti Stand).

---

### **3. Resultados e discussão**

#### **3.1. TBAOH “técnico” vs TBAOH “cromatográfico”**

Da análise de diferentes estudos<sup>[6, 34, 80]</sup> sabe-se que o TBAOH é um solvente capaz para dissolver celulose de forma bastante eficiente; dissolução em poucos minutos e à temperatura ambiente. No entanto, no decorrer das nossas experiências verificámos que a qualidade do solvente era crucial para a sua performance. Enquanto o solvente de qualidade cromatográfica se revelou efetivamente um sistema bastante eficiente, o solvente de qualidade técnica era incapaz de dissolver qualquer tipo de celulose. Ambos os solventes são comercializados como soluções aquosas de 40% de TBAOH. De forma a perceber a considerável diferença de comportamento de dissolução de dois solventes supostamente “iguais”, realizaram-se várias análises.

A análise mais simples recaiu hipótese de que a concentração de água poderia não ser exatamente aquela indicada pela marca e, portanto, começou-se por analisar a quantidade de água através de uma análise de Karl-Fischer (tabela 5). De facto, o sistema de qualidade técnica possuía mais 8% de água que o especificado ao passo que o sistema de qualidade cromatográfica tinha efetivamente os anunciados 60% de massa de água. A percentagem de água é um fator determinante na performance de dissolução da maioria dos solventes para a celulose, em particular para os líquidos iónicos que são bastante sensíveis e onde pequenas alterações no conteúdo de água conduzem a efeitos variados. No entanto, ao adicionarmos mais água ao solvente de qualidade cromatográfica (de forma a obtermos exatamente a mesma concentração que tínhamos no solvente de qualidade técnica) o primeiro continuou a ser capaz de dissolver a celulose de forma eficiente o que nos leva a concluir que a percentagem de água, apesar de muito importante, neste caso não é o fator determinante para explicar o comportamento distinto dos solventes<sup>[11]</sup>.

Tabela 5 – Resultados em triplicado da análise de Karl-Fischer

Solvente	Volume da amostra ( $\mu\text{L}$ )	H <sub>2</sub> O (%)	Média	Desvio padrão
“Técnico”	50	64.203	68.15	4.743658
	50	73.414		
	50	66.840		
“Cromatográfico”	50	61.482	60.15	1.180988
	50	59.709		
	50	59.244		

Seguidamente, utilizaram-se a espectroscopia de infravermelhos (FTIR) e a ressonância magnética nuclear de próton (H-NMR) para comparar os dois solventes.

Na figura 23 temos os dois espectros de FTIR do solvente de qualidade técnica (linha a vermelho) e qualidade cromatográfica (linha a preto). Em ambos os casos as bandas mais características de FTIR são visíveis e ocorrem, sensivelmente, para os mesmos números de onda. Salvo algumas diferenças de intensidade, esta análise de FTIR revela que os dois solventes são praticamente idênticos<sup>[81]</sup>.

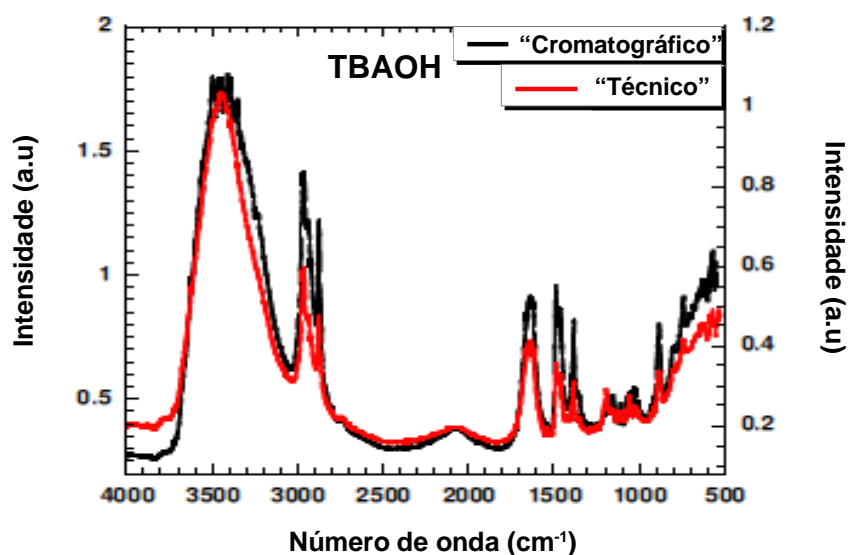


Figura 23 – Espectro FT-IR dos dois reagentes, “Cromatográfico” vs “Técnico”.

---

Por outro lado, o NMR de próton revelou mais informação. Da análise aos espectros de ressonância magnética nuclear (NMR) são visíveis algumas diferenças entre os dois solventes, principalmente nas regiões I e II de cada espectro *a*) e *b*), (em que *a*) corresponde ao espectro do solvente de qualidade cromatográfica (figura 24) e *b*) ao espectro do solvente de qualidade técnica (figura 25).

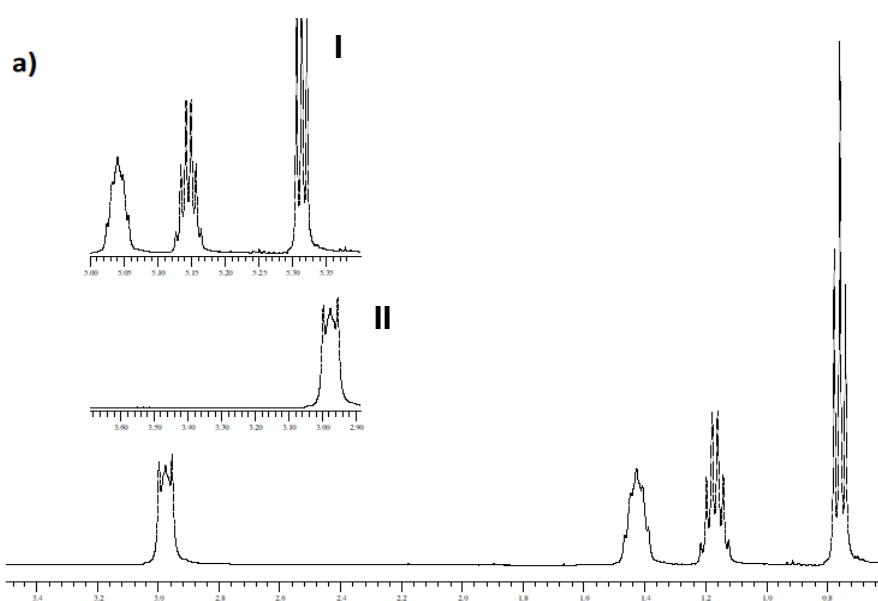


Figura 24 – Espectro NMR do TBAOH “cromatográfico”. I e II representam a aproximação às zonas identificadas como as diferenças entre os espectros dos solventes.

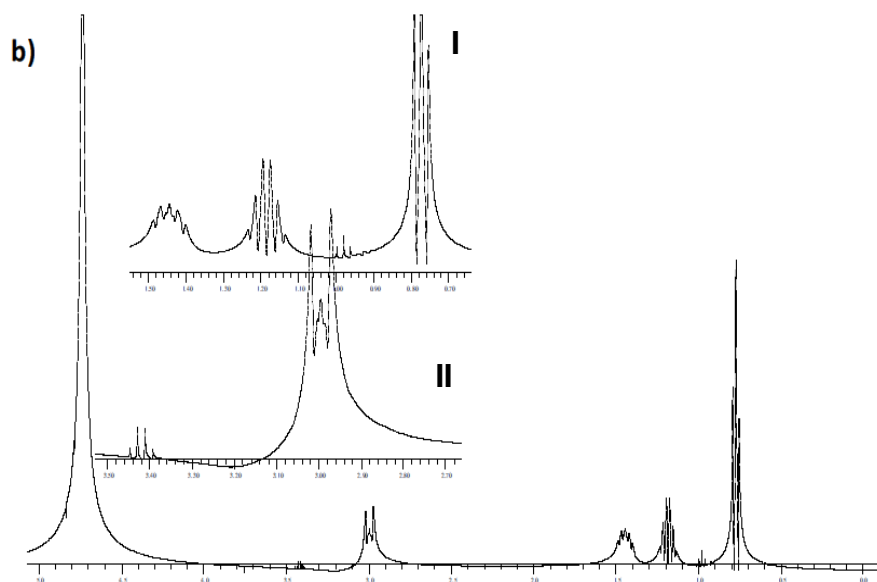


Figura 25 – Espectro do TBAOH “técnico”. I e II representam a aproximação às zonas identificadas como as diferenças entre os espectros dos solventes.

São visíveis novas ressonâncias no espectro do solvente de qualidade técnica que não estão presentes no espectro do solvente de qualidade cromatográfica. Apesar de especulativo, estes novos picos poderão corresponder a agentes contaminantes (impurezas) que explicariam a incapacidade de dissolução do solvente de qualidade técnica.

De forma a obter informação molecular mais detalhada, recorreremos à espectroscopia de massa. Da análise dos espectro de massa de ambos os solventes, verificou-se após sobreposição dos espectros em modo positivo (são gerados iões positivos) algumas diferenças, demonstradas na figura 26 e as principais assinaladas pelas setas a verde.

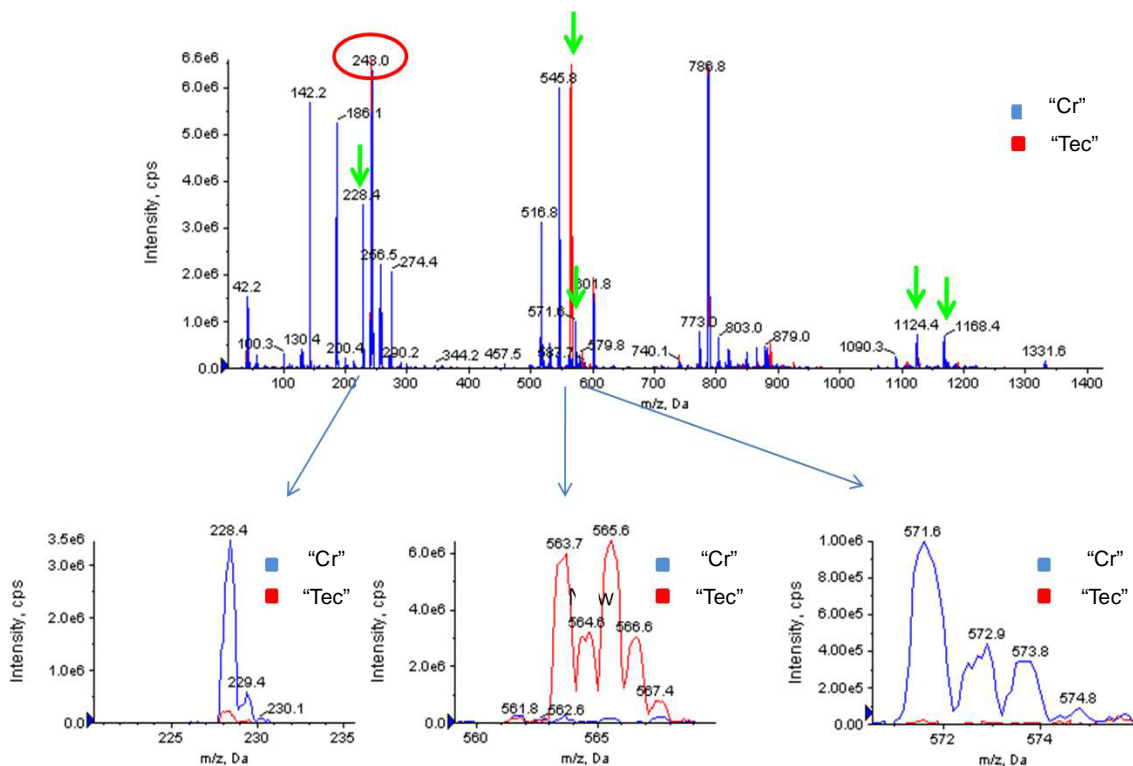


Figura 26 – Sobreposição dos espectros de massa dos reagentes TBAOH “técnico” (“Tec”) e TBAOH “cromatográfico” (“Cr”) em modo positivo, com foco nas principais diferenças entre ambos. Algumas regiões foram ampliadas para melhor visualização das diferenças.

O pico cujo valor  $m/z$  (razão entre massa e carga) é 242.2 corresponde ao TBAOH presente na amostra, uma vez que este apresenta um peso molecular de aproximadamente 260 g/mol mas, ao perder um hidroxilo (OH) durante a ionização, ficará com uma massa próxima do valor deste. Como se pode verificar, a grande diferença entre os dois solventes corresponde aos picos (aproximadamente 563 e 565) presentes no solvente técnico e representados pela cor vermelha. A fragmentação desses picos (figura 27) corresponde ao TBAOH cujo valor de  $m/z$  coincide com o anteriormente referido.

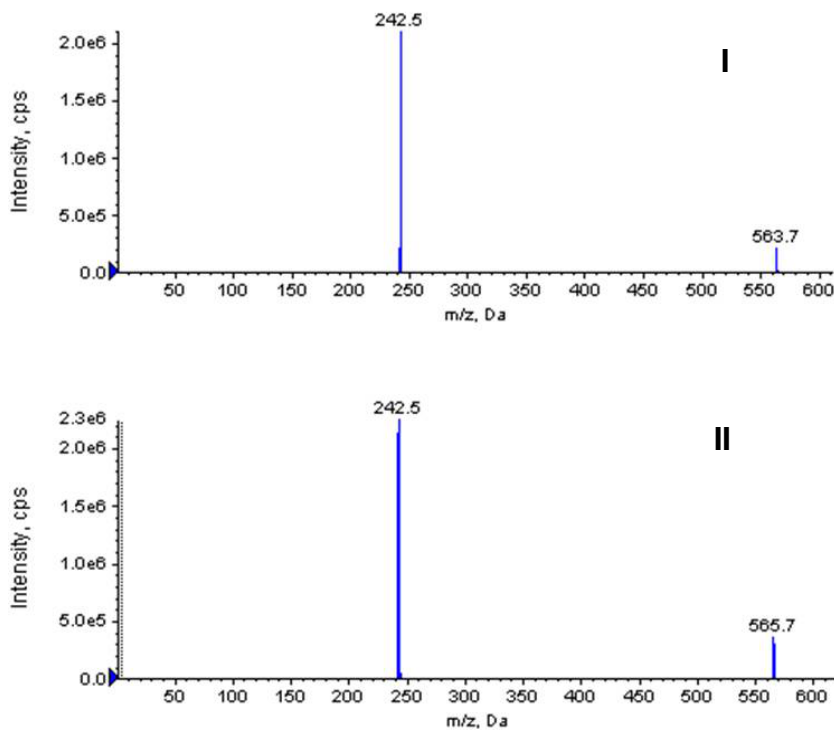


Figura 27 – Espectro de massa da fragmentação dos picos 563,7 (I) e 565,7 (II).

Considerando agora os espectros obtidos em modo negativo e representados na figura 28, verifica-se claramente que os picos 78,7 e 80,9 apenas estão presentes no solvente de qualidade técnica e numa proporção semelhante. Analisando esta última fragmentação, os picos referidos sugerem-nos que poderão corresponder à presença de bromo na solução uma vez que a sua massa é de aproximadamente 80 g/mol e, existem dois isótopos, o  $^{79}\text{Br}$  e o  $^{81}\text{Br}$ , com abundância natural semelhante (cerca de 50,69% para o primeiro e 49,31% para o segundo).

Assim sendo, especulamos que os picos obtidos no modo positivo ( $m/z$  igual a 563 e 565) poderão representar a ionização de um complexo formado por duas moléculas do cátion tetrabutylamónio e um brometo (ambos os isótopos). Com uma simples relação aritmética podemos verificar que a soma das massas moleculares de dois cátions de tetrabutylamónio e

---

um brometo é bastante próximo do valor obtido nos picos;  $(242,2) \times 2 + 80 = 564,4$ . A nossa sugestão é que a presença de brometo em excesso no solvente de qualidade técnica em relação ao solvente de qualidade cromatográfica possibilite a formação de complexos relativamente estáveis entre o brometo (os dois isótopos) e dois cátions de tetrabutilamônio o que na prática indica que ocorre uma diminuição da concentração efetiva de tetrabutilamônio em solução disponível para “atacar” a celulose e promover a sua dissolução. Esta hipótese, apesar de fundamentada pelas técnicas de análise, nomeadamente, a espectroscopia de massa carece de futura confirmação com mais estudos.

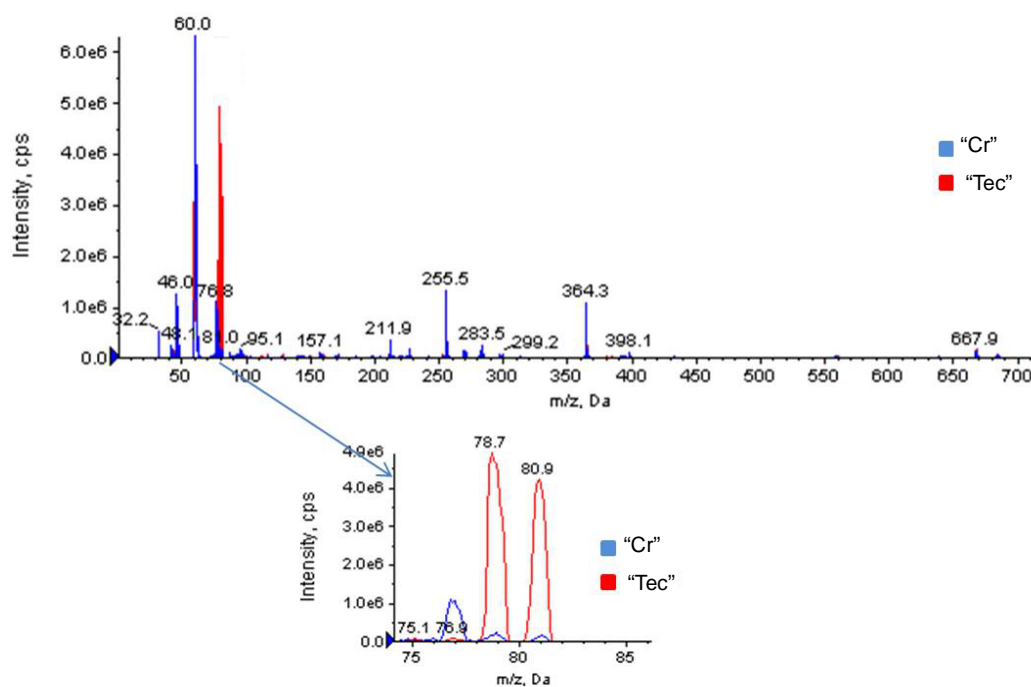


Figura 28 – Sobreposição dos espectros de massa dos reagentes TBAOH “cromatográfico” e TBAOH “técnico”, em modo de ionização negativo.

---

### 3.2. Efeito do sal: comportamento de fase

Como foi discutido na primeira parte do trabalho, a qualidade do solvente é determinante para a sua performance de dissolução. Aparentemente, a presença de mais bromo no TBAOH de qualidade técnica compromete radicalmente a sua eficiência. A questão que se colocou foi se este é um efeito casual ou se, de facto, a presença de outros iões em solução pode igualmente ser prejudicial à dissolução. Para responder a esta questão foi analisada a influência de diferentes sais (aqui funcionando como impurezas) na solubilidade do TBAOH de qualidade cromatográfica. Será possível transformar um bom solvente num mau solvente só pela adição de diferentes sais? De facto, todos os sais usados tiveram um claro impacto na solubilidade da celulose observando-se, para além de um aumento considerável da viscosidade (com o aumento da concentração de sal), a separação de fases. Isto é, a partir de uma determinada percentagem de sal adicionada a solução deixa de ser homogénea e a celulose sofre o já referido “*salting-out*” da solução. A influência da concentração dos vários sais pode ser sumariada sob a forma de um diagrama de fases (figura 29), que representa as regiões onde a solução é homogénea e apresenta uma fase ( $1\phi$ ), ou é heterogénea e apresenta duas fases ( $2\phi$ ). Verificou-se que para todos os sais apresentados, na presença de 0,05% de sal, as soluções apresentam uma fase homogénea. Com o aumento progressivo de sal a solução aumenta a sua viscosidade e eventualmente ocorre a separação de fases (coexistência de uma fase viscosa ou sólida com uma fase líquida).

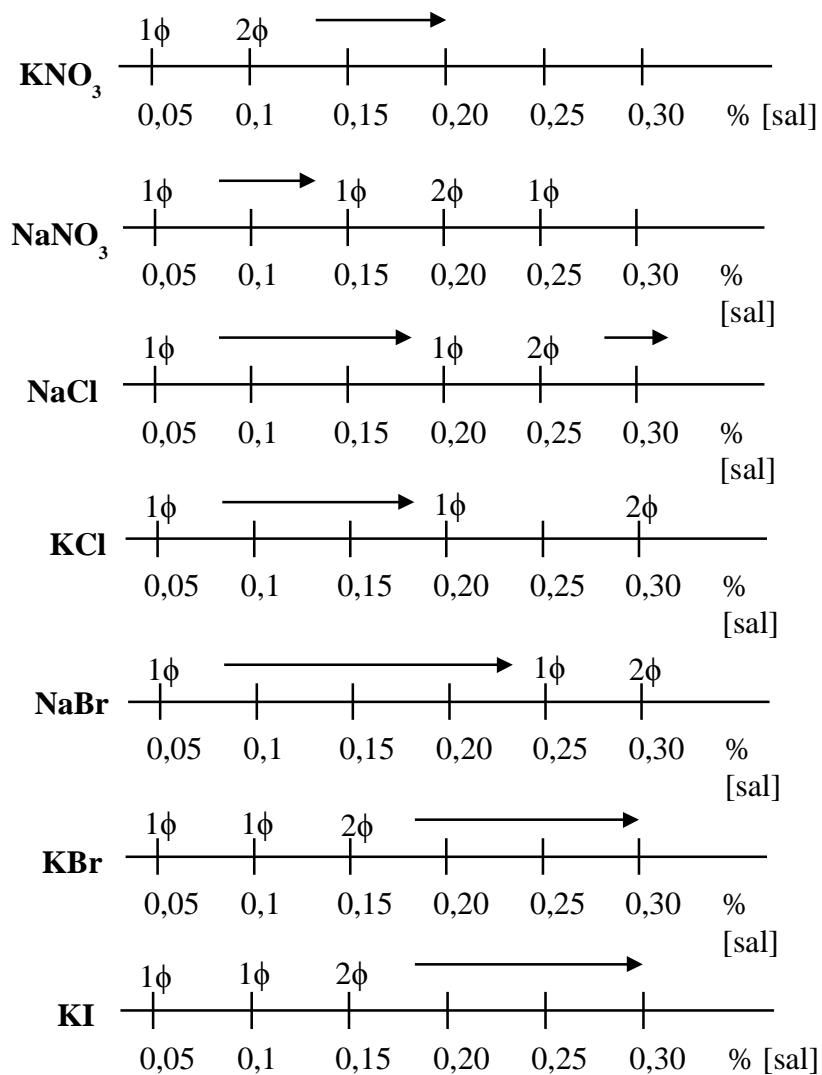


Figura 29 – Diagramas de fases simplificado (fase da mistura em função da concentração de sal),  $\phi$  representa a fase, sendo  $1\phi$  – uma fase, e  $2\phi$  – duas fases.

Para as concentrações mais baixas a diferença é ténue, acentuando-se com o aumento da concentração de sal até obtenção de uma massa sólida, algo amorfa, claramente separada de uma fase líquida. Mediante o observado, o nitrato de potássio é o sal que mais contribuirá para o aumento da viscosidade da solução, uma vez que se verificaram duas fases para a menor concentração de sal (0,1%). Na presença de 0,15% de sal obtiveram-se duas fases para soluções com nitrato de sódio e para brometo e iodeto de potássio, verificando-se na

---

generalidade um maior contributo do catião potássio e do anião nitrato. A exceção encontra-se nos cloretos, em que o cloreto de sódio apresenta duas fases para uma concentração inferior ao de potássio. Tipicamente, acima de 0,3% de sal já todas as amostras apresentavam duas fases.

Para as soluções com apenas uma fase foram realizados testes reológicos (curvas de fluxo) de forma a avaliar quantitativamente o efeito de cada sal na viscosidade da amostra. A figura 30 mostra a evolução da viscosidade das soluções de 0,05% do cloreto, nitrato e brometo de sódio, em função do tempo e para uma velocidade de corte constante ( $200 \text{ s}^{-1}$ ). As figuras 31 e 32 representam o mesmo que a figura 30 para concentrações superiores de sal.

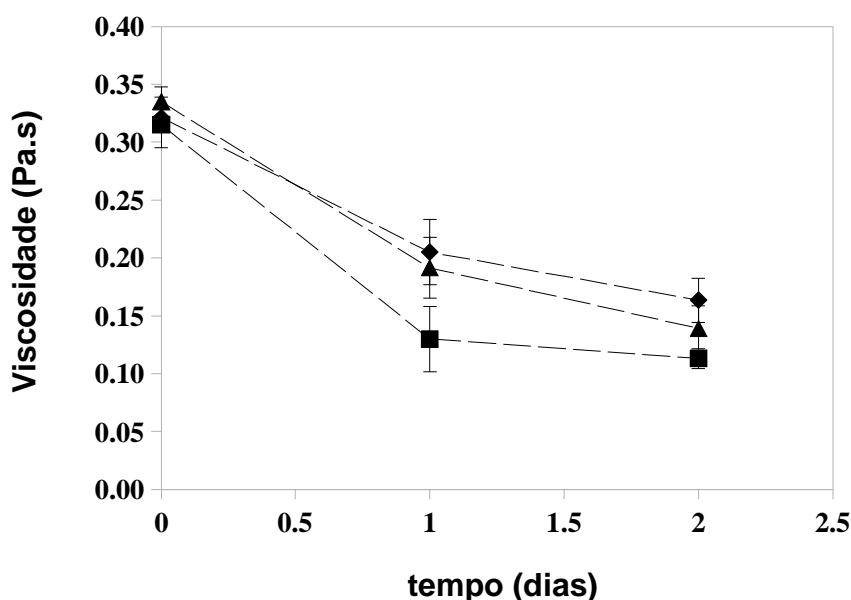


Figura 30 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de sal 0,05% e tipo de sal (♦ NaBr, ▲ NaNO3, ■ NaCl).

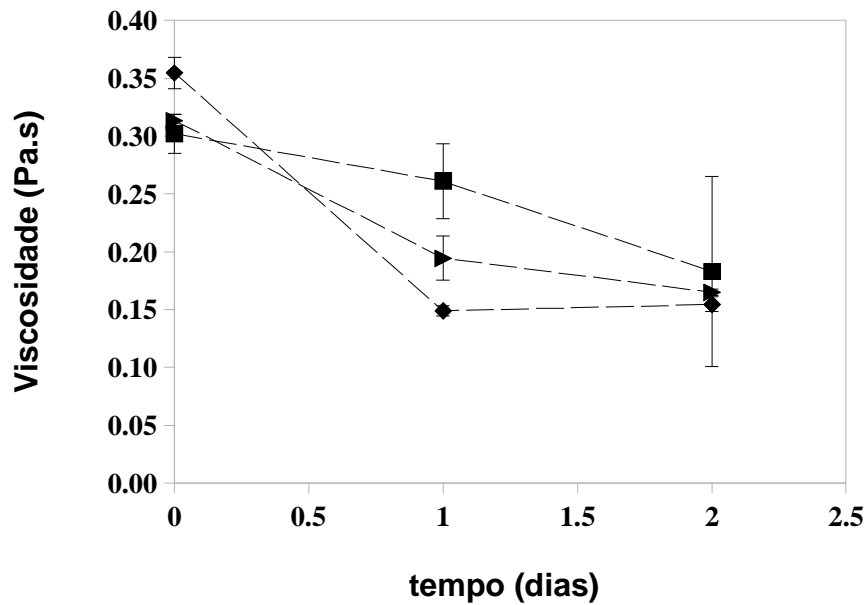


Figura 31 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de sal 0,1% e tipo de sal (  $\blacklozenge$  NaCl,  $\blacktriangleright$  NaNO<sub>3</sub>,  $\blacksquare$  NaBr).

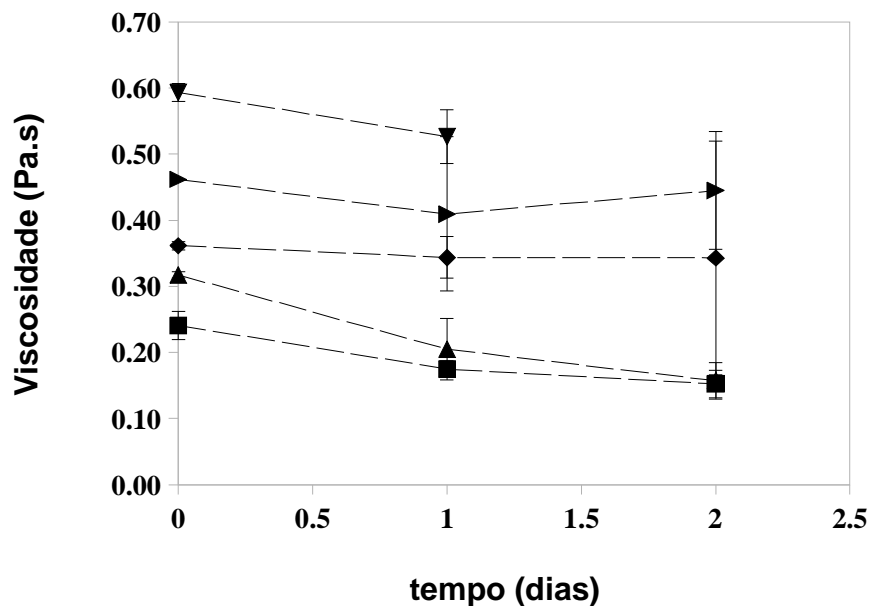


Figura 32 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de sal:  $\blacksquare$  0,15% NaNO<sub>3</sub>,  $\blacktriangledown$  0,2% NaCl,  $\blacktriangle$  0,2% NaBr,  $\blacklozenge$  0,25% NaNO<sub>3</sub>,  $\blacktriangleright$  0,25% NaBr.

---

Analisando as figuras anteriores verifica-se que com o aumento da concentração do sal e envelhecimento da solução, a 0,05% e 0,1%, o maior contributo para aumento da viscosidade do sistema é dado pelos sais de brometo. Por outro lado, para as mesmas concentrações de sal o menor contributo para o incremento da viscosidade é observado no NaCl. No entanto, para 0,2% de NaCl verifica-se um aumento de viscosidade assinalável. O comportamento no nitrato de sódio manteve-se relativamente constante, apresentando uma viscosidade semelhante para as três concentrações analisadas.

Analisados os sais de sódio observemos agora o comportamento dos sais de potássio. Como havia sido observado para os sistemas com sódio, a maior viscosidade das amostras foi obtida quando o contraíão do potássio era o brometo (figuras 33 e 34). Por outro lado, o iodeto e o cloreto de potássio apresentaram o menor contributo no aumento da viscosidade, com um comportamento em tudo idêntico.

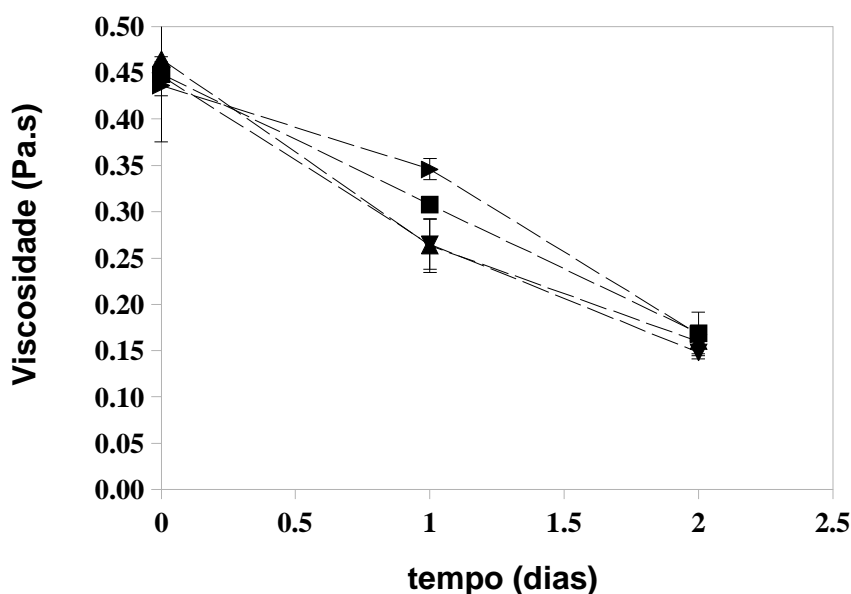


Figura 33 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de sal 0,05% e tipo de sal ( $\blacktriangle$  KCl,  $\blacksquare$  KNO<sub>3</sub>,  $\blacktriangledown$  KBr e  $\blacktriangledown$  KI).

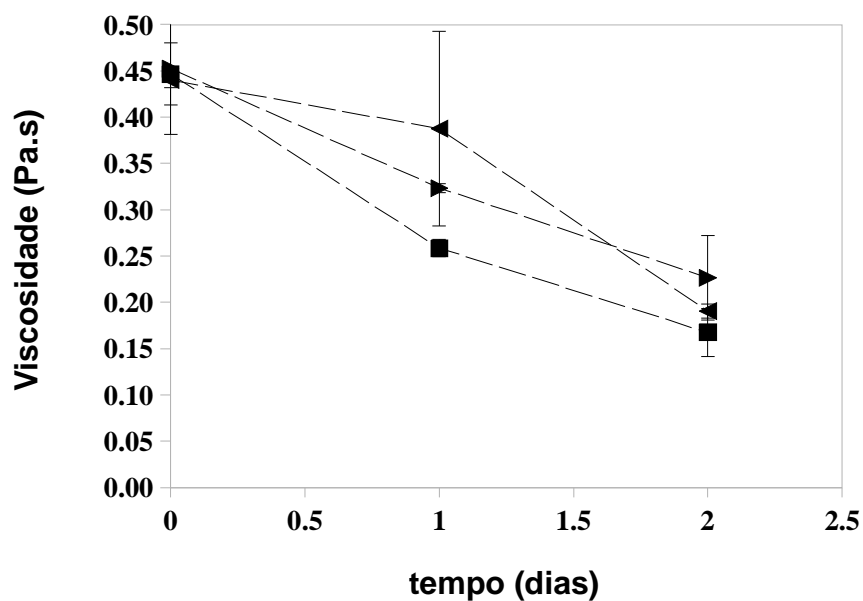


Figura 34 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de 0,1% dos sais ( $\blacktriangleright$  KCl,  $\blacktriangleleft$  KBr e  $\blacksquare$  KI).

Quanto ao efeito do catião, pode-se verificar que os sais de potássio contribuem mais para a viscosidade que os sais de sódio (figuras 35 e 36). Note-se que este maior contributo para a viscosidade do sistema significa que a separação de fases está mais próxima, ocorrendo para concentrações mais baixas.

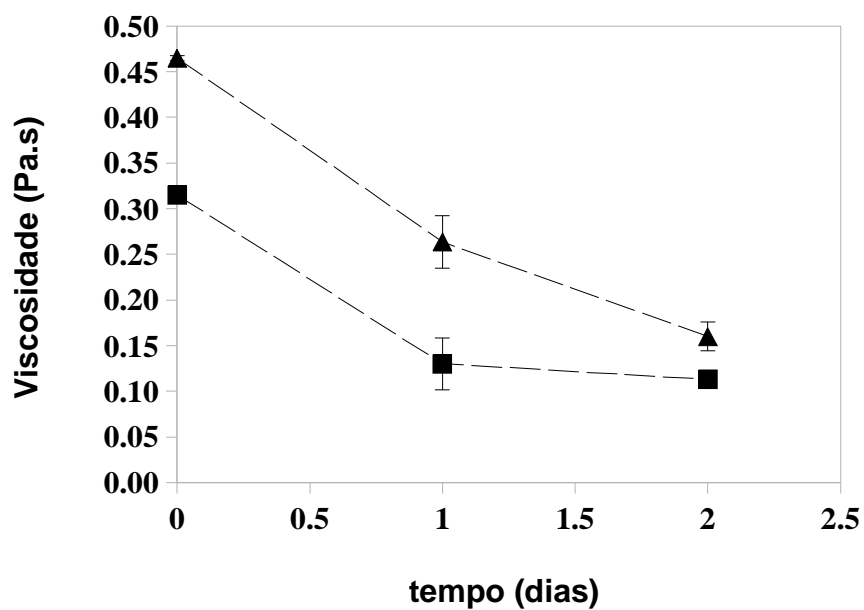


Figura 35 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de 0,05% para cada tipo de sal ( ■ NaCl, ▲ KCl).

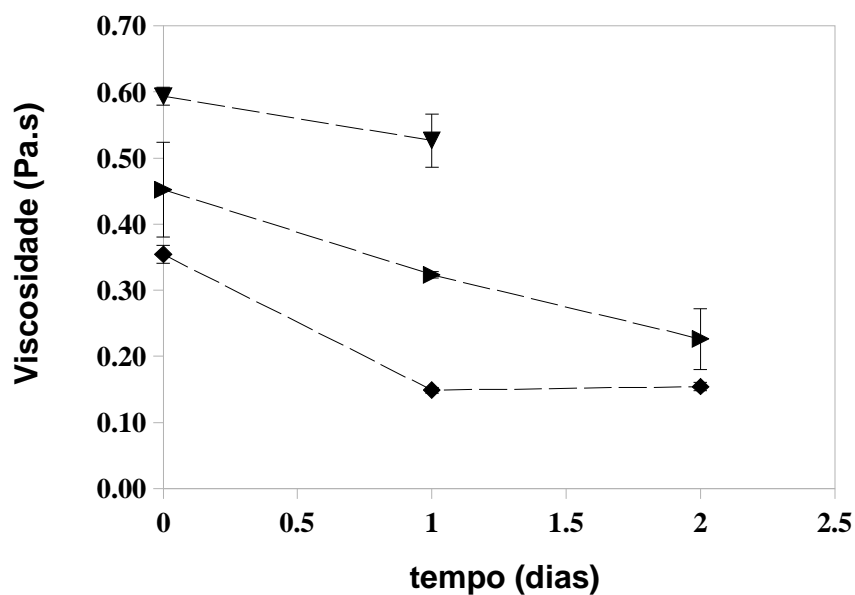


Figura 36 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de 0,1% dos sais: ◆ NaCl; ► KCl e ▼ 0,2% NaCl.

---

Quando o anião é o nitrato (figura 37) verifica-se novamente que os sais de potássio provocam maior viscosidade que os sais de sódio, como é bem patente na figura 8. Por outro lado, tal como é observado, de forma geral, em todos os sistemas com o passar do tempo (especialmente nas primeiras 48 h) as amostras tendem a diminuir a viscosidade. Este efeito poderá ser devido a alguma degradação progressiva da celulose visto que o solvente é bastante alcalino.

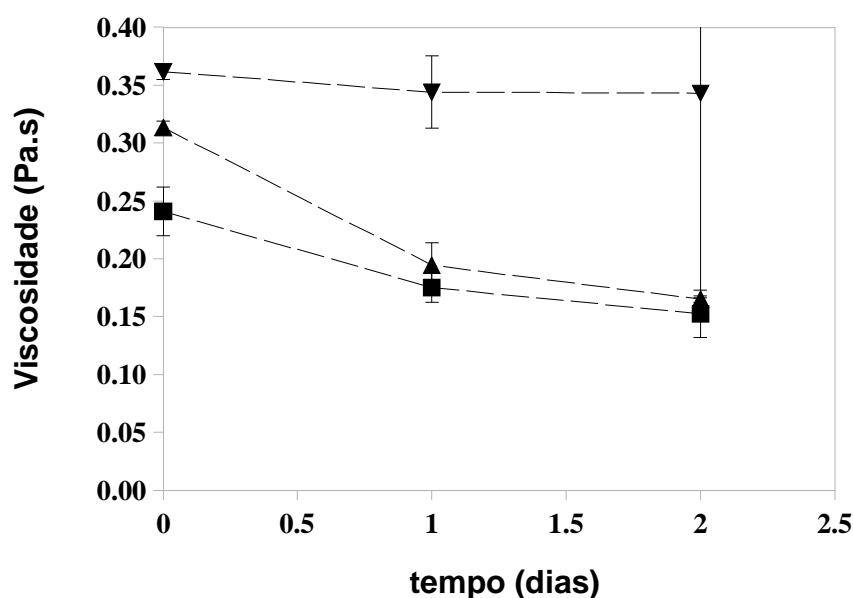


Figura 37 – Viscosidade em função do tempo, para uma tensão de corte de  $200 \text{ s}^{-1}$ , concentração de ▲ 0,1% de  $\text{NaNO}_3$ ; ▼ 0,25%  $\text{NaNO}_3$ ; ■ 0,15%  $\text{NaNO}_3$ .

De forma geral, o comportamento dos diferentes iões segue a serie de Hofmeister. O potássio (com maior raio iónico e menor electronegatividade) é um catião mais cosmotrópico que o sódio (ver figura 17) o que se manifesta numa maior viscosidade das soluções contendo os sais de potássio. Note-se que o progressivo aumento da viscosidade das soluções antecede a separação de fases e portanto, digamos que o potássio promove mais eficientemente o

---

*salting-out* da celulose (coagulação) ao passo que o sódio, que é mais caotrópico, tem um efeito menos acentuado. No entanto, como vimos, com o progressivo aumento da concentração de sal (valores superiores a 0,3%) observar-se-á separação de fases em todos os casos independentemente do sal usado. No caso dos aniões o comportamento é menos claro e depende mais drasticamente da concentração de sal e estado de envelhecimento das amostras. Para as amostras preparadas de fresco e menores concentrações, a tendência é a da série de Hofmeister em que os sistemas que têm sais de cloreto apresentam, de forma geral, maior viscosidade que as amostras que contêm nitrato, brometo ou iodeto. No entanto, com o passar do tempo, parece que o comportamento tende a inverter; amostras com brometo ou nitrato apresentam maior viscosidade que as que têm cloreto. Esta inversão de comportamento carece de mais estudos pois não só temos de ter em conta o efeito do sal no sistema mas também o efeito do solvente (mais o sal) na degradação da celulose com o passar do tempo.

Para concentrações superiores a 0,15% de sal, o comportamento dos aniões segue mais claramente a serie de Hofmeister em que os mais cosmotrópicos, como o Cl<sup>-</sup>, promovem uma maior viscosidade que os mais caotrópicos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Br<sup>-</sup>).

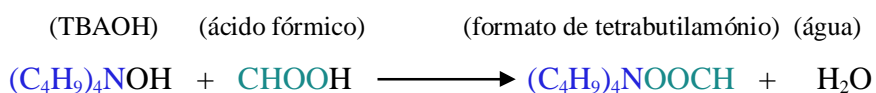
Este estudo mostra que pequenas quantidades de contaminantes (neste caso, diferentes sais) podem comprometer de forma séria a capacidade de dissolução de um solvente. Estes resultados tendem a suportar as conclusões obtidas durante a comparação dos solventes de qualidade técnica e cromatográfica. Isto é, a presença excessiva de brometo no solvente de qualidade técnica pode, de facto, dificultar a dissolução promovendo até a separação de fases. Este efeito não é exclusivo do brometo (todos os sais estudados diminuíram a qualidade do solvente) mas muito provavelmente a concentração de brometo no solvente de qualidade técnica é bastante superior às concentrações de outros iões e, portanto, o seu efeito (hipotético) de complexar moléculas de tetrabutilamonio é mais pronunciado.

---

### 3.3. Desenvolvimento de novos solvente: síntese de líquidos iónicos

A síntese preliminar de novos líquidos iónicos, como referido no ponto 2.2.3., consistiu essencialmente em destilar a 80°C e em pressão reduzida as soluções resultantes das misturas equimolares de TBAOH de qualidade técnica com ácido acético, ácido fórmico e ácido decanóico. Para estas misturas pretendia-se obter o acetato, o formato e o decanoato de tetrabutilamónio, cada um originado pela neutralização do respetivo de acordo com as seguintes reações.

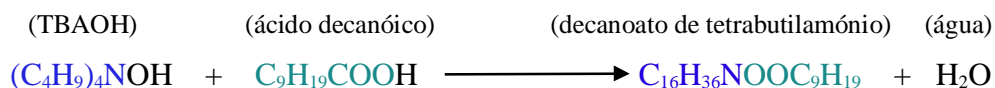
#### Reacção SI



#### Reacção SII



#### Reacção SIII



No final de cada destilação e de acordo com o descrito, obteve-se para cada reação um produto líquido algo viscoso. Infelizmente, todos os líquidos iónicos sintetizados mostraram-se incapazes de dissolver avicell e celulose microcristalina à temperatura ambiente.

Com o aumento da temperatura os novos líquidos iónicos promoveram uma ligeira

---

dissolução das celulosas usadas o que se manifestou num aumento da viscosidade das amostras. No entanto as soluções eram macroscopicamente bastante turvas e o grau de dissolução bastante baixo para se considerar satisfatório.

De forma a aumentar a acessibilidade dos novos solventes à celulose, foram realizados pré-tratamentos (essencialmente usando processos químicos como descritos anteriormente) à polpa buckeye. Observou-se que o aumento de temperatura promoveu a miscibilidade da celulose pré-tratada no solvente mas sem se verificar a sua completa dissolução. Aliás, a amostra foi gradualmente escurecendo o que pode indicar degradação da celulose no solvente. As temperaturas mais baixas também não favoreceram a dissolução verificando-se um aumento de viscosidade significativo (à temperatura ambiente as misturas de celulose pré-tratada e líquido iónico comportavam-se como um sólido), exceto aquelas em que se verificou a referida degradação e que à temperatura ambiente já apresentam duas fases, uma sólida e outra líquida.

Este insucesso parcial na dissolução de celulose nestes novos líquidos iónicos poderá ser explicado por diferentes fatores, entre eles, o excesso de água no líquido iónico ou degradação do mesmo durante a destilação. O tempo de destilação realizado e a temperatura aplicada poderão não ter sido os mais adequados, de facto, a fração de água removida foi inferior ao que se esperaria teoricamente. Estudos recentes em sistemas semelhantes mostram o quão sensíveis estes sistemas são à percentagem de água; uma pequena quantidade de 1-2% de água pode inviabilizar a dissolução<sup>[82]</sup>. Por outro lado, a destilação a temperatura relativamente elevada e baixa pressão pode também contribuir para uma degradação do catião tetrabutylamónio que é sensível a estes parâmetros.

Estes estudos preliminares mostraram que o processo de purificação dos líquidos iónicos é determinante e tem de ser refinado para garantir a máxima extração de água do produto formado. Este trabalho está ainda em desenvolvimento.

---

### 3.4. Influência de diferentes condições experimentais na viscosidade intrínseca de soluções de celulose: estimativa do grau de polimerização

De acordo com a metodologia descrita no ponto 2.2.4. e da norma referenciada no ponto 2.2.5.2., a celulose foi dissolvida e regenerada e o seu grau de polimerização estimado.

Diferentes variáveis foram estudadas como o efeito do agente coagulante (água, etanol e ácido acético); tempo de contacto da celulose com o solvente e relação DMSO/TBAOH.

Começamos pela análise do efeito do tipo de agente coagulante no grau de polimerização da celulose. A polpa buckeye depois de dissolvida numa solução de DMSO/TBAOH foi regenerada sob a forma de filme nos diferentes anti-solventes mencionados. Nas figuras 38 e 39 temos representado o DP em função do tempo e do rácio DMSO/TBAOH, respetivamente, para as amostras precipitadas em água. Pode-se concluir que a variação do DP quer com o tempo quer com a composição do solvente é mínima.

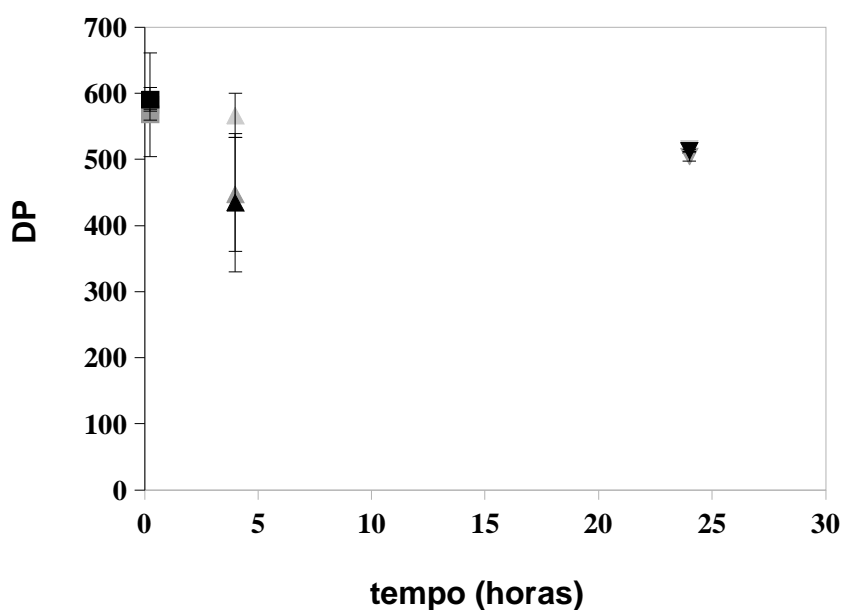


Figura 38 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em água, em função do tempo de

---

contacto com o solvente (para 0,25 h de contacto com o solvente - ■ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ■ rácio 1:1; ■ rácio 2:3. Para 4 h de contacto com o solvente - ▲ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ▲ rácio 1:1; ▲ rácio 2:3. Para 24 h de contacto com o solvente - ▼ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ▼ rácio 1:1; ▼ rácio 2:3).

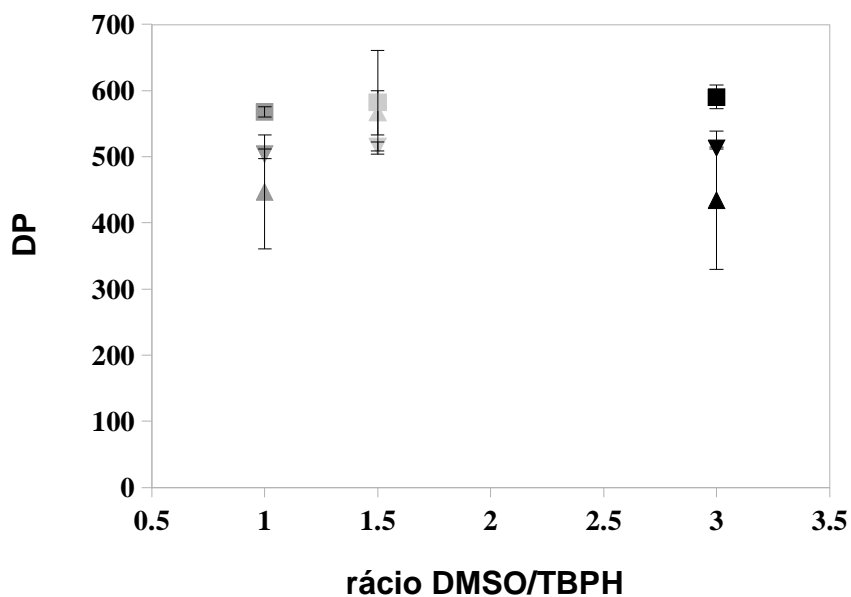


Figura 39 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em água, em função do rácio DMSO/TBPH (para o rácio 1:1 e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25 h, ▲ 4 h e ▼ 24 h. Para o rácio 2:3 e e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25 h, ▲ 4 h e ▼ 24 h. Para o rácio DMSO/TBPH de 3:1 e e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25 h, ▲ 4 h, e ▼ 24 h).

De forma geral, a mesma conclusão pode ser obtida quando o agente coagulante é o etanol (figuras 40 e 41) ou a solução de 20% de ácido acético (figuras 42 e 43)

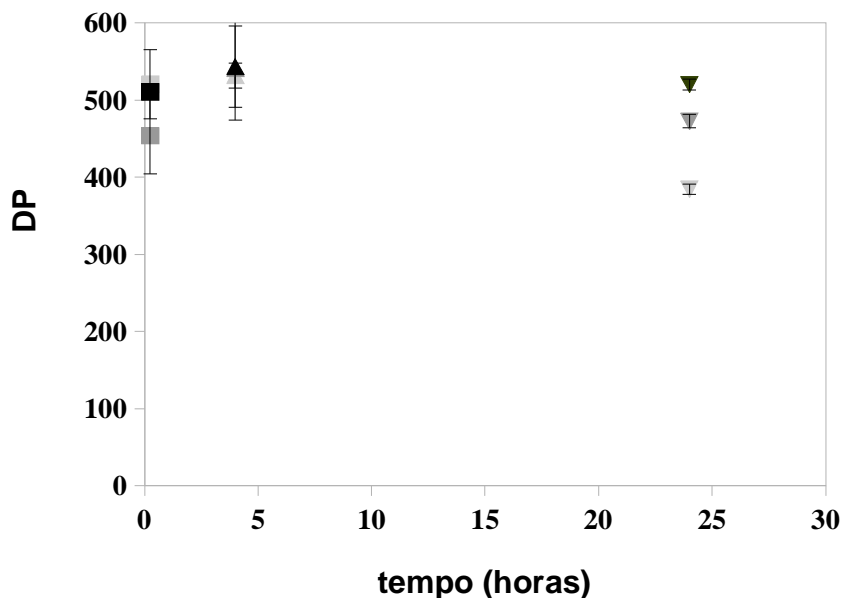


Figura 40 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em etanol, em função do tempo de contacto com o solvente (para 0,25 h de contacto com o solvente - ■ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ■ rácio 1:1; ■ rácio 2:3. Para 4 h de contacto com o solvente - ▲ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ▲ rácio 1:1; ▲ rácio 2:3. Para 24 h de contacto com o solvente - ▼ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ▼ rácio 1:1; ▼ rácio 2:3).

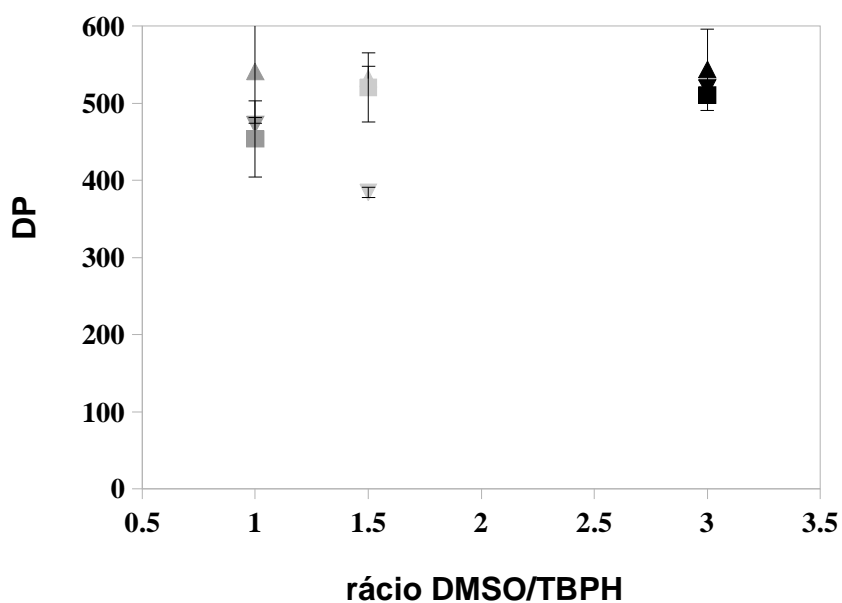


Figura 41 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em etanol, em função do rácio

---

DMSO/TBPH (para o rácio 1:1 e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25 h, ▲ 4 h e ▼ 24 h. Para o rácio 2:3 e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25 h, ▲ 4 h e ▼ 24 h. Para o rácio DMSO/TBPH de 3:1 e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25 h, ▲ 4 h e ▼ 24 h).

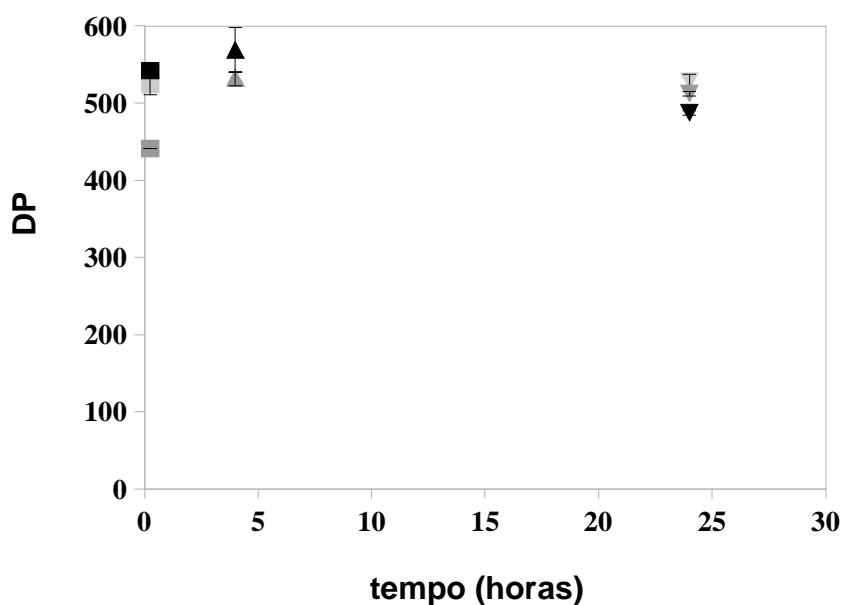


Figura 42 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em ácido acético (20%), em função do tempo de contacto com o solvente (para 0,25 h de contacto com o solvente - ■ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ■ rácio 1:1; ■ rácio 2:3. Para 4h de contacto com o solvente - ▲ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ▲ rácio 1:1; ▲ rácio 2:3. Para 24h de contacto com o solvente - ▼ rácio DMSO/TBPH = 3:1; ▼ rácio 1:1; ▼ rácio 2:3).

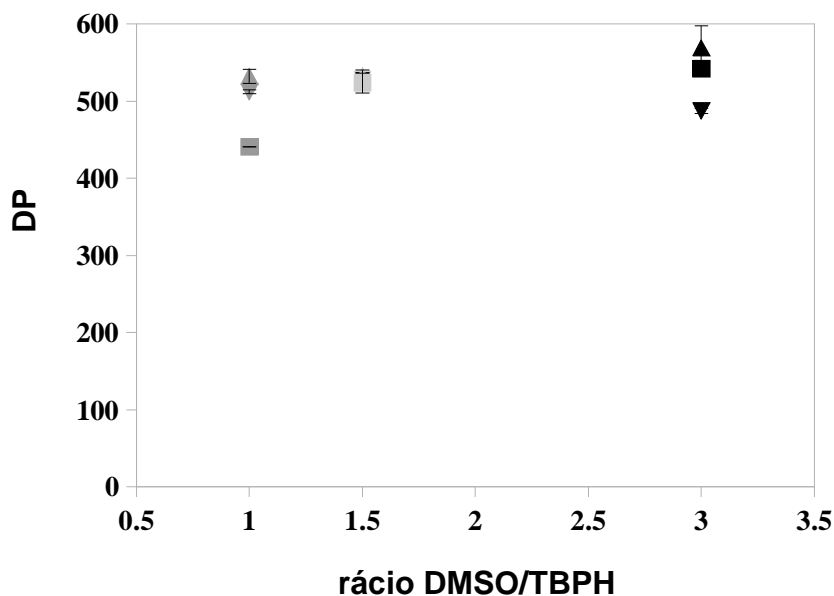


Figura 43 – DP da celulose dissolvida em TBPH e regenerada em ácido acético (20%), em função do rácio DMSO/TBPH (para o rácio 1:1 e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25h, ▲ 4h e ▼ 24h. Para o rácio 2:3 e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25h, ▲ 4h e ▼ 24h. Para o rácio DMSO/TBPH de 3:1 e tempo de contacto com o solvente: ■ 0,25h, ▲ 4h e ▼ 24h).

De forma geral, não se observa qualquer influência do anti-solvente no peso molecular da polpa buckeye o que, de resto, até seria de alguma forma previsível. É de esperar que o anti-solvente tenha influência na forma como a celulose se agrega durante a regeneração mas não seria espectável alguma influência ao nível do peso molecular da celulose pois este será, predominantemente influenciado pelo solvente durante o processo de dissolução. Também não se observam variações significativas quando variamos o rácio DMSO/TBAOH ou quando a polpa buckeye é exposta ao solvente durante várias horas. Neste caso, antevíamos que ambos os fatores pudessem ter influência no peso molecular da celulose, isto é, seria de alguma forma previsível que tanto a composição do solvente como o tempo de exposição do mesmo à celulose pudessem contribuir para variações significativas no tamanho das cadeias de celulose, o que não se verificou. Isto mostra que este solvente, em termos de

---

influência no DP da celulose, é praticamente inerte o que de um ponto de vista industrial é bastante vantajoso. Por outro lado, a possibilidade de usarmos sistemas de coagulação tão simples como água ou etanol também é bastante benéfica para uma futura aplicação em larga escala.

---

## **4. Conclusões**

A dissolução de celulose é um processo extremamente complexo dependente de vários fatores como, de resto, ficou patente neste trabalho. Trata-se de um processo em que quer a celulose (tipo, peso molecular, grau de pureza, cristalinidade, etc) quer o solvente (composição, teor de água, alcalinidade/acidez, co-solventes, etc) são determinantes para o sucesso da dissolução. Este trabalho prendeu-se essencialmente com o estudo de quatro aspectos importantes no processo. Inicialmente caracterizou-se o solvente aquoso derivado de tetrabutylamónio visto que este apresentava diferenças abismais de performance de dissolução dependendo da sua qualidade (técnica ou cromatográfica). Concluimos que apesar do teor de água no solvente de qualidade técnica ser superior ao referenciado pelo fornecedor (cerca de 8% mais) este não era o fator principal para justificar a sua baixa eficiência. As análises de FTIR e, essencialmente de NMR de protão mostraram que os solventes são muito semelhantes mas novas ressonâncias (NMR) foram observadas no solvente de qualidade técnica. Obviamente trata-se de um solvente de menor grau de pureza e portanto é de esperar que outros compostos existam em solução. A espectroscopia de massa revelou que eventualmente possam existir em solução complexos estáveis de bromo e tetrabutylamónio (estequiometria de 1:2) cujo efeito é diminuir a concentração efetiva de catião tetrabutylamónio disponível para promover a dissolução. Por outro lado estes resultados também sugerem que o papel deste catião volumoso e anfifílico em solução é determinante para a dissolução da celulose o que vai de encontro à teoria de que solventes com propriedades anfifílicas (como é o caso do TBAOH) dissolvem mais facilmente moléculas anfifílicas (como é o caso da celulose).

Depois de concluído que o solvente de qualidade técnica poderá possuir mais algum tipo de impureza que o de qualidade cromatográfica (sais de bromo, por exemplo) tentámos tornar o solvente de qualidade cromatográfica num mau solvente adicionando diferentes sais. De facto, foi possível constatar que todos os sais usados, a partir de uma certa concentração (bastante baixa), tornam um bom solvente num mau solvente e este resultado reforça a nossa discussão na primeira parte do trabalho. Depois de elaborados os diagramas de comportamento de fase e realizados os testes reológicos às amostras que antecediam a

---

separação de fases (concentrações de sal inferiores a 0,3%) verificámos que de forma geral o efeito dos diferentes iões pode ser explicado pela série de Hofmeister tendo em conta os efeitos caotrópicos e cosmotrópicos dos diferentes iões presentes no sistema. Como referido, a crescente concentração dos sais testados promove eventualmente a separação de fases do sistema bem como a insolubilidade da celulose, afetando as propriedades reológicas do sistema. No geral observou-se uma maior cosmotropicidade para os sistemas constituídos por sais de potássio (isto é, uma maior viscosidade e separação de fases para concentrações de sal inferiores) do que para os sistemas contendo sais de sódio. Relativamente aos aniões o comportamento é um pouco menos claro (depende mais fortemente da concentração e estado de envelhecimento da amostra) mas os sistemas também seguem de forma geral a série de Hofmeister em que o efeito mais cosmotrópico é observado para o cloro ao passo que o efeito mais caotrópico é observado para os aniões brometo e o iodeto. Importa referir que a ordem desta série é meramente experimental e portanto, dependendo do sistema em estudo, pequenas variações podem surgir.

A síntese de líquidos iónicos através de simples reações de neutralização provou ser uma possibilidade viável mas o processo de purificação deverá ser melhorado no futuro. Os sistemas sintetizados mostraram-se incapazes de dissolver valores significativos de celulose, mesmo de baixo DP (avicell e microcristalina). Por outro lado os pré-tratamentos da polpa e variação da temperatura também não melhoram significativamente a performance. Um dos motivos para este insucesso parcial deverá residir na concentração de água no sistema que especulamos que seja ainda suficientemente elevada para impedir que o polímero se dissolva. Este processo de purificação dos líquidos iónicos está ainda em fase de estudo.

Finalmente avaliou-se o efeito de diferentes variáveis experimentais no grau de polimerização da celulose. A polpa buckeye foi dissolvida num solvente aquoso derivado do tetrabutylamónio e dimetilsulfóxido e posteriormente regenerada em diferentes agentes coagulantes. De forma geral pode-se concluir que o grau de polimerização da celulose regenerada não dependida do agente coagulante (água, etanol e solução aquosa de ácido acético) nem do tempo de exposição (até 24 h) da celulose ao solvente nem do rácio entre TBAOH e DMSO (1:1, 2:3 e 1:3). Estes resultados mostram que o solvente é praticamente inerte no que a variação do DP da celulose diz respeito e são portanto um tipo de sistema

---

bastante promissor para uma eventual aplicação à escala industrial.

## **5. Estudos futuros**

Após a realização deste trabalho várias questões ficaram ainda sem resposta, surgindo outras durante o desenvolvimento do mesmo. No futuro seria interessante utilizar, por exemplo, agentes sequestradores de iões para tentar eliminar o bromo da solução de qualidade técnica para eventualmente torná-la num solvente de maior eficiência. Por outro lado, poder-se-ia testar mais sais (maiores valências) para ver se realmente a serie de Hofmeister é seguida. Sugerimos ainda que o processo de síntese de líquidos iónicos seja melhorado, não só na parte de extração da água após a reação de neutralização mas especialmente realizando diferentes ensaios de purificação (colunas cromatográficas, peneiros moleculares, etc) acompanhados por uma caracterização físico-química completa. Finalmente seria também muito interessante testar os sistemas aqui desenvolvidos na produção de materiais como fibras ou filmes e avaliar as suas características, físicas, morfológicas e até mecânicas.

## **6. Bibliografia**

- [1] H. A. Krässig, *Journal of Polymer Science* **1993**, 32, 2401.
- [2] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink and A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3358-3393.
- [3] C. Olsson and G. Westman in *Direct dissolution of cellulose: Background, means and*

---

*applications.*, Vol. (Ed. L. G. Theo van de Ven), **2013**.

[4] S. Pérez and K. Mazeau in *Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses*, Vol. (Ed. M. Dekker), New York, **2005**, pp. 41-69.

[5] D. J. Cosgrove, *Nat Rev Mol Cell Biol* **2005**, *6*, 850-861.

[6] Y. Zhang and P. S. Cremer, *Curr Opin Chem Biol* **2006**, *10*, 658-663.

[7] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze and W. Wagenknecht in *Comprehensive cellulose chemistry: functionalization of cellulose*, Vol. 2 **2001**.

[8] C. Yamane, T. Aoyagi, M. Ago, K. Sato, K. Okajima and T. Takahashi, *Polymer Journal* **2006**, *38*, 819-826.

[9] B. Lindman, G. Karlstrom and L. Stigsson, *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *156*, 76-81.

[10] D. Klemm, B. Philip, T. Heinze, U. Heinze and W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and analytical methods*, **1998**, p.

[11] A. Pinkert, K. N. Marsh and S. S. Pang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 11121-11130.

[12] A. C. O'Sullivan, *Cellulose* **1997**, *4*, 173-207.

[13] M. Egal in *Structure and properties of cellulose / NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects*, Vol. Paris, France, **2006**.

[14] J. Blackwell, F. J. Kolpak and K. H. Gardner, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1976**, 81-81.

[15] S. Dumitriu, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, **2004**, p.

[16] S. Saka, *Macromolecular Symposia* **2004**, *208*, 29-35.

[17] J. Reguant, T. M. Martinez, D. Montane, J. Salvado and X. Farriol, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1997**, *17*, 91-110.

[18] T. Roder, G. Koch and H. Sixta, *Holzforschung* **2004**, *58*, 480-482.

[19] R. Mendonca, A. Ferraz, O. Kordsachia and R. Patt, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2004**, *79*, 584-589.

[20] B. Medronho, A. Romano, M. G. Miguel, L. Stigsson and B. Lindman, *Cellulose* **2012**, *19*, 581-587.

[21] T. Liebert in *Cellulose Solvents - Remarkable history, bright future*, Vol. American

---

Chemical Society, **2010**, pp. 4-42.

[22] M. Chaplin, *Water structure and science* (<http://www.lsbuac.uk/water/hycl.html>), **2011**, p.

[23] O. Biermann, E. Hadicke, S. Koltzenburg and F. Muller-Plathe, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 3822-+.

[24] H. Miyamoto, M. Umemura, T. Aoyagi, C. Yamane, K. Ueda and K. Takahashi, *Carbohydrate Research* **2009**, *344*, 1085-1094.

[25] B. Medronho and B. Lindman, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2014**.

[26] T. Heinze and A. Koschella, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 84-90.

[27] S. Sen, J. D. Martin and D. S. Argyropoulos, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, *1*, 858-870.

[28] S. Fischer, *Cellulose* **2003**, *10*, 227-236.

[29] F. Hermanutz, F. Gähr, E. Uerdingen, F. Meister and B. Kosan in *New Developments in Dissolving and Processing of Cellulose in Ionic Liquids, Vol. 323* **2008**, p. 6.

[30] W. Su in *A study of cellulose dissolution in ionic liquid-water brines, Vol. Master* UMEA University, **2012**.

[31] H. P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz and J. Ganster, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1473-1524.

[32] T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta and P. Kosma, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1763-1837.

[33] N. Kar, H. Liu and K. J. Edgar, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1106-1115.

[34] S. Chrapava, D. Touraud, T. Rosenau, A. Potthast and W. Kunz, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 1842-1847.

[35] H. Sobue, H. Kiessig and K. Hess, *Physical Chemistry B* **1939**, *43*, 309-328.

[36] K. Kamide and K. Okajima in *Cellulose dope, process for preparation and method for application thereof.*, Vol. United States, **1987**.

[37] K. Kamide, K. Okajima and K. Kowsaka, *Polymer Journal* **1992**, *24*, 71-86.

[38] T. Yamashiki, K. Kamide, K. Okajima, K. Kowsaka, T. Matsui and H. Fukase, *Polymer Journal* **1988**, *20*, 447-457.

- 
- [39] A. Isogai and R. H. Atalla in *Alkaline method for dissolving cellulose, Vol.* United States, **1995**.
- [40] M. Kihlman, O. Wallberg, L. Stigsson and U. Germgard, *Holzforschung* **2012**, *66*, 601-606.
- [41] A. Isogai and R. H. Atalla, *Cellulose* **1998**, *5*, 309-319.
- [42] C. Roy, T. Budtova and P. Navard, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 259-264.
- [43] J. P. Zhou and L. Zhang, *Polymer Journal* **2000**, *32*, 866-870.
- [44] L. N. Zhang, D. Ruan and S. J. Gao, *Polymer Science Part B - Polymer Physics* **2002**, *40*, 1521-1529.
- [45] L. Yan and Z. Gao, *Cellulose* **2008**, *15*, 789-796.
- [46] D. Wawro, W. Steplewski and A. Bodek, *Fibers & Textiles in Eastern Europe* **2009**, *17*, 18-22.
- [47] J. P. Zhou, L. N. Zhang and J. Cai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, *45*, 347-353.
- [48] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *American Chemical Society* **2002**, *124*, 4974-4975.
- [49] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil and E. I. Izgorodina, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1165-1173.
- [50] A. Wierzbicki and J. H. Davis, *American Institute of Chemical Engineers* **2000**.
- [51] L. Xiao, Q. Yue, C. Xia and L. Xu, *Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *279*, 230-234.
- [52] T. Heinze, S. Dorn, M. Schöbitz, T. Liebert, S. Köhler and F. Meister, *Macromolecular Symposia* **2008**, *262*, 8-22.
- [53] B. Lynnette A., D. Hancu, E. J. Beckman and J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, *399*, 28-29.
- [54] H. L. Chum and R. A. Osteryoung in *Chemical and electrochemical studies in room temperature aluminum halide containing melts, Vol.* Eds.: D. Inman and D. Lovering), Plenum Press, London, **1981**, pp. 407-423.
- [55] K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochemistry* **2007**.
- [56] J. Sun, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 8858-8864.

- 
- [57] N. V. Pletchkova and K. R. Seddon, *Chemical Society reviews* **2008**, 37, 123-150.
- [58] C. Graenacher in *U.S. patent, Vol. U.S., 1934*.
- [59] T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A. H. Kull, E.-A. Klohr and W. Koch, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, 627.
- [60] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. S. Pang and M. P. Staiger, *Chemical Society reviews* **2009**, 109, 6712-6728.
- [61] J. Kahlen, K. Masuch and K. Leonhard, *Green Chemistry* **2010**, 12, 2172-2181.
- [62] H. Zhang, J. Wu and J. Zhang, *Macromolecules* **2005**, 38, 8272-8277.
- [63] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada and H. Ohno, *Green Chemistry* **2008**, 10, 44-46.
- [64] Y. Fukaya, A. Sugimoto and H. Ohno, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 3295-3297.
- [65] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodríguez and R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2009**, 11, 646-655.
- [66] D. M. Phillips, L. F. Drummy, D. G. Conrady, D. M. Fox, R. R. Naik, M. O. Stone, P. C. Trulove, H. C. De Long and R. A. Mantz, *J Am Chem Soc* **2004**, 126, 14350-14351.
- [67] H. Garcia, R. Ferreira, M. Petrovic, J. L. Ferguson, M. C. Leitão, L. P. Rebelo and C. S. Pereira, *Green Chemistry* **2010**, 12, 367-369.
- [68] K. J. Fraser and D. R. MacFarlane, *Chemistry* **2008**, 62, 309-321.
- [69] M. Kihlman, B. Medronho, A. Romano, U. Germgard and B. Lindman, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, 24, 295-303.
- [70] S. Sen, J. D. Martin and D. S. Argyropoulos, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, 1, 858-870.
- [71] M. Kihlman, O. Wallberg, L. Stigsson and U. Germgard, *Holzforschung* **2011**, 65, 613-617.
- [72] Y. Zheng, Z. Pan and R. Zhang, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* **2009**, 2, 51.
- [73] T. C. Shen and I. Cabasso, *Macromolecular solutions, solvent-property relationship in polymers.*, Seymour Gase, Pergamon Press, New York, **1982**, p.
- [74] S. Zhang, C. Fei Fu, F. Li, J. Yu and L. Gu, *Iranian Polymer Journal* **2009**, 18, 767-776.
- [75] P. H. Hermans, *Polymer Science* **1949**, 4, 145-151.
- [76] J. Hayashi, S. Masuda and S. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi* **1974**, 948-954.

- 
- [77] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg and B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, **2003**, p.
- [78] Immergut, **1953**.
- [79] F. Rouessac and A. Rouessac, *Chemical Analysis: Modern instrumental methods and techniques*, **2000**, p.
- [80] T. Ema, T. Komiyama, S. Sunami and T. Sakai, *RSC Advances* **2014**, *4*, 2523-2525.
- [81] B. Medronho, **2010**.
- [82] O. A. El Seoud, A. Koschella, L. C. Fidale, S. Dorn and T. Heinze, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2629-2647.
- [83] Kontturi, E., Cellulose: dissolution; Aalto University **2013**
- [84] Gagnaire, D.; Mancier, D.; Vinvendon, M., Cellulose organic solutions: A nuclear magnetic resonance investigation. *Journal of Polymer Science* **1980**, *18* (1), 13-25