

## Síntese, otimização e possíveis aplicações de amido oxidado com metaperiodato de sódio

Gabriel Cabaldi Carvalho<sup>1</sup>; Prof. André Francisco Pivato Biajoli<sup>2</sup>; Prof. André Ricardo Fajardo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [gabriel.cabaldi@ufpel.edu.br](mailto:gabriel.cabaldi@ufpel.edu.br)

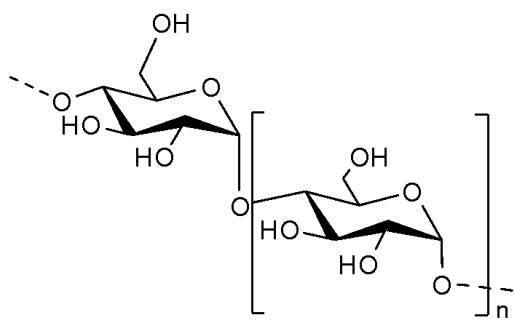
<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [andre.biajoli@ufpel.edu.br](mailto:andre.biajoli@ufpel.edu.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [andre.fajardo@ufpel.edu.br](mailto:andre.fajardo@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais sustentáveis, biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis tem sido assunto de forte atenção na comunidade científica do mundo inteiro. Dentre as alternativas, estão os polímeros naturais, se destacando o amido, que é um polissacarídeo presente em várias plantas, como o milho, a batata, mandioca e o arroz (George, A. et al. 2020). O amido (ST) é composto por unidades repetitivas de anidroglucose (vista na figura 1), variando em diferentes proporções de amilose e amilopectina, sendo a amilose um monômero linear e menos solúvel em água do que a amilopectina, que é um monômero ramificado. Esta mistura confere propriedades diversas e interessantes, mas limita sua aplicação em estado natural, já que o amido é termicamente instável e tende à retrogradação (Edward L Hirst; Norman Haworth. 1927).

1)



2)

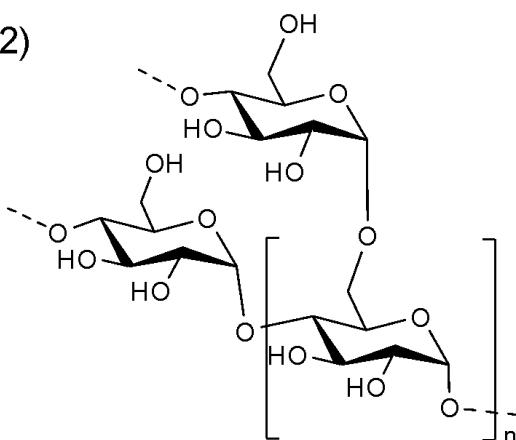


Figura 1: Estrutura da unidade de repetição anidroglucose demonstrada respectivamente como amilose (1) e amilopectina (2).

Visando superar essas limitações, o presente trabalho explora a oxidação e caracterização do amido de arroz da variedade *motti* utilizando metaperiodato de sódio como agente oxidante, promovendo a clivagem seletiva das ligações 2,3 carbono-carbono (C-C) presentes na estrutura da anidroglucose. Essa quebra de ligação gera duas unidades de aldeído por unidade de monossacarídeo, levando a nomenclatura “amido dialdeído”, ou “dialdehyde starch” (DA-ST) em inglês. (S. Veelaert; M. Polling; D. de Wit. 1995)

Esta variedade de amido foi escolhida devido a sua maior porcentagem de amilopectina presente na estrutura do polímero. O objetivo é não apenas otimizar as condições de síntese para esta fonte de amido, mas também avaliar as características estruturais e o potencial de reatividade do polímero modificado, visando sua futura aplicação no desenvolvimento de biomateriais, como hidrogéis, filmes biodegradáveis e sistemas de liberação controlada.

## 2. METODOLOGIA

**Síntese e purificação do DA-ST:** o ST foi deixado para secar durante duas horas. 2 g de ST foram pesados e colocados sob agitação em 100 mL de água ultrapura (Milli-Q®), por duas horas à 80°C. Após notar a solubilidade completa do ST, foi adicionado 1,84 g de metaperiodato de sódio. O pH da solução foi ajustado para 3,5 usando HCl 1 mol/L e foi deixada sob agitação contínua, em um ambiente escuro e temperatura ambiente (T.A) por 4 horas. Ao fim, foram adicionados 12,4 mL de etilenoglicol e foi deixado sob agitação por mais 10 minutos, em T.A.

A reação foi purificada através de diálise, usando membranas de celulose em um recipiente com água e agitação constante. A diálise foi realizada durante 24h, fazendo-se troca de água a cada 8 horas, com o intuito de manter um ambiente puro e eficácia máxima na filtração. O produto obtido foi filtrado a vácuo e deixado em uma estufa de ar quente a 50°C por 24h. Quando seco, foi macerado e armazenado em um dessecador para evitar a retenção de umidade.

Também foi feita uma abordagem (DA-ST 02) com o produto obtido tendo sido congelado após a diálise, visando à comparação de eficiência entre a secagem através da liofilização e aquela feita na estufa de ar quente.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O metaperiodato de sódio promoveu a clivagem seletiva das ligações C2-C3 presentes na estrutura do ST e, ao se adicionar etilenoglicol, a reação foi interrompida, tendo em vista que foi oferecido para o metaperiodato de sódio um alvo muito mais acessível do que o ST.

O DA-ST resultante foi pesado para efetuar o cálculo de rendimento, obtendo-se 47,5% como rendimento final.

$$\text{Rendimento \%} = \frac{\text{Massa de amido oxidado obtida (g)}}{\text{Massa de amido natural usada (g)}} \times 100$$

Equação 1: Cálculo de rendimento de DA-ST obtido através da reação.

Durante o processo de congelamento, notou-se que o material (DA-ST 2) estava passando por um processo de reticulação física, obtendo-se um material com características semelhantes à de um hidrogel. Visando confirmar essa reticulação, foi feito um teste de intumescimento: um pedaço de 20mg do material (completamente seco) foi colocado dentro de um recipiente com água e deixado durante a noite. No próximo dia, foi retirado o excesso de água do material e pesado novamente, obtendo-se uma massa de 211,6 mg (1058% da original), o que sugere a formação de um hidrogel. Não foram feitos mais testes e optou-se por prosseguir com a abordagem DA-ST.

Realizou-se uma análise de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) do ST e do DA-ST a fim de comprovar a modificação química do material. Tendo

em vista que o amido natural não tem nenhuma carbonila, a presença de dois grupos aldeído deve ser mostrada de forma evidente no espectro.

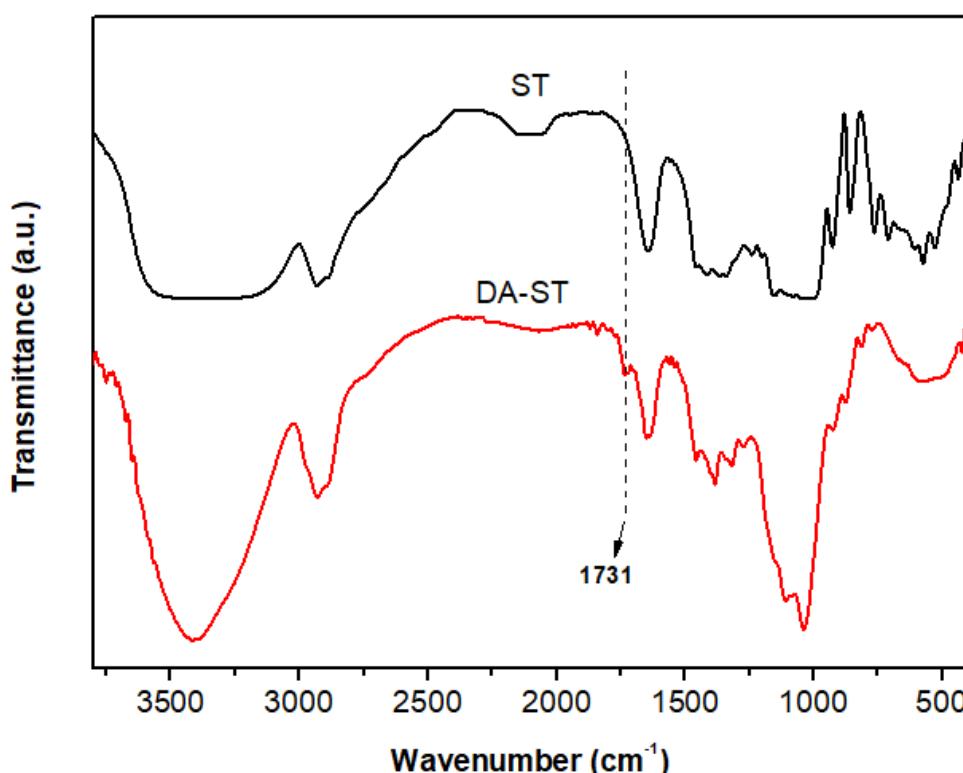


Figura 2: Espectro de FT-IR de amido de arroz (ST – Preto) e amido oxidado (DA-ST – Vermelho)

A banda que aparece aproximadamente de  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$  no ST é referente às ligações de O-H da estrutura da anidroglicose (mostrada na figura 1) e a de  $1645\text{ cm}^{-1}$  mostra as duas ligações O-H da água retida pelo ST. No DA-ST, vemos a ligação C=O aparecendo através de um novo pico em  $1731\text{ cm}^{-1}$ . E, respectivamente, vemos as ligações de C-H dos grupos aldeído adicionados nas bandas de  $1460\text{ cm}^{-1}$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ .

Através das informações fornecidas acima, podemos assumir o sucesso da modificação. (CHEN, Xiaoli et al. 2015) (DALEI, Ganeswar et al. 2023)

Tendo em vista que o trabalho ainda está em andamento, pretende-se efetuar mais análises de caracterização, como Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Difração de raios X (DRX), novos testes de absorção de água, análise do teor de aldeído por meio de titulação, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), entre outras.

#### 4. CONCLUSÕES

O trabalho oferece uma alternativa útil e confiável para diversas aplicações de um material de fonte renovável, demonstrando sucesso na modificação. As condições reacionais provaram-se eficazes para promover a clivagem seletiva da ligação C2-C3 das unidades de anidroglicose. Além disso, mostra a versatilidade do DA-ST, tendo em vista que apenas uma leve mudança na última etapa da metodologia possivelmente transforma-o em um hidrogel. O material pode ser

aplicado tanto no desenvolvimento de novos biomateriais, quanto na liberação controlada de fármacos por meio de novas modificações do DA-ST. Ademais, o material apresentou a capacidade de formar filmes finos, abrindo a possibilidade do desenvolvimento de embalagens biodegradáveis.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GEORGE, A. et al. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. **International journal of biological macromolecules**, v. 154, p. 329–338, 2020.
- HIRST, E. L.; HAWORTH, W. N. Polysaccharides. Part II. The constitution of xylan. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, London, p. 2570-2576, 1927.
- VEELAERT, S.; POLLING, M.; DE WIT, D. Structural and Physicochemical Changes of Potato Starch Along Periodate Oxidation. **Starch - Stärke**, Weinheim, v. 47, n. 7, p. 263-268, 1995.
- DONG, Y.; CHEN, H.; Qiao, P.; LIU, Z. Development and properties of fish gelatin/oxidized starch double network film catalyzed by thermal treatment and Schiff' base reaction. **Polymers**, v. 11, n. 12, p. 2065, 2019.
- CHEN, Xiaoli et al. Aerobic oxidation of starch catalyzed by isopolyoxovanadate  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ . **Carbohydrate polymers**, v. 117, p. 673–680, 2015.
- DALEI, Ganeswar et al. In situ crosslinked Schiff base biohydrogels containing Carica papaya peel extract: application in the packaging of fresh berries. **Sustainable Food Technology**, v. 1, n. 6, p. 906–920, 2023.
- SLOAN, J. W. et al. Properties of periodate oxidized starch. **Industrial and engineering chemistry**, v. 48, n. 7, p. 1165–1172, 1956.
- OZKAN, C. K.; OZGUNAY, H. Alternative tanning agent for leather industry from a sustainable source: Dialdehyde starch by periodate oxidation. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 116, n. 3, 2021.
- Bruice, P. Y. Introdução às substâncias orgânicas: nomenclatura, propriedades físicas e representação estrutural. In: Bruice, P. Y. **Química Orgânica**. São Paulo: Pearson, 2011. Cap. 2, p. 63-109.
- Bruice, P. Y. Espectrometria de massas e espectroscopia no infravermelho In: Bruice, P. Y. **Química Orgânica**. São Paulo: Pearson, 2011. Cap. 13, p. 479-520.