

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

## MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDONES CARBOXIMETILADOS CON BROMURO DE HEXACILTRIMETILAMONIO

**Katherine Contó<sup>1</sup>, Vittoria Balsamo<sup>1</sup>, Francisco López Carrasquero<sup>2</sup>, José Luis Feijoo<sup>1</sup>**

1) Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apdo. 89000. Caracas 1080A. Venezuela. Correo electrónico: vbalsamo@usb.ve

2) Grupo de Polímeros ULA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A Venezuela. Correo electrónico: flopezc@ula.ve

### 1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos convencionales, producidos a partir de derivados del petróleo, no sólo consumen recursos finitos y no renovables, sino que también contribuyen enormemente a la problemática global de distribución de residuos. Como respuesta a estas exigencias, la industria y la comunidad científica han potenciado proyectos de investigación y desarrollo sobre materiales biodegradables o biomateriales que no perjudiquen al medio ambiente [1]. Una alternativa viable para ello consiste en la modificación química de polímeros naturales como la celulosa o el almidón, los cuales pueden extraerse de diversas fuentes. Una posibilidad para obtener este tipo de compuestos consiste en formar complejos insolubles en agua a partir de almidones previamente modificados químicamente con grupos ácidos capaces de formar dichos complejos con agentes tensioactivos catiónicos. La formación de estos complejos se ha llevado a cabo con gran éxito con el poli(ácido glutámico), poli(ácido aspártico) y poli(ácido itacónico) [2-4].

En este trabajo se muestran resultados preliminares obtenidos al optimizar las condiciones de reacción en la síntesis de complejos iónicos, empleando carboximetil almidón (CMA) como material precursor (sintetizado a partir de almidón de yuca) con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (BHTMA). Estos materiales podrían eventualmente actuar como agentes compatibilizantes en polimezclas de almidón/policaprolactona (PCL). Dichos productos se caracterizaron mediante técnicas tales como: espectroscopía infrarroja de transformada de *Fourier* (FTIR) y análisis de nitrógeno.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** Se utilizó carboximetil almidón preparado siguiendo el método

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

reportado por *Mollega* [5] con un grado de modificación (GS) de 0,24 en un solo paso de reacción (CMA1) y carboximetil almidón preparado en dos pasos (CMA2) con un GS de 0,30. En ambos casos se emplearon dos relaciones molares de bromuro de hexadeciltrimetilamonio/carboximetil almidón ( $C_{16}TAB/CMA$ ): 0,75:1 y 1:1. El carboximetil almidón se sintetizó a partir de almidón de yuca proporcionado por Agroindustriales Mandioca C.A con 30% de amilosa, 70% de amilopectina y 12% de humedad. El bromuro de hexadeciltrimetilamonio ( $C_{16}TAB$ ) empleado fue suministrado por Sigma-Aldrich.

**2.2. Procedimiento.** Los complejos (Figura 1) se obtuvieron por precipitación, al mezclar bajo agitación magnética y por adición lenta una solución acuosa al 4% p/v de CMA1 ó CMA2 a pH básico a una solución acuosa de  $C_{16}TAB$  al 4% p/v a 40°C. El producto así obtenido se lavó con agua a 40°C tantas veces como fue necesario hasta que la prueba de bromuros con  $AgNO_3$  diera negativa. El producto obtenido se secó en una estufa de vacío a 50°C durante dos días. A manera de comparación, también se intentó la preparación de complejos similares utilizando almidón sin modificar bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

La caracterización por FTIR se realizó por medio de pastillas, las cuales se prepararon mezclando polvos finos de KBr y muestra en una relación 50:1. Para la obtención de los espectros se utilizó un espectrofotómetro *Nicolet Magna 550FT-IR*, los cuales fueron normalizados con respecto a una banda de la unidad de anhidroglucosa.

La caracterización del contenido de nitrógeno se llevó a cabo empleando el método de *Khejdhhal*, el cual reporta los resultados en porcentajes de N (p/p), a partir de lo cual se calculó el grado de sustitución de nitrógeno de las muestras ( $GS_N$ ) [6].

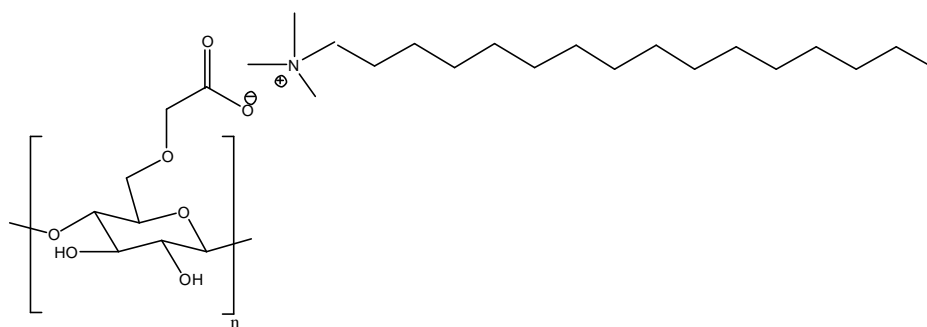


Figura 1. Complejos iónicos  $C_{16}TAB$ /carboximetil almidón.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los complejos sintetizados no presentaron BHTMA libre, tal como lo demostraron las pruebas realizadas con  $\text{AgNO}_3$  y la ausencia del pico de fusión entre  $100$  y  $110^\circ\text{C}$  del  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  cuando se llevaron a cabo barridos de DSC. Los productos resultaron ser solubles en DMSO e insolubles en soluciones acuosas básicas, contrariamente a como ocurre con los productos de partida, lo que indicó que efectivamente se formaron los complejos. Por otra parte, en los espectros de FTIR de los complejos iónicos (Figura 2) se observa que las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión en  $2.800\text{-}2.950\text{ cm}^{-1}$  y flexión en  $1.468$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  son significativamente más intensas que en el almidón no modificado (ALM), lo que corrobora de manera inequívoca la formación del complejo iónico y la presencia de la sal cuaternaria de amonio, confirmando los resultados de las pruebas de solubilidad. En los complejos sintetizados a partir del ALM, se observó la carencia de estas bandas lo que sugiere que la formación del complejo ocurre preferencialmente sobre los grupos carboxilato del CMA. No obstante, los análisis del contenido de nitrógeno y de solubilidad de los complejos obtenidos a partir del almidón no modificado indican que sí ocurrió la formación del complejo en este caso, pero en una extensión muy baja tal como se puede apreciar en la Tabla 1.

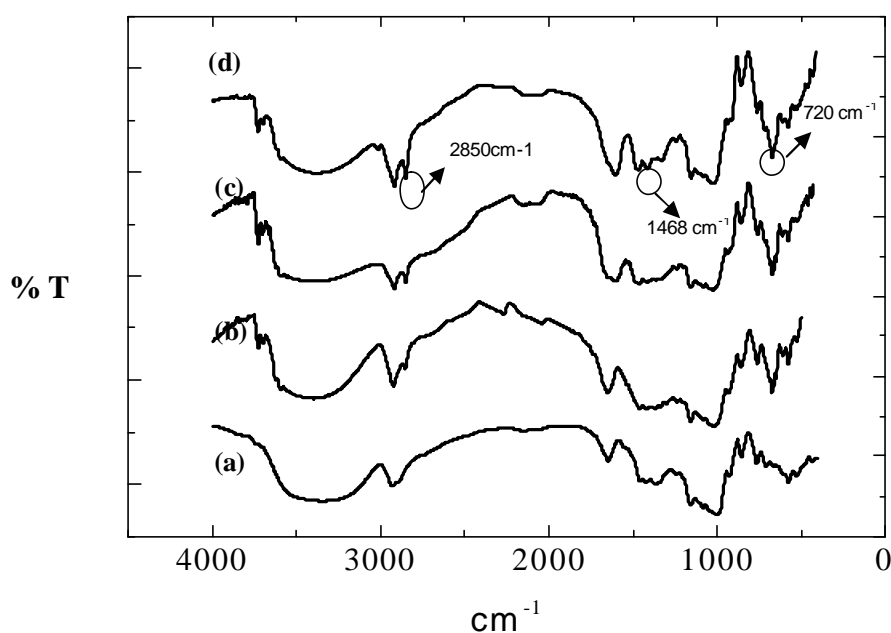


Figura 2. Espectros de FTIR correspondientes a: (a) almidón no modificado (ALM), (b) complejo  $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{ALM}$  (0,75:1), (c) complejo  $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{CMA1}$  (0,75:1), (d) complejo  $\text{C}_{16}\text{TAB}/\text{CMA2}$  (0,75:1).

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

En la Tabla 1 también se puede apreciar que a mayor grado de sustitución mayor es el grado de formación de complejo, tal como se observa cuando se compara el CMA 2 con el CMA1.

Tabla 1. Resultados obtenidos en la síntesis de los complejos iónicos a partir de ALM y CMA con C<sub>16</sub>TAB.

Producto	GS <sub>COOH</sub>	GS <sub>N</sub>	%N (p/p)
Almidón	-	0,06	0,44
C <sub>16</sub> TAB/CMA1 (0,75:1)	0,24	0,23	1,30
C <sub>16</sub> TAB/CMA1 (1:1)	0,24	0,31	1,60
C <sub>16</sub> TAB/CMA2 (0,75:1)	0,30	0,39	1,80
C <sub>16</sub> TAB/CMA2 (1:1)	0,30	0,51	2,10

**Agradecimientos.** Los autores agradecen el financiamiento al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar a través del proyecto DID-USB-GID-02 y al FONACIT a través del proyecto G-2005000776

### BIBLIOGRAFÍA

1. Silva D, de Paula R, Feitosa J, de Brito A, Maciel J, Paula H, *Carbohydr. Polym.*, **30**, 163 (2004)
2. Pérez-Camero G, García-Alvarez M, Martínez de Ilarduya A, Campos L, Muñoz-Guerra S., *Biomacromolecules*, **5**, 144 (2004)
3. López-Carrasquero F, Báez ME, García-Alvarez M, Martínez de Ilarduya A, Alla A, Fernández CE, Muñoz-Guerra S, *Macromol. Symp.*, **245-246**, 266-275 (2006)
4. Báez ME, Jiménez E, Laredo E, García-Alvarez M, Martínez de Ilarduya A, López-Carrasquero F, *Polymer Bull.*, **58**, 529-539 (2007)
5. Mollega S. Trabajo de grado. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela, 2007
6. Heinze T, Haack V, *Starch/Stärke*, **56**, 288-296, (2004).