

ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS PROPRIEDADES MOLECULARES DE COMPLEXOS DE CHUMBO E COBRE COM AMILOPECTINA

Daiani C. Leite*¹, Gisele L. Peres¹, Daiane Schmitz¹, Nádyá P. da Silveira¹

¹Instituto de Química - UFRGS – RS (daiani.leite@uol.com.br)

Resumo– O presente trabalho descreve o preparo da solução de amilopectina extraída do Amidex 40003 em 90% DMSO e a formação de complexos visando o aumento da estabilidade térmica do biopolímero. O estudo térmico foi realizado através da técnica de análise termogravimétrica no qual é possível comprovar a melhora na resistência térmica do biopolímero. Mudanças na viscosidade e deslocamentos na frequência de absorção na região do infravermelho também foram observadas para os complexos formados. Além disso, é discutido ao longo do texto o efeito do contra-íon na diferença das propriedades moleculares e térmicas do biopolímero puro e complexado.

Palavras-chave: *Complexos metálicos de amilopectina, contra-íons, estabilidade térmica, viscosidade x temperatura, FTIR.*

Introdução

O amido é o principal carboidrato de reserva de energia sintetizado em diversas partes das plantas e representa o segundo biopolímero mais abundante na natureza. Esse carboidrato, composto por unidades de D-glicose, consiste em duas frações: uma linear, a amilose (Am), e outra ramificada, a amilopectina (Ap) [1]. A amilose é um polissacarídeo linear formado por unidades de D-glicose conectadas em $\alpha(1\rightarrow4)$. A amilopectina, uma molécula altamente ramificada, apresenta ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ em sua cadeia principal exibindo cerca de 5% de ligações ramificadas $\alpha(1\rightarrow6)$ [2,3], ligações estas que refletem fortemente nas propriedades físicas e biológicas do biopolímero [4].

Há algum tempo, grande atenção tem sido dada a modificação de polímeros com o intuito de agregar melhores propriedades térmicas, mecânicas, condutoras, entre outras, ao material [5]. A complexação de polímeros com metais apresentam, em geral, apreciável melhora na estabilidade térmica dependendo da natureza do centro metálico [6,7]. A interação da amilopectina com íons metálicos resulta na formação de complexos biomoleculares. Ciesielski e colaboradores [8] mostram que a ligação do centro metálico com o polímero é realizada através dos átomos de oxigênio dos grupos hidroxilas das unidades de D-glicose. A construção de polímeros de coordenação baseados em arranjos de íons metálicos e ligantes orgânicos multifuncionais tem-se mostrado um interessante campo de pesquisa, não somente por suas potenciais aplicações como materiais funcionais, mas também devido as intrigantes topologias de rede que vem sendo criadas [9,10].

O objetivo deste trabalho é investigar um dos tópicos mais interessantes no campo da química de coordenação de polímeros: a estabilidade térmica e as propriedades moleculares frente à complexação de metais com a amilopectina, bem como a influência do contra-íon na complexação, através de análise termogravimétrica (DTG), análise viscosimétrica e FTIR. Este estudo de extrema importância tem sido pouco estudado e divulgado por grupos de pesquisa devido à sua complexidade.

Parte Experimental

Materiais

A amilopectina utilizada foi extraída do biopolímero Amidex 40003, obtida da Corn Products Brazil Ingredientes Industriais Ltda. (Jundiaí, SP, Brasil), contendo de 80 – 100% de amilopectina em massa, com massa molecular (M_w) de $5,12 \times 10^6$ g.mol⁻¹ e temperatura de gelatinização é de 90–95,8°C. O grau de amilopectina presente no amido foi informado pelo fabricante, tendo sido obtido a partir de modificação genética da planta do qual foi extraído o amido. A M_w foi determinada através da técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), no laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (IQ-UFRGS). Os reagentes de grau analítico nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), cloreto de chumbo (PbCl_2) e dimetilsulfóxido (DMSO) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Preparação da Solução de Amilopectina

Inicialmente foi preparada uma solução mãe de amilopectina dissolvida em 90% de DMSO e 10% de H₂O, homogeneizados por agitação mecânica, a uma temperatura de 30°C, durante 65 horas. A amilopectina teve sua massa molecular miniaturizada ($M_w = 1,23 \times 10^5$ g.mol⁻¹) através da técnica de ultrassom para facilitar a solubilização e os mecanismos de complexação. O tratamento para redução da massa molecular da amilopectina foi efetuado no Ultrasson Digital Sonifier, Models 250 & 450, Branson Ultrasonic Corporation. O tratamento para posterior complexação escolhido foi de 1 min de intensidade, na amplitude de 100%, por se mostrar mais estável na repetibilidade e pelo fato

da molécula possuir, ao final do processo, um tamanho adequado (i.e., escala nanométrica). Para eliminar possíveis interferentes a solução tratada de amilopectina escolhida para o estudo de complexometria foi purificada através de procedimentos que envolvem as seguintes etapas sequenciais: i) precipitação por adição de não-solvente [11]; ii) diálise [12]; iii) centrifugação; iv) liofilização [13] e v) lavagens e secagem.

Preparação dos Complexos

Os complexos foram preparados com 1.10^{-2} g de cada sal e 12,50 mL de solução de amilopectina. A mistura foi colocada sob agitação por 5 horas à temperatura ambiente.

Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas no equipamento TGA Q5000IR fabricado pela TA Instruments, utilizando gás nitrogênio puro em uma vazão de $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em panelas herméticas Platinum HT. A massa da amostra utilizada foi de 10-20 mg. O intervalo de temperatura da corrida foi de 20 – 400 °C com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. Os resultados foram tratados pelo software TA (*Thermal Analysis*).

Análise viscosimétrica

As análises de viscosidades (η) nas diferentes soluções e seus complexos foram realizadas em um viscosímetro Digital Brookfield (Modelo DV-II+PRO). O Spindle de referência utilizado foi o ULA. O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, permitindo assim mensurar a viscosidade das soluções nas temperaturas de 25°C a 45°C, com precisão de temperatura de 0,5°C, sempre que necessário. Uma vez que o software do viscosímetro fornece, além dos dados da viscosidade, os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, estes foram utilizados para caracterização reológica das amostras. O volume da amostra utilizado foi de 20 mL, com velocidade inicial de 40 rpm, num intervalo de tempo de 15s e 15 medidas. Os valores de viscosidade reportados neste trabalho referem-se aos valores médios, obtidos por triplicata em cada valor de velocidade de rotação.

Análise espectroscópica no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de solução de amilopectina miniaturizada, bem como dos complexos obtidos, foram realizadas análises de FTIR obtidas com aparelho Bruker Modelo Alpha-P de Módulo de ATR com prisma de diamante. Os espectros foram obtidos com corridas de 32 scans, com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica (TGA) tem sido utilizada frequentemente no estudo da estabilidade térmica e da decomposição de polímeros, sendo ambas propriedades importantes do ponto de vista científico e industrial [14]. A técnica examina a mudança de massa da amostra como uma função da temperatura ou do tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de aquecimento. A curva de termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que representa a derivada da primeira curva, que apresenta o pico máximo de temperatura de degradação e a área desse pico é proporcional à perda de massa naquele evento térmico [14,15]. A comprovação da coordenação da amilopectina com os íons metálicos pode ser expressa pelas diferenças na decomposição térmica entre a amilopectina pura e complexada com metais (Fig. 1). Os gráficos de DTG revelam que os picos de decomposição térmica de todos os complexos ocorrem em temperatura maior que aquela encontrada para a amilopectina pura.

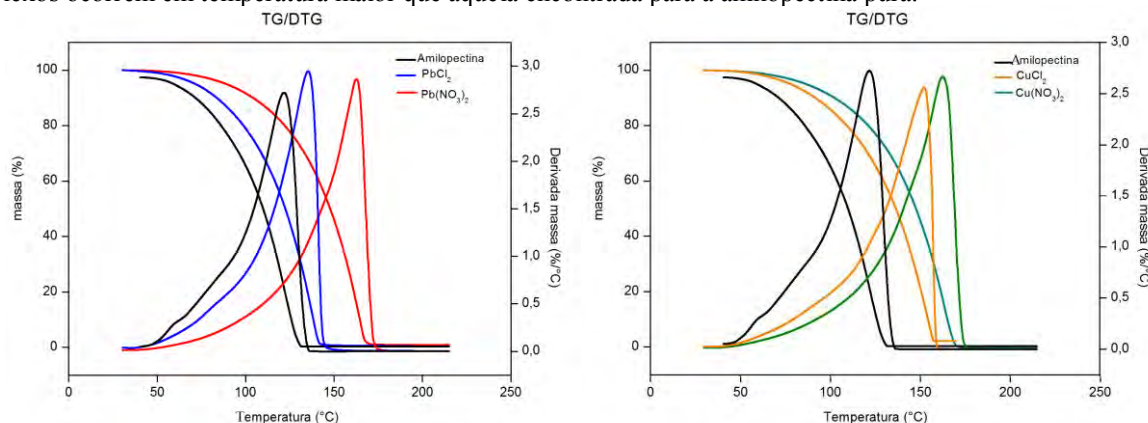


Figura 1 – Representação do pico máximo de degradação da amilopectina e dos complexos de Pb^{+2} e Cu^{+2} através da primeira derivada termogravimétrica, repectivamente.

As curva TG/DTG da amilopectina e seus complexos de Pb^{+2} mostram que as substâncias são termicamente estáveis até aproximadamente 40 °C. A partir dessa temperatura, houve a perda de massa em uma única etapa. Este evento

corresponde à degradação do material. O mesmo ocorreu com os complexos de Cu^{+2} que, na presença de Cl^- , resultaram na perda de massa de 95,77% na curva TG e $T_{\text{pico DTG}}$ de 149,39 °C (temperatura em que a taxa de perda de massa foi maior). Já para o nitrato, a perda de massa foi de 97,43% na curva TG e $T_{\text{pico DTG}}$ em 162,47 °C. A Tabela 1 mostra os valores obtidos para todos os complexos.

Tabela 1 - Resultado das análises de TG/DTG

	Perda de massa (%)	Pico DTG (°C)
Amilopectina	94,82	123,81
PbCl₂	96,29	132,32
Pb(NO₃)₂	96,53	162,66
CuCl₂·2H₂O	95,77	149,39
Cu(NO₃)₂·3H₂O	97,43	162,47

O efeito do contra-íon na complexação da amilopectina com sais compostos pelo mesmo metal apresenta diferenças quanto à temperatura de decomposição térmica. Uma tendência dependente do contra-íon (ânion) é facilmente observada (Fig. 2) nas curvas de perda de massa em função da temperatura, onde os complexos que possuem o ânion nitrato em sua composição adquirem estabilidade térmica adicional. Estudos similares [16-18] sugerem a formação de ligações de hidrogênio entre os ânions nitrato e moléculas de água. Aqui, acredita-se que essas ligações de hidrogênio são formadas entre os ânions nitrato e as hidroxilas que compõem as unidades glicosídicas da amilopectina, atribuindo resistência térmica a esses complexos.

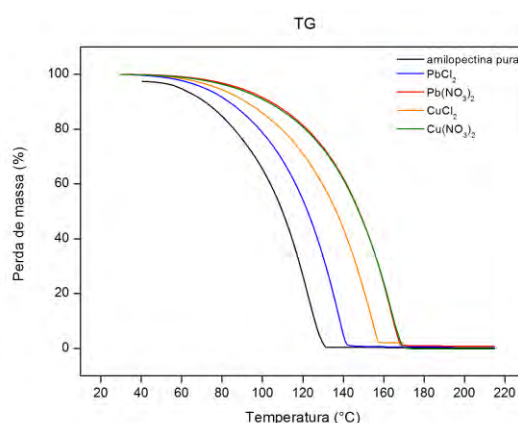


Figura 2 - Perda de massa em função da temperatura para a amilopectina e seus complexos.

De modo a avaliar o comportamento viscosimétrico da amilopectina e seus complexos, foram analisados diagramas da tensão de cisalhamento (N/m^2) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}) a 25°C e a 45°C, onde através do coeficiente angular da reta foi determinada a viscosidade. Quando comparadas as viscosidades (Tabela 2) podemos observar que houve uma diminuição na viscosidade quando a solução tratada de amilopectina sofreu tratamento ultrassônico quando comparada com a solução-mãe, o mesmo fenômeno ocorre com o aumento da temperatura, para ambas as soluções. Ainda podemos observar que a introdução de sais metálicos na solução de amilopectina tratada reduz a viscosidade, devido ao aumento da massa o que mais uma vez podemos comprovar que para os sais de nitrato a estabilidade é maior, devido provavelmente às ligações de hidrogênio.

Tabela 2 - Viscosidades em função da temperatura de ambas soluções de amilopectina e dos complexos

η (mPa.s)	Solução-mãe	Solução tratada	PbCl ₂	Pb(NO ₃) ₂	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O
25°C	10,1	5,7	2,96	4,90	1,6	5,1
45°C	4,5	3,6	4,90	5,22	4,46	Gelatinizou

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é utilizada como ferramenta importante para elucidar a estrutura de moléculas. Ela fornece informações sobre grupos químicos contendo ligações altamente polares ou o momento de dipolo durante a vibração, por exemplo, O–C e grupos -OH. Espera-se que a solução de amilopectina interaja com os íons metálicos causando perturbações nas frequências de absorção. A banda de maior interesse é a que caracteriza as ligações -OH, sendo esta banda particularmente importante porque havendo a complexação com o metal poderá ocorrer um deslocamento ou um desaparecimento devido a interação do polímero com o íon metálico.

Destaca-se a região entre 3500 – 3330 cm^{-1} , à qual foi observada uma banda alargada que pode ser atribuída ao estiramento da ligação –OH, estando a mesma relacionada as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, envolvendo os grupos hidroxilas nas moléculas de amido. Na Fig. 3, no espectro para os complexos dos sais de chumbo,

observa-se que houve uma diminuição das bandas, referentes ao estiramento da ligação O-H, a maior intensidade é para a Ap, havendo um decréscimo desta banda para o complexo de Cl⁻, seguida do complexo NO₃⁻. O mesmo ocorre para os complexos de cobre.

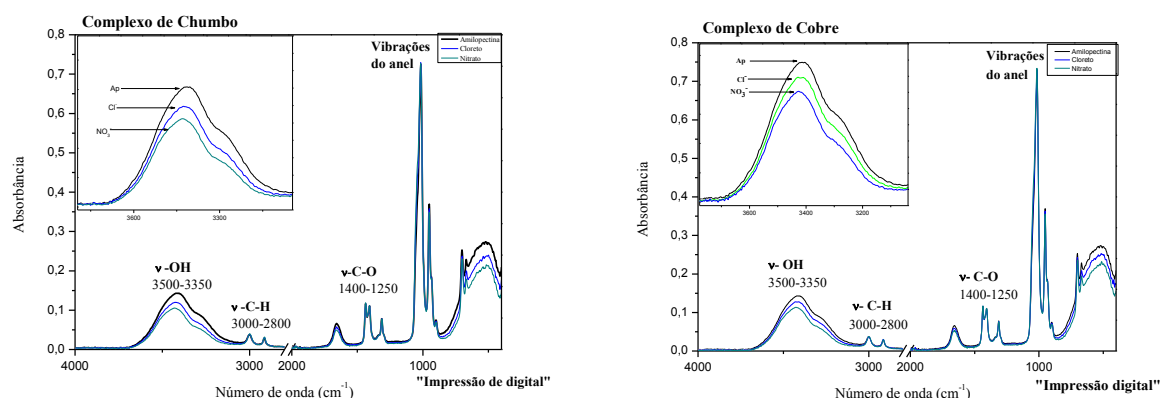


Figura 3 - Espectros FTIR da amilopectina e seus complexos.

Há grande concordância entre as bandas da amilopectina e seus complexos. Dessa maneira pode-se concluir que a estrutura da amilopectina não induz mudanças no seu espectro de infravermelho comparado com suas complexações, ou seja, não houve mudanças estruturais, apenas conformacionais, com pequenas mudanças na intensidade. Porém cabe salientar que para os complexos de nitrato houve uma menor intensidade, comparada para os complexos cloretos, para ambos sais.

Conclusão

Através das análises térmicas é possível afirmar que há aumento de estabilidade térmica do polímero ao complexarmos o mesmo com íons metálicos. Pode-se afirmar também que o aumento dessa estabilidade é mais pronunciado quando o contra-íon nitrato está envolvido, visto que o mesmo pode formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da amilopectina. As avaliações da viscosidade e do infravermelho agregam credibilidade as afirmações realizadas acima.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes/BOLSA REUNI, CNPQ e FAPERGS pelo suporte financeiro.

Referências

1. J. Szymonska, J. Wiczorek, M. Molenda, E. Bielanska, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2008, 56, 4054.
2. M.E. Heineck, M.B. Cardoso, F.C. Giacomelli, N.P. da Silveira, *Polymer* 2008, 49, 4386.
3. R.F. Tester, J. Karkalas, X. Qi, *Journal of Cereal Science* 2004, 39, 151.
4. S. Perez, E. Bertoft, *Starch-Starke* 2010, 62, 389.
5. A.M. Donia, *Thermochimica Acta* 1998, 320, 187.
6. A. Para, *Carbohydrate Polymers* 2004, 57, 277.
7. H. Staroszczyk, *Food Chemistry* 2011, 129, 1217.
8. W. Ciesielski, P. Tomasik, *Journal of Inorganic Biochemistry* 2004, 98, 2039.
9. S. Mizrahy, D. Peer, *Chemical Society Reviews* 2012, 41, 2623.
10. P. Tomasik, C.H. Schilling, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 1998, 53, 263.
11. W.N. Haworth, S. Peat, P.E. Sagrott, *Nature* 1946, 157, 19.
12. J. Mendhan, *Vogel Análise Química Quantitativa*, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2002.
13. L.C.D. Viol, F.O. Silva, D.L. Ferreira, J.L.A. Alves, M.A. Schiavon *Química Nova* 2011, 34, 595.
14. X.X. Liu, Y.F. Wang, L. Yu, Z. Tong, L. Chen, H.S. Liu, X.X. Li, *Starch-Starke* 2013, 65, 48.
15. T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis: fundamentals and applications to polymer science*, John Wiley & Sons, Michigan, 1999.
16. A. Pramanik, A. Basu, G. Das, *Polyhedron* 2010, 29, 1980.
17. J.H. Lee, H.M. Park, S.P. Jang, G.H. Eom, J.M. Bae, et al. *Inorganic Chemistry Communications* 2012, 15, 212.
18. H.Y. Wang, P. Wang, C. Huang, L.X. Chang, J. Wu, et al., *Inorganica Chimica Acta* 2011, 378, 326.