

Margarida João de Morais Sarmento Póvoas Trindade

DISSOLUÇÃO DE CELULOSE

Uso de diferentes aditivos

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Margarida João de Morais Sarmiento Póvoas Trindade

DISSOLUÇÃO DE CELULOSE

Uso de diferentes aditivos

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em
Química Avançada e Industrial**

Doutor Filipe Antunes

Mestre Luís Alves

Setembro 2014

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

A realização da presente tese só foi possível graças à colaboração e ao contributo de algumas pessoas que me proporcionaram, dentro das suas capacidades, toda a ajuda e apoio necessário.

Ao meu orientador Doutor Filipe Antunes, o meu agradecimento pela sua orientação, partilha de saber, capacidade de estímulo e total disponibilidade. Pela análise crítica e confiança demonstrada que tanto me motivou ao longo deste trabalho.

Ao meu co-orientador Mestre Luís Alves pela sua dedicação, disponibilidade e ajuda sempre que por mim foi solicitada. Ao Doutor Bruno Medronho pela sua importante transmissão de conhecimento.

Ao Grupo Colling que me acolheu como um membro desta família e tanto me ensinou, inculcando-me a nunca desistir e sempre fazer mais e melhor.

Aos amigos que encontrei, nestes dois anos, que muito me apoiaram e me fizeram sentir que pertencia aqui desde sempre. Em especial à Elodie, Cláudia e Anabela por estarem sempre do meu lado, encorajando-me e apoiando-me em todos os momentos deste percurso.

À minha Família, em especial aos meus pais, pelo apoio, incentivo e paciência ao longo de mais uma etapa da minha formação.

“Não deixes que o medo de cair te impeça de voar mais alto”

Autor Desconhecido

Índice

AGRADECIMENTOS	I
ÍNDICE	V
ABREVIACÕES	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>A dissolução da celulose</i>	1
CAPÍTULO 2	5
RESULTADOS E DISCUSSÃO	5
2.1 <i>Resultados do estudo da dissolução com catião amónio</i>	5
2.2 <i>Resultados do estudo da dissolução com catião fosfato</i>	11
2.3 <i>Resultados do estudo da influência do tamanho da cadeia do catião</i>	15
2.4 <i>Resultados do Limite de dissolução do TBAH, TBPH, TBAF e TBPF</i>	17
2.5 <i>Resultados da análise de DLS</i>	24
2.6 <i>Resultados do estudo da dissolução com Cloreto de Zinco</i>	33
2.7 <i>Resultados do estudo da dissolução com solventes eutéticos</i>	47
CAPÍTULO 3	51
CONCLUSÕES	51
CAPÍTULO 4	53
EXPERIMENTAL.....	53
4.1 <i>Material e métodos</i>	53
Preparação das amostras para o estudo da influência da variação do catião e anião	55
Preparação das amostras para o estudo da dissolução com Cloreto de Zinco.....	56
Preparação das amostras para o estudo do limite de dissolução TBAH, TBPH, TBAF e TBPF.	56
4.2 <i>Técnicas</i>	57
Microscopia de Luz Polarizada	57
Reómetro (P25).....	57

DLS	57
SEM	57
RMN ¹ H (Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Protão)	58
BIBLIOGRAFIA.....	59

Abreviações

LI – Líquido Iónico

TBAH – Hidróxido de tetrabutilamónio

TBPH – Hidróxido de tetrabutylfosfónio

TMAH – Hidróxido de tetrametilamónio

TOAH – Hidróxido de tetraoctilamónio

TBAF – Fluoreto de tetrabutilamónio

TBPF – Fluoreto de tetrabutylfosfónio

TBACl – Cloreto de tetrabutilamónio

TBPCL – Cloreto de tetrabutylfosfónio

TBPAC – Acetato de tetrabutylfosfónio

HF – Ácido Fluorídrico

HCl – Ácido Clorídrico

ZnCl₂ - Cloreto de Zinco

DMSO – Dimetilsulfóxido

SEM - Scanning electron microscope (Microscópio electrónico de varrimento)

DLS – Dynamic light scattering (Espalhamento dinâmico da luz)

RMN ¹H – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Protão

Resumo

A celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, dissolvendo-se maioritariamente em solventes com polaridades intermédias. A insolubilidade em água é normalmente atribuída às diferentes interações intra e intermoleculares entre as moléculas de celulose.

O presente trabalho teve como objetivo a dissolução de celulose recorrendo à síntese de novos líquidos iónicos (LIs), derivados de hidróxidos de tetraalquilamónio e tetraalquilfosfónio. Adicionalmente à variação do catião, foi ainda variado o tipo de anião (cloreto, fluoreto ou acetato) para assim não só averiguar qual o LI mais eficiente em termos de capacidade de dissolução, como determinar qual a espécie iónica, na composição do LI, determinante para esse sucesso. Foi observado que o tipo de catião é menos determinante para a dissolução que o tipo de anião. Por outro lado, alguns dos solventes sintetizados (fluoreto de tetrabutílamónio, TBAF, e fluoreto de tetrabutílfosfónio, TBPF) apresentam-se como interessantes e promissoras alternativas aos solventes usados atualmente.

Neste trabalho foram também estudados solventes eutéticos, bem como sais inorgânicos para desenvolver novos métodos de dissolução menos dispendiosos e menos agressivos para o ambiente.

Abstract

Cellulose is insoluble in water and in most organic solvents, mostly dissolving in solvents with intermediate polarity. The water insolubility is normally assigned to different intra-and intermolecular interactions between cellulose molecules.

This study aimed to dissolving pulp using the synthesis of new ionic liquids (ILs) derived from tetraalkylammonium hydroxides and tetraalkylphosphonium. In addition to the variation of the cation, yet was varied kind of anion (chloride, fluoride or acetate), to thereby determine not only what is the most efficient in terms of capacity IL dissolution, how to determine the ionic species in the composition IL decisive to this success. It was observed that the type of cation is less decisive for dissolving the type of anion. On the other hand, some of the synthesized solvents (tetrabutylammonium fluoride, TBAF, and tetrabutylphosphonium fluoride, TBPF) present themselves as interesting and promising alternatives to currently used solvents.

In this work were also studied eutectic solvents and inorganic salts to develop new methods less expensive and less harmful to the environment dissolution.

Capítulo 1

Introdução

1.1 A dissolução da celulose

A celulose é o polímero orgânico biodegradável e biorenovável mais abundante na terra.¹ Este versátil polímero apresenta-se no nosso dia-a-dia sob diferentes formas e é usado em variadíssimas aplicações como fibras, papel, tintas, etc.² Acredita-se que no futuro próximo as fibras de celulose possam substituir o algodão e as fibras sintéticas obtidas através de recursos fósseis não renováveis.³ Estas fibras seriam uma alternativa ecológica e reduziriam consideravelmente a nossa dependência dos recursos fósseis. Contudo, um problema se coloca; na maioria dos processos onde a celulose é utilizada, é necessário que esta esteja dissolvida e esta é uma tarefa pouco trivial.³

Nos últimos anos, a dissolução da celulose tem tido um lugar de destaque na investigação relacionada com biopolímeros. A celulose é insolúvel na maioria dos solventes, incluindo a água. Por outro lado, em determinadas condições, pode ser dissolvida em soluções fortemente ácidas ou alcalinas.¹ Pensa-se que a insolubilidade em água seja devido às fortes interações de hidrogénio inter e intramolecular entre as cadeias da celulose tendo, no entanto, as interações hidrofóbicas um papel fundamental na compreensão da solubilidade.³

Como mostra a Figura 1, a celulose apresenta uma vasta rede de pontes de hidrogénio entre os diversos grupos hidroxilo de cada unidade de glicose⁴.

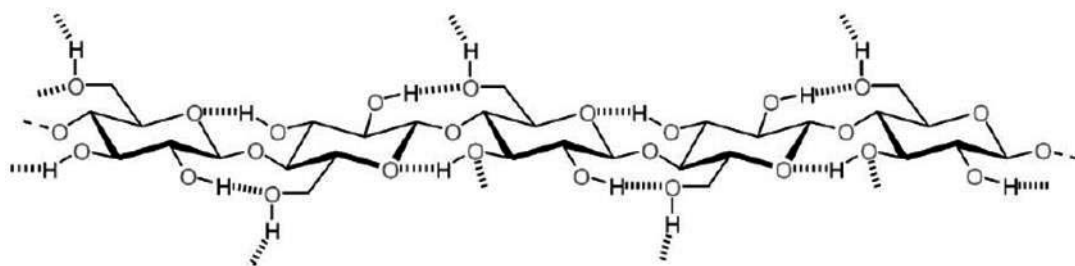


Figura 1. Estrutura molecular da celulose com destaque para as pontes de hidrogénio intra e intermoleculares (linhas a tracejado) (Figura adaptada da referência 8)

A glicose é solúvel em água e insolúvel em solventes não polares. Assim sendo, uma vez que a celulose é composta por cadeias de glicose, seria de esperar que a celulose também fosse solúvel em água.⁵ No entanto, a estrutura anfifílica da celulose e organização hierárquica faz com que esta adote uma conformação de diferente polaridade:⁶ enquanto nas regiões axiais os grupos hidroxilo conferem um carácter polar e possibilidade de formação de pontes de hidrogénio, no plano equatorial a celulose apresenta-se menos polar. Estas regiões mais hidrofóbicas da molécula terão tendência para se associarem em meio aquoso o que contribui significativamente para a sua baixa solubilidade.⁵

Como referido acima, a literatura especializada atribui quase exclusivamente a insolubilidade da celulose às interações de hidrogénio intra e intermoleculares da celulose.⁷ Portanto, qualquer solvente eficaz teria como papel o quebrar dessas pontes de hidrogénio para a celulose se dissolver.⁸ Recentemente, o carácter anfifílico da celulose e o papel das interações hidrofóbicas foi assinalado. Esta visão complementar sugere portanto que o desenvolvimento de novos solventes passe pela sua capacidade de enfraquecer as interações hidrofóbicas entre as moléculas de celulose em vez de apenas se focar na quebra das pontes de hidrogénio. Por outro lado, outros autores atribuem a insolubilidade da celulose à sua compacta e hierarquizada estrutura molecular com regiões cristalinas que dificultam consideravelmente o aceso da maioria dos solventes.³

Como a solubilidade de determinada espécie é um reflexo do equilíbrio entre a energia do estado sólido e em solução, é espectável que esta diminua à medida que a cristalinidade aumenta. Segundo alguns autores é importante não negligenciar este parâmetro. Aliás, diferentes pré-tratamentos da celulose (ex. degradação enzimática, tratamentos mecânicos e químicos) têm como consequência muitas vezes a diminuição do grau de cristalinidade da celulose e, por conseguinte, aumento da sua solubilidade num determinado solvente.⁵

Os métodos tradicionais de dissolução da celulose, para além de bastante dispendiosos, são extremamente agressivos para o ambiente. Torna-se portanto natural a necessidade de estudar outros processos alternativos mais amigos do ambiente.³ Genericamente, os solventes capazes de dissolver a celulose podem-se dividir em duas categorias: derivatizantes e não-derivatizantes. Como o nome indica, um solvente derivatizante provoca alterações estruturais (ex. inclusão de modificações químicas) na celulose ao passo que no não-derivatizante a celulose não é modificada.⁹

Os candidatos a solventes para a celulose devem cumprir alguns requisitos, como baixa viscosidade e toxicidade, fácil reciclagem, baixo ponto de fusão e estabilidade térmica elevada. Para o sucesso da dissolução é necessário também ter em conta que o tempo e a temperatura em que a dissolução ocorre são fatores importantes neste processo.³

Os líquidos iónicos (LIs) são um grupo candidato de solventes não-derivatizantes e são uma alternativa interessante aos utilizados presentemente.¹⁰ Os LIs são líquidos que possuem pontos de fusão abaixo dos 100 °C, apresentam pressões de vapor bastante baixas e, portanto, não são considerados voláteis. Por esta razão não contribuem para a poluição atmosférica, contudo a libertação de LI em meio aquático ou

terrestre pode levar a poluição das águas e do solo, entre outros riscos relacionados. Portanto, é importante avaliar a ecotoxicidade, biodegradabilidade, bioacumulação e destino ambiental destes solventes.¹¹

A elevada estabilidade eletroquímica que apresentam, torna-os bastante resistentes à oxidação-redução e, não são corrosivos ou inflamáveis, contudo deve-se ter em conta as precauções de segurança na sua manipulação.¹² Alguns aspetos menos positivos estão relacionados com viscosidade, toxicidade e elevado custo de produção.⁵ A lista de LIs é considerada quase infindável uma vez que se estimam cerca de 10^{18} possíveis combinações diferentes de catiões e de aniões. Teoricamente, seria possível escolher a melhor combinação para determinada necessidade.¹³

As propriedades dos LIs são naturalmente determinadas pelo tipo de catião e/ou anião e portanto não será correto falar das propriedades como sendo gerais para todos os LIs.¹⁴ Da literatura, são sugeridas supostas características dos catiões e/ou aniões para o sucesso da dissolução da celulose. Nomeadamente, um catião para ser um possível candidato à dissolução da celulose, deve ter, entre outras características, um heterociclo aromático com um heteroátomo de azoto sp^2 ; dever ter a capacidade de deslocalizar a carga positiva e participar nas ligações de hidrogénio. Por outro lado, os aniões devem ter a capacidade de atuar como aceitadores de ligações de hidrogénio e os seus substituintes não devem ser volumosos ou hidrofóbicos.⁴ Note-se que estas são observações generalizadas e não constituem necessariamente regra. Pelo contrário, há muitas exceções que, embora apresentem potencial de dissolução, nem o catião nem o anião se enquadram nestes traços gerais.

Seguindo as características gerais identificadas na literatura, para os aniões, aqueles que aparentemente melhor cumprem os requisitos são o fluor (F^-), o cloro (Cl^-), o formato ($H_2CO_2^-$), etileno ($MeCO_2^-$), entre outros. Alguns foram já considerados e reportados na literatura, apesar dos resultados ainda bastante limitados.¹⁵

Atendendo a todos estes critérios foram selecionados para uma primeira parte neste trabalho combinações de iões para a síntese do LI cujo catião é o amónio ou o fosfónio e o anião é o fluor, o cloro ou o acetato. Note-se que a dissolução da celulose com LI, com o grupo amónio, já foi relatada na literatura.¹⁶

No ano de 2000, Heinze et al., reportou que a combinação de fluoreto de tetraalquilamónio, TAAF, com dimetilsulfóxido, DMSO, formava um ótimo solvente para a dissolução da celulose.¹⁷ Os resultados mostraram que este solvente dissolvia, de forma rápida e eficiente, a celulose com um grau elevado de polimerização¹⁸ e sem a formação de modificações químicas sendo esta combinação considerada um solvente não-derivatizante.¹⁹ O DMSO é um solvente polar que, por si só, não consegue dissolver a celulose, mas como referido anteriormente, pode funcionar como co-solvente e assim participar no processo de dissolução da celulose. Tem a particularidade de atuar como base fraca ou forte, e esta característica permite-lhe dissolver uma vasta gama de substâncias.²⁰

Uma nova geração de solventes tem sido investigada por alguns investigadores para superar alguns aspetos menos positivos dos líquidos iónicos, como o elevado custo de produção e a toxicidade. Estes solventes denominam-se como solventes eutéticos e podem ser obtidos através da combinação de dois sais,

de baixo custo, renováveis e biodegradáveis, que são capazes de formar misturas eutéticas; isto é, apesar destes sais terem pontos de fusão elevados a sua mistura (razões apropriadas) conduz à formação de uma fase líquida a uma temperatura consideravelmente inferior ao ponto de fusão dos compostos individuais. Um dos componentes mais usados nestas misturas é o Cloreto de Colina (ChCl), apresenta baixo custo, é biodegradável e não apresenta propriedade tóxica que requeira manuseio especial.²¹ As propriedades físicas como densidade, viscosidade, condutividade, tensão superficial, etc. dos solventes eutéticos preparados com cloreto de colina são bastante próximas das propriedades dos líquidos iónicos.²¹

No seguimento de encontrar um solvente capaz de dissolver a celulose, encontramos os sais inorgânicos que são também utilizados como solventes na dissolução da celulose. Estes sais podem ser divididos em quatro categorias dependendo do efeito produzido na celulose. Podem dissolver a celulose, atuar como um co-solvente no processo de dissolução, decompor ou não mostrar qualquer efeito sobre a celulose.²² O cloreto de zinco (ZnCl_2) tem a capacidade de dissolver a celulose (em solução aquosa concentrada) sem a necessidade de um pré-tratamento, não modifica a estrutura da celulose, sendo por isso um solvente não-derivatizante.²³

Contudo, alguns são os fatores que afetam a capacidade de dissolução deste tipo de sal, como a acidez e a concentração de água.²²

O ZnCl_2 é um sal de moderada toxicidade e facilmente reutilizável na dissolução da celulose. Requer alguns cuidados adicionais no seu manuseamento uma vez que é corrosivo. A capacidade no processo de dissolução da celulose do ZnCl_2 com água, já é conhecida na literatura, sabendo-se que a gama de concentrações ótima de ZnCl_2 para a dissolução é 65-76%, ocorrendo esta dissolução na ausência de ativação ou pré-tratamento da celulose. Para se garantir o sucesso na dissolução é necessário que a concentração de água se encontre dentro do limite ótimo de dissolução, pois caso contrário apenas se irá verificar o efeito de *swelling* da celulose e não a sua dissolução.²⁴

Apesar de ser possível dissolver a celulose através de sais inorgânicos a viscosidade destes sistemas é bastante elevada. Por esta razão foram preparados sistemas com este sal, ZnCl_2 , e os líquidos iónicos baseados em TBAH e TBPH e realizados estudos reológicos destas misturas.

O presente trabalho tem como principal objetivo a dissolução da celulose, através da síntese de novos LIs compostos pelo catião amónio ou fosfónio e pelos aniões de fluor, cloro ou acetato; o estudo da influência do catião e do anião na dissolução da celulose; o estudo do limite de dissolução dos LIs com o catião amónio e fosfónio com os aniões hidróxido e fluor e a dissolução da celulose com sais inorgânicos e solventes eutéticos.

Capítulo 2

Resultados e Discussão

2.1 Resultados do estudo da dissolução com catião amónio

Inicialmente procedeu-se à preparação de diferentes amostras de TBAF, cuja composição se encontra detalhada na secção “Material e Métodos – Preparação das amostras”. Para averiguar o comportamento do LI na dissolução da celulose (Avicel PH-101), foi preparada uma amostra com 95 % de TBAF e 5 % de celulose, todas as amostras foram preparadas em percentagem massa/massa. Após executado o procedimento de mistura verificou-se que a amostra não se encontrava dissolvida como, de resto, se pode observar na Figura 2.1. Uma elevada densidade de fragmentos insolúveis de celulose são claramente observados assim como regiões mais claras e brilhantes cuja natureza cristalina não foi perturbada pelo solvente.

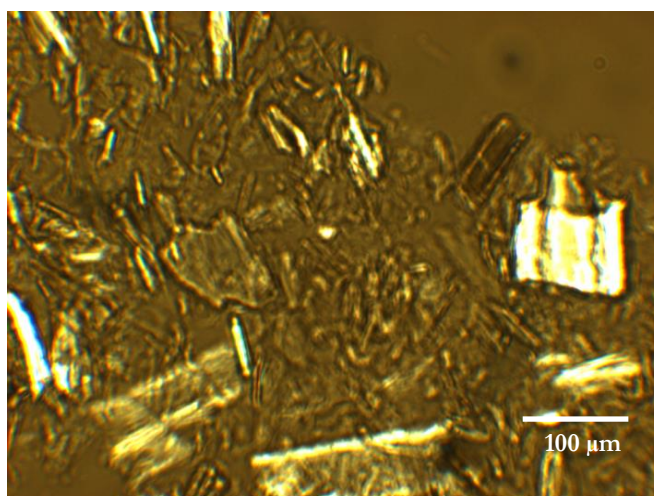


Figura 2.1. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% Avicel 95% TBAF.

Na literatura^{4, 17}, alguns autores referem que a adição de DMSO ao LI facilita a dissolução de celulose. Por esta razão foi adicionado DMSO, como co-solvente, na expectativa de este auxiliar o processo de dissolução.

As misturas foram preparadas com 0.5 % de Avicel e 75 % de DMSO, sendo a restante percentagem de LI. Para esta mistura verificou-se que, de facto, a conjugação DMSO/TBAF dissolve a celulose. Quando se aumentou a concentração de celulose para 5 % (mantendo constante a razão DMSO/TBAF), conseguiu-se também um bom nível de dissolução, como se pode verificar na Figura 2.2.

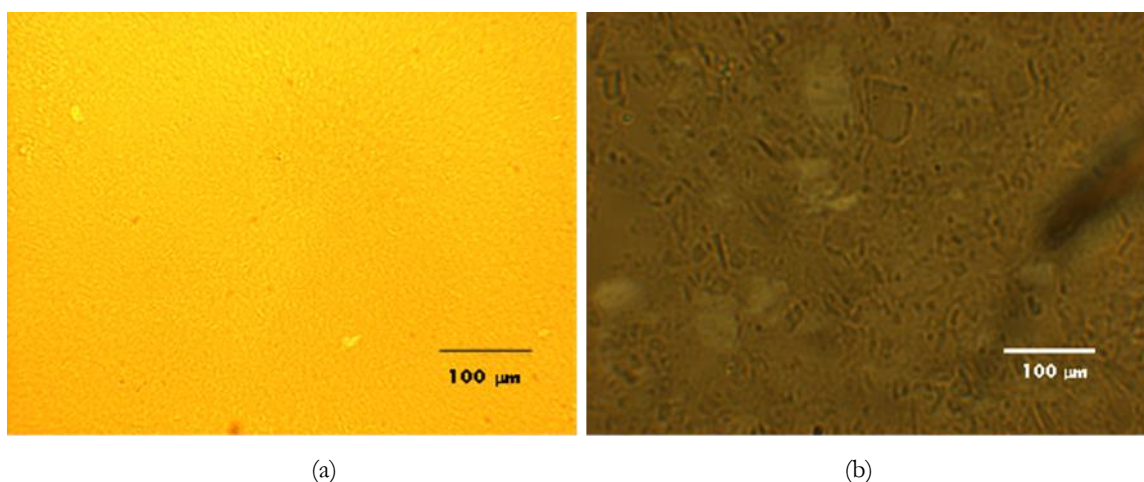


Figura 2.2. Imagens de Microscopia de luz polarizada: (a) 0.5% celulose, Avicel, 25% TBAF e 75% DMSO; (b) 5% Avicel, 25% TBAF e 75% DMSO.

Segundo a literatura, a adição do DMSO poderá compensar a geometria desfavorável do catião.²⁰

Desta forma, poderá estar explicada a dissolução da celulose com este agente quando associado ao TBAF.

As misturas dissolvidas foram posteriormente sujeitas a um estudo reológico. Na Figura 2.3 está representado o espectro mecânico da amostra de 5 % Avicel 75 % DMSO e 25 % TBAF. Neste tipo de teste oscilatório, a frequência foi sistematicamente variada mantendo constante a tensão aplicada (valor previamente determinado na região de viscoelasticidade linear).

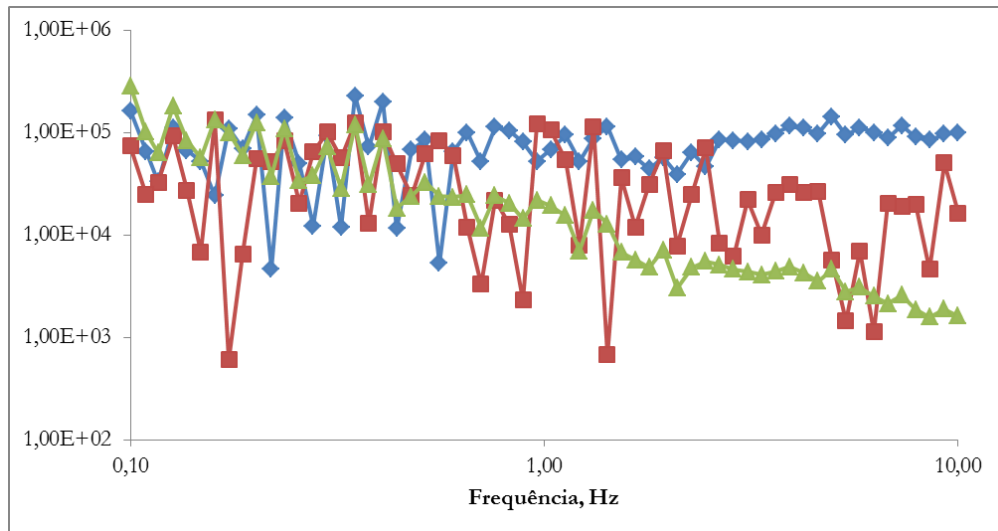


Figura 2.3. Teste oscilatório da amostra 5% Avicel, 75% DMSO e 25% TBAF

—◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G' : módulo elástico; G'' : módulo viscoso

Tensão aplicada 15 Pa a 20 °C.

Pela análise da Figura 2.3, verificamos que a mistura apresenta um comportamento tipicamente de sólido isto porque a contribuição elástica (G' , módulo elástico) é superior (e independente da frequência) à contribuição viscosa (G'' , módulo viscoso).

Sendo a viscosidade a resistência à deformação, verifica-se que esta resistência diminui com o aumento da frequência. Este comportamento reo-fluidizante (*shear thinning*) é típico de soluções poliméricas onde macroscopicamente ocorre uma reorganização das moléculas com a tensão aplicada. Na maioria dos casos, esta reorganização resulta numa menor resistência ao fluxo e conseqüente diminuição da viscosidade como observada na Figura 2.3.

Seguidamente foram testadas amostras com diferentes rácios de LI e DMSO. Na Figura 2.4 está representada uma micrografia de luz polarizada da amostra de 0.5 % Avicel e 95 % de DMSO. Como se pode observar, a elevada percentagem de DMSO (e conseqüente baixa quantidade de LI) não favorece a dissolução. Diversos fragmentos de fibras de celulose são claramente visíveis.

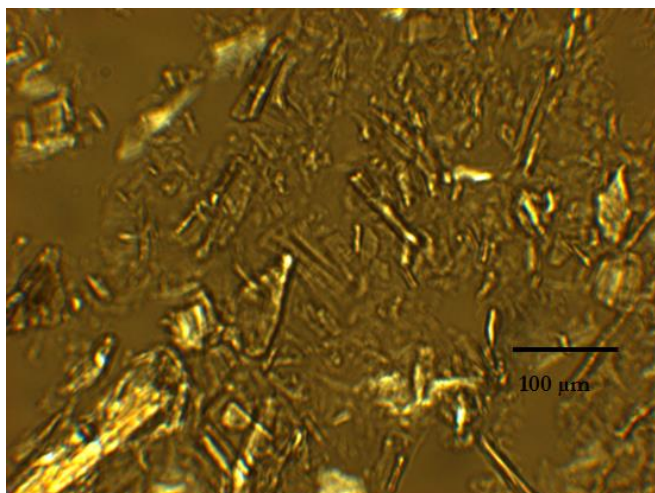


Figura 2.4. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 0.5% celulose, Avicel, e 95% DMSO.

De igual forma, foram preparadas amostras com a polpa de papel. Começou-se por tentar dissolver quantidades maiores de celulose, com as percentagens de 75 % e 25 % de DMSO e LI, respetivamente. Contudo, como a polpa de papel apresenta um peso molecular bastante superior à Avicel a dissolução foi insatisfatória. A Figura 2.5 mostra claramente fibras de celulose que ficaram por dissolver.

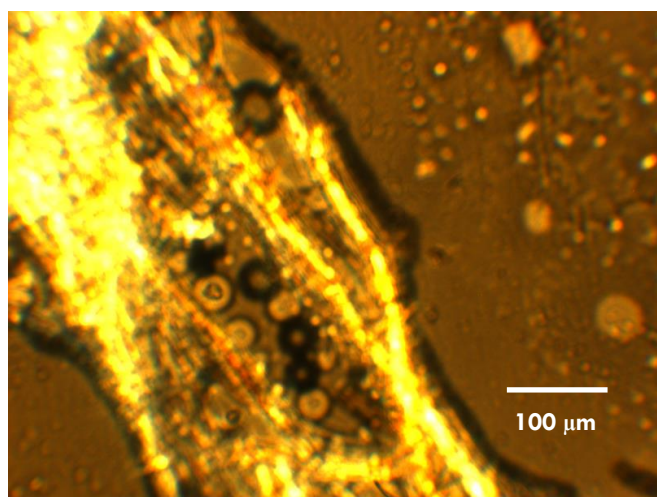


Figura 2.5. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% polpa de papel, 25% TBAF e 75% DMSO.

Diminuindo a percentagem de celulose para 0.5 %, mantendo o rácio DMSO/TBAF constante (3:1), foi possível dissolver completamente o material como está patente na Figura 2.6.

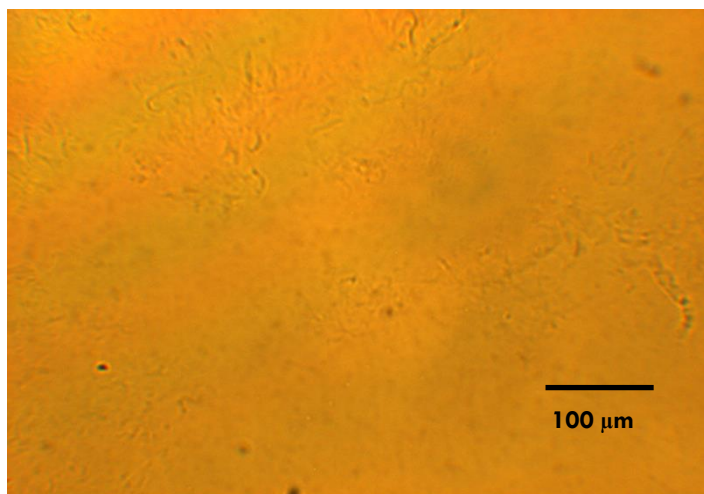


Figura 2.6. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 0.5% polpa de papel, 75% DMSO e 25% TBAF.

As misturas de polpa de papel dissolvidas foram também sujeitas a testes reológicos, na Figura 2.7 encontra-se uma dessas misturas. Esta apresentou um comportamento líquido, pois o G' é inferior ao G'' . Ao longo da frequência verifica-se que a viscosidade mantém-se praticamente constante.

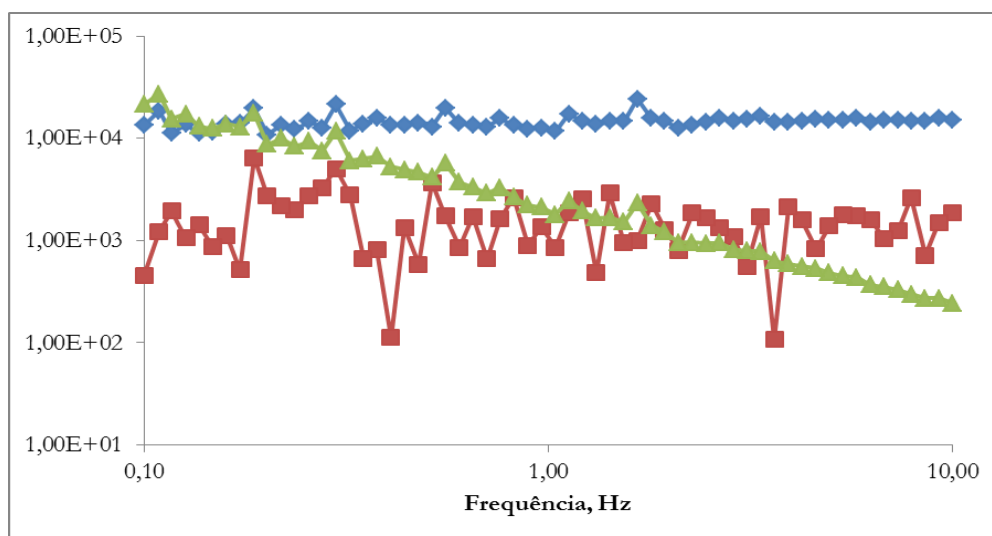


Figura 2.7. 0.5% polpa de papel, 75% DMSO e 25% TBAF
—◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G' : módulo elástico; G'' : módulo viscoso

Tensão aplicada 20 Pa a 20 °C.

De todas as amostras estudadas obtiveram-se os melhores resultados com a relação 75/25 de DMSO/ LI. Por outro lado, como seria de esperar, a dissolução foi facilitada para menores percentagens de celulose quer com Avicel microcristalina quer com a polpa de papel Domsjö.

O LI, cloreto de tetrabutílamónio, (TBACl) foi também sintetizado e a sua capacidade de dissolução testada através de uma amostra cuja composição continha 0.5 % Avicel, 25 % TBACl e 75 % DMSO. Não se verificou a dissolução da celulose, sendo visíveis pequenos fragmentos de celulose por dissolver. Estes resultados iniciais mostram que a alteração de anião de fluoreto para cloreto resulta num LI incapaz de dissolver celulose. Nem mesmo a presença de DMSO (diferentes rácios testados) facilita a dissolução e portanto este sistema não foi investigado em maior detalhe.

Por último o anião testado foi o hidróxido, com a celulose Avicel PH-101 foi preparada uma amostra com 5 % celulose e 95 % TBAH. Uma vez que o TBAH encontra-se em solução aquosa a 40 % esta dissolução teve o auxílio de água. Como se pode verificar pela Figura 2.8 a dissolução foi completa.

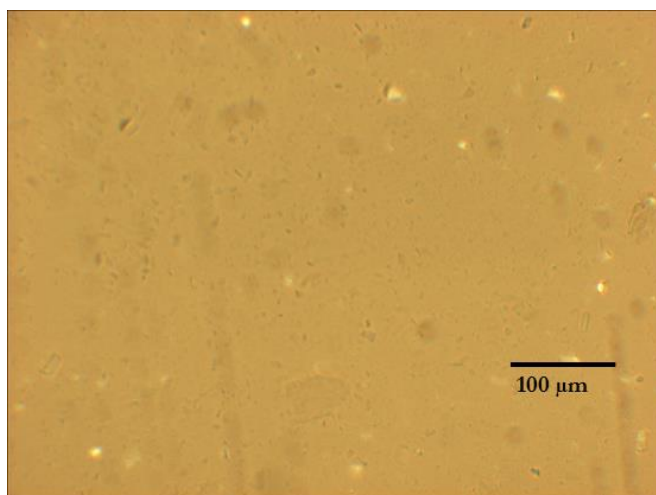


Figura 2.8. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% Avicel PH-101 e 95% TBAH.

As amostras preparadas com 5 % Avicel com TBAH e DMSO, entre 20 e 80 %, mostraram uma dissolução completa. Pelo que se pode verificar que o anião hidróxido é bastante eficiente na dissolução da celulose.

Os fatores que determinam este sucesso podem ser a dimensão atómica do anião, o que pode facilitar o acesso à celulose, o co-solvente DMSO, como foi referido anteriormente e, por fim, a água. Contudo, é importante ter em conta a quantidade de água, uma vez que um excesso conduz ao insucesso da dissolução.

Também o catião amónio, o tamanho e o número de cadeias do catião aliado a este anião pode resultar na melhor escolha de solvente para o sucesso da dissolução.

2.2 Resultados do estudo da dissolução com catião fosfato

Iniciou-se o estudo da dissolução com o catião tetrabutílfosfónio e os aniões hidróxido, cloreto, fluoreto e acetato. Veremos seguidamente qual a influência na variação do anião na dissolução da celulose. A celulose utilizada neste estudo foi a celulose Avicel e polpa de papel.

O procedimento usado na síntese do LI e na preparação das soluções com celulose foi em tudo semelhante ao reportado no capítulo “Material e Métodos – Preparação das amostras”.

Inicialmente foram preparadas amostras com 0.5 % de polpa de papel e 95 % de TBPF e 5 % Avicel e 95 % TBPF. A concentração de polpa de papel foi inicialmente mais baixa do que Avicel uma vez que em amostras anteriores, com percentagens iguais a estas, não foi observada dissolução. Como se pode ver na Figura 2.9, ambas as amostras apresentam fibras e fragmentos cristalinos que não se dissolveram.

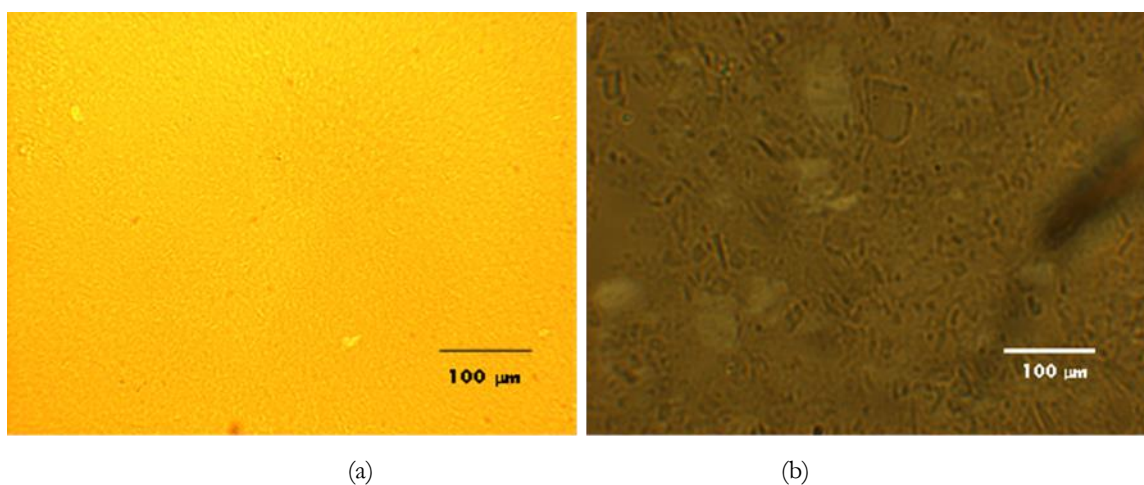


Figure 2.9. Imagens de Microscopia de luz polarizada: (a) 0.5% polpa de papel e 95% TBPF de 5% Avicel e 95% TBPF.

Seguidamente, foi testado o anião acetato com o mesmo catião, TBPAc. As amostras foram preparadas com diferentes percentagens de polpa de papel, 1 3 e 5 %. Para todas as amostras o rácio LI/DMSO foi 25/75, respetivamente, este rácio foi o escolhido por ser o mais eficiente em ensaios anteriores. A dissolução foi praticamente completa para a amostra com a percentagem de celulose mais baixa (Figura 2.10) e incompleta para a amostra com 5% Avicel (Figura 2.11).

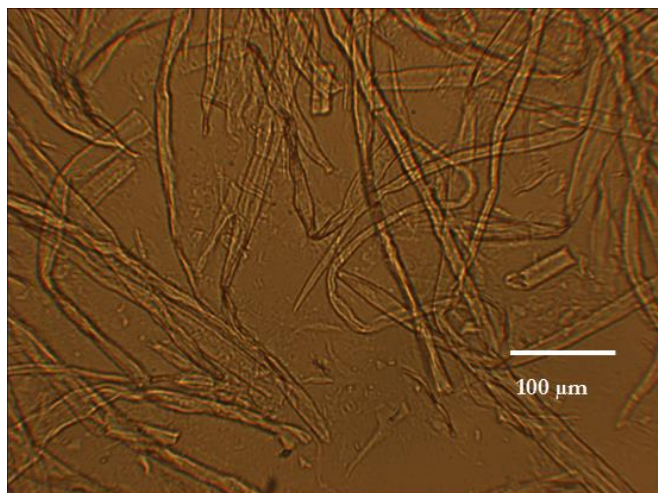


Figura 2.10. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% polpa de papel e 25% TBPAC e 75% DMSO.

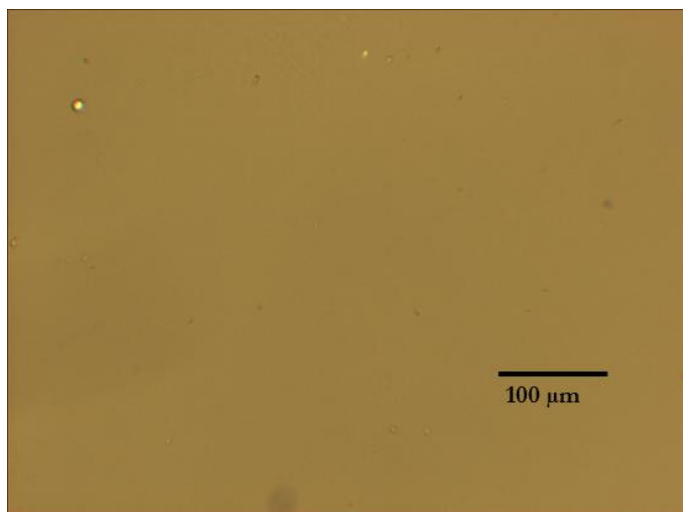


Figura 2.11. Micrografia de uma amostra de 5% Avicel PH-101 25% TBPAC e 75% DMSO.

O anião seguinte a ser estudado foi o hidróxido, este solvente foi utilizado em solução aquosa a 40%. Todos os testes foram preparados com a mesma percentagem de celulose 5 %, Avicel PH-101, com variações da percentagem de TBPH entre 20 e 80 %. O processo de dissolução da celulose teve o auxílio do co-solvente, DMSO. A dissolução foi completa para todas as mostras preparadas; a Figura 2.12 é ilustrativa da dissolução completa de uma das amostras preparadas.

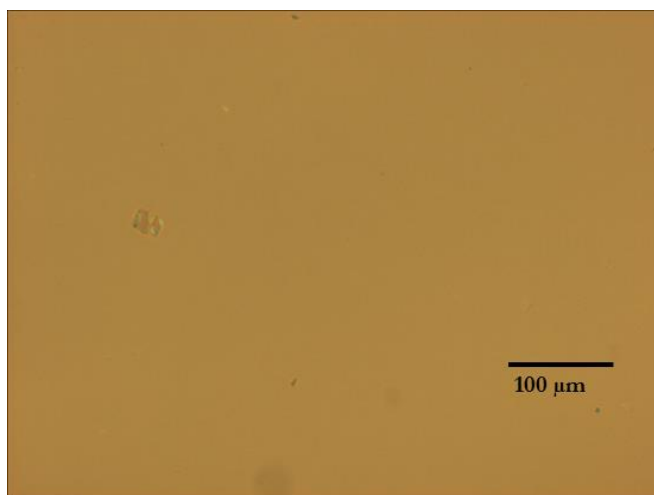


Figura 2.12. Micrografia de uma amostra de 5% Avicel PH-101 e 95% TBPH.

O último anião a ser testado foi o cloreto, TBPCl, como se observa na Figura 2.13 mesmo para a menor percentagem de Avicel usada, a dissolução não foi completa.

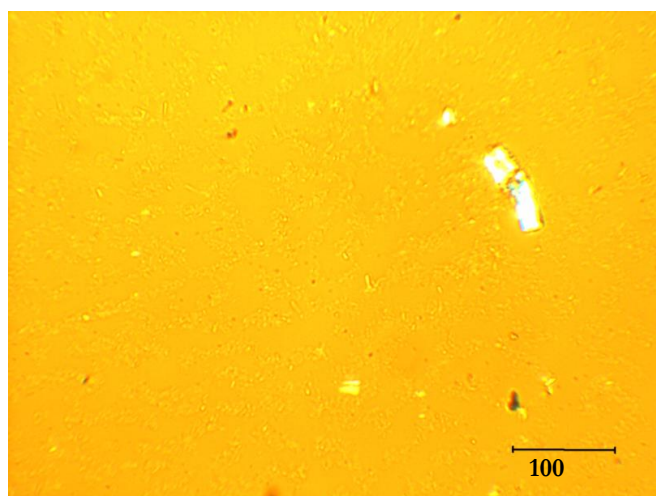


Figura 2.13. Micrografia de uma amostra de 0,5% Avicel 25% TBPCl e 75% DMSO.

Pelos resultados apresentados parece-nos que a natureza do anião é determinante para a eficiência de dissolução uma vez que na maioria dos casos, por exemplo, a utilização de cloreto em vez de fluoreto produziu uma dissolução insatisfatória. Também a alteração para o anião Acetato não conduziu ao sucesso da dissolução. É importante lembrar que TBPH encontra-se em solução aquosa, pelo que a água pode ter efeito no sucesso da dissolução, contudo este tópico será discutido mais à frente neste relatório.

O LI constituído pelo cloro foi o que apresentou a dissolução mais insatisfatória, pois não conseguiu dissolver 0,5 % de Avicel. Como este anião apresenta o raio atómico mais elevado, supõe-se que a acessibilidade aos átomos de hidrogénio dos grupos hidroxilo da celulose seja dificultada. Deste modo o efeito do catião pode não ser suficiente para promover a dissolução. O mesmo raciocínio poderá ser feito para o anião acetato, uma vez que é bastante volumoso pode-lhe ser também dificultado o acesso à celulose.

Os melhores resultados foram observados para o anião hidróxido que apresenta o menor raio atómico o que facilita o acesso à celulose e desta forma promove uma dissolução mais eficiente.

2.3 Resultados do estudo da influência do tamanho da cadeia do catião

Muitos são os fatores que contribuem para o sucesso da dissolução de celulose. Para melhor entender este processo foram realizados alguns testes onde se varia o tamanho das cadeias alquílicas do catião amónio. Nestes estudos o anião foi sempre o mesmo, hidróxido. A dissolução ou não da celulose decorreu a temperatura ambiente e durante um período de aproximadamente 2 horas.

Iniciou-se o estudo com TMAH, hidróxido de tetrametilamónio, foi preparada uma amostra com 5% Avicel e um rácio LI-DMSO de 25-75 %, este rácio foi o escolhido pois em ensaios anteriores foi o que apresentou dissolução completa. Este LI apresenta quatro grupos metilo como cadeias alquílicas sendo portanto o solvente estudado com um catião que apresenta o menor comprimento das cadeias alquílicas. Uma vez que não se verificou a dissolução completa, foi preparada outra amostra com uma ligeira diminuição da percentagem de celulose, 2 %. Todos os restantes padrões foram mantidos constantes. Como se pode verificar na Figura 2.14 a amostra não se encontra dissolvida; a turbidez é evidente a olho nu.



Figura 2.14. Imagem de uma amostra de 2% Avicel PH-101 75% DMSO 25% TMAH.

Seguidamente estudou-se TBAH, como referido anteriormente este solvente apresentou uma boa dissolução em todas as amostras preparadas.

Por último testou-se a capacidade de dissolução do TOAH, hidróxido de tetraoctilamónio, apresenta quatro cadeias alquílicas com oito carbonos. Este LI apresenta o maior comprimento das cadeias alquílicas e para estudar esta influência na dissolução foi, numa primeira fase, preparada uma amostra com 5 % celulose (Avicel) e um rácio LI/DMSO de 25/75. Uma vez que não se verificou a dissolução da celulose, preparou-se uma amostra com apenas 3 % de celulose, verificando-se mais uma vez que a dissolução da celulose não ocorreu.

A literatura apresenta visões diferentes sobre o processo de dissolução da celulose com LI, uns referem que a dissolução é regida pelas interações entre o anião e os carboidratos e que não existe interação específica entre o catião e a celulose. Por outro lado, outros estudos referem que o fator determinante para a dissolução da celulose é a interação das ligações de hidrogénio dos grupos hidroxilo da celulose com o anião e o catião do LI.^{25 26} Segundo alguma literatura, o comprimento da cadeia alquílica nos catiões tem um efeito bastante pronunciado nas interações dos aniões com a celulose. Por esta razão quanto menor a cadeia alquílica mais forte a interação do anião com a celulose. O que sugere que LI com cadeias alquílicas mais curtas dissolvem mais facilmente a celulose.²⁶

Sabe-se também que LI com cadeias alquílicas longas prejudicam a dissolução da celulose, pois cadeias longas podem provocar um impedimento estérico e assim afetar a ligação entre o anião do LI e a celulose.²⁶ Desta forma estará explicada a dissolução insatisfatória com TOAH.

Contudo, do nosso estudo seria de esperar que o TMAH apresentasse uma dissolução completa, o que não se verificou. Segundo alguns autores, apesar de cadeias mais curtas facilitarem o acesso do catião à estrutura da celulose, como as cadeias alquílica do catião são menores os aniões terão maior facilidade de aceder à celulose. Desta forma, o elevado número de aniões poderá dificultar o acesso do catião do LI à celulose, assim a ligação do catião aos grupos OH da celulose não poderá ocorrer ou não ocorrer eficientemente. Por esta razão o desempenho deste LI na dissolução não será eficiente.¹⁶

2.4 Resultados do Limite de dissolução do TBAH, TBPH, TBAF e TBPF

Neste capítulo foram estudados os limites de dissolução TBAH, TBPH e destes LIs não contendo água e TBAF e TBPF. Todas as amostras foram preparadas à temperatura ambiente e sobre agitação durante 2 horas, se após este período a amostra não se encontrasse dissolvida seria considerada não dissolvida. As amostras foram preparadas com a mesma percentagem de celulose, 5 % Avicel PH-101, variando apenas o rácio DMSO-LI. O estudo iniciou-se com TBAH e na Figura 2.15 encontra-se representado um esquema com os resultados obtidos.

A dissolução foi completa para misturas que continham uma percentagem de TBAH (em solução aquosa a 40 %) superior a 20 %. É importante referir que as amostras foram preparadas com TBAH que se encontra em solução aquosa a 40 %.

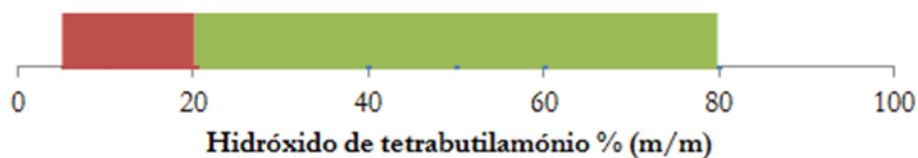


Figura 2.15. Limite de dissolução de TBAH (em solução aquosa de 40%) com 5% Avicel PH-101
Dissolução completa de 20 a 80 % TBAH, verde; Dissolução incompleta de 5 a 20% TBAH, vermelho.

Seguidamente foi estudado o limite de dissolução de TBAH na ausência de água, ou seja, este solvente foi sujeito a um processo de liofilização que se encontra descrito na secção “Material e Métodos - Preparação das amostras para o estudo do limite de dissolução”. Para averiguar se após este processo tinha ou não ocorrido alguma alteração no espectro característico de RMN ^1H deste solvente, este foi sujeito a um estudo de RMN ^1H . O espectro TBAH liofilizado foi comparado ao solvente de partida, TBAH, para se averiguar se ocorreu ou não alteração da estrutura. Na Figura 2.16 encontra-se o espectro RMN ^1H dos dois LIs, onde se pode comparar que os picos se encontram na mesma posição, sugerindo que a estrutura não foi afetada pelo processo de liofilização.

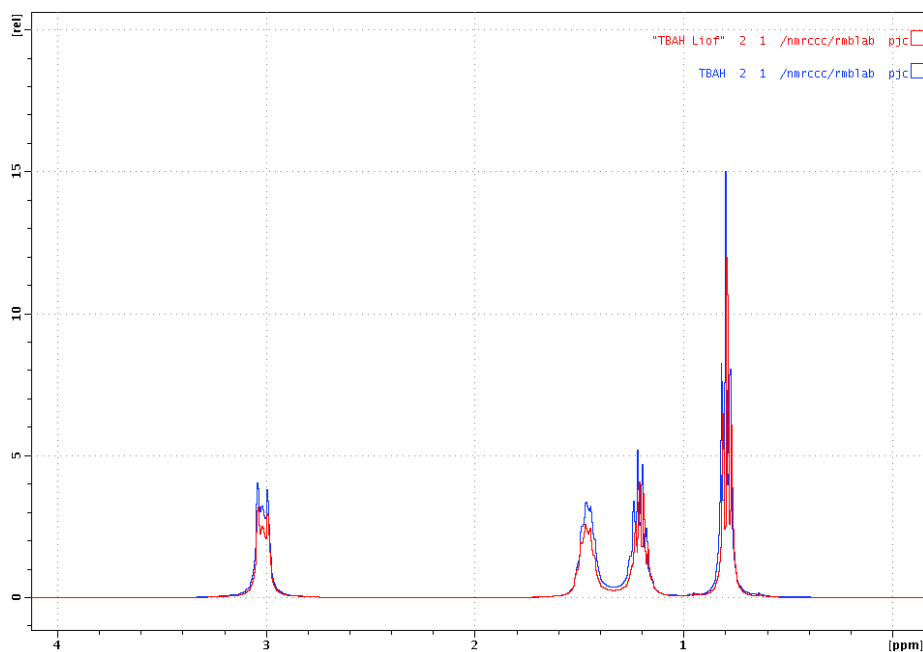


Figura 2.16. Espectro RMN ^1H da comparação TBAH com TBAH após liofilização.

Após ser conhecido que a estrutura TBAH depois de liofilizado era idêntica à estrutura TBAH, este solvente foi sujeito ao estudo do seu limite de dissolução. O TBAH desidratado não apresentou um poder de dissolução como TBAH em solução aquosa, como se pode observar na Figura 2.17.



Figura 2.17. Limite de dissolução TBAH liofilizado, após dissolução, com 5% Avicel PH-101

Dissolução incompleta no intervalo 20 a 80 % de TBAH liofilizado, vermelho; Dissolução quase completa a 80 % de TBAH liofilizado, amarelo.

Apenas a amostra com a combinação 80/20 de TBAH/DMSO apresentou dissolução perto da dissolução completa, pois apresenta fragmentos de celulose muito pequenos. Na Figura 2.18 é apresentada uma comparação desta amostra com a amostra que contém 20 % de LI, cuja dissolução foi incompleta.

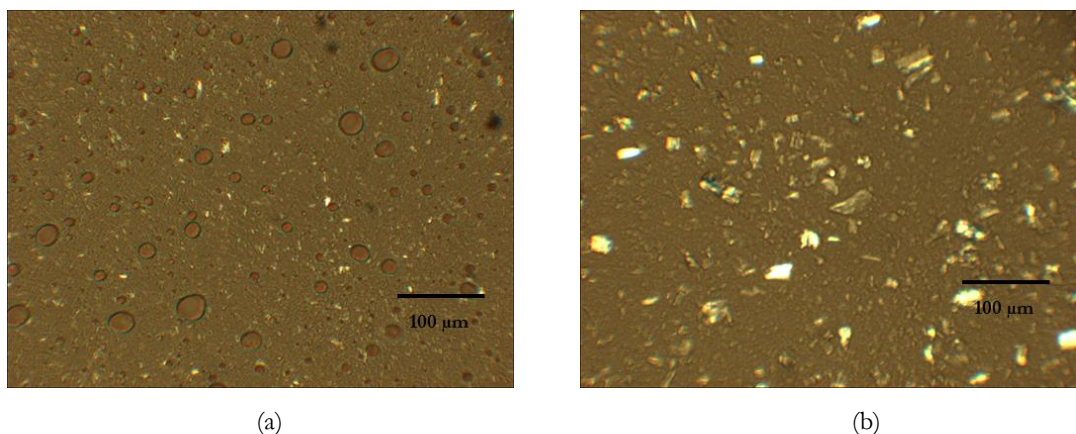


Figura 2.18. Imagens de Microscopia de luz polarizada: (a) 5% Avicel PH-101, 20% DMSO e 80% TBAH; (b) 5% Avicel PH-101, 80% DMSO e 20% TBAH.

Este estudo revelou que a água tem um papel essencial no sucesso da dissolução da celulose com LI.

Para verificar o efeito da água na dissolução da celulose foram preparadas amostras com 5 % Avicel com TBAH liofilizado e com diferentes percentagens de água. Desta forma é possível verificar o limite de água tolerado na dissolução da celulose. Na Figura 2.19 encontram-se representados os resultados obtidos neste estudo, tendo-se obtido a dissolução completa até uma percentagem máxima de 75% de LI. Amostras com uma percentagem de LI inferior a 40 % não apresentaram sucesso na dissolução.

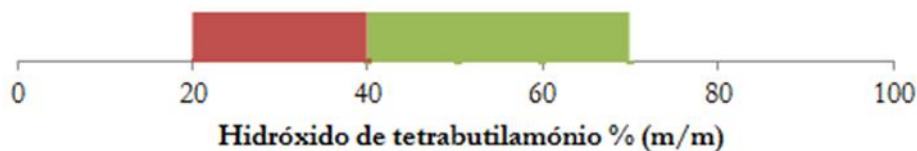


Figura 2.19. Limite de dissolução TBAH liofilizado com água

Dissolução incompleta de 20 a 40% de TBAH liofilizado, vermelho; Dissolução completa no intervalo 40 a 75 % TBAH liofilizado, verde.

O estudo prosseguiu com TBAF. Este LI foi preparado no nosso laboratório, neste caso se existe água na composição do LI será apenas em quantidades vestigiais.

Tal como nos estudos anteriores foram preparadas várias amostras com diferentes combinações de LI/DMSO para desta forma estudar o limite de dissolução deste LI. Este LI não apresentou as melhores características na dissolução da celulose, sendo apenas possível verificar que para a combinação 50/50 a

celulose encontrava-se bastante mais dissolvida do que para as restantes combinações. Na Figura 2.20 é possível observar o desempenho deste LI na dissolução da celulose.

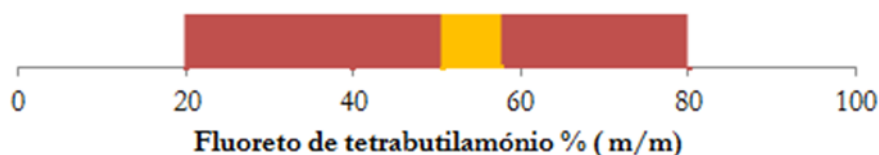


Figura 2.20. Limite de dissolução TBAF com 5% de Celulose Avicel PH-101

Dissolução quase completa com 50 % de TBAF, amarelo; Dissolução incompleta no intervalo 20 a 80 %, vermelho, à exceção com 50 % de TBAF.

Na Figura 2.21 é possível a comparação da amostra contendo 50 % TBAF e 40 %. Como se pode observar o estado de dissolução nas duas imagens é notório. A amostra 60/40 DMSO/TBAF apresenta fragmentos de celulose de dimensões superiores das da Figura 2.21 (a).

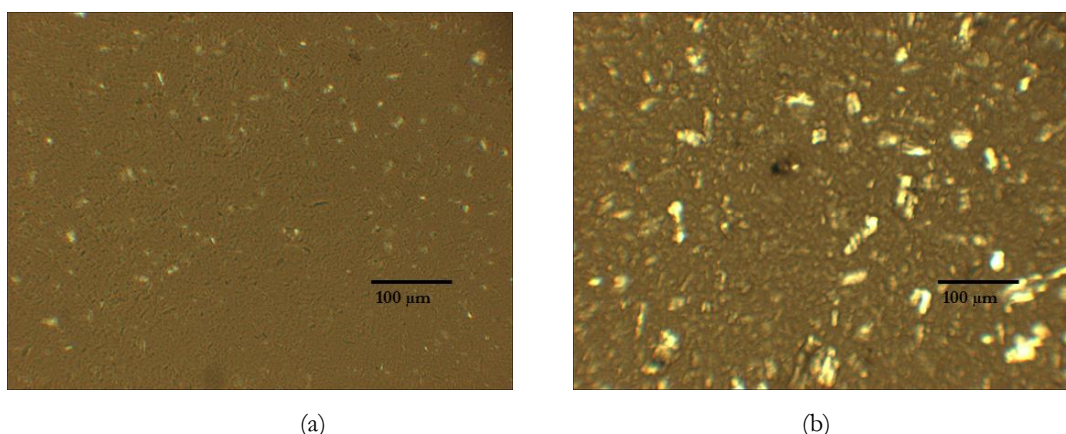


Figura 2.21. Imagens de Microscopia de luz polarizada: (a) 5% Avicel PH-101, 50% DMSO e 50% TBAF; (b) 5% Avicel PH-101, 60% DMSO e 40% TBAF.

Este LI foi também sujeito a uma análise de RMN ^1H para garantir que a estrutura se mantinha intacta, pois após formado o produto da neutralização (supostamente o líquido iónico de interesse) este foi sujeito a um processo de liofilização para retirar toda a água da amostra. Pela Figura 2.22 é possível verificar que o LI apresenta essencialmente o mesmo espectro do composto de partida, TBAH. Os picos principais do

espectro são coincidentes notando-se apenas diferença de intensidades. O LI TBAF apresenta uma intensidade dos picos superior a TBAH, podendo este facto dever-se à mudança do anião hidróxido para fluor.

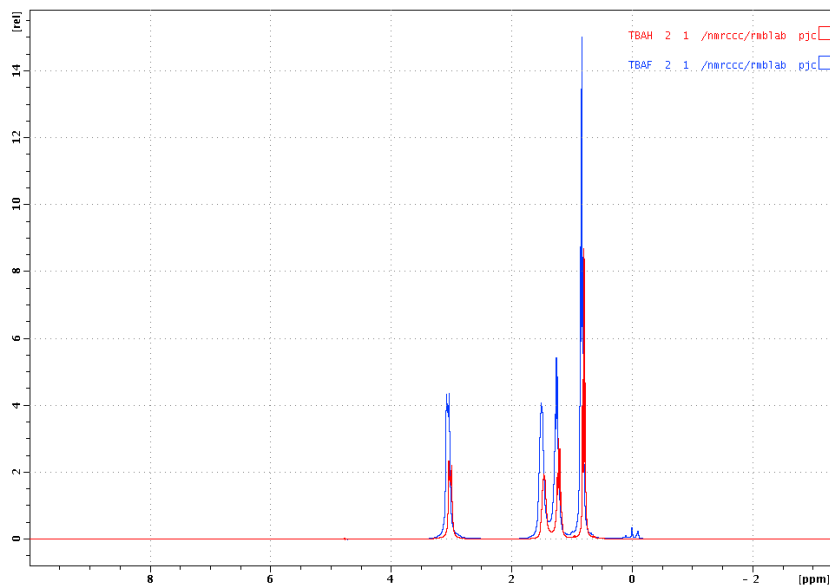


Figura 2.22. Espectro RMN ^1H da comparação TBAH com TBAF.

O TBAF foi testado com uma percentagem de 1 % Avicel e apenas se verificou uma dissolução incompleta para a combinação 40/60 % de DMSO/TBAF. Na Figura 2.23 é possível observar estes resultados.

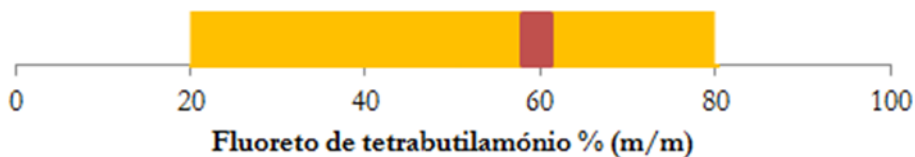


Figura 2.23. Limite de dissolução TBAF com 1% Avicel

Dissolução incompleta com 60 % TBAF, vermelho; Dissolução quase completa no restante intervalo entre 20 e 80 % de TBAF, amarelo.

Após o estudo deste LI seguiu-se o TBPH. Este LI apresenta um catião com um átomo de fosforo na sua estrutura. Para este LI foram preparadas algumas amostras com 5 % de celulose e variações do rácio TBPH/DMSO. Note-se que este LI encontra-se em solução aquosa a 40 %.

As amostras contendo até um mínimo de 20 % de TBPH apresentaram uma dissolução completa, sendo a dissolução insatisfatória quando a percentagem de LI era inferior a 20 %.

Da literatura sabe-se que TBPH para ser um bom solvente da celulose tem que ter na sua composição entre 30-50 % de água, uma redução desta percentagem conduz ao insucesso da dissolução.²⁷ Na Figura 2.24 encontra-se representado o limite da dissolução deste LI, verificando-se que quando a percentagem de LI é inferior a 20 % a dissolução não ocorre.

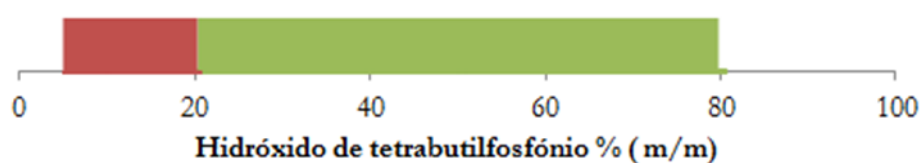


Figura 2.24. Limite de dissolução de TBPH.

Dissolução incompleta de 5 a 20% de TBPH, vermelho; Dissolução completa no intervalo 20 a 80 % de TBPH, verde.

O mesmo LI foi sujeito a um processo de liofilização, o TBPH liofilizado foi sujeito a uma análise de RMN ¹H. Desta análise verificou-se que os dois compostos apresentam uma estrutura distinta. Como se pode verificar na Figura 2.25. As amostras preparadas com TBPH liofilizado não apresentaram dissolução completa.

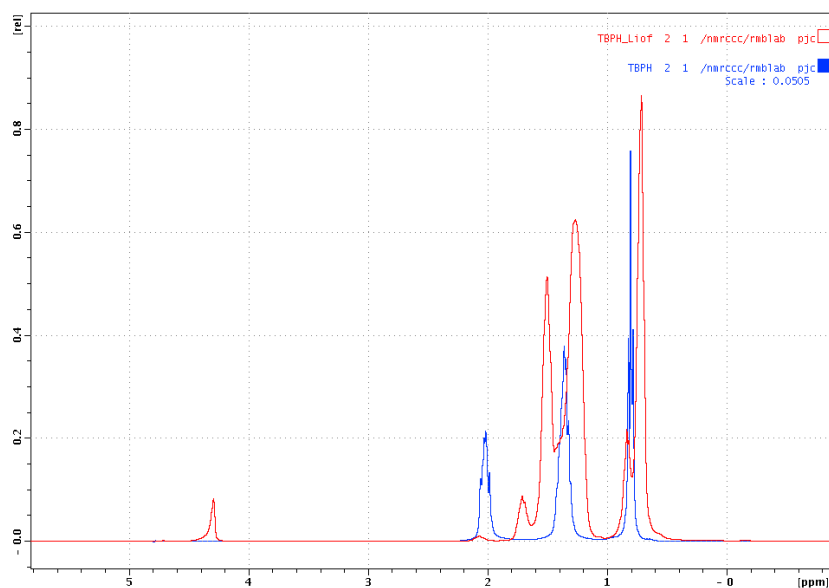


Figura 2.25. Espectro de RMN ¹H da comparação TBPH com TBPH liofilizado.

Verifica-se que o espectro RMN ^1H do TBPH liofilizado apresenta picos diferentes do TBPH. Observa-se que TBPH apresenta três picos que correspondem aos hidrogênios das cadeias alquílicas do cátion apresentando intensidades diferentes. O espectro de RMN ^1H do TBPH liofilizado apresenta o primeiro pico coincidente com o espectro TBPH, mas entre 1 e 2 ppm apresenta um pico triplete que não se verifica em TBPH. Também a 4.3 ppm apresenta um singlete que não se encontra em TBPH, normalmente nesta zona encontram-se hidrogênios ligados a duplas ligações.

Prepararam-se amostras com TBPH liofilizado e não se obteve dissolução. O mesmo se verificou com TBPF, cuja estrutura não se apresenta coincidente com TBPH devido à presença de uma ressonância a 1.6 ppm que não se encontra no espectro do composto inicial. O espectro de RMN ^1H TBPF encontra-se representado na Figura 2.26.

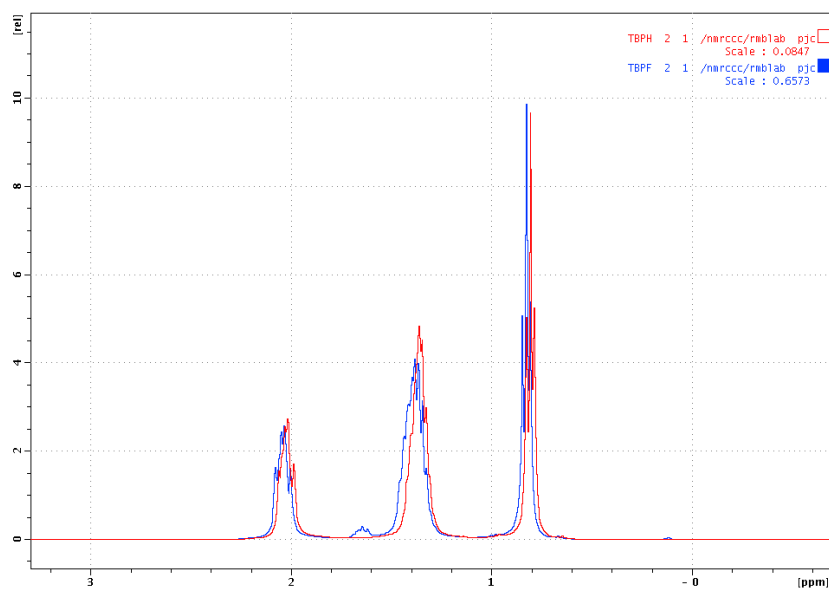


Figura 2.26. Espectro RMN ^1H de comparação TBPH com TBPF.

2.5 Resultados da análise de DLS

Nesta análise estudou-se a dissolução de diferentes percentagens de celulose, Avicel PH-101, com TBAH e TBPH. Para ambos os sistemas foram preparadas amostras apenas com LI e misturadas com DMSO, usado como co-solvente da dissolução. Este estudo iniciou-se com a preparação de uma solução contendo 5% Avicel e 95 % LI (TBAH ou TBPH) e outra com 25 % LI e 75 % DMSO. Posteriormente a partir da amostra inicial foram preparadas diluições com a solução contendo LI e DMSO com 0.01, 0.05, 0.10, 0.50 e 1%. Para amostras sem DMSO, a diluição foi feita com LI.

Uma vez preparadas as amostras, estas foram analisadas através de DLS. As amostras com DMSO apresentaram três picos, ou seja, três populações diferentes de partículas. Caso a celulose estivesse dissolvida totalmente (ao nível molecular), não seria de esperar a deteção de partículas pois 10 nm é o limite de deteção da técnica. Estas partículas podem ser agregados de celulose e LI ou apenas celulose. Portanto, uma vez que se conseguem observar diferentes tamanhos de partículas podemos concluir que a dissolução não é totalmente completa.

Para amostras preparadas com DMSO, é possível observar três populações de partículas, sendo que o tamanho de partículas mais baixo, a variar entre 20-70 nm, foi observado para todas as concentrações (Figura 2.27).

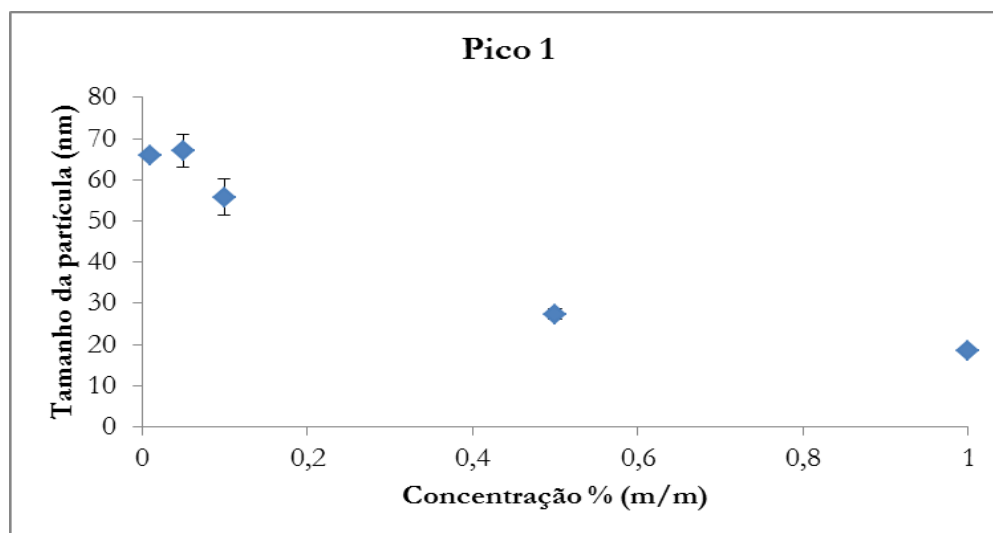


Figura 2.27. Análise de DLS de TBAH com DMSO.

Através da Figura 2.27 verifica-se que concentrações mais baixas de TBAH e DMSO apresentam maiores dimensões de partículas. Seria de se esperar que concentrações mais baixas apresentassem melhor dissolução do que concentrações mais elevadas.

Partículas de maiores dimensões, entre 100-200 nm, foram detetadas para as concentrações até 0.10%. A concentração 1 % não apresentou partículas compreendidas nestas dimensões. Neste caso, verifica-se que as partículas de maiores dimensões se encontram para concentrações de TBAH e DMSO mais baixas, sendo que a concentração 0.1 % apresenta partículas de maiores dimensões para este pico (Figura 2.28).

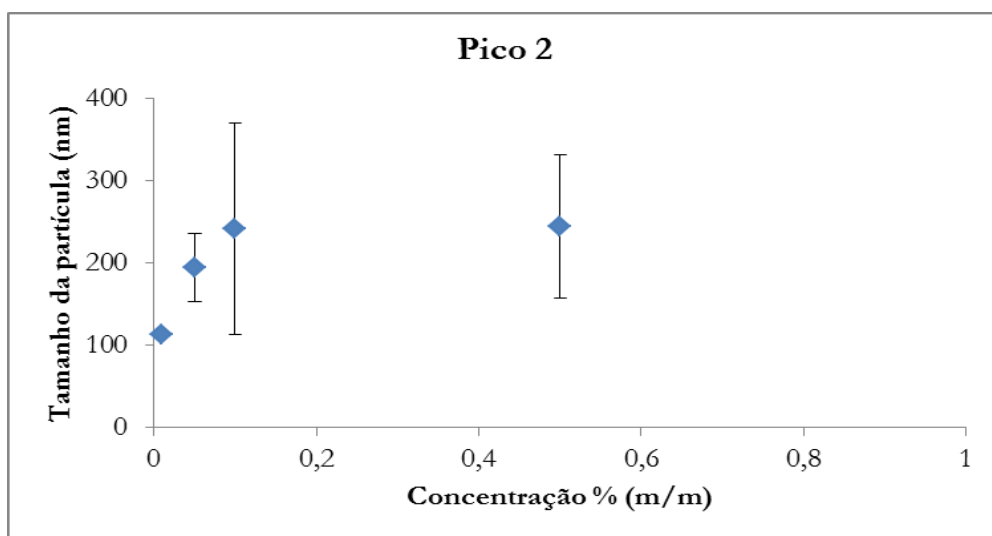


Figura 2.28. Análise de DLS de TBAH com DMSO.

Por último, foi observado mais um pico onde apenas foram detetadas partículas para as concentrações 0.05, 0.1 e 0.5 %. Sendo as partículas de maiores dimensões observadas para a concentração 0.1 %, seguida da concentração 0.5 %. Na Figura 2.29 encontra-se representada de forma esquematizada esta informação.

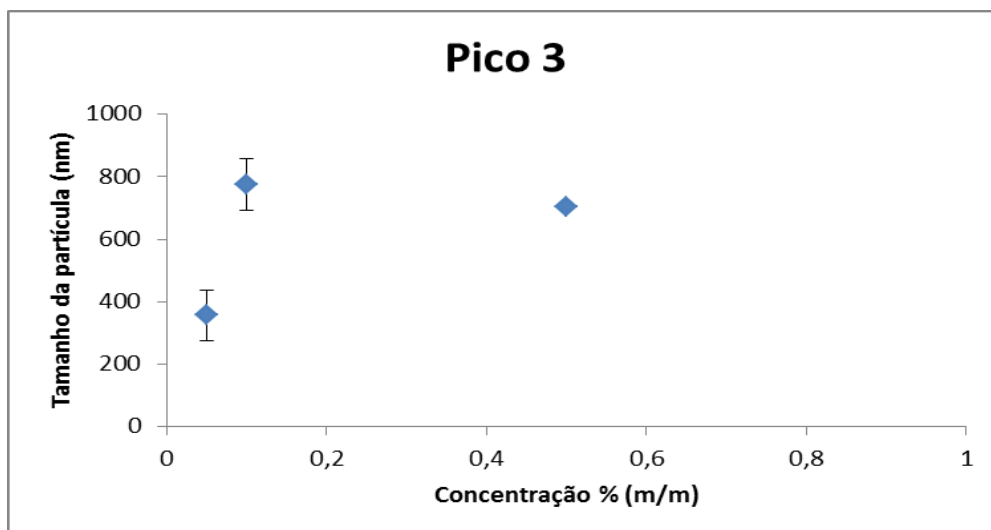


Figura 2.29. Análise de DLS de TBAH com DMSO.

Podemos verificar que a concentração mais elevada de TBAH e DMSO apresentou partículas com um tamanho médio de cerca de 18 nm. Sendo que para concentrações de TBAH e DMSO mais baixas se verificou partículas de maiores dimensões. Uma vez que concentrações (TBAH/DMSO) mais baixas apresentam menos percentagem de TBAH a dissolução pode não ser tão eficiente. O que justifica o facto de concentrações mais elevadas apresentarem partículas mais pequenas.

Seguidamente foram preparadas amostras apenas com TBAH. Mais uma vez foram observados três populações no DLS, sendo que o primeiro apresenta as partículas de menores dimensões. Este pico foi observado em todas as concentrações, atingindo o valor mais elevado do tamanho da partícula para a concentração 0,1 %. Na Figura 2.30 é possível observar estes resultados.

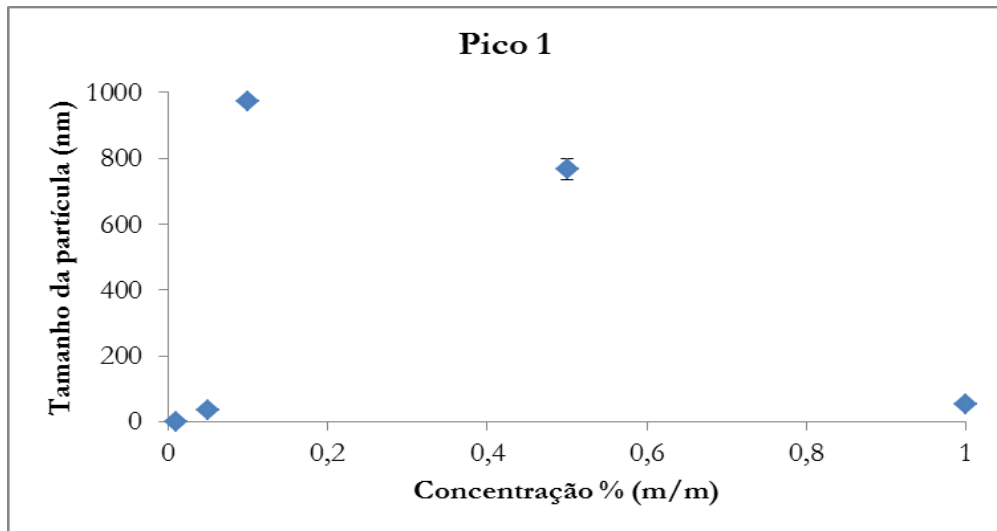


Figura 2.30. Análise DLS de TBAH.

Tal como observamos anteriormente, a maior concentração de TBAH apresenta os valores mais baixos de tamanho médio de partícula.

Um segundo grupo de partículas foi observado apenas para as concentrações 0.05, 0.5 e 1%. Registando-se os valores mais elevados para a concentração de TBAH 0.5%, como se observa na Figura 2.31.

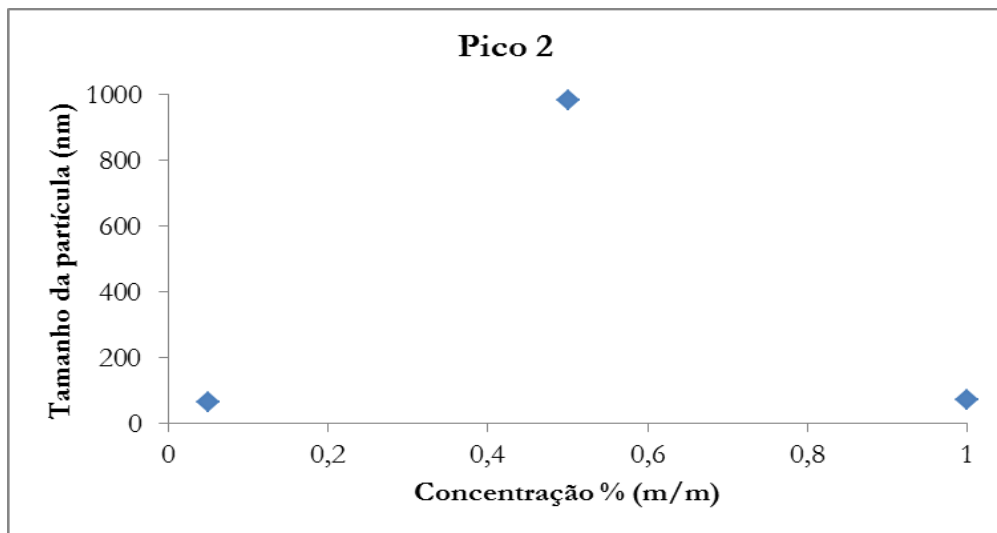


Figura 2.31. Análise DLS de TBAH.

Por último, as partículas de maiores dimensões verificaram-se nas concentrações de TBAH 0.05 e 1%. Como se observa na Figura 2.32, as partículas apresentam valores médios perto de 1 μm .

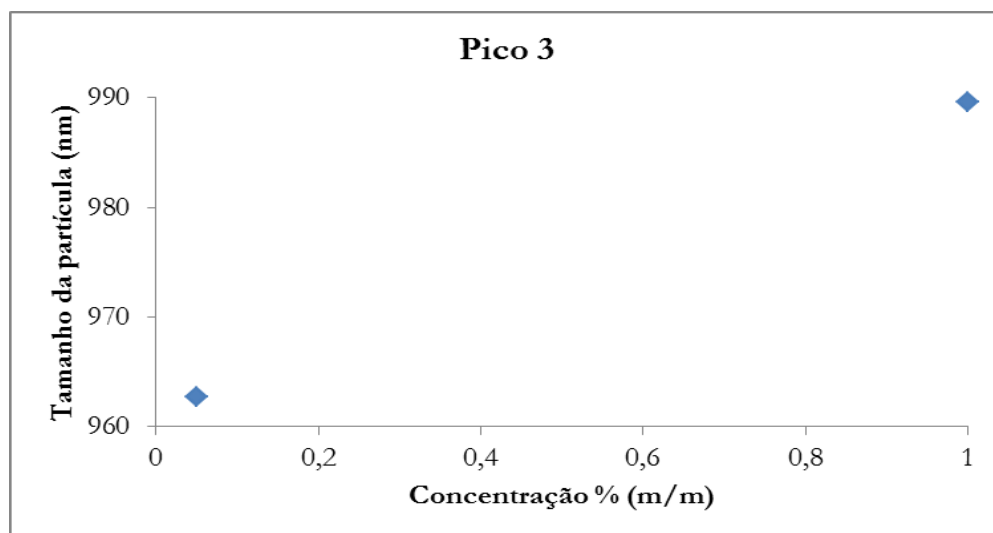


Figura 2.32. Análise DLS de TBAH.

Através deste estudo foi possível concluir que a dissolução auxiliada com o co-solvente DMSO permite uma dissolução mais eficiente comparativamente ao sistema simples (solução aquosa de TBAH). Verifica-se que amostras preparadas com DMSO apresentam tamanhos de partículas menores do que amostras preparadas apenas com TBAH, o que sugere uma dissolução mais eficiente.

Posteriormente foram realizados os mesmos testes de DLS com o sistema de TBPH.

Também neste sistema se verificou três populações de tamanhos de partículas, sendo que para a concentração de TBPH e DMSO mais baixa nenhuma população de partículas foi identificada. O primeiro pico apresenta valores compreendidos entre 20 e 50 nm. Como se pode observar pela Figura 2.33, a concentração (TBPH/DMSO) que apresenta partículas de maior dimensão é 0.1 %.

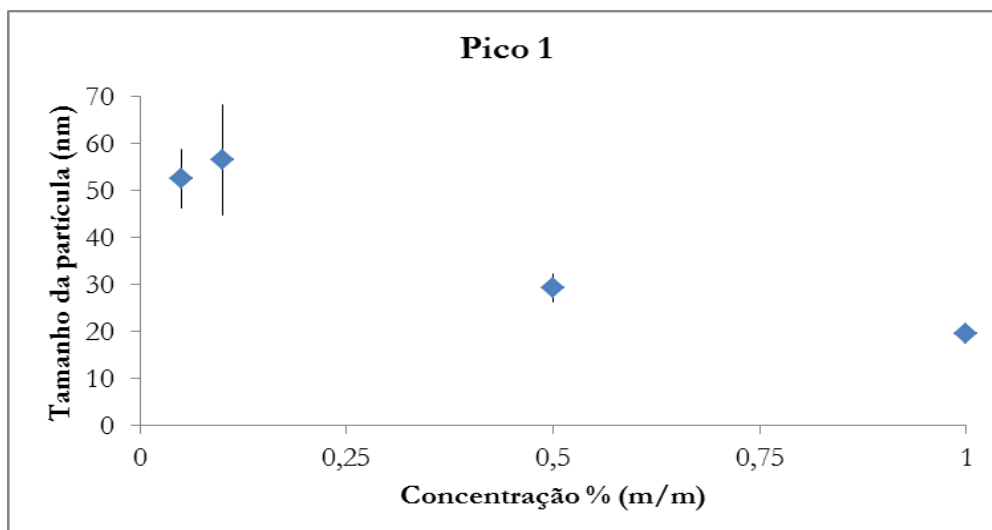


Figura 2.33. Análise de DLS de TBPH com DMSO.

Seguidamente analisou-se o segundo grupo de partículas apresentando valores entre 60 e 180 nm. A concentração (TBPH/DMSO) mais alta apresentou um segundo grupo de tamanho de partículas na ordem dos 60 nm, este valor comparado com o das restantes concentrações de TBPH/DMSO revela-se muito mais baixo. O valor mais elevado foi atingido para a concentração de 0,01 % como se pode observar pela Figura 2.34.

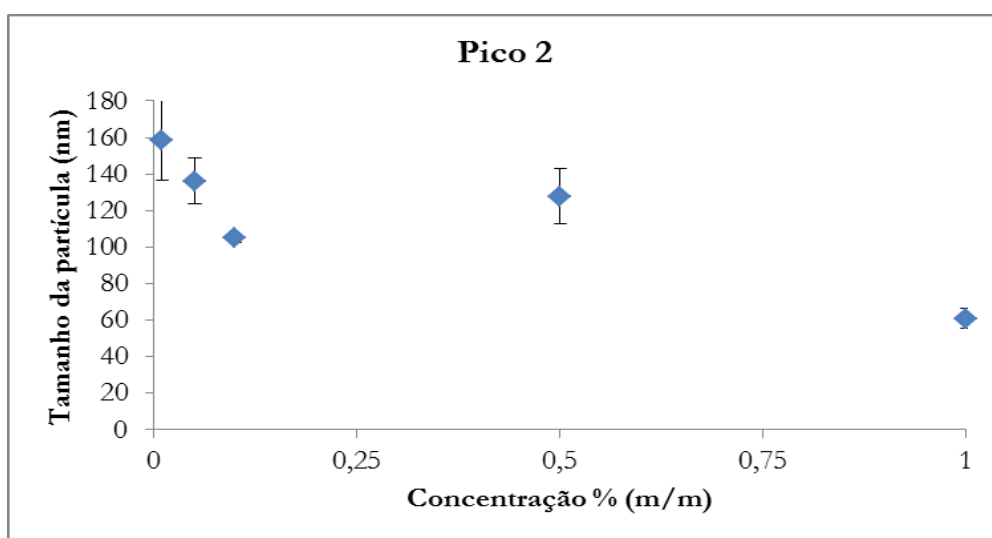


Figura 2.34. Análise de DLS de TBPH com DMSO.

Por último, foram observadas partículas com tamanhos máximos de 900 nm para a concentração 0.1%, tendo sido apenas observadas mais duas concentrações 0.05 % e 1 %.

A dissolução com TBPH e DMSO apresentou algumas diferenças em relação a TBAH com DMSO. Comparando estes destes dois sistemas, a concentração de TBAH/DMSO 1 % apresentou partículas de menores dimensões do que a mesma concentração de TBPH/DMSO.

Finalmente estudou-se a dissolução com TBPH. O procedimento usado foi em tudo idêntico ao reportado anteriormente.

Nesta análise verificou-se para todas as concentrações apresentaram tamanhos de partículas, sendo a concentração de TBPH 0.05 % a que apresenta o valor máximo médio de tamanho. Mais uma vez, a concentração de TBPH mais elevada apresenta as partículas de menor dimensão (Figura 2.35).

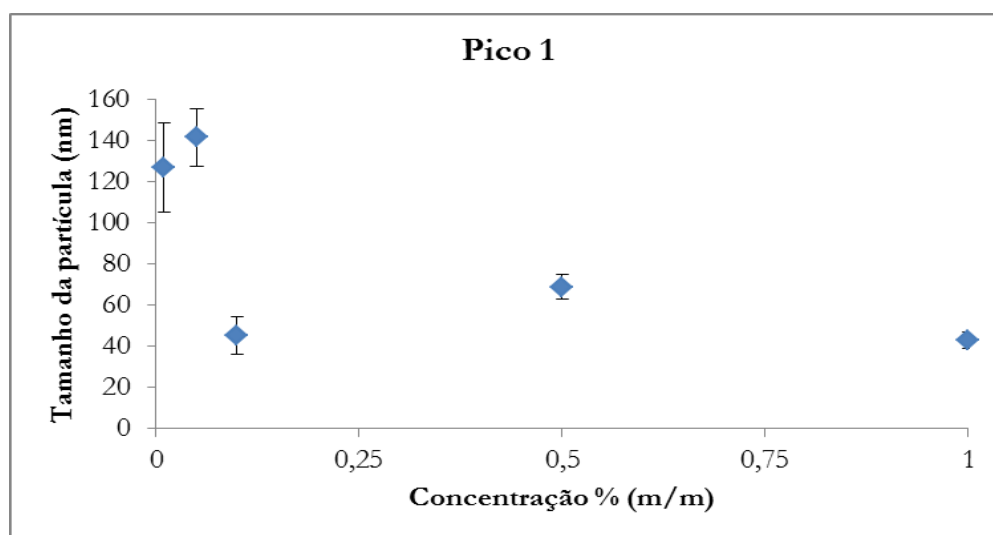


Figura 2.35. Análise de DLS com TBPH.

As partículas de maiores dimensões foram encontradas na concentração 0.05 %. As concentrações de TBPH 0.1, 0.5 e 1 % apresentam partículas cujas dimensões são mais semelhantes, como é possível observar na Figura 2.36.

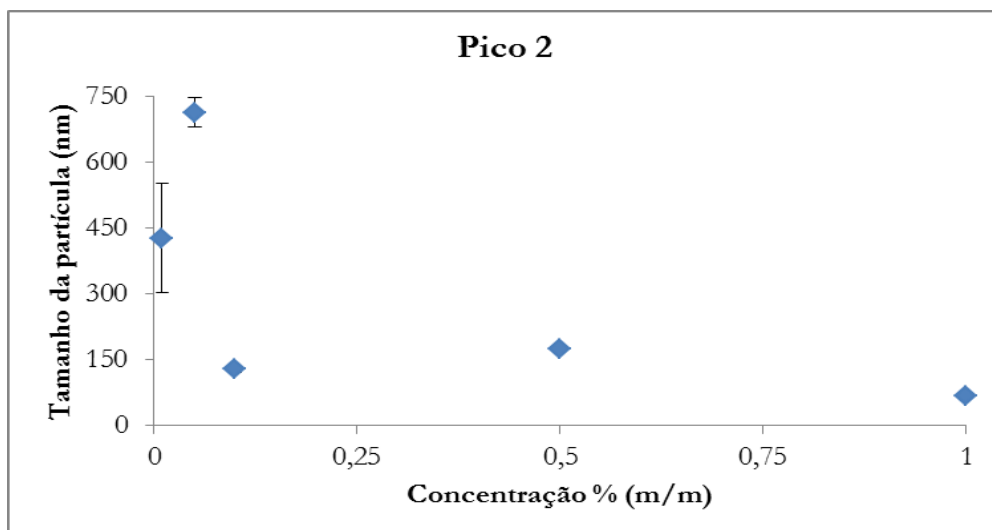


Figura 2.36. Análise de DLS com TBPH.

Por último, foi detetado um grupo de partículas com valores máximos de 970 nm correspondente à concentração de TBPH 0.01 % (Figura 2.37). Apenas a concentração 1 % não apresentou partículas compreendidas nestas dimensões.

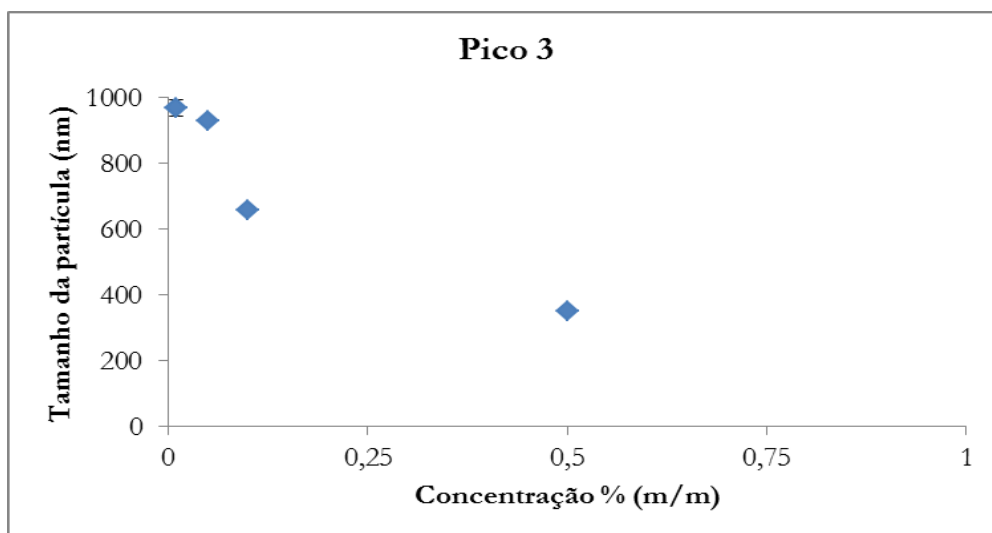


Figura 2.37. Análise de DLS com TBPH.

Observou-se que a concentração de TBPH 1 % apresentou as dimensões de partículas mais baixas tanto para o LI como para a mistura LI e DMSO. Este fenómeno foi semelhante ao registado com TBAH.

Duma forma geral as dimensões as partículas das amostras contendo DMSO apresentaram-se superiores para TBAH do que para TBPH. O mesmo foi observado para amostras preparadas sem o co-solvente.

Esta análise permitiu concluir que possivelmente o LI com o catião fosfónio será o mais eficiente na dissolução sobretudo quando associado ao co-solvente DMSO.

Conclui-se portanto que a dissolução da celulose auxiliada pelo co-solvente DMSO facilita o processo de dissolução e quando aliada a uma escolha correta do catião e anião poderá ser otimizada a performance de dissolução.

2.6 Resultados do estudo da dissolução com Cloreto de Zinco

A dissolução com sais inorgânicos, neste caso ZnCl_2 , sem a necessidade de pré-tratamento da celulose é bastante conhecida na literatura²³.

Apesar de ser possível a dissolução da celulose, estes sistemas apresentam uma viscosidade bastante elevada. Por este motivo o estudo com este solvente foi realizado combinando alguns líquidos iônicos por forma a estudar o efeito da viscosidade neste tipo de sistemas. Para tal foram preparadas amostras com os líquidos iônicos, nos quais houve variação do catião e ânion, para desta forma perceber se existe alguma alteração no processo de dissolução. Para tal, alguns foram os parâmetros mantidos constantes, como a concentração de celulose, de ZnCl_2 e a temperatura, que não excede os $80\text{ }^\circ\text{C}$

Primeiramente foi preparada uma amostra com ZnCl_2 e água para comparar com as amostras preparadas posteriormente. As amostras preparadas encontram-se esquematizadas na Tabela 2 da secção “Material e Métodos – Preparação das amostras para o estudo da dissolução com Cloreto de Zinco”. Através da análise da Figura 2.38 é possível observar que após 5 minutos de dissolução as fibras da pasta de papel são bastante visíveis, enquanto passado 10 minutos estas estão praticamente dissolvidas.

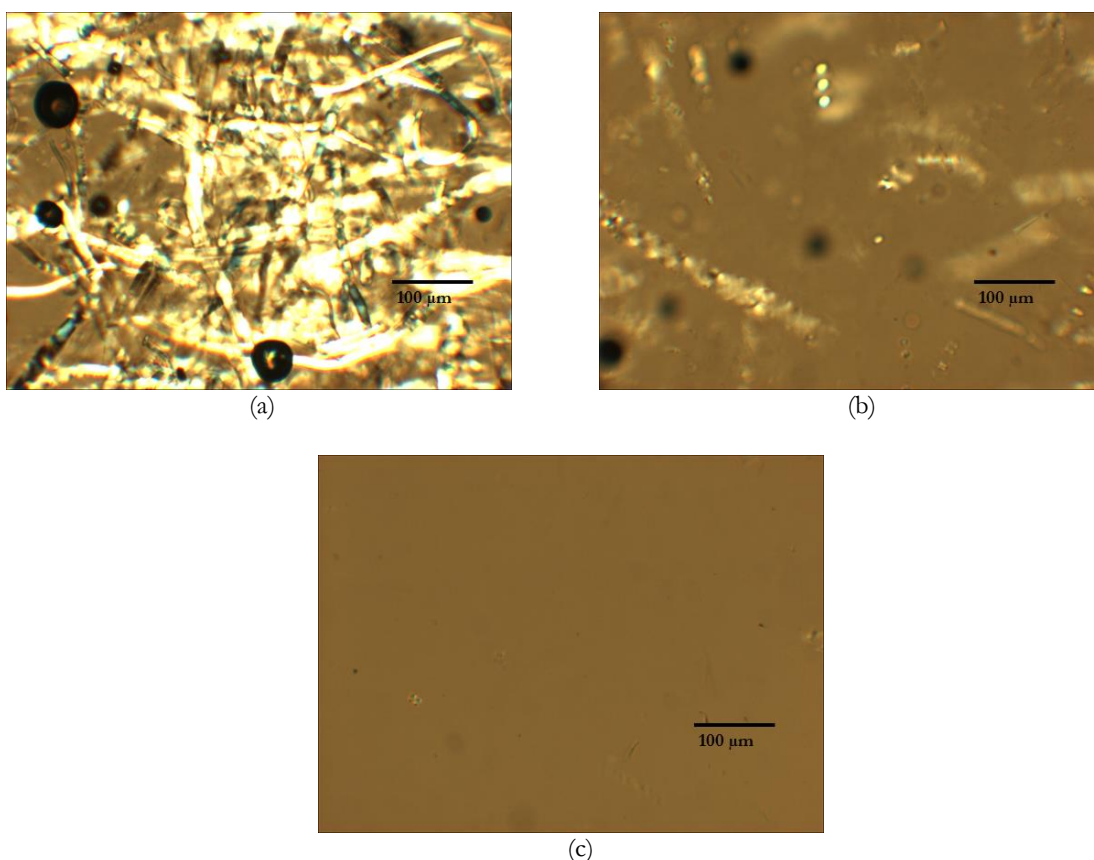


Figura 2.38. Micrografias de luz polarizada da amostra 5% polpa de papel 67% ZnCl_2 e 33% água a $80\text{ }^\circ\text{C}$: (a) Após 5 minutos do processo de dissolução (b) Após 10 minutos e (c) Após 20 minutos.

Após 30 minutos do processo de dissolução não é visível qualquer vestígio de fibras de pasta de papel. Seguidamente esta mistura foi sujeita a um teste reológico para estudar o comportamento desta amostra com variação de temperatura, entre os 33 e os 65 °C. Na Figura 2.39 encontram-se representados os resultados obtidos neste estudo.

Como podemos observar, esta mistura apresenta um comportamento essencialmente sólido, pois a contribuição elástica G' é superior à contribuição viscosa G'' . Para temperaturas mais elevadas podemos observar uma ligeira diminuição da viscosidade complexa.

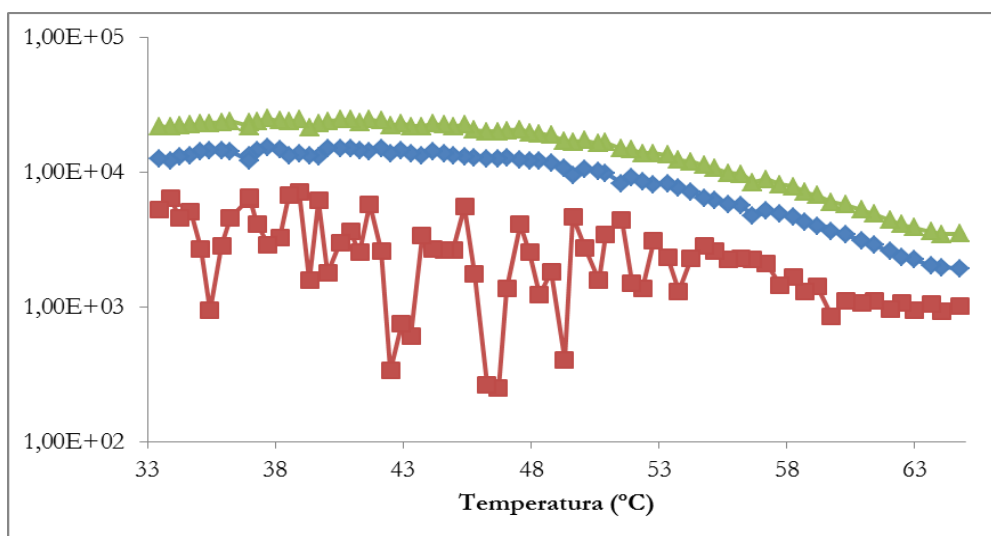


Figura 2.39. Teste oscilatório da mistura 5% polpa de Papel 67% $ZnCl_2$ e 33% H_2O

—◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G' : módulo elástico; G'' : módulo viscoso

Tensão aplicada 10 Pa; diminuição da temperatura 1 °C/minuto.

De seguida foram preparadas misturas com diferentes percentagens de TBAH para verificar se a adição deste composto influencia positivamente a viscosidade das amostras com $ZnCl_2$. Começou-se por preparar uma mistura com 1 % de celulose. O processo de dissolução foi acompanhado como na mistura anterior, Figura 2.40, e a dissolução completa foi atingida após 30 minutos do início da dissolução. A mistura apresentava-se translúcida não aparentando fibras visíveis (Figura 2.41).

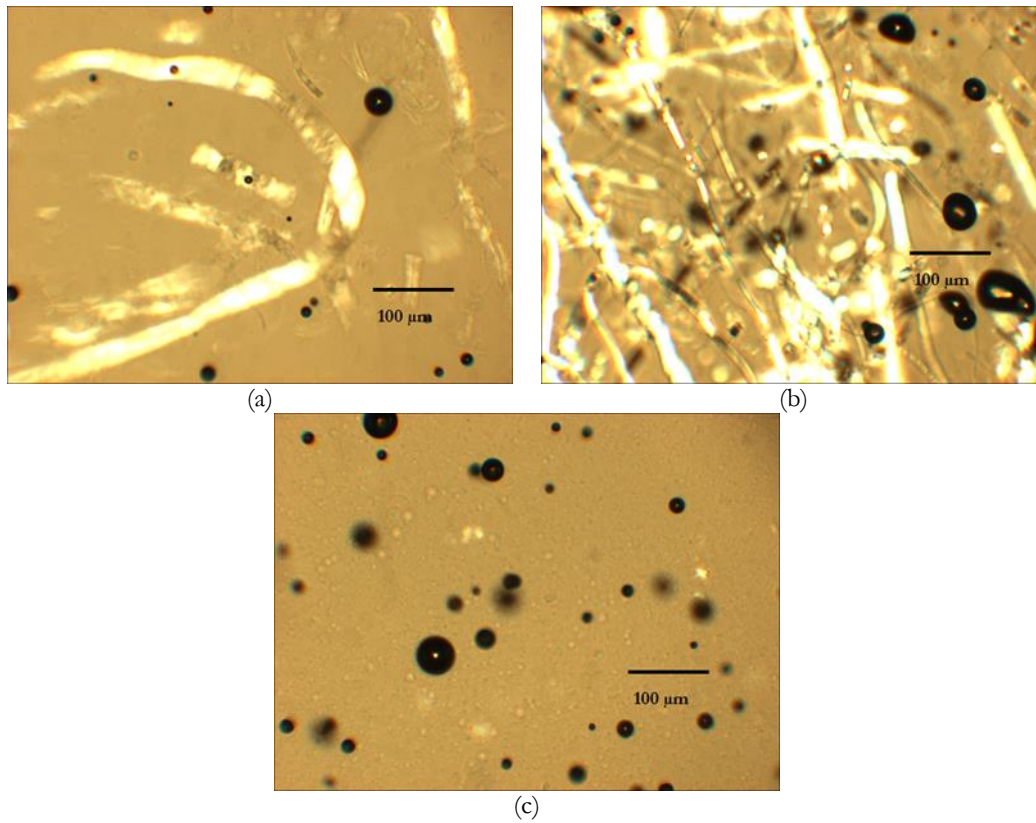


Figura 2.40. Micrografias de luz polarizada da amostra 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$, 32% água e 1%TBAH a 80 °C:
 (a) Após 5 minutos do processo de dissolução (b) Após 10 minutos e (c) Após 20 minutos.

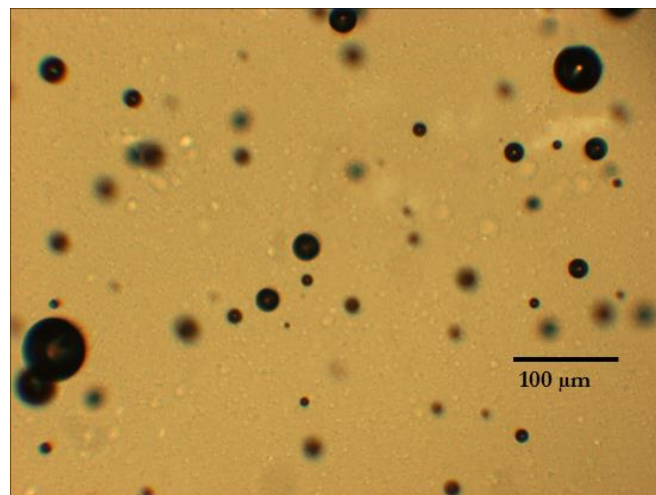


Figura 2.41. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% Polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 32% H_2O e 1% TBAH, após 30 minutos de dissolução a 80 °C.

Posteriormente foram estudadas as propriedades reológicas desta mistura em função da temperatura (Figura 2.42). Como se pode verificar, a mistura apresenta um comportamento sólido, pois G' é superior a G'' aproximadamente até 60 °C. A partir deste valor verifica-se uma ligeira inversão de comportamento. A viscosidade complexa apresenta-se constante até 58 °C, começando a diminuir para temperaturas superiores.

Comparando este teste com o anterior verificamos que os valores da viscosidade apresentam-se mais baixos. Isto é, a adição de TBAH reduz a viscosidade do sistema $ZnCl_2$.

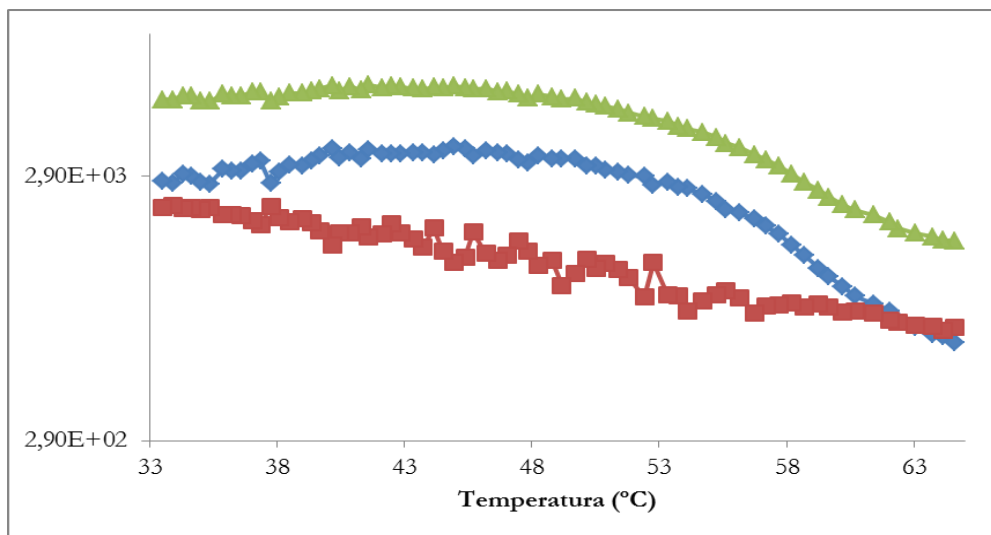


Figura 2.42. Teste Oscilatório 5% polpa Papel 67% $ZnCl_2$ 32% H_2O 1% TBAH

—●— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G' : módulo elástico; G'' : módulo viscoso

Tensão aplicada 10 Pa; diminuição da temperatura 1 °C/minuto

De seguida foi aumentada a percentagem de LI para 3 % e, conseqüentemente, diminuída a percentagem de água, na Figura 2.43 observa-se o processo de dissolução. Após o processo de dissolução estudou-se mais uma vez as propriedades reológicas da mistura.

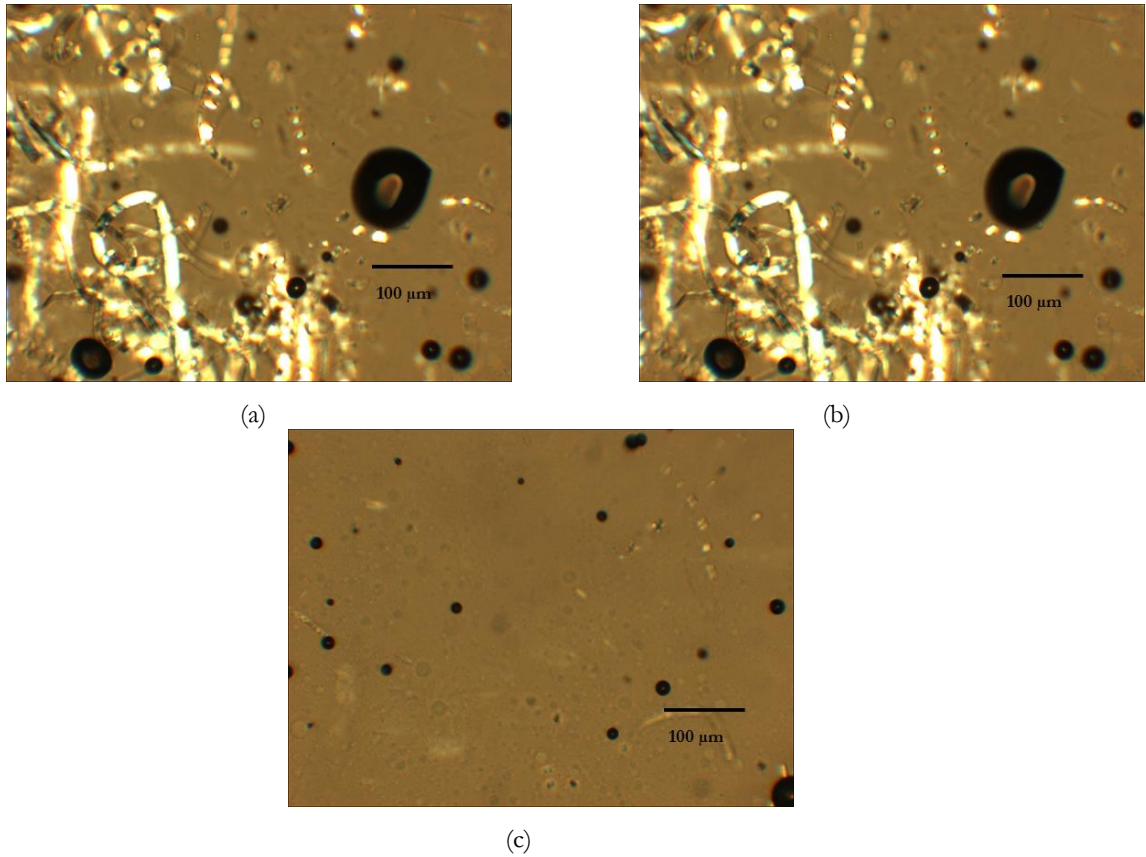


Figura 2.43. Micrografias de luz polarizada da amostra 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$, 30% água e 3%TBAH a 80 °C:
(a) Após 5 minutos do processo de dissolução (b) Após 10 minutos e (c) Após 20 minutos.

Na Figura 2.44 é possível analisar o comportamento desta mistura com a variação da temperatura. O sistema apresenta um comportamento sólido como a mistura anterior, sendo a diminuição de viscosidade ocorre a 61°C e é mais evidente do que no teste da mistura anterior. Esta mistura apresenta valores de viscosidade mais baixos.

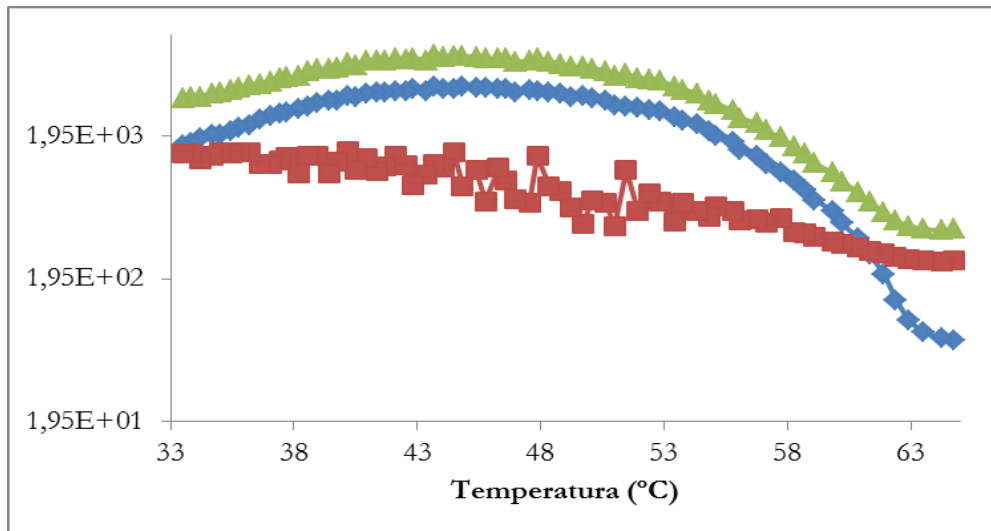


Figura 2.44. Teste Oscilatório 5% polpa de Papel 67% ZnCl₂ 30% H₂O e 3% TBAH

—◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G': módulo elástico; G'': módulo viscoso

Tensão aplicada 10 Pa; diminuição da temperatura 1 °C/minuto.

Por último foi preparada uma amostra contendo 5 % TBAH e 28 % H₂O, atingiu-se a dissolução completa no final de 50 minutos após o início do processo de dissolução, na Figura 2.45 é possível visualizar o processo de dissolução. O teste oscilatório, como se pode verificar na Figura 2.46, mostra que a mistura apresenta um comportamento sólido e apresenta uma viscosidade complexa praticamente constante até 53 °C que vai diminuindo ligeiramente até aos 65°C.

Comparando este resultado com os anteriores verificamos que apresenta valores de viscosidade mais elevados do que as duas amostras anteriores, sendo da mesma ordem de grandeza da mistura inicial que não continha TBAH.

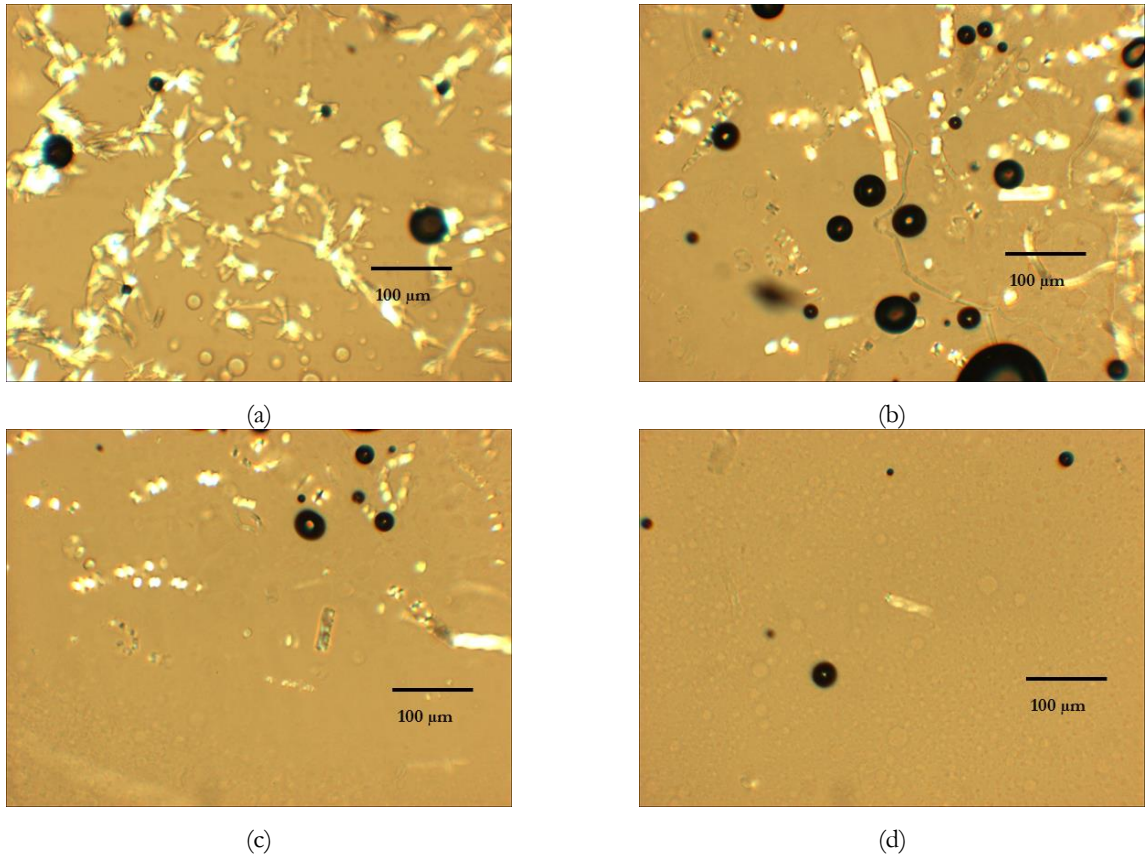


Figura 2.45. Micrografias de luz polarizada da amostra 5% polpa de papel 67% ZnCl₂, 30% água e 3%TBAH a 80 °C: (a) Após 5 minutos do processo de dissolução (b) Após 10 minutos (c) Após 20 minutos (d) dissolução completa após 50 minutos.

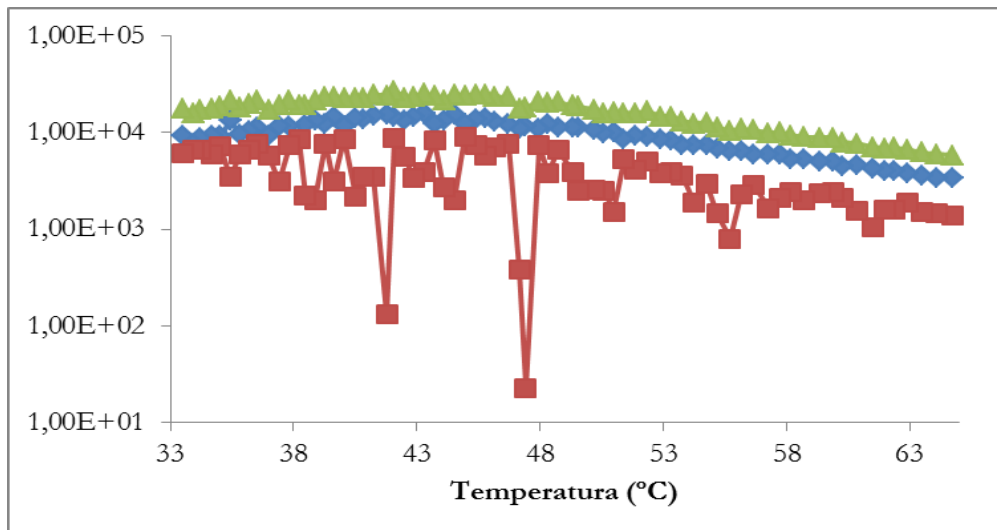


Figura 2.46. Teste Oscilatório 5% polpa de papel 67% ZnCl₂ 28% H₂O 5% TBAH

—◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G': módulo elástico; G'': módulo viscoso

Tensão aplicada 10 Pa; diminuição da temperatura 1 °C/minuto.

Podemos, portanto, concluir que a dissolução da celulose com cloreto de zinco apesar de eficiente apresenta uma viscosidade muito elevada, o que comporta alguns inconvenientes. Com a adição de TBAH observamos que a viscosidade diminui com a presença de 1 % e 3 % de TBAH, aumentando quando se elevava esta quantidade para 5 %. Os valores mais baixos de viscosidade foram atingidos com a mistura que continha 3 % de TBAH.

Na literatura a dissolução com $ZnCl_2$ é bastante conhecida, sabendo-se que quando a concentração deste sal aumenta em solução, esta torna-se consideravelmente mais viscosa. Pensa-se que este comportamento seja devido à estrutura polimérica formada pelo sal que interage com a cadeia de celulose, através de ligações de hidrogénio, formando assim um complexo zinco-celulose mais estável.²⁸ A adição de TBAH pode provocar uma perturbação na estrutura polimérica formada entre o sal e as cadeias de celulose, reduzindo a viscosidade da mistura.

Os mesmos ensaios foram preparados com o TBPH, começando-se inicialmente com uma percentagem de 1 % LI. Como se pode verificar pela Figura 2.47, a dissolução completa foi obtida após 35 minutos do início do processo de dissolução.

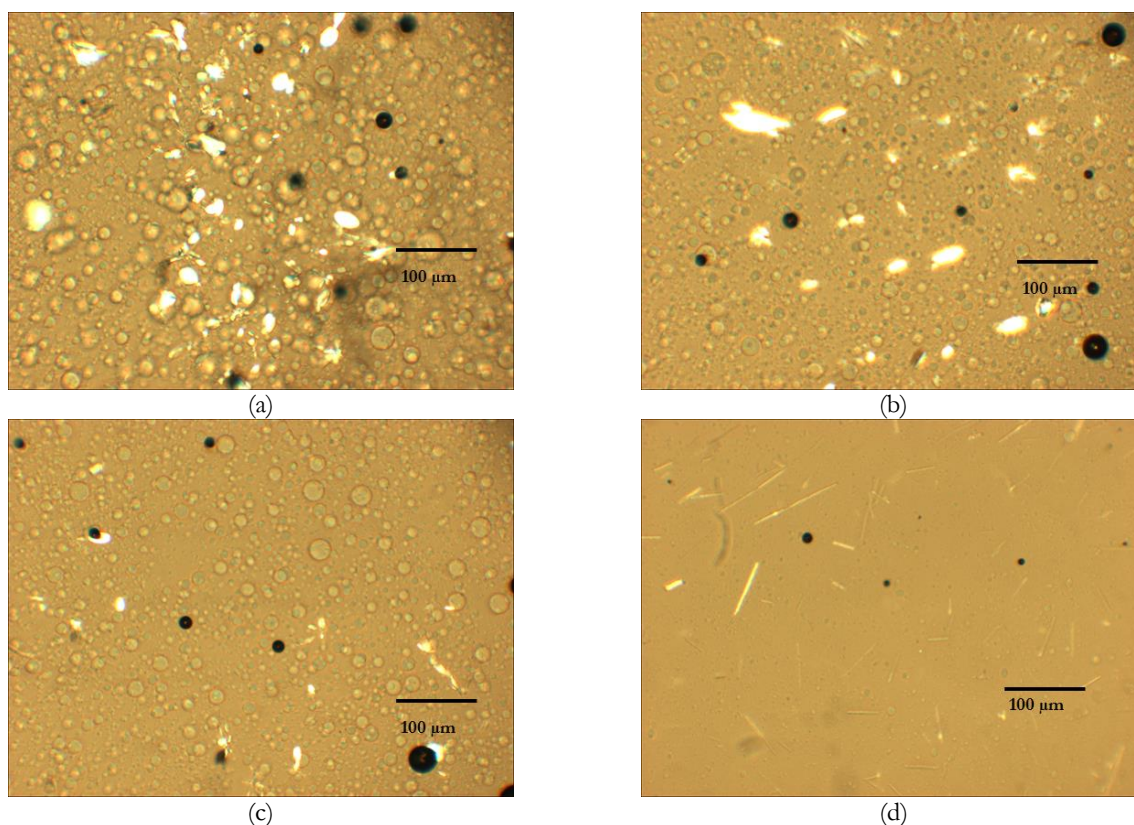


Figura 2.47. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 32% H_2O 1% TBPH a 80 °C: (a) Após 5 minutos do processo de dissolução (b) Após 10 minutos (c) Após 20 minutos (d) dissolução completa após 35 minutos.

Após a dissolução da celulose, a amostra foi sujeita a um teste oscilatório. Na Figura 2.48, verificamos que a amostra apresenta um comportamento sólido, pois G' é superior a G'' . Verifica-se que os valores da viscosidade complexa são praticamente constantes com o aumento da temperatura e na mesma ordem de magnitude que a viscosidade complexa da mistura que não contém LI.

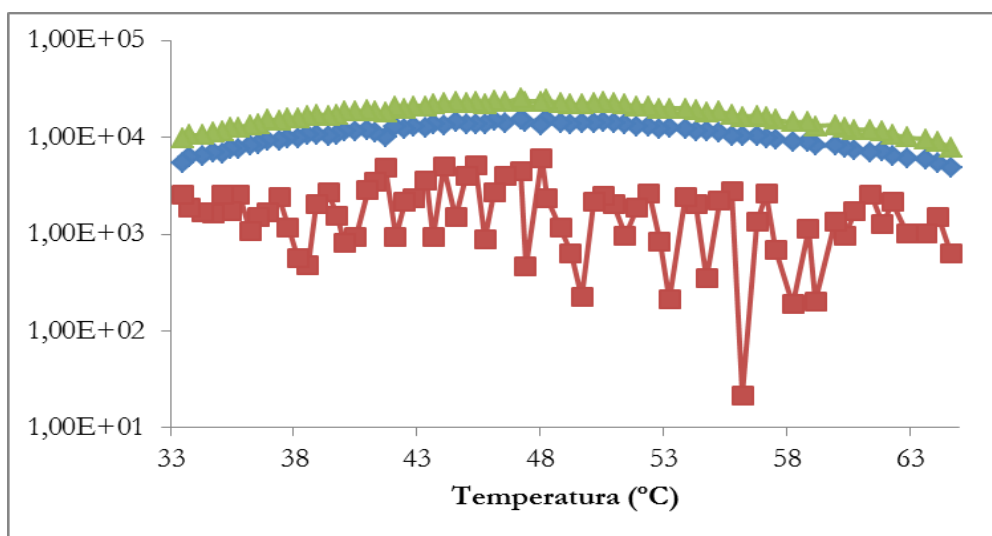


Figura 2.48. Teste Oscilatório 5% polpa de papel 67% ZnCl₂ 32% H₂O 1% TBPH

—◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G' : módulo elástico; G'' : módulo viscoso

Tensão aplicada 10 Pa; diminuição da temperatura 1 °C/minuto.

Aumentando a percentagem de TBPH para 3 %, observa-se que a dissolução está concluída após 35 minutos do início do processo de dissolução, Figura 2.49. Na Figura 2.50 o teste oscilatório desta mistura revela um comportamento predominantemente sólido, de resto, como já verificado nas misturas anteriores. Os valores da viscosidade complexa são ligeiramente superiores aos da mistura anterior, contendo 1% TBPH, e à mistura inicial, sem TBPH.

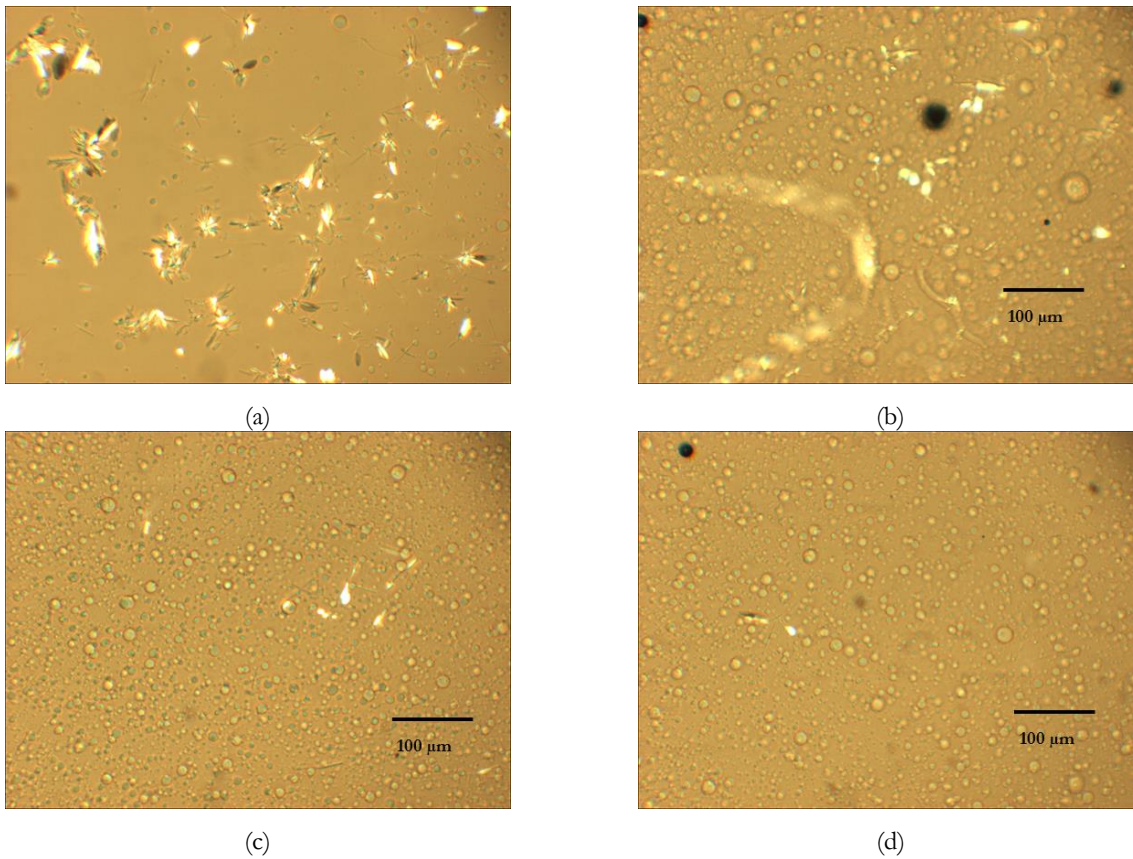


Figura 2.49. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 30% H_2O 3% TBPH a 80 °C: (a) Após 5 minutos do processo de dissolução (b) Após 10 minutos (c) Após 20 minutos (d) dissolução completa após 35 minutos.

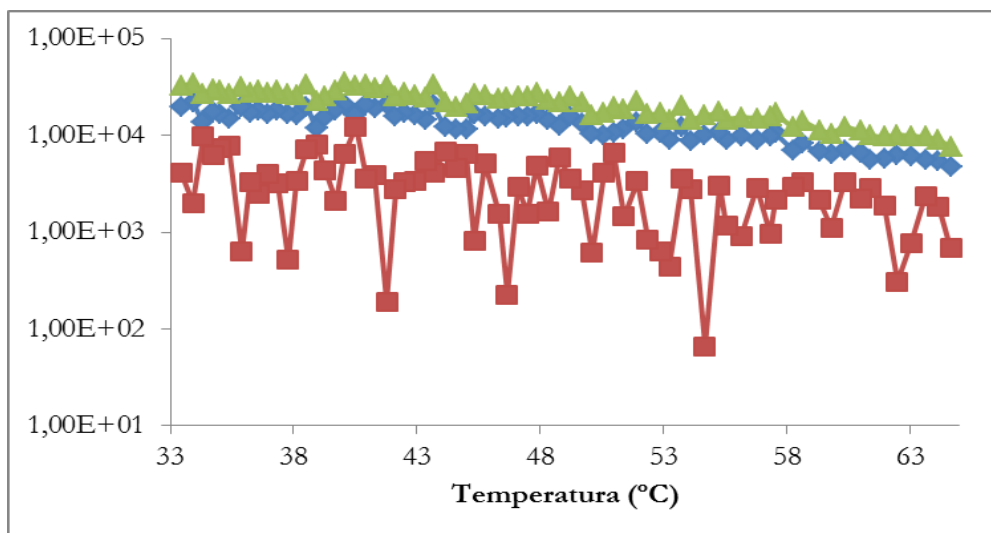


Figura 2.50. 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 30% H_2O 3% TBPH
 —◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G' : módulo elástico; G'' : módulo viscoso

Tensão aplicada 10 Pa; diminuição da temperatura 1 °C/minuto.

Por último foi preparada uma mistura com 5 % TBPH. Na Figura 2.51 encontra-se em detalhe o processo da dissolução. Esta mistura apresenta um comportamento líquido até 43 °C, pois G'' é superior a G' , voltando a apresentar este comportamento a partir os 58 °C. Os valores da viscosidade complexa são os mais baixos comparativamente às restantes amostras, Figura 2.52.

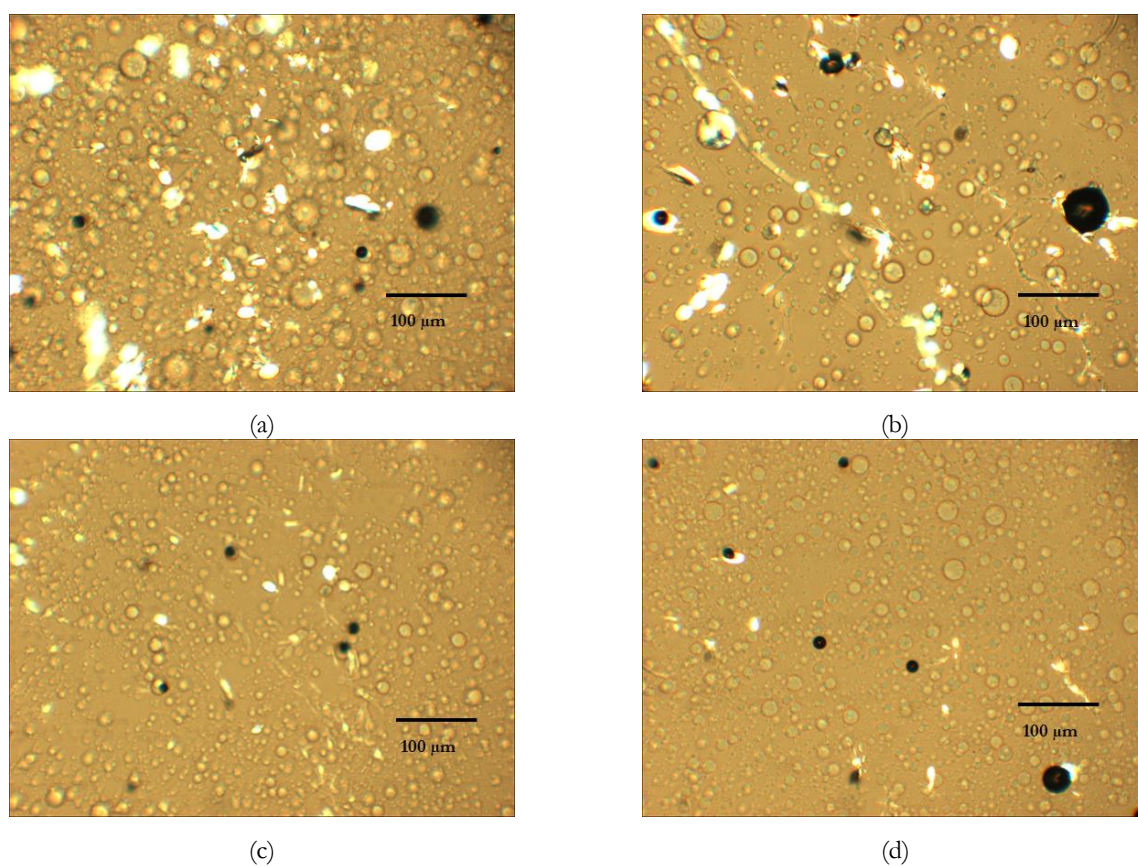


Figura 2.51. Imagem de Microscopia de luz polarizada: 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 28% H_2O 5% TBPH a 80 °C: (a) Após 5 minutos do processo de dissolução (b) Após 10 minutos (c) Após 20 minutos (d) dissolução completa após 35 minutos.

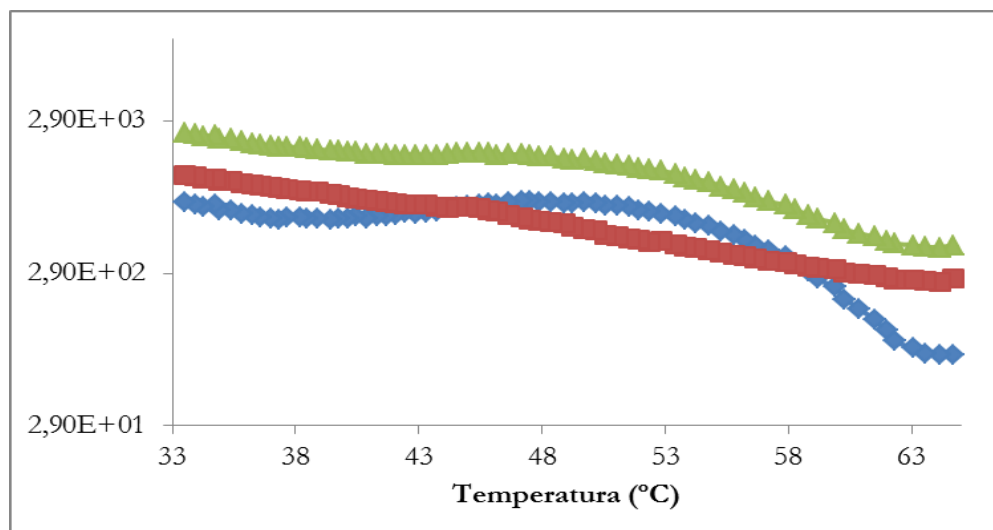


Figura 2.52. 5% polpa de papel 67% ZnCl₂, 28% H₂O e 5% TBPH

—◆— G' (Pa) —■— G'' (Pa) —▲— Viscosidade complexa (Pa.s)

G': módulo elástico; G'': módulo viscoso

Tensão aplicada 10 Pa; diminuição da temperatura 1 °C/minuto.

No final deste estudo verificamos que o TBPH não apresenta um comportamento semelhante ao TBAH. Neste caso a mistura que apresentou os valores da viscosidade complexa mais baixos foi a mistura que continha 5 % TBPH. No entanto, o seu comportamento não se assemelha à mistura inicial (mistura que não contém LI). Verifica-se portanto que o LI com catião amónio tem maior influência na viscosidade final da mistura com ZnCl₂ do que o TBPH. Isto pode sugerir que TBAH consegue perturbar mais eficientemente a estrutura formada pelo sal inorgânico e a estrutura da celulose.

Duas das amostras anteriormente preparadas foram sujeitas a uma análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Após dissolução, ambas as amostras foram liofilizadas e precipitadas com etanol.

As amostras escolhidas para serem analisadas foram a primeira amostra (5 % polpa de papel 67% ZnCl₂ e 33 % H₂O) que não continha LI e a amostra que contem 5% TBAH. A primeira amostra sem LI apresentou pequenos fragmentos cristalinos, como se pode observar pela Figura 2.53.

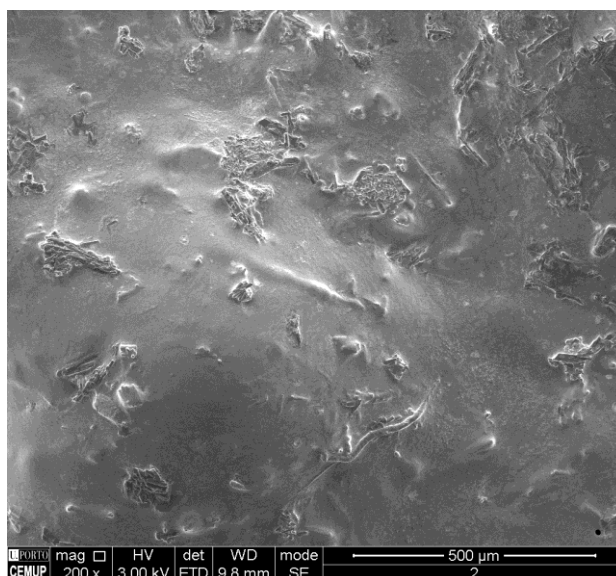


Figura 2.53. Imagem SEM da amostra contendo 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ e 33% H_2O .

Seguidamente esta amostra foi sujeita a um processo de precipitação com etanol. Na Figura 2.54 é possível observar a morfologia do produto regenerado que foi significativamente alterada, apresentando uma textura rugosa onde se conseguem observar as fibras fundidas numa estrutura não muito homogénea.

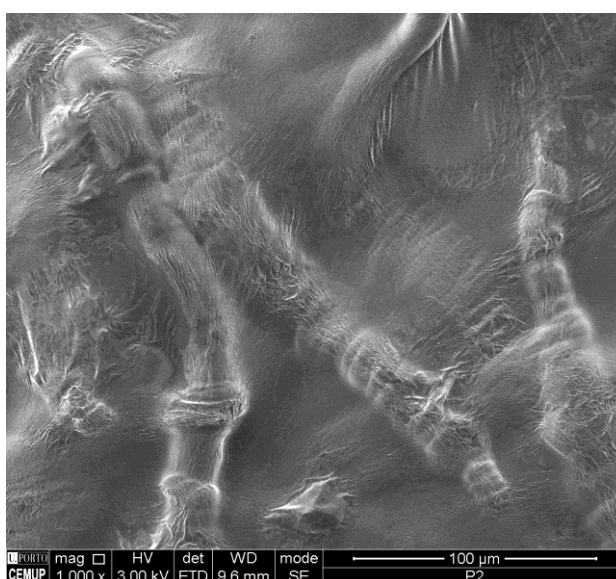


Figura 2.54. Imagem SEM da amostra 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 33% H_2O precipitada.

A mesma análise foi realizada para a amostra 5 % polpa de celulose 67 % $ZnCl_2$ 28 % H_2O e 5 % TBAH. Após análise de SEM desta amostra verificou-se a ausência de fibras após dissolução, indicando desta forma a dissolução completa, como se observa na Figura 2.55.

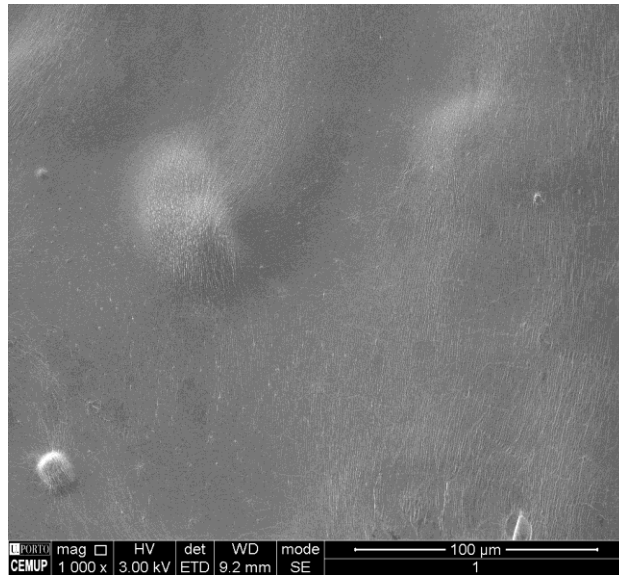


Figura 2.55. Imagem SEM da amostra 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 28% H_2O e 5% TBAH.

Tal como se efetuou para a amostra anterior também aqui esta amostra foi sujeita a precipitação com etanol (Figura 2.56).

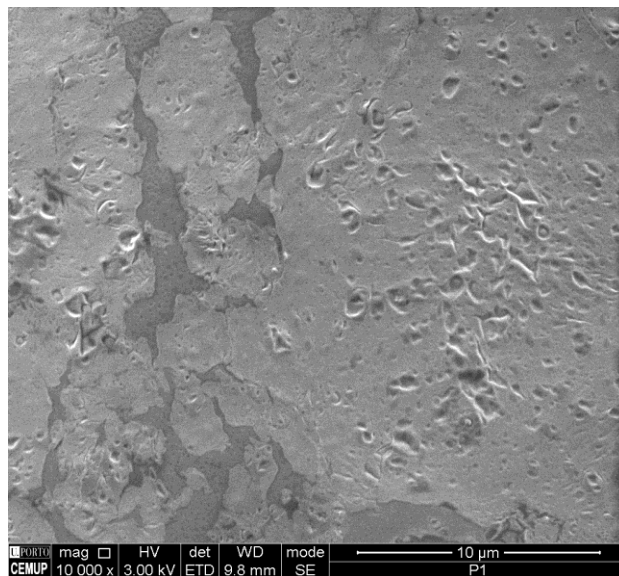


Figura 2.56. Imagem SEM da amostra 5% polpa de papel 67% $ZnCl_2$ 28% H_2O e 5% TBAH precipitada.

Como se pode verificar na Figura 2.56 não é evidente a presença de fibras, indicando claramente que a presença do LI provoca alterações ao nível da dissolução.

2.7 Resultados do estudo da dissolução com solventes eutéticos

Para o estudo da dissolução da celulose com os solventes eutéticos foi utilizada a mistura cloreto de colina e ureia. Da literatura sabe-se que estes dois sais formam uma mistura eutética na proporção 1:2 de cloreto de colina e ureia, respetivamente.²¹

Primeiramente foi preparada a mistura eutética, sendo posteriormente colocada num evaporador rotativo a 60 °C, de modo que a mistura ficasse líquida. Posteriormente preparou-se a amostra contendo 3 % de pasta de papel e 97 % da mistura eutética. O processo de dissolução, numa primeira fase, ocorreu a temperatura ambiente, mas uma vez que a dissolução não ocorria, a amostra foi sujeita a uma temperatura de 70 °C sob agitação constante até se verificar a dissolução. Apesar da temperatura elevada, não foi observada dissolução da celulose como se observa na Figura 2.57.

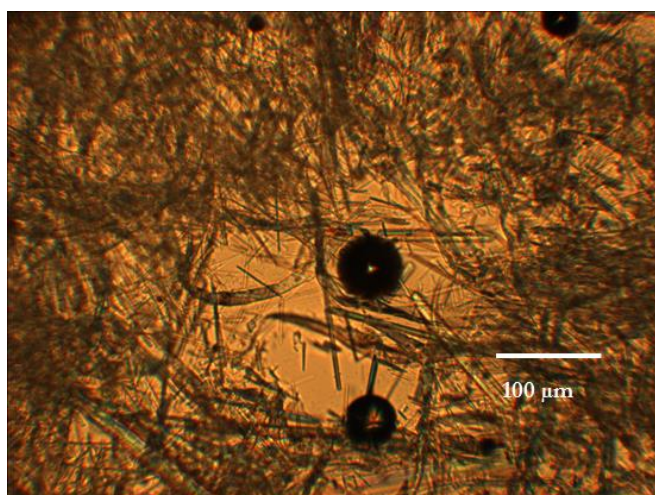


Figura 2.57. Micografia de uma amostra de 3% polpa de papel 97% Cloreto de colina:ureia (1:2).

Numa segunda fase, foi preparada uma mistura eutética com cloreto de colina e cloreto de zinco ($\text{ChCl}:\text{ZnCl}_2$), numa proporção 1:1. O procedimento de preparação da mistura foi idêntico ao relatado anteriormente.²⁹

Preparou-se uma amostra que apresentava 3 % polpa de papel e 97 % da mistura eutética cloreto de colina e cloreto de zinco (1:1). No processo de dissolução recorreu-se também a temperaturas elevadas para facilitar o processo, mas infelizmente não foi observada dissolução do material celulósico (Figura 2.58)



Figura 2.58. Imagem de uma amostra de 3% polpa de papel 97% cloreto de colina:cloreto de zinco (1:1).

A proporção de cloreto de zinco na mistura foi variada, tendo sido preparadas mais duas misturas, uma na proporção 1:2 e outra 1:3,5 cloreto de colina e cloreto de zinco, respetivamente. Em ambas as misturas o aumento do cloreto de zinco não contribuiu para o sucesso na dissolução, como se observa nas fotografias seguintes (Figura 2.59).



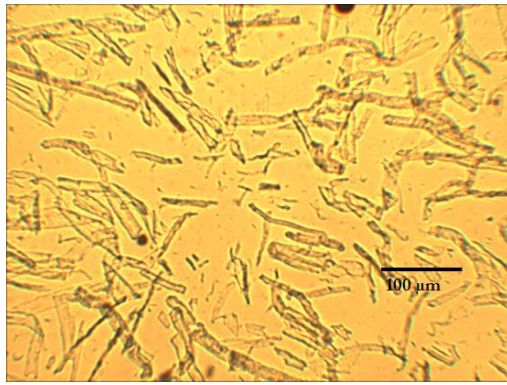
(a)



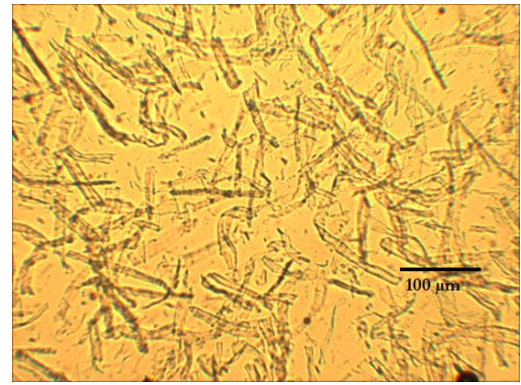
(b)

Figura 2.59. Imagens das amostras: (a) 3 % polpa de papel 97% cloreto de colina:cloreto de zinco (1:2) (b) 3% polpa celulose 97% cloreto de colina:cloreto de zinco (1:3.5).

As duas amostras acima representadas foram, posteriormente, observadas através de um microscópio de luz polarizada (Figura 2.60). Esta técnica permitiu concluir que a dissolução não foi eficiente, contudo é possível observar que o tamanho das fibras se encontrava bastante mais reduzido.



(a)



(b)

Figura 2.60. Imagens de Microscopia de luz polarizada: (a) cloreto de colina:cloreto de zinco (1:2) (b) cloreto de colina:cloreto de zinco (1:3,5).

Capítulo 3

Conclusões

Ao longo deste trabalho foi estudada a dissolução da celulose em diferentes LIs, com diferentes catiões (tetrabutilamônio ou tetrabutilfosfônio) e aniões (fluoreto, cloreto e acetato). Verificou-se que na maioria dos casos o LI puro não apresentava uma boa capacidade de dissolução. No entanto, adicionando DMSO e otimizando a razão entre DMSO e LI, foi possível desenvolver alguns sistemas com muito potencial de dissolução, mesmo de celulose de peso molecular superior, como é o caso da polpa de papel.

O sistema TBPF/DMSO, para concentrações mais elevadas de celulose, não se revelou um bom solvente. Contudo, para concentrações mais baixas de celulose o nível de dissolução é assinalável, apesar do seu poder de dissolução não ser tão significativo como o do sistema constituído por TBAF.

As amostras compostas pelo anião cloro não apresentaram uma boa performance de dissolução. Pensa-se que estes resultados insatisfatórios estejam relacionados com o volume do anião e sua incapacidade de penetrar na densa estrutura de celulose.

De todos os sistemas testados, o solvente com catião tetrabutilamônio apresenta melhor poder de dissolução em conjunto com o anião fluor, TBAF. Com este LI foi possível dissolver tanto Avicel microcristalina como polpa de papel; esta última apresentou maior dificuldade de dissolução devido essencialmente ao seu maior peso molecular.

Concluiu-se, por fim, que a dissolução da celulose é bastante favorável quando esta é realizada para uma razão de TBAF/DMSO de 1:3 (75 % DMSO e 25 % de LI).

Apesar de serem claras as diferenças na capacidade de dissolução quando são variados os catiões e aniões ou razão entre DMSO e LI o processo é bastante complexo e para o total entendimento do seu mecanismo é necessário conduzir um maior número de experiências.

O resultado do estudo dos limites de dissolução permitiram concluir que o anião hidróxido aliado a 40 % de água conduz à dissolução da celulose desde que a percentagem de LI, TBAH ou TBPH, seja superior a 20 %.

A dissolução da celulose com cloreto de zinco com a adição de 3 % TBAH é a mais eficiente, podendo concluir que este LI consegue de forma mais eficaz destabilizar a estrutura polimérica que provoca a elevada viscosidade neste tipo de dissoluções. Para atingir resultados semelhantes com TBPH é necessário que a percentagem deste seja de 5 %.

Dos sistemas testados com solventes eutéticos, apesar de não se verificar em nenhum dos casos a total dissolução da celulose, verifica-se que a mistura eutética cloreto de colina: cloreto de zinco apresenta características de dissolução mais eficientes do que a mistura cloreto de colina: ureia.

Capítulo 4

Experimental

4.1 Material e métodos

A dissolução da celulose foi testada com diferentes tipos de celulose: Avicel PH-101 com grau de polimerização estimado em 260 sendo o teor de matéria seca próxima dos 100 %, fornecida pela Fluka/Sigma Aldrich. Foi também utilizada polpa de papel com um grau de polimerização cerca de 600. A diferença entre celuloses não se prende apenas no peso molecular. A celulose Avicel é um produto comercial microcristalino de pureza muito superior à polpa de papel Domjö.



(a) (b)
Figura 4.1. (a) celulose microcristalina Avicel; (b) polpa de papel da fábrica sueca Domjö

Os Compostos químicos usados para a preparação dos LIs foram: hidróxido de tetrabutilamônio, TBAH (1.0M solução em metanol), fornecido pela Sigma-Aldrich; hidróxido de tetrabutilfosfônio, TBPH (40 % m/m solução aquosa), fornecida pela Rhodia; dimetilsulfóxido, DMSO fornecido pela Fisher Chemical; ácido clorídrico, HCl (34-37 % m/m), fornecido pela Labsolve e ácido fluorídrico, HF (48 % m/m), fornecido pela Riedel-de Haën.

Os compostos químicos utilizados na dissolução da celulose: Cloreto de zinco ($\geq 98\%$), fornecido pela Sigma-Aldrich; cloreto de colina, fornecida pela Sigma; ureia ($99,5\%$), fornecida pelo Acros Organics; brometo de tetrabutilamônio (99%), fornecido pela Acros Organics; brometo de tetrapropilamônio (98%), fornecido pelo Acros Organics; hidróxido de tetraoctilamônio (28% em etanol), fornecido pela Fluka purum; hidróxido de tetrametilamônio pentahidratado (97%), fornecido pela Aldrich Chemical Company, Inc; Acetato de tetrabutilfosfônio (97%).

Os LI utilizados na dissolução da celulose foram preparados no nosso laboratório através da neutralização do TBAH, Figura 4.2, ou TBPH, Figura 4.3, com HF ou HCl. E da neutralização do TBPH com ácido acético, sendo posteriormente secos a 50°C no evaporador rotativo a pressão reduzida.

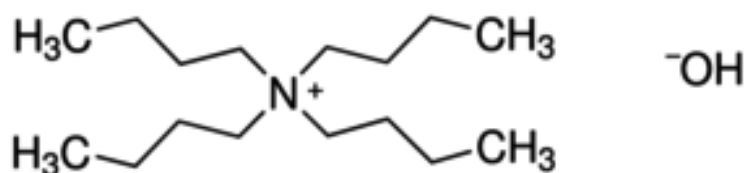


Figura 4.2. Estrutura do solvente Hidróxido de tetrabutilamônio, TBAH.

(Figura adaptada de Sigma-Aldrich)

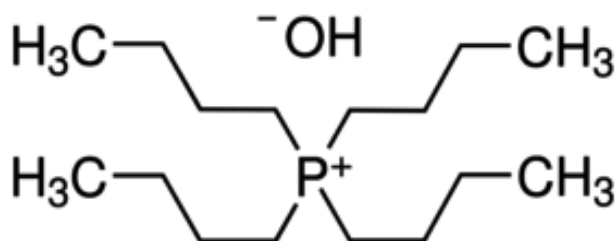


Figura 4.3. Estrutura do solvente Hidróxido de tetrabutilfosfônio, TBPH.

(Figura adaptada de Sigma-Aldrich)

Preparação das amostras para o estudo da influência da variação do catião e anião

Foram preparadas amostras com os dois tipos de celulose mencionados. Para ambas, o procedimento utilizado foi o mesmo. Numa balança foram pesados inicialmente a celulose, cuja concentração variava entre 0.5 e 5 %, LI e DMSO.

Em alguns casos, foram preparadas amostras sem DMSO, para inferir sobre a capacidade do LI sozinho. A Tabela 1, abaixo apresentada, resume as diferentes composições das amostras preparadas ao longo deste trabalho.

Tabela 1: Composição das amostras preparadas

Celulose	Celulose (%)	LI	LI (%)	DMSO (%)
Avicel PH-101	0,5	TBAF	25	75
	5		25	75
	5		5	95
	5		95	—
	5		15	85
	0,5		5	95
	5		15	85
	0,5		5	95
Polpa de Papel	0,5	TBAF	5	95
	0,5		5	95
	5		25	75
	0,5		25	75
	0,5		15	85
Avicel PH-101	0,5	TBPF	95	—
	0,5		15	85
	0,5		25	75
	5		95	—
	5		15	85
	5		25	75
Polpa de Papel	0,5	TBPF	25	75
	0,5		95	—
	0,5		5	95
	0,5		15	85
Avicel PH-101	0,5	TBPCI	15	85

	0,5		25	75
Avicel PH-101	0,5	TBACl	25	75
Avicel PH-101	1	TBPAc	25	75
	3		25	75
	5		25	75
Avicel PH-101	2	TMAH	25	75
	5		25	75
Avicel PH-101	5	TOAH	25	74

Preparação das amostras para o estudo da dissolução com Cloreto de Zinco

As amostras com o solvente $ZnCl_2$ foram preparadas a uma temperatura de 73 °C com agitação constante. As amostras foram analisadas através da Microscopia de Luz Polarizada para se concluir quanto à sua dissolução. Estas amostras foram analisadas após 5, 10 minutos e 20 minutos de dissolução e no final do processo. Na Tabela 2 encontram-se esquematizadas todas as amostras preparadas com este sistema.

Tabela 2: Composição das amostras preparadas com Cloreto de Zinco

Polpa de papel (%)	$ZnCl_2$ (%)	H_2O (%)	LI	LI (%)
5	67	33	-	-
5	67	32	TBAH	1
5	67	30	TBAH	3
5	67	28	TBAH	5
5	67	32	TBPH	1
5	67	30	TBPH	3
5	67	28	TBPH	5

Preparação das amostras para o estudo do limite de dissolução TBAH, TBPH, TBAF e TBPF.

As amostras foram preparadas com 5% de Avicel PH-101 à temperatura ambiente e sobre agitação durante o tempo necessário à sua dissolução. Para este teste apenas se variou o rácio LI-DMSO.

Visto que TBAH e TBPH se encontram em solução aquosa a 40%, estes foram sujeitos a um processo de liofilização durante um período que não excedia as 17h. Desta forma é possível garantir que praticamente toda a água foi retirada.

4.2 Técnicas

Microscopia de Luz Polarizada

As amostras depois de preparadas foram observadas através do microscópio de luz polarizada, com uma ampliação de 10 vezes. Este equipamento permite averiguar se o material se dissolveu completamente ou não. Caso a dissolução seja incompleta, é possível a observação de fibras de celulose assim como das suas regiões mais cristalinas que se manifestam pelo aumento do brilho (birrefringência). Se a dissolução for bem sucedida, as fibras deixarão de ser observadas e a birrefringência da amostra diminui.

Este procedimento foi utilizado com todas as amostras preparadas.

Reómetro (P25)

A viscosidade e propriedades viscoelásticas das amostras monofásicas (isto é, amostras em que a celulose se dissolveu completamente) foram determinadas através de um reómetro StressTech, com um sistema de medida P25 (cone e prato). Numa primeira fase foi feito um teste de variação de tensão, com uma tensão aplicada entre os 0.5715-20.00 Pa em 30 passos lineares, a uma frequência constante de 1Hz.

Posteriormente e determinada a região de viscoelasticidade linear e respetiva tensão (usou-se o valor de 8 Pa para os testes oscilatórios subsequentes), as amostras foram sujeitas ao teste oscilatório de varrimento de frequência.

Neste teste a temperatura foi mantida constante, 20 °C.

Para os sistemas com $ZnCl_2$ foram realizados também testes de variação de temperatura, a temperatura foi diminuída de 65 para 33 °C à velocidade de 1 °C/minuto com uma tensão constante de 10 Pa e uma frequência constante de 0.1Hz.

DLS

Amostras com diferentes graus de concentração de celulose foram sujeitas à técnica (DLS) para estudar o tamanho das partículas dissolvidas. O estudo foi realizado tanto para o solvente TBAH como TBPH. Desta forma será possível estudar parte do comportamento destes dois solventes no mecanismo de dissolução.

SEM

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na incidência de um feixe de eletrões num local da amostra e subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material-alvo. O feixe electrões apresenta uma tensão que varia entre 0 e 40KV, sendo focado por um sistema de lentes eletromagnéticas. Da interação do feixe de eletrões com a amostra resulta a emissão de diferentes tipos de radiação e eletrões, entre

os quais um tipo de elétrons emitidos (elétrons secundários) que são utilizados na formulação da imagem da amostra.³⁰

Para uma amostra ser sujeita a esta técnica tem que respeitar alguns requisitos, como apresentar boa condutividade elétrica superficial; suportar o vácuo, pois a utilização do feixe de elétrons torna necessário o uso do vácuo; e estabilidade física e química, nas condições de interação e observação com o feixe de elétrons.

Assim esta técnica permite a observação de imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução.³⁰

Após a dissolução da celulose, as amostras foram também avaliadas por microscopia eletrônica de varrimento. Esta técnica permite produzir imagens de alta resolução da superfície das amostras e assim é possível verificar, por exemplo, em que medida as regiões cristalinas das amostras são afetadas após a dissolução com LI.

RMN ¹H (Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Protão)

A Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Protão apresenta propriedades magnéticas que têm origem na interação entre um átomo num campo externo forte. Estas propriedades podem ser utilizadas para fornecer informações químicas.³¹

Do ponto de vista da mecânica quântica as partículas (protões, neutrões e elétrons) possuem uma propriedade chamada spin nuclear que pode assumir apenas valores de +1/2 ou -1/2. Quando um núcleo (protão ou neutrão) apresenta um número par de subpartículas (protões ou neutrões) os spins cancelam-se e, deste modo, o núcleo do átomo não apresenta nenhum momento magnético. No entanto, alguns átomos como ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁵N, ¹⁹F, ²³Na, entre outros, apresentam um spin total diferente de zero, o que irá gerar momento magnético. O átomo de hidrogénio é o mais importante para esta técnica, pois é altamente magnético, o que o torna bastante sensível ao RMN.³¹

A técnica de RMN é utilizada com núcleos com momento magnético não nulo, ou seja, com spin $I \neq 0$. Esta técnica resulta de transições entre níveis energéticos correspondentes às diferentes orientações permitidas do spin, quando o núcleo se encontra sujeito à ação de um campo magnético.³¹

Para garantir que a estrutura dos solventes não seria alterada pelo processo de liofilização foi utilizada esta técnica. Os solventes utilizados no estudo de dissolução da celulose, TBAH e TBPH encontram-se em solução aquosa a 40%. Para estudar o efeito da dissolução na ausência de água, estes solventes foram sujeitos a um processo de liofilização para garantir que a percentagem de água seria praticamente inexistente.

Bibliografia

1. Dogan, H.; Hilmioglu, N. D., *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75* (1), 90-94.
2. Zhao, D. S.; Li, H.; Zhang, J.; Fu, L. L.; Liu, M. S.; Fu, J. T.; Ren, P. B., *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87* (2), 1490-1494.
3. Medronho, B.; Romano, A.; Miguel, M. G.; Stigsson, L.; Lindman, B., *Cellulose* **2012**, *19* (3), 581-587.
4. Pinkert, A.; Marsh, K. N.; Pang, S. S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (22), 11121-11130.
5. Lindman, B.; Karlstrom, G.; Stigsson, L., *J. Mol. Liq.* **2010**, *156* (1), 76-81.
6. aBiermann, O.; Hadicke, E.; Koltzenburg, S.; Muller-Plathe, F., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40* (20), 3822; bYamane, C.; Aoyagi, T.; Ago, M.; Sato, K.; Okajima, K.; Takahashi, T., *Polym. J.* **2006**, *38* (8), 819-826.
7. Bodvik, R.; Dedinaite, A.; Karlson, L.; Bergstrom, M.; Baverback, P.; Pedersen, J. S.; Edwards, K.; Karlsson, G.; Varga, I.; Claesson, P. M., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *354* (1-3), 162-171.
8. Zhang, L. N.; Ruan, D.; Gao, S. J., *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2002**, *40* (14), 1521-1529.
9. Heinze, T.; Koschella, A., *Polímeros* **2005**, *15*, 84.
10. Weingaertner, H., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, *47* (4), 654-670.
11. Peric, B. M., Esther; Sierra, Jordi; Cruañas, Robert; Garau, M. Antonia, *Transworld Research Network* **2012**, 89-113.
12. Freemantle, M., *Royal Society of Chemistry* **2010**.
13. J. D. Holbrey, K. R. S., *Clean Products and Processes* **December 1999**, *1* (4), 223-236.
14. Kubisa, P., *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (12), 1333-1347.
15. Vitz, J.; Erdmenger, T.; Haensch, C.; Schubert, U. S., *Green Chem.* **2009**, *11* (3), 417-424.
16. Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (18), 4974-4975.
17. Heinze, T.; Dicke, R.; Koschella, A.; Kull, A. H.; Klohr, E. A.; Koch, W., *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (6), 627-631.
18. Lu, F. C.; Ralph, J., *Plant J.* **2003**, *35* (4), 535-544.
19. Heinze, T.; Kohler, S., In *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*., Vol. 1033; Liebert, T. F.; Heinze, T. J.; Edgar, K. J., Eds.; Amer Chemical Soc: Washington, **2009**, pp 103-118.
20. Ostlund, A.; Lundberg, D.; Nordstierna, L.; Holmberg, K.; Nyden, M., *Biomacromolecules* **2009**, *10* (9), 2401-2407.
21. Zhang, Q.; Vigier, K. D. O.; Royer, S.; Jerome, F., *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (21), 7108-7146.
22. Fischer, S.; Leipner, H.; Thummler, K.; Brendler, E.; Peters, J., *Cellulose* **2003**, *10* (3), 227-236.
23. Leipner, H.; Fischer, S.; Brendler, E.; Voigt, W., *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (15), 2041-2049.

24. Grinshpan, D., Savitskaya, T., Tsygankova, N., *Minsk: Chemical problems of the development of new materials and technologies* **2003**.
25. Zhang, S. A.; Li, F. X.; Yu, J. Y.; Hsieh, Y. L., *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81* (3), 668-674.
26. Zhao, Y. L., Xiaomin; Wang, Jianji; et al., *Chemphyschem* **2012**, *13* (13), 3126-3133.
27. Abe, M. F., Yukinobu; Ohno, Hiroyuki, *Chemical communications* **2012**, *48* (12), 1808-1810.
28. Xu, Q., *West Lafayette: Purdue University* **1996**.
29. A. P. Abbott, D. B., G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *Chemical communications* **2003**, 70-71.
30. Berenice Anina Dedavid, C. I. G. G. M., Edipucrs.
31. António Rocha Gonsalves, T. P. M., Imprensa da Univ. de Coimbra.