

# GRAFTIZAÇÃO DE AMIDO ATRAVÉS DO MÉTODO DE MICROONDAS

José M. C. da Feira<sup>1\*</sup>, Laíse C. Borba<sup>1</sup>, Maria M. C. Forte<sup>1</sup>, Ricardo V. B. de Oliveira<sup>2</sup>

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, <sup>1</sup>Escola de Engenharia/LAPOL/PPGEM e <sup>2</sup>Instituto de Química, CP 15010, 91501-970 Porto Alegre –RS, [jmfeira@hotmail.com](mailto:jmfeira@hotmail.com), [mmcforte@ufrgs.br](mailto:mmcforte@ufrgs.br)

O amido tem sido frequentemente usado na produção de materiais biodegradáveis, no entanto algumas características indesejáveis para esta finalidade têm levado a modificações destes, dentre as quais, a reação de graftização tem sido bastante efetiva. Existem relatos de que copolímeros graftizados de polissacarídeos natural como o amido, apresentam boas propriedades de floculação, e o de amido de mandioca graftizado com poli(acrilamida) é uma maneira eficiente de se obter este em solução aquosa. Neste trabalho um amido esterificado foi graftizado com acrilamida visando-se desenvolver polieletrólitos poliméricos para tratamento de efluentes. A graftização de acrilamida no ester de amido foi feita através do método de microondas, usando-se razão molar ester de amido/acrilamida de 1:1, controlando-se a potência da radiação. A reação foi acompanhada através de espectroscopia de FTIR e o composto obtido caracterizado por TGA e MEV. A reação de grafting foi evidenciada pelo aparecimento de bandas dos grupos da amida no amido modificado.

**Palavras-chave:** Amido; acrilamida; copolímero graftizado; microondas; polieletrólitos

## GRAFTING OF STARCH BY MICROWAVE METHOD

Starch has often been used in the production of biodegradable material, however some undesirable characteristics for this purpose have forced the starch chemical modification, among them grafting reaction has been proven to be quite effective. It has been reported that Graft copolymers of natural polysaccharides such as starch, has good properties of flocculation, and the cassava starch Graft with polyacrylamide is an efficient way to achieve this in aqueous solution. In this work acrylamide was grafted onto starch in order to obtain polyelectrolyte polymer for effluents treatment. The acrylamide-grafted starch was made by the microwave method, using the molar ratio of starch/acrylamide ratio of 1:1, by controlling the radiation power. The grafting reaction was monitored by FTIR spectroscopy and the obtained product was characterized by TGA and SEM. The grafting reaction was evidenced by the appearance of the amide groups in the grafted starch.

**Keywords:** Cassava starch; acrylamide; grafted copolymer; Microwave; polyelectrolyte

## Introdução

Beynum e Roels<sup>1</sup> citam a modificação de amidos por grafting como uma técnica pouco estudada, empregada para associar estruturas sintéticas a moléculas naturais. Esse processo de modificação envolve a formação de radicais livres pela ação de compostos oxidantes (químicos) como peróxidos e pares óxidos-redutores ou radiações de alta energia. Geralmente os copolímeros graftizados iniciados por radicais livres apresentam ramificações (grafting) com alta massa molar distribuída ao longo do esqueleto do amido<sup>2</sup>.

Rutot e colab<sup>3</sup> relataram que amidos têm sido frequentemente usados em misturas com outros materiais para a produção de materiais biodegradáveis, mas devido a características indesejáveis para esta finalidade, tais como decomposição térmica antes da fusão, alta absorção de água e pobre adesão interfacial, exigem modificações que podem ser feitas através de reações químicas. Entre as modificações químicas, os graftings com copolímeros que podem ser produzidos com monômeros do tipo estireno, metil-acrilato, butil-acrilato, acrilamida e acrilonitrila. Outros copolímeros graftizados com amido têm sido obtidos por extrusão reativa, o cisalhamento da extrusão gerando macro radicais no amido ao longo da molécula, os quais reagem com monômeros insaturados e/ou polímeros pré-formados. Alguns pesquisadores<sup>4</sup> têm explorado as formas de usar amidos para substituir polímeros derivados do petróleo como uma das formas de aumentar a biodegradabilidade de artefatos plásticos. A combinação de amido e polímeros sintéticos através de *grafting* tem levado a bons resultados.

Métodos que usam microondas têm se tornando muito promissor para ativação de reações químicas e tem sido cada vez mais usados<sup>5</sup>, cujos experimentos podem ser realizados em forno de microondas doméstico ou em reatores específicos<sup>6</sup> para esta finalidade. A absorção seletiva de energia na faixa de microondas por moléculas polares produz uma aceleração significativa na reação, reduzindo o tempo reacional, no entanto moléculas apolares não respondem ao mecanismo de reação por aquecimento por microondas. As microondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes na faixa de frequência de 300 a 300.000 MHz, que correspondem no espectro eletromagnético<sup>7</sup> a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, entre a região de infravermelho e de ondas de rádio. A irradiação por microondas resulta em uma transferência rápida da energia na mistura reacional. Polímeros naturais têm sido preferidos em certas aplicações por serem biodegradáveis, de baixo custo e abundantes na natureza, além de ser atóxicos. No entanto polímeros biodegradáveis têm como desvantagens a hidratação descontrolada, contaminação microbiana e queda na viscosidade durante o armazenamento. Assim as propriedades destes polímeros naturais podem ser modificadas por grafting com polímeros sintéticos, sendo o amido de mandioca<sup>8</sup>, formado por amilose e amilopectina, um dos mais utilizados. A esterificação química dos grupos hidroxilas do amido produz ésteres de amido com termoplaticidade e resistência à umidade. O maior grau de substituição possível por unidade repetitiva ou por unidade de anidroglicose<sup>9</sup> é três em função do número de grupos hidroxilas.

Floculantes orgânicos podem ser de origem natural ou sintética, sendo que estes últimos são muito mais eficientes devido sua alta massa molar e versatilidade<sup>10</sup>. Por outro lado, existem relatos de que copolímeros graftizados de celulose ou amido com monômeros sintéticos, sendo os de amido de mandioca graftizado com poliacrilamida um dos mais importantes, tem sido usados como

floculantes. O objetivo deste trabalho é avaliar a reação de graftização de acrilamida em amido modificado com ácido graxo insaturado, através do método de radiação por microonda, para produção de polieletrólito biodegradável visando posterior aplicação como floculante.

## **Experimental**

### *Materiais*

Neste trabalho foram utilizados amido de mandioca, fornecido pela Ind. de Amidos Felipe, e ácido graxo linoleico, adquirido da Aldrich S.A, para preparação de um amido modificado, ou éster de amido insaturado, segundo reação de esterificação por método de microondas descrito na literatura<sup>11</sup>. Hidróxido de sódio, etanol, ácido clorídrico, persulfato de sódio, formiato de sódio, EDTA e acrilamida adquiridas da VETEC S.A. A solução de NaOH foi padronizada com ftalato ácido de sódio e a de HCl com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Todos os reagentes foram de grau analítico, sendo utilizados sem prévia purificação.

### *Reação de Grafting por Método de Microondas*

A reação de Grafting do amido modificado foi feita em frascos de vidro apropriados em microondas de uso doméstico (marca BRASTEMP). As soluções das amostras foram submetidas a uma frequência de 2.450 MHz variando-se a potência de 420, 490 e 560W durante oito intervalos intermitentes de 15 seg, intercalados por repouso de 5 min para evitar o superaquecimento da solução. As reações de graftização da acrilamida no amido foram realizadas utilizando-se proporções de ester de amido insaturado/acrilamida igual a 1:1 em 20 ml de água destilada, com adição de 5mg de (persulfato de sódio, formiato de sódio e EDTA) usados respectivamente como iniciador da reação, agente de transferência e propagador de cadeia. O produto obtido foi neutralizado a pH 7.0 com solução de HCl 0,5 mol<sup>-1</sup>, precipitado e lavado com aproximadamente 50 ml de etanol a quente, sendo filtrado em funil büchner e seco em estufa a 60<sup>0</sup>C por 24 h.

### *Espectroscopia de Infravermelho – FTIR*

Os espectros de Infravermelho do amido de mandioca, acrilamida, ester de amido 1:1 e das amostras graftizadas foram obtidas num Espectrofotômetro FTIR spectrum 1000 da Perkim Elmer na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas com KBr (1%).

### *Análise Termogravimétrica – TGA*

A estabilidade térmica de amostras de amido de mandioca, ester de amido 1:1 e do amido grafitizado com acrilamida foi analisada em um equipamento TGA 2050 da TA Instruments, da temperatura ambiente até 1000<sup>0</sup>C sob taxa de aquecimento de 20<sup>0</sup>C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético.

### Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A morfologia das amostras do amido, na forma de pó, antes e após modificação química foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips modelo XL 20. As amostras recobertas com ouro foram analisadas a temperatura ambiente.

### Resultados e Discussão

Neste trabalho foi empregada a técnica de microondas para ativação da reação de grafting da acrilamida em ester de amido insaturado conforme descrito na literatura<sup>12,13</sup>, segundo o esquema de reação mostrado na Figura 1. A vantagem desta técnica é que as reações ocorrem em tempo muito mais curto do que aquelas realizadas por técnicas convencionais<sup>14,15</sup>. As condições utilizadas para a reação por microondas, foram a frequência de 2.450 MHz, a potência de 420, 490 e 560W e tempo de irradiação otimizados previamente, constituindo de 8 intervalos intermitentes de 15 seg de irradiação, intercalados por 5 min de repouso. A irradiação intermitente evita o superaquecimento do meio reacional e propicia um melhor rendimento.

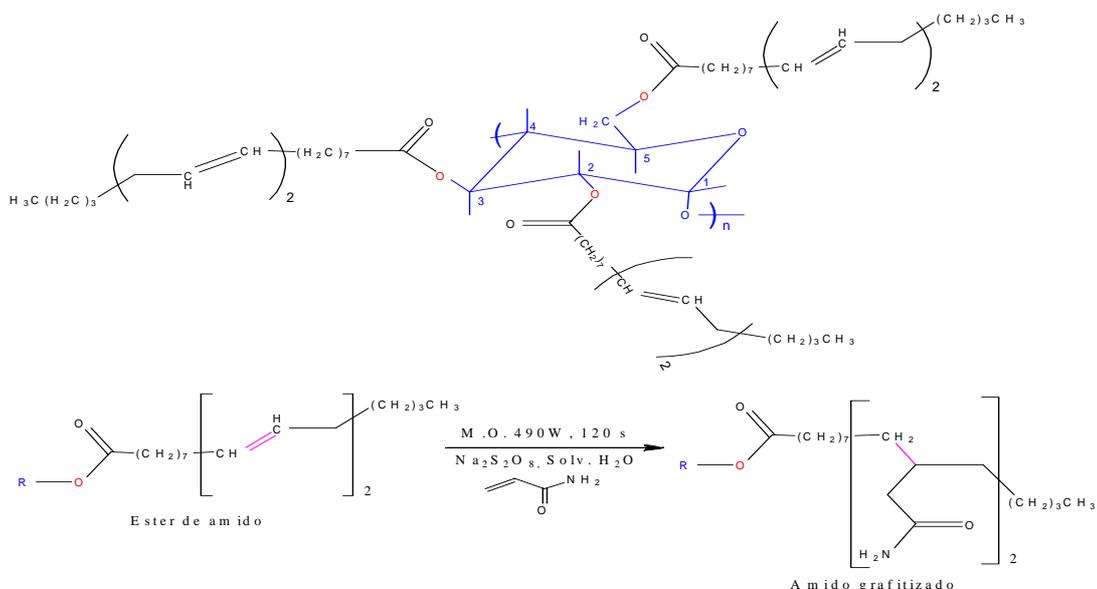


Figura 1- Esquema da reação de graftização da acrilamida em amido modificado.

A Graftização da acrilamida no ester de amido insaturado, acompanhada através da análise de FTIR do produto obtido, foi efetiva nas três condições de reação onde se variou a potência. A Figura 2 mostra os espectros de FTIR do amido puro, do amido modificado ou éster de amido insaturado, da acrilamida, e dos produtos obtidos nas reações de graftização com acrilamida nas potências de 420, 490 e 560W. A reação de graftização foi realizada com quantidade molar 1:1 de ester de amido insaturado em relação a acrilamida, considerando que o maior GS de substituição das hidroxilas do amido é igual a uma hidroxila por unidade repetida de glicose, podendo este ser no máximo três hidroxilas por mero<sup>11</sup>. A graftização do amido pela acrilamida pode ser avaliada comparando-se os espectros do éster de amido (Fig. 1C) e das amostras de amido graftizado na potencia de 420 (Fig 1D), 490 (Fig 1E) e 560 W (Fig 1F). Nas três amostras houve o aparecimento da banda de absorção de grupos carbonilas em  $1680\text{ cm}^{-1}$ , conhecida como banda de amida-I, e o aparecimento da banda característica do estiramento dos grupos  $\text{NH}_2$  na região de  $3443\text{ cm}^{-1}$ , conhecida como banda II, bandas estas relativas ao grupo éster  $-\text{CO-O-NH}_2$  da acrilamida. Não se observou variação significativa nas intensidades relativas das bandas em função da potencia utilizada.

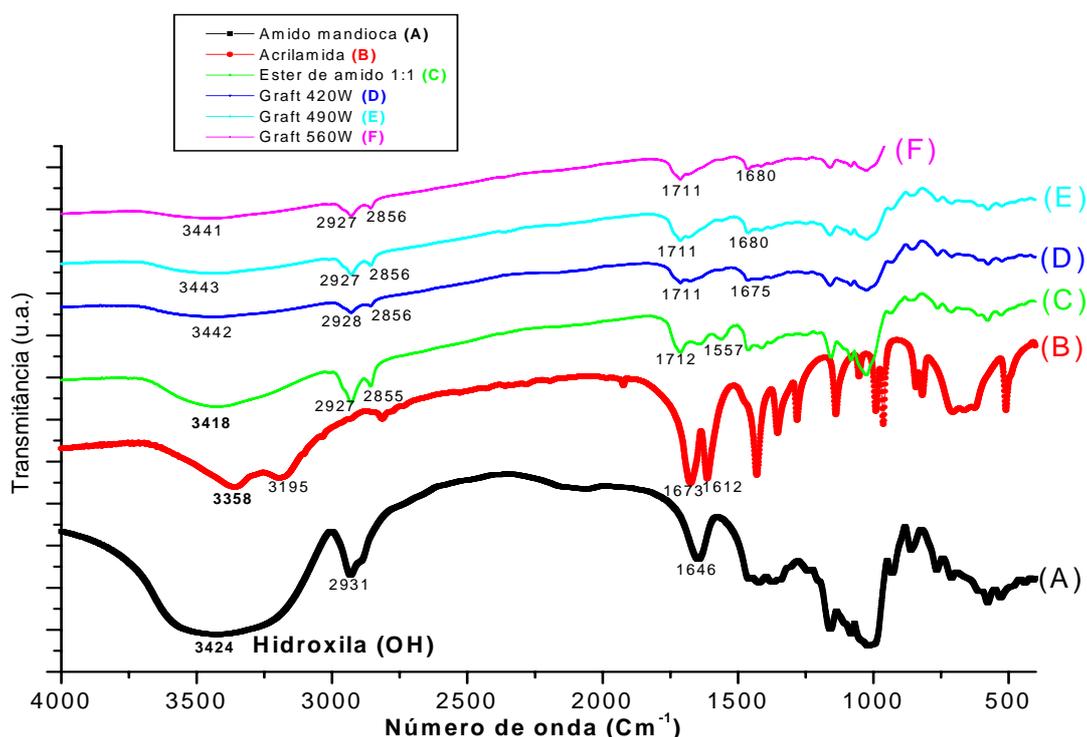


Figura 2- Espectro de FTIR do amido de mandioca, acrilamida, ester de amido 1:1 e produtos obtidos por Grafting pela variação da potência (de baixo para cima).

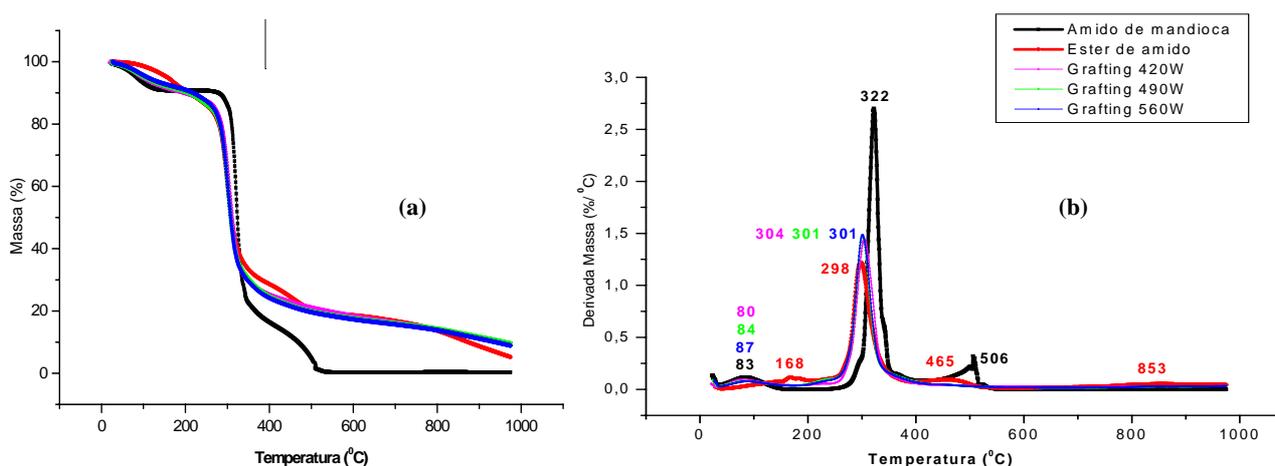
A Tabela 1 apresenta os valores de rendimento da reação (%) de graftização de acrilamida no amido modificado em função da potencia utilizada no forno de microondas. Para os valores de potencia testados, de 420 a 560 W, verificou-se que não houve variação no rendimento da reação e

estes foram extremamente baixos e da ordem de 14%. O baixo rendimento da reação pode ser atribuído ao tipo de forno de microondas utilizado (de uso doméstico) o qual não possibilita um controle da pressão do sistema, e limita a temperatura de reação a valores inferiores a 100 °C, além de não possibilitar a realização de reação em condições isotérmicas. No entanto, pelos experimentos realizados verificou-se a simplicidade e facilidade do método para ativação da cinética de reações químicas. Por outro, a gelatinização do amido, que eleva a viscosidade do meio, pode igualmente afetar o rendimento da reação, já que o meio reacional não foi homogêneo e uniforme durante toda a reação. Assim, no estudo em andamento, deverá ainda ser investigado o uso de potências superiores a 800 W, e o efeito da agitação e temperatura superiores no rendimento da reação.

**Tabela 1: Rendimento da reação (%) de graftização do amido pelo método de microondas**

Amostras	Potência (W)	Rendimento da reação (%)
1	420	13,97
2	490	14,29
3	560	14,20

A Figura 3 mostra os termogramas de TGA do amido de mandioca, do amido modificado e graftizado com acrilamida. O amido de mandioca apresenta 9,2% de perda de massa em torno de 100<sup>0</sup>C, devido à evaporação de água uma vez que este tem caráter hidrofílico, o qual degrada principalmente ao redor de 322<sup>0</sup>C. Observa-se uma perda de massa de 14,8% em torno de 500<sup>0</sup>C atribuída a subprodutos cíclicos, relativamente mais estáveis<sup>16</sup>, formados durante a degradação do amido.

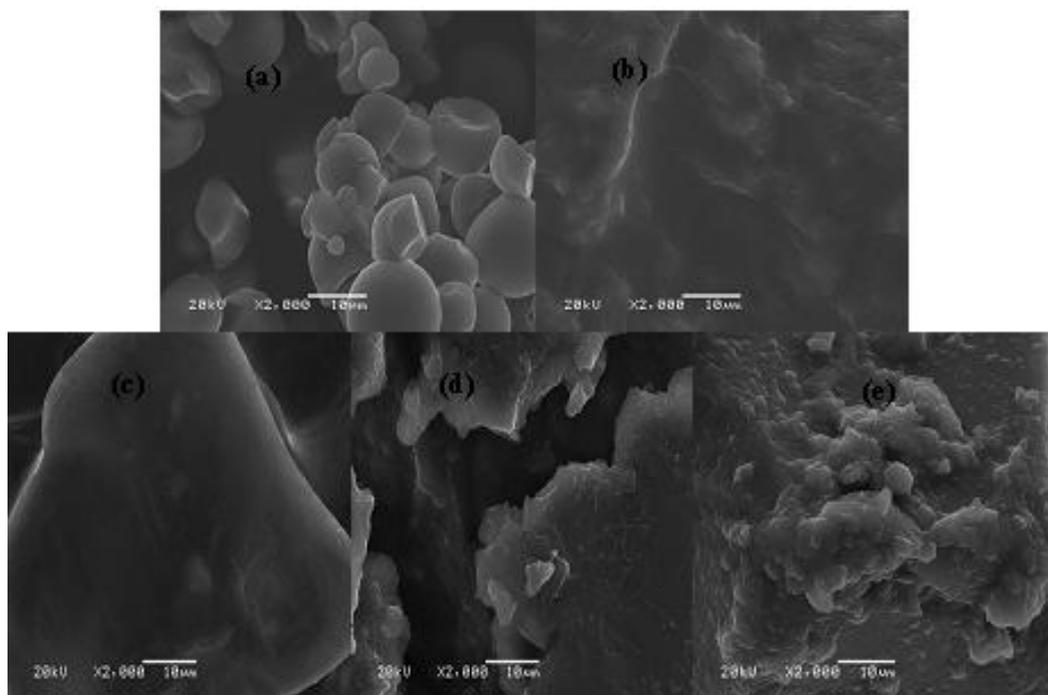


**Figura 3- Curva de perda de massa (TGA) (A) e derivada (B) do amido puro e modificado com acrilamida.**

A modificação do amido mostra inibir a formação desta fração de produtos cíclicos, possivelmente em consequência da esterificação dos grupos hidroxilas e decréscimo da densidade

de pontes de hidrogênio neste. Por outro lado, a modificação do amido pela introdução de *grafting* de acrilamida, um material sintético, tende a retardar a degradação total do composto observando-se uma perda de massa menos acentuada a 400°C, se estendendo em temperaturas superiores, apresentando maior resíduo à 1000°C.

A Figura 4 mostra, respectivamente, micrografias de MEV do amido, do ester de amido, e do amido graftizados com acrilamida sob potencia de 420, 490, e 560 W. Observa-se que os grânulos do amido (Fig. 4a) consistem de partículas uniformes com formato ovalado e superfície lisa. Por outro lado, a modificação do amido com ácido linoleico, ou ao se formar o éster de amido (Fig. 4b), há uma modificação da morfologia com formação de um material não particulado, observando-se que há uma tendência de ocorrência de domínios ainda de formato ovalado. No caso do amido graftizado com acrilamida em baixa potencia (Fig. 4c), esta morfologia tende a persistir com formação de aglomerados com superfície lisa. Um aumento da potencia de irradiação do meio reacional leva a uma desintegração da massa homogênea formada (Fig. 4d), sendo esta maior quanto maior a potencia utilizada (Fig. 4e), com formação de partículas que tendem se desintegrar não uniformes com superfície rugosa. Observou-se que quanto maior a potencia utilizada maior a desintegração da massa homogênea reacional com tendência a formação de partículas com rugosidade em função da transformação química do amido, ou da sua esterificação pela acrilamida.



**Figura 4- Micrografias de MEV do Amido (a), do ester de amido (b), e do amido graftizado com acrilamida em potência de 420 (c), 490 (d) e 560 W (e).**

## Conclusões

A técnica de microondas utilizada neste trabalho mostrou ser eficiente para a graftização de acrilamida nas cadeias do amido, no entanto nas condições avaliadas obteve-se somente baixo rendimento de reação. Assim, a investigação de novas condições de reação faz-se necessário para se atingir melhores rendimentos. A reação de graftização de acrilamida no amido pode ser evidenciada qualitativamente por espectroscopia de FTIR e pela modificação da superfície das partículas do amido por MEV, em função da modificação química deste. A graftização da acrilamida nas cadeias do amido modifica o processo de degradação térmica deste, não se identificando mais a formação de estrutura cíclicas que se decompõem acima de 500°C.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq (Universal 2007) e a CAPES pelo apoio financeiro ao projeto.

### **Referências Bibliográficas**

1. G.M.A.Beynum V; J.A.Roels. Starch Conversion Technology. 1985, 362.
2. R.Herold; J.P.Fouassier. Starch Starke. 1981, 33, 90-97.
3. D.Rutot. Composite Interfaces. Zeist. 2000, 7, 215-225.
4. G.F.Fanta; R.L.Shogren in Annual Progress Report, 2000.
5. M.G.F.Rodrigues; K.R.O. Pereira; F.R.Valenzuela D. Cerâmica. 2006, 52, 260.
6. F.Rosini; C.C. Nascentes; J.A.Nóbrega. Química Nova, 2004, 27, 1012.
7. A.M. Sanseverino. Química Nova, 2002, 25, 660.
8. A.Kumar; K. Singh; M.Ahuja. Carbohydrate Polimers. 2009, 76, 261.
9. V.D.Miladinov; M.A.Hanna. Industrial Crops and Products. 2001, 13.
10. C.Qing; H.Xuekui; D.Lili. Journal of Hazardous Material. 2008, IN PRESS.
11. J.M.C.Feira; M.M.C. Forte; R.V.B.de Oliveira In Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008, 11860-11870.
12. T.Ashutosh; N.T. Devendra; S.Rashmi. Polymer. 2006, 47, 254-260.
13. S.Vandana; T. Ashutosh; N.T.Devendra; S.Rashmi. Carbohydrate Polymers. 2004, 58, 1-6.
14. B.I.Feuer. Method of making starch acetate using na acid catalyst- USA Patent nº 5.710.269, 1998.
15. J.F.Carson. Acylation of polysaccharides in formid- USA Patent nº 2.589.226, 1952.
16. S.Thiebaud; J.Aburto; I.Alric; E.Borredon; D.Bikiaris; J.Prinos; C.Panayiotou; J.Appl. Polym. Sci, 65, 1997, 705-721.