



BIODEGRADAÇÃO DE BLENIDAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/ POLICAPROLACTONA COM NANOFIBRAS DE SISAL

A.C. Pastre¹, K.B.R. Teodoro^{1,2}, E.M. Teixeira³, A.C. Corrêa¹, L.H.C. Mattoso¹, J.M. Marconcini¹

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, dridecampos@yahoo.com.br, carol_correa@hotmail.com, luiz.mattoso@embrapa.br, jose.marconcini@embrapa.br
(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235 SP 310, São Carlos, SP, rakelcilene@ig.com.br
(3) Universidade Federal do Mato Grosso, Campus Universitário do Araguaia, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, CEP: 78698-000, Pontal do Araguaia-MT, eliangelat@yahoo.com.br

Resumo: Nanofibras de sisal foram preparadas por hidrólise ácida e utilizadas como reforço em matrizes biodegradáveis de amido termoplástico (TPS) e TPS/policaprolactona (TPS/PCL). As nanofibras de sisal apresentaram dimensões de 5 ± 2 nm de diâmetro, 210 ± 60 nm de comprimento e 78% de cristalinidade. Os nanocompósitos com 5 e 10% (m/m) de nanofibras de sisal foram obtidos por extrusão dupla rosca. A influência das nanofibras de sisal na biodegradação da blenda de TPS/PCL foi investigada. Os resultados mostraram que a adição das nanofibras de sisal como reforço aumentou a biodegradabilidade da matriz de TPS/PCL.

Palavras-chave: amido termoplástico, policaprolactona, nanofibra, sisal, biodegradação.

BIODEGRADATION OF THERMOPLASTIC STARCH/POLYCAPROLACTONE WITH SISAL NANOFIBERS.

Abstract: Sisal nanofibers were prepared by acid hydrolysis and used as reinforcement in biodegradable matrices of thermoplastic starch (TPS) and TPS / polycaprolactone (TPS/PCL). The sisal nanofibers had dimensions of 5 ± 2 nm in diameter, 210 ± 60 nm in length and 78% of crystallinity. Nanocomposites with 5 and 10% (w/w) of sisal nanofibers were obtained by twin screw extrusion. The influence of nanofibers sisal on the biodegradation of TPS/PCL blends were investigated. The results showed that the addition of nanofibers sisal as reinforcing increased the biodegradability of TPS/PCL matrix.

Keywords: thermoplastic starch, polycaprolactone, nanofibers, sisal, biodegradation.

1. Introdução

Há um grande interesse em substituir os polímeros sintéticos e não-biodegradáveis com polímeros biodegradáveis que tenham boas propriedades funcionais, tais como policaprolactona, poli (ácido láctico), e poli (hidroxibutirato). No entanto, o custo destes polímeros é muito superior quando comparado com os produtos à base de petróleo (Avella et al., 2002). Uma alternativa é misturar estes polímeros biodegradáveis, com polímeros naturais renováveis tais como amido e fibras vegetais, que possuem baixo custo.

Blenidas de amido termoplástico (TPS) com policaprolactona (PCL) são renováveis, biodegradáveis e de baixo custo (Li et al., 2010; Shin et al., 2004). Campos et al. (2011) relataram melhoria das propriedades mecânicas em compósitos com fibras de sisal branqueada em TPS/PCL, devido à eficiente capacidade de dispersão das fibras em blendas de TPS/PCL.

Nanocelulose ou nanofibras têm sido usados em diversas aplicações, tais como no reforço de nanocompósitos e no desenvolvimento de materiais de nano-escala.

Neste trabalho, nanofibras de sisal (SW) foram incorporadas no TPS e blendas de TPS/PCL. PCL foi misturado no nanocompósito de TPS/SW para obter um nanocompósito TPS/SW/PCL. Em ambas as etapas, os materiais foram processados em uma extrusora de co-rotação dupla. Foram investigadas a influência de nanofibras de sisal na biodegradação de TPS e nas matrizes de TPS/PCL em solo compostado.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparo das nanofibras de sisal e dos nanocompósitos

As fibras de sisal foram fornecidas pela Embrapa Algodão (Campina Grande - PB - Brasil). Estas fibras foram purificadas com tratamentos que removeram seus constituintes não celulósicos (branqueamento), e encon-

tram-se descritos por Campos et al. (2011). Subsequentemente, as nanofibras de sisal foram obtidas pela adição de 5,0 g de fibras de sisal branqueadas com 100 mL de ácido sulfúrico 60%, sob agitação mecânica. A hidrólise ocorreu a 60 °C durante 30 minutos. A reação foi interrompida com água destilada gelada e a suspensão foi centrifugada com adição de água destilada sucessivamente, a 10.000 rpm durante 10 minutos e dializada em celulose de membrana (Sigma-Aldrich-D9402) com água destilada até atingir pH 6-7. Após, as suspensões foram ultrasonificadas durante 5 minutos (Branson Ultrasonics, Danbury, CT). Finalmente, as nanofibras de sisal (SW) foram liofilizadas durante 2 dias e foram incorporadas na blenda de TPS/PCL (80:20) em extrusora dupla rosca ZSK 18, Coperion, equipada com 6 zonas de aquecimento (140-160 °C) e rotação de 200 rpm.

As nanofibras de sisal foram reidratadas em água e após a sonificação, estas foram adicionadas na matriz de TPS. A água final de todas as amostras foram mantidas em 20% em massa. A suspensão final foi adicionada na mistura de amido de milho (Amidex 3001) com glicerol e ácido esteárico (Campos et al., 2011). A mistura resultante foi manualmente homogeneizada e os nanocompósitos foram então processados e peletizados. Os pellets obtidos foram misturados com PCL, obtendo o nanocompósito TPS/PCL (80:20)/SW, em condições similares citadas acima.

Os materiais foram moldados em extrusora mono-rosca (AX Plásticos, Brazil, 150 rpm e temperaturas de 120, 125 e 130 °C) para obter as fitas.

Biodegradação: As amostras foram moídas em fina consistência com tamanho médio de partícula de 25 µm utilizando moinho de bolas com nitrogênio líquido. Amostras contendo 1,0 g foram misturadas com 50 g de solo compostado, sob condições adequadas, em uma câmara de reação 500 mL (respirômetro de Bartha e Pramer) a 28 °C durante aproximadamente 23 dias. O acúmulo de CO₂ foi monitorado, seguindo a norma técnica brasileira (ABNT-NBR-14283, 1999). Cada amostra foi analisada em triplicata, comparadas com amostras contendo somente solo compostado (controle). O dióxido de carbono produzido durante a atividade microbiana foi capturado por uma solução 0,20 M de KOH (10 mL), localizada ao lado dos respirômetro. Periodicamente, a solução de KOH foi removida e 1 mL de solução 0,5 M de cloreto de bário foi adicionado. O KOH residual foi titulado com solução de HCl 0,1 M padronizada.

3. Resultados e Discussão

A influência da incorporação de SW na biodegradação da blenda de TPS/PCL foi investigada. A Figura 1 apresenta a evolução de CO₂ das amostras em solo. Em geral, as amostras apresentaram rápida evolução de CO₂ durante 400 horas. Somente a amostra de PCL e solo sem polímero (controle) apresentaram menor evolução de CO₂. As maiores diferenças da biodegradação entre as amostras foi observada após 20 dias de análise. Verificou-se que a adição de PCL na matriz de TPS retarda a biodegradação do TPS. A adição de SW aumenta a evolução de CO₂ de TPS e TPS/PCL.

Bras et al. (2010) também verificou que a incorporação de nanofibras de bagaço de cana de açúcar aumentou a taxa de biodegradação na matriz de borracha natural em solo.

O aumento da biodegradação pode ser causado pelas mudanças de cristalinidade. Di Franco et al. (2004) também observaram que a incorporação de fibras de sisal em blendas de PCL/amido aumentou a biodegradação, devido a entrada de água e consequentemente absorção e hidrólise do amido. Eles também observaram que o aumento da quantidade de fibra confere a blenda maior estabilidade hidrolítica devido a interação fibra-fibra, como observado no compósito de TPS/SW 10%.

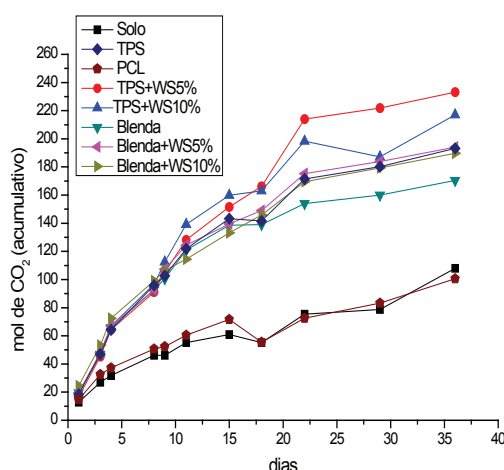


Figura 1. Evolução de CO₂ das amostras em solo compostado.

4. Conclusões

Os nanocompósitos apresentaram maior evolução de CO₂ que as blendas e os homopolímeros nanocompósito, indicando que a adição das nanofibras facilita a degradação da matriz polimérica pelos micro-organismos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrapa, Fapesp, CNPq e Capes, pelo suporte financeiro.

Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico; NBR 14283, 1999.
- Bras, J.; Hassan, M. L.; Bruzesse, C.; Hassan, E. A.; El-Wakil; N. A.; Dufresne, A. *Industrial Crops and Products*, 32, 627, 2010.
- Campos, A.; Teodoro, K.B.R.; Marconcini, J.M.; Mattoso, L.H.C.; Martins-Franchetti, S.M. *Polímeros*, 21, 217, 2011.
- Di Franco, C. R.; Cyras, V. P.; Busalmen, J. P.; Ruseckaite R. A.; Vázquez, A. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 95, 2004.
- Avella, M.; Enrico, M. E.; Rimedio, R.; Sadocco, P. *Journal of Applied Polymer and Science*, 83, 1432, 2002.
- Li, G.; Favis, B.D. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 321, 2010.
- Shin, B.-Y.; Lee, S.I.I.; Shin, Y.-S.; Balakrishnan, S.; Narayan, R. *Polymer Engineering and Science*, 44, 1429, 2004.

