

## PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DE FILMES DE FARINHA DE MANDIOCA E DE FARINHA DE TARO INCORPORADOS DE ZEÓLITA MODIFICADA

\*Andresa Viana Ramos<sup>1</sup>, Carlos Wanderlei Piler de Carvalho<sup>2</sup>, Verônica Maria de Araújo Calado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro. <sup>2</sup>Embrapa Agroindústria de Alimentos.  
\*andresaramos@gmail.com

**Classificação:** Bionanocompósitos

### Resumo

A necessidade de substituição do uso de materiais plásticos oriundos de fontes não renováveis e resistentes à degradação faz com que seja crescente o interesse no desenvolvimento de alternativas viáveis, especialmente no desenvolvimento de filmes biodegradáveis para serem utilizados em produtos que são consumidos rapidamente, como é o caso de alimentos frescos. O emprego de farinhas amiláceas é uma alternativa ao uso do amido, uma vez que sua produção envolve menor grau de especialização e gera menos resíduo. A mandioca e o taro são vegetais ricos em amido muito consumidos na América do Sul, podendo ser empregados na produção de farinha. Deste modo este trabalho teve por objetivo obter filmes de farinha de taro e de farinha de mandioca e caracterizá-los quanto à sua permeabilidade ao vapor de água. A concentração de argila foi a única variável analisada com efeito sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farinha de taro enquanto a temperatura de processo foi a única a influenciar a capacidade de barreira ao vapor de água dos filmes de farinha de mandioca. Os filmes de farinha de taro foram menos permeáveis ao vapor de água que os filmes de farinha de mandioca, o que pode ser atribuído tanto ao efeito da argila na formação de barreira às moléculas de água quanto à maior presença de proteínas na farinha de taro, que afetam positivamente a estrutura do filme.

**Palavras-chave:** Farinha de mandioca; Farinha de taro; Permeabilidade ao vapor de água

### WATER VAPOR PERMEABILITY OF CASSAVA FLOUR AND TARO FLOUR FILMS INCORPORATED WITH MODIFIED ZEOLITE

#### Abstract

Necessity for replacement of the use of plastic materials deriving from non-renewable sources and resistant to degradation increases the interest in developing viable alternatives, especially about biodegradable films for use in products consumed rapidly, as fresh food. Starchy flours are an alternative to the use of starch, since its production involves less skill and generates less waste. Cassava and taro are starchy vegetables widely consumed in South America that could be employed in the production of flour. Therefore this study aimed to obtain taro flour and cassava flour films and to determine the water vapor permeability of films. Clay content was the only parameter to influence on water vapor permeability of taro flour films and process temperature was the only one to affect water vapor permeability of cassava flour films. Taro flour films were less permeable to water vapor than cassava flour films, which can be a result of the tortuous path formed by the nanoclay and the higher content of protein in taro flour, both positively affecting taro flour films structure.

**Keywords:** Cassava flour; Taro flour; Water vapor permeability.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de filmes biopoliméricos tem por objetivo substituir os tradicionais plásticos oriundos do petróleo, especialmente àqueles destinados a produtos consumidos rapidamente, como alimentos frescos. O uso de farinhas obtidas a partir dos mais diversos vegetais amiláceos tem se apresentado mais recentemente como uma alternativa interessante no desenvolvimento de biomateriais, uma vez que além do amido, elas costumam ser compostas por outros carboidratos, lipídeos e proteínas, que fazem com que o material resultante possua propriedades diferenciadas (Tapia-Blácido, 2006).

Entretanto, propriedades como barreira ao vapor de água e resistência mecânica são muitas vezes inferiores aos materiais obtidos de fontes não renováveis. A utilização de nanomateriais no desenvolvimento de nanobiocompósitos pode ser uma alternativa interessante por ser capaz de conferir ao ma-

terial formado maior resistência mecânica e menor permeabilidade ao vapor de água e a gases. A adição de nanoargilas vem sendo estudada nos últimos trinta anos com sucesso na melhoria das propriedades mecânicas e de barreira de materiais plásticos (Sinha Ray and Bousmina, 2005). A zeólita estilbita, por sua vez, é um argilomineral encontrada principalmente na região da Bacia do Parnaíba e os estudos de obtenção de concentrado zeolíticos provenientes dessa região têm mostrado resultados altamente promissores quanto ao seu uso nas mais diversas áreas (MONTE *et al*, 2009).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As farinhas de mandioca e de taro foram produzidas na Embrapa Agroindústria de Alimentos, de acordo com metodologia adotada por Nascimento *et al* (2012) a partir de vegetais obtidos no comércio local da cidade do Rio de Janeiro. O glicerol foi fornecido pela Vetec Química (Duque de Caxias, Brasil). A zeólita estilbita (d= 91 nm) quimicamente modificada a formas homoiônicas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM, Rio de Janeiro, Brasil) como descrito por MONTE *et al* (2009), gentilmente cedida pela Embrapa Solos e usada no desenvolvimento dos nanocompósitos.

Os filmes foram produzidos por *casting*. A argila foi dispersa em solução aquosa em dois passos: 30 min sob agitação magnética seguido por 30 min de banho ultrassônico (Unique, São Paulo, Brazil). Foi preparada uma solução aquosa contendo 4% (m/m) de farinha (de mandioca ou taro) e glicerol como plastificante. As soluções filmogênicas foram produzidas utilizando um viscoamilografo Brabender (Duisburg, Germany) sob agitação controlada (100 rpm), aquecida até a temperatura de processo na qual foi mantida por 10 min e resfriada a 50°C. Depois de resfriada, 60g da solução filmogênica foi disposta em placas de poliestireno de 140 mm de diâmetro e secas em estufa de circulação forçada de ar a 30°C por 36 h. Os filmes foram manualmente removidos das placas e armazenados a 52,9% de UR utilizando solução saturada de (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) a temperatura ambiente. As concentrações de glicerol (X<sub>1</sub>), argila (X<sub>2</sub>) e a temperatura de processo (X<sub>3</sub>) utilizadas na formulação dos filmes variaram de acordo com um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> adicionados de 3 pontos centrais, conforme mostrado na Tabela 1.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada segundo metodologia proposta por Vicentini (2003) utilizando células de policarbonato adaptadas (5,0 cm de diâmetro e 5,7 cm de altura) contendo água destilada a 100% de UR. A PVA calculada de acordo com a equação abaixo:

$$WVP = \left( \frac{g}{t \cdot A} \right) \times \left( \frac{x}{\Delta P} \right) \quad (1)$$

Sendo  $g / (t \cdot A)$  o fluxo de massa, A a área de permeação, g o ganho de massa e t o tempo total em horas. O termo  $g/t$  foi calculado como a regressão linear entre os pontos do ganho de massa e o tempo em estado estacionário; x é a espessura dos filmes e  $\Delta P$  a diferença de pressão entre a água pura e o ambiente contendo sílica gel.

**Tabela 1.** Planejamento experimental usado no preparo dos filmes e resultado da Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

FM/FT	Valores Originais			Valores Codificados			PVA	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	FM	FT
1	20	0	75	(-1)	(-1)	(-1)	2,7	2,2
2	50	0	75	(+1)	(-1)	(-1)	3,6	4,1
3	20	10	75	(-1)	(+1)	(-1)	3,6	2,1
4	50	10	75	(+1)	(+1)	(-1)	4,1	2,1
5	20	0	95	(-1)	(-1)	(+1)	4,7	3,8
6	50	0	95	(+1)	(-1)	(+1)	4,1	3,9
7	20	10	95	(-1)	(+1)	(+1)	4,4	2,3

X1= concentração de glicerol (% m/m de farinha), X2 = concentração de argila (% m/m de farinha) e X3 = temperatura de processo. PVA em g•mm/m<sup>2</sup>•h•KPa<sup>-1</sup>

FM/FT	Valores Originais			Valores Codificados			PVA	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	FM	FT
8	50	10	95	(+1)	(+1)	(+1)	4,4	2,4
9	35	5	85	0	0	0	4,3	4,4
10	35	5	85	0	0	0	3,0	4,3
11	35	5	85	0	0	0	3,6	3,9

X1 = concentração de glicerol (% m/m de farinha), X2 = concentração de argila (% m/m de farinha) e X3 = temperatura de processo. PVA em  $g \cdot mm/m^2 \cdot h \cdot KPa^{-1}$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A PVA dos filmes de farinha de taro foi influenciada apenas pela concentração de argila, que foi estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), tendo um efeito negativo sobre a permeabilidade dos filmes, sendo o aumento da concentração foi responsável pela diminuição da PVA dos filmes. A presença de nanoargilas na matriz polimérica tende a formar um ‘caminho tortuoso’ que dificulta a passagem do vapor de água pelo filme (Sinha Ray and Bousmina, 2005; Belibi *et al*, 2013). A curvatura foi estatisticamente significativa, o que indica que a dependência quadrática da PVA com relação aos parâmetros estudados pode ser avaliada em estudos posteriores. Souza et al (2012) desenvolveram filmes de amido de mandioca adicionados de montmorillonita sódica e observaram que aquelas produzidas com menores concentrações de glicerol e maiores concentrações de argila apresentaram menor PVA. Rodriguez-Marin et al (2013) também observaram uma diminuição da PVA de filmes de farinha de banana e de farinha de arroz pela adição de montmorillonita.

A PVA dos filmes de farinha de mandioca, por sua vez, foi afetada apenas pela temperatura de processo, que foi marginalmente significativa ( $0,05 < p < 0,1$ ). Temperaturas mais baixas podem não ser suficientes para gelatinizar por completo os grânulos de amido, fazendo com que existam grânulos não gelatinizados na matriz polimérica, criando uma estrutura tal que dificulte a passagem de vapor de água.

A concentração de argila não influenciou na PVA dos filmes de farinha de mandioca. Nascimento *et al* (2012) desenvolveram filmes de amido de mandioca e farinha de mesocarpo de maracujá incorporados de montmorillonita e observaram que a argila não influenciou na PVA de seus filmes. Os autores atribuíram esse efeito a incompatibilidade entre a matriz polimérica e a argila altamente hidrofóbica.

Para a maioria dos tratamentos avaliados, a PVA dos filmes de farinha de taro foi menor que dos filmes de farinha de mandioca, o que pode ser explicado pelo efeito da argila nos filmes de farinha de taro, que não foi observado nos filmes de farinha de mandioca. Além disso, o maior teor proteico da farinha de taro pode ter contribuído para a formação de uma matriz mais densa pela desnaturação proteica durante a formação dos filmes, que tende a aumentar a hidrofobicidade e diminuir a PVA, mesmo efeito observado por Rodriguez-Marin et al (2013) estudando filmes de farinha de banana e de farinha de arroz.

### 4 CONCLUSÃO

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farinha de taro foi influenciada apenas pela concentração de argila e dos filmes de farinha de mandioca, pela temperatura de processo. Os filmes de farinha de taro apresentaram menor permeabilidade ao vapor de água que os filmes de farinha de mandioca, provavelmente pela maior presença de proteínas na farinha de taro e pela provável intercalação da argila na matriz polimérica dos filmes de farinha de taro. Análises microscópicas, de hidrofobicidade e de difração de raios x fazem-se necessárias a fim de confirmar a formação de nanocompósitos zeólita-farinha de taro e avaliar a hidrofobicidade dos materiais formados.

### AGRADECIMENTOS

À FAPERJ pela bolsa de mestrado Programa Bolsa nota 10 - 2013, Edital FAPERJ N.º 01/2013.

## REFERÊNCIAS

- Belibi, P. C. et al. Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite. *Journal of Food Engineering*, v. 115, n. 3, p. 339-346, 2013.
- MONTE, M. B. M. M. et al. Nutrient release by a Brazilian sedimentary zeolite. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2009. p.641-653.
- Nascimento, T. A.; Calado, V.; Carvalho, C. W. P. Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. *Food Research International*, v. 49, n. 1, p. 588-595, Nov 2012.
- Rodriguez-Marin, M. L. et al. Nanocomposites of rice and banana flours blend with montmorillonite: Partial characterization. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, v. 33, n. 7, p. 3903-3908, Oct 2013.
- Sinha Ray, S.; Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.
- Souza, A. C. et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*, v. 46, n. 1, p. 110-117, 2012.
- Tapia-Blácido, D. R. Filmes a base de derivados do amaranto para uso em alimentos. 2006. 351 Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Vicentini, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 2003. 198 p. (botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista

---

## COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E FIBRA DE CURAUÁ: TRATAMENTO E COMPATIBILIZAÇÃO DAS FIBRAS.

\*Alfredo R. Sena Neto<sup>1</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup>, José M. Marconcini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>PPGCEM, Universidade Federal de São Carlos. <sup>2</sup>EMBRAPA Instrumentação - CNPDIA.

\*alfredosena@yahoo.com.br

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

Este trabalho apresenta diferentes tratamentos e compatibilizações para fibras de curauá adicionadas ao poli(ácido lático) (PLA), com objetivo de se conseguir compósitos totalmente biodegradáveis com módulo elástico e resistência à tração superiores ao polímero puro. O tratamento das fibras das folhas de curauá com solução 1% (massa/volume) de NaOH proporcionou um aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade utilizando materiais menos agressivo ao ambiente e com uma geração minimizada de resíduos.

**Palavras-chave:** Fibras lignocelulósicas; Compósitos poliméricos; Propriedades mecânicas; Tratamento alcalino; Compatibilização.

### BIODEGRADABLE COMPOSITES OF POLY (LACTIC ACID) AND CURAUÁ FIBER: FIBER TREATMENT AND COMPATIBILIZATION.

#### Abstract

This study presents different treatments and compatibilizations to curauá fibers added into poly (lactic acid) (PLA), with the aim of achieving fully biodegradable composites with increments values of elas-