

Aplicação de Cloreto de 1-Alil-3-(1-butilimidazólio) na Síntese de Ésteres de Celulose

Shirley Possidonio (PQ); Ludmila C. Fidale (PG); Omar A. El Seoud (PQ)*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, 05513-970 São Paulo, S. P., Brasil

*E-mail: elseoud@iq.usp.br

Palavras Chave: acetato de celulose, butirato de celulose; líquidos iônicos; Cloreto de 1-Alil-3-(1-butilimidazólio)

Introdução

Líquidos iônicos, LIs, são compostos apenas de íons e são líquidos a temperaturas $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Existe um crescente interesse pelo uso destas substâncias e isso se deve a sua flexibilidade estrutural que oferece, em princípio, um número ilimitado de compostos, cujas propriedades podem ser adequadas conforme a necessidade do pesquisador.¹⁻³ LIs dissolvem mono-, di- e oligossacarídeos, nanopartículas metálicas e biopolímeros (celulose, amido etc).^{4,5} No caso particular da celulose, estes compostos têm sido utilizados como meio de dissolução e funcionalização do biopolímero para obter ésteres de ácidos mono- e di- carboxílicos, sulfonatos e éteres,⁵⁻⁸ mas ainda é necessário mais trabalho a fim de explorar plenamente as vantagens destes solventes "verdes" e de tornar a sua utilização economicamente atraente.

Neste trabalho foi empregado pela primeira vez cloreto 1-alil-3-(1-butil) imidazólio, AlBulmCl, na funcionalização de celulose. Foram obtidos acetatos e butiratos de celulose, assim como seus ésteres mistos, através da otimização das condições de acetilação homogênea de celulose micro-cristalina (MCC).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados da acilação da MCC por anidridos acético e butírico. A obtenção do triacetato exige 50% em excesso de anidrido acético e um tempo de 24h. Nos experimentos relatados (2 a 5), temos utilizado razões de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{UGA}$ (unidade de glicose anidra) para conseguir GS (grau de substituição) de 1,8; 2,0 e 2,4; os valores obtidos foram 1,7; 2,0 e 2,4, respectivamente. Ou seja, ao contrário do processo industrial, qualquer GS pode ser obtido diretamente por este procedimento. Os experimentos 5 e 6 mostram que a reação com anidrido butírico é menos eficiente do que com o anidrido acético. Assim, mais tempo (48 versus 24 h) é necessário para se obter o tributirato. Isto é facilmente explicado pelo fato de que o volume molar de anidrido butírico é 1,73 vezes maior que o de anidrido acético. Além disso, a hidrólise deste último (reação modelo para transferência de acila) é três vezes mais rápida que a do anidrido butírico.⁹

Tabela 1. Resultados da funcionalização de MCC por anidridos de ácidos carboxílicos em AlBulmCl.

Exp.	$(\text{RCO})_2\text{O}$	GS Planejado	$(\text{RCO})_2\text{O}/\text{UGA}$	Temp o (h)	GS Obtido
1	Acético	3,0	4,5	24	2,9
2	Acético	1,8	2,7	24	1,7
3	Acético	2,0	3,0	24	2,0
4	Acético	2,4	3,6	24	2,4
5	Butírico	3,0	4,5	24	2,0
6	Butírico	3,0	4,5	48	2,7

Obtivemos também resultados interessantes na síntese de ésteres mistos acetatos/butiratos (p. ex, $\text{DS}_{\text{total}} = 2,9$; $\text{DS}_{\text{acet.}} = 2,5$; $\text{DS}_{\text{butir.}} = 0,4$) e foi possível verificar que a composição destes, portanto seu caráter hidrofílico/hidrofóbico, pode ser "ajustada" por uma combinação de quantidades relativas de anidridos utilizados e respectiva ordem de introdução de cada reagente. Usando um procedimento de "salting out" foi possível recuperar e reciclar o LI, sem perda de eficiência do mesmo.

Conclusões

AlBulmCl é um solvente adequado para a dissolução e funcionalização de celulose, pois seu uso proporciona reprodutibilidade e facilidade de controle do GS. A estrutura dos ésteres mistos de celulose pode ser controlada usando o protocolo experimental adequado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e o CNPq por bolsa de produtividade em pesquisa para O. A. El Seoud.

¹ Poole, C. F., *J. Chromatogr. A* **2004**, 1037, 49.

² Wassescheid, P.; Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.

³ Chiappe C.; Pieraccini, D., *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 275.

⁴ Kumar A.; Murugesan, S.; Pushparaj, V.; Xie, J.; Soldano, C.; John, G.; Nalamasu, O.; Ajayan, P. M.; Linhardt, R. J., *Small* **2007**, 3, 429.

⁵ El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze T., *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2629.

⁶ Kosan, B.; Michels, C.; Meister, F., *Cellulose* **2008**, 15, 59.

⁷ Feng, L.; Chen, Z.-L., *J. Mol. Liq.* **2008**, 142, 1.

⁸ Heinze, T.; Dorn, S.; Schoebitz, M.; Liebert, T.; Koehler, S.; Meister, F., *Macromol. Symp.* **2008**, 262, 8.

⁹ El Seoud, O. A.; Bazito, R. C.; Sumodjo, P. T.; *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 562.