

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE E DO USO DE PLASTIFICANTES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Patrícia Ponce^{1*}, Duclerc F. Parra², Laura G.Carr³, Juliana S. Sato⁴ e Ademar B. Lugão⁵

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)

Av. Professor Lineu Prestes 2242

05508-000 São Paulo, SP

patponce@iq.usp.br¹, duclercp@iq.usp.br², laura.carr@poli.usp.br³, julianas.Sato@uol.com.br⁴,
ablugao@ipen.br⁵.

RESUMO

Filmes de amido de mandioca, na presença de plastificante, foram produzidos por derramamento e submetidos a 5 e 10 kGy de radiação ionizante. Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos – INSTRON 4400R.. A força e a deformação de ruptura dos filmes foram determinadas por teste de perfuração, empregando-se um texturômetro TA.XT2i (Stable Micro Systems). Como esperado, as propriedades mecânicas de: tensão-deformação na ruptura bem como solubilidade e permeabilidade dos filmes de polissacarídeo são altamente influenciadas pela concentração de plastificante (polietileno glicol - PEG) e pela dose de radiação empregada. Os filmes quebradiços se tornaram bastante flexíveis na presença de PEG. No entanto, o aumento da concentração do plastificante fez diminuir a força necessária para romper os filmes de polissacarídeo, aumentando a permeabilidade e a solubilidade dos filmes em água. Na presença de diferentes doses de radiação ionizante, estes filmes se tornaram mais opacos, menos permeáveis ao vapor de água, menos solúveis e mais resistentes à tração e à perfuração.

1. INTRODUÇÃO

Uma das preocupações atuais com o meio ambiente é o acúmulo de embalagens não degradáveis de polímeros derivados do petróleo. Na busca de alternativas mais ecológicas e economicamente viáveis, procuramos estudar uma forma de substituir os polímeros sintéticos por polímeros naturais biodegradáveis em embalagens, ou seja, embalagens que podem ser degradadas por microorganismos. No entanto, os plásticos biodegradáveis são menos resistentes mecanicamente e mais solúveis em água do que os plásticos convencionais derivados do petróleo. Tais desvantagens podem ser minimizadas ou até solucionadas com o uso da radiação ionizante.

Os polissacarídeos são muito usados em alimentos industriais, principalmente por suas propriedades de espessamento e geleificação [1]. Formam filmes com boas propriedades mecânicas, e revestimentos com eficiente barreira contra compostos de baixa polaridade. Entretanto, não oferecem boa barreira contra a umidade [2-4].

O objetivo deste trabalho é de estudar as propriedades mecânicas, permeabilidade e solubilidade ao vapor de água de diversos filmes biodegradáveis de polissacarídeo submetidos a diferentes doses de radiação ionizante.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Obtenção e irradiação dos filmes de polissacarídeo

Os filmes foram obtidos através da geleificação do amido com excesso de água. Solução aquosa do amido (4g/100mL de água) foi aquecida em banho térmico, sob agitação suave, até a temperatura de gelatinização (mandioca = 58-70°C; [5]). O plastificante polietilenoglicol (PEG) (2, 5, 10/100g de fécula de mandioca), previamente dissolvido em água destilada, foi adicionado à solução e a temperatura foi mantida constante por 15 minutos. A solução formadora do filme foi espalhada em placas retangulares (8,0 x 13,5 cm) e secas à temperatura ambiente por três dias (24°C). Depois de secos, os filmes foram irradiados à temperatura ambiente por raios γ provenientes da fonte de Cobalto 60 com atividade de 700.000 Ci. A taxa de dose foi de 5 kGy.h⁻¹.

2.2. Ensaio mecânicos de tração

Amostras dos filmes de amido de mandioca, em diferentes concentrações de agentes plastificantes (PEG), foram submetidos a ensaios de tração, variando-se a concentração do plastificante e a dose de radiação no filme. Os ensaios foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos – INSTRON 4400R, equipada com garras pneumáticas, sob velocidade de 1,0mm/s. Foi analisado um mínimo de cinco corpos de prova para cada um dos filmes nas dimensões de 40,0 x 27,0 x 0,045mm [6].

2.3. Propriedades de barreira

2.3.1. Permeabilidade dos filmes ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca foi determinada pelo método dessecante [7]. Amostras dos filmes com espessuras próximas e conhecidas foram colocadas em células de permeação contendo sílica no seu interior e condicionadas em dessecadores com água destilada a 25°C por sete dias. A cada 24 horas os filmes foram pesados em balança analítica por um período de 10 dias. A permeabilidade ao vapor de água foi determinada em duplicata. A taxa de permeabilidade (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas através das equações 1 e 2

$$TPVA = \frac{w}{t \times A} \quad (1)$$

Onde: w= massa (g) da célula de medida; t = tempo (h); A = área exposta do filme (m).

A relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (horas) para r² = 0,98.

$$PVA = \frac{TPVA \ w}{\Delta P} \quad (2)$$

Onde: PVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água; w = massa (g) da célula de medida; ΔP = diferença de pressão entre os dois lados do filme.

2.3.2. Solubilidade dos filmes em água

Amostras dos filmes de amido de mandioca, com 40mm de diâmetro, foram pesadas e imersas em 100 mL de água destilada por 24 horas. Após este período, os filmes foram secos em estufa a 95°C durante 48 horas e pesados. A porção dos filmes solubilizada em água foi calculada segundo a equação 3. Este teste foi realizado em duplicata onde,

$$\%MS = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \quad (3)$$

%MS: porcentagem de material solubilizado; m_i : massa inicial da amostra; m_f : massa final da amostra.

3. RESULTADOS

3.1. Influência da dose e da concentração de plastificante nas propriedades mecânicas dos filmes de amido de mandioca

Os filmes expostos a diferentes doses de radiação ionizante tornaram-se mais opacos e quebradiços. As propriedades mecânicas do amido são altamente influenciadas pela dose de radiação aplicada e pelo teor de plastificante presente nos filmes. Os valores de tensão máxima na ruptura para os filmes de amido são apresentados na Fig. 1.

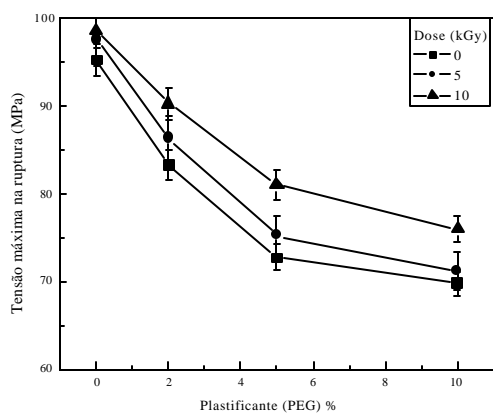


Figura 1. Tensão máxima na ruptura de filmes de amido de mandioca

Os filmes de amido se tornaram mais flexíveis na presença do plastificante PEG e mais resistentes à quebra e menos flexíveis quando irradiados. Resultados análogos foram obtidos por Zhai e col. [8], para filmes de amido de milho. Estes autores estudaram o efeito dos plastificantes - PEG e glicerol – e da dose de radiação aplicada nos filmes e obtiveram materiais mais elásticos com teores superiores a 20% de glicerol/100g de amido irradiados a 60kGy.

3.2. Influência da dose e do plastificante nas propriedades de barreiras dos filmes

3.2.1. Permeabilidade dos filmes ao vapor de água

A permeabilidade dos filmes de amido de mandioca foi determinada em função da concentração do polietilenoglicol (PEG) e da dose de radiação aplicada.

Na Fig. 2 é apresentada a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca, calculada segundo a equação 2, em função da concentração do plastificante PEG (2, 5 e 10 g/100g do polissacarídeo) e da dose de radiação aplicada (5 e 10 kGy).

A permeabilidade dos filmes de polissacarídeo cresceu com o aumento da concentração do plastificante. Resultados análogos foram obtidos por Arvanitoyannis e col. [9]. Estes autores estudaram a solubilidade e a permeabilidade de filmes de amido na presença de diferentes concentrações de plastificantes (0,5; 15 e 26g e plastificante/100g de amido). Sabe-se que o plastificante enfraquece as forças intermoleculares que existem entre as cadeias poliméricas, aumentando o volume livre do sistema. Outro fator que afeta a permeabilidade dos filmes em água, segundo Sobral e col. [10] é o caráter higroscópico do plastificante, que aumenta a quantidade de água no filme.

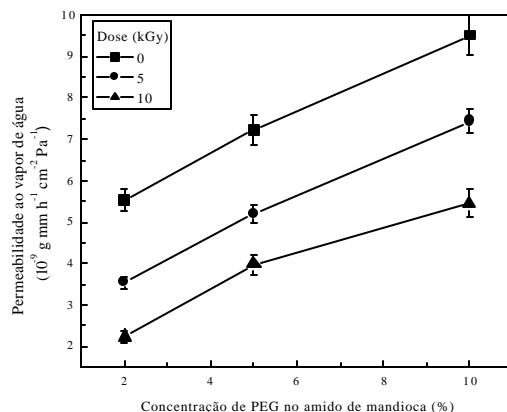


Figura 2. Permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido de mandioca em função da concentração de plastificante e da dose de radiação aplicada.

Diferente da ação do plastificante, a irradiação dos filmes de amido causou diminuição da permeabilidade dos filmes em água. Resultados análogos foram obtidos por

Zhai e col. [8]. Estes autores estudaram a solubilidade e a permeabilidade de filmes de amido na presença de diferentes doses de radiação ionizante (30, 50, 70, 90 e 120 kGy). Estes autores observaram diminuição da solubilidade e da permeabilidade dos filmes em água com o aumento da dose de radiação aplicada. A radiação aumenta a reticulação da cadeia polimérica, portanto diminui a mobilidade das moléculas, o que leva a uma diminuição da entrada de água no sistema.

3.2.2. Solubilidade dos filmes

A solubilidade dos filmes de amido de mandioca foi determinada em função da concentração do plastificante polietilenoglicol e da dose de radiação aplicada. Os resultados são apresentados na Tabela 1. A solubilidade do filme de amido diminuiu com o aumento da concentração de plastificante e da dose de radiação aplicada.

Tabela 1. Solubilidade dos filmes de amido de mandioca

Solubilidade dos filmes de amido de mandioca (%)			
Plastificante g / 100g de polissacarídeo	Dose de radiação aplicada (kGy)		
	0	5	10
2	27,0±0,5	23,4±0,8	20,3±1,0
5	21,2±0,7	19,6±0,9	17,6±0,5
10	19,5±0,5	16,3±0,4	14,2±0,6
Plastificante: PEG; irradiação: raios γ provenientes de ^{60}Co com atividade de 700.000 Ci e 5 kGy.h ⁻¹ .			

4. CONCLUSÃO

Os filmes biodegradáveis na presença de plastificantes, produzidos por derramamento e submetidos à radiação ionizante, apresentaram características mecânicas e propriedades de barreira ao vapor de água semelhantes aos filmes sintéticos utilizados em supermercados para embalar e ensacar alimentos.

As propriedades mecânicas – tensão-deformação na ruptura – solubilidade e permeabilidade dos filmes de polissacarídeo são altamente influenciadas pela concentração de plastificante e radiação aplicada. Os filmes quebradiços se tornaram flexíveis na presença do plastificante polietileno glicol. No entanto, o aumento da concentração do plastificante fez diminuir a força necessária para romper os filmes de amido e aumentou a permeabilidade dos filmes em água. A reação de reticulação entre as moléculas de amido [11], durante o período de radiação, melhorou as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. Quando irradiados, estes filmes se tornaram opacos, menos permeáveis e mais resistentes à água.

A biodegradabilidade dos filmes reticulados por radiação ionizante será estudada na continuidade deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao IPEN, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. E.B.Mano e L.C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo & Brasil (1999).
2. J.J.Kester e O.Fennema, "Edible films and coatings: A review", *Food Technology*, **40**, pp.47-59 (1986).
3. H.M.C.Azeredo, J.A.F.Faria e A.M.C.Azeredo, "Embalagens ativas para alimentos", *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **20**, pp.337-341 (2000).
4. D.F.Parra, C.C.Tadini, P.Ponce e A.B.Lugão, "Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films", *Carbohydrate Polymers*, **58**, pp.475-481 (2004).
5. P.A.Bobbio e F.O.Bobbio, *Material de embalagem. Química de processamento de alimentos*, Fundação Cargill, Campinas & Brasil (1984).
6. ASTM D412-98a. *Standard test methods for vulcanised rubber and thermoplastic elastomers-tension Annual book of ASTM standards. Designation, D412-98a*. Philadelphia: ASTM pp.43-55 (1998).
7. ASTM Standard. *Standard test methods for water vapor transmission of materials. Annual book of ASTM standards. Designation E96-E80*. Philadelphia: ASTM, pp.730-739 (1989).
8. M.Zhai, F.Yoshii e T.Kume, "Radiation modification of starch-based plastic sheets", *Carbohydrate Polymers*, **52**, pp.311-317 (2003).
9. I.Arvanitoyannis, E.Psomiadou, A.Nakayama, S.Aiba e N.Yamamoto, "Edible film made from gelatin, soluble starch and polyols", Part 3, *Food Chemistry*, **60**, 593-604 (1997).
10. P.J.A.Sobral, F.C.Menegalli, M.D.Hubinger e M.A.Roques, "Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, **15**, pp.423-432 (2001).
11. A.Bhattacharya, "Radiation and industrial polymers", *Progress in Polymer Science*, **25**, pp.371-401 (2000).