



Modificaciones en el comportamiento termomecánico de poliésteres biodegradables sometidos a irradiación gamma

Mega, V.⁽ⁱ⁾; Fernandez, V.⁽ⁱⁱ⁾; Eisenberg, P.⁽ⁱⁱⁱ⁾; Hermida, E.⁽ⁱ⁾⁻⁽ⁱⁱⁱ⁾

⁽ⁱ⁾U.A Materiales CAC-CNEA e ITJS, UNSAM-CNEA

⁽ⁱⁱ⁾INTI-Plásticos

⁽ⁱⁱⁱ⁾ CONICET

Introducción

Es creciente el interés por utilizar biopolímeros como sustitutos biodegradables que reemplacen a los termoplásticos petroquímicos en envases alimentarios y aplicaciones médicas. Entre los polímeros biodegradables que se conocen, los poliésteres de origen bacteriano denominados polihidroxialcanoatos (PHAs) constituyen una excelente opción debido a sus enlaces ésteres hidrolizables y su comportamiento termo-mecánico similar al de varios polímeros petroquímicos.

Uno de los PHAs que tiene considerable potencial como bioplástico es el poli (3-hidroxi-butirato) (PHB). Su alto grado de cristalinidad exige la introducción de agentes nucleantes o plastificantes para reducir su fragilidad y aumentar así sus posibles aplicaciones. Otra forma de mejorar la tenacidad es controlar el proceso microbiológico y producir, por ejemplo, poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) PHBV. Se trata de un copolímero de PHB con un porcentaje de monómeros de hidroxivalerato —un radical con dos carbonos a diferencia del HB que sólo tiene uno— que le confiere menor cristalinidad [1].

Tanto el PHB como el PHBV son apropiados para envasar carnes [2,3], productos lácteos [4], bebidas [5], frutas y vegetales [5]. Sin embargo, todavía no están en el mercado debido a que su precio quintuplica el de los plásticos petroquímicos.

Todo envase en contacto con alimentos debe someterse a adecuados procesos de esterilización para evitar la contaminación de los elementos que conserva; uno de los procesos empleados es la irradiación con rayos gamma en aire [6]. La radiación comúnmente empleada en envases y dispositivos médicos es de 25 kGy. Para prevenir la recontaminación microbiana de alimentos, los productos generalmente se irradian en sus envases finales hasta una dosis máxima entre 20 y 45 kGy; en cambio si se los desea pasteurizar esta dosis es de sólo de 2 a 10 kGy [7-9].

En general la irradiación de polímeros en presencia de oxígeno produce formación de productos de radiólisis (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , H_2O) así como la simultánea rotura y entrecruzamiento de cadenas poliméricas. Estos procesos dependen de la dosis, la tasa de dosis, la temperatura, la presión parcial de oxígeno y la estructura, cristalinidad y espesor del polímero. La rotura de cadenas, que predomina en las regiones amorfas, reduce la cristalinidad, deteriora las propiedades mecánicas y aumenta la velocidad de biodegradación [10]. Por su parte, el entrecruzamiento causa la formación de una red macroscópica, que mejora la permeabilidad y las propiedades mecánicas de los materiales flexibles [11].

El propósito de este trabajo es observar el efecto de la irradiación gamma en la respuesta en tracción y las propiedades térmicas de películas de PHB, PHBV y una mezcla biodegradable de PHB y policaprolactona (PCL) a fin de determinar los cambios estructurales debidos a la irradiación.

Descripción Experimental

Materiales

Biocycle®1000 (PHB), Biocycle®1400-2 (mezcla comercial de PHB-PCL) y el copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 12 wt.% de HV (PHBV), se adquirieron en PHB Industrial SA, Brasil. El PHBV es un polvo blanco, utilizado tal como se recibió, con un peso molecular promedio viscoso de $\bar{M}_v = 165$ kg/mol [12]. El Biocycle® 1000 es un polvo claro amarillento, con un alto grado de pureza (≈ 99.5 %) y un peso molecular promedio en peso aproximado de $\bar{M}_v = 600$ kg/mol. El Biocycle® 1400-2 viene en forma de pellets cilíndricos de unos 4 mm de diámetro y 4 a 6 de altura, de color caramelo; se caracteriza por una buena procesabilidad y alta ductilidad [13].

Preparación de muestras para ensayos mecánicos

Cada uno de los materiales se dispuso entre dos discos pulidos de acero inoxidable de 10 cm de diámetro, separados por un delgado anillo del mismo diámetro y 200 μm de espesor. El conjunto se ubicó en una prensa calefaccionada a 190 $^{\circ}\text{C}$ donde se fundió el material y se eliminó el aire ocluido en el fundido mediante sucesivos ciclos de presión. La lámina formada entre los discos se mantuvo a 190 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 min y luego fue templada a -4 $^{\circ}\text{C}$, para lograr una estructura cristalina fina con pocos defectos [14].

De las láminas obtenidas se cortaron muestras para tracción con troquelador, según la norma ASTM D1708.

Condiciones de irradiación

Las muestras se irradiaron con rayos gamma provenientes de una fuente de ^{60}Co , en la planta semi-industrial de irradiación (PISI) del Centro Atómico Ezeiza, CNEA, a una tasa de dosis constante de 10 kGy/h en aire a temperatura ambiente. Las dosis absorbidas por las muestras para ensayos de tracción y calorimetría se consignan en la Tabla 1.

Tabla 1: Dosis de irradiación y para cada material.

Material	Nivel de dosis absorbida (kGy)
Biocycle®1000	10, 20, 40, 80
Biocycle®1400-2	10, 20, 40, 80, 179
PHBV	10, 20, 40, 80

Ensayos mecánicos

Los ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos Instron 1122 a una velocidad de deformación de $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Se ensayaron entre 3 y 5 muestras de cada material para cada nivel de dosis. De estos ensayos se determinó el módulo tensil, la resistencia a la tracción y la deformación porcentual a la rotura para cada material y dosis.

Análisis de propiedades térmicas

Se realizó en un calorímetro diferencial de barrido DSC Mettler, Toledo 822 con atmósfera de N_2 (50 ml/min), calibrado con muestras estandarizadas de alta pureza.

PHB, PHBV y Biocycle® 1400-2 se degradan a temperaturas próximas a las de sus respectivos puntos de fusión. Entonces, para evitar la degradación térmica de las muestras, aprox. 10mg, se empleó el siguiente programa de temperaturas: calentamiento desde -14 $^{\circ}\text{C}$ hasta 200 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), enfriamiento desde 200 $^{\circ}\text{C}$ a -14 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y calentamiento de -14 $^{\circ}\text{C}$ a 200 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

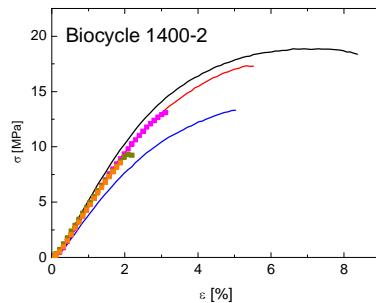
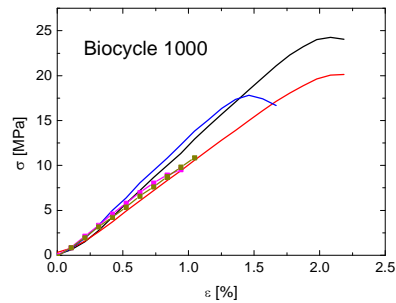
Análisis infrarrojo por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

Los espectros infrarrojos de las muestras sin irradiar e irradiadas de los tres bioplásticos se adquirieron con un espectrómetro Nicolet 5700, Thermo FTIR equipado con un detector BrK DTGS. Las muestras se montaron sobre un accesorio de ATR equipado con un cristal de ZnSe. Los espectros se obtuvieron por acumulación de 100 barridos, con una resolución de 2 cm^{-1} .

Resultados

Respuesta mecánica

La Fig. 1 muestra las curvas de tracción de muestras de Biocycle®1000 (PHB), Biocycle® 1400-2 (PHB-PCL) y PHBV sin irradiar e irradiadas a las dosis indicadas. Por su parte, la Fig. 2 compara la respuesta en tracción de los tres materiales sin irradiar y a la máxima dosis aplicada (80 kGy). Cabe señalar que la mezcla PCL-PHB mantuvo su integridad estructural hasta los 179 kGy, y los daños no reflejan cambios en la respuesta mecánica en tracción respecto a lo acontecido para una dosis de 80 kGy. En cambio, las muestras de PHB y PHBV se desmembraron al alcanzar una dosis de 179 kGy, como se ilustra en la Fig. 3, por lo que no pudieron ensayarse mecánicamente.



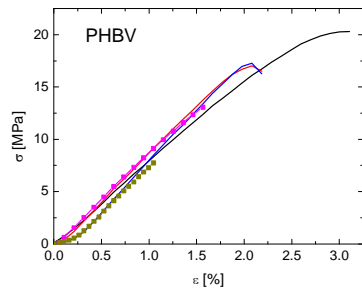


Figura 1: Curvas de tracción de los materiales indicados irradiados a: — 0, — 10, — 20,

— 40, — 80 y — 179 kGy.

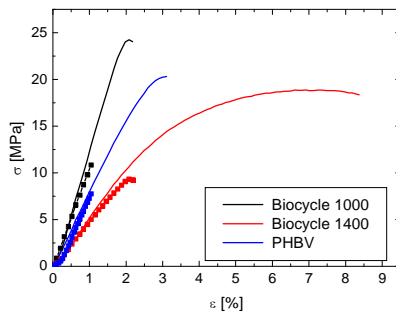


Figura 2: Tracción de muestras sin irradiar (—) e irradiadas a 80 kGy (•), para los tres materiales.

Tabla 2: Valores medios del módulo tensil, resistencia a la tracción y deformación de rotura para Biocycle® 1000, Biocycle® 1400-2 y PHBV, a las dosis de radiación y indicadas.

Material	Dosis [kGy]	Módulo tensil [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Deformación de rotura [%]
Biocycle® 1000 (PHB)	0	1.38	24	2.2
	10	1.09	20	2.3
	20	1.41	18	1.7
	40	1.18	10	0.9
	80	1.07	11	1.0
Biocycle® 1400-2 (PHB-PCL)	0	0.72	19	7.5
	10	0.62	16	5.0
	20	0.69	15	4.8
	40	0.64	13	2.9
	80	0.62	9	1.8
	179	0.65	9	2.0
PHBV	0	0.97	19	2.6
	10	1.02	17	1.9
	20	1.02	16	1.9
	40	1.01	12	1.3
	80	1.02	8	0.9

Las magnitudes relevantes que surgen de estas curvas son el módulo tensil, que cuantifica la contribución elástica, y la resistencia a la tracción y la deformación a rotura, que dan cuenta de la tenacidad a la fractura y la ductilidad del material, respectivamente. La Tabla 2 presenta la variación de estas propiedades para los tres biopolímeros irradiados, en función de la dosis recibida.

El comportamiento elástico puede resumirse por la relación $E_{PHB} > E_{PHBV} > E_{PHB-PCL}$, donde E es el módulo tensil; esta relación se mantiene para todas las dosis. Esto es, el comportamiento elástico tensil no sufre alteraciones en ninguno de los materiales hasta la máxima dosis de irradiación. En cambio, la disminución de la tensión y deformación de rotura con el incremento de la dosis dan cuenta del daño por irradiación.

Para una dosis de 80 kGy la tensión máxima se redujo en un 45 % para los tres materiales. Por su parte, la deformación a rotura manifestó una reducción de 45 % en Biocycle 1000, de 35 % en PHBV y sólo de 26 % en Biocycle 1400-2.

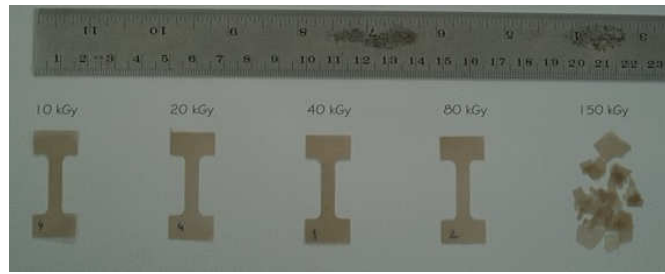


Figura 3: Probetas de tracción de PHB luego de la irradiación a las dosis indicadas. Se destaca el resquebrajamiento de la muestra irradiada a 150 kGy.

Espectroscopia infrarroja

No se observaron cambios significativos en los espectros de infrarrojo para los tres materiales a ninguna de las dosis recibidas. Este resultado coincide con lo consignado en la literatura para polímeros petroquímicos como polietileno de baja y alta densidad, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, entre otros [7].

Análisis térmico

La Figura 4 muestra los termogramas (DSC) del PHB irradiado con diferentes dosis. El primer pico endotérmico da cuenta de la fusión de la muestra a la temperatura T_{m1} y luego, durante el enfriamiento se observa el pico exotérmico de cristalización a T_c ; del área bajo los picos se determinan las entalpías de estos procesos, ΔH_m y ΔH_c , respectivamente. El termograma del segundo calentamiento se ilustra en la Fig. 5; las muestras irradiadas presentan dos picos endotérmicos (T_{m1} y T_{m2}), mientras que la muestra no irradiada muestra un pico principal con un hombro a menor temperatura. La presencia de picos de fusión múltiples es común en el PHB y sus copolímeros [14]. Estudios con SDSC (Step-Scan Differential Scanning Calorimetry) demostraron que los picos de fusión múltiples

se deben al proceso fusión-recristalización que ocurren durante el calentamiento [15]. El PHBV presenta un comportamiento térmico similar; la única diferencia es la menor temperatura y entalpía de cristalización, dado el menor grado de cristalinidad por la presencia de los monómeros de HV.

Biocycle®1400-2 tiene un comportamiento térmico diferente, como se ilustra en la Fig. 6. A temperaturas menores a 10 °C se observa un pequeño salto, que corresponde a la transición vítrea del PHB (T_g). Alrededor de 58 °C y 172 °C aparecen los picos endotérmicos, correspondientes a la fusión de la PCL (T_{m3}) y a la del PHB (T_{m1}), respectivamente. El pico de fusión de la PCL se superpone con el pico de cristalización del PHB. El punto de fusión del PHB decrece a medida que aumenta la dosis y a 179 kGy aparece un doble pico de fusión, igual que lo que se observa para el Biocycle®1000. Esto sugiere por un lado, la formación de heterogeneidades en la región cristalina de la muestra [16] y por otro señala que la presencia de PCL no afecta el comportamiento térmico del PHB ya sea sin irradiar o irradiado.

Las propiedades térmicas para Biocycle®1000, 1400-2 y PHBV se resumen en la Tabla 3

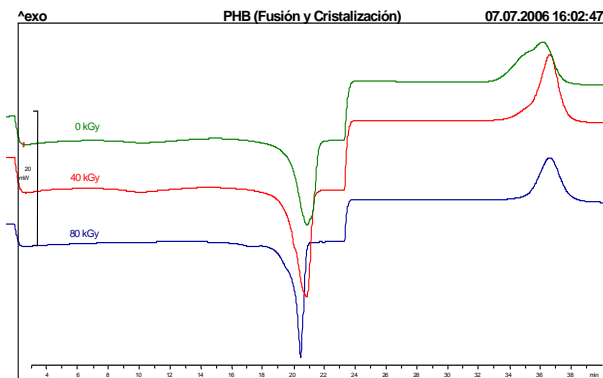


Figura 4: Termograma de fusión y cristalización de muestras de Biocycle®1000 irradiadas a los niveles indicados (a los 24 minutos comienza el enfriamiento).

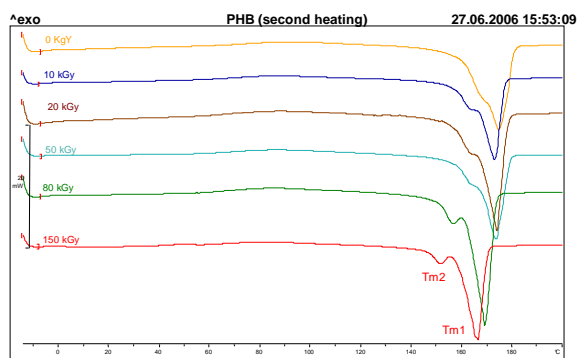


Figura 5: Termograma de la segunda fusión de muestras de Biocycle®1000 irradiadas a los niveles indicados.

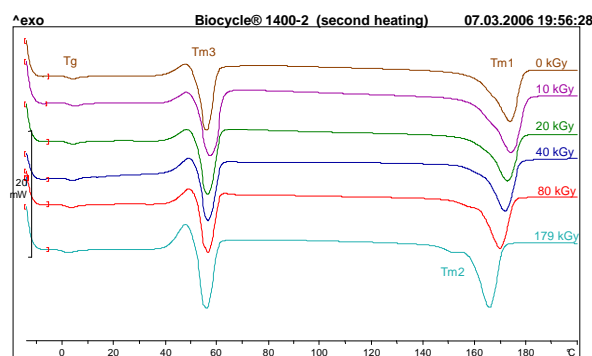


Figura 6: Termograma de segunda fusión de las muestras de Biocycle 1400-2 irradiadas a los niveles indicados.

Muestra	Dosis [kGy]	Tc [°C]	ΔH_c [Jg ⁻¹]	cristalinidad %	Tm ₁ [°C]	ΔH_{m1} [Jg ⁻¹]	Tm ₂ [°C]
(PHB) Biocycle® 1000	0	71.7	73.0	59.9	171.7	87.4	---
	10	68.5	67.2	59	172.7	84.7	162.6
	20	69.8	69.4	59.1	173.6	85.5	163.4
	40	69.1	69.8	59.2	171.2	85.4	160.2
	80	67.8	68.9	55.9	168.2	84.2	156.3
	150	65	54	54.5	165.4	85.7	151.5

Muestra	Dosis [kGy]	Tg [°C]	Tc [°C]	ΔH_c [Jg ⁻¹]	Tm ₁ [°C]	ΔH_{m1} [Jg ⁻¹]	Tm ₂ [°C]
PHBV	0	1.80	52.28	37.1	163.35	-73.04	147.41
	10	1.825	53.6	31.39	162.17	-72.97	145.6
	20	1.86	53.86	22.99	161.66	-72.73	144.32
	40	1.72	54.18	22.26	160.85	-72.35	143.75
	80	1.80	53.21	29.89	159.14	-70.35	140.97

Muestra	Dosis [kGy]	Tg [°C]	Tm ₁ [°C]	ΔH_{m1} [Jg ⁻¹]	Tm ₂ [°C]	Tm ₃ [°C]	ΔH_{m3} [Jg ⁻¹]
(PHB-PCL) Biocycle® 1400-2	0	2.52	173.74	42.45	---	55.64	28.94
	10	2.66	173.05	40.98	---	57.11	29.13
	20	2.24	172.29	39.06	---	55.98	32.06
	40	2.03	171.84	39.77	---	56.25	27.88
	80	1.49	169.35	39.05	---	56.35	30.34
	179	0.15	165.04	38.72	151.24	55.61	35.13

Tabla 3: Temperatura y entalpía de cristalización (Tc y ΔH_c), temperaturas de transición vítrea (Tg), fusión de PHB o PHBV (Tm₁, Tm₂) y PCL (Tm₃), y entalpía de fusión de PHB o PHBV (ΔH_{m1}) y PCL (ΔH_{m3}).

Discusión

La repetición del patrón infrarrojo para cada uno de los materiales independientemente de la dosis recibida permite descartar la formación de nuevas uniones, aunque no permite descartar la formación de entrecruzamientos que tengan el mismo tipo de enlaces que los poliésteres existentes.

El módulo tensil del PHB es mayor que el de los demás materiales porque tiene el mayor grado de cristalinidad, y la porción amorfa tiene poca movilidad. En particular el HV, que aporta radicales con dos carbonos a la cadena polimérica, reduce la cristalización del PHBV; esto se refleja en la disminución de la entalpía de cristalización de estas muestras.

La disminución de la cristalinidad a medida que se incrementa la dosis, es muy pequeña, comparada con el deterioro de la respuesta mecánica.

Los mecanismos de deformación plástica corresponden a un acomodamiento de la fase amorfa o a la formación de microfisuras radiales o circunferenciales dentro de las esferulitas o en el borde entre ellas [15]. Estos mecanismos se ven favorecidos por la irradiación ya que tanto el límite elástico como la tensión máxima decrecen al incrementarse la dosis de radiación gamma absorbida por la muestra. Se considera entonces que la irradiación propicia la formación de las microfisuras en las esferulitas, con el consecuente deterioro de la fase cristalina. Estos resultados se complementarán con la observación de la microestructura, en la continuación de este trabajo.

La temperatura de transición vítrea —medida en las muestras de Biocycle®1400-2 y PHBV porque presentan mayor componente amorfa— decrece levemente a medida que aumenta la dosis. Esto se debe a que la rotura de cadenas incrementa la movilidad macromolecular en la zona amorfa y se requiere menor activación térmica para pasar del estado vítreo al estado tipo-goma [17].

Conclusiones

El mecanismo preponderante durante la irradiación gamma de Biocycle®1000, 1400-2 y PHBV es el corte de cadenas. La disminución de las temperaturas de transición vítrea, fusión y cristalización de PHB y PHBV al incrementar la dosis, evidencian la reducción del peso molecular promedio debido a este mecanismo.

Se observó un efecto similar en las propiedades mecánicas del PHBV, del Biocycle® 1000 y del Biocycle® 1400-2 irradiado: disminución de la resistencia a la tracción y del porcentaje de elongación a rotura, mientras que el módulo tensil

permanece prácticamente constante. La tenacidad del Biocycle®1000 se reduce más que la del PHBV, que es menos cristalino; esto permite argüir que el daño se produce preferentemente en la región cristalina. Este comportamiento se reitera en el Biocycle® 1400-2.

Para las dosis empleadas en irradiación de alimentos o esterilización de envases alimentarios (< 20 kGy), Biocycle® 1000, Biocycle®1400-2 y PHBV no muestran una pérdida dramática de sus propiedades elásticas y la reducción en la tenacidad es moderada.

Referencias

- [1] Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T. Natural fibres, biopolymers and biocomposites, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005, 598-601.
- [2] Robertson G.L., Food Packaging. Principles and Practice, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [3] Hänggi U.J., FEMS Microbiol. Rev., 16 (1995) 213-220.
- [4] Van der Walle G.A.M., Buisman G.J.H., Weshuis R.A., Eggink G., Intern J. Biol Macromol., 25 (2000) 123-128.
- [5] V.K. Haugaard, R.M. Festersen. Biobased packaging materials for foods. Proceedings of the Food Biopack Conference, Dinamarca, 2000.
- [6] Parra D.F., Rodrigues J.A.F.R., Lugao A.B., Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B, 236 (2005) 563-566.
- [7] Buchalla R., Schüttler C., Bögl K.W. J. Food Protection, 56 (1993) 991-997.
- [8] Chytiri S., Goulas A.E., Riganakos K.A., Kontominas M.G. Radiation Phys. Chem., en impresión.
- [9] Clegg D.W., Collyer A.A. Irradiation effect on polymers. Elsevier Applied Science, London and New York, 1991.
- [10] Miyazaki S.S., Yep A.R., Koltun F., Hermida E.B., Pvolo F., Fernandes E.G., Chiellini E. Macromolec. Symp. 197 (2003) 57-64.
- [11] Moura E.A.B., Ortiz A.V., Wiebeck H., Paula A.B.A, Silva A.L.A., Silva L.G.A. Radiation Phys. Chem., 71 (2004) 199-202.
- [12] Yashchuk O, Hermida E; Povofo F, Miyazaki SS. Anales del X Congreso de la Asoc. Panamericana de Bioquímica y Biología Molecular (PABMB), 2005, Pinamar, Argentina.
- [13] <http://www.biocycle.com.br/site.htm>, Biocycle, Feb 2006.
- [14] Gunaratne LM, Shanks RA., Eur. Polym. J., 41 (2005) 2980-2985; Thermoquímica Acta, 430 (2005) 183-187.
- [15] Casariego V. y Hermida EB., Actas Congreso Binacional SAM-CONAMET, Mar del Plata, 2005.
- [16] Mitomo H., Watanabe Y., Yoshii F., Makuuchi K., Radiation Phys. Chem., 46 (1995) 233-238.
- [17] Buttafava A, Consolati G, Mariani M, Quasso F, Ravasio U., Polym. Degrad. Stab., 89 (2005) 133-139.

Para mayor información contactarse con:
nombre del autor de contacto - victorf@inti.gov.ar