

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES DE FILMES PHB/PEG COM DIFERENTES MASSAS MOLECULARES DE PEG.

Juliana A. F. R. Rodrigues¹, Duclerc F. Parra², Patrícia Ponce², Ademar B. Lugaõ²

¹ - Universidade Presbiteriana Mackenzie, Rua da Consolação, 930, São Paulo, SP, Brazil

² - Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Av. Lineu Prestes, 2242, CEP05508-900, São Paulo, SP, Brazil
jufusaro@yahoo.com.br; dfparra@ipen.br; patponce@iq.usp.br; ablugaõ@ipen.br.

RESUMO

O PHB é um poliéster termoplástico, biodegradável e pertencente à família dos polihidroxialcanoatos (PHAs). Além de ser um polímero quebradiço e opaco devido ao seu alto grau de cristalinidade. O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades mecânicas, térmicas, permeabilidade ao vapor de água de filmes de PHB/PEG, com diferentes massas moleculares de PEG com a utilização de radiação ionizante. A adição de polietilenoglicol tem a função de conferir maior flexibilidade ao poliéster. A utilização da radiação γ tem a intenção de, através da reticulação dos polímeros, PHB e PEG, diminuir a permeabilidade ao vapor de água, melhorar as propriedades mecânicas, além de verificar alterações nas propriedades térmicas destes filmes.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o meio ambiente tem sido bastante deteriorado com o esgotamento dos recursos não renováveis e a produção de lixo urbano. A utilização de materiais plásticos cresce exponencialmente, agravando os problemas ambientais e prejudicando o tempo de vida útil dos locais de destino do lixo. Estudos de polímeros naturais biodegradáveis vêm sendo desenvolvidos em função do reconhecimento de novas alternativas.

Este trabalho é em continuidade e avanço de estudos preliminares [1] e tem a finalidade de estudar filmes de PHB com a adição de polietilenoglicol de diferentes massas moleculares utilizando-se da radiação γ . A adição de plastificante tem a função de reduzir a fragilidade do material, conferindo maior flexibilidade ao poliéster. A utilização da radiação γ tem a intenção de diminuir a permeabilidade ao vapor de água, através da reticulação das cadeias poliméricas, melhorar as propriedades mecânicas, além de verificar alterações nas propriedades térmicas destes filmes [2].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

- Poli-3-hidroxibutirato (PHB) fornecido pela Usina da Pedra, SP, Brasil.

- Polietilenoglicol (PEG) fornecido pela Labsynth (MM = 600, 1000, 1500 (g/mol)).

2.2. MÉTODOS

Foram confeccionados filmes de PHB com a adição de 5% de PEG com as seguintes massas moleculares: 600, 1000 e 1500 g/mol. Os filmes foram obtidos através do método formação de camada por deposição. Solubilizam-se o poliéster e o plastificante em clorofórmio. A solução é aquecida sob uma temperatura de 60°C, com agitação constante, depois a mesma é vertida em um molde e levada para uma estufa com temperatura superior a 60°C para a evaporação do solvente e obtenção do filme. Os filmes foram lacrados e mantidos sob as mesmas condições de temperatura e umidade para a exposição à fonte de radiação ionizante de uma fonte de ⁶⁰Co em doses de 5 e 10 kGy de radiação gama.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram caracterizados antes e após o processo de radiação através dos testes de tração, perfuração, permeabilidade ao vapor de água e TGA.

2.3.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos – INSTRON 4400R, com amostras de cada tipo de filme, cortadas de acordo com a norma ASTM 1997. Com os testes de tração foram obtidos os valores de tensão máxima na ruptura e a porcentagem de deformação no máximo de tensão dos filmes.

Os ensaios de perfuração ocorreram em um texturômetro TA.XT2i, da Stable Micro Systems, com sensor (sonda cilíndrica) de 3mm de diâmetro.

A deformação de perfuração foi calculada de acordo com a expressão (1) :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\left(\sqrt{D^2 + l_0^2} - l_0\right) \times 100}{l_0} \quad (1)$$

Onde:

D: deslocamento da sonda na ruptura obtido diretamente das curvas de força vs deslocamento, com o emprego do programa Texture Expert 1.15 (Stable Micro Systems).

l₀: comprimento inicial do filme (raio da célula de medida = XX mm).

2.3.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS

Com o teste de TGA foi determinada a perda de massa em função do aumento de temperatura. No aparelho TGA/SDTA-851^e Mettler-Toledo foram realizados os ensaios de TGA sob as condições: amostra de aproximadamente 10mg em cadinho de alumina de 70 μ L com aquecimento de 25°C a 500°C, velocidade de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera de N₂.

2.3.3. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

A permeabilidade ao vapor de água é determinada pelo método dessecante com base na norma E96-80 (ASTM, 1995). Amostras dos filmes, em duplicata, foram pesadas inicialmente, depois colocadas em células de permeação. Estas células foram condicionadas em dessecadores contendo água destilada a uma temperatura constante de 25° durante 168h (sete dias) consecutivas. As amostras são pesadas a cada 24h, para verificar a quantidade de vapor de água absorvido e conseqüente aumento de massa neste intervalo de tempo.

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada através da expressão (2):

$$PVA = \frac{gH_2O \cdot x}{A} \quad (2) \quad . [PVA] = g \cdot mm \cdot cm^{-2}$$

Onde:

gH_2O = quantidade de água absorvida (g) pela amostra;

x = espessura do filme (mm);

A = área da superfície de contato da amostra (cm²).

A taxa de permeabilidade ao vapor de água em função do tempo ($tPVA - g \cdot mm \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$) é calculada por regressão linear das curvas ($PVA \times$ Tempo) obtidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os filmes de PHB/PEG são transparentes, homogêneos. A figura (1) ilustra um filme de PHB/PEG produzido e irradiado. O emprego da radiação alterou todas as propriedades estudadas neste trabalho. Os resultados dos ensaios de tração e perfuração, apresentados na tabela (1) e (2) respectivamente, demonstram que a resistência mecânica aumenta em função do aumento da massa molecular do polietilenoglicol. Nos filmes irradiados há uma melhora significativa nesta propriedade, resultado do efeito da reticulação dos mesmos, ou seja, filmes irradiados suportam uma tensão axial máxima maior do que os filmes somente em presença de plastificante. Os valores das temperaturas de decomposição e a porcentagem de resíduo, obtidos com o TGA, apresentados na tabela (3) indicam que os filmes de PHB/PEG aumentam a sua estabilidade térmica com a irradiação deslocando a temperatura de início de degradação, em razão de efeitos de reticulação. As taxas de permeabilidade ao vapor de água dos filmes em função do tempo, ilustradas na figura (2), apresentam uma queda significativa

quando os filmes são submetidos à radiação ionizante, a qual promove a reticulação dos mesmos.



Figura(1): filme de PHB/PEG 1000 – 5kGy.

Tabela (1): Resultados dos testes de tração.

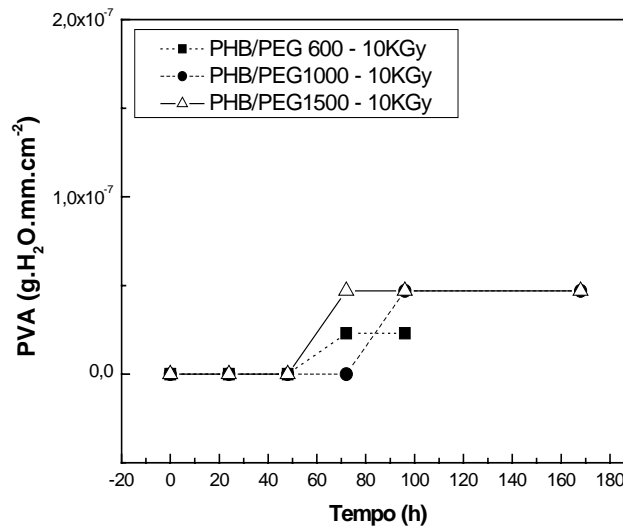
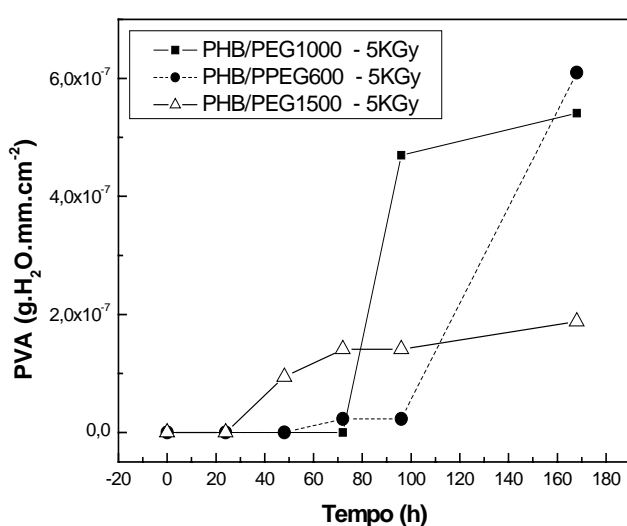
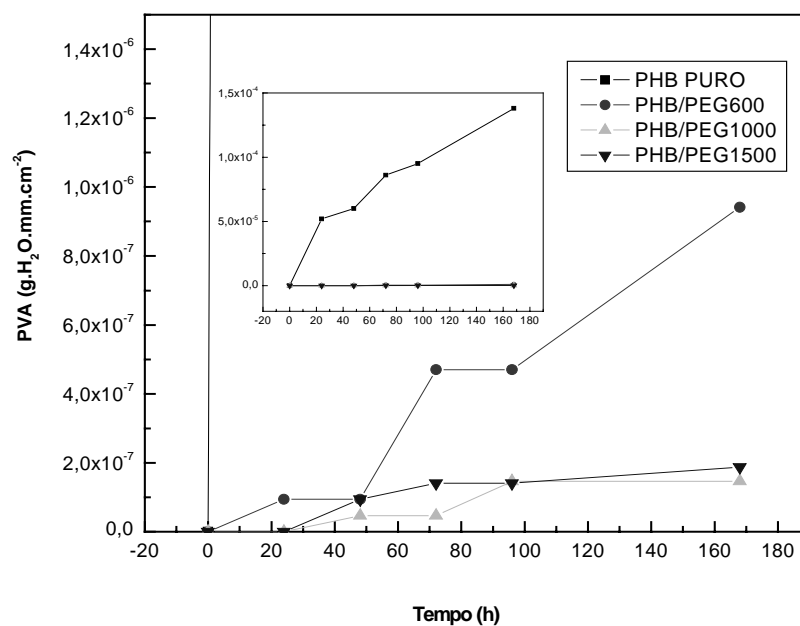
Filme	Tensão máxima Kg/mm ²	Deformação (%)
PHB	4,18	8,90
PHB/ PEG600	8,18	17,82
PHB/ PEG600 - 5 kGy	9,50	20,21
PHB/ PEG600 - 10kGy	9,27	20,58
PHB/ PEG1000	14,36	9,17
PHB/ PEG1000 - 5 kGy	11,81	15,71
PHB/ PEG1000 - 10 kGy	12,12	8,10
PHB/ PEG1500	11,45	10,70
PHB/ PEG1500 - 5 kGy	12,36	13,24
PHB/ PEG1500 - 10 kGy	13,21	16,33

Tabela (2): Resistência à perfuração e a porcentagem de deformação dos filmes de PHB.

Filme	Resistência à perfuração (N)	Deformação (%)
PHB	0,221+ 0,039	0,270
PHB/ PEG 600	0,302+ 0,128	0,155
PHB/ PEG 600 - 5kGy	0,479 ± 0,078	0,285
PHB/ PEG 600 - 10kGy	0,422 ± 0,035	0,095
PHB/ PEG 1000	0,373 ± 0,079	0,211
PHB/ PEG 1000 - 5kGy	0,429 ± 0,133	0,270
PHB/ PEG 1000 - 10kGy	0,463 ± 0,234	0,174
PHB/ PEG 1500	0,219 ± 0,035	0,350
PHB/ PEG 1500 - 5kGy	0,336 ± 0,058	0,238
PHB/ PEG 1500 - 10kGy	0,283 ± 0,059	0,110

Tabela (3): temperatura de decomposição de cada filme e porcentagem de resíduo.

Filme	Tonset (° C)	Resíduo(%)
PHB	262	0,860
PHB/ PEG 600	260	4,00
PHB/ PEG 600 - 5kGy	260	6,50
PHB/ PEG 600 - 10kGy	265	7,77
PHB/ PEG 1000	265	6,70
PHB/ PEG 1000 - 5kGy	265	2,39
PHB/ PEG 1000 - 10kGy	269	5,63
PHB/ PEG 1500	253	1,28
PHB/ PEG 1500 - 5kGy	261	7,00
PHB/ PEG 1500 - 10kGy	264	8,26



Figura(2): permeabilidade ao vapor de água em função do tempo dos filmes PHB/PEG(MM=600, 1000 e 1500 (g/mol)) com e sem o uso de radiação.

4. CONCLUSÃO

Todos os resultados obtidos demonstram a ocorrência do processo de reticulação dos filmes através do processo de radiação. Nos filmes irradiados observa-se que a radiação provoca uma melhora na resistência à tração e à perfuração dos filmes irradiados e uma diminuição no percentual de deformação dos mesmos em função da ocorrência de reticulação, nos níveis de radiação utilizados. Os resultados de permeabilidade ao vapor de água demonstram que os filmes de PHB quando irradiados apresentam decréscimo desta propriedade em função da dose de radiação.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao apoio dos órgãos de fomento à pesquisa FAPESP (Projeto nº 04/03047-9) e CNPQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Duclerc F. Parra, Juliana A. F. R. Rodrigues, Ademar B. Lugão. “ *Use of gamma-irradiation technology in film for packing to produce shelf-stable foods*”. 6th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers/September-2004- Bélgica (book of abstracts pg. 160) online NIMB 2005 vol.in press.
- [2] Juliana A. F. R. Rodrigues , Duclerc F. Parra , Ademar B. Lugão. “*Crystallization on Films of PHB/PEG Blends - Evaluation by DSC.*” J. of Thermal Anal. Calor., 79 (2005) 379-381.