



“ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NA MASSA MOLAR E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PHB E PHBV”

Guilhermino J. M. Fechine¹, Mauro C. Terence¹, M. S. Rabello², Renate M. R. Willen^{3*}

1 - Universidade Presbiteriana Mackenzie, Escola de Engenharia, Engenharia de Materiais, São Paulo – SP

2 – Universidade Federal de Campina Grande, Depto de Eng. de Materiais, Campina Grande – PB

3* - Instituto de Tecnologia de Pernambuco, Centro de Tecnologia de Plásticos, Recife – PE, renate@itep.br

Resumo: O efeito da radiação gama na massa molar e nas propriedades mecânicas (tração e flexão) do PHB e PHBV foi estudado neste trabalho. Os valores de tensão e alongamento na ruptura, tanto para os ensaios de tração como os de flexão, indicaram que as reações de cisão molecular foram predominantes quando as amostras de PHB e PHBV foram submetidas à radiação gama. Esses resultados foram confirmados por meios de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Palavras-chave: PHB, PHBV, radiação gama, propriedades mecânicas, massa molar.

Study of effect of gamma radiation on molecular weight and mechanical properties of PHB and PHBV

Abstract: The effect of gamma radiation on molecular weight and mechanical properties (tensile and flexural) of PHB and PHBV samples was investigated. The values of stress and strain at the break point for both mechanical properties indicated that scission molecular reactions were predominant in PHB and PHBV samples submitted to gamma radiation. These results were confirmed by Size Exclusion Chromatography (SEC) analysis.

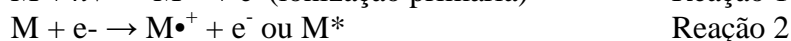
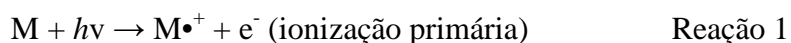
Keywords: PHB, PHBV, gamma radiation, mechanical properties, molecular weight.

Introdução

Dentre os polímeros biodegradáveis existentes, a família dos Poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) tem despertado muito interesse, em razão da sua alta biodegradabilidade, obtenção a partir de fontes renováveis, e versatilidade em função da possibilidade de se produzir diversos copolímeros dentro desta família. A tecnologia de produção dos PHAs é baseada na conversão microbiológica de bactérias do gênero alcalígenes e outros, que consomem o açúcar proveniente da cana ou de outras plantas, transformando parte dele em grânulos intracelulares que são poliésteres obtidos em sua forma final após os processos de extração, separação e purificação. O homopolímero Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e o copolímero Poli(hidroxi-butirato-co-valerato) (PHBV) são membros da família dos PHAs que mais têm sido pesquisados [1]. Contudo, a aplicação destes polímeros em substituição dos polímeros de commodities e de engenharia ainda está um pouco restringida devido a sua dificuldade de processamento (estreita faixa de fusão) e alta cristalinidade. As aplicações desses polímeros estão destacadas na área de biomateriais, principalmente em sistemas de liberação de



fármacos, “patches repair” e “articular repair devices” [2,3]. Uma vez que estes estarão em contato direto com o fluido corporal, uma etapa de esterilização deve ser realizada antes da utilização destes. Normalmente, se usa a técnica de exposição à radiação gama como metodologia de esterilização [4]. O processo degradativo por meio da exposição dos polímeros à radiação de alta energia inicia-se por meio da interação com elétrons em orbitais moleculares ou atômicos: efeito foto-elétrico, Compton e formação de pares de íons (ver esquema abaixo).



Todas essas espécies geradas são instáveis e só serão neutralizadas por meio de reações de condensação de radicais livres ou íon-íon neutralização. Como consequência podem ocorrer cisão molecular, reticulações ou reações de enxertia [5].

Alguns autores já apresentaram alguns resultados sobre o efeito da radiação de alta energia nas propriedades mecânicas, propriedades térmicas e massa molar do PHB, PHBV e blendas de PHB/PCL [2,3]. Esses estudos demonstraram que o aumento na dose conduz a perda de propriedades mecânicas (tração), diminuição da massa molar e decréscimo nos valores de temperatura de fusão cristalina (T_m). Nestes casos os pesquisadores utilizaram de amostras na forma de filmes (espessura de 200 μm) [3] e na forma de pó [2]. Partindo desse ponto, este trabalho tem como objetivo principal avaliar as propriedades mecânicas (tensão e flexão) e massa molar e distribuição de massa molar do PHB e PHBV na forma de corpo-de-prova de 3 mm de espessura quando submetidos a diferentes doses de irradiação. Sabe-se que quando esses polímeros são utilizados como biomateriais materiais mais espessos possam ser necessários, como também esforços de flexão são solicitados.

Experimental

O PHB e PHBV usados neste estudo foram doados pela PHB Industrial S.A. (Brasil), com valores de massa molar média numérica igual a 52.000 e 71.200 (g/mol), respectivamente. Os corpos de prova foram confeccionados por moldagem por injeção. Os testes de tração e flexão foram realizados de acordo com as normas ASTM D-638 (20 mm/min) e ASTM D790 (5mm/min), respectivamente.



A irradiação foi realizada em um irradiador multiopósito com raios gama sob taxa de dose de 1,1 kGy/h. Foram escolhidas as doses de 25, 50, 100 e 200kGy.

As medidas de massa molar foram realizadas em um cromatógrafo de exclusão por tamanho da marca Viscotek, a uma temperatura de 40 °C e detector de índice de refração. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio, utilizando clorofórmio como eluente a uma taxa de 1,0 mL/min. Padrões de poliestireno foram usados para obter a curva de calibração.

Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos nos testes de tração e flexão das amostras não-irradiadas e irradiadas sob diferentes doses, para o PHB e PHBV, respectivamente. Em ambos os testes foram coletados os dados de tensão e alongamento na ruptura. Como pode ser visto na Tabela 1 tanto os valores de tensão (σ) quanto o alongamento na ruptura (ϵ) do PHB diminuíram com o aumento da dose. Esse decréscimo foi bem significativo para a dose de 200kGy, obtendo-se um valor de aproximadamente 73% inferior à amostra não irradiada para ambas as propriedades analisadas. No caso dos testes de flexão, essa diminuição foi em torno de 70% para tensão e 81% para alongamento. Analisando os dados apresentados para o PHBV (Tabela 2) verifica-se mesma tendência observada para o PHBV, contudo, as diminuições nas propriedades foram um pouco superiores. É sabido que o processo de irradiação gama em sistemas poliméricos conduz ao desenvolvimento das reações de cisão e/ou reticulação das macromoléculas [5]. De acordo com os resultados mostrados nas Tabelas 1 e 2 sugere-se que nos polímeros PHB e PHBV o processo de cisão tenha sido superior em relação à reticulação das cadeias poliméricas já que as propriedades mensuradas não apresentaram nenhum tipo de aumento. Essa suposição poderá ser confirmada com os resultados de massa molar obtidos.



Tabela 1 – Dados de ensaios de tração e flexão para as amostras de PHB irradiadas com diferentes doses.

Dose (kGy)	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{tração}}$ (%)	$\sigma_{\text{flexão}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{flexão}}$ (%)
0	32,70 ± 1,26	3,17 ± 0,17	51,30 ± 1,20	8,11 ± 0,10
25	27,63 ± 0,53	2,76 ± 0,13	41,00 ± 0,60	5,44 ± 1,03
50	24,34 ± 2,64	2,26 ± 0,12	29,20 ± 1,20	2,80 ± 1,16
100	12,82 ± 2,78	1,24 ± 0,23	16,40 ± 3,70	1,00 ± 0,71
200	09,11 ± 1,97	0,78 ± 0,26	15,40 ± 4,00	1,53 ± 0,72

Tabela 2 – Dados de ensaios de tração e flexão para as amostras de PHBV irradiadas com diferentes doses.

Dose (kGy)	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{tração}}$ (%)	$\sigma_{\text{flexão}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{flexão}}$ (%)
0	34,14 ± 0,74	4,68 ± 0,40	52,80 ± 2,40	12,67 ± 7,11
25	31,77 ± 0,77	3,67 ± 0,28	42,30 ± 3,10	08,45 ± 3,10
50	29,32 ± 2,24	3,35 ± 0,27	32,70 ± 1,50	04,12 ± 1,06
100	15,21 ± 1,43	1,36 ± 0,14	18,20 ± 4,60	02,50 ± 0,75
200	06,06 ± 1,70	0,52 ± 0,18	10,70 ± 3,30	00,95 ± 0,45

A Figura 1 apresenta as curvas de distribuição de massa molar do PHB e PHBV submetidos a diferentes doses de irradiação gama. Essas curvas confirmam os dados de tração e flexão, ou seja, o aumento da dose de irradiação provocou um deslocamento das curvas para regiões de massas molares baixas como também aumento na polidispersidade, comportamento verificado tanto para o PHB como para o PHBV. No caso do PHB os valores de \bar{M}_n (massa molar numérica média) e \bar{M}_w (massa molar ponderal média) para as amostras não irradiadas são iguais a 52.000 e 138.200, respectivamente, com polidispersão igual a 2,66. Esses valores após irradiação com 200 kGy foram para 9.300, 32.400 e 3,48, seguindo a mesma seqüência anterior. No caso do PHBV os valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w para as amostras não irradiadas foram 76.200 e 195.600, respectivamente, com polidispersão igual a 2,57. Esses valores após irradiação com 200kGy foram para 12.300, 46.000 e 3,74. Observa-se que o aumento na polidispersão foi acompanhado com o deslocamento bastante acentuado das curvas para massas molares inferiores, indicando que o processo foi regido pelas reações de cisão molecular.

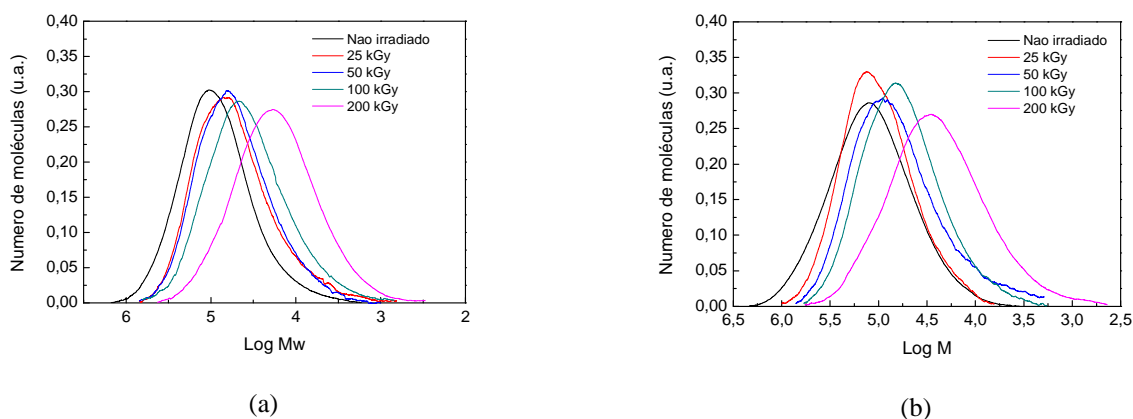


Figura 1 – curvas de distribuição de massa molar para as amostras PHB (a) e PHBV (b) submetidas a diferentes doses de irradiação gamma.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos verificou-se que tanto o PHB como o PHBV são altamente sensíveis a radiação gama, tendo como consequência principal perdas de suas propriedades mecânicas, o que provavelmente é decorrente do processo de cisão molecular. Ao se comparar as amostras PHB e PHBV, as perdas (em percentual) em propriedades mecânicas e massa molar foram bastante similares. Ou seja, ao se utilizar radiação gama para esterelização de amostras de PHB e PHBV, provavelmente, necessitará de aditivos inibidores de radicais livres. Com isso, provavelmente ter-se-á uma amostra esterilizada e com suas propriedades mecânicas mantidas.

Agradecimentos

Agradecemos a PHB Industrial SA pela doação dos polímeros (PHB e PHBV), ao Prof. Dr. Agnelli (UFSCar, São Carlos, SP) pela confecção dos corpos de prova, ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP) pela irradiação dos corpos de prova e a FAPESP pelo apoio financeiro (projeto 2010/07651).

Referências Bibliográficas

1. Sadi, R. K., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.



2. Oliveira, L. M., Araújo, E. S., Guedes, S. M. L. *Polymer Degradation and Stability* (91), p.2157-2162, 2006.
3. Hermida, E. B., Mega, V. I., Yashchuk, O., Fernández, V., Eisenberg, P., Miyazaki, S. S., *Macromolecular Symposium* (263), p. 102-113, 2008.
4. Freier, T., Kunzen, C., Nishan, C. *Biomaterials* (11), p. 738-745, 1990.
5. De Paoli, M. A., *Degradação e Estabilização de Polímeros*, Artilliber, São Paulo, 2009.