

## REACÃO DE GRAFTIZAÇÃO DA GOMA DE CAJUEIRO COM POLIACRILAMIDA POR MEIO DO MÉTODO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Jalma M. Klein<sup>1</sup>, Vanessa Silva de Lima<sup>1</sup>, José Manoel Couto da Feira<sup>1</sup>, Rosmary Nichele Brandalise<sup>2</sup>, Maria Madalena de Camargo Forte<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>PPGE3M/ LAPOL/Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brasil ([mmcforte@ufrgs.br](mailto:mmcforte@ufrgs.br))

<sup>2</sup>Centro de Ciências Exatas e Tecnologia/Universidade de Caxias do Sul, R. Francisco Getúlio Vargas, 1130, 95070-560 Caxias do Sul, RS, Brasil

**Resumo**– A obtenção de polímero eletrólito por meio de reações de graftização de poli(acrilamida) sobre a cadeia da goma de cajueiro foi avaliada nesse trabalho. A graftização realizada através do uso de energia de micro-ondas em sinergismo com o iniciador químico, persulfato de potássio, foi avaliada por meio de análises de viscosidade intrínseca, <sup>13</sup>C Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido e Análise Termogravimétrica (TGA). Após o processo de síntese houve um aumento considerável na viscosidade intrínseca dos copolímeros em relação à goma pura. Nas análises de <sup>13</sup>C RMN no estado sólido o aparecimento dos picos em 29,6; 39,1 e 177,6 ppm, nos espectros dos copolímeros, foram atribuídos a presença dos grupos CH<sub>2</sub> e CH e C=O da poli(acrilamida), respectivamente. O aumento na temperatura de degradação de 67 °C denota maior estabilidade térmica da goma de cajueiro o que é um indicativo da graftização de poli(acrilamida), e obtenção de copolímero graftizado.

**Palavras-chave:** Copolímero graftizado, polímero eletrólito, goma de cajueiro, poli(acrilamida), micro-ondas.

### Introdução

A goma de cajueiro (GC), extraída a partir da *Anacardium occidentale L.*, é um heteropolissacarídeo ácido, ramificado, que apresenta como constituintes principais galactose, arabinose, rarnose, glicose, ácido glucurônico, além de pequenas quantidades de manose e xilose [1]. A GC possui inúmeras aplicações comerciais, sendo utilizada principalmente no setor farmacêutico, em substituição a goma arábica, na fabricação de cápsulas e comprimidos, atuando como aglutinante dos componentes fármacos [2]. Além dessa, outras aplicações também são relatadas para a GC como cola para papel e madeira, estabilizante de espuma de cerveja, conservante de sabor de alimentos industrializados, preservação de cristais de açúcar nas indústrias de sorvete. A GC assim como outros polímeros de origem natural apresentam certas vantagens, que os tornaram materiais de fácil aceitação devido principalmente a sua atoxicidade e biodegradabilidade. Apesar das vantagens, a GC como outras gomas (xantana, guar, etc.), tem algumas restrições quanto as taxas descontroladas de hidratação, solubilidade dependente do pH, espessamento, queda da viscosidade sob armazenamento, além da possibilidade de contaminação microbiana. Desta forma, a modificação química de polissacarídeos permite minimizar tais desvantagens e ampliar uso destes em diferentes aplicações tecnológicas, como floculantes, hidrogéis, adesivos, matrizes para liberação controlada de fármacos, entre outras [3].

A modificação química de polissacarídeos tem sido realizada com o objetivo de combinar as vantagens destes com aquelas dos polímeros sintéticos. Atualmente, diferentes procedimentos têm sido empregados em reações de graftização de polissacarídeos envolvendo o uso de radiação micro-ondas, sendo mais utilizado o método iniciado por radical livre e/ou catalizador, denominado *grafting* assistido por micro-ondas [3]. Neste método, há um sinergismo entre a energia da radiação de micro-ondas e o iniciador químico com formação de sítios radiculares na cadeia do polissacarídeo onde são enxertadas cadeias laterais de outro polímero quimicamente diferente. A graftização de polissacarídeos com radiação micro-ondas têm recebido grande atenção nos últimos anos devido a maior praticidade do processo, reduzindo o tempo de reação, de horas para minutos, e a quantidade de reagentes. Diante disso, o objetivo deste trabalho é avaliar a modificação química da goma de cajueiro com a poli(acrilamida) (PAM), por meio do método assistido por micro-ondas, para uso em diversas aplicações tecnológicas. Para avaliar a eficiência do método e a obtenção de copolímeros graftizados, os produtos obtidos, após purificação, foram avaliados quanto a viscosidade intrínseca, <sup>13</sup>C RMN em estado sólido e TGA.

### Parte Experimental

*Síntese assistida por micro-ondas da PAM sobre a GC*

Cinco amostras de copolímeros (GC-g-PAM) foram sintetizadas por meio do método assistido por micro-ondas utilizando-se razões molares GC/AAm iguais a 1/1; 1/3; 1/6; 1/10 e 1/15. A CG (1 g) foi dissolvida em água destilada (8 mL), sendo, posteriormente adicionado 0,0513 g do iniciador de reação, persulfato de potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) - KPS, dissolvido em 2 mL de água destilada. Logo após, foi adicionado a estes, a acrilamida (AAm) nas quantidades previamente determinadas conforme a razão molar estipulada, a qual foi dissolvida em 5 mL de água destilada. A

solução reativa foi homogeneizada e submetida à radiação micro-ondas, em forno micro-ondas (BRSTEMP), à 560 W de potência (80 % de amplitude). Após 15 s de irradiação, a solução foi resfriada em banho de gelo até aproximadamente 35 °C. Os ciclos de irradiação/resfriamento foram repetidos até o início do processo de gelatinização do meio. No final da reação, o produto obtido foi precipitado em acetona, seco, triturado e purificado com uma mistura 1:1 de formamida/ácido acético (v/v) [4]. A eficiência de *grafting* (%EG) foi avaliada da seguinte forma:

$$\%EG = \frac{M_c - M_p}{M_M} \times 100, \quad (1)$$

onde,  $M_c$ ,  $M_p$  e  $M_M$  são respectivamente, massa do copolímero graftizado (GC-g-PAM), massa do polissacarídeo e massa do monômero de acrilamida. Na nomenclatura, por exemplo GC-g-PAM13<sub>mw</sub>, adotada para os copolímeros graftizados, o número 13 representa 1 mol de GC para 3 moles de AAm, e o índice <sub>mw</sub> representa micro-ondas.

#### Caracterização dos copolímeros graftizados

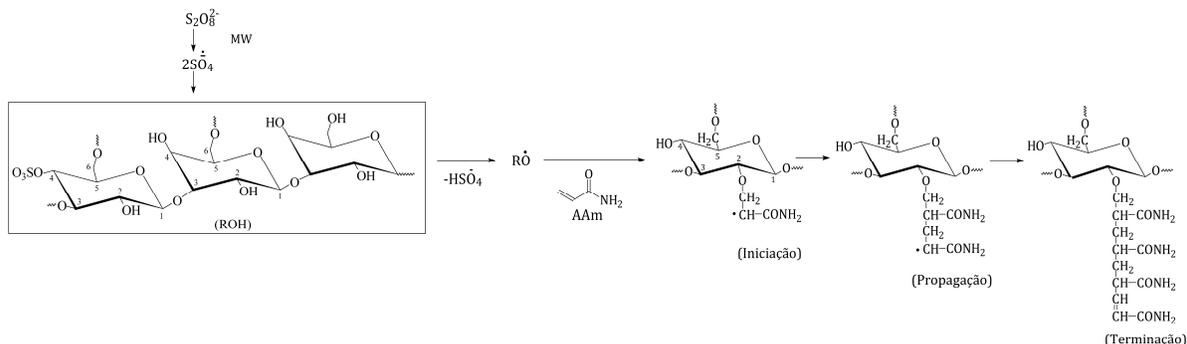
A GC, PAM e os copolímeros graftizados (GC-g-PAM) foram avaliados por medidas de viscosidade intrínseca utilizando um viscosímetro tipo Ubbelodhe (constante: 0,004925 (mm<sup>2</sup>/s)/s), à 25±0.1 °C. As viscosidades foram medidas em solução aquosa com pH neutro onde foi medido o tempo de fluxo de quatro soluções de diferentes concentrações (0,1; 0,05; 0,025; 0,0125 g/dL). A partir do tempo de fluxo das soluções poliméricas ( $t$ ) e do solvente ( $t_0$ ), foi calculada a viscosidade relativa ( $\eta_{rel} = t/t_0$ ), e as viscosidades específica ( $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ ), reduzida ( $\eta_{red} = \eta_{sp}/C$ ) e inerente ( $\eta_{in} = \ln \eta_{red}/C$ ). A viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) foi obtida a partir do gráfico da viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) e viscosidade inerente ( $\eta_{in}$ ) versus a concentração, por meio da extrapolação das retas para a concentração zero [5].

As análises de <sup>13</sup>C RMN no estado sólido da GC, PAM e os copolímeros graftizados, foram realizadas utilizando as estratégias de polarização cruzada (CP) e rotação em torno do ângulo mágico (MAS). A frequência utilizada para a análise de <sup>13</sup>C foi de 125 MHz em um campo de 11,7 T ou 500 MHz para <sup>1</sup>H. As análises foram realizadas em um equipamento da Agilent 500 MHz (modelo DD2) utilizando 2,55 μs para o pulso de 90°, 4 s de intervalo entre os pulsos, 0,016384 s para o tempo de aquisição e 8000 ms para o tempo de contato. Uma média de 1000 varreduras foi acumulada para cada amostra. As análises de TGA foram realizadas em um aparelho da TA Instrument, modelo 2050, com taxas de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de 100 mL/min de nitrogênio (N<sub>2</sub>). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 930 °C, com aproximadamente 10 mg de amostra.

## Resultados e Discussão

### Modificação da Goma de Cajueiro com acrilamida por reação de grafting

A reação de graftização da PAM sobre a GC foi realizada com iniciador químico (KPS) e radiação micro-ondas para gerar de forma mais eficiente sítios radiculares na cadeia do polissacarídeo. O aquecimento gerado pela radiação micro-ondas, através do mecanismo de condução iônica, provoca a decomposição térmica do KPS gerando radicais ânions sulfato, que, quando formados, podem abstrair hidrogênio das hidroxilas da GC, localizadas nos C-2, C-4 e C-6, na cadeia principal e nas laterais, para formar radicais alcoxi (Fig. 1). Posteriormente, a energia absorvida pelas moléculas de água é rapidamente transferida para as moléculas de acrilamida causando aquecimento dielétrico, o qual resulta na quebra das duplas ligações, produzindo outro conjunto de radicais livres, levando às etapas de iniciação, propagação e terminação. O mecanismo de decomposição térmica do KPS, assim como o mecanismo de graftização por meio do método assistido por micro-ondas são amplamente descritos na literatura [6].



**Figura 1** – Mecanismo de síntese proposto para a modificação química da GC com a PAM por meio do método assistido por micro-ondas.

### Efeito da concentração da acrilamida

A Tabela 1 apresenta os valores de %EG e  $\eta$  da GC, PAM e dos copolímeros desenvolvidos por meio do método assistido por micro-ondas. A %EG dos copolímeros apresentou um aumento considerável de 2%, referente à amostra

GC-g-PAM11<sub>mw</sub>, para 67%, referente à amostra é GC-g-PAM13<sub>mw</sub>, demonstrando que para baixas razões molares de GC/AAm o método assistido por micro-ondas não foi eficiente. Os valores de %EG permanecem estáveis entre as amostras GC-g-PAM13<sub>mw</sub>, GC-g-PAM16<sub>mw</sub> e GC-g-PAM110<sub>mw</sub>, e alcança o valor máximo de 79% para a amostra GC-g-PAM115<sub>mw</sub>, que apresenta maior teor de AAm. A estabilidade e até mesmo a pequena redução pode estar associada à potência utilizada no micro-ondas, que pode ter favorecido as reações de homopolimerização assim como as de decomposição, ou ainda, devido a perda de amostra durante a trituração, ocasionando erros nos cálculos de %EG. De acordo com Singh *et al.* [7], em potência maiores de 560 W a %EG diminui, por prevalecer à formação de homopolímero devido a elevada potência utilizada ou devido a alguma decomposição do copolímero graftizado.

Em relação aos valores de viscosidade intrínseca a CG apresentou relativamente baixa viscosidade na ordem de 0,7 dL/g, enquanto a viscosidade intrínseca dos copolímeros graftizados foi superior devido ao aumento do volume hidrodinâmico da molécula pela inserção de *graftings* de PAM na cadeia da GC. Para razões molares GC/AAm igual a 1:0 e 1:15 a viscosidade do copolímero foi 3 vezes maior. Sabendo que a relação entre  $\eta$  e massa molar (MM) é dada pela equação de Staudinger-Mark-Houwink,  $[\eta]=KM^a$ , onde K e a são constantes para um determinado par de polímero-solvente, pode-se dizer que o aumento da  $\eta$  observado para os copolímeros está diretamente relacionado com o aumento da massa molar da GC pela inserção de cadeias de PAM.

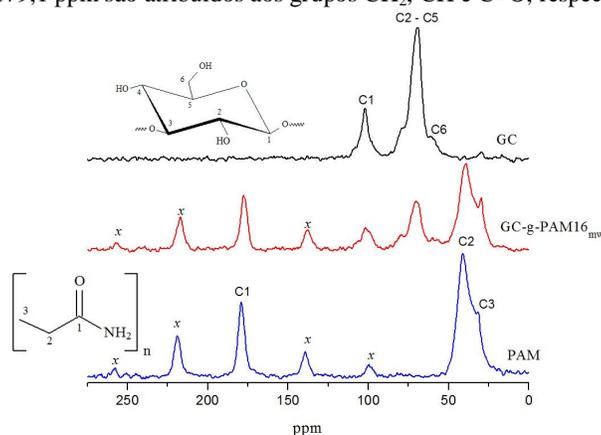
**Tabela 1** - Eficiência *grafting* (%EG) e viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) da GC, PAM e dos copolímeros.

Amostra	GC/Aam (mol)	Tempo <sup>(a)</sup> (min)	%EG (-)	$\eta$ (dL/g)
GC	-	-	-	0,7
PAM	0/10	0,50	-	1,1
GC-g-PAM11 <sub>mw</sub>	1/1	6,33	2	0,8
GC-g-PAM13 <sub>mw</sub>	1/3	3,75	67	1,0
GC-g-PAM16 <sub>mw</sub>	1/6	1,25	68	1,3
GC-g-PAM110 <sub>mw</sub>	1/10	1,50	64	2,4
GC-g-PAM115 <sub>mw</sub>	1/15	2,00	79	2,5

<sup>(a)</sup> Tempo de reação

#### Avaliação da modificação química da GC com PAM por <sup>13</sup>C RMN e TGA

As análises de <sup>13</sup>C RMN no estado sólido da GC, PAM e dos copolímeros graftizados podem ser observadas na (Fig. 2). No espectro da GC o pico largo observado entre 63–85 ppm pode ser atribuído a ressonância do C-2 ao C-5 do anel de galactose. O pequeno ombro entre 60–63 ppm é referente ao CH<sub>2</sub> localizado no C-6, e a ressonância do carbono anomérico (C-1) pode ser observada na região entre 90–110 ppm. No espectro de <sup>13</sup>C RMN da PAM os picos visualizados em 31,6; 41,0 e 179,1 ppm são atribuídos aos grupos CH<sub>2</sub>, CH e C=O, respectivamente.



**Figura 2** - Espectros de <sup>13</sup>C RMN no estado sólido da GC, GC-g-PAM16<sub>mw</sub> e PAM (x = bandas laterais atribuídas ao *spin* a 5 KHz de distancia de cada lado do sinal, em geral simétricas).

No espectro do copolímero GC-g-PAM16<sub>mw</sub> podem ser observadas as mesmas ressonâncias relatadas para a GC e PAM. Os picos observados nas regiões entre 90–110 e 60–85 ppm são devido a ressonância do carbono anomérico e a ressonância dos carbonos C-2 ao C-5 do anel de galactose, respectivamente. Na região de ressonância do carbono anomérico há também uma pequena contribuição da banda lateral, proveniente da PAM. Os picos observados em 29,6, 39,1 ppm e principalmente em 177,6 ppm são atribuídos aos grupos CH<sub>2</sub> e CH e C=O da PAM, respectivamente. O desaparecimento do pico (ombro) referente ao grupo CH<sub>2</sub> localizado no C-6 (60–63 ppm) da goma de cajueiro, é uma comprovação da graftização da PAM na cadeia da GC.

As curvas de perda de massa e derivada da GC, PAM e do copolímero graftizado (GC-g-PAM110<sub>mw</sub>) obtidas por TGA podem ser observadas na Fig. 3. O processo de decomposição da GC, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, ocorre em três estágios. O primeiro evento, observado entre 34 e 150 °C, foi atribuído a perda de água absorvida e ligada. O segundo e o terceiro eventos visualizados nas temperaturas máximas de degradação de 246 °C e 308 °C, respectivamente, é devido à despolimerização do polissacarídeo com formação de H<sub>2</sub>O, CO e CH<sub>4</sub> [8]. Ao final da análise em 950 °C observa-se 3,5% de resíduo, devido à carbonização do polissacarídeo.

Para a PAM também foi observado três eventos de perda de massa. O primeiro evento (25–214 °C) corresponde à perda de água absorvida e ligada. O segundo evento (214–324 °C), foi atribuído à perda de amônia (NH<sub>3</sub>) por imidização (intra e intermolecular) e água de desidratação. O terceiro evento (>324 °C), com uma perda de massa substancial de cerca de 50%, foi atribuído a quebra da cadeia principal da PAM, com liberação de amônia e formação de grupos imida [9]. No final do estágio de decomposição (930 °C) ocorre à carbonização do polímero, com 17% de resíduo.

De acordo com o termograma do copolímero GC-g-PAM110<sub>mw</sub> foi possível observar um aumento de aproximadamente 67 °C em sua estabilidade térmica, quando comparado ao termograma da GC. Para a GC-g-PAM110<sub>mw</sub> foi observado cinco eventos de perda de massa. Sendo o primeiro evento atribuído à perda de água (5,5%) que inicia da temperatura ambiente até 170 °C; o segundo, terceiro e quarto eventos com um total de 28% de perda de massa, nas temperaturas máximas de degradação de 249, 280 e 308 °C, respectivamente, foram atribuídos à degradação da cadeia de GC (2° e 4° eventos) e a liberação de amônia da PAM (3° evento). O quinto evento de degradação com 44,4%, observado na temperatura máxima de degradação de 376 °C, é devido a degradação das cadeias graftizadas de PAM. Ao término da análise (930 °C) foi observado 15% de resíduo devido a carbonização do copolímero.

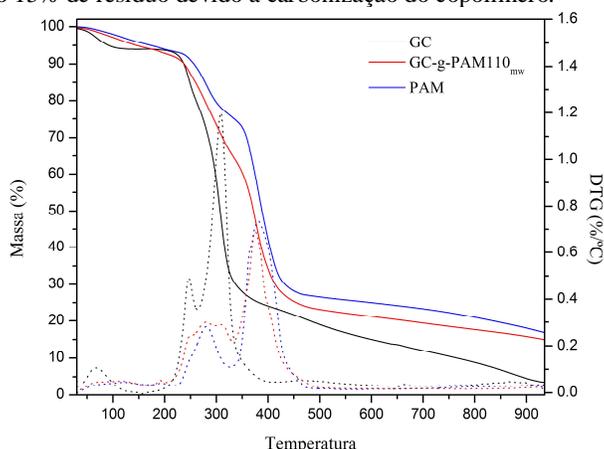


Figura 3 – Análises de TGA da GC, PAM e do copolímero GC-g-PAM110<sub>mw</sub>.

### Conclusão

A goma de cajueiro foi modificada com acrilamida utilizando-se como iniciador KPS e energia de micro-ondas. Com a incorporação de *graftings* de poli(acrilamida) sobre a cadeia da goma, houve um aumento na viscosidade de 3,5 vezes em relação à GC pura. A reação de graftização da PAM sobre a cadeia da goma foi confirmada através da análise de <sup>13</sup>C RMN no estado sólido pelo aparecimento de deslocamento químico característicos da PAM. O aumento observado na temperatura de degradação máxima da GC-g-PAM ou maior estabilidade térmica desta, se deve a formação de um copolímero graftizado.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ e a FAPERGS pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Materiais Avançados (LPA) do IQ/UFRGS, em especial a Prof<sup>a</sup> Raquel S. Mauler e a pós-graduanda Cláudia M. da Fontoura por dispor a infraestrutura para determinação da viscosidade dos copolímeros.

### Referências

1. D. Anderson; P. Bell Anal. Chim. Acta. 1975, 79, 185.
2. R. de Paula; J. Rodrigues Carbohydr. Polym. 1995, 26, 177.
3. S. Pal; G. Sen; S. Ghosh; R. Singh Carbohydr. Polym. 2012, 87, 336.
4. G. F. Fanta, Synthesis of graft and block copolymers of starch, in: In Block and Graft Copolymerization, John Wiley e Sons, 1973.
5. L. H. Sperling Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
6. C. Costa; V. Santos; P. Araujo; C. Sayer; A. Santos; M. Fortuny Eur. Polym. J. 2009, 45, 2011.
7. V. Singh; A. Tiwari; D. N. Tripathi; R. Sanghi Polymer 2006, 47, 254.
8. M.J. Zohuriaan; F. Shokrolahi Polym. Test. 2004, 5, 575.
9. V. Dyke; D. John; K. L. Kasperski J. Polym. Sci. Pol. Chem. 1993, 31, 1807.