

Solventes verdes na química da celulose: Estudo da dissolução do biopolímero em misturas binárias de líquido iônico/solvente molecular.

Thais A. Bioni^{1,2} (IC), Omar A. El Seoud¹ (PQ), Lincoln G. Couto² (PQ), Guilherme Favarin¹ (IC) Elizabeth P. G. Arêas¹ (PQ).

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP; ² Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, SP.

Palavras Chave: líquido iônico, celulose, mistura binária, condutividade, viscosidade.

Introdução

A celulose é o polímero natural mais abundante conhecido. Sua estrutura é linear e semi-cristalina, sendo insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. A investigação de sua solubilidade é, portanto, relevante para a definição de condições adequadas para sua derivatização, ex: em ésteres e éteres, especialmente sob condições homogêneas, que fornecem melhor controle reacional.¹

Neste trabalho,² foi investigada a dissolução de celulose em misturas do líquido iônico (LI) cloreto de 1-*alil*-3-metilimidazólio e os solventes moleculares (SM) dimetilsulfóxido (DMSO) e *N,N*-dimetilacetamida (DMAC). A mistura com SM visa diminuir a viscosidade do meio, o que aumenta a difusão dos reagentes, além de melhorar a transferência de massa e calor.

Resultados e Discussão

Adições consecutivas da celulose (microcristalina (MCC) e algodão mercerizada, algodão-M) sobre as misturas binárias LI/SM, de composição variando em toda a faixa de fração molar do LI (χ_{LI}) em intervalos de 0,1, foram efetuadas a 60°C, sob agitação, até atingir-se o limite de solubilidade do biopolímero em cada caso (Fig. 1).

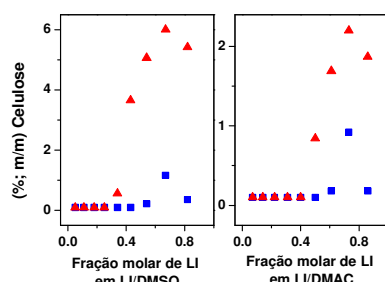


Figura 1. Porcentagem de celulose dissolvida (MCC (▲) e algodão-M (■)) em % (m/m) em função da variação da fração molar de LI.

Medidas de condutividade dos sistemas com e sem celulose apresentaram curvas com um máximo em cerca de $\chi_{(LI)} = 0,3$. A diferença entre as duas curvas, no entanto, revelou um mínimo em $\chi_{(LI)} = 0,67$ coincidente com o máximo de dissolução da celulose em LI/DMSO e LI/DMAC (Fig. 1) e com sua viscosidade (Fig.2).

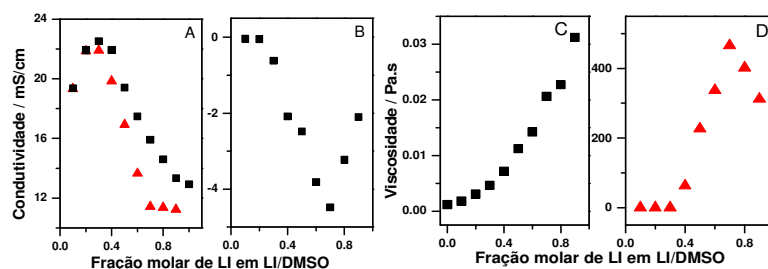


Figura 2. Condutividade das amostras (A) sem celulose (■) e com celulose (▲); variação da condutividade entre amostras (B); viscosidade de amostras sem celulose (■) e com celulose (▲) em concentração de saturação, respectivamente (C e D).

As morfologias finais das celulosas regeneradas após tratamento com LI/SM foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Verificou-se um marcante efeito do solvente misto LI/SM, em particular LI/DMSO, a $\chi_{LI} = 0,67$, na estrutura da fibra regenerada (Fig. 3).

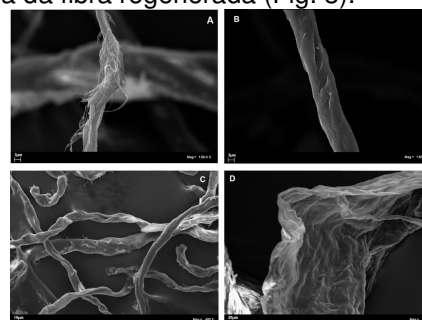


Figura 3. Micrografias (MEV) de celulose de algodão nativa (A;1500x); mercerizada (B;1500x); regenerada de LI/DMAC, $\chi_{LI} = 0,67$ (C;400x); regenerada de LI/DMSO $\chi_{LI} = 0,67$ (D;400x).

Conclusões

O mínimo de condutividade em $\chi_{LI} = 0,67$ foi atribuído ao máximo das interações nesse ponto entre o contra-íon Cl^- do LI com grupos OH da celulose, levando ao máximo de dissolução e consequente aumento na viscosidade ali observados. Em decorrência, a condutividade devida aos íons Cl^- livres atinge seu mínimo, conforme constatado. Ao SM atribui-se o papel de estabilização do cátion remanescente do LI.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

¹ Nawaz, H.; Pires, P. A. R.; Bioni, T. A.; Arêas, E. P. G.; El Seoud, O. A. *Cellulose*, **21**, p. 1193, 2014;

²Bioni, T.A.; Arêas, E. P. G.; Couto, L. G.; Favarin, G.; El Seoud, O.A. *Nord. Pulp Paper Res. J.*, in print.