

## ESTUDIO DE COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DEL ACRILATO DE BUTILO SOBRE ALMIDÓN EMPLEANDO SISTEMA INICIADOR REDOX

Alfredo Carlos Martínez-Arellano, Jose Luis Rivera-Armenta\*, Ana Maria Mendoza-Martínez, Nancy Patricia Díaz-Zavala, Jose Guillermo Sandoval Robles y Ernestina Elizabeth Banda-Cruz

División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tams., México, C.P. 89440

Recebido em 20/06/2013; aceito em 04/11/2013; publicado na web em 03/02/2014

### STUDY OF GRAFT COPOLYMERIZATION OF BUTYL ACRYLATE ONTO STARCH USING A REDOX INITIATOR SYSTEM.

The mixture of synthetic and natural materials yields a material with improved physical-chemical properties. One way of obtaining this kind of material is through graft copolymerization. Some natural materials have been used in graft copolymerization with synthetic monomers. In this work, graft copolymerization of butyl acrylate (BA) onto starch using a redox initiator system was carried out. The graft yield was evaluated for different reaction conditions. The graft copolymer was characterized by infrared spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: graft copolymerization; redox; butyl acrylate.

## INTRODUCCIÓN

El interés en la obtención de materiales reforzados ha crecido debido a la contaminación ambiental que aumenta constantemente. Una forma de resolver este problema es usar materiales de fuentes renovables tales como la celulosa, el quitosano, las fibras naturales, la seda y el almidón, para la fabricación de materiales que tengan buenas propiedades mecánicas y químicas al combinarse con materiales sintéticos.

La copolimerización injerto es un método común para modificar las propiedades del polímero así como del polímero natural cuando se emplean monómeros vinílicos o acrílicos, lo que se logra mediante una reacción que mejora las propiedades físicas o químicas de acuerdo a la naturaleza del monómero. Los métodos de copolimerización injerto por radicales libres son los más empleados. Por esta razón, varios sistemas han sido estudiados debido a que son relativamente simples. Otros métodos para sintetizar copolímeros injerto con estructuras bien definidas han sido reportados previamente.<sup>1</sup>

El almidón es un polímero natural que se obtiene de las plantas como maíz, arroz, trigo, así como papa y tapioca.<sup>2</sup> El almidón tiene un bajo costo, es obtenido de fuentes renovables, es biodegradable y está disponible en abundancia.

La modificación química de almidón vía oxidación, hidrólisis, eterificación, esterificación, injerto y dextrinización ha sido ampliamente estudiada en el pasado.<sup>3,4</sup> Tales modificaciones constituyen un medio efectivo para continuar e incrementar los usos del almidón para proveer propiedades espesantes, de gelado, adhesivas y de formación de películas. De las modificaciones mencionadas anteriormente, la copolimerización injerto es de interés y un reto desde el punto de vista de mejorar las propiedades del sustrato. Además, los copolímeros injerto de almidón se están volviendo importantes debido a sus potenciales aplicaciones en agricultura, sector médico y de alimentos.<sup>5</sup> Los copolímeros injerto de almidón puede ser preparados generando radicales libres en la cadena principal del almidón y permitir a estos macroradicales que reaccionen con el monómero. Un número de interesantes métodos han sido usados para preparar los copolímeros injerto de almidón y éstos se pueden clasificar en tres grupos: (i)

iniciación por métodos químicos (usando sistemas redox nitrato de cerio amoniacal o ion-peróxido ferroso), (ii) iniciación por radiación (usando cobalto 60) y (iii) iniciación por masticación.<sup>6</sup>

El sistema iniciador más común para copolimerización injerto de almidón es el sistema redox. Diferentes sistemas iniciadores redox han sido empleados con anterioridad: nitrato de cerio,<sup>7,8</sup> dicromato de potasio,<sup>9</sup> tiocarbonato de potasio bromado,<sup>10</sup> y persulfato de potasio.<sup>11</sup> Estos diferentes sistemas fueron usando monómeros como ácido acrílico, acrilamida, estireno, acrilonitrilo, metil metacrilato y etil acrilato.

Algunos monómeros acrílicos y vinílicos se han injertado en almidón, que es uno de los materiales naturales más estudiados en copolimerización injerto, sin embargo existen pocos reportes de copolímeros injerto con butil acrilato.<sup>8,12,13</sup> Algunos estudios fueron llevados a cabo para evaluar aplicaciones de los copolímeros injerto almidón-estireno, metil metacrilato y butil acrilato, usando sistema redox ion ferroso-peróxido.<sup>12</sup> En el presente trabajo la copolimerización injerto de butil acrilato sobre almidón modificando las concentraciones de monómero e iniciador, y temperatura de reacción en tres niveles, así como el efecto de éstas variables sobre el porcentaje de injerto.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

Se emplearon los siguientes reactivos y materiales: almidón de papa marca Aldrich, n-butil acrilato (BA) 99 % marca Aldrich, nitrato de cerio amoniacal (CAN) marca J.T.Baker, ácido nítrico marca J.T. Baker, etanol y butanol grado ACS marca Fermont, y todos se emplearon sin realizar una purificación previa.

### Copolimerización injerto

El iniciador fue preparado a temperatura ambiente disolviendo CAN en una solución 1 N de HNO<sub>3</sub>. Tres diferentes concentraciones de CAN fueron estudiadas: 0,1, 0,15 y 0,2 mol/L. también la concentración de monómero se estudio en 3 niveles: 0,05, 0,1 y 0,15 mol/L de BA, y 70 y 80 °C fueron las temperaturas estudiadas con

\*e-mail: jlriveraarmenta@itcm.edu.mx

la finalidad de evaluar el porcentaje de injerto. La Tabla I presenta el diseño experimental empleado en el presente trabajo.

**Tabla 1.** Diseño experimental para la copolimerización injerto de BA en almidón

| BA [mol/L] | Concentración de CAN |        |       |       |        |       |
|------------|----------------------|--------|-------|-------|--------|-------|
|            | 70 °C                |        |       | 80 °C |        |       |
| 0.05       | 0.1 M                | 0.15 M | 0.2 M | 0.1 M | 0.15 M | 0.2 M |
| 0.1        | 0.1 M                | 0.15 M | 0.2 M | 0.1 M | 0.15 M | 0.2 M |
| 0.15       | 0.1 M                | 0.15 M | 0.2 M | 0.1 M | 0.15 M | 0.2 M |

El almidón seco (5 g) se dispersó en 200 mL de agua destilada y la solución se colocó en un reactor de vidrio de tres bocas. Se mantuvo a una temperatura constante en una atmósfera de nitrógeno para mantener inerte el medio, manteniendo una agitación magnética constante. La cantidad requerida de CAN se adicionó, se dejó agitar por espacio de 10 min y posteriormente se adicionó el BA llevándose a cabo la reacción por un tiempo de 3 horas. Terminado el tiempo de reacción, el producto de la reacción fue precipitado con etanol y lavado varias veces con solución etanol-agua 1:1. Posteriormente el homopolímero formado fue removido mediante una extracción Soxhlet con butanol por 24 horas, cada reacción se llevo a cabo por duplicado.

Posteriormente el producto fue secado durante 24 horas y se determinó el porcentaje de injerto mediante la siguiente formula:<sup>9</sup>

$$\text{Porcentaje de injerto} = (w_2 - w_1) / w_1 * 100 \quad (1)$$

donde: w2 almidón injertado y w1 peso inicial de almidón

### Caracterización

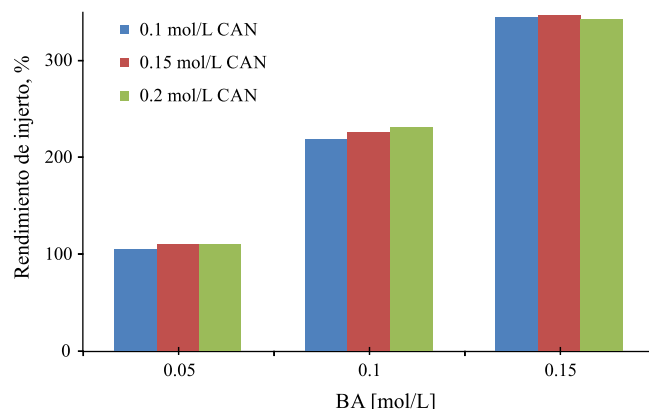
Para establecer la evidencia de injerto, se realizó la caracterización de los copolímeros obtenidos. Primeramente se realizó un análisis mediante espectroscopía de infrarrojo (IR) empleando para ello un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, usando un accesorio ATR con punta de Selenuro de cinc, con un rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , 12 barridos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . También se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con la finalidad de evaluar la estabilidad térmica del almidón sin modificar e injertado. Para tal efecto, se empleó un equipo TA Instruments modelo STD 2960 analizando la muestra de temperatura ambiente a 600 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno a 10 mL/min de flujo. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en un equipo Jeol modelo JSM-6060 usando un voltaje de aceleración de 20 kV en vacío.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto de la concentración de monómero sobre el porcentaje de injerto

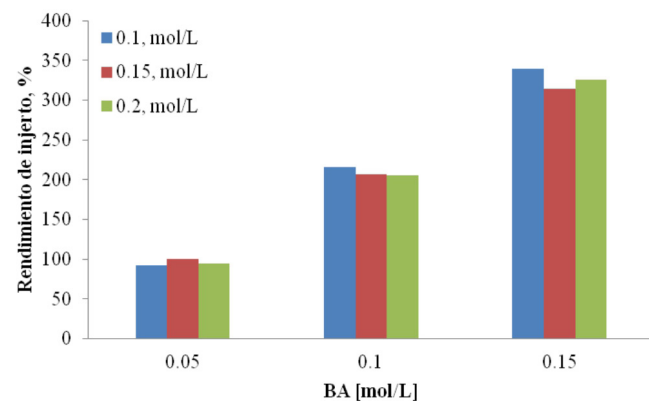
El injerto fue estudiado variando las concentraciones de monómero y de iniciador manteniendo constante la cantidad de almidón y la temperatura. En la Figura 1 se muestra el efecto de la concentración de monómero sobre el porcentaje de injerto a 70 °C con 3 horas de reacción. Se puede observar que cuando la concentración de monómero aumenta, el porcentaje de injerto mantiene un incremento hasta alcanzar un valor máximo de 346 %. Este incremento se atribuye a la alta disponibilidad de moléculas del monómero a unirse con la estructura del almidón. Como resultado

de lo anterior, la posibilidad de colisiones moleculares entre el monómero y el almidón se incrementan. En este caso, el injerto de BA sobre almidón se ve favorecido.



**Figura 1.** Efecto de la concentración de monómero en el porcentaje de injerto %, @ 3 horas y 70 °C

Resultados similares han sido reportados previamente.<sup>9</sup> Cuando la copolimerización injerto se llevo a cabo a 80 °C (Figura 2), se obtuvieron resultados similares, logrando un valor máximo de porcentaje de injerto de 339%. El constante incremento del porcentaje de injerto es diferente de algunos reportes en donde se han encontrado valores más bajos,<sup>8,9</sup> quienes encontraron valores de injerto de alrededor de 80%, los cuales son mucho menores que los encontrados en el presente trabajo. Una concentración más alta de BA no fue estudiada debido a que se presentaron problemas para el manejo de la solución de reacción, predominando principalmente la homopolimerización.



**Figura 2.** Efecto de concentración de BA sobre el porcentaje de injerto %, @ 3 horas y 80 °C

Los valores de injerto superiores al 100 % indican que la reacción de homopolimerización está siendo favorecida en la competencia con la reacción de injerto, obstaculizando los posibles sitios de reacción en la estructura del almidón. Existen reportes de valores de injerto superiores al 100 % empleando monómeros acrílicos, atribuyéndose a que el almidón hidroliza favoreciendo no solo la reacción de injerto, también favoreciendo la formación de redes poliméricas ramificadas de moléculas cortas de almidón y polímero acrílico que se unen a través de puentes de hidrógeno fuertes.<sup>14</sup>

Se han reportado valores altos de BA injertado en fibras naturales, alcanzando valores de hasta 246 %.<sup>15</sup> En las Figuras 1 y 2 se observan valores de injerto que alcanzan hasta 330 % aproximadamente, los cuales son superiores a los reportados anteriormente.

### Efecto de concentración de iniciador y temperatura sobre el porcentaje de injerto

El efecto de la concentración de iniciador sobre el porcentaje de injerto también fue evaluado. Cuando se incrementó la concentración de CAN se presentó un ligero aumento del porcentaje de injerto (Figuras 1 y 2). Este comportamiento se puede observar para ambas temperaturas (70 y 80 °C) en la Figura 3. Un incremento de iniciador en el sistema causa un incremento de radicales libres en la estructura del almidón incrementando de esa manera la posibilidad de tener injerto de BA. El porcentaje de injerto disminuye con concentraciones de iniciador altas, atribuyéndose este comportamiento a que se genera una gran cantidad de radicales libres que generan una rápida terminación vía colisión bimolecular así como impedimento de difusión de moléculas de BA en los sitios activos, debido al exceso de iones  $Ce^{+4}$ , dando lugar a la formación de homopolímero. En los resultados obtenidos se puede observar que lo que sucede es que las cadenas de BA injertadas están creciendo. Comportamientos similares han sido reportados anteriormente.<sup>7,16</sup>

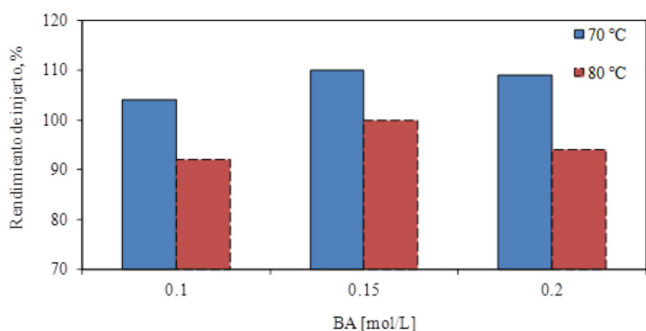


Figura 3. Efecto de la concentración de temperatura sobre el porcentaje de injerto, usando 0,05 mol L<sup>-1</sup> BA

Quando la reacción se llevo a cabo a 80 °C, los porcentajes de injerto no se vieron favorecidos. Esto se atribuye a que la reacción se llevo a cabo a una temperatura cercana a la descomposición del

iniciador que es 85 °C. Debido a lo anterior no existen condiciones para formar los radicales libres que inician la reacción de copolimerización injerto. Los valores de porcentaje de injerto encontrados en éste trabajo son mayores a los reportados para la copolimerización injerto de monómeros acrílicos en donde los valores más altos oscilan entre 60 % de injerto. Sin embargo, el PBA ha sido injertado empleando polimerización por transferencia de átomos con porcentajes de injerto bajos (cercaos al 22 %). Por lo tanto, el porcentaje de injerto depende del tipo de monómero, técnica aplicada y estructura del material de soporte.<sup>13,17,18</sup>

### Espectroscopía infrarrojo

Una vez que el porcentaje de injerto fue evaluado de acuerdo con las condiciones de reacción, los copolímeros injerto fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo. La Figura 4 muestra el espectro IR de almidón sin injerto y el almidón con 100% de injerto de BA. Para el almidón los principales picos se muestran en 3438 cm<sup>-1</sup> y se atribuye al estiramiento de los grupos OH; en 2927 cm<sup>-1</sup> indicando el estiramiento del enlace C-H así como a 1463 cm<sup>-1</sup> de la vibración tipo doblez en el plano de los grupos CH en el anillo de glucosa en la estructura del almidón. Similares resultados fueron reportados anteriormente.<sup>8,14</sup> Una disminución significativa del pico atribuido a los grupos OH del almidón (3318 y 1469 cm<sup>-1</sup>) así como la aparición de un pico a 1731 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo carbonilo del BA se pueden observar en el espectro del almidón injertado. Esto es evidencia de que la reacción de injerto se llevó a cabo. Para los copolímeros injerto con mayor porcentaje de injerto, los picos asignados a la presencia de BA en el copolímero son más evidentes y la señal del grupo OH del almidón tiende a desaparecer. Esto muestra que estos grupos son en los cuales se lleva a cabo la reacción (Figura 5). Otros reportes han encontrado resultados similares a los presentados aquí.<sup>8,9,12</sup>

### Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA se realizó para evaluar la estabilidad térmica del copolímero injerto y el efecto del porcentaje de injerto sobre ésta propiedad.

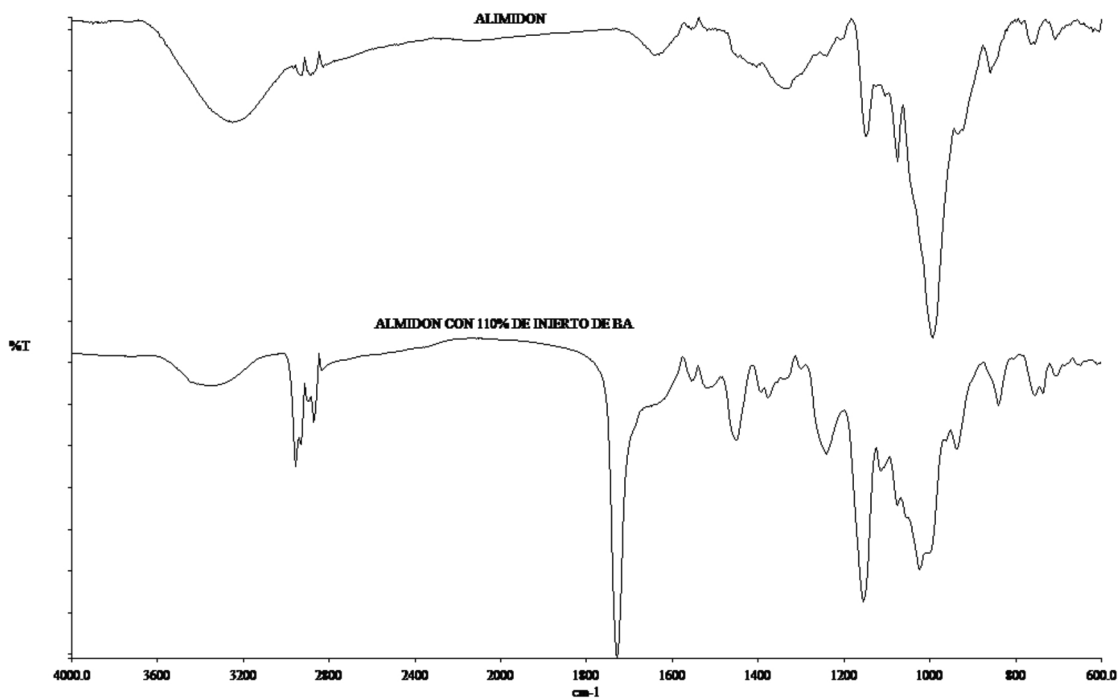


Figura 4. Espectros IR de: almidón (superior), copolímero injerto con 110 % (inferior)

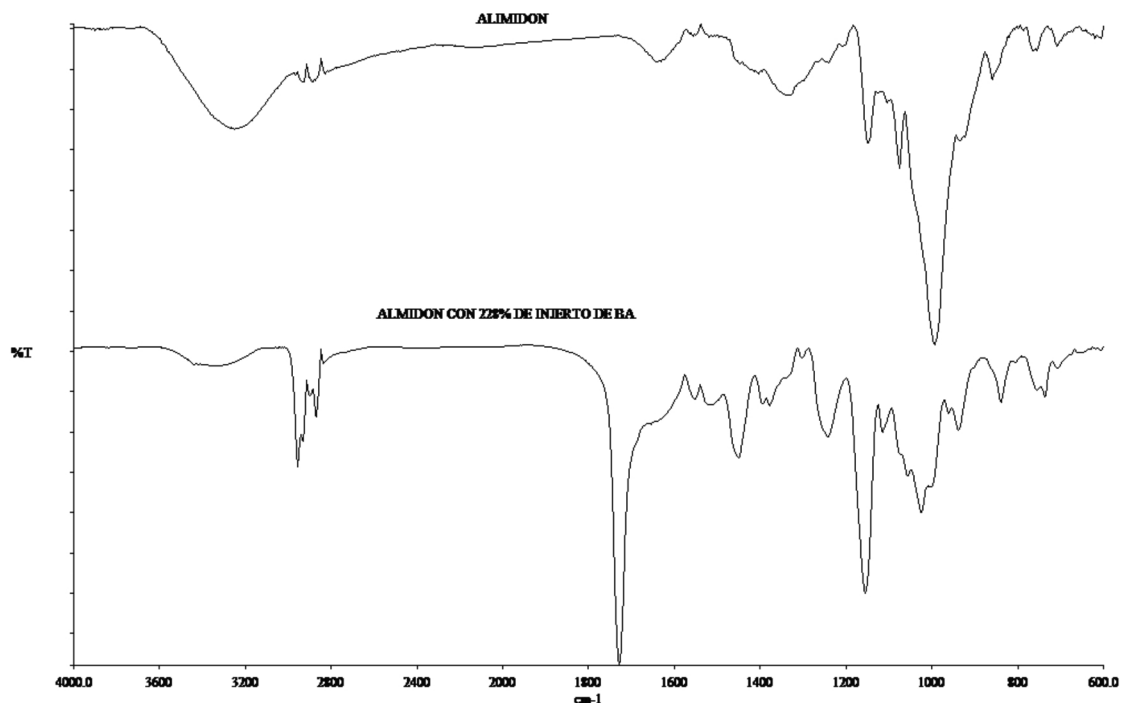


Figura 5. Espectros IR de almidón (superior), copolímero injerto con 228 % (inferior)

El termograma TGA para el almidón muestra 3 etapas de pérdida de peso, la primera, cercana a 100 °C que se atribuye a la liberación de humedad en la estructura del almidón debido a la miscibilidad, la segunda, cercana a 250 °C con una pérdida de peso de 57 %. Ésta etapa es debido a la descomposición del almidón que inicia a 250 °C y que es similar a la reportada para el almidón de yuca.<sup>7</sup> La tercera etapa, cercana a 450 °C donde dos pasos de descomposición con una pérdida de peso de 6 y 3 % se presentan, mostrando un residuo de cenizas de 5 % a 600 °C.

Tabla 2. % de Pérdida de peso a diferentes temperaturas para almidón injertado con BA

| Muestra                 | % Pérdida de peso |        |        |        |
|-------------------------|-------------------|--------|--------|--------|
|                         | 200 °C            | 300 °C | 400 °C | 500 °C |
| Almidón                 | 16.5%             | 70.9%  | 83.4%  | 86.3%  |
| Copolímero 100% injerto | 7.3%              | 32.3%  | 89.3%  | 96.3%  |
| Copolímero 110% injerto | 6.1%              | 37.0%  | 95.9%  | 100.0% |
| Copolímero 225% injerto | 3.2%              | 26.7%  | 94.3%  | 99.9%  |
| Copolímero 314% injerto | 3.6%              | 22.37% | 95.9%  | 99.6%  |
| Copolímero 346% injerto | 2.9%              | 18.7%  | 84.6%  | 91.2%  |

La Tabla 2 muestra los datos térmicos obtenidos por TGA hasta 500 °C para copolímeros injerto. Cuando el porcentaje de injerto incrementa la estabilidad térmica del almidón mejora debido a la presencia del PBA, ya que la introducción de cadenas hidrófobas sustancialmente incrementa la temperatura final de descomposición de los copolímeros injerto, y un porcentaje de injerto mayor brinda una mayor estabilidad térmica al material.<sup>13</sup> Además, se han reportado temperaturas iniciales de descomposición para almidón injertado con alquil metacrilatos cercanas a los 280 °C, con una estabilidad térmica baja para los copolímeros injerto.<sup>8</sup>

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la morfología de la superficie de materiales es muy

importante ya que proporciona información para observar interacciones entre los materiales. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se usa para estudiar la superficie y para analizar la textura de muestras en un nivel superficial.

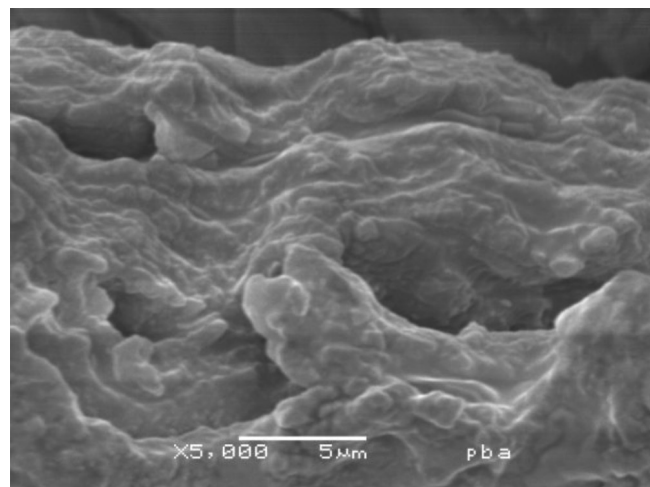
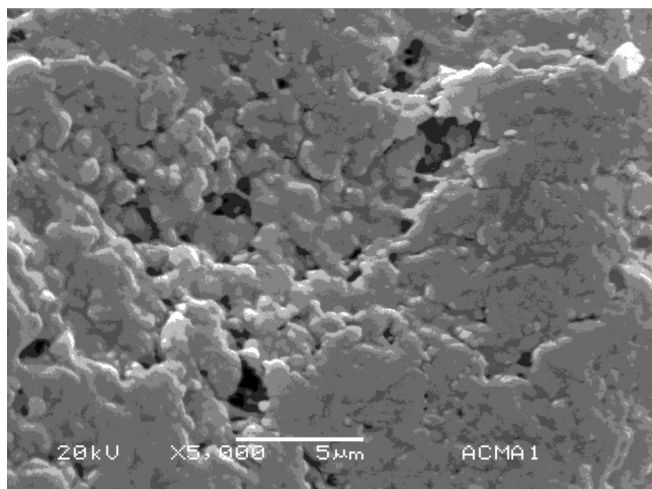
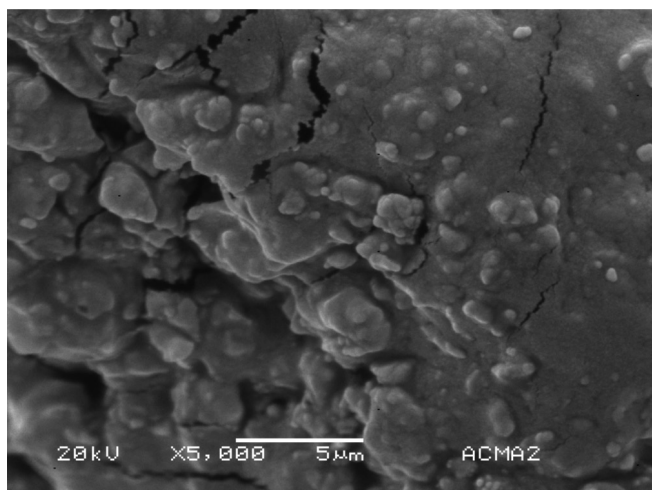


Figura 6. Micrografía SEM de PBA a 5,000 aumentos

La Figura 6 muestra la micrografía SEM del PBA. Se puede observar una superficie homogénea con ligeras rugosidades y presencia de pequeños gránulos. La morfología del PBA fue modificada mediante la copolimerización injerto como se puede observar en la Figura 7, la micrografía del copolímero injerto con 100 % de BA muestra la presencia de grumos de almidón que recubren el PBA mostrando una superficie granular. La Figura 8 presenta la micrografía SEM del almidón con un porcentaje de injerto de 225, en la cual se puede observar que los grumos incrementan en tamaño debido a que la cantidad de PBA presente aumenta, así como zonas vidriosas donde la adhesión de superficie interfacial entre PBA y almidón es pobre. Observaciones similares sobre la textura superficial de injerto de monómeros acrílicos se han realizado anteriormente.<sup>18,19</sup>



**Figura 7.** Micrografía SEM de copolímero con 100 % de injerto a 5,000 aumentos



**Figura 8.** Micrografía SEM de copolímero con 225 % de injerto

## CONCLUSIONES

De acuerdo con lo encontrado en el presente trabajo, se posible injertar PBA en almidón usando un sistema iniciador redox CAN obteniendo diferentes niveles de injerto de acuerdo con las condiciones de reacción tales como concentración de iniciador y monómero así como temperatura. Durante ésta investigación, las condiciones ideales

para obtener un alto porcentaje de injerto fueron 70 °C, concentración de BA de 0,15 mol/L y concentración de CAN de 0,15 mol/L. La caracterización de los copolímeros injerto por medio de IR permitió identificar los principales grupos funcionales del almidón y PBA en el copolímero injerto, identificando que los grupos OH son los que están reaccionado ya que las señales atribuidas a este grupo tiende a desaparecer conforme aumenta el injerto. Los análisis TGA indican que 2 principales etapas de descomposición para el copolímero injerto se presentan, la primera debido a la descomposición del almidón y la segunda atribuida a la descomposición del PBA, además de que la estabilidad térmica mejora conforme el injerto se incrementa. Las micrografías de SEM mostraron que la morfología del PBA se modificó cuando se injertó en almidón, recubriendo la superficie del almidón.

## BIBLIOGRAFÍA

- Hons, D. N.-S.; *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. Marcel Dekker: New York, 1996.
- Galliard, T.; *Starch: Properties and Potential*. Wiley: New York, 1987.
- Cao, Y.; Qing, X.; Sun, J.; Zhou, F.; Lin, S.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1921.
- Stevens, M. P., *Polymer Chemistry: An Introduction*, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press: New York, 1990.
- Pereira, C. S.; Cuncha, A. M.; Reise, R. L.; Vázquez, B.; Sanroman, J.; *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* **1998**, *9*, 825.
- Meshram, M. W.; Patil, V. V.; Mhaske, S. T.; Thorat, B. N.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 71.
- Athawale, V. D.; Rathi, S. C.; *J. Polym. Mater.* **1996**, *13*, 335.
- Athawale, V. D.; Rathi, S. C.; *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1067.
- Taghizadeh, T. M.; Khosravby, M.; *Iranian Polym. J.* **2003**, *12*, 497.
- Hebeish, A.; El-Rafie, M. H.; Zahran, M. K.; El-Tahlawy, K. F.; *Polym. Polym. Compos.* **1996**, *4*, 129.
- Bayazeed, A.; Higazy, A.; Hebeish, A.; *Starch - Stärke* **1987**, *39*, 288.
- Meshram, M. W.; Patil, V. V.; Mhaske, S. T.; Thorat, B. N.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 71.
- Li, Y.; Liu, L.; Shen, X.; Fang, Y.; *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *74*, 297.
- Mostafa, M. K.; *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *50*, 189.
- Ibrahim, N. A.; Wan Yunus, W. M. Z.; Abu-Ilaiwi, F. A.; Rahman, Z. A.; Ahmad, M. B.; Dahlan, K. Z. M.; *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1119.
- Wang, L.; Xu, Y.; *Iranian Polym. J.* **2008**, *15*, 467.
- Yazdani-Pedram, M.; Retuert, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1321.
- Liu, Y.; Zhang, R.; Zhang, J.; Zhou, W.; Li, S.; *Iranian Polym. J.* **2006**, *15*, 935.
- Elizalde-Peña, E. A.; Ramírez, N. F.; Barcenás, G. L.; García, S. R. V.; Villa, G. A.; Gaitán, B. G.; Quiñones, J. G. R.; Hernández, J. G.; *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3963.