



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ESPUMAS PARCIALMENTE BIODEGRADÁVEIS DE BLENDA DE PP/HMSPP COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Elizabeth C. L. Cardoso¹, Sandra R. Scagliusi¹, Yago Mascarenha¹ e Ademar B. Lugão¹.

*1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242, CEP 05508-000, São Paulo, SP; eclcardo@ipen.br*

Resumo: Os polímeros são usados em numerosas aplicações e em diferentes segmentos industriais, gerando enormes quantidades de rejeitos no meio ambiente. Entre os vários componentes de resíduos nos aterros sanitários estão os materiais poliméricos, entre eles o Polipropileno (PP), que contribuem com 20 a 30% do volume total de resíduos sólidos. Como os materiais poliméricos são imunes à degradação microbiana, permanecem no solo e nos aterros sanitários como um resíduo semipermanente. A preocupação ambiental no sentido de redução de resíduos se voltou para o desenvolvimento de polímeros renováveis para a fabricação de materiais que se decompõem na natureza, como as espumas poliméricas, estruturais e biodegradáveis. Este trabalho visa o estudo da biodegradabilidade em blendas da matriz polimérica PP/HMSPP com bagaço de cana-de-açúcar, em 10, 15, 30 e 50%, irradiadas nas doses 0, 50, 100, 150 e 200 kGy. As avaliações compreenderam os testes de biodegradabilidade (SBT) e tensão/deformação.

Palavras-chave: *biodegradabilidade; PP/HMSPP; irradiação gama; bagaço de cana-de-açúcar; força-tensil.*

Abstract: Polymers are used in various applications and in different market segments generating enormous amounts of wastes in environment. Among residues components in landfills are polymeric materials, as PP, contributing with 20 to 30% of total solids residues. As polymeric materials are immune to microbial degradation, remain in soil and in landfills as a semi-permanent residue. Environmental concerning toward residues reduction is nowadays directed to the development of renewable polymers for manufacturing of materials that degrade under environment, as biodegradable polymeric foams. High density structural foams are especially used in civil construction, replacing metals, woods and concrete, with a major purpose of materials cost reduction. This work aims to the study of biodegradability in PP/HMSPP blends with sugarcane bagasse at 10, 15, 30 and 50% further irradiated at 50, 100, 150 and 200 kGy doses. The biodegradability was assessed via Soil Burial Test. Tensile strength and elongation at break results proved that natural fibers reinforcement characteristic was not affected by gamma radiation, responsible by degradation and consequent biodegradability acceleration in structural foams.

Key-words: *biodegradability, PP/HMSPP; gamma-radiation; sugarcane-bagasse; tensile strength.*

Introdução

As espumas estruturais têm um campo de aplicação extenso; são usadas, principalmente, para melhorar a aparência das estruturas ou para reduzir custos dos materiais envolvidos, além de suas aplicações no mercado de construção. A maioria dos termoplásticos pode ser extrudada para a obtenção de espumas estruturais, com as atividades comerciais se concentrando num termoplástico de menor custo, como o Polipropileno (PP) [1].

O Polipropileno sofre simultaneamente cisão e reticulação quando submetido à radiação ionizante; que podem induzir mudanças em suas propriedades e favorecer seu uso em várias aplicações e processos distintos. PP é produzido a partir de material petroquímico barato, com fácil processamento para a obtenção de produtos variados. A enorme produção e a utilização dos polímeros gera seu acúmulo no meio ambiente, face à dificuldade na degradação por microorganismos, apresentando sério risco de poluição à flora e à fauna. A bio-resistência destes polímeros se deve à presença de apenas átomos de carbono na cadeia principal, sem grupo funcional hidrolizável. Os plásticos não degradáveis vem se acumulando no meio ambiente numa taxa de 25 milhões por ano e muitos estudos vem sendo realizados para minimizar o impacto no meio ambiente [2 – 4].

Os fatores que aceleram a degradação dos polímeros podem ser resumidos em: cadeia principal mais hidrofílica, grupos mais hidrofílicos nas extremidades da cadeia principal, grupos mais reativos na cadeia principal, menor cristalinidade e maior porosidade [3]. Os produtos de oxidação das poliolefinas são biodegradáveis, pois as suas massas molares são reduzidas, devido à incorporação de grupos polares, contendo oxigênio, tais como ácidos, álcoois e cetonas. A degradabilidade dos polímeros é uma característica crítica em função de suas aplicações. A biodegradabilidade dos polímeros está relacionada ao ataque de micro-organismos e o processo depende das suas características, do tipo de organismo e da natureza do pre-tratamento. [5 – 7].

Todos os polímeros degradáveis estão sujeitos à degradação superficial; tanto a degradação como a erosão são parâmetros decisivos para a avaliação da biodegradabilidade. Na fase inicial de degradação, a amostra biodegradável é penetrada pela água, que rompe as ligações químicas e converte a cadeia longa dos polímeros em cadeias menores: hidrólise [8 – 10].

Os polímeros não devem ser tóxicos e serem capazes de manter uma boa integridade mecânica até a sua degradação. O presente estudo contemplou a utilização do bagaço de cana-de-açúcar devido, principalmente, à sua abundância em território nacional; a produção no Brasil superou 600 milhões de toneladas em 2012 [11]. Entretanto, a grande quantidade de bagaço gerado causa sérios problemas de estocagem, além do impacto ao meio ambiente. A fibra natural, insumo renovável, vem sendo reaproveitada como reforço em materiais poliméricos, devido à redução de peso dos componentes e pelo favorecimento da biodegradabilidade, pela ação de microrganismos atraídos por seus componentes lignocelulósicos [12 - 16].

Experimental

Materiais

Polipropileno (PP)

H-503, da Braskem (contratipo H-550K, Quattor), na forma de grão, índice de fluidez 3,5 g/10 minutos.

High Melt Strength Polypropylene(HMSPP)

O PP apresenta baixa Resistência do Fundido (RF), no fluxo de cisalhamento livre, dificultando a produção de espumas. Para conferir uma maior RF ao PP, aplicou-se radiação gama na dose de 12,5 kGy, na presença de atmosfera reativa (acetileno).

Misturas PP / HMSPP, 50% em peso

Base polimérica utilizada nas composições.

Bagaço de Cana-de-Açúcar

Procedente de Caçapava, o material foi previamente lavado em água corrente e seco ao ar livre, protegido das intempéries, durante 2 meses. Após mantido em estufa, a 60° C, durante 24 horas, o material foi moído em liquidificador e levado em estufa, a 60°C, por mais 4 horas, antes da segregação granulométrica em peneira de malha 150µm.

Amostras

Base Polimérica: 50% PP e 50% HMSPP.

Blendas: Matriz polimérica + 10, 15, 30 e 50% de bagaço de cana-de-açúcar.

Preparação das Amostras

Homogeneização: A Matriz Polimérica (PP/HMSPP) e as composições com bagaço de cana-de-açúcar foram homogeneizadas em extrusora Haake Rheomex 332 p, equipada com rosca dupla, operando na taxa L/D 3:1,33 e taxa de compressão x/y 19/33.

Espumagem: As amostras homogeneizadas foram submetidas a extrusão sob pressão, pelo método físico de expansão, empregando CO₂ (dióxido de carbono) como agente de sopro, operando com pressão em torno de 30 bar (ou aproximadamente 30 kgf.cm⁻²) [17].

Métodos:

Força e alongamento na ruptura: Os ensaios mecânicos (força tênsil e alongamento na ruptura) foram realizados no texturômetro TA-HDi (Stable Micro Systems Texture Analyser), célula de carga de 5 kg, operando com taxa de deformação de 10 mm/seg, à temperatura ambiente.

Enterro em solo (SBT):

O método de teste de enterro em solo (*Soil burial test*) em plásticos foi estabelecido e padronizado para avaliar a resistência dos plásticos aos microrganismos, em função da mudança de massa [18 - 20]. O material é enterrado, sob condições controladas de temperatura (24°C) e umidade relativa (80%); a análise típica efetuada após o “enterro em solo” é a avaliação da perda de massa.

Alíquotas das amostras homogêneas e espumadas foram enterradas em béqueres de capacidade 1000 ml, contendo inóculo específico para jardinagem, com teor de água de aproximadamente 20%, em peso. Os recipientes foram mantidos em condições específicas de temperatura e umidade (24 °C ± 1° C/umidade relativa 80%). As pesagens foram iniciadas a partir de 1 mês de exposição no solo, em amostras cuidadosamente limpas com escova e toalha. A taxa de variação da massa foi determinada em função do tempo de acordo com a equação (1):

$$T(\%) = \frac{m_o - m_t}{m_o} \times 100$$

(1)

Resultados e Discussão

Comportamento mecânico:

Com exceção da composição 50% de bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica, as demais composições não irradiadas apresentaram força (N) de aproximadamente 15% superior à obtida para a espuma da base polimérica. As espumas contendo bagaço, exceto a composição 50%, apresentaram deformação na ruptura 7% inferior à espuma da base polimérica, conforme Figura 1:

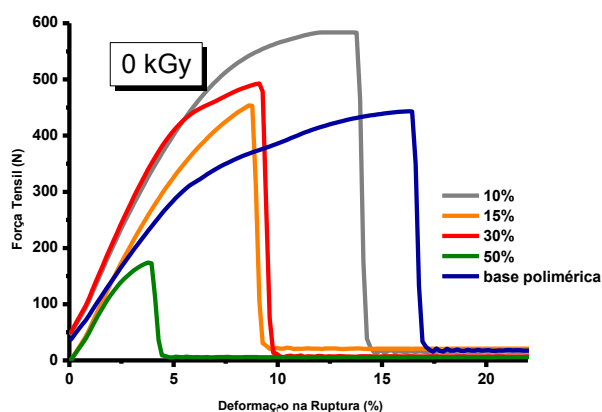
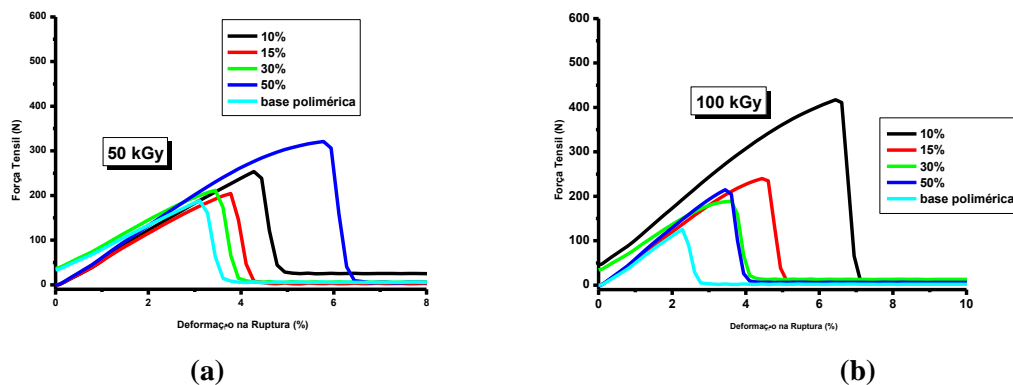


Figura.1: Força tensil em função da deformação na ruptura, das composições espumadas com bagaço de cana-de-açúcar, nos percentuais: 10, 15, 30 e 50%, não irradiadas.

As propriedades mecânicas dos compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar submetidos à irradiação gama, nas doses: 50, 100, 150 e 200 kGy são apresentadas na Figura 2:



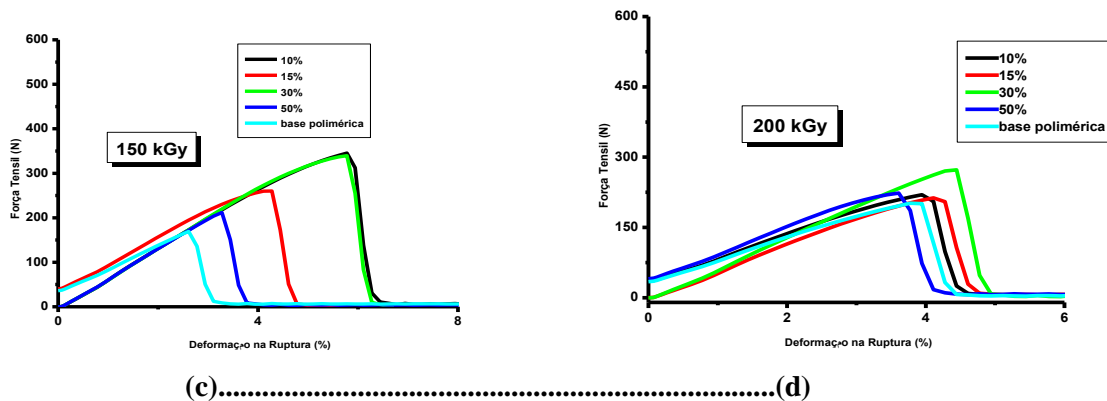


Figura 2: Força tensil em função da deformação na ruptura das composições de bagaço de cana-de-açúcar, irradiadas a: 50 kGy (a), 100 kGy (b), 150 kGy (c) e 200 kGy (d).

Nas doses 50, 100 e 150 kGy, tanto os valores de força tensil como de deformação na ruptura são superiores aos obtidos para a base polimérica, irradiada nessas doses. A 200 kGy esta tendência também é verificada, embora os valores sejam mais próximos.

Enterro em Solo (SBT)

Após 12 meses de enterro em solo as composições de bagaço de cana, nos percentuais 10, 15, 30 e 50%, espumadas e não irradiadas, apresentaram os valores listados na Tabela 1:

Tabela 1: Índice de variação de massa (%) após 12 meses de enterro em solo, da base polimérica e das composições com bagaço de cana-de-açúcar, nos percentuais: 10, 15, 30 e 50%, não irradiadas:

Amostras	Índice de variação de massa (%)
Base Polimérica –BP- (100%)	1,0
10% de bagaço em BP	21,3
15% de bagaço em BP	22,5
30% de bagaço em BP	29,2
50% de bagaço em BP	32,4

As amostras irradiadas de bagaço de cana, nos percentuais: 10, 15, 30 e 50% apresentaram após 12 meses de enterro em solo, valores de massa final superiores aos valores da massa inicial, devido à erosão superficial causada pela radiação gama. Mesmo impossível de quantificar precisamente o índice de variação de água devido à absorção de água (*water uptake*), as composições com bagaço de cana-de-açúcar mostraram-se parcialmente biodegradáveis pela ação dos microorganismos.

Conclusões

As composições com bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica atuaram como reforço, conforme os resultados obtidos para força tensil e deformação na ruptura. Os compostos com bagaço de cana-de-açúcar irradiados a 50, 100, 150 e 200 kGy apresentaram resultados de testes mecânicos superiores aos da matriz polimérica irradiada nesta faixa de doses.

As composições de bagaço-de-cana-de açúcar não irradiadas apresentaram uma média de 26,4% de índice de variação de massa, após 12 meses de enterro em solo; a base polimérica, apenas 1%.

As composições de bagaço de cana, irradiadas, sofreram degradação superficial, causando a entrada de água (*water uptake*), em detrimento à quantificação do controle de perda de massa; entretanto, houve o favorecimento da biodegradabilidade pela entrada dos microorganismos na superfície.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CBE pela irradiação das amostras, a QUATTOR pelo fornecimento do PP e IPEN/CNEN-SP e CNPQ, pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C. Longo, M. Savaris, M. Zani, R. M. Brandalise, A. M. C. Gris. Degradation Study of Polypropylene (PP) and Bioriented Polypropylene (BOPP) in the Environment *Materials Research* 14(4), 442-448, 2011.
2. J. Arutchelvi, M. Sudhakar, A. Arkatkar, M. Doble, S. Bhaduriandp, V. Uppara. *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 9-22, 2008.
3. Chandra, R; Rustgi, R. *Polym. Degrad. Stab.* 185, 56, 1997.
4. Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu and S. Aiba. *Int. J. Mol. Sci.*, 10, 3722-3742, 2009.
5. A. Adurafimihan Abiona and A. Gabriel Osinkolu, Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene. *International Journal of Physical Sciences*, vol.5(7), pp.960-967, 2009
6. Kolybaba et al. Biodegradable Polymers: Past, Present and Future. The Society for Engineering in Agricultural, Food and Biological Systems, Canada, 2003.
7. Premraj R. et al. Biodegradation of polymers. *Indian Journal of Biotechnology*, vol.4, pp 186-193, April, 2005.
8. Brito, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, 127-139, 2011.
9. Charlesby, A. Effect of high energy radiation on long chain polymers. *Nature*, v. 171, n. 167, 1953.
10. Jakubowicz. *Polym. Degrad. Stab.* 80, 39-43, 2003.
11. F. el – Ashab et al, The influence of gamma irradiation on the intrinsic properties of cellulose acetate polymers – *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* – 14, 46 - 50, 2013
12. Clegg, W. and Collyer, A.A.–editors – Irradiation effects on polymers – *Elsevier*, England, 1991.
13. <http://www.zeusinc.com/technical-resources/zeus-newsletter/zeus-polymer-minute> .
14. Krzysztof Pielichowski and James Njuguma – Thermal degradation of Polymeric Material – *Rapra Technology*, 31 - 32, 2005.
15. Helson da Costa et al, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, *Polymer Testing*, v.24, issue1, p.86-93, 2005.
16. Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica – Volume I – IPT 1998.
17. Wanrudee Kaewmesri et al, Effects of CO₂ and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength PP – *Journal of Cellular Plastics*, v-42, 405 - 428, 2006.
18. Charles Yang, Chemical Analysis of Polymer Materials using Infrared Spectroscopy, University of Zagreb, Croatia, 2011.
19. C-P Shermanhsu, Infrared Spectroscopy, Chapter 15, *Separation Sciences Research and Product Development*, Malinckrodt, Inc.
20. G. J. Nam et al, Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *Journal of Applied Polymer, Science*. Volume 96, Issue 5, 1793 – 1800.