

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS PECTINA/PALYGORSKITA OBTIDOS POR CASTING CONTÍNUO

Laís B. Norcino^{1,*}, Marcela P. Bernardo², Luis C. Bertolino³, Luiz H. C. Mattoso⁴, Juliano E. De Oliveira¹, Francys K. V. Moreira⁵

1 – PPGBIOMAT, Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), Brasil, 2 – PPGQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), Brasil, 3 – CETEM, Rio de Janeiro (RJ), Brasil, 4 – LNNA, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, 5 – DEMA, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), Brasil.

*la_system@hotmail.com

Classificação: Desenvolvimentos de nanocompósitos a partir de fontes renováveis

Resumo

Neste estudo, a fotodegradação de bionanocompósitos pectina/palygorskita foi estudada. Filmes de pectina contendo palygorskita nas concentrações de 1 e 5 % foram preparados por *casting* contínuo e expostos à radiação UV em ambiente controlado. Os filmes foram caracterizados quanto à transparência ótica e quimicamente por espectroscopia FTIR. Os filmes apresentaram-se macroscopicamente homogêneos e aspecto translúcido. Ocorreu uma diminuição gradual na transmitância com o aumento da concentração da palygorskita na matriz de pectina. O aumento observado nas intensidades da banda C=O nos espectros FT-IR indicaram fotooxidação da pectina, porém as intensidades foram maiores no filme puro em relação aos bionanocompósitos, após o mesmo tempo de exposição, demonstrando que a palygorskita teve um efeito estabilizador sobre a fotooxidação da pectina. Portanto, a adição da palygorskita aumentou a estabilidade química da pectina frente à radiação UV.

Palavras-chave: Fotodegradação; Bionanocompósitos; *Casting* contínuo.

PHOTODEGRADATION STUDY OF PECTIN/PALYGORSKITE BIONANOCOMPOSITES OBTAINED BY CONTINUOUS CASTING

Abstract

In this study, the photodegradation of pectin/palygorskite bionanocomposites was examined. Pectin films containing palygorskite at 1 and 5 wt.% were prepared by continuous casting and exposed to UV radiation under controlled conditions. Films were characterized for optical transparency and FTIR spectroscopic chemical properties. Films were macroscopically homogeneous and translucent. There was a gradual decrease in transmittance with increasing palygorskite concentration. Increases in the intensities of the C=O vibration band at 1737 cm⁻¹ suggested pectin photo-oxidation, however intensities were higher for pure pectin films rather than bionanocomposites, after the same exposure time, demonstrating that palygorskite played a stabilizing role on pectin photo-oxidation. Therefore, addition of palygorskite increased chemical stability of pectin against UV radiation.

Keywords: Photodegradation; Bionanocomposites; Continuous casting.

1 INTRODUÇÃO

Os bionanocompósitos representam uma classe de sistemas nanoestruturados que tem atraído grande atenção, principalmente devido aos aumentos significativos de suas propriedades físicas em relação aos componentes puros. São constituídos por um polímero natural, como a pectina, que atua como matriz e partículas inorgânicas (ou orgânicas) com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica que atuam como reforço para a matriz (ORTEGA-TORO et al., 2014). A palygorskita, também conhecida como atapulgita, surgiu nos últimos anos como um agente de reforço no desenvolvimento de bionanocompósitos (RUIZ-HITZKY et al., 2013). É um argilomineral com morfologia microfibrada e alta razão de aspecto, cuja fórmula teórica é [(OH)₂]₄(Mg,Al,Fe)₅(OH)₂Si₈O₂₀].4H₂O (LUZ; ALMEIDA, 2008).

O estudo da fotodegradação é essencial para avaliar a estabilidade dos bionanocompósitos, bem como para avaliar as propriedades do polímero natural sob exposição à radiação UV na presença do agente de reforço. Para avaliar a estabilidade, ou mesmo o desempenho do polímero natural, é necessário submetê-lo a ensaios que simulem as condições ambientais reais às quais ele estaria exposto (GRIGORIADOU et al, 2011). Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da inclusão de palygorskita microfibrada na fotodegradação de filmes biodegradáveis de pectina. Os bionanocompósitos foram preparados via *casting* contínuo, uma técnica emergente de processamento de filmes biodegradáveis, e as discussões foram baseadas nas propriedades óticas e espectroscópicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

A pectina de baixa metoxilação (LM-PEC) contendo 84% de poli(ácido galacturônico), grau de metoxilação (MD) de 8,4% e massa molecular média (Mw) de $0,17 \times 10^6$ g mol⁻¹ foi adquirida da CP Kelco (Limeira, SP, Brasil). A palygorskita (PLK) foi fornecida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM, Rio de Janeiro, Brasil). Todos os experimentos foram realizados utilizando exclusivamente água ultra-pura ($\rho = 18,2$ M Ω cm) obtida por um sistema Milli-QBarnstead Nanopure Diamond™ (Thermo Fisher Scientific Inc., Dubuque, IA, EUA).

2.2 Preparação dos bionanocompósitos de LM-PEC/PLK

Foram produzidas soluções controle de LM-PEC 6 % (m/m). Para a solução dos bionanocompósitos LM-PEC/PLK, adicionou-se PLK nas concentrações de 1 e 5 % em relação à massa de LM-PEC, na solução controle, sendo que a argila foi submetida a um tratamento ultrassônico (amplitude de 50% por 5 min) antes da adição de LM-PEC. A homogeneização das soluções foi realizada em um misturador a vácuo sob intensa agitação mecânica por 1 h. Os filmes bionanocompósitos foram obtidos por *casting* contínuo em um equipamento KTF-B (Mathis, Suíça) com uma velocidade de bobinamento de 25 cm.min⁻¹ e espessura de lâmina úmida de 1.5 mm.

2.3 Ensaio de Fotodegradação

A exposição dos filmes (LM-PEC, LM-PEC/PLK1% e LM-PEC/PLK5%) à radiação UV foi realizada em um sistema fechado com ventilação e exaustão adequadas e com fonte de luz UV (400W). Essa caixa de fotodegradação foi montada a partir de uma caixa de madeira revestida internamente com alumínio em presença de duas lâmpadas UVA (comprimento de onda 320 a 400 nm) e uma lâmpada flúorescente na parte superior para simular a iluminação emitida pelo sol. Desta maneira as amostras foram fototratadas por 7, 14, 21 e 28 dias de exposição.

O comportamento ótico dos filmes antes da fotodegradação foi determinado em um espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary Varian 50 (Agilent Inc., EUA). Amostras dos bionanocompósitos (1,5 cm x 4cm) e fixadas diretamente no orifício de passagem do feixe de luz, para se obter a transmitância na região espectral do visível ($\lambda = 400 - 700$ nm). Tais experimentos foram realizados em duplicata.

As medidas de espectroscopia vibracional FTIR antes e após a fotodegradação foram realizadas em um espectrofotômetro Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) operando em modo de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros ATR-FTIR foram registrados com variação do número de onda de 4000 até 600 cm⁻¹, com resolução de 2,0 cm⁻¹ e 64 acumulações por medida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O filme de LM-PEC puro apresentou-se macroscopicamente homogêneo e com aspecto translúcido, estas características foram mantidas para os bionanocompósitos LM-PEC/PLK1% e LM-PEC/PLK5%, Figura 1a. A transparência dos filmes foi inferida a partir da determinação da transmitância na região do visível ($\lambda = 400 - 700$ nm), Figura 1b.

Há uma diminuição gradual na transmitância com o aumento da concentração de PLK na matriz polimérica.

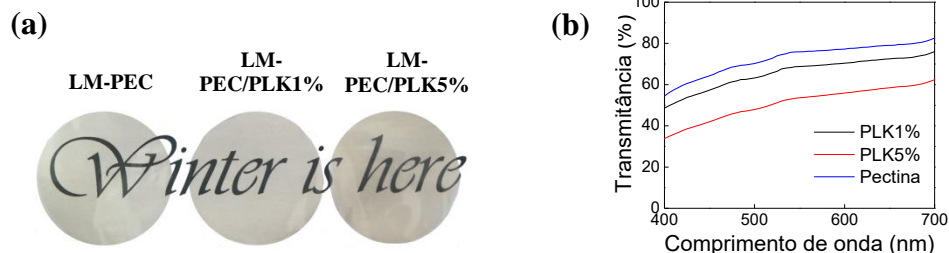


Figura 1. (a) Bionanocompósitos PEC, PLK 1% e PLK 5% e (b) Variação do espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para os bionanocompósitos.

Por exemplo, a 600 nm, o bionanocompósito LM-PEC/PLK1% apresentou uma transmitância de 70,3% enquanto o LM-PEC/PLK5% apresentou 55,9%. Estes resultados sugerem que a palygoskita ocasiona uma diminuição na transparência dos bionanocompósitos.

As mudanças químicas do filme LM-PEC e dos bionanocompósitos expostos à radiação UV foram acompanhadas por espectroscopia FTIR, Figura 2. A região espectral que mostrou alterações mais significativas correspondeu as bandas de estiramento simétrico C=O (1700 a 1800 cm^{-1}) referente aos grupos carboxílicos da LM-PEC, ocorrendo um aumento na intensidade desses picos com o aumento do tempo de fotodegradação, o que sugere oxidação da LM-PEC induzida pela radiação UV (HUNG et al., 2012; LEE; COOPER 2012).

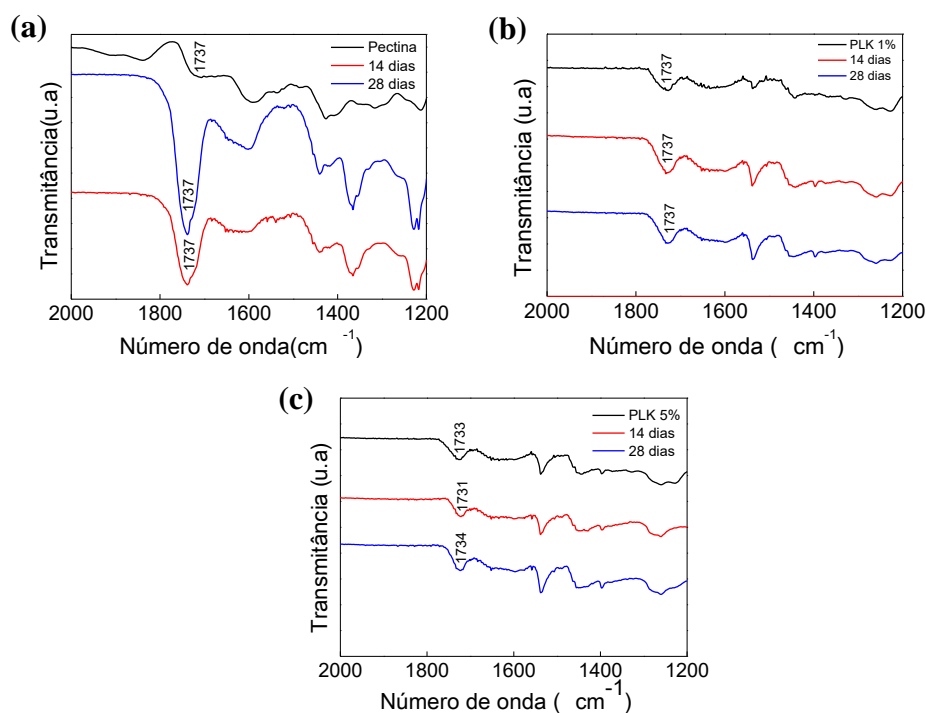


Figura 2. Espectros ATR-FTIR dos filmes de pectina com (a) 0% PLK, (b) 1% PLK e (c) 5% PLK após 0, 14 e 28 dias de fotodegradação.

Nota-se que as intensidades da vibração C=O são maiores no filme puro do que nos bionanocompósitos, após o mesmo tempo de exposição, demonstrando que a palygorskita teve um efeito estabilizador sobre a fotooxidação da pectina. Este efeito pode estar associado ao efeito de barreira dos cristais de PLK contra a permeação do O_2 , restringindo a difusão na matriz de LM-PEC e assim, reduzindo sua taxa de fotooxidação (AUDOUIN et al., 1994). Estes resultados estão de acordo com os relatados por Grigoriadou et al. (2011) e Panda et al. (2014). Portanto, a adição de PLK

aumentou a estabilidade fotooxidativa dos filmes de LM-PEC. A caracterização mecânica e morfológica dos bionanocompósitos LM-PEC/PLK está em andamento.

4 CONCLUSÃO

A viabilidade da produção de filmes de pectina biodegradáveis incorporados com palygorskita foi demonstrada neste trabalho. A adição da palygorskita aos filmes de pectina minimizou o efeito da fotodegradação, possibilitando possíveis aplicações desses bionanocompósitos como revestimentos de proteção de superfícies e alimentos contra foto-oxidação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa, SISNano/MCTI/CNPq (402287/2013-4), UFPA, DEMa/UFSCar e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AUDOUIN, L. et al. Role of Oxygen Diffusion in Polymer Ageing: Kinetic and Mechanical Aspects. *Journal of Material Science*, v. 29, p. 569–583, 1994.

GRIGORIADOU, I. et al. Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 1, p. 151-163, 2011.

HUNG, K. C.; CHEN, Y. L.; WU, J. H. Natural weathering properties of acetylated bamboo plastic composites. *Journal of Polymer Degradation and Stability*, v. 9, p. 1680-1685, 2012.

LEE, M.; COOPER, P. Copper precipitation of Cu-monoethanolamine preservative in wood. *International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, v. 66, n. 8, p. 1017-1024, 2012.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. Capítulo 10: Argila-Atapulgita e Sepiolita. *Rochas e Minerais Industriais - Usos e Especificações*. Editora CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008. p. 225- 237.

ORTEGA-TORO et al. *Properties of starch–hydroxypropyl methylcellulose based films obtained by compression molding*. *Carbohydrate Polymers*, v. 109, p. 155-165, 2014.

PANDA, B. P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Polyolefin Nanocomposites with Enhanced Photostability Weathering Effect on Morphology and Mechanical Properties. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.23, n. 9, p. 3229–3244, 2014.

RUIZ-HITZKY, E. et al. Part A: Fundamentals. In: Bergaya, F.; Lagaly, G. (Coord.). *Handbook of Clay Science*. Elsevier, 2013. p. 721-1113.