

CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA E FORMA DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE PLA:AMIDO:Mn PARA LIBERAÇÃO DE MANGANÊS

João O. D. Malafatti^{1,2}, Vanessa P. Scagion^{1,2}, Camila R. Sciena^{1,2}, Wilson A. Ribeiro Neto², Elaine C. Paris^{2*}

1 Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP;

2 LNNA - Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP.

**elaine.paris@embrapa.br*

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

Resumo

A incorporação de fertilizantes particulados em fibras poliméricas tem como objetivo a liberação destes ativos a partir de um suporte com alta área superficial e propriedades biodegradáveis. Desta forma, visa-se minimizar a perda por lixiviação ao ser aplicado diretamente no solo e aumentar a eficiência de absorção nos nutrientes liberados pelas raízes. Assim, o presente trabalho teve como interesse a obtenção de um compósito com matriz biodegradável de PLA (ácido poli-L-lático):amido na forma de fibras, com a impregnação de sólidos particulados que possam atuar como fontes de íons manganês. As fibras de PLA:amido:Mn incorporadas com manganês foram obtidas empregando-se o método de eletrospinning com uso de MnO, MnO₂, MnCO₃ e MnSO₄ como precursores de Mn²⁺. Foram realizadas caracterizações da forma e estrutura do compósito com o uso da técnica de difração de raios X (DRX) e pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (SEM-FEG). Assim, foram obtidas fibras compósitos de PLA:amido com incorporação de 12,5% (m/m) de manganês na matriz polimérica. Contudo, não foram observadas alterações na estrutura da fibra de PLA:amido:Mn nesta concentração de manganês, possibilitando a manutenção das características iniciais do suporte.

Palavras-chave: ácido poli-L-lático; amido; manganês; fibras; fertilizante.

STRUCTURE AND FORM CHARACTERIZATIONS OF PLA:STARCH:Mn COMPOSITES FIBERS FOR MANGANESE RELEASE

Abstract

The incorporation of particulate fertilizers into polymer fibers aims to release these compounds from a carrier with a high surface area and biodegradable properties. In this way, it is aimed to minimize the loss by leaching when applied directly to the soil and increase the absorption efficiency by the roots. Thus, the present work had as interest the obtaining of a composite with biodegradable matrix of poly-L-lactic acid (PLA):starch in the form of fibers, with the impregnation of particulate solids that can act as sources of manganese ions. The PLA:starch:Mn fibers were obtained using the electrospinning method under the addition of MnO, MnO₂, MnCO₃ and MnSO₄ as Mn²⁺ precursors. X-ray diffraction (XRD) technique and the field scanning electron microscopy technique (SEM-FEG) were used to characterize the shape and structural characteristics of the composite. Thus, were obtained PLA:starch:Mn fibers composite with the 12.5% (m/m) of manganese incorporation in the polymer matrix. It was not observed changes in the structure of the PLA:starch:Mn fibers in this concentration of manganese, allowing the maintenance of the initial characteristics of the support.

Keywords: poly-L-lactic acid; starch; manganese; fibers; fertilizer

Publicações relacionadas: MALAFATTI, J. O. D. Obtenção blenda biodegradável PLA:amido para a incorporação do micronutriente manganês. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016.

1 INTRODUÇÃO

Na agricultura o uso de fertilizantes como insumos tem a finalidade de garantir o fornecimento necessário de nutrientes minerais para as plantas. Os nutrientes minerais estão presentes em diversas atividades metabólicas das plantas como fotossíntese, respiração e produção de energia (MENGEL, K., 1978). O manganês, bem como os outros nutrientes, é absorvido pela planta na forma de íons. Porém, ao ser aplicado no solo, grande parte do fertilizante é perdido devido ao processo de lixiviação, diminuindo a eficácia da absorção pela planta (DUCIC, 2005).

Um método de melhorar a eficácia no fornecimento do fertilizante é por meio de uso de suportes de liberação. Estes suportes podem ser formados a partir de biopolímeros, obtidos de fontes renováveis, em abundância e de baixo preço. Além disso, a combinação de dois ou mais biopolímeros permite o melhoramento das características mecânicas e térmicas, a fim de possibilitar a moldagem em diferentes processamentos e obter distintas propriedades (LOPEZ, 1992).

O ácido poli-L-lático (PLA) é um biopolímero semicristalino com propriedade plastificante, o que permite a aplicação desde sacolas plásticas à materiais cirúrgicos (BRITO, 2011). Na liberação de fertilizante a partir de uma matriz de PLA, o mesmo pode demorar cerca de meses para se decompor (METTERS, 2000). Para o melhoramento e redução do tempo da decomposição, pode ser utilizado blends com outros polímeros hidrofílicos, como o polietilenoglicol (PEG) e amido, na qual permite maior contato com a superfície aquosa e consecutiva degradação, bem como a redução de custos (NAMPOOTHIRI, 2010). O amido é um polissacarídeo formado por duas unidades básicas: a amilose e a amilopectina. As hidroxilas presentes ao longo da cadeia polimérica geram alta hidrofílicidade favorecendo a degradação (SHI, 2013).

Portanto, este trabalho visou a obtenção de fibras de PLA:amido via eletrofição, nas quais incorporou-se fontes de manganês com distintas solubilidades. Assim, foi obtida uma matriz polimérica com alta área superficial e biodegradável para futura aplicação em fertilidade do solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação da Solução Polimérica

Inicialmente foi preparada a solução polimérica de PLA:amido:Mn. Para isso, foram solubilizados 0,8 g de PLA (MM: 66.000g/mol) - Nature Works em 6 mL de clorofórmio P.A sob agitação em temperatura ambiente até a completa solubilização dos granulos. Paralelamente 0,16 g de amido solúvel (Sinth) foram dispersados em 2 mL de N,N dimetilformamida P.A à temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida 0,1 g de manganês proveniente dos sais e óxidos de manganês (MnO, MnO₂, MnCO₃ e MnSO₄) foram adicionados na solução de amido e homogeneizados por 30 minutos à temperatura ambiente. Na sequência foi realizada a mistura das soluções e homogeneizadas por 1 hora sob agitação magnética à temperatura ambiente.

2.2 Eletrofição

Processualmente, foi realizada a obtenção das fibras PLA:amido:Mn por meio da técnica de eletrofição. Para tal, utilizou-se a condição de 5 cm de distância do coletor, vazão de 0,6 mL h⁻¹ e tensão entre 14-30 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizada a caracterização estrutural das fibras de PLA:amido:Mn por meio da técnica de difração de raios X, como apresentada na Figura 1. Por meio do difratograma é possível observar que a incorporação de manganês na concentração de 12,5% (m/m) com PLA não acarretou na alteração da cristalinidade da fibra de PLA:amido. Foi observado os picos referentes a semicristalinidade do PLA da fase α em $2\theta = 16^\circ$ e 19° (SCHLEMMER, 2010).

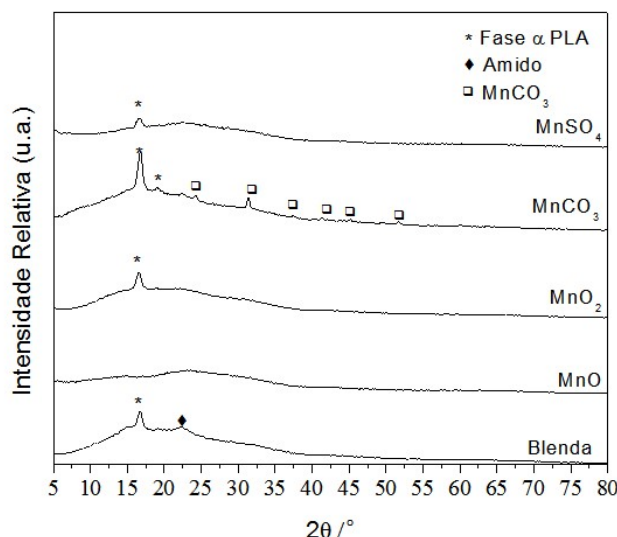


Figura 1. Difratogramas de raios X dos sais e óxidos de manganês incorporados ao compósito PLA:amido:Mn.

Para o compósito de PLA:amido:Mn obtido à partir do MnCO_3 foi observado os picos característicos do sal, sendo o mais relevante em $2\theta = 32^\circ$ (NASSAR, 2016). A ausência dos demais picos da fase, pode estar relacionada à incorporação inferior ao limite de detecção do equipamento. Os resultados obtidos são semelhantes aos compósitos de PLA com óxidos de alumínio 3% (PLA/ AlO_x) obtidos por CAILLOUX *et al.* (2016), que apresentaram o mesmo comportamento de semicristalinidade do PLA quando puro, sem a alteração dos picos do polímero.

Abaixo encontra-se a imagem de microscopia realizada, Figura 2, a fim de confirmar a presença dos particulados na matriz do compósito.

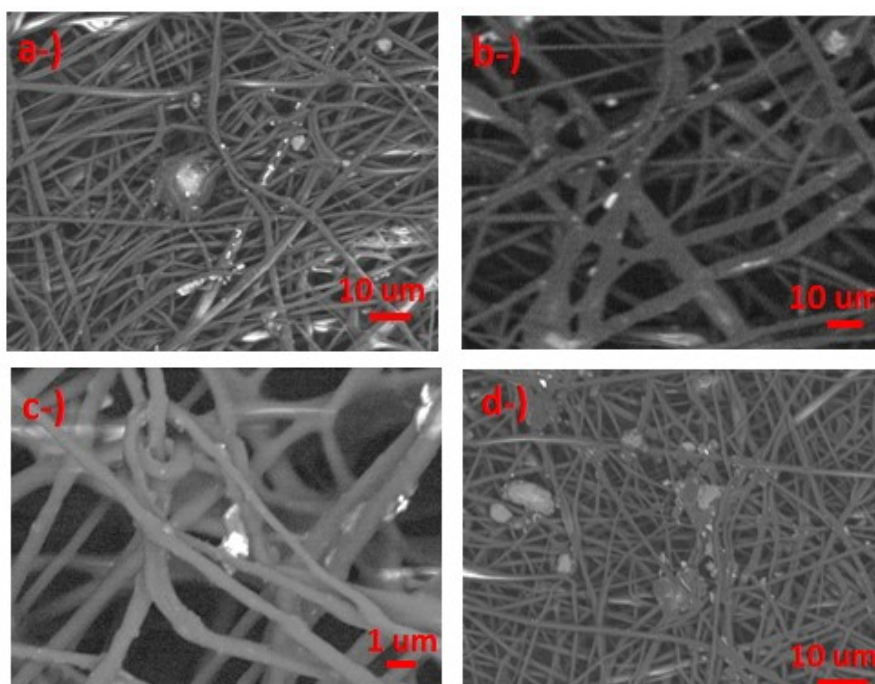


Figura 2. Imagens de FEG dos compósitos com incorporação de a-) MnSO_4 , b-) MnCO_3 , c-) MnO e d-) MnO_2 .

Por meio da detecção por elétrons retroespalhados foi observado a presença dos sais e óxidos de manganês (coloração mais clara) na superfície das fibras de PLA:amido:Mn (coloração mais escura). Portanto, ocorreu a incorporação de distintas fontes de sais e óxidos de manganês nas fibras de PLA:amido.

4 CONCLUSÃO

Por meio da técnica de eletrofição é possível obter um suporte biodegradável de fibras de PLA:amido:Mn com alta área superficial e com capacidade de ser impregnada por fontes de manganês com diferentes características de solubilidade. Além disso, a incorporação da concentração de 12,5% (m/m) de manganês não alterou as características da matriz polimérica, garantindo a manutenção das propriedades do suporte.

AGRADECIMENTOS

Técnicos e Analistas da Embrapa Instrumentação pelo suporte técnico. Alunos do Grupo de pesquisa pela parceria. SISNANO/MCTI, CNPq, CAPES, FINEP, e Embrapa/Rede AgroNano pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- MENGEL, K. & KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. Principles of plant nutrition. 1978. 1th ed. Berne. International Potash Institute. 593 p.
- DUCIC, Tanja; POLLE, Andrea. Transport and detoxification of manganese and copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v. 17, n. 1, p. 103-112, 2005.
- LOPES, A. & GUILHERME, L. Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos. ver. e atual. São Paulo. *Boletim Técnico, ANDA*. 64 p. 1992.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011. METTERS, A. T.; ANSETH, K. S.; BOWMAN, C. N. Fundamental studies of a novel, biodegradable PEG-b-PLA hydrogel. *Polymer*, v. 41, n. 11, p. 3993-4004, 2000.
- NAMPOOTHIRI, K. Madhavan; NAIR, Nimisha Rajendran; JOHN, Rojan Pappy. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, v. 101, n. 22, p. 8493-8501, 2010.
- SHI, Ai-min et al. Characterization of starch films containing starch nanoparticles: Part 1: Physical and mechanical properties. *Carbohydrate polymers*, v. 96, n. 2, p. 593-601, 2013.
- SCHLEMMER, Daniela; SALES, Maria JA; RESCK, Inês S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.
- NASSAR, Mostafa Y. et al. Sphere-like Mn₂O₃ nanoparticles: Facile hydrothermal synthesis and adsorption properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 64, p. 79-88, 2016..
- CAILLOUX, Jonathan et al. Reactive extrusion: A useful process to manufacture structurally modified PLA/o-MMT composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 88, p. 106-115, 2016.