

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE AMIDO II. BUTILALIL AMIDO

Mara Zeni, Raul Riveros, Adriana E. Gower, Rosileia Paloschi, Eliamara Faoro
e Katia Rasera*

Departamento de Física e Química - Universidade de Caxias do Sul
Caxias do Sul – RS / Brasil (Correio electrónico: mzandrad@ucs.br)

* *In Memorium*

RESUMEN

La preparación del éter del butilaril almidón (BAA) se llevó a cabo haciendo reaccionar el almidón, purificado en un proceso de varias etapas, en solución acuosa de NaOH, ioduro butílico y bromuro alílico. Se ha obtenido un producto con alto rendimiento (95%) y elevado grado de sustitución (94,27%), y con buenas propiedades. Los filmes obtenidos eran resistentes a ácidos y bases, y prácticamente insoluble en agua, aunque soluble en disolventes orgánicos. La caracterización del producto se realizó mediante FTIR, $^1\text{H-RMN}$ e $^{13}\text{C-RMN}$ en filmes.

Palabras claves: almidón; inmovilización; butilaril almidón;

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos diversos tipos de filmes sintéticos, ou membranas poliméricas tem sido estudados como suportes para a imobilização de sistemas bioabsorvíveis ou sistemas bioativos. Estes sistemas são particularmente valiosos e podem substituir os suportes peptídicos, os enzimáticos e seus inibidores [1]. Também usadas em na formação de ligações cruzadas em suportes poliméricos e orientadores de grupos catalíticos em sítios enzimáticos [2]. A respeito das estruturas da amilose e amilopectina, constituintes do amido as reações químicas dos grupos hidroxila existentes são favorecidos estéricamente e pela acidez mais elevada, comparadas a aquelas dos grupos hidroxila secundários. A fim facilitar as estas reações, a estrutura do amido de milho natural deve ser modificada [3]. Neste trabalho que os produtos do derivados do anel piranosil do amido de milho foram

investigados utilizando as análises espectroscópicas de FT-IR , ^1H -RMN e ^{13}C -RMN assim como a proposta de estrutura do produto BAA.

PARTE EXPERIMENTAL

O amido de milho comercial (Maizena) é um produto Refinações de Milho Brasil Ltda, os reagentes Merck, grau p.a. As análises de FTIR foram realizadas em espectrofotômetro marca Nicolet, modelo Impact 4000 e amostras em CDCl_3 para o ^1H -NMR e ^{13}C -NMR em espectrômetro marca Brüker , de 400 MHz.

Purificação do amido. A purificação de 300 g de amido foi realizada suspendendo em 600mL de uma solução cetônica concentrada com ácido hidrolórico (100:1) respectivamente aquecida em banho controlado a 38°C. Após 45 minutos da reação são adicionados 150 mL de uma solução aquosa de acetato do sódio 1,0 g/L e filtrada. O precipitado é lavado sucessivamente com água. Depois que a lavagem o produto foi dissolvida em água e destilado por 12h. Filtrado e lavado com acetona o produto é seco a 50°C por 24h [4].

Butilalil amido. O éter misto de butilalil amido (BAA) foi obtido em quatro etapas segundo método descrito por Feiga [4], sendo:

1) uma suspensão contendo 5 g do amido purificado e 75 mL de água são adicionados em um balão de três bocas equipado com condensador do refluxo, agitador mecânico e funil de adição. Após agitação lenta por 30 minutos a 25°C inicia-se a adição de 25 mL de uma solução de hidróxido do sódio (40% em peso) e aquecida em banho do óleo a 65°C com agitação por 30 minutos;

2) à suspensão obtida, foram adicionadas 20 g de lentilhas de NaOH e 7 mL do iodeto do butila e aquecidos por 1 h a 95°C, com agitação vigorosa;

3) um quantidade adicional de 40 g de lentilhas de NaOH e 7 mL de iodeto de butila foram agregados a a mistura aquecida a 150°C por 2 h em agitação vigorosa;

4) finalmente a suspensão aquecida a 118°C para 3 h e resfriada até 80°C recebe a adição de 21 mL de brometo de alila e refluxada por 6 h e agitação a frio até 25°C com subsequente neutralização com 185 mL de ácido acético glacial. O produto obtido tem o aspecto gomoso e após diversas lavagens com água morna é mantido em água e protegido da luz [5].

Filmes de BAA: Frações do produto (BAA) foram dissolvidas em clorofórmio. O solvente foi extraído em evaporador para eliminar resíduos do brometo de alila. Do sólido gomoso (100 mg de BAA) dissolvidos em 10 mL do clorofórmio e dispersado em uma placa do Teflon® para preparação dos filmes. Após a evaporação do solvente na temperatura ambiente por 24 h, os filmes são removidos (30 mm da espessura e área de 1 cm²), pesados e utilizados nas análises de espectroscópicas.

A determinação do grau de substituição foi realizada segundo método de Haslam e Squirrel [7] utilizando os espectros de FTIR tendo as absorvâncias a 3384 cm⁻¹ (Figura 1) e 3460 cm⁻¹ (Figura 2), como padrões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de FTIR do amido de milho (Figura 1) e do BAA (Figura 2) confirmaram a formação da estrutura do eter misto do BAA, com as absorvâncias em 3091 e 3025 cm⁻¹ do estiramento dos HC = olefínicos e de deformações em 1091 cm⁻¹ do anel C-O e a 926 e 781 cm⁻¹, de grupos alílicos *cis-trans* na estrutura (Figura 2). No espectro de ¹H-NMR (Figura 3), observa-se a formação de um triplete correspondendo a pico em 0,83 ppm (CH₃- dos grupos butil), 1,19 ppm (CH₃-CH₂-), 1,55 ppm (CH₂-CH₂-), evidenciando a ligação butil éter e anel piranosil em 3,36-3,95 ppm (CH-CH-) e de grupos alil a 4,69-5,23 ppm (CH₂=CH-) e em 5,84 ppm (=CH-CH-). No espectro de ¹³C-NMR (Figura 4), apresenta picos da região característica de grupos butil a 14,1; 19,3; 22,7; 29,3; 29,7; 30,0 e 31,9 ppm assim como picos de éter em 72,4; 73,2; 76,6 e 81,8 ppm e em 109,6; 117,1 e 134,4 ppm dos grupos alílicos correspondente (CH₂-CH= e -CH=CH₂).

O produto BAA apresentou um grau de substituição na ordem de 94,27% e o rendimento da reação substituição no anel foi de 95% obtendo-se boas propriedades filmógenas do produto [7], enquanto a solubilidade em água é muito baixa e pouco solúvel em solventes orgânicos, assim como resistente ao ataque de ácidos e bases.

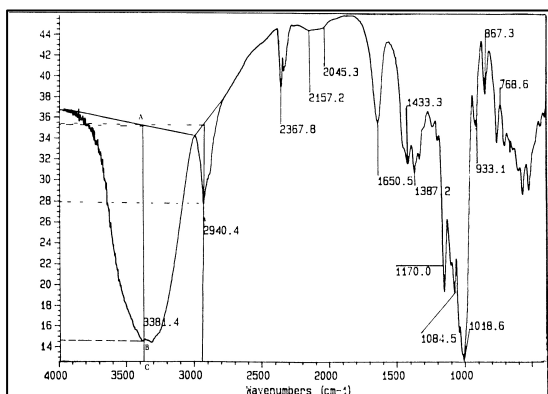


Figura 1. Espectro FT-IR do amido milho (filme).

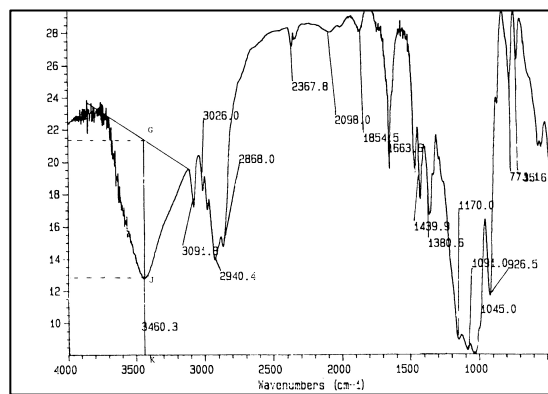


Figura2. Espectro de FT-IR do BAA (filme).

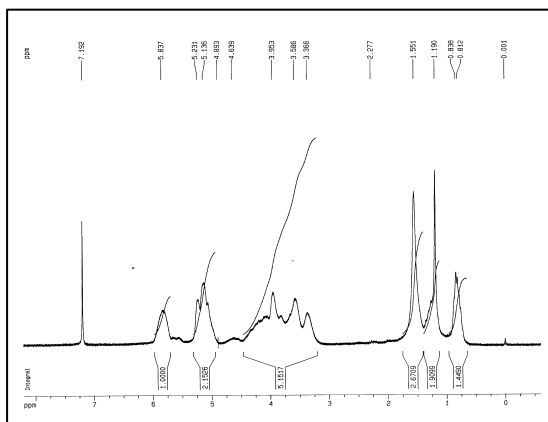


Figura 3. Espectro de ¹H-NMR do BAA.

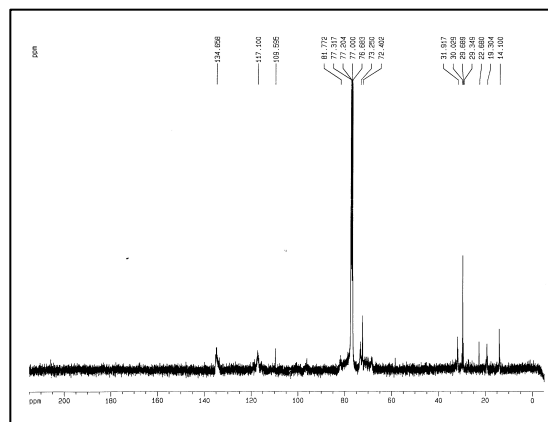


Figura 4. Espectro de ¹³C- NMR do BAA.

A estrutura proposta para o produto BAA sugere um mecanismo de substituição nucleofílica por reação de eterificação do amido de milho [8], sendo possível a obtenção de varias misturas de éteres de amido em função da concentração de iodeto de butila utilizada.

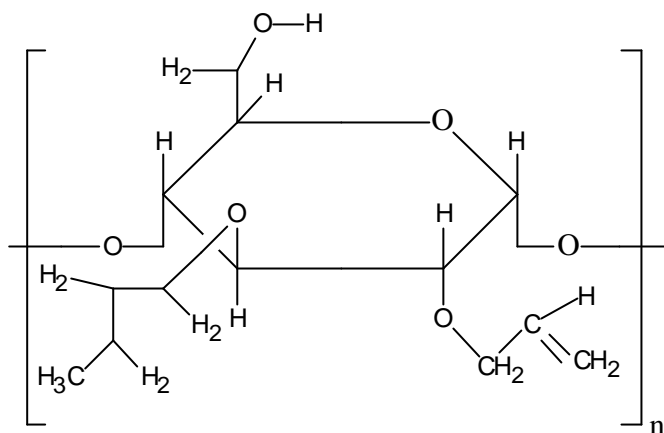


Figura 5. Estrutura proposta para o butilalil amido (BAA)

Agradecimentos. Os autores agradecem a UCS, ao CNPq e FAPERGS pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Schuler, M.L. “*Bioprocess Engineering: Basic Concepts*”. PTR Prentice Hall, Inc. Englewood Clifs, New Jersey – USA, 311-362 (2002)
- [2] Karapantsios, T.D., Sakonidou, E.P. e Rapharlides, S.N., *Polymers*, **49**, 479-490 (2002)
- [3] Alfenas, A., Peters, I., Brune, W. e Passador, G. “*Eletroforese de proteínas e isoenzimas de fungos e essências florestais*”, Tesis Doctoral. University of Viçosa-MG Ed., BR, cap.4 (1991)
- [4] Fischer, H. e Lieser K., *Angew. Makromol. Chem.*, **208**, 133 (1993).
- [5] Shogren, R.L., *Carbohydrate Polymers*, **52**, 319 (2003); *Carbohydrate Polymers*, **43**, 309 (2000)
- [6] Haslam, J., Willis, H.A. e Squirel, D.C.M. “*Identification and Analysis of Plastics*”, London, Butterworth, 441-445 (1981)
- [7] Karlsson, S., Hakkarainen, M. e Albertsonn, A.C., *Macromolecules*, **30**, 7721(1997); Karlsson, S. e Albertsonn, A.C., *Polym.Eng.Sci.*, **38**, 1251 (1998)
- [8] Gandini, A, Trejo, J.A. e Cavaillé, J.Y., *Cellulose*, **4**, 305 (1997); *J. Adhesion*, **67**, 359 (1998)