

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

MAGALÍ APARECIDA SCHLLEMER

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES À BASE DE
MANIPUEIRA PARA IMOBILIZAÇÃO DE CAULINITA INTERCALADA
COM UREIA**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2013

MAGALÍ APARECIDA SCHLLEMER

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES À BASE DE
MANIPUEIRA PARA IMOBILIZAÇÃO DE CAULINITA INTERCALADA
COM UREIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Química de Materiais.

Orientadora: Dr^a. Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Co-orientadora: Dr^a. Patrícia Teixeira Marques

PATO BRANCO

2013

S344p Schllemer, Magalí Aparecida.
Preparação e caracterização de biofilmes à base de manipueira para
imobilização de caulinita intercalada com ureia / Magalí Aparecida
Schllemer. -- 2013.
101 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Profa. Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi
Coorientador: Profa. Dra. Patrícia Teixeira Marques
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e
Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2013.
Bibliografia: f. 90 – 101.

1. Biofilme. 2. Manipueira. 3. Poli-(álcool-vinílico). 4. Aginato de sódio. I.
Fukamachi, Cristina Regina Budziak, orient. II. Marques, Patrícia Teixeira,
coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de
Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV.
Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 1

Título da Dissertação

**Preparação e Caracterização de Biofilmes à Base de Manipueira para Imobilização de
Caulinita Intercalada com Ureia**

Autora

Magali Aparecida Schllemer

Esta dissertação foi apresentada às 8 horas e 30 minutos do dia 31 de julho de 2013, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de Pesquisa Química de Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof.^a Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi – UTFPR
Orientadora

Prof.^a Dra. Renata Paula Herrera Brandelero – UTFPR
Examinadora

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi – Unicentro
Examinador

Visto da Coordenação

Prof.^a Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha
Coordenadora do PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Cristiane Regina Budziak Fukamachi e à minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Patrícia Teixeira Marques, por todo o auxílio e contribuição cedidos, que, com paciência e dedicação mostraram-me os caminhos a seguir no decorrer dessa jornada

À minha mãe, Maristela Schllemer, verdadeira orientadora de toda a minha vida e minha irmã, Natalí Regina Schllemer, por todo o incentivo que me deram e pela compreensão da minha ausência principalmente durante os últimos meses.

Ao meu companheiro, Everton Pizato, por toda sua dedicação, paciência e apoio incondicional. Sem sua presença ao meu lado com certeza a caminhada seria muito mais difícil.

Aos meus amigos Camila Giongo, Danniella Xavier e Raphael Ivanov, por todos os momentos de alegria e de desespero compartilhados, em especial à Ana Paula Petrikoski, a qual presenciou a maioria destes.

À minha amiga Claudia Eugenia Castro Bravo, pela amizade, pelos conselhos e principalmente pela acolhida generosa que me proporcionou em Francisco Beltrão.

À Ticianne Ketzer Tosini por ceder o espaço do Laboratório de Solos para as análises de nitrogênio.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná - UFPR, especialmente aos doutorandos Ademir Zimmermann e Edilson Ferreira da Silva pelos auxílios prestados durante os ensaios mecânicos e difratometria de raios X.

À Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná – UNICENTRO, em especial ao Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi e ao Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima por terem disponibilizado seu tempo para realização das difratometrias de raios X.

À Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, na pessoa do Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Junior, pela execução das análises térmicas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a concretização deste sonho.

“Cada pessoa tem a sua vida e nela seus pesares. Para muitos, uma unha encravada é motivo de dor, outros não tem pés. O que para mim não é nada, para outro pode ser tudo. O que para nós é tudo, ao outro não é nada.” (BASQUEIRA, Lillian C. A., 2012).

RESUMO

SCHLLEMER, Magalí A. Preparação e caracterização de biofilmes à base de manipueira para imobilização de caulinita intercalada com ureia. 2013. 102f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós Graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

A problemática da geração de resíduos industriais vem se agravando, principalmente pelo fato de que somente uma pequena parcela desses resíduos é corretamente tratada e devidamente destinada em locais próprios. Um exemplo de resíduo com grande potencial poluidor é a manipueira, efluente líquido gerado em grandes quantidades no processamento de mandioca para a produção de farinha e de fécula. A manipueira contém uma elevada carga orgânica na sua composição, com alto teor de fécula residual, resultante do baixo rendimento do processo de extração. Outro grande problema ambiental é a perda de nutrientes aplicados no solo por meio de fertilizantes, principalmente do nitrogênio, decorrente dos processos de lixiviação pela água das chuvas e volatilização pelo aquecimento do solo, que trazem prejuízos financeiros aos agricultores e danos ambientais pelo excesso de nutrientes levados aos corpos hídricos. Aliando-se essas duas questões, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar biofilmes à base de manipueira pura, e também de manipueira com a incorporação dos aditivos poli-(álcool vinílico) e alginato de sódio, avaliando-se assim, a influência desses aditivos nas características finais dos biofilmes. Após esta etapa, avaliou-se qual dos biofilmes produzidos obteve características compatíveis para a imobilização da caulinita intercalada com ureia, visando avaliar esse conjunto como fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, que prioriza a liberação gradual do nutriente. A partir da caracterização da manipueira utilizada, determinou-se que a mesma possui um teor de 3% de fécula na sua composição, dessa forma, o resíduo foi utilizado como solução filmogênica para formação dos biofilmes. Esses biofilmes foram caracterizados e apresentaram baixas propriedades de barreira ao vapor de água, entretanto, os biofilmes de manipueira pura e de manipueira com poli-(álcool vinílico) possuem boas propriedades mecânicas e alta estabilidade térmica. Os biofilmes de manipueira com alginato de sódio apresentaram características mecânicas inferiores aos citados acima e com menor estabilidade térmica. A partir das características apresentadas, o biofilme de manipueira pura foi escolhido para ser o meio imobilizante da caulinita intercalada com ureia, onde, além da caracterização realizada como nos demais biofilmes, foi também avaliada a liberação do nitrogênio por meio de ensaios de lixiviação e de aquecimento. Observou-se que nos ensaios de lixiviação a imobilização não foi efetiva, perdendo 73,37% do nitrogênio incorporada já no menor tempo empregado no ensaio, entretanto, no ensaio de aquecimento, o biofilme de manipueira pura apresentou uma alta imobilização até 170 °C, com uma perda de nitrogênio de somente 14,93%. A análise dos resultados mostra que os biofilmes à base de manipueira são uma alternativa viável de reaproveitamento desse resíduo, apresentando boas características, entretanto,

quando o emprego é a imobilização da caulinita intercalada com ureia é necessário um maior estudo buscando meios para reduzir as perdas por lixiviação.

Palavras-chave: Biofilme. Manipueira. Poli-(álcool vinílico). Alginato de sódio. Caulinita intercalada com ureia.

ABSTRACT

SCHLLEMER, Magalí A. Preparation and characterization of biofilms based manipueira for immobilization of kaolinite intercalated with urea. In 2013. 102f. Dissertation (Master of Technology in Chemical and Biochemical Processes. Area of expertise: Chemistry of Materials). Graduate Program in Technology in Chemical and Biochemical Process, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

The problem of industrial waste generation has aggravating mainly by the fact that only a small portion of that waste is properly treated and properly designed in suitable places. An example of waste with high pollution potential is manipueira, liquid effluent generated in large quantities in manihot processing for the production of flour and starch. Manipueira contains a large organic load in its composition, with high levels of residual starch, resulting in low yield of the extraction process. Another major environmental problem is the loss of nutrients applied to the soil through fertilizers, especially nitrogen, resulting from leaching processes by rain water and volatilization soil heating, which brings financial damage to farmers and environmental damage by excess nutrients carried to water bodies. Allying these two issues, the objective of this work was to produce biofilms based on pure manipueira, and too manipueira with incorporation of additives poly (vinyl alcohol) and sodium alginate, thus assessing the influence of these additives in the final characteristics of biofilms. After this step, we evaluated which of biofilms produced consistent characteristics obtained for the immobilization of kaolinite intercalated with urea, to evaluate this set as a slow release fertilizer nitrogen, which prioritizes the gradual release of the nutrient. From the characterization of cassava used, it was determined that it has a content of 3% starch in composition, thus the residue was used as filmogenic solution for the formation of biofilms. These biofilms were described and presented barrier properties to water vapor low, however, the biofilm manipueira and pure manipueira and manipueira with poly (vinyl alcohol) have good mechanical properties and high thermal stability. Biofilms manipueira with sodium alginate showed inferior mechanical characteristics to those cited above and with lower thermal stability. From the characteristics presented, the biofilm pure manipueira was chosen to be the means of immobilizing kaolinite intercalated with urea, which, besides the characterization performed as in other biofilms was also investigated the release of nitrogen through leaching tests and heating. It was observed that the leaching tests was not effective immobilization, losing 73.37% of the nitrogen already incorporated in the shortest time employed in the assay, however, a test of heating, the biofilm pure manipueira showed high immobilization to 170 ° C, with a loss of nitrogen of only 14.93%. The analysis suggests that biofilms based manipueira are a viable reuse of this waste, with good features, however, when employment is immobilization of kaolinite intercalated with urea requires a larger study looking at ways to reduce leaching losses.

Keywords: Biofilm. Manipueira. Poly (vinyl-alcohol). Sodium alginate. Kaolinite intercalated with urea.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Principais segmentos industriais consumidores de fécula de mandioca em 2012	20
Figura 2	Recepção e higienização das raízes de mandioca (A); descascamento (B); fragmentação na moenda (C); bagaço de onde é extraída a farinha (D); filtro rotativo à vácuo para extração da fécula (E) e manipueira gerada no processo (F).	22
Figura 3	Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)	29
Figura 4	Molécula de poli-(álcool vinílico) (PVOH): (a) totalmente hidrolisado e (b) não totalmente hidrolisado com grupos acetato.	32
Figura 5	Molécula de alginato	33
Figura 6	Estrutura cristalina da caulinita.....	36
Figura 7	Estrutura cristalina da caulinita intercalada com ureia	37
Figura 8	Fluxograma demonstrativo do desenvolvimento da parte experimental.	39
Figura 9	(a) Saída, (b) armazenamento e (c) aspecto da manipueira coletada no interior da fecularia.....	40
Figura 10	Esquema representativo da produção dos biofilmes.....	42
Figura 11	Representação esquemática do aparato utilizado para determinação da taxa de transmissão e da permeabilidade aos vapores de água.....	44
Figura 12	Imagem dos biofilmes de manipueira pura (a), manipueira + 1%PVOH (b), manipueira + 1,5%PVOH (c), manipueira + 2%PVOH (d) e 2%PVOH (e).....	53
Figura 13	Imagem dos biofilmes de manipueira pura (a), manipueira + 0,5%AS (b), manipueira + 1%AS (c), manipueira + 1,5%AS (d) e 1,5%AS (e).	54
Figura 14	Imagem dos biofilmes de manipueira pura (a) e manipueira com caulinita intercalada com ureia (b).....	54
Figura 15	Gráfico da espessura média dos biofilmes em função da concentração dos aditivos (▲) PVOH e (▲) AS incorporados na formulação	56
Figura 16	Solubilidade dos biofilmes em função da concentração dos aditivos (●) PVOH e (●) AS.....	62
Figura 17	Espectros de infravermelho dos biofilmes de manipueira pura (—), manipueira + 1%PVOH (—), manipueira + 1,5%PVOH (—), manipueira + 2%PVOH (—) e 2%PVOH (—).....	65

Figura 18	Espectros de infravermelho dos biofilmes de manipueira pura (—), manipueira + 0,5%AS (—), manipueira + 1%AS (—), manipueira + 1,5%AS (—) e 1,5%AS (—).....	66
Figura 19	Termogramas das amostras de biofilme de manipueira pura (a), manipueira + 1%PVOH (b), manipueira + 1,5%PVOH (c), manipueira + 2%PVOH (d) e 2%PVOH (e).....	68
Figura 20	Termogramas das amostras de biofilme de manipueira pura (a), manipueira + 0,5%AS (b), manipueira + 1%AS (c), manipueira + 1,5%AS (d) e 1,5%AS (e).....	71
Figura 21	Termogramas referentes às amostras de manipueira pura (a) e manipueira com caulinita intercalada com ureia (b)	72
Figura 22	Imagem das amostras depois do ensaio mecânico: (a) manipueira pura; (b) manipueira + 2%PVOH; (c) manipueira + 1,5%AS e (d) manipueira com caulinita intercalada com ureia	75
Figura 23	Difratogramas normalizados de raios X da caulinita (—), da ureia (—) da caulinita intercalada com ureia (—)	77
Figura 24	Espectros de infravermelho normalizados da caulinita (—), ureia (—) e da caulinita intercalada com ureia (—).	78
Figura 25	Gráfico referente ao teor de nitrogênio (▲) e a porcentagem de perda de nitrogênio (■) em função do tempo de lixiviação.	81
Figura 26	Espectros normalizados de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de lixiviação nos tempos de 0h (—), 1,5h (—), 3h (—), 6h (—), 12h (—), 24h (—) e 48h (—).....	82
Figura 27	Difratogramas de raios X normalizados referentes aos ensaios de lixiviação nos tempos de 0h (—), 1,5h (—), 3h (—), 6h (—), 12h (—), 24h (—) e 48h (—).	83
Figura 28	Gráfico referente ao teor de nitrogênio (■) e a porcentagem de perda de nitrogênio (■) em função da temperatura de aquecimento.....	85
Figura 29	Espectros de infravermelho referentes ao ensaio de aquecimento nas temperaturas de: sem aquecimento (—), 100°C (—), 150°C (—), 160°C (—), 170°C (—) e 200°C (—).....	86
Figura 30	Difratogramas de raios X normalizados referentes aos ensaios de aquecimento nas temperaturas de: sem aquecimento (—), 100°C (—), 150°C (—), 160°C (—), 170°C (—) e 200°C (—)	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Produção e participação dos estados na produção nacional de fécula entre 2010 e 2012.	20
Tabela 2	Caracterização físico-química dos parâmetros de maior relevância da manipueira realizada por diversos autores.....	23
Tabela 3	Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos.....	30
Tabela 4	Formulações utilizadas para a produção dos biofilmes estudados	42
Tabela 5	Caracterização da manipueira usada neste estudo e encontrada por outros autores	50
Tabela 6	Média e desvio padrão da quintuplicata das espessuras medidas nos biofilmes	55
Tabela 7	Resultados dos ensaios de permeabilidade aos vapores de água	58
Tabela 8	Resultados de solubilidade em água.....	61
Tabela 9	Perda de massa do primeiro estágio de decomposição referente à desidratação dos biofilmes com PVOH.....	69
Tabela 10	Perda de massa do primeiro estágio de decomposição referente à desidratação dos biofilmes com AS	70
Tabela 11	Extensão de alongamento dos biofilmes.....	73
Tabela 12	Resultados de determinação de nitrogênio dos ensaios de lixiviação .	80
Tabela 13	Áreas dos picos em $2\theta = 8^\circ$ referente à caulinita intercalada com ureia e em $2\theta = 12^\circ$ referente à caulinita pura dos biofilmes lixiviados	84
Tabela 14	Resultados da determinação de nitrogênio dos ensaios de aquecimento	84
Tabela 15	Áreas dos picos em $2\theta = 8^\circ$ referente à caulinita intercalada com ureia e em $2\theta = 12^\circ$ referente à caulinita pura dos biofilmes aquecidos	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAM	Associação Brasileiro dos Produtores de Amido
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS	Alginato de sódio
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CIU	Caulinita intercalada com ureia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COQUI	Coordenação de Química
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEQUI	Departamento de Química
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de raios X
IAPAR	Instituto Ambiental do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IVTF	Infravermelho com Transformada de Fourier
LAQUA	Laboratório de Qualidade Agroindustrial
PVOH	Poli-(álcool vinílico)
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
TPS	Amido termoplástico
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNICENTRO	Universidade Estadual do Centro Oeste
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
°C	Grau Celsius
cm	Centímetro
mm	Milímetro
TV_w	Taxa de transmissão de vapores de água
Δm	Varição de massa
Δt	Varição de tempo
A	Área
PV_w	Permeabilidade aos vapores de água
l	Espessura
ΔP	Varição de pressão
mL	Mililitro
%MS	Porcentagem de massa solúvel
M_i	Massa inicial
M_f	Massa final
KCl	Cloreto de potássio
Kgf	Quilograma-força
KHz	Quilo-hertz
λ	Comprimento de onda
d	Distância interbasal
sen	Seno
θ	Ângulo teta
kV	Quilo-volt
mA	mili-ampére
Cu	Cobre
α	Alfa
cm^{-1}	Por centímetro
$mg L^{-1} O_2$	Miligrama por litro de oxigênio
%	Porcento
$mg L^{-1} N$	Miligrama por litro de nitrogênio

mg L ⁻¹	Miligrama por litro
g m ⁻² s ⁻¹	Gramas por metro quadrado por segundo
g m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	Gramas por metro quadrado por segundo por Pascal
MPa	Mega Pascal
nm	Nanômetro
%RI	Razão de intercalação
KBr	Brometo de potássio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 A indústria de fécula de mandioca	19
2.2 Manipueira.....	21
2.2.1 Uso atual da manipueira.....	25
2.3 Biofilmes.....	27
2.3.1 Biofilmes à base de fécula.....	28
2.3.2 Aditivos em biofilmes.....	31
2.4 Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio	34
2.5 Caulinita intercalada com ureia	35
3 METODOLOGIA.....	39
3.1 Coleta e caracterização da manipueira	40
3.2 Produção dos biofilmes	41
3.3 Caracterização dos biofilmes	43
3.3.1 Espessura dos biofilmes.....	43
3.3.2 Propriedades de barreira.....	43
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	45
3.3.4 Análise térmica.....	46
3.3.5 Ensaio mecânico	46
3.4 Produção do biofilme com caulinita intercalada com ureia.....	46
3.5 Caracterização do biofilme com caulinita intercalada com ureia e avaliação da imobilização do material intercalado	47
3.5.1 Ensaio de lixiviação da caulinita intercalada com ureia.....	47
3.5.2 Ensaio de aquecimento do biofilme com caulinita intercalada com ureia.....	48
3.5.3 Determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl.....	48
3.5.4 Difractometria de raios X.....	48
3.5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1 Caracterização da manipueira.....	50
4.2 Caracterização dos biofilmes	52
4.2.1 Aspecto dos biofilmes.....	53

4.2.2 Espessura	55
4.2.3 Propriedades de barreira	57
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	63
4.2.5 Análise térmica	67
4.2.6 Ensaio mecânico	73
4.3 Avaliação da imobilização da caulinita intercalada com ureia no biofilme	76
4.3.1 Intercalação da ureia em caulinita	76
4.3.2 Ensaio de lixiviação no biofilme com caulinita intercalada com ureia	79
4.3.3 Ensaio de aquecimento no biofilme com caulinita intercalada com ureia	84
5 Conclusão	89
Referências	90

1 INTRODUÇÃO

A compreensão da problemática dos resíduos industriais e a busca de sua solução exigem mais do que a adoção de tecnologias limpas. A reutilização a fim de agregar valor comercial a um resíduo, bem como priorizar o seu reaproveitamento é uma das soluções mais viáveis no momento, visto que o desenvolvimento de novas tecnologias exige um investimento muito alto, além de muita pesquisa relacionada.

Um exemplo de resíduo com alto potencial poluidor gerado em grandes quantidades é a manipueira. Apesar da denominação incomum, esse resíduo nada mais é que o efluente líquido gerado nas indústrias de processamento de farinha e fécula de mandioca. Embora se trate de um resíduo altamente tóxico ao meio ambiente, geralmente a manipueira é armazenada em lagoas de estabilização e posteriormente descartada em recursos hídricos, nem sempre em condições adequadas. Para minimizar os impactos causados por esse resíduo, alternativas biotecnológicas vem sendo estudadas no intuito de reaproveitar a manipueira, como a utilização na alimentação animal, produção de defensivos agrícolas, fertilizantes, etanol, produtos de limpeza e vinagre, porém, esse subproduto ainda continua sem nenhum valor agregado (SEBRAE, 2013).

Considerando que a manipueira possui em sua composição um considerável teor de fécula de mandioca, oriundo do baixo rendimento no processo industrial de extração, uma nova alternativa para sua utilização seria a produção de biofilmes. O interesse em se obter novos materiais alternativos aos polímeros sintéticos, mais baratos e inovadores é crescente, principalmente quando se trata de polímeros oriundos de fontes renováveis, como polissacarídeos de produtos vegetais, por exemplo. Dentre as inúmeras possíveis aplicações dos biofilmes, está o recobrimento de fertilizantes, a fim de tornar a liberação de nutrientes para o solo mais lenta, de modo que não haja perdas significativas tanto para o solo por processos de lixiviação pela água das chuvas, quanto para a atmosfera pela volatilização devido ao aquecimento do solo. Quando se trata do nitrogênio, é extremamente importante para a agricultura a produção desse tipo de fertilizante, visto que mais de 50% desse nutriente é perdido, devido a inúmeros processos a que o nitrogênio está submetido. Neste contexto, materiais que possam liberar gradualmente o nitrogênio para o solo, como a caulinita intercalada com ureia

oferecem uma boa alternativa para a agricultura em relação aos fertilizantes convencionais.

Com base no exposto, o presente estudo dividiu-se em dois momentos. Primeiramente, objetivou-se a produção e a caracterização de biofilmes à base de manipueira pura, e também de manipueira com a incorporação dos aditivos poli(álcool vinílico) e alginato de sódio, avaliando-se assim, a influência desses aditivos nas características finais dos biofilmes. Após esta etapa, avaliou-se qual dos biofilmes produzidos obteve características compatíveis para a imobilização da caulinita intercalada com ureia. O biofilme contendo o material intercalado foi caracterizado igualmente aos demais e também avaliado quanto a liberação de nitrogênio por ensaios de lixiviação e aquecimento, avaliando assim sua possível funcionalidade como fertilizante de liberação lenta de nitrogênio.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A INDÚSTRIA DE FÉCULA DE MANDIOCA

Devido a sua fácil adaptabilidade, a mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma planta extremamente cultivada em áreas onde outras espécies amiláceas não se desenvolvem. Essa tuberosa caracteriza-se por ser uma planta de fácil propagação, tolerante a diferentes condições edafoclimáticas (relativas ao solo e clima) e a solos com baixa fertilidade e produtividade, motivo pelo qual é amplamente cultivada por pequenos produtores, principalmente nos países em desenvolvimento (DALLAQUA e CORAL, 2002; CAGNON, CEREDA e PANTAROTO et. al, 2002).

No Brasil, o consumo *in natura* da mandioca é responsável pela alimentação das populações mais carentes e desenvolve um papel social muito grande por ser de fácil cultivo e não exigir muitos cuidados, incrementando a renda familiar de pequenos produtores. Além do consumo *in natura*, a mandioca pode ser industrializada para a produção de farinha, fécula, polvilho doce ou azedo, sagu, tapioca e outros amidos modificados, como também empregada na alimentação animal (CEREDA, 2001; CASSONI, 2008; ABAM, 2013).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE – a produção de mandioca no Brasil em 2012 foi avaliada em 22,3 milhões de toneladas numa área cultivável de 1 milhão e 665 mil hectares, sendo somente 2,04 milhões de toneladas de mandioca processadas industrialmente. Desse montante, foram produzidas 519.670 toneladas de fécula. O Paraná é o terceiro maior produtor brasileiro de mandioca, ficando atrás somente dos estados do Pará e Bahia, porém, em se tratando da produção de fécula, torna-se o primeiro, classificando-se como importante pólo mandiicultor com 22 indústrias de extração de fécula de mandioca, vinculadas atualmente à Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca – ABAM. Conforme pode ser observado na Tabela 1, o Paraná foi responsável por aproximadamente 70% da produção nacional de fécula entre os anos de 2010 e 2012 (IBGE, 2013; ABAM, 2013).

Tabela 1 - Produção e participação dos estados na produção nacional de fécula entre 2010 e 2012.

Estado	2010		2011		2012	
	Produção (toneladas)	%	Produção (toneladas)	%	Produção (toneladas)	%
Paraná	404.248,50	74,6	365.989,25	70,5	374.336,09	72,0
Mato Grosso do Sul	80.802,81	14,9	88.536,25	17,1	88.246,82	17,0
São Paulo	50.728,33	9,4	55.383,17	10,7	48.027,86	9,2
Santa Catarina	5.860,75	1,1	6.797,50	1,3	4.760,00	0,9
Pará	-	-	1.650,00	0,3	3.000,00	0,6
Bahia	-	-	800,00	0,2	1.300,00	0,3
Goiás	560,00	0,1	-	-	-	-
Total	542.200,39	100,0	519.156,17	100,0	519.670,77	100,0

Fonte: Cepea-Esalq/USP (2013).

Além da indústria alimentícia, a fécula também é muito utilizada em diversos outros setores. Em 2012, os principais segmentos demandantes de fécula de mandioca foram o atacadista (25%), massas, biscoitos e panificação (18,6%), papel e papelão (15,8%), frigoríficos (13,2%), varejistas (7,6%), gerais (5,6%), outras fecularias (5,2%), indústrias químicas (4,7%), têxtil (3,7%) e exportação (0,6%), como pode se observar na Figura 1.

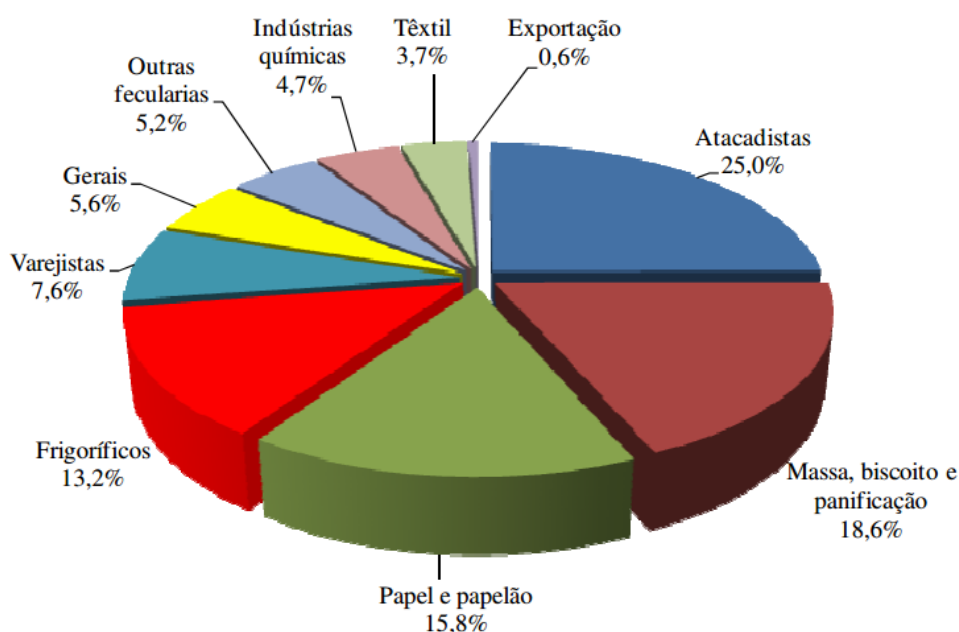


Figura 1 – Principais segmentos industriais consumidores de fécula de mandioca em 2012

Fonte: Cepea-Esalq/USP (2013).

2.2 MANIPUEIRA

Para a extração da fécula de mandioca se faz necessária a retirada da água de constituição das raízes através de um processo relativamente simples, conhecido durante a visita realizada à fecularia que cedeu a manipueira para o estudo. O processo pode ser observado na Figura 2 e segue as seguintes etapas:

Lavagem: na recepção da indústria, as raízes de mandioca são alocadas em tanques de higienização com vertentes de água na parte superior, onde é retirada a terra e demais sujidades presentes envoltas à raiz (Figura 2A).

- Descascamento: após a higienização, a mandioca passa pelo processo de descascamento em um segundo tanque, de forma afunilada e com uma rosca rotativa na parte inferior (Figura 2B). O movimento dessa rosca faz com que as raízes de mandioca atritem-se entre si, ocorrendo o descascamento.

- Moagem: após limpas e descascadas, são transferidas para uma moenda (Figura 2C) onde são fragmentadas em pequenos pedaços juntamente a uma porção de água. Dessa mistura, é separado o bagaço (de onde se extrai a farinha) (Figura 2D), restando somente uma pasta formada por água e fécula.

- Extração da fécula: a pasta formada na etapa anterior é encaminhada para um filtro rotativo à vácuo (Figura 2E). Esse filtro possui o formato de um cilindro giratório, no qual a superfície é formada por uma membrana filtrante. Uma parte desse cilindro é submersa em um tanque contendo a pasta obtida no processo anterior e, com a rotação desse cilindro, a superfície fica coberta pela pasta de fécula com água. Por efeito do vácuo criado na parte interna do cilindro, a parte líquida é permeada para dentro, enquanto a fécula fica depositada sobre a superfície. Uma lâmina, localizada no lado oposto ao tanque com a pasta, se encarrega de retirar continuamente a fécula, que é depositada em uma calha e segue para a desidratação final.

A parte líquida retirada nesta última etapa é o efluente líquido resultante do processo de extração de fécula e é designada como manipueira, que compreende a mistura da água adicionada no processo com o líquido de constituição da raiz da mandioca (Figura 2F).



Figura 2 – Recepção e higienização das raízes de mandioca (A); descascamento (B); fragmentação na moenda (C); bagaço de onde é extraída a farinha (D); filtro rotativo à vácuo para extração da fécula (E) e manipueira gerada no processo (F).

O termo manipueira não é comumente conhecido para designar esse resíduo líquido que tem aspecto leitoso amarelo-claro e contém açúcares, fécula, sais e outras substâncias orgânicas e inorgânicas. Na linguagem tupi-guarani, manipueira significa “o que brota da mandioca” (SANTOS, 2008; CEREDA, 2001).

Os problemas ambientais causados pela disposição inadequada de manipueira estão relacionados, além da sua composição, ao grande volume de resíduo líquido gerado. O processamento da mandioca gera em média 300 litros de manipueira por tonelada de raízes para a produção de farinha e mais de 600 litros na produção de fécula (LEONEL e CEREDA, 1996; FIORETTO et. al 1997).

Na maioria das indústrias, a manipueira gerada tem como destino as lagoas de estabilização, onde sofre ação de agentes naturais, como fotodecomposição, precipitação e atividade microbiana local reduzindo o potencial poluidor da mesma. Porém, é comum esse resíduo ser despejado diretamente nos corpos hídricos e no próprio ambiente circundante à indústria sem nenhum tratamento prévio (CAMILLI, 2007). A disposição indiscriminada desse efluente, conhecido pelo seu alto potencial poluidor e elevada toxidez a corpos hídricos, pode trazer graves danos ambientais devido a dois tipos de impactos: a alteração da capacidade de autodepuração devido à elevada carga orgânica e a eutrofização do meio pelo excesso de nutrientes (WOSIACKI e CEREDA, 2002; SANTOS, 2008).

A composição química da manipueira é muito variável, dependendo de fatores como variedade de mandioca, o processo adotado pela indústria, as condições edafoclimáticas do local e a época do ano que foi cultivada. Segundo Cagnon et. al (2012), por essa variabilidade, dados da literatura são contrastantes no que se refere à sua composição, como pode se observar na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização dos parâmetros físico-químicos de maior relevância na manipueira estudada e realizadas por diversos autores

Parâmetro	Unidade	Colin et. al (2007)	Mélo et. al (2005)	Nasu et. al (2010)	Damasceno et. al (2003)	Sun et. al (2012)
DQO	mg L ⁻¹ O ₂	5100	16020	1810	60000	10496
DBO	mg L ⁻¹ O ₂	1730	8844	1600	-	6300
Nitrogênio total	mg L ⁻¹ N	112	229	871	1600	524
Sólidos totais	mg L ⁻¹	3670	11900	55400	62000	827

Um dos fatores de maior influência na contaminação ambiental pela manipueira é a elevada carga orgânica presente no resíduo, indicada pelos altos valores de demanda química de oxigênio (DQO) e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Esses parâmetros são indicativos da quantidade de oxigênio necessário, em meio aquático, à respiração de microrganismos aeróbios para

consumirem toda a matéria orgânica introduzida no meio, ou seja, quanto maior a carga orgânica presente no efluente, maiores são os valores de DQO e DBO (MOTA, 1995). O excesso de matéria orgânica na manipueira afeta diretamente a autodepuração de um corpo hídrico a tal ponto que se torna insuficiente para degradar a poluição provocada, reduzindo sua capacidade de consumir toda essa matéria orgânica e retornar às condições ecológicas iniciais.

Segundo Horssfall e Abia (2003), a maior parte da matéria orgânica da manipueira é devida a presença de açúcares solúveis, fibras, resíduos de cascas e outros compostos orgânicos oriundos da mandioca, além da fécula residual não extraída no processo. Mesmo a manipueira de fecularia sendo mais diluída que a de casa de farinha, quando se compara a DBO e a DQO gerada pela agroindústria da mandioca com a contribuição normal *per capita* de esgotos domésticos, uma fecularia que processe individualmente uma tonelada de raízes diárias equivale à poluição ocasionada por 150 a 250 hab dia⁻¹ (SANTOS, 2008).

Outra consequência decorrente do descarte inadequado da manipueira é a eutrofização dos meios aquáticos devido ao alto teor de nitrogênio, podendo estar presente em diversas formas, como amoniacal, nitritos e nitratos. Juntamente com o fósforo, o nitrogênio constitui-se como nutriente essencial para o crescimento de algas e plantas aquáticas, sendo considerados indicadores do processo de eutrofização. Esse fenômeno é conhecido pelo crescimento excessivo de algas, que por sua vez, leva a uma diminuição do oxigênio dissolvido na água, provocando a morte de muitos organismos aquáticos. A alta concentração de proteínas nas raízes de mandioca pode ser a responsável pelos elevados teores de nitrogênio encontrados na manipueira (MOTA, 1995).

Além disso, a presença de sólidos em suspensão na água, como partículas insolúveis de solo, matéria orgânica e alguns organismos microscópicos influenciam diretamente a turbidez do meio. A turbidez excessiva interfere na passagem de luz através no meio aquático e implica em uma maior dificuldade das plantas aquáticas realizarem o processo de fotossíntese (MOTA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Ao mesmo tempo que a manipueira é um grande agente poluidor, é também uma oportunidade devido ao seu potencial de aproveitamento, que tem como principal obstáculo o enorme volume gerado de efluente e o próprio desconhecimento sobre a suas aplicações (SANTOS, 2008). O aproveitamento dos resíduos ou subprodutos é importante tanto para reduzir os impactos negativos no

ambiente quanto para diminuir os custos de produção e aumentar os rendimentos financeiros.

Mesmo que os dados da literatura sejam contrastantes no que se refere à composição físico-química desse resíduo, despejar a manipueira diretamente em corpos hídricos é muito mais grave do que fazer o mesmo com o esgoto doméstico. O descarte inadequado deste resíduo provoca grandes problemas ambientais devido à sua elevada carga orgânica e toxicidade para algumas plantas aquáticas. No entanto, suas características o fazem muito atraentes perante a visão biotecnológica, motivo pelo qual é tão estudada nos últimos tempos (NITSCHKE e PASTORE, 2003; SUN et. al, 2012; TUNG et. al, 2004).

2.2.1 Uso atual da manipueira

Muitas tentativas de agregar valor econômico à manipueira têm sido propostas. Embora estejam sendo desenvolvidas múltiplas aplicações e tecnologias de aproveitamento dos resíduos líquidos, não existe uma solução pronta e aplicável para resolver o problema da manipueira. O incentivo para a utilização desse resíduo como matéria-prima vem se desenvolvendo, já que além de contribuir para a redução da poluição ambiental, permite uma valorização econômica deste produto (AMARAL, JAIGOBIND, JAISINGH, 2007; SOUZA e ANDRADE, 2000).

Alguns resíduos líquidos agroindustriais, como os dos laticínios, usinas de álcool e açúcar, fecularias e casas de farinha, apesar do seu potencial poluidor, podem ser utilizados como fertilizantes pois apresentam grandes quantidades de nutrientes (MÉLO, 2005). A manipueira é rica em potássio, magnésio, fósforo, cálcio, enxofre, ferro e micronutrientes em geral e muitos autores sustentam a ideia da potencialidade deste resíduo como adubo orgânico (MAGALHÃES, 1998; FIORETTO, 1997).

Mélo et. al (2005), avaliando o possível uso da manipueira como insumo agrícola, concluíram que a concentração de cálcio, potássio, sódio e magnésio trocáveis aumentaram linearmente em três diferentes solos tratados com manipueira. Cardoso et. al (2009) afirmam que o milho cultivado em área biofertilizada com manipueira apresentou maior produtividade e massa fresca da

parte aérea em comparação com o milho cultivado em solo adubado com fertilizante mineral, sendo este aumento creditado ao poder fertilizante da manipueira, principalmente aos elementos potássio e nitrogênio. Pinho (2007) concluiu que a aplicação de doses crescentes de manipueira aos solos elevou significativamente a produção de matéria seca da parte aérea da mandioca. Entretanto, Ribas et. al (2010) relatam que, além dos nutrientes, a manipueira contém altas concentrações de sódio, ferro, zinco, cobre e matéria orgânica (caracterizados por altos valores de DBO e DQO), o que dificulta e reduz seu uso como fertilizante agrícola.

O resíduo líquido do processamento da mandioca também pode ser utilizado em bioconversões por meio de microorganismos. Damasceno et. al (2003) usaram a manipueira como substrato na fermentação do microrganismo *Geotrichum fragrans* produzindo compostos voláteis com aroma de frutas. A manipueira também foi apropriada para o cultivo do fungo *Aspergillus Níger*, com alto potencial de rendimento na conversão de carboidratos para ácido cítrico (CABELLO e LEONEL, 2001).

Nasu et. al (2010) estudou o efeito nematicida da manipueira industrial do Oeste do Paraná no controle do nematóide *M. incógnita*, parasita do tomateiro e concluiu que a manipueira é efetiva no controle de pragas como também pode ser utilizada como fonte nutricional. Kuczman et. al (2011) produziram biogás em feculárias a partir da fermentação anaeróbia da manipueira, sugerindo que esta seria uma prática que resultaria em economia nas indústrias processadoras de mandioca.

O uso mais comum dado a manipueira na região norte do Brasil é o tucupi, o qual pode ser considerado um tipo de vinagre. É preparado a partir de manipueira obtida tradicionalmente de mandioca brava. A manipueira é coletada e em seguida decantada para a retirada da fécula (chamada naquela região de goma). Após esse procedimento, é fermentada por 24 horas, antes de ser cozida com pimenta, sal, alho e coentro (CEREDA, 2001).

Em 2008, o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – SEBRAE – elaborou uma cartilha de aproveitamento sustentável da manipueira, com o intuito de incentivar os agricultores a contribuírem para a preservação da natureza, sendo ambientalmente responsáveis pela manipueira que produzem. Nessa cartilha os produtores poderiam aprender a transformar e a utilizar a manipueira na produção de fertilizantes para o solo, fertilizantes foliares, pesticidas no controle de pragas e insetos, vinagre, sabão e tijolos, reaproveitando-a e deixando de despejá-la

no meio ambiente. Embora tenha sido muito estudada para diversas finalidades, não foram encontradas pesquisas na literatura relatando produção de biofilmes a partir da manipueira.

2.3 BIOFILMES

Nos últimos anos é crescente o interesse em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis com o intuito de diminuir a produção e, conseqüentemente, o acúmulo de resíduos de polímeros sintéticos no meio ambiente. A complexidade relacionada à reciclagem de materiais sintéticos tem incentivado ainda mais essas pesquisas, buscando aliar a melhoria de suas características como também ampliar suas aplicações.

A biodegradação é um processo natural onde compostos orgânicos são convertidos em compostos simples, por meio de mecanismos bioquímicos, mineralizados e então redistribuídos no meio ambiente através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Em suma, a biodegradação de um polímero é o processo pelo qual microrganismos e suas enzimas o consomem como fonte de nutrientes. Esse processo pode ocorrer somente dentro da biosfera onde os microrganismos têm um papel fundamental no processo (SOBRAL, 2001; CHANDRA e RUSTGI, 1998; SALAME, 1986; LIMA, 2004; BARDI e ROSA, 2007).

Os biofilmes ou filmes biodegradáveis são materiais finos e flexíveis produzidos a partir de biopolímeros, que podem atuar, quando utilizados como embalagem, como barreira a elementos externos e proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos aumentando sua vida útil. Ainda, podem ser utilizados como material de suporte no encapsulamento ou imobilização de materiais que necessitem uma retardação no processo de liberação de princípios ativos ou nutrientes (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008).

Diversos estudos têm sido realizados para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos biofilmes produzidos a partir de fontes renováveis, pois esses materiais são uma alternativa promissora para reduzir os impactos ambientais causados pelo uso de polímeros sintéticos. Apesar do interesse nestes materiais ter

crescido muito nos últimos tempos, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros utilizados atualmente (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

O desenvolvimento de novos materiais que sejam renováveis e biodegradáveis tem ressaltado os polissacarídeos, o que tem levado as indústrias a intensificar novos desenvolvimentos a partir de fontes naturais. Dentre esses, vários estudos têm demonstrado que o amido é uma matéria prima particularmente interessante devido à combinação atrativa do preço competitivo em relação aos materiais convencionais e a facilidade de obtenção, sendo um polímero totalmente biodegradável (FUNKE et. al, 1998; FEIL, 1995; NAYAK, 1999; GROS e KALRA, 2002).

2.3.1 Biofilmes à base de fécula

De um modo geral, o amido é o principal polissacarídeo de reserva energética encontrado nos tecidos vegetais fotossintéticos e em muitos outros órgãos de armazenamento em sementes, caules e raízes, sendo a principal fonte de reserva de carboidratos nas plantas. Pela legislação brasileira, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA - a denominação amido refere-se ao polissacarídeo de reserva de partes aéreas das plantas, como caule e folhas, e fécula especifica o polissacarídeo proveniente das partes subterrâneas dos vegetais. Sendo assim, o amido proveniente da mandioca é corretamente chamado de fécula (LEONEL e CABELLO, 2000; ANVISA, 2013).

Embora tenham denominações diferenciadas, o amido e a fécula são estruturalmente iguais, sendo constituídos por uma mistura de dois polímeros denominados amilose e amilopectina, que, por sua vez, são constituídos de unidades repetidas de glicose. Como pode ser observado na Figura 3, a amilose apresenta estrutura linear composta por cerca de 250 a 300 monômeros de glicose unidas em ligações α -1,4, e a amilopectina apresenta cadeia ramificada contendo em torno de 1000 unidades de glicose, tendo a cada 25 unidades, uma ramificação com ligação α -1,6. A fração relativa entre amilose e a amilopectina no amido ou fécula depende da origem botânica deste. Em valores médios, a fécula de mandioca

apresenta entre 16 e 24% de amilose e de 76 a 84% de amilopectina (TORAL et. al., 2002; HOOVER, 2001; CAICCO e CRUZ, 1982; BULLEON et. al, 1998; LUALLEN, 2002).

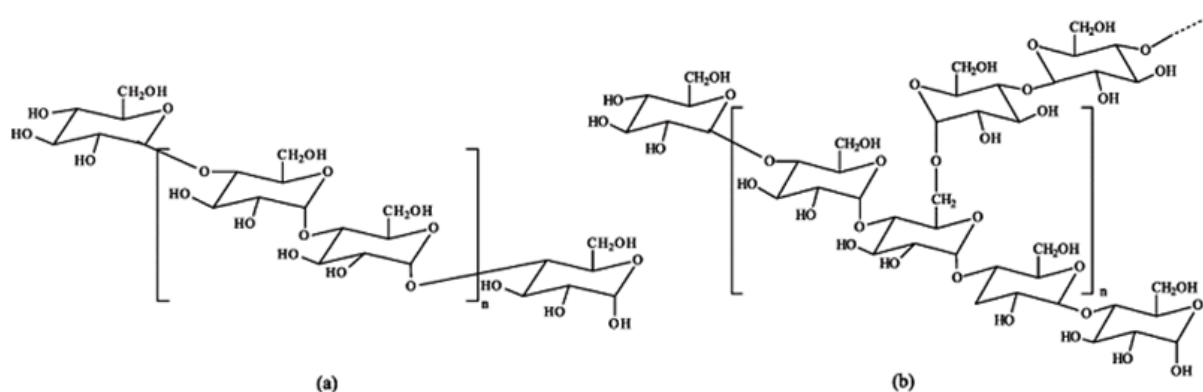


Figura 3 - Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)

Fonte: Liu et. al, 2009.

O uso do amido para produzir bioplásticos iniciou-se nos anos 70, e, a partir de então, o amido termoplástico ou TPS (*thermo plastic starch*) passou a ser uma das principais fontes para pesquisa na produção de materiais biodegradáveis. Na sua forma granular, o amido não deve ser considerado um termoplástico. Para se obter um amido termoplástico é necessário que o mesmo perca a sua estrutura granular semicristalina e adquira comportamento similar a de um plástico viscoso ou fundido, obtido por meio da gelatinização, a qual assimila energia mecânica (agitação) e térmica (aumento da temperatura) para a ocorrência desse processo (CEREDA e VILPOUX, 2003).

A gelatinização ocorre durante o aquecimento e agitação de dispersões de amido em água ou outro solvente. Os grânulos de amido em dispersão aquosa e em aquecimento hidratam e expandem até uma dada temperatura, na qual ocorre o rompimento dos mesmos com destruição da ordem molecular e da cristalinidade, quando a amilose começa a se difundir para fora do grânulo. Os grânulos, agora compostos na maior parte por amilopectina, são mantidos em uma matriz de amilose formando um gel. A temperatura na qual ocorre essa transformação é chamada de temperatura de gelatinização, a qual também depende da origem botânica do polissacarídeo. Após esse processo, as cadeias de amilose alinham-se em forma de

rede, formando um material homogêneo e amorfo (SOUZA e ANDRADE, 2000; HULLEMANN et. al, 2001; FORSSEL et. al, 2002). A Tabela 3 mostra o intervalo de temperaturas de gelatinização de amidos e féculas de diferentes fontes.

Tabela 3 – Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos

Amido	Intervalo de Temperatura de Gelatinização (°C)
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63
Arroz	61 – 77
Milho Ceroso	63 – 72

Fonte: BOBBIO e BOBBIO, 1992.

Apesar da maioria das recentes pesquisas estarem focadas na conversão do amido em material termoplástico por um processo de extrusão, que necessita de um equipamento denominado extrusora, outros métodos de preparação de biofilmes, baseados na gelatinização do amido, têm sido usados como uma alternativa interessante. Além da extrusão, os biofilmes podem ser produzidos através do método denominado *casting*, que se baseia na dispersão do amido em um solvente sob aquecimento e agitação, formando uma solução filmogênica, que posteriormente é espalhada em uma placa e levada à estufa com circulação de ar para desidratação e formação dos filmes (RINDLAV et. al, 2007; YAN et. al, 2012; TORRES et. al, 2011).

Mesmo com grandes avanços obtidos nos estudos envolvendo materiais biodegradáveis oriundos de amido e fécula, algumas características desses produtos necessitam ser melhoradas para que seu uso seja efetivamente difundido e aplicável. Para melhorar suas propriedades mecânicas (como a flexibilidade) e de barreira, principalmente a solubilidade, pode se recorrer à incorporação de aditivos, que atuam como plastificantes, tornando os biofilmes mais elásticos devido à diminuição de forças intermoleculares que se estabelecem entre as cadeias proporcionando a esses materiais, melhoria nas suas propriedades. Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, geralmente, são adicionados em

pequenas proporções na formulação (MALI et. al, 2006; GODBILLOT et. al., 2006; ALVES et. al., 2007; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

2.3.2 Aditivos em biofilmes

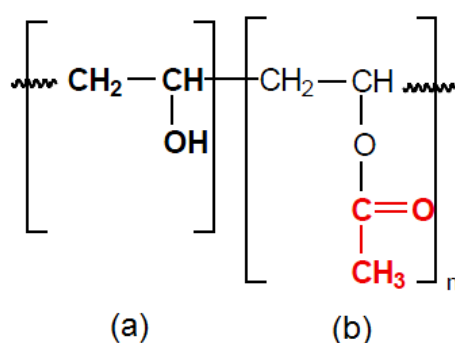
Biofilmes oriundos de polímeros naturais são muito quebradiços e, geralmente, com alta solubilidade em água. Para tentar amenizar essa desvantagem perante os materiais convencionais, vem sendo estudados os benefícios que os aditivos podem trazer às características dos biofilmes. Os aditivos são substâncias adicionadas aos biopolímeros em pequenas quantidades com a finalidade de alterar as propriedades do biofilme, conferindo maior estabilidade e manuseabilidade aos mesmos. Essas modificações são relativas ao tipo de aditivo, à sua concentração e afinidade com o biopolímero. De um modo geral, os aditivos devem ser eficientes nessas funções, estáveis nas condições de processamento, ter fácil dispersão, ser atóxico e ter baixo custo (RABELLO, 2000).

Nos biofilmes de amido e fécula os aditivos mais utilizados são os plastificantes, que reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias, modificando a organização tridimensional da rede polimérica. Além disso, atuam diminuindo possíveis descontinuidades e zonas quebradiças e em alguns casos também aumentam a barreira ao vapor de água. De acordo com Veiga-Santos et. al (2005), plastificante é uma substância com baixa volatilidade, com um ponto de ebulição alto e miscível ao biopolímero (CUQ, GONTARD e GUILBERT, 1998; GONTARD et. al, 1994).

Os plastificantes indicados para serem empregados em biofilmes de amido e fécula são os polióis, de modo que são materiais com elevado número de hidroxilas na sua estrutura e interagem com o polissacarídeo por meio de ligações de hidrogênio (MALI et. al, 2005). Nessa pesquisa foram utilizados como plastificantes o poli-(álcool vinílico) (PVOH) e o alginato de sódio (AS).

2.3.2.1 Poli-(álcool vinílico) (PVOH)

O poli-(álcool vinílico) é um polímero sintético, solúvel em água e com excelente capacidade de formar filmes. Chamado simplificada de PVOH, é obtido através da reação de polimerização do acetato de vinila, convertendo-se em poli-(acetato de vinila), que por sua vez sofre hidrólise onde o produto obtido é o PVOH. A razão entre o percentual de PVOH obtido e a quantidade de poli-(acetato de vinila) corresponde ao grau de hidrólise do polímero e geralmente compreende-se entre 70% e 100%. Como pode ser observado na Figura 4, um PVOH totalmente hidrolisado apresenta na sua estrutura somente o grupamento sinalizado como (a) na Figura 4, entretanto, quanto menor for o grau de hidrólise do polímero, mais grupamentos acetatos (em vermelho) estarão presentes na sua composição, na figura representada como (b) (MARTEN, 1985).



**Figura 4 – Molécula de poli-(álcool vinílico) (PVOH): (a) totalmente hidrolisado e (b) não totalmente hidrolisado com grupos acetato.
Fonte: Adaptado de Marangon, 2008**

O grau de hidrólise influencia diretamente várias propriedades do PVOH, como solubilidade, viscosidade e flexibilidade. Quanto maior for o grau de hidrólise do PVOH, maior é o número de grupos hidroxila na sua estrutura. A presença de muitos grupos hidroxila significa uma elevada afinidade pela água, porém, a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do próprio polímero dificultam a sua hidratação e, conseqüentemente, sua solubilidade. Portanto, quanto

mais hidrolisado é o PVOH, menor é sua solubilidade em água (GOODSHIP, 2009; MARANGON, 2008; COSTA JÚNIOR e MANSUR, 2008).

O PVOH tem uma aplicabilidade muito ampla por ser um polímero de baixo custo, atóxico, com poder emulsificador e adesivo. Esse polímero é muito utilizado em diversos segmentos industriais, como a indústria de papel, de tintas, ligantes para fibras, pigmentos de tintas de impressão, em materiais cerâmicos e em indústrias têxteis como agente de acabamento. Pode ser também empregado como espessante em cola branca e em outros materiais adesivos. Como o PVOH é atóxico e inofensivo a biomateriais como enzimas, células e tecidos, esse polímero também pode ser utilizado na área médica na forma de microesferas em drogas orais para liberação controlada de princípios ativos (TANG e ALAVI, 2011; MAJZADEH-ARDAKANI & NAZARI, 2010).

Outra característica que o torna um polímero de grande interesse é o fato de o que PVOH é um dos poucos polímeros sintéticos completamente biodegradáveis (ARANHA e LUCAS, 2001).

2.3.2.2 Alginato de sódio (AS)

O alginato de sódio é um sal do ácido algínico, que, por sua vez, é um ácido poliurônico unido linearmente por ligações α -1-4. O alginato é extraído da parede celular e do espaço intercelular de algas marrons e é constituído por uma estrutura linear, como pode ser observado na Figura 5 (WONG, 1995; GROSCH, 1997).

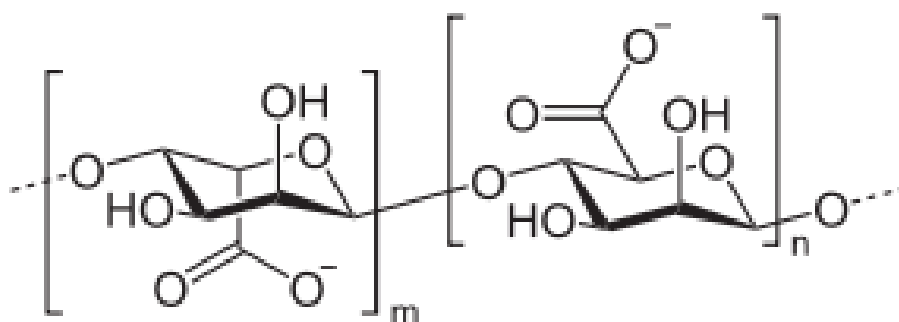


Figura 5 – Molécula de alginato
Fonte: Almeida, 2010.

Os alginatos possuem a capacidade de formar biofilmes através de estruturas de géis com certas propriedades que são úteis para coberturas de diversos materiais. A gelificação envolve associações intermoleculares ou ligações cruzadas na cadeia do polímero para formar uma matriz tridimensional semi-rígida que atrai e imobiliza o solvente. O alginato de sódio (AS) possui características como ação espessante e gelificante, biocompatibilidade, biodegradabilidade e ausência de toxidez, o que o torna um material interessante em inúmeras aplicações. Os biofilmes formados por alginato de sódio são muito estudados para utilização em embalagens, proteção e cobertura de diferentes materiais, entretanto, suas propriedades mecânicas não são adequadas para este fim, de modo que é muito frágil e rompe-se facilmente, fato que reduz sua aplicabilidade. Além disso, possuem uma solubilidade em água elevada, pois os grupamentos carboxila, presentes em cada monômero da cadeia são completamente ionizáveis, momento em que uma força de repulsão ocorre entre as cadeias, permitindo a entrada de moléculas de água na sua estrutura (SANOFI, 1988; WONG, 1995; GROSCH, 1997; ALMEIDA, 2010).

2.4 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO

Estimativas afirmam que somente 50% do nitrogênio aplicado sob a forma de fertilizante no solo é utilizado pelas culturas, devido aos inúmeros processos aos quais o nitrogênio passa. O íon nitrato é muito móvel no solo, e está sujeito à lixiviação por águas de chuva ou de irrigação, e em períodos secos pela volatilização, sob as formas dos óxidos de nitrogênio, após transformações químicas catalisadas pelos constituintes do solo (FUKAMACHI et. al, 2007).

Neste contexto, é extremamente importante para a agricultura a produção de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio. Os fertilizantes de liberação lenta fornecem os nutrientes gradualmente às plantas, por um período determinado e requerem menor frequência de aplicação, diminuindo os gastos. Esse tipo de fertilizante evita injúrias às sementes e raízes, decorrentes de aplicações excessivas, e são pouco suscetíveis a perdas, minimizando os riscos de poluição ambiental. Possibilitam, também, a distribuição mais homogênea dos nutrientes no

substrato e favorecem a sincronização entre o fornecimento destes e a demanda fisiológica da planta (GARDOLINSKI et. al, 2001).

Dentre as fontes industriais de nitrogênio, a ureia é a mais utilizada, pois possui 46% desse nutriente em sua estrutura, menor preço relativo e menor poder acidificante do solo quando comparadas a outras fontes. Entretanto, a ureia apresenta alta solubilidade em água, o que aumenta sua perda e inviabiliza financeiramente os agricultores (NOVAIS et. al, 2007; MARCHESAN et. al, 2011

Existem vários tipos de fertilizantes de liberação lenta. Os mais utilizados são os fertilizantes encapsulados, que são fertilizantes solúveis em água revestidos por uma barreira difusora. Essa barreira difusora impede a liberação completa da ureia para o meio, retardando e minimizando sua perda para a atmosfera e por lixiviação. A caulinita intercalada com ureia vem sendo estudada com potencial para este fim, porém, seu impedimento ainda existe por ser um material fino e facilmente lixiviável (GARDOLINSKI et. al, 2001).

2.5 CAULINITA INTERCALADA COM UREIA

A caulinita é um argilomineral característico do caulim, que, por sua vez, é um silicato de alumínio hidratado, cuja composição química se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A Figura 6 ilustra a estrutura cristalina da caulinita, onde pode se observar um empilhamento em camadas 1:1, na qual cada camada (também chamada de lamela) consiste em uma folha contendo células unitárias em forma de tetraedros formados por moléculas de SiO_4 e outra folha de octaedros, desta vez, formada por moléculas de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Cada folha é ligada entre si por meio de um oxigênio em comum, que formam uma estrutura extremamente polar. Como indicado na Figura 6, o espaçamento entre as lamelas da caulinita é de 0,72 nm, que representa o espaçamento basal da molécula (SANTOS, 1989; MURRAY, 2000).

Segundo Gardolinski e Carrera (2000), dentre os argilominerais naturais lamelares, a caulinita merece destaque por ser uma das mais abundantes no planeta e por ter uma alta cristalinidade. Esse argilomineral se apresenta em forma de um pó branco e tem ampla aplicação industrial, sendo utilizado na produção de cerâmicas e

porcelanas, papéis, tintas, borrachas e plásticos (CHENG et. al, 2010; CARMODY et. al, 2005).

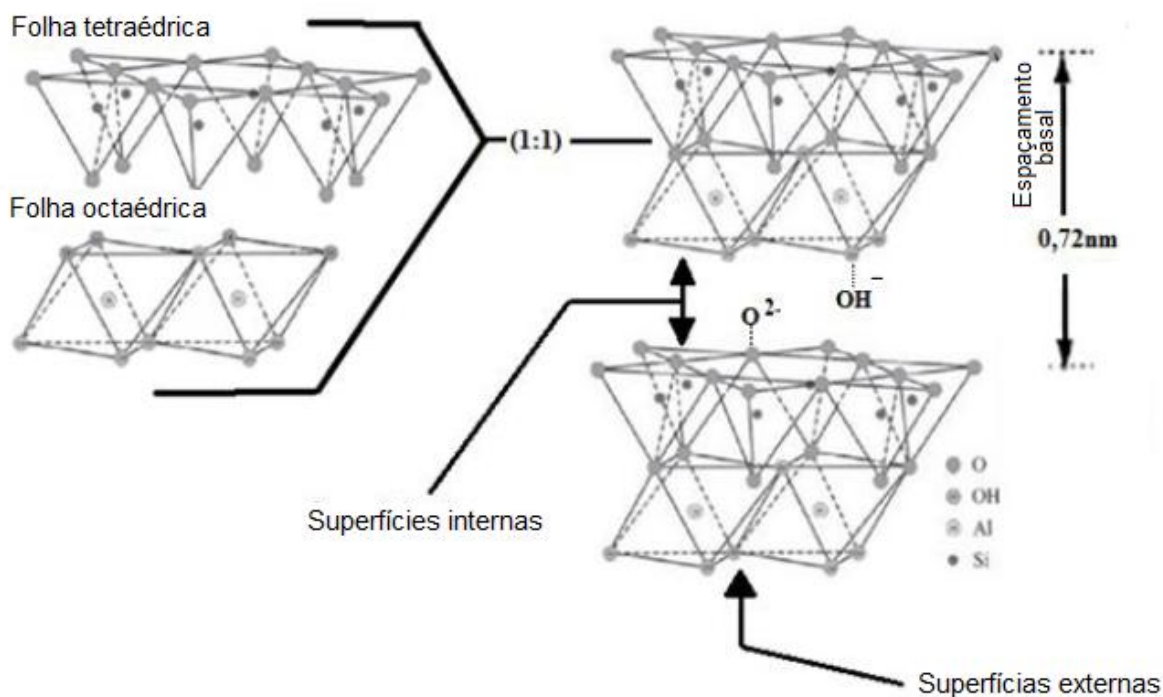


Figura 6 – Estrutura cristalina da caulinita
Fonte: Rocco (2007)

As amplas aplicações industriais da caulinita referem-se à sua habilidade em modificar suas propriedades para diversos usos. A intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas dentre as suas lamelas já são conhecidos há alguns anos, porém, com o surgimento da nanotecnologia, esse processo ganhou um novo interesse, principalmente pela possibilidade de utilização desses materiais na obtenção de nanocompósitos com potenciais aplicações industriais (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; GARDOLINSKI, WYPYCH e CANTÃO, 2001; FROST et. al., 2000).

Atualmente são conhecidos dois métodos para a intercalação da caulinita, que são o mecanoquímico e o do deslocamento. O método mecanoquímico, o qual foi utilizado neste trabalho, pode ser realizado de duas formas: através de moinho de bolas ou por reação manual, por meio da moagem em gral e pistilo de ágata. Em ambos os casos, a intercalação ocorre devido ao contato mecânico entre a caulinita

e o agente intercalante. Garayet et. al (2007) afirma que a colisão entre os cristais da caulinita e o agente intercalante durante a moagem, induzem a transferência de massa para o interior dos cristais. Embora a moagem manual seja bastante efetiva, leva desvantagem em relação ao tempo de reação, que deve ser de aproximadamente 7 horas, quando apenas 2 horas em um moinho de bolas é suficiente para alcançar o mesmo produto. A Figura 7 mostra a estrutura cristalina da caulinita intercalada com ureia, que foi o agente intercalante utilizado nesse trabalho.

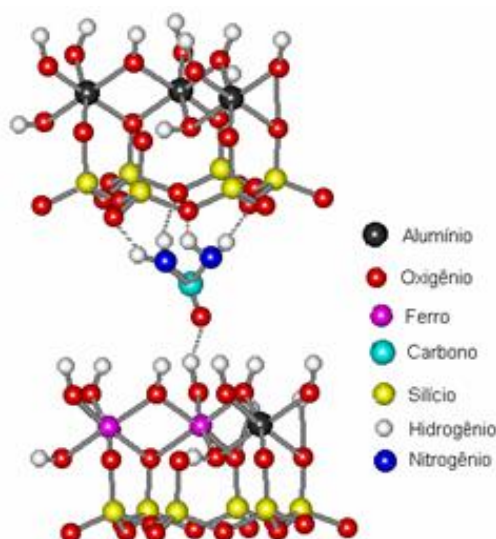


Figura 7 - Estrutura cristalina da caulinita intercalada com ureia
Fonte: Fukamachi et. al, 2007.

O acompanhamento da intercalação da caulinita pode ser observado por difratometria de raios X, o qual mostra um ângulo menor de difração para o produto intercalado quando comparado ao da caulinita original, bem como um maior espaçamento basal da molécula. Para se avaliar a efetividade da intercalação das moléculas na caulinita utiliza-se um parâmetro denominado razão de intercalação (%RI), o qual mostra se o procedimento de intercalação obteve um bom rendimento, ou seja, o quanto a amostra foi intercalada. A %RI é obtida através da Equação 01, abaixo. (LI et. al, 2009; GARDOLINSKI, 2000).

$$\%RI = \left(\frac{I_{i(001)}}{I_{i(001)} + I_{k(001)}} \right) \times 100$$

Equação 01

Onde $I_{i(001)}$ é a intensidade do pico obtido no difratograma de raios X referente ao espaçamento basal (001) da caulinita intercalada e $I_{k(001)}$ é a intensidade do mesmo pico da caulinita sem intercalação.

3 METODOLOGIA

A parte experimental desenvolvida neste trabalho foi realizada nos Laboratórios de Química pertencentes à Coordenação de Química - COQUI, no Laboratório de Qualidade Agroindustrial – LAQUA, ambos situados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR – Câmpus Pato Branco, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná - UFPR – Câmpus Curitiba e na Universidade Estadual do Centro Oeste – Unicentro, em Guarapuava. O trabalho seguiu conforme o fluxograma apresentado na Figura 8.

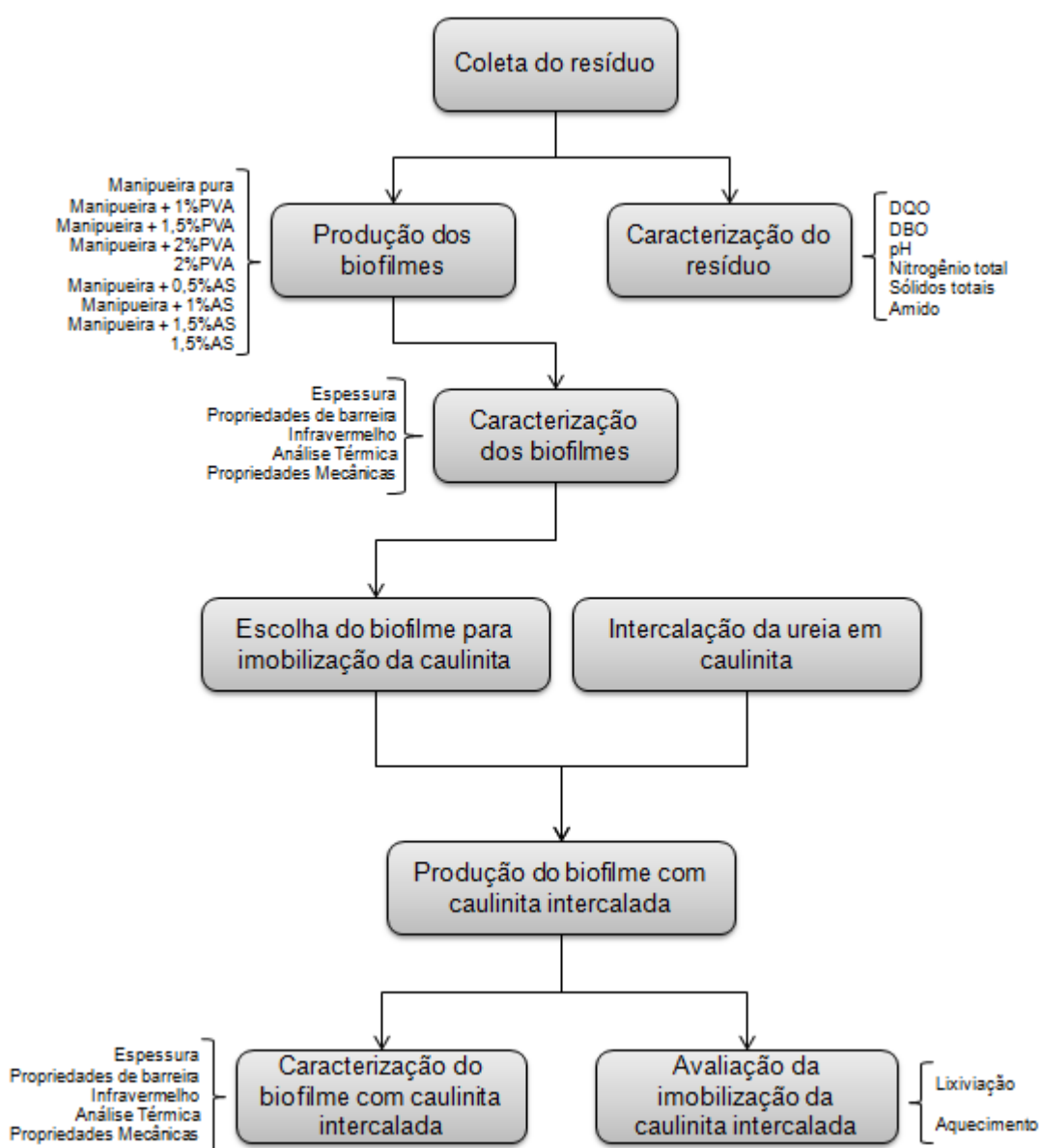


Figura 8 – Fluxograma demonstrativo do desenvolvimento da parte experimental

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA

A manipueira utilizada como matéria-prima para elaboração dos biofilmes foi cedida por uma fecularia localizada na região sudoeste do Paraná. A coleta ocorreu no interior da fábrica, antes da liberação da mesma para as lagoas de estabilização, de modo que não houve contato com o meio externo da indústria. Após a coleta, a manipueira foi armazenada em frascos limpos e mantida sob refrigeração até o momento de sua caracterização e produção dos biofilmes.

A Figura 9 mostra a saída do resíduo, o momento da sua captação e o aspecto da manipueira coletada.



Figura 9 – (a) Saída, (b) armazenamento e (c) aspecto da manipueira coletada no interior da fecularia.

As informações encontradas na literatura referentes às características da manipueira se mostram muito divergentes, de forma que sua composição é relativa a diversos fatores, como a variedade da mandioca utilizada e o processamento adotado na indústria (SANTOS, 2008). Dessa forma, o resíduo foi caracterizado para um maior conhecimento acerca do material a ser trabalhado. A avaliação da sua composição foi realizada pelo Laboratório de Qualidade Agroindustrial – LAQUA e se deu quanto aos teores de amido, pH, DQO, DBO, nitrogênio total e sólidos totais, seguindo metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz, 2008.

3.2 PRODUÇÃO DOS BIOFILMES

Os biofilmes foram preparados segundo o método de espalhamento (*casting*), que consiste na desidratação de uma solução filmogênica aplicada a um suporte, conforme metodologia utilizada por Gontard, 1992 *apud* Torres et. al (2011) e Souza et. al (2012). Solução filmogênica é a designação dada à mistura que formará o biofilme, por intermédio de agitação, aquecimento e posterior desidratação. Em biofilmes de amido, a solução filmogênica consiste basicamente em uma mistura de água e amido, sendo, nesse caso, substituídos pela manipueira. Os aditivos inclusos na formulação também são considerados parte da solução filmogênica.

Os parâmetros que devem ser levados em consideração no momento da preparação dos biofilmes são as concentrações de amido e dos aditivos utilizados, o tempo de agitação e a temperatura de aquecimento. Como a base da solução filmogênica nesse estudo é a manipueira, a concentração de amido não pode ser variada, de modo que, com a diluição da mesma em qualquer proporção, não foi possível observar a formação de biofilmes.

Para determinar as variáveis tempo e temperatura foi realizada a produção de biofilmes variando-se o aquecimento entre 50 a 100 °C durante 15 a 30 minutos. Alguns autores determinam o tempo e a temperatura fixados no processo a partir da combinação de dois fatores: o aumento da viscosidade e a perda de opacidade da solução filmogênica, ambas relacionadas à gelatinização do amido (KECHICHIAN et. al, 2010). Porém, a perda de opacidade não foi observada, e, portanto, as variáveis tempo e temperatura utilizadas foram fixadas levando-se em consideração somente o aumento da viscosidade da solução filmogênica. Foi constatado, então, que temperaturas acima de 80 °C a partir de 20 minutos de agitação eram suficientes para gelatinizar o amido em solução, fixando-se então essas duas variáveis.

Para estabelecer as concentrações dos aditivos foram produzidos biofilmes onde as concentrações de PVOH (Vetec – grau de hidrólise de 86,5 a 89,5%) e AS (Próquimios) variaram entre 0,5 a 3% (massa em relação ao volume de manipueira) em intervalos de 0,5%. Os biofilmes resultantes dessas soluções filmogênicas foram comparados visualmente em relação à homogeneidade e ausência de rachaduras,

bem como a facilidade em destacá-los das placas, e foram então definidas, conforme apresentados na Tabela 4. Além dos biofilmes de manipueira com PVOH e AS, foram produzidas amostras de biofilmes de manipueira pura e dos aditivos dispersos em água (substituindo a manipueira), obtendo, dessa forma, um controle para que se houvesse comparação das possíveis influências, tanto da manipueira quanto dos aditivos.

Tabela 4 – Formulações utilizadas para a produção dos biofilmes estudados

Biofilme	PVOH (% m/v)	AS (% m/v)	Meio de diluição
Manipueira	-	-	Manipueira
Manipueira + 1%PVOH	1,0	-	Manipueira
Manipueira + 1,5%PVOH	1,5	-	Manipueira
Manipueira + 2%PVOH	2,0	-	Manipueira
2%PVOH	2,0	-	Água destilada
Manipueira + 0,5%AS	-	0,5	Manipueira
Manipueira + 1%AS	-	1,0	Manipueira
Manipueira + 1,5%AS	-	1,5	Manipueira
1,5%AS	-	1,5	Água destilada

Portanto, para a produção dos biofilmes cada uma das soluções filmogênicas foram aquecidas a 80 °C em banho termostático e mantidas nesta temperatura por 20 minutos, sob constante agitação magnética. As soluções filmogênicas foram transferidas para uma placa de acrílico de 14 cm de diâmetro e desidratadas em estufa com circulação de ar a 35 °C por 24 horas para a formação dos biofilmes, conforme o esquema apresentado na Figura 10.

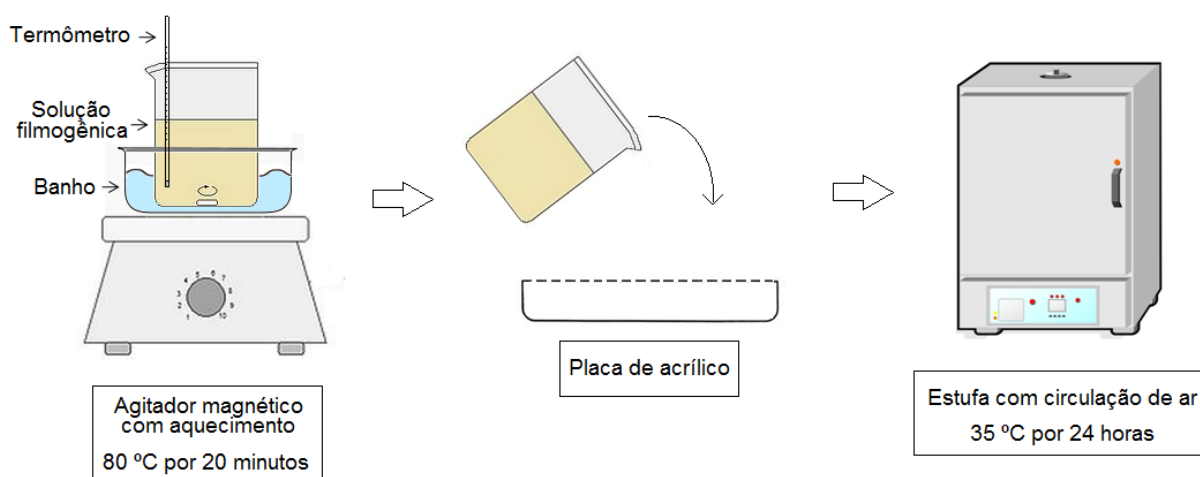


Figura 10 – Esquema representativo da produção dos biofilmes

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

3.3.1 Espessura dos biofilmes

A espessura dos filmes foi determinada com auxílio de um micrômetro digital acoplado à máquina de ensaio universal da marca Instron – modelo 5565, com sensibilidade de 0,001 mm, com uma média de cinco pontos aleatórios de cinco corpos de prova de dimensões 50x10 mm.

3.3.2 Propriedades de barreira

3.3.2.1 Taxa de transmissão (TV_w) e permeabilidade aos vapores de água (PV_w)

A taxa de transmissão (TV_w) e a permeabilidade aos vapores de água (PV_w) dos biofilmes foi determinada gravimetricamente à temperatura ambiente, de acordo com o método utilizado por Angellier-Coussy et. al (2011), com algumas modificações. Os biofilmes, com áreas conhecidas e previamente secos, foram colocados em células de permeação (frasco plástico com diâmetro de 5 cm) adaptadas contendo em seu interior sílica também previamente seca (umidade relativa próxima de 0%). Esta célula foi fechada e vedada para garantir que a passagem de vapores de água ocorresse somente através do biofilme.

Posteriormente, esta célula foi colocada em dessecador, com umidade relativa próxima a 100%, ambientado previamente por 24 horas com água destilada. A massa da célula contendo o biofilme foi monitorada em intervalos de 24 horas durante nove dias em uma balança analítica, a fim de quantificar a água absorvida pela sílica, permeada através do biofilme. Uma representação esquemática do aparato utilizado neste ensaio está representada na Figura 11.

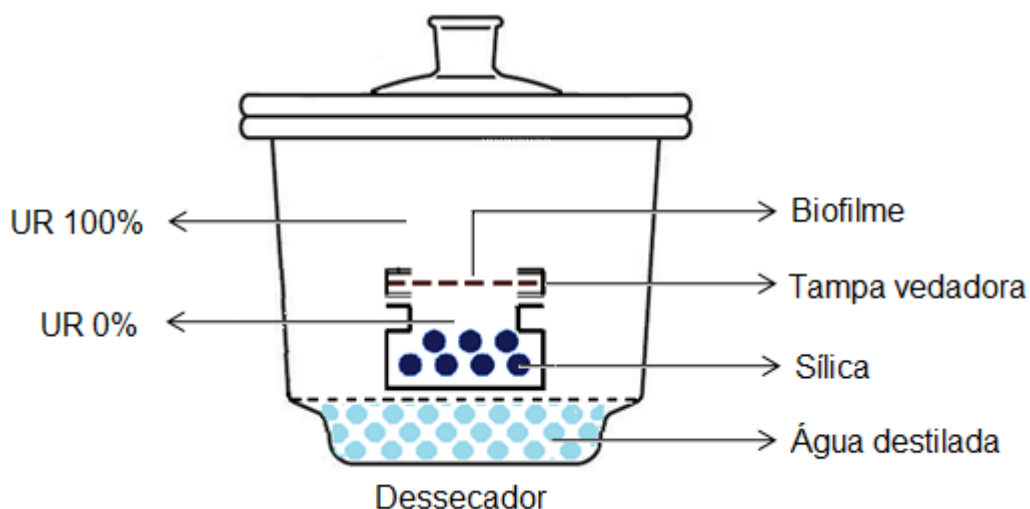


Figura 11 – Representação esquemática do aparato utilizado para determinação da taxa de transmissão e da permeabilidade aos vapores de água.
 Fonte: Adaptado de Marques (2005).

A taxa de transmissão de vapores de água (TV_w) foi calculada de acordo com a Equação 02.

$$TV_w = \Delta m / \Delta t A$$

Equação 02

Na Equação 02, A representa a área de permeação (área do biofilme em metros quadrados), Δm é o ganho de massa de água absorvida pela sílica (em gramas) e t é o tempo total (em segundos). O termo $\Delta m / \Delta t$ pode ser obtido a partir do coeficiente angular da equação da reta do gráfico entre os pontos de ganho de massa (Δm) e tempo (Δt).

A permeabilidade aos vapores de água (PV_w) foi obtida de acordo com a Equação 03, onde l é a espessura do filme (em metros) e ΔP é a diferença de pressão de vapor (em Pascal) do ambiente contendo sílica e contendo água destilada.

$$PV_w = TV_w * l / \Delta P$$

Equação 03

3.3.2.2 Solubilidade dos biofilmes em água

A determinação da solubilidade dos biofilmes em água foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Bertuzzi *et. al* (2007). Primeiramente, os biofilmes foram cortados em forma de círculos com 4 cm de diâmetro, secos em estufa a 45 °C por 24 horas e pesados para a determinação da sua massa inicial. Em seguida, em erlenmeyers, as amostras foram imersas em 50 mL de água destilada e mantidos sob agitação lenta e constante em mesa agitadora a 25 °C por 24 horas. Após este período, a água foi retirada e o biofilme foi novamente seco em estufa a 45 °C por 24 horas e pesado, determinando-se desta forma a quantidade de biofilme não solubilizada.

A solubilidade do biofilme foi expressa em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial, conforme a Equação 04.

$$\%MS = \frac{M_i - M_f}{M_i} * 100$$

Equação 04

Na Equação 04, %MS representa a porcentagem de material solubilizado, M_i a massa inicial do material seco e M_f a massa final do material seco não solubilizado.

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas em um espectrofotômetro Varian, modelo MIDIR, com acessório acoplado para leituras de biofilmes. As leituras foram realizadas no modo de refletância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras.

3.3.4 Análise térmica

A análise térmica dos biofilmes (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) foi realizada utilizando um calorímetro diferencial de varredura da marca TA Instruments, modelo SDT Q600. Os biofilmes foram pesados em um porta amostra de alumina e aquecidos a uma razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 35 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} . Um porta amostra de alumina vazio foi usado como referência.

3.3.5 Ensaio mecânico

O ensaio mecânico foi realizado em uma máquina de ensaio universal (Instron Modelo 5565). Os biofilmes foram cortados em dimensões de $50,0 \times 10,0$ mm e levados a estufa a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, a fim de eliminar a umidade. Posteriormente, foram expostos em um dessecador com umidade relativa de 85% (por meio de solução saturada de KCl) durante 7 dias antes da realização do ensaio.

A separação inicial das garras foi de 10 mm com velocidade de tração de 2 mm min^{-1} , com célula de carga com capacidade de 50 Kgf. O ensaio foi realizado no Departamento de Química – DEQUI – da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

3.4 PRODUÇÃO DO BIOFILME COM CAULINITA INTERCALADA COM UREIA

Primeiramente, foi realizado o processo de intercalação da ureia na caulinita. Para tal, seguiu-se o procedimento de intercalação mecanoquímico descrito por Gardolinski et. al (2001), onde 20 % (m/m) de ureia foi macerada manualmente com caulinita por 7 horas em gral e pistilo de ágata. Este material foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e difratometria de raios X (DRX) para verificar a eficiência do processo de intercalação.

O processo de produção do biofilme com caulinita intercalada com ureia seguiu os mesmos parâmetros adotados para os demais biofilmes produzidos anteriormente, diferindo somente na adição do material intercalado.

Para cada biofilme a ser produzido foram pesados 1,2 gramas de caulinita intercalada com ureia, totalizando 8% de ureia em relação à massa do biofilme, adicionados 2 mL de água destilada e homogeneizados. Após essa homogeneização, a mistura foi adicionada à solução filmogênica pronta (depois de aquecida a 80 °C e agitada por 20 minutos, conforme descrito no item 3.2). A solução filmogênica com caulinita intercalada com ureia foi levada para tratamento em ultrassom, operando na frequência de 20 KHz, a 80 °C em intervalos de 15 em 15 segundos durante 2 minutos. O tratamento em ultrassom melhora a dispersão das partículas de caulinita intercalada com ureia na solução filmogênica, proporcionando uma melhor homogeneidade no biofilme. A solução então foi mantida sob agitação constante em agitador magnético por mais 10 minutos. As soluções foram, finalmente, depositadas em placas de acrílico e desidratadas em estufa com circulação de ar a 35 °C por 24 horas.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOFILME COM CAULINITA INTERCALADA COM UREIA E AVALIAÇÃO DA IMOBILIZAÇÃO DO MATERIAL INTERCALADO

O biofilme com caulinita intercalada com ureia recebeu a mesma caracterização que os demais biofilmes, descritos anteriormente no item 3.3. A fim de verificar a efetividade da imobilização da caulinita intercalada com ureia no biofilme foram realizados dois ensaios: lixiviação e aquecimento, onde, ao fim de cada um deles, foram realizadas leituras de IVTF e DRX e determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl.

3.5.1 Ensaio de lixiviação do biofilme com caulinita intercalada com ureia

O ensaio de lixiviação foi realizado em frascos erlenmeyer contendo o biofilme com caulinita intercalada com ureia e 150 mL de água destilada. Os frascos

foram mantidos sob agitação de 50 rpm em mesa agitadora por determinados períodos de tempo: 1,5, 3, 6, 12, 24 e 48 horas. Após esse procedimento, os biofilmes foram retirados, secos em estufa a 45 °C por 24 horas e triturados na forma de pó para posteriores análises a fim de verificar a imobilização da caulinita intercalada com ureia no biofilme.

3.5.2 Ensaio de aquecimento do biofilme com caulinita intercalada com ureia

As amostras de biofilme acrescidas de caulinita intercalada com ureia foram submetidas ao ensaio de aquecimento. Esse ensaio ocorreu em estufa em temperaturas de 100, 150, 160, 170 e 200 °C, por um período de 1 hora cada. Após o aquecimento, as amostras foram trituradas na forma de pó para posteriores análises de acompanhamento da imobilização da caulinita intercalada com ureia.

3.5.3 Determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl

A quantificação do nitrogênio não lixiviado e não liberado após o aquecimento foi determinada pelo clássico método de Kjeldahl, nas dependências do Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR. O método é baseado na decomposição da matéria orgânica através da digestão da amostra a 375 °C com ácido sulfúrico concentrado, em presença de catalisador que acelera a oxidação dos compostos. O nitrogênio presente na solução ácida resultante é determinado por destilação por arraste de vapor em meio altamente básico, seguida de titulação com ácido diluído.

3.5.4 Difractometria de raios X

A difração de raios X é uma técnica que utiliza o espalhamento da radiação X em estruturas materiais para determinar a cristalinidade de materiais bem como a

fração de cristais. Segundo Neto (2007) através de feixes monocromáticos gerados pelo equipamento de raios X é possível se obter a distância entre os planos cristalográficos utilizando a lei de Bragg, segundo a Equação 5:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 05

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d o espaçamento interplanar do cristal e θ o ângulo de difração.

Os difratogramas de raios X das amostras dos ensaios de lixiviação e aquecimento foram obtidos com difratômetro Shimadzu XRD-6000. As amostras em pó foram colocadas em porta amostra circular com 25 mm de diâmetro, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$, com o tubo de raios X sendo alimentado com voltagem de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA, em ângulos de varredura entre 3 e 50° (2θ).

3.5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

As leituras de IVTF foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, na Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco. As análises foram realizadas no modo de refletância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras. O perfil espectral dos biofilmes lixiviados e aquecidos foram obtidos através da prensagem de misturas preparadas com as amostras em pó e KBr de grau espectroscópico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA

Como ocorre em qualquer outro resíduo industrial, a composição química da manipueira é extremamente variável e depende de diversos fatores. As características da raiz da mandioca (de onde se extrai o amido), que são influenciadas pelas condições edafoclimáticas (condições de solo e de clima, como a temperatura, altitude e umidade) do local onde foi cultivada, além da variedade da mandioca utilizada, compõem um fator de grande influência na caracterização do resíduo. Outro fator extremamente decisivo é o tipo de processamento adotado pela fecularia, que determina diretamente as características da manipueira (ZHANG et. al, 2011).

A qualidade da manipueira gerada no processamento do amido de mandioca foi caracterizada mediante a escolha de alguns parâmetros indicadores de poluição considerados mais significativos, como DBO e DQO, como também parâmetros de interesse nesse estudo, os quais são teor de amido, nitrogênio total, sólidos totais e pH. A Tabela 5 expressa os resultados encontrados para esses parâmetros.

Tabela 5 – Caracterização da manipueira usada neste estudo

Parâmetro	Unidade	Resultado
DQO	mg L ⁻¹ O ₂	7526
DBO	mg L ⁻¹ O ₂	4115
Amido	%	3
Nitrogênio total	mg L ⁻¹ N	224
Sólidos totais	mg L ⁻¹	8184
pH	-	6,7

Observa-se que a manipueira apresentou elevados valores de DBO (4115 mg L⁻¹ O₂) e DQO (7526 mg L⁻¹ O₂), indicando uma grande quantidade de matéria orgânica presente nesse resíduo. Em conjunto, esses dois parâmetros podem ser úteis para indicar a biodegradabilidade de um efluente. Quanto menor for a relação DQO/DBO, maior é a biodegradabilidade do resíduo, que, nesse caso, estabeleceu-

se em 1,8, indicando ser um resíduo biodegradável, que segundo Von Sperling (1996) deve estar entre 1,7 e 2,4.

Os níveis elevados de DBO e DQO podem estar associados à presença de proteínas, fibras, resíduos de cascas e outros compostos orgânicos oriundos da mandioca, principalmente ao amido residual não extraído no processo, quantificado em 3% (m/v). A partir dessa quantificação, pode-se reafirmar que é possível a utilização da manipueira como solução filmogênica para produção de biofilmes, pois a concentração de amido encontrada corrobora com a utilizada em muitos trabalhos. Ao analisarmos os resultados de DBO e DQO sob o aspecto legal para o lançamento da manipueira em corpos hídricos, em ambos os casos os valores se encontram em desacordo com padrão de lançamento exigido pela legislação vigente no estado do Paraná, redigida pela Resolução 070/2009 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA).

A manipueira também apresentou um alto valor de nitrogênio total (224 mg L^{-1}), provavelmente oriundo das proteínas presentes na estrutura da mandioca. Apesar da Resolução 357/05 do Conama não apresentar um padrão de lançamento em corpos hídricos deste parâmetro para águas residuárias industriais, grandes quantidades de nitrogênio quando descarregados em águas naturais podem contribuir com os processos de eutrofização em rios e lagos. A influência do nitrogênio encontrado na manipueira na produção dos biofilmes se dá no momento da avaliação da liberação deste nutriente, que foi novamente avaliado após a produção dos biofilmes, para que houvesse uma correta avaliação da imobilização da caulinita intercalada com ureia, levando em consideração somente o nitrogênio oriundo da ureia, e não o do resíduo.

O valor de pH da amostra coletada foi de 6,7, próximo a neutralidade e situado dentro da faixa de lançamento de efluente previsto (5 a 9) na Resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Condições de mais baixo pH podem influenciar na viscosidade da solução filmogênica ocasionando a formação de bolhas e, conseqüentemente, na má homogeneidade do biofilme (MONTERREY e SOBRAL, 2000). Monterrey e Sobral (2000) avaliaram as propriedades mecânicas de biofilmes à base de proteínas e observaram que o pH influencia a força e a deformação na ruptura, entretanto, não existe uma faixa definida de pH ideal para se trabalhar com biofilmes. Geralmente, na solução filmogênica, o meio de diluição é a água destilada (pH levemente ácido, em torno de

6), dessa forma, a manipueira estudada foi considerada apta a ser utilizada para este fim.

O elevado teor de sólidos totais (8184 mg L^{-1}) presente no efluente é resultado do material particulado originado de resíduos de mandioca e até mesmo solo que não foi devidamente retirado nos processos de lavagem e higienização da mandioca na sua recepção na fábrica. Zavareze et. al (2012) estudaram a influência do teor de sólidos na espessura de biofilmes de amido, e verificaram uma proporcionalidade linear entre essas duas variáveis. Como a manipueira estudada possui uma elevada concentração de sólidos totais, espera-se que a espessura dos biofilmes sejam elevadas por este fator. A Resolução Conama nº 357/05 não estipula um valor limite para sólidos totais no despejo de efluentes industriais, não sendo possível analisar os dados obtidos perante a legislação

De acordo com os resultados obtidos na caracterização da manipueira estudada, os parâmetros de DQO e DBO encontram-se em desacordo com padrões de lançamento em corpo hídrico, estipulados pela Resolução do Conama 357/05 e a Resolução 070/2009 do CEMA, enaltecendo o alto potencial poluidor desse resíduo, exigindo um processo de tratamento eficaz, antes de ser despejado em corpos hídricos, quaisquer que sejam suas classes de qualidade. Perante a isso, o reaproveitamento tecnológico vem a colaborar com o meio ambiente, sendo a produção de biofilmes uma alternativa para tal.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

A execução desta pesquisa seguiu conforme a sequência apresentada no cronograma descrito na Figura 8, onde primeiramente foram realizados os ensaios de caracterização dos biofilmes de manipueira pura e de manipueira com os aditivos PVOH e AS para então se avaliar em qual das amostras seria incorporada a caulinita intercalada com ureia. Os parâmetros levados em consideração para essa escolha, que será justificada em seção própria, foram solubilidade e permeabilidade aos vapores de água. Apesar de produzido e caracterizado posteriormente aos demais biofilmes, os resultados da caracterização do biofilme de manipueira com caulinita intercalada com ureia serão apresentados concomitante aos demais, para

melhor discussão dos resultados, bem como a avaliar a possível influência que o produto intercalado possa causar nas propriedades dos biofilmes.

4.2.1 Aspecto dos biofilmes

De maneira geral, os biofilmes apresentaram-se transparentes, com bom aspecto visual e de coloração amarelada, devido à cor da manipueira. Na Figura 12 podem ser observados os biofilmes de manipueira pura e de manipueira com PVOH, em três concentrações utilizadas. Esses biofilmes mostraram-se homogêneos, não apresentando partículas insolúveis ou bolhas de ar visíveis a olho nu, de aparência contínua (sem rupturas) e maleáveis em todas as concentrações de PVOH incorporadas, podendo ser dobrados e manuseados sem qualquer risco de sofrer fissuras. A adição do PVOH não influenciou na transparência dos biofilmes, porém, acrescentou um brilho característico.

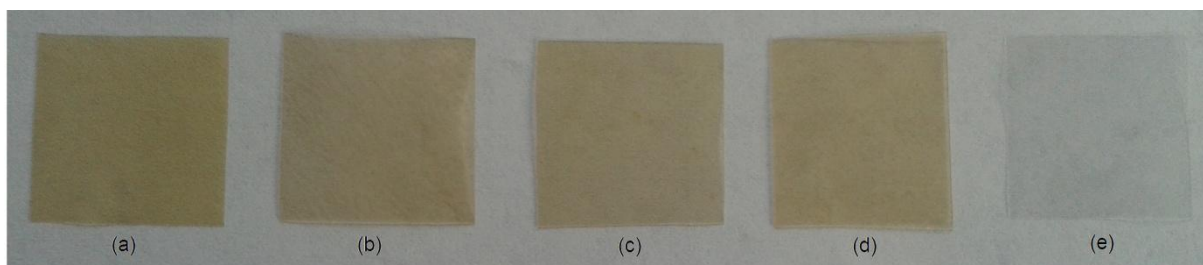


Figura 12 – Imagem dos biofilmes de manipueira pura (a), manipueira + 1%PVOH (b), manipueira + 1,5%PVOH (c), manipueira + 2%PVOH (d) e 2%PVOH (e).

A adição de AS aos biofilmes de manipueira não alterou visualmente o aspecto das amostras (Figura 13), porém, apresentaram uma menor maneabilidade quando comparados aos demais, principalmente no momento da retirada das placas, exigindo um maior cuidado para não provocar rupturas. Quanto maior a concentração de AS incorporada, menos flexíveis os biofilmes se apresentaram, de forma que pequenas dobraduras eram suficientes para rompê-los. Devido à alta viscosidade que a solução filmogênica adquiriu ao se adicionar o AS, algumas

amostras apresentaram bolhas de ar após a secagem, onde foi preciso refazê-las por algumas vezes, necessitando de um maior cuidado e menor agitação no momento do preparo para que se obtivesse um biofilme homogêneo.

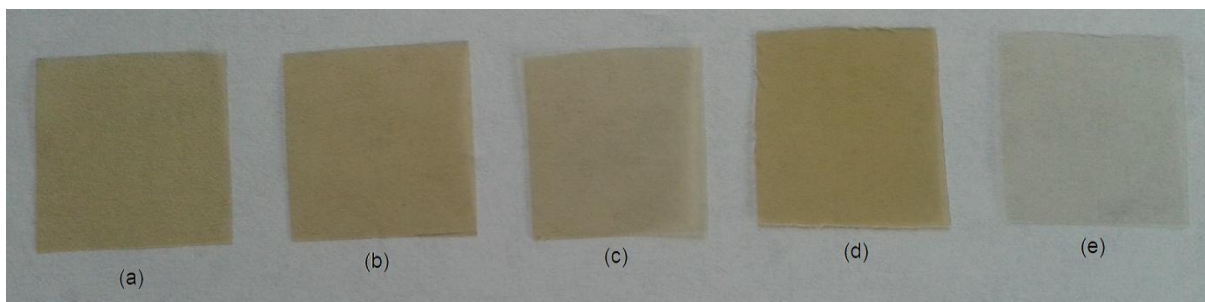


Figura 13 – Imagem dos biofilmes de manipueira pura (a), manipueira + 0,5%AS (b), manipueira + 1%AS (c), manipueira + 1,5%AS (d) e 1,5%AS (e).

O biofilme com caulinita intercalada com ureia, quando comparado ao biofilme de manipueira pura, diferenciou-se somente na coloração, que se tornou opaca e esbranquiçada, devido a cor branca original da caulinita, como pode ser observado na Figura 14. Notaram-se alguns pontos brancos no biofilme, indicando que a caulinita intercalada com ureia não foi totalmente dispersa na solução filmogênica, comprometendo a homogeneidade da amostra. Ainda assim, o biofilme não apresentou rupturas, sendo de fácil maneabilidade.

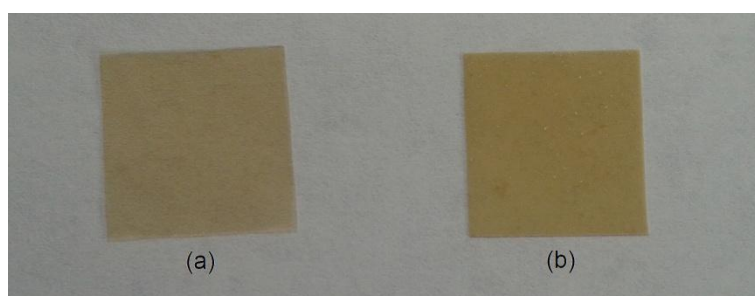


Figura 14 – Imagem dos biofilmes de manipueira pura (a) e manipueira com caulinita intercalada com ureia (b)

4.2.2 Espessura

A espessura dos biofilmes é um parâmetro que influencia grandemente suas propriedades e é definida como a distância perpendicular entre as duas superfícies principais do material (CUQ et. al., 1996; HENRIQUE et. al, 2008). Existe uma grande dificuldade no controle da espessura de biofilmes, principalmente nos processos de produção tipo *casting*, como também, quando se trabalha com soluções filmogênicas viscosas, o que dificulta o espalhamento uniforme sobre a placa, resultando em biofilmes de espessuras não contínuas em toda sua superfície. Foram observadas diferenças significativas nos valores de espessura entre as amostras, confirmadas pelo teste de Tukey, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Média e desvio padrão da quintuplicata das espessuras medidas nos biofilmes

Biofilme	Espessura média ± desvio padrão (mm)
Manipueira pura	0,069 ^e ± 0,008
Manipueira + 1%PVOH	0,120 ^{bc} ± 0,013
Manipueira + 1,5%PVOH	0,130 ^b ± 0,017
Manipueira + 2%PVOH	0,163 ^a ± 0,028
2%PVOH	0,102 ^d ± 0,019
Manipueira + 0,5%AS	0,093 ^{cd} ± 0,012
Manipueira + 1%AS	0,104 ^{bd} ± 0,040
Manipueira + 1,5%AS	0,124 ^b ± 0,082
1,5%AS	0,095 ^d ± 0,076
Manipueira + CIU*	0,087 ^{de} ± 0,011

Obs.: Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey

CIU*: caulinita intercalada com ureia

O biofilme de manipueira pura apresentou 0,069 mm de espessura. Considerando que a manipueira utilizada possui uma concentração de amido avaliada em 3% (m/v) (como descrito na seção 4.1) e analisando pesquisas que avaliaram biofilmes com 3% (m/v) de fécula de mandioca, percebe-se que a espessura aqui obtida é superior aos estudados por outros autores (HENRIQUE et. al 2008). Alguns trabalhos relatam que o aumento do teor de sólidos pode elevar a espessura do biofilme, o que poderia justificar o biofilme de manipueira pura ser mais espesso do que os biofilmes elaborados a partir da fécula de mandioca diluído

em água destilada, de forma que a manipueira usada como solução filmogênica possui uma alta concentração de sólidos totais na sua composição (ZAVAREZE et. al, 2012; SOUZA, SILVA e DRUZIAN, 2012; LÓPEZ et. al, 2011; WANG, JIN e YUAN, 2007). Esse fato pode ser também observado a partir da comparação dos biofilmes utilizados como controle (2%PVOH e 1,5%AS), que, por serem solubilizados em água, apresentam espessuras inferiores aos biofilmes de manipueira com as mesmas concentrações de aditivos, provocando um aumento considerável na espessura final.

Com a incorporação dos aditivos, as espessuras foram crescentes de acordo com o aumento da sua concentração, apresentando valores que variaram entre 0,120 e 0,163 mm para os biofilmes com PVOH, e de 0,093 a 0,124 mm nos biofilmes com AS. Em todas as formulações foi utilizado o mesmo volume de solução filmogênica para a produção dos biofilmes, portanto pode-se inferir que o aumento da concentração dos aditivos na formulação implica diretamente em uma maior espessura dos biofilmes, como pode ser observado na Figura 15. Como já citado, o aumento no teor de sólidos (nesse caso, os aditivos) resulta em uma maior espessura dos biofilmes. Diversos autores também encontraram essa relação direta entre o aumento da concentração de aditivos e a elevação da espessura como Shimazu, Mali e Grossmann (2007) e Fakhoury et. al. (2012).

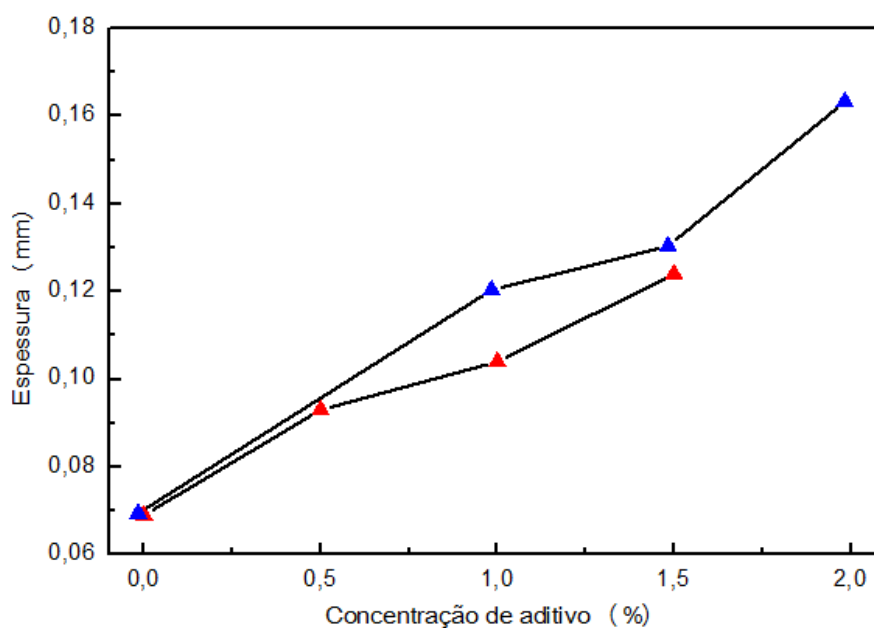


Figura 15 – Gráfico da espessura média dos biofilmes em função da concentração dos aditivos (▲) PVOH e (▲) AS incorporados na formulação

Percebeu-se, também, que quanto maior a concentração dos aditivos nos biofilmes, maior foi o desvio padrão calculado na média da quintuplicata das medidas de espessura. De acordo com Sobral (2001), quando se produzem biofilmes pelo método *casting*, o controle da espessura depende largamente da viscosidade da solução filmogênica, que foi diretamente proporcional à concentração dos aditivos, ou seja, quanto maior o teor de aditivo, maior foi a viscosidade da solução filmogênica. Isso dificulta o seu espalhamento homogêneo na placa, gerando biofilmes com espessuras não constantes em toda sua extensão, inferindo que quanto mais viscosa foi a solução filmogênica, maior foi a variação na espessura dos 5 pontos medidos no biofilme.

O biofilme de manipueira com caulinita intercalada com ureia apresentou um aumento na espessura de 26,08% em relação ao biofilme de manipueira pura, podendo ser explicada novamente pelo aumento do teor de sólidos totais presentes na solução filmogênica, porém, estatisticamente, essas amostras não diferiram entre si pelo Teste de Tukey.

4.2.3 Propriedades de barreira

4.2.3.1 Taxa de transmissão e permeabilidade aos vapores de água

As propriedades de barreira de biofilmes dizem respeito a sua capacidade de efetuar ou inibir trocas entre o produto embalado ou encapsulado e o ambiente externo. Uma importante propriedade de barreira é a permeabilidade aos vapores de água, que pode ser definida como a quantidade de água que passa através de uma determinada área do material por unidade de tempo quando esse material está sujeito a uma diferença de pressão de vapor entre as duas faces expostas (FAMÁ et. al, 2012). A variabilidade dessa propriedade é resultante de uma somatória de fatores que são influenciadas pelas características do material, pelo teor e tipo de

aditivos e pelas condições de umidade relativa e temperatura as quais se encontram expostos (MÜLLER et. al, 2008).

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados experimentais obtidos para a taxa de transmissão (TV_w) e permeabilidade aos vapores de água (PV_w), determinadas para cada biofilme produzido.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de permeabilidade aos vapores de água

Biofilme	TV_w^* ($g\ m^{-2}\ s^{-1}$)	PV_w^{**} ($10^{-10}\ g\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$)
Manipueira pura	$0,012^c \pm 0,002$	$3,52^e \pm 0,009$
Manipueira + 1%PVOH	$0,007^d \pm 0,001$	$3,27^d \pm 0,012$
Manipueira + 1,5%PVOH	$0,005^d \pm 0,003$	$2,75^d \pm 0,011$
Manipueira + 2%PVOH	$0,004^d \pm 0,002$	$2,08^d \pm 0,009$
2%PVOH	$0,006^d \pm 0,001$	$1,19^f \pm 0,013$
Manipueira + 0,5%AS	$0,011^c \pm 0,003$	$3,54^e \pm 0,008$
Manipueira + 1%AS	$0,012^c \pm 0,003$	$4,21^c \pm 0,006$
Manipueira + 1,5%AS	$0,015^b \pm 0,002$	$4,64^b \pm 0,009$
1,5%AS	$0,023^a \pm 0,006$	$5,00^a \pm 0,009$
Manipueira + CIU***	$0,013^{bc} \pm 0,005$	$6,61^{bc} \pm 0,012$

TV_w^* Taxa de transmissão de vapores de água

PV_w^{**} Permeabilidade aos vapores de água

CIU*** Caulinita intercalada com ureia

A TV_w e a PV_w não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as amostras com o aditivo PVOH ao nível de confiança de 95%, confirmados pelo teste de Tukey. Entretanto, em números absolutos, tanto a TV_w quanto a PV_w foram inversamente proporcionais à concentração do PVOH incorporado. A TV_w dos biofilmes com PVOH apresentou uma variação de 0,007 a 0,004 $g\ m^{-2}\ s^{-1}$, enquanto que a PV_w para as mesmas amostras variou de 3,27 a 2,08 $g\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$, mostrando que a elevação da concentração do PVOH acarretou na diminuição da permeabilidade. Esse fato pode ser explicado devido ao aumento no número de grupos hidrofílicos provenientes das cadeias de PVOH que tendem a interagir mais fortemente com o amido por ligações de hidrogênio, que serão confirmadas por espectros de IVTF. Conforme encontrado por outros autores, biofilmes sem aditivos mostram maior permeabilidade que biofilmes plastificados por aditivos, provavelmente devido à presença de maiores poros naqueles biofilmes. O PVOH atua como plastificante no biofilme de manipueira, e a formação de poros pode ter

sido evitada ou minimizada e uma estrutura mais compacta pode ter sido formada, resultando em menor PV_w . (MALI et. al., 2006; TALJA et. al., 2007).

Ao contrário do ocorrido com o PVOH, foram observadas diferenças significativas através do teste de Tukey ($p < 0,05$) entre as amostras com AS. O aumento da concentração de AS contribuiu para a elevação desses fatores, sendo, portanto, a TV_w e a PV_w diretamente proporcionais à concentração de AS, que variam de 0,011 a 0,015 $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ e 3,54 a 4,64 $g\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$, respectivamente. Alguns autores, como Martelli et. al (2006) encontraram comportamento semelhante, onde biofilmes plastificados com aditivos mostraram maior permeabilidade que os sem aditivos. De acordo com esses autores, em biofilmes onde não há uma interação muito alta, a presença do aditivo pode aumentar a permeabilidade. Isso se deve às modificações estruturais na rede de fécula, em conjunto com o aditivo, tornando-a menos densa (devido ao aumento da mobilidade polimérica), aliado à característica hidrofílica do aditivo, que é favorável à sorção de moléculas de água. A natureza hidrofílica da fécula, que exibe uma elevada quantidade de hidroxilas responsáveis pelas ligações de hidrogênio presentes na matriz, acompanhada do aumento dos grupos hidrofílicos presentes no AS (que é maior comparado ao número de hidroxilas do PVOH) que tendem a interagir mais fortemente com a água, acarretando na baixa resistência dos filmes à absorção e à sua alta permeabilidade aos vapores de água. (ALVES et. al., 2007; BERTUZZI, ARMADA e GOTTIFREDI, 2007).

O comportamento oposto que os aditivos PVOH e AS conferiram aos biofilmes também pode estar relacionado às diferenças nas solubilidades entre os aditivos (MARTELLI et. al, 2006; MALI et. al, 2006; TALJA et. al, 2007). O PVOH tem uma solubilidade menor quando comparado ao AS, assim, o PVOH confere ao biofilme uma menor afinidade pela molécula de água, dificultando sua permeação através da área exposta. Contrariamente, o AS, que é mais solúvel, facilita e aumenta essa transmissão, o que será confirmado na seção a seguir que discute a solubilidade dos biofilmes.

Como a PV_w e a TV_w foram um dos fatores determinantes para a escolha do biofilme em que seria incorporada a caulinita intercalada com ureia, esta se deu pensando em valores intermediários desses parâmetros, de forma que tanto uma permeabilidade muito alta quanto uma muito baixa não seriam desejáveis para o produto, onde o objetivo é uma liberação gradual do nitrogênio. Sendo assim, o

biofilme de manipueira pura, que apresentou TV_w ($0,012 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e PV_w ($3,52 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) com valores intermediários entre os encontrados para os biofilmes com PVOH e AS, foi o escolhido para a incorporação da caulinita intercalada. A adição da caulinita intercalada com ureia aumentou os dois parâmetros, sendo mais significativo o aumento da PV_w , que se fixou em $6,61 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Outros autores encontraram comportamento contrário ao obtido neste estudo, onde a incorporação de caulinita diminuiu tanto a TV_w quanto a PV_w de biofilmes de fécula de mandioca, e afirmam que a adição da caulinita gera uma estrutura em forma de “labirinto” que impede as moléculas de água de permearem através do biofilme. Como a caulinita intercalada com ureia foi adicionada à solução filmogênica depois da sua gelatinização, provavelmente não houve a interação identificada por esses autores, onde o material intercalado ficou apenas disperso no biofilme (KAEWTATIP e TANRATTANAKUL, 2012; CARVALHO, CURVELLO e AGNELLI, 2001; HUANG, WANG e YU, 2006).

Todas as amostras, independente do aditivo usado e da caulinita intercalada com ureia incorporada, apresentaram alta TV_w , considerando os parâmetros apresentados por Garcia, Padula e Sarantópoulos (1989), ao mencionar que materiais com alta e altíssima barreira ao vapor de água apresentam TV_w de água menor que $9,26 \times 10^{-5}$ e $9,26 \times 10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Observa-se com isso que, todos os biofilmes são considerados de baixa barreira, já que os resultados obtidos para essa variável encontram-se extremamente acima do valor estipulado por este autor.

4.2.3.2 Solubilidade em água

A solubilidade em água de biofilmes de fécula fornece uma indicação do comportamento que esse material pode ter quando imerso em água ou em contato com ambientes úmidos ou superfícies aquosas. Esse parâmetro é fortemente influenciado pelo tipo e concentração da fécula utilizada e pela incorporação de aditivos, que em muitos casos, causa o aumento da solubilidade dos biofilmes, devido ao seu caráter hidrófilo e suas interações na cadeia polimérica (YAMASHITA et. al, 2005). Em alguns casos, biofilmes com alta solubilidade em água são

desejáveis, em outros, biofilmes insolúveis são requeridos para fornecer alguma resistência à água e melhorar a integridade do material embalado ou encapsulado (GENNADIOS, 2002).

Como pode ser observado na Tabela 8, foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) nos valores de solubilidade entre as amostras, confirmadas pelo teste de Tukey ao nível de 95% de confiança.

Tabela 8 – Resultados de solubilidade em água

Biofilme	Solubilidade \pm d.v.* (%)
Manipueira pura	27,34 ^f \pm 1,06
Manipueira + 1%PVOH	33,29 ^d \pm 1,08
Manipueira + 1,5%PVOH	38,79 ^d \pm 1,04
Manipueira + 2%PVOH	51,44 ^c \pm 1,01
2%PVOH	100,00 ^a \pm 0,00
Manipueira + 0,5%AS	64,19 ^e \pm 1,08
Manipueira + 1%AS	70,08 ^b \pm 1,04
Manipueira + 1,5%AS	82,39 ^b \pm 1,60
1,5%AS	100,00 ^a \pm 0,00
Manipueira + CIU**	29,54 ^f \pm 1,03

*d.v.: desvio padrão da triplicata

**CIU: caulinita intercalada com ureia

Com a incorporação do PVOH nos biofilmes, o valor da solubilidade aumentou em relação ao biofilme de manipueira pura, e foi crescente conforme o aumento desse aditivo, variando de 33,29 a 51,44% a sua perda de massa. O biofilme de 2%PVOH apresentou uma solubilidade máxima ao fim do experimento, onde não se obteve uma massa final possível de ser quantificada, ficando todo solubilizado. Da mesma forma, o AS aumentou a solubilidade dos biofilmes, porém com uma intensidade muito maior, variando entre 64,19 e 82,39%. O biofilme de 1,5%AS também se solubilizou por completo, não havendo parte sólida ao fim do experimento. Como pode se observar na tabela, o biofilme sem aditivo (manipueira pura) apresentou a menor solubilidade em água, o que pode ser devido à formação de uma estrutura mais densa em relação aos biofilmes com aditivos, devido ao maior número de interações intermoleculares. De acordo com Monterrey-Quintero & Sobral (2000) biofilmes com estrutura mais densas e compactas apresentam menor solubilidade.

A menor solubilidade dos biofilmes com PVOH em relação aos biofilmes com AS pode ser observada na Figura 16. A maior solubilidade dos biofilmes com AS

pode estar relacionada ao aumento na quantidade de hidroxilas na matriz polimérica com a maior formação de ligações de hidrogênio com a água (MCHUGH e KROCHTA, 1994; MILLER e KROCHTA, 1997), resultando em biofilmes mais solúveis, além do possível rompimento das interações intermoleculares, a matriz pode ter se tornado mais susceptível à penetração da água, resultando em maior solubilidade, facilitando a migração de água para a matriz e, por conseguinte, aumentando a solubilidade (CHIUMARELLI e HUBINGER, 2012; MEHYAR e HAN, 2004). Como já citado na seção anterior, essa diferença também pode estar ligada à diferença de solubilidade dos aditivos (antes da sua incorporação), que acaba por influenciar diretamente nos biofilmes finais.

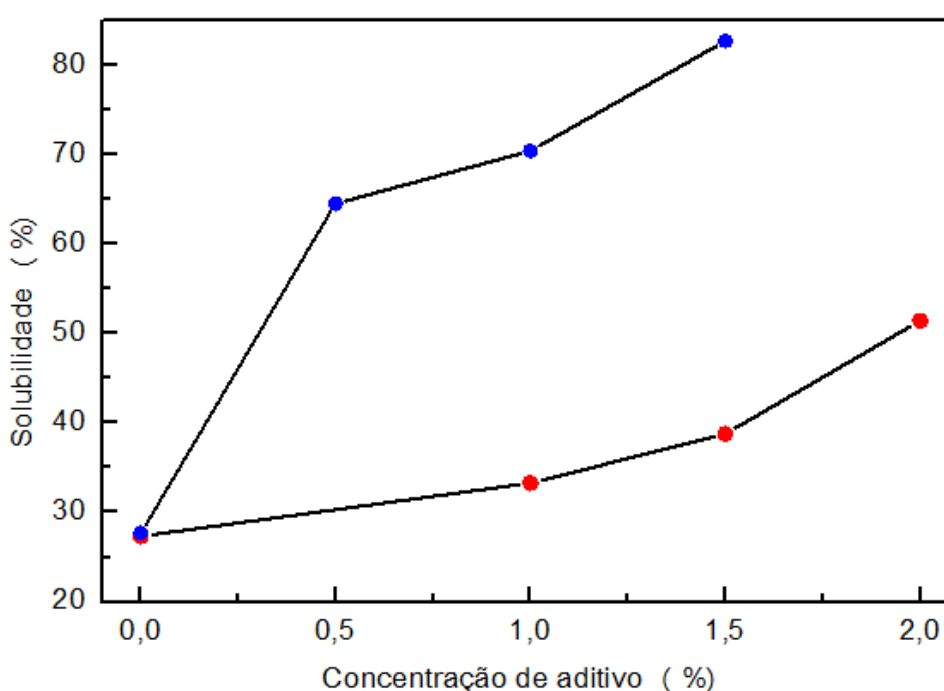


Figura 16 – Solubilidade dos biofilmes em função da concentração dos aditivos (●) PVOH e (●) AS.

O biofilme de manipueira pura apresentou uma perda de resistência em água muito rápida, se mostrando quebradiço em poucas horas do início do experimento, porém foi o biofilme que apresentou o menor valor de solubilidade, com uma média de 27,34%. De acordo com Batista et. al (2005), a solubilidade de biofilmes de fécula pode ser uma alternativa para a sua aplicação em produtos que

necessitem de hidratação prévia à sua utilização, como é o caso do fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, que necessita uma certa solubilização para que o nutriente seja liberado. Ainda assim, um nível de solubilidade muito alto não é desejável, de forma que essa liberação ocorra de forma rápida e o nitrogênio não seja absorvido. Sendo assim, esse foi mais um motivo para que o biofilme de manipueira pura fosse o escolhido para a incorporação da caulinita intercalada com ureia.

O biofilme de manipueira com caulinita intercalada com ureia apresentou uma solubilidade de 29,54%, levemente superior ao de manipueira pura. Apesar de numericamente ter apresentado um valor maior, estatisticamente esses valores não diferiram entre si, dessa forma pode-se afirmar que a adição da caulinita intercalada com ureia não influenciou na solubilidade do material final. Outros trabalhos reportam um aumento significativo na solubilidade de biofilmes de fécula com caulinita intercalada, associando esse fenômeno à alta dispersão da argila, que gera partículas finas originando um aumento na mobilidade entre a cadeia da fécula (MBEY, HOPPE e THOMAS, 2012; TAJLA et. al, 2007; ZEPPA et. al, 2009). Como a dispersão da caulinita intercalada no biofilme não foi efetiva, de modo que é possível perceber partículas da mesma no biofilme a olho nu, esse pode ter sido um dos motivos pelo qual esse comportamento não foi observado.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Os biofilmes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) para identificar os principais grupos funcionais presentes em suas estruturas e verificar se ocorreram mudanças nas ligações ou interações intermoleculares entre a manipueira e os aditivos PVOH e AS. Em ambos os casos, observou-se que todas as amostras apresentaram o mesmo perfil espectral, com algumas mudanças no que se refere à intensidade de absorção dos grupos funcionais e o surgimento de bandas referentes a grupos funcionais dos aditivos.

A Figura 17 mostra os espectros dos biofilmes de manipueira pura, manipueira acrescida de PVOH em três concentrações e do PVOH puro. No biofilme de manipueira pura, observa-se uma banda larga na região de 3000 a 3500 cm^{-1} que se referem à deformação axial dos grupos -OH presentes na cadeia do biofilme e da água adsorvida do meio externo (KUMAR et. al, 2010; VERCELHEZE et. al, 2012). Com a adição do PVOH essas bandas mantêm-se na mesma região, porém tornam-se mais evidentes conforme a concentração do aditivo aumenta. Um pequeno pico em 2993 cm^{-1} , relacionado ao estiramento do grupo -CH, também mantêm-se nos biofilmes acrescidos de PVOH, porém com a mesma intensidade com que absorve na amostra de manipueira pura.

Com a adição do PVOH na formulação, ocorre uma absorção e o aparecimento de uma pequena banda em 1653 cm^{-1} , que, concomitante com a banda de deformação do grupo -OH, é indicativa de ligações de hidrogênio, o que pode confirmar que a maior evidência das bandas localizadas na região de 3500 a 3000 cm^{-1} são indícios de uma maior interação entre o amido da manipueira e o PVOH. Também podem ser visualizadas na figura as bandas agudas e de baixa intensidade de absorção entre 1590 e 1021 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial -COC-, sempre presentes em compostos de amido, que desaparecem na amostra de PVOH (KUMAR et. al, 2010; SIN et. al, 2011).

No espectro do biofilme de PVOH, observa-se que a banda referente à deformação dos grupos OH (na região de 3300 cm^{-1}) é mais intensa e sem formação de “ombros” quando comparado aos biofilmes com manipueira. O pico de média intensidade que absorve em 2940 e 2908 cm^{-1} está ligado ao estiramento dos grupos -CH₂ e é menos evidente nos biofilmes com manipueira. As bandas que aparecem em 1718 e 1422 cm^{-1} referem-se aos estiramentos assimétricos e simétricos das vibrações -COO, respectivamente, e nos biofilmes com manipueira, a medida que a concentração de PVOH aumenta, essas bandas se tornam mais intensas. Em 1085 cm^{-1} ocorre uma absorção relacionada ao grupo -COH. Ao ser adicionado aos biofilmes de manipueira, em qualquer concentração, a intensidade dos picos de absorção de PVOH em 2940, 2908, 1085 e 829 cm^{-1} diminuem, e alguns picos desaparecem devido à interação entre o amido da manipueira e o PVOH (SIN et. al, 2010; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006).

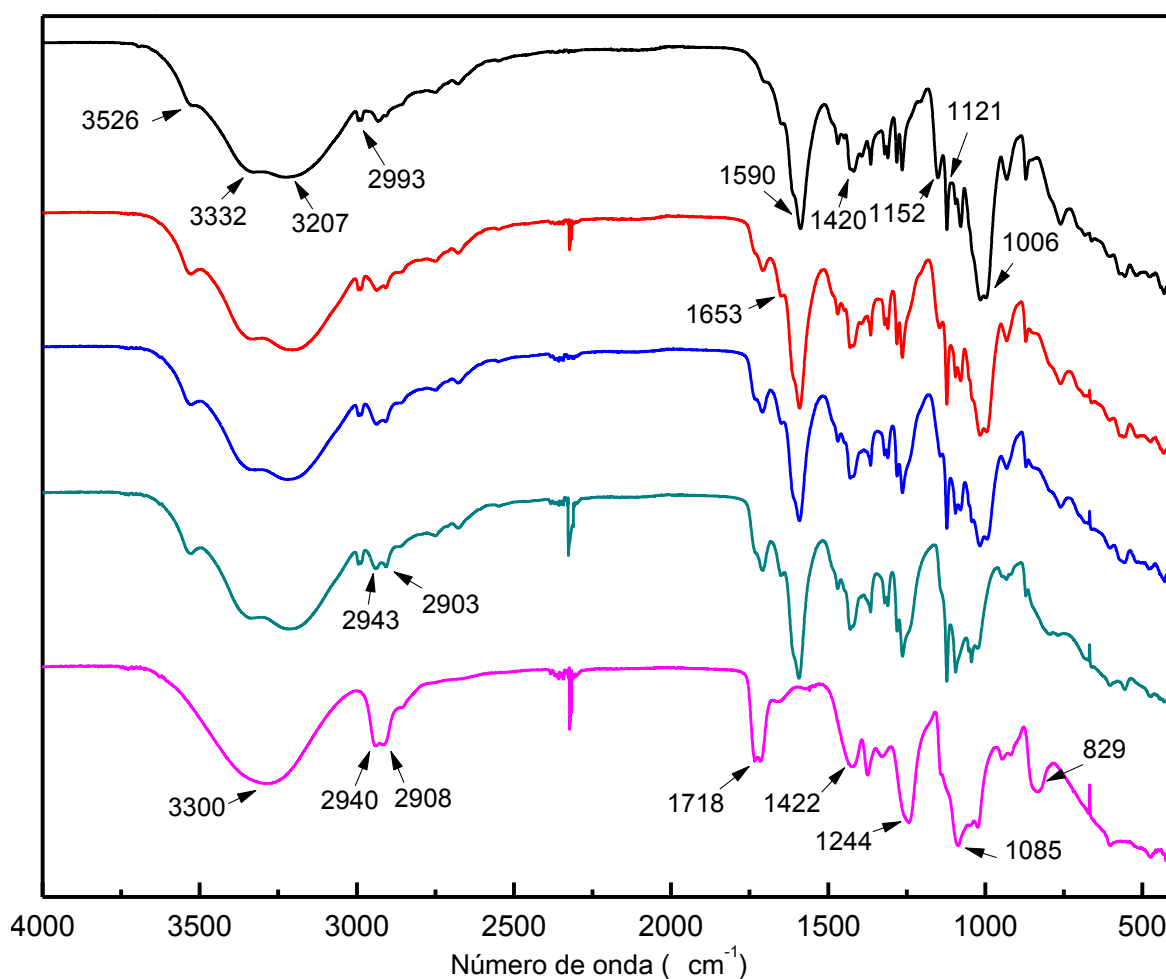


Figura 17 – Espectros de infravermelho dos biofilmes de manipueira pura (—), manipueira + 1%PVOH (—), manipueira + 1,5%PVOH (—), manipueira + 2%PVOH (—) e 2%PVOH (—)

Os espectros dos biofilmes de manipueira pura e manipueira com AS em três concentrações, bem como do AS puro estão apresentados na Figura 18. Assim como nos espectros dos biofilmes com PVOH discutidos acima, estes se mostraram semelhantes, diferindo somente na intensidade de absorção e no surgimento de algumas bandas referentes ao aditivo.

O espectro do biofilme de AS puro apresentou uma banda em 3278 cm^{-1} característica do estiramento -OH , sugerindo uma forte interação do biofilme com a água, devido à intensidade da banda. Uma banda de baixa intensidade aparece em torno de 2930 cm^{-1} e refere-se ao estiramento CH_2 , tornando-se menos evidente quando o aditivo é adicionado à manipueira, independente da sua concentração. As bandas em 1592 e 1407 cm^{-1} , são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, do grupamento COO^- , além de caracterizar a possível

presença do íon carboxilato na estrutura do biofilme, que permanecem presentes nos biofilmes com manipueira (VERCELHEZE et. al, 2012). Com a adição do AS na manipueira, houve uma redução perceptível dessas bandas, porém, sem deslocamento na faixa de números de onda (SÓCRATES, 2001). A banda em 1026 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C-O, também observada na manipueira, enquanto que a banda em 820 cm^{-1} é identificada como estiramento -CCH (SARTORI et. al, 1997). Não foram observadas bandas características de ligações sugerindo a ausência de interações químicas mais fortes entre o amido da manipueira e o alginato de sódio. (ALVAREZ-LORENZO et. al, 2001; ZHANG, 1999)

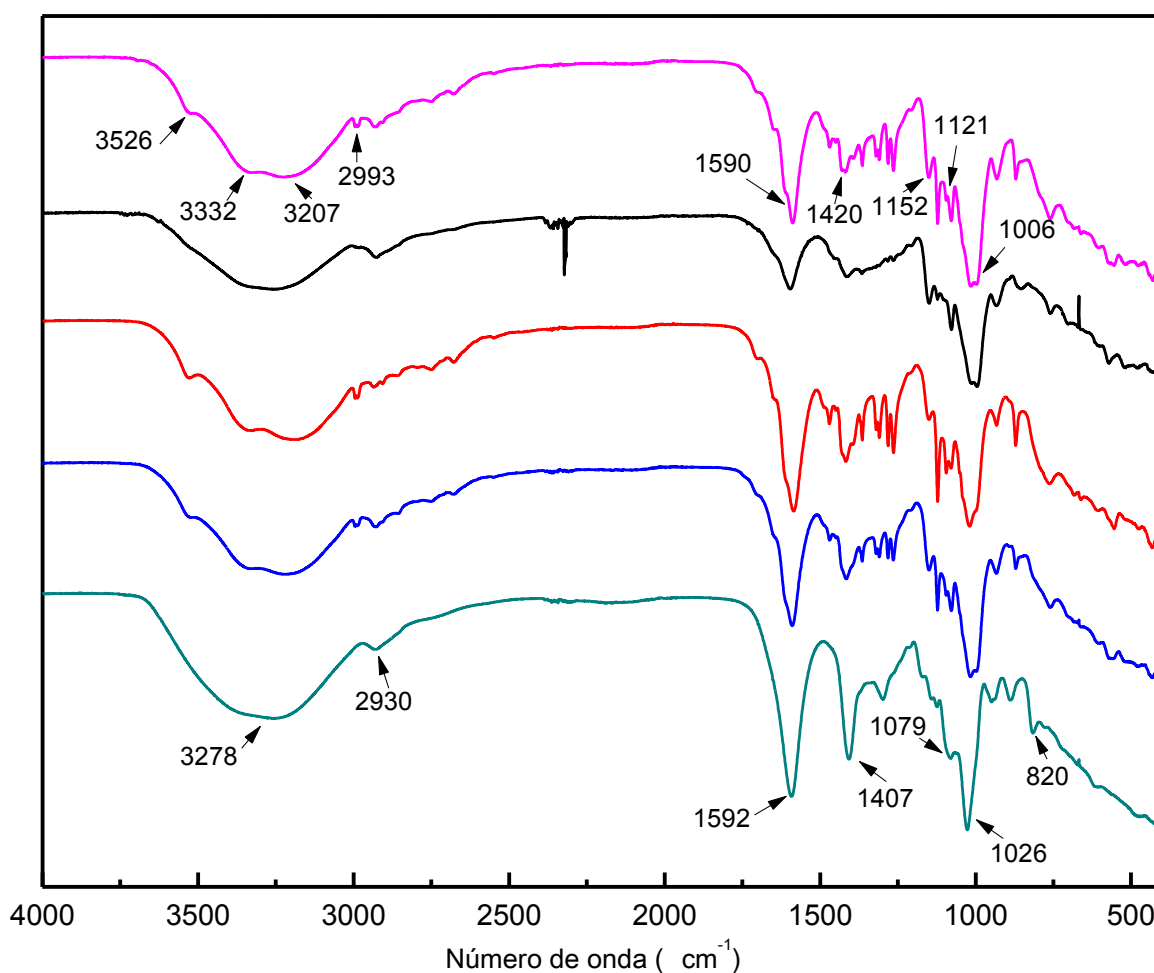


Figura 18 - Espectros de infravermelho dos biofilmes de manipueira pura (—), manipueira + 0,5%AS (—), manipueira + 1%AS (—), manipueira + 1,5%AS (—) e 1,5%AS (—)

Diversos autores constataram que a incorporação de aditivos não modificam a natureza das ligações químicas existentes nas cadeias formadas nos biofilmes de amido, de modo que as bandas características do amido nos diferentes tipos de biofilmes estudados permanecem, apenas com leves deslocamentos ou intensidades diferentes, que indicam uma maior ou menor interação entre os aditivos e o amido polimerizado (VERCELHEZE et. al, 2012; MBOUGUENG et. al, 2012; BODIRLAU, TEACA e SPIRIDON, 2012).

4.2.5 Análise térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças das propriedades físicas ou químicas de um material em função da temperatura ou do tempo enquanto este é submetido a um programa controlado. A exposição a temperaturas elevadas pode alterar a estrutura química e as propriedades físicas dos materiais, por isso, a curva de degradação térmica mostra um perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta, ou seja, a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico o mais próximo possível de suas características iniciais (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Na Figura 19 estão apresentados os termogramas referentes aos biofilmes de manipueira pura e de manipueira com PVOH, nas três concentrações utilizadas. Observa-se que o perfil de perda de massa para as amostras estudadas é muito semelhante, pois são observadas duas perdas de massa principais, acompanhadas por eventos endotérmicos. A primeira perda refere-se à desidratação das amostras e a segunda à decomposição da matéria orgânica, sendo estas similares para todas as amostras. Como os biofilmes foram secos em estufa anteriormente à análise térmica, a desidratação quantificada na termogravimetria pode ser interpretada com a água ligada à estrutura, e não absorvida do meio externo.

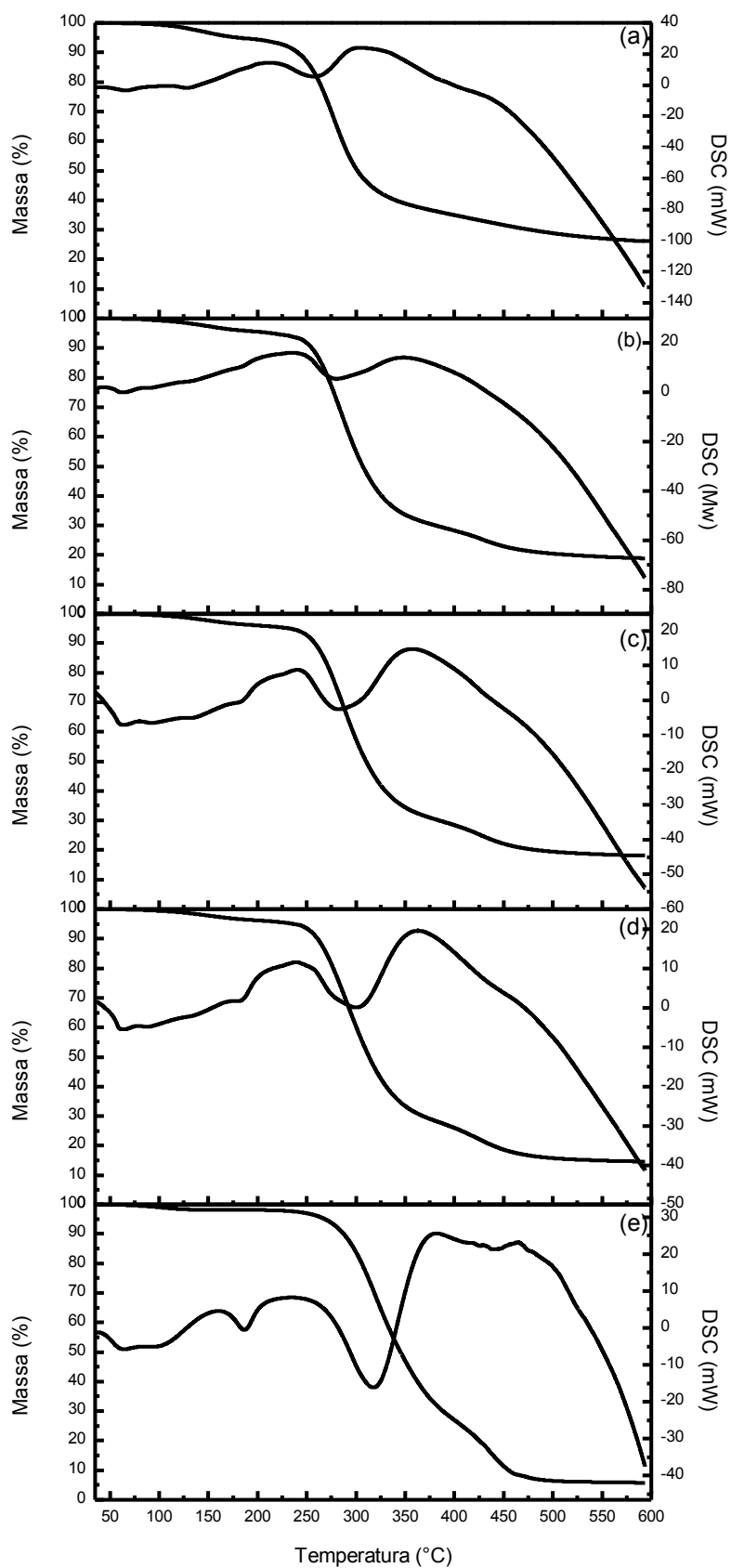


Figura 19 – Termogramas das amostras de biofilme de manipueira pura (a), manipueira + 1%PVOH (b), manipueira + 1,5%PVOH (c), manipueira + 2%PVOH (d) e 2%PVOH (e)

Como pode ser observado na Tabela 9, a quantificação da perda de água (desidratação) foi inversamente proporcional à concentração de PVOH, de modo que quanto maior a sua concentração no biofilme, menor a quantidade de água encontrada.

Tabela 9 – Perda de massa do primeiro estágio de decomposição referente à desidratação dos biofilmes com PVOH

Biofilme	Água de composição (%)	Resíduo (%)
Manipueira pura	3,32	26,24
Manipueira + 1%PVOH	2,64	19,25
Manipueira + 1,5%PVOH	2,35	18,37
Manipueira + 2%PVOH	2,17	14,94
2%PVOH	1,91	5,874

Tang e Alavi (2011) afirmam que, pelo fato da fécula e do PVOH serem moléculas altamente polares e possuírem muitos grupos hidroxila (-OH) em suas estruturas, estes grupos tendem a formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares entre si no momento de formação dos biofilmes, o que limita a absorção da água utilizada para formação da solução filmogênica, portanto, quanto maior a concentração de PVOH utilizada, menor é a quantidade de água que o biofilme final terá na sua composição.

No termograma do biofilme de manipueira pura é possível observar dois principais eventos de perda de massa: desidratação na primeira etapa e decomposição na segunda. A desidratação ocorreu até a temperatura de aproximadamente 215 °C, correspondente ao pico endotérmico em 166 °C. A segunda perda de massa do composto ocorre a partir de 215 °C e vai até aproximadamente 380 °C, com pico exotérmico correspondente em 298 °C, gerando um resíduo de 26,24%. Como a matéria prima utilizada para a produção de biofilmes neste trabalho se trata de um resíduo industrial, possivelmente existam compostos inorgânicos que podem estar elevando o teor de resíduos.

As curvas dos biofilmes com PVOH se mostraram semelhantes entre si e permitiram observar que durante o seu aquecimento, ocorre o aparecimento de um evento a mais do que o do biofilme de manipueira sem aditivos, que pode se referir à degradação do PVOH. Quanto maior a concentração de PVOH na amostra, mais intensa é esta perda, que ocorre entre 350 e 500 °C. Essa similaridade entre os

termogramas de manipueira pura e de manipueira com PVOH demonstra que a concentração do aditivo não influenciou na estabilidade térmica dos materiais produzidos e nas quantidades estudadas. Foi observado também que, quanto maior a quantidade de PVOH na formulação, mais intenso é o pico exotérmico correspondente a sua degradação. Resultados semelhantes foram encontrados por Sin et. al (2011), os quais estudaram biofilmes de fécula de mandioca e PVOH. Os resíduos finais foram quantificados em 19,25% (manipueira + 1%PVOH), 18,37% (manipueira + 1,5%PVOH), 14,94% (manipueira + 2%PVOH) e 5,87% (2%PVOH).

No biofilme de PVOH puro, há duas perdas de massa distintas nas faixas de temperaturas de 263 e 401 °C e 401 e 508 °C, com picos endotérmicos correspondentes no DSC, em consonância com os resultados obtidos por El-Sayed et. al (2011) e Peng e Kong (2007).

Os termogramas dos biofilmes com AS, apresentados na Figura 20, também se mostraram semelhantes entre si e permitiram observar que durante o seu aquecimento, ocorre a diminuição do intervalo de degradação no evento principal conforme a concentração desse aditivo aumenta, além de o pico exotérmico referente a essa degradação ficar mais intenso. No biofilme com 0,5% de AS, a temperatura final da segunda etapa de perda de massa acontece em 353 °C, com o biofilme com 1% de AS ocorre em 336 °C e com 1,5%AS em 332 °C. No biofilme de 1,5%AS puro, essa degradação termina em 306 °C, o que pode indicar que o AS diminui a estabilidade térmica dos materiais desenvolvidos.

Nos biofilmes com AS o observado em relação à desidratação foi inverso ao ocorrido com PVOH: quanto maior a concentração do aditivo, maior foi a quantificação de água no biofilme, como pode se observado na Tabela 10. Galus e Lenart (2012) afirmam que o AS, em biofilmes de amido, atuam como agentes plastificantes no material, que diminuem as interações intermoleculares dos dois compostos, facilitando a absorção de água, o que poderia justificar o encontrado nesse estudo.

Tabela 10 – Perda de massa do primeiro estágio de decomposição referente à desidratação dos biofilmes com AS

Biofilme	Desidratação (%)	Resíduo (%)
Manipueira pura	3,32	26,24
Manipueira + 0,5%AS	3,42	25,89
Manipueira + 1%AS	3,68	30,22
Manipueira + 1,5%AS	4,8	30,11
0,5%AS	11,47	9,74

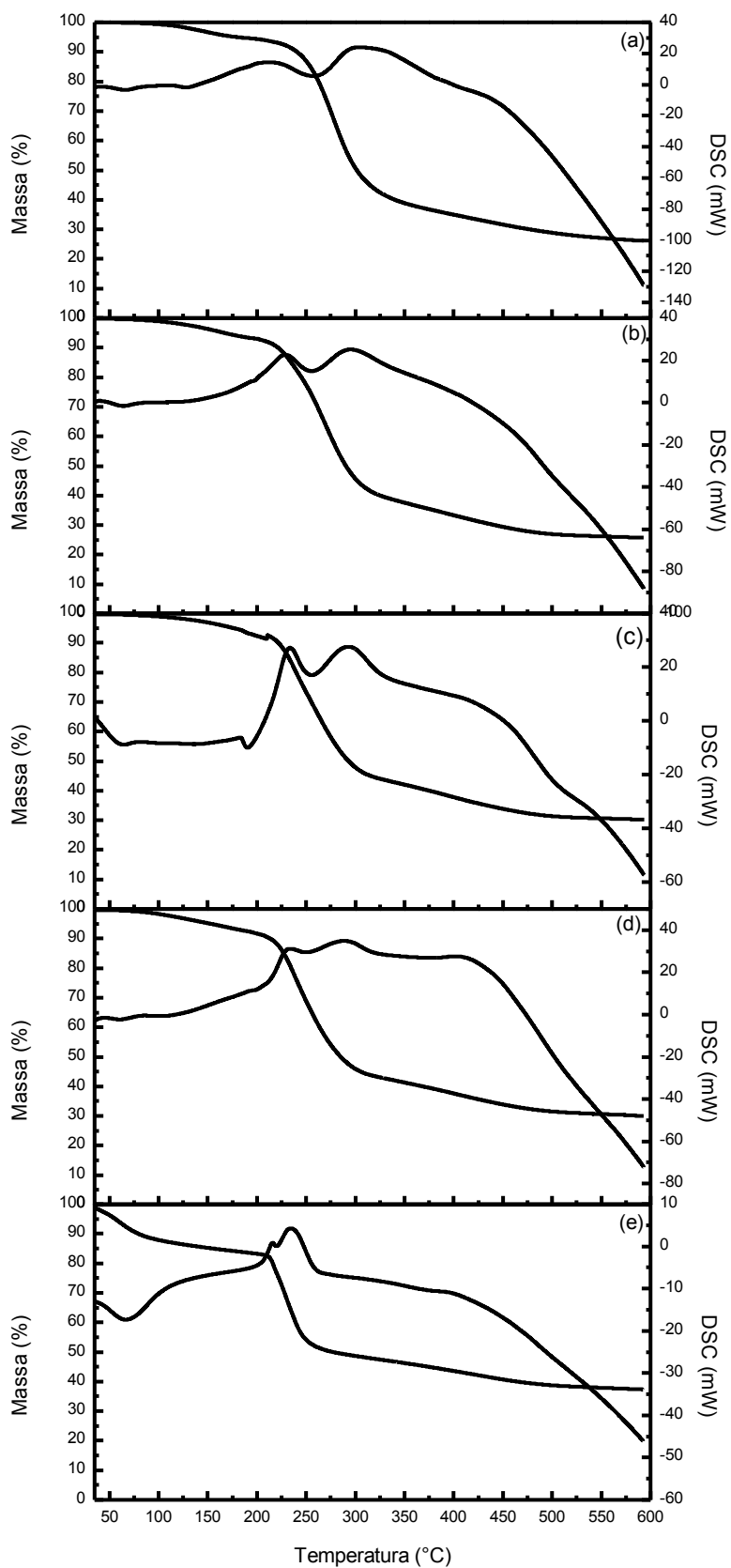


Figura 20 - Termogramas das amostras de biofilme de manipueira pura (a), manipueira + 0,5%AS (b), manipueira + 1%AS (c), manipueira + 1,5%AS (d) e 1,5%AS (e)

A Figura 21 apresenta os termogramas dos biofilmes de manipueira pura e de manipueira com caulinita intercalada com ureia. Pode-se observar que nos dois casos existem duas etapas visíveis de perda de massa. A primeira, referente à desidratação foi de 3,15% no biofilme com caulinita, não diferindo muito em relação ao biofilme de manipueira pura. A segunda, mais significativa, ocorre entre 210 e 366 °C e pode ser atribuída à decomposição dos compostos orgânicos pertencentes à manipueira. Como o início da segunda degradação nos dois biofilmes é bem próxima (em torno de 210 °C), sugere-se que a estabilidade térmica no biofilme não é afetada pela adição da caulinita. A análise térmica da caulinita intercalada com ureia apresenta um processo de desidroxilação da matriz em uma temperatura próxima a 450 °C, como também uma perda de massa próximo a 300 °C (GARDOLINSKI, WYPYCH e CANTÃO, 2001). Ambos os casos não foram possíveis de ser identificados na TG, pelo fato de que essas degradações ocorrem na mesma temperatura em que os demais compostos da manipueira. Porém, no DSC é possível identificar picos endotérmicos não existentes no biofilme de manipueira pura o que sugere que essas degradações, mesmo ocultas na TG, tenham ocorrido durante a análise térmica. Os resíduos foram quantificados em 44,24% da massa total e atribuídos aos compostos inorgânicos da caulinita intercalada com ureia.

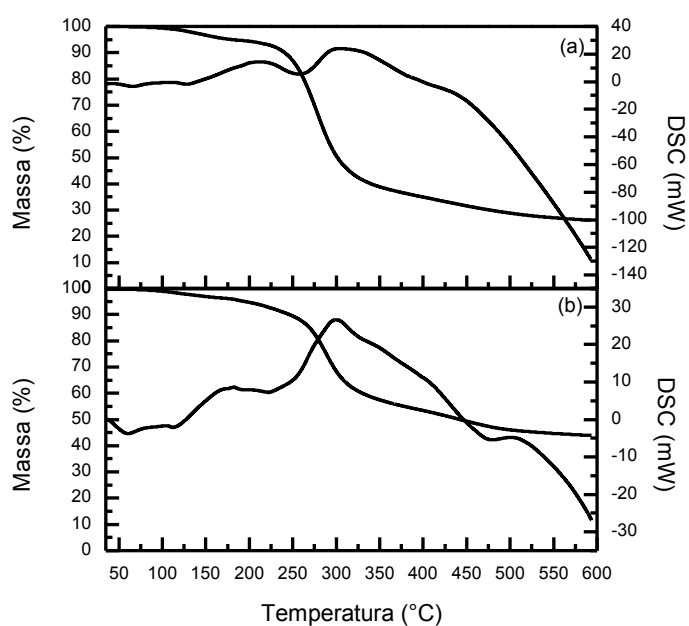


Figura 21 – Termogramas referentes às amostras de manipueira pura (a) e manipueira com caulinita intercalada com ureia (b)

4.2.6 Ensaio mecânico

O conhecimento das propriedades mecânicas dos biofilmes é de extrema importância e trás uma indicação do seu comportamento perante situações que envolvem forças externas. O módulo de elasticidade fornece uma indicação de rigidez, sendo que quanto maior o seu valor, mais rígido e menos elástico é o material. A tensão máxima de ruptura informa a carga máxima possível de ser suportada pelo biofilme até sua ruptura e a alongação nos fornece o quanto o biofilme é capaz de se alongar quando submetido a uma força de tração. A Tabela 11 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos realizados para todas as amostras produzidas.

Tabela 11– Extensão de alongamento dos biofilmes

Amostra	Elongação média (mm)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima de ruptura (MPa)
Manipueira pura	6,465 ^c ± 1,698	245,813 ^c ± 13,772	2,030 ^c ± 0,380
Manipueira + 1%PVOH	20,096 ^b ± 2,182	152,954 ^a ± 15,039	4,846 ^a ± 0,646
Manipueira + 1,5%PVOH	24,695 ^b ± 1,744	95,805 ^b ± 19,304	5,879 ^a ± 0,904
Manipueira + 2%PVOH	35,535 ^a ± 6,930	80,681 ^b ± 12,359	8,997 ^b ± 0,402
2%PVOH	42,492 ^d ± 5,392	105,693 ^a ± 14,238	32,238 ^c ± 4,247
Manipueira + 0,5%AS	2,808 ^c ± 0,123	553,154 ^c ± 13,426	6,922 ^a ± 1,177
Manipueira + 1%AS	2,551 ^c ± 0,495	744,724 ^c ± 23,022	9,823 ^b ± 1,369
Manipueira + 1,5%AS	2,378 ^c ± 0,277	900,889 ^d ± 10,154	11,612 ^b ± 1,649
1,5%AS	2,493 ^c ± 0,420	4332,313 ^e ± 23,040	59,295 ^d ± 25,781
Manipueira + CIU*	3,549 ^c ± 0,373	163,671 ^a ± 3,733	1,658 ^c ± 0,208

CIU*: caulinita intercalada com ureia

O biofilme de manipueira pura apresentou uma alongação média na ruptura de 6,465 mm, com um módulo de elasticidade de 245,813 MPa e uma tensão máxima de ruptura de 2,030 MPa. Com a incorporação do PVOH, as características mecânicas de elasticidade melhoraram, de forma que todos os parâmetros avaliados tiveram mudanças consideráveis. O alongamento na ruptura variou proporcionalmente à concentração de PVOH de 20,086 a 35,535 mm e o módulo de elasticidade foi inversamente proporcional a concentração, com valores entre

152,954 e 80,681 MPa. Essas mudanças indicam que o material se tornou mais dúctil quando comparado ao biofilme de manipueira pura. A tensão máxima de ruptura também aumentou, chegando a valores de até 8,997 MPa, mostrando que o PVOH incorporou aos biofilmes um suporte maior de tensão. Segundo Tang e Alavi (2011), em geral, o PVOH melhora as características mecânicas de biofilmes de amido. Mao et. al (2000) estudando biofilmes de amido de milho encontraram resultado semelhante ao reportado nesse trabalho: tanto o alongamento quanto a tensão máxima de ruptura aumentaram consideravelmente, e atribuíram essa mudança à adição de PVOH na formulação. Eles mencionaram que a adição de PVOH nos biofilmes impede o desenvolvimento de fissuras superficiais, indicando uma boa compatibilidade entre o amido e o PVOH, principalmente devido ao fato de que as duas substâncias possuem grupos hidroxila na sua estrutura e estes grupos tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, que melhoram e fortalecem a mistura de amido e PVOH, gerando interações extensivamente fortes (SIN et. al, 2011).

Segundo Follain et. al (2005) a incorporação do PVOH gera materiais com maior alongamento e tensão na ruptura. Tudorachi et. al (2000) e Mao et. al (2002) avaliaram as propriedades mecânicas da mistura PVOH e amido de milho. Os resultados demonstraram que o PVOH exerce influência principalmente na tensão de ruptura a qual foi aumentada pela maior adição deste componente.

A adição do AS, incorporou aos biofilmes um comportamento contrário ao do PVOH, com um caráter mais rígido do que elástico. O AS apresentou um efeito negativo sobre o alongamento das amostras, que variou de 2,808 a 2,378 mm e o módulo de elasticidade aumentou consideravelmente com valores entre 553,154 a 900,889 MPa, mostrando que quanto maior a concentração de AS, mais rígido se tornou o biofilme. A tensão máxima de ruptura também aumentou, compreendendo valores entre 6,992 e 11,612 MPa. Toda essa variação indica que os biofilmes com AS se tornaram mais rígidos quando comparados aos biofilmes com PVOH. Isso pode ser explicado pelo fato de que a matriz dos biofilmes torna-se mais coesa e firme na presença de AS, devido à maior quantidade de ligações intermoleculares ou possíveis ligações cruzadas que ocorrem entre o AS e a fécula dos biofilmes (RHIM, 2004).

No biofilme de manipueira com caulinita intercalada com ureia, da mesma forma que o AS, diminui o alongamento para 3,549 mm, sendo uma queda de

aproximadamente 54,9% em relação ao de manipueira pura. Apesar disso, conferiu uma menor rigidez, de modo que o módulo de elasticidade caiu para 163, 671 MPa. Já a extensão máxima de ruptura, que foi a menor apresentada entre todas as amostras, resultou em apenas 1,658 MPa, sugerindo que a incorporação da caulinita intercalada com ureia diminui a resistência mecânica dos biofilmes. Segundo alguns autores, esse fato ocorre devido à incorporação de materiais inorgânicos, nesse caso, a caulinita, aumenta a fragilidade do biofilme (CYRAS, MANFREDI e TONTHAT, 2008; WILHELM et. al, 2003; KAEWTATIP e TANRATTANAKUL, 2012)

Como pode ser observado na Figura 22, abaixo, os biofilmes com PVOH se mostraram mais elásticos, pois apresentam fratura característica desse comportamento. Os biofilmes com AS tiveram um alongamento menor e sua ruptura é característica de material mais rígido do que elástico, o mesmo ocorreu com o biofilme de manipueira pura e de manipueira com caulinita intercalada com ureia.

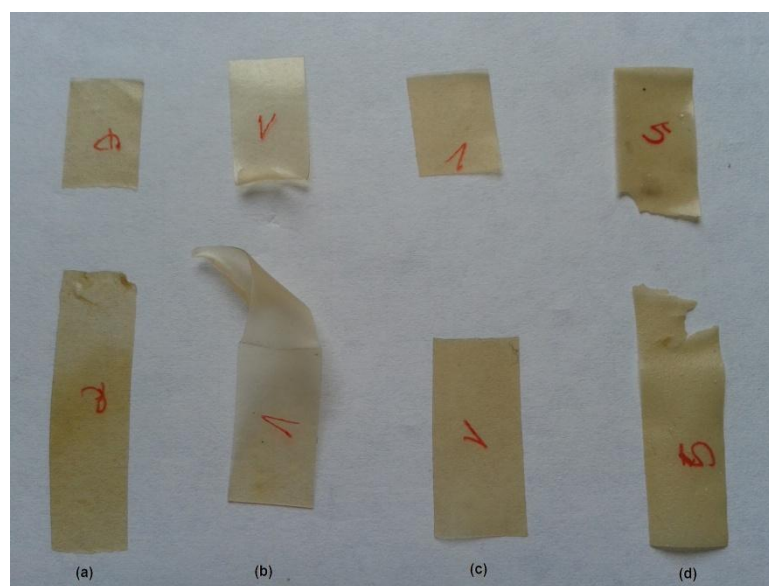


Figura 22 – Imagem das amostras depois do ensaio mecânico: (a) manipueira pura; (b) manipueira + 2%PVOH; (c) manipueira + 1,5%AS e (d) manipueira com caulinita intercalada com ureia

4.3 AVALIAÇÃO DA IMOBILIZAÇÃO DA CAULINITA INTERCALADA COM UREIA NO BIOFILME

4.3.1 Intercalação da ureia em caulinita

Os difratogramas de raios X da caulinita, da ureia e do produto obtido a partir da intercalação entre as mesmas estão apresentados na Figura 23. O menor ângulo obtido para o produto intercalado, quando comparado à caulinita sem intercalação, indica um maior espaçamento interlamelar do produto, que comprova a efetividade da intercalação pela ureia (CHENG et. al, 2010). Pode-se observar que praticamente toda a caulinita foi intercalada, de modo que a reflexão basal da caulinita na região de $2\theta = 12^\circ$ torna-se quase imperceptível após o processo de intercalação, formando um produto com distância interplanar basal de 1,073 nm, com expansão de 0,356 nm em relação à caulinita pura (0,717 nm), expansão levemente inferior ao encontrado por Sun et. al (2010) e Li e Zhang (2010), de 0,400 nm. Um excesso de ureia também pode ser observado no produto intercalado, caracterizado através de uma pequena reflexão na região de $2\theta = 22^\circ$.

A partir das intensidades de absorção dos picos em $2\theta = 8^\circ$ e 12° da caulinita intercalada com ureia, e através do parâmetro %RI (razão de intercalação) pode-se afirmar que 84,8% da caulinita foi efetivamente intercalada. Segundo Sun et. al (2011), a reação de intercalação mecanoquímica ocasiona um aumento da área superficial das partículas, juntamente com a quebra das ligações de hidrogênio, aumentando a intercalação. Outros autores, utilizando intercalação mecanoquímica, porém com moinho de bolas, obtiveram uma %RI de quase 100% e um aumento do espaçamento basal de 0,72 nm para 1,07 nm. (MAKÓ et. al, 2009) e observaram que com apenas 2 horas de reação foi possível se obter uma %RI de 90% (SUN et. al, 2011).

Os picos agudos e bem definidos no difratograma da caulinita são referentes aos planos cristalográficos e caracterizam uma caulinita bem cristalizada (GARDOLINSKI e LAGALY, 2005; CHOO e KIM, 2004). Segundo Santos (1989) os ângulos de difração referentes a uma caulinita bem cristalizada são em $2\theta = 12,38^\circ$,

24,90° e 38,42°, que muito se aproximam dos valores mostrados na Figura 23, de onde pode-se concluir que a caulinita utilizada nesse trabalho tem alta cristalinidade.

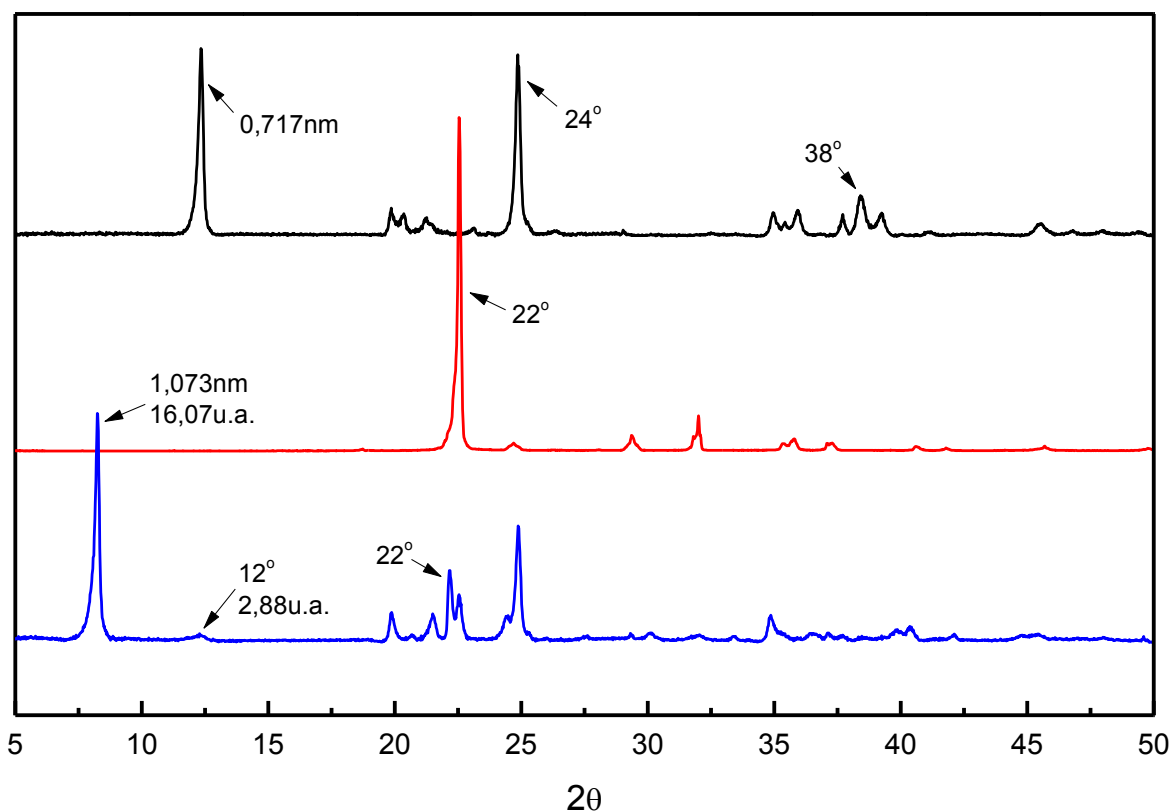


Figura 23 – Difratogramas normalizados de raios X da caulinita (—), da ureia (—) da caulinita intercalada com ureia (—)

As amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada com ureia foram também caracterizadas por IVTF para identificar os principais grupos funcionais presentes e quais possíveis mudanças nas ligações químicas houveram, ocasionadas pelo processo de intercalação a qual os materiais foram submetidos (Figura 24).

No perfil espectral da caulinita, pode-se observar duas bandas agudas de média e baixa intensidades, relativas às hidroxilas localizadas na superfície da caulinita em 3697 e 3653 cm^{-1} , susceptíveis à formação de ligações de hidrogênio com as moléculas intercalantes (JOHNSTON et. al, 2008; CHENG et. al, 2010; LI et. al, 2009).

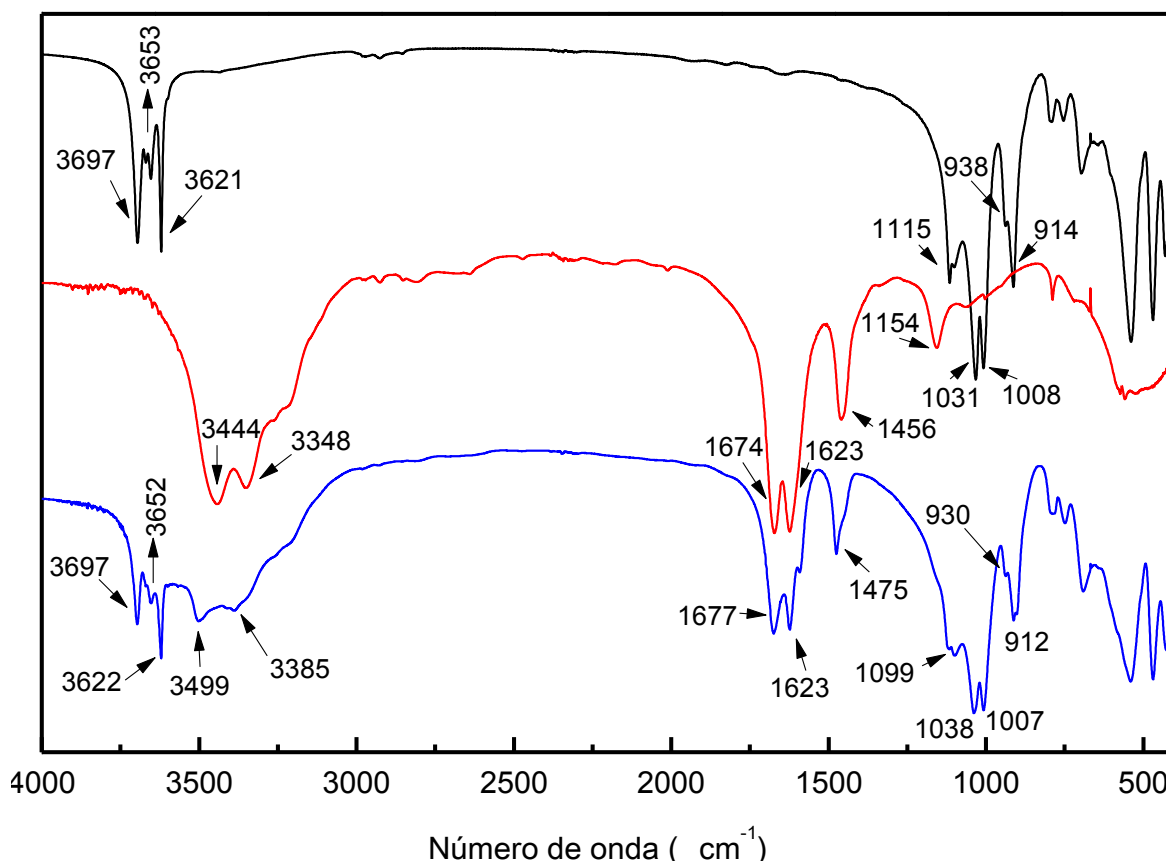


Figura 24 – Espectros de infravermelho normalizados da caulinita (—), ureia (—) e da caulinita intercalada com ureia (—).

Segundo Frost *et. al* (2000) e Balan *et. al* (2001) o pico em 3621cm^{-1} é referente às hidroxilas internas, ou seja, às hidroxilas da superfície interlamelar da caulinita. Li *et. al* (2009) afirmam que, como estas hidroxilas estão localizadas na parte interna da estrutura, não participam das ligações de hidrogênio com as moléculas intercaladas, o que explica o aparecimento do mesmo pico com alta intensidade no produto intercalado.

No produto intercalado, as bandas em 3444 e 3348cm^{-1} observadas no espectro da ureia sofrem um pequeno deslocamento para maiores números de onda, estabelecendo-se em 3499 e 3385cm^{-1} . Estas bandas podem estar associadas à ligação da molécula de ureia às hidroxilas externas da lamela da caulinita, evidenciando o processo de interação da ureia com os grupamentos da hidroxila interlamelares (FUKAMACHI *et. al*, 2007; GARDOLINSKI, 2001).

As bandas em 1674 e 1623cm^{-1} referentes à carbonila da ureia, mantêm-se na caulinita intercalada, porém com uma menor intensidade. A banda em 1456cm^{-1} ,

observada na ureia permanece no composto intercalado, sofrendo um leve deslocamento para 1475 cm^{-1} . Os picos 1115 , 1031 e 1008 cm^{-1} são referentes ao grupo $-\text{SiO}$, encontrados na superfície da caulinita, os quais se mantêm e não sofrem deslocamento no produto intercalado (FARIA et. al, 2009; ELBOKL e DETELLIER, 2008). Os picos em 938 e 914 cm^{-1} , segundo Ilic et. al (2010) e Franco et. al (2004), são referentes ao grupo Al-OH da superfície da estrutura interna e externa, respectivamente. As demais absorções no espectro não apresentam alterações significativas.

4.3.2 Ensaio de lixiviação do biofilme com caulinita intercalada com ureia

O ensaio de lixiviação foi fundamental para a avaliação da liberação do nitrogênio presente nos biofilmes em meio aquoso. Durante a execução desse ensaio, observou-se que, nos maiores tempos de lixiviação (24 e 48 horas), a água utilizada como meio lixiviante apresentava uma cor mais esbranquiçada quando comparada aos tempos mais curtos, sugerindo que a caulinita intercalada com ureia, de coloração naturalmente branca, não fica imobilizada no biofilme em contato com a água por muito tempo e é lixiviada para o meio externo. Para confirmar essas observações, realizaram-se a quantificação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e difratometria de raios X (DRX), a fim de verificar a liberação da caulinita intercalada com ureia, consequentemente o nitrogênio, por meio da lixiviação para o meio externo.

4.3.2.1 Determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl

O resultado da determinação de nitrogênio das amostras dos ensaios de lixiviação apresenta-se na Tabela 12. Como já discutido na seção 4.1, que se trata da caracterização da manipueira, o resíduo apresenta em sua composição uma pequena quantidade de nitrogênio, possivelmente proveniente das proteínas presentes na estrutura da mandioca, que são arrastadas juntamente com a

manipueira durante o processo industrial de extração da fécula. Desse total quantificado no resíduo *in natura*, somente 0,46% de nitrogênio permaneceu após o processo de formação do biofilme.

Com a adição da caulinita intercalada com ureia, o teor de nitrogênio determinado foi elevado para 3,54%, compreendendo o nitrogênio presente no biofilme e o adicionado pelo produto intercalado, representado na Tabela 12 como nitrogênio total. Dessa forma, atribui-se à caulinita intercalada com ureia, somente uma quantidade de 3,08% de nitrogênio, sendo o resultado da subtração do nitrogênio total pelo nitrogênio do biofilme de manipueira com caulinita intercalada com ureia.

No ensaio de lixiviação, os teores de nitrogênio nos biofilmes caíram significativamente. Já no primeiro tempo do ensaio (de 1,5 h) a concentração de nitrogênio caiu para 0,82%, representando uma perda de 73,37% em relação ao nitrogênio incorporado ao biofilme. Conforme o tempo da lixiviação foi aumentando, o teor de nitrogênio foi diminuindo, onde no último ensaio (de 48 h) não foi possível ser determinado o nutriente.

Tabela 12 – Resultados de determinação de nitrogênio dos ensaios de lixiviação

Amostra	Nitrogênio total (%)	Nitrogênio da CIU* (%)	Porcentagem de perda (%)
Manipueira pura	0,46 ^{de}	-	-
Manipueira + CIU*	3,54 ^a	3,08	-
Lixiviação 1,5h	1,28 ^b	0,82	73,37
Lixiviação 3h	0,74 ^c	0,58	81,17
Lixiviação 6h	0,73 ^{cd}	0,55	82,14
Lixiviação 12h	0,64 ^{cd}	0,37	87,98
Lixiviação 24h	0,61 ^{cd}	0,31	89,93
Lixiviação 48h	0,26 ^e	0,00	100,00

*CIU: caulinita intercalada com ureia

Na Figura 25 pode ser observada a proporcionalidade inversa entre o tempo de lixiviação e o teor de nitrogênio quantificado nos biofilmes e a proporcionalidade direta entre o tempo de lixiviação e a porcentagem de perda de nitrogênio.

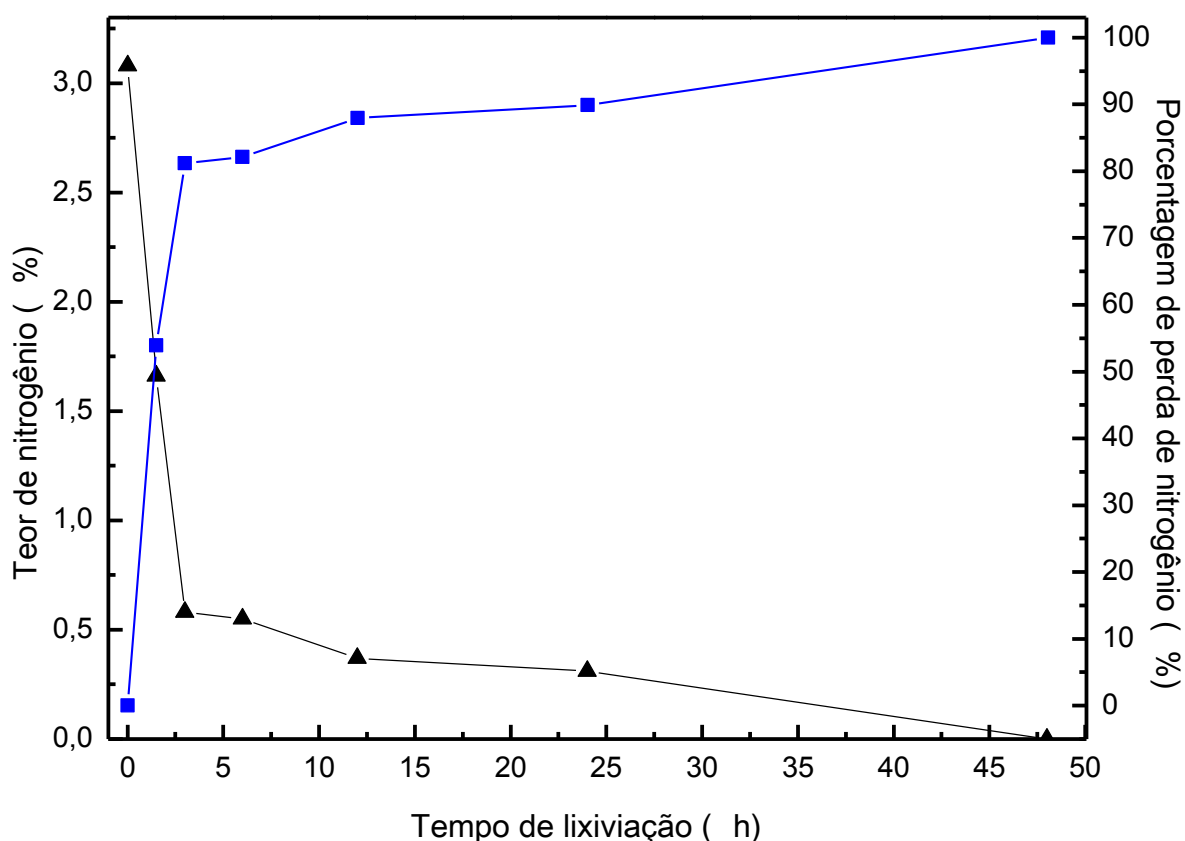


Figura 25 – Gráfico referente ao teor de nitrogênio (▲) e a porcentagem de perda de nitrogênio (■) em função do tempo de lixiviação.

4.3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Na Figura 26 estão dispostos os espectros de infravermelho referentes aos ensaios de lixiviação dos biofilmes de manipueira com caulinita intercalada com ureia. Não foram observadas diferenças significativas em nenhum dos tempos de lixiviação utilizados no ensaio. Observa-se para todas as amostras, uma banda larga de absorção na região de 3435 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações O-H e em torno de 2929 cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico das ligações C-H. É possível observar também a presença das bandas referentes ao estiramento das hidroxilas internas e externas da caulinita em aproximadamente 3698 e 3621 cm^{-1} , mostrando que a caulinita ainda permanece na matriz, bem como as bandas em aproximadamente 1626 e 1031 cm^{-1} referentes à carbonila da ureia, o que sugere

que a ureia permanece imobilizada na matriz polimérica mesmo após o material ser submetido aos diferentes tempos de lixiviação.

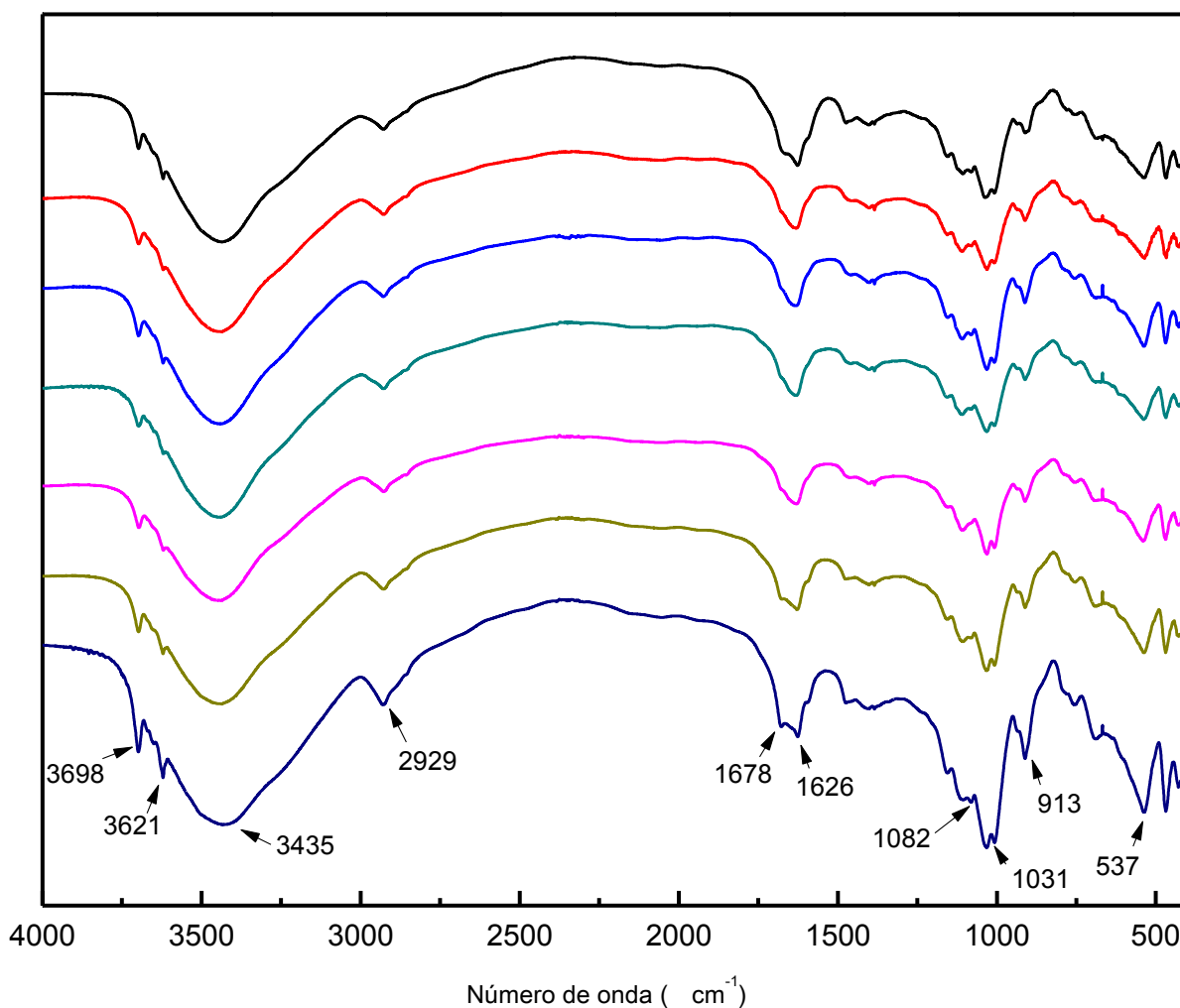


Figura 26 - Espectros normalizados de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de lixiviação nos tempos de 0h (—), 1,5h (—), 3h (—), 6h (—), 12h (—), 24h (—) e 48h (—)

4.3.2.3 Difractometria de raios X

A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios X referentes às amostras de biofilme com caulinita intercalada com ureia resultantes do ensaio de lixiviação. Percebe-se que a reflexão característica da intercalação em $2\theta = 8^\circ$, desaparece

nas amostras dos biofilmes lixiviados, porém o pico em $2\theta = 24^\circ$, característico da caulinita, permanece na mesma região, sugerindo que a intercalação da ureia foi desfeita, porém a caulinita permanece parcialmente presente na matriz polimérica.

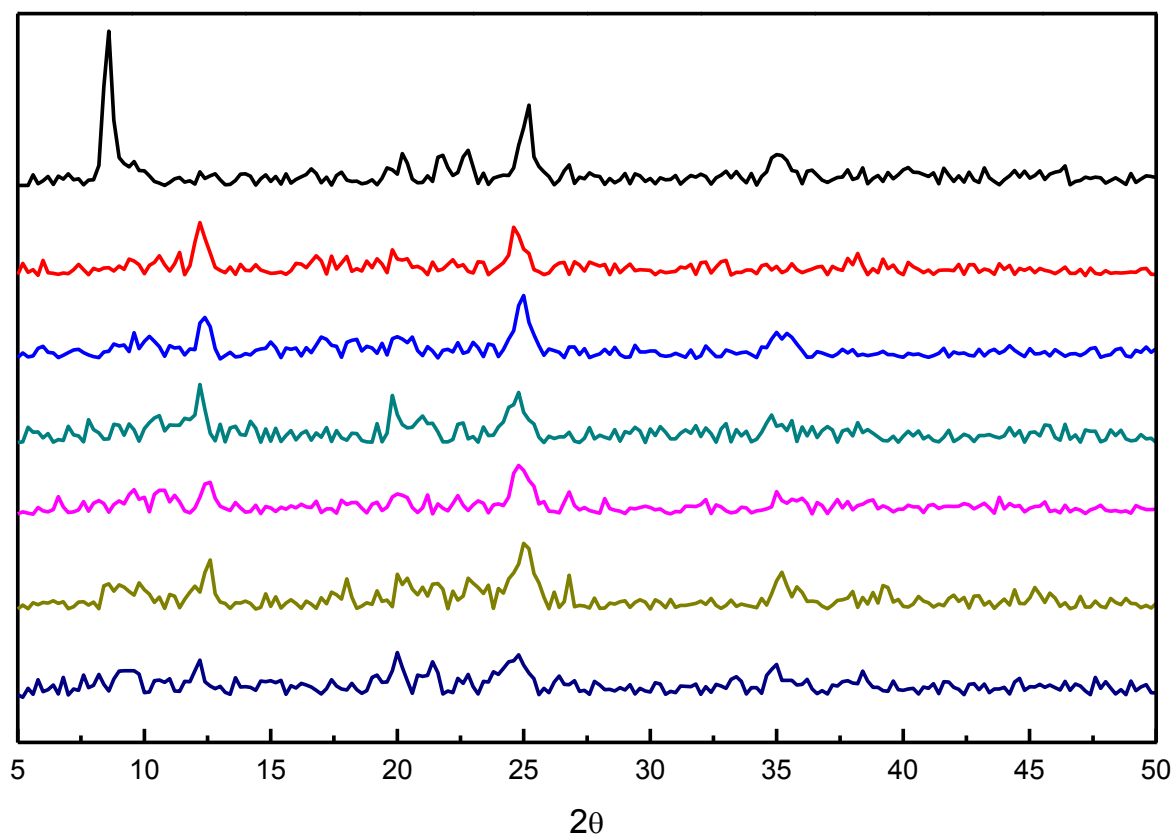


Figura 27 – Difrátogramas de raios X normalizados referentes aos ensaios de lixiviação nos tempos de 0h (—), 1,5h (—), 3h (—), 6h (—), 12h (—), 24h (—) e 48h (—).

A Tabela 13 apresenta as áreas dos picos característicos do produto da caulinita intercalada com ureia. Os dados observados para as lixiviações na região de $2\theta = 8^\circ$ não foram possíveis de serem determinados devido ao ruído, porém dados de IVTF mostram que a caulinita intercalada com ureia ainda está presente nas amostras. A partir do primeiro tempo de lixiviação (1,5h) a ureia é observada em menor concentração no espaçamento interlamelar da caulinita, sendo comprovado o aumento da caulinita pura pelo aparecimento da reflexão basal em $2\theta = 12^\circ$. O decréscimo dessa área, proporcional ao aumento do tempo de lixiviação, sugere que a caulinita esteja sendo liberada para o meio aquoso, estando parcialmente imobilizada na matriz polimérica.

Tabela 13 – Áreas dos picos em $2\theta = 8^\circ$ referente à caulinita intercalada com ureia e em $2\theta = 12^\circ$ referente à caulinita pura dos biofilmes lixiviados

Amostra	Área do pico em $2\theta = 8^\circ$	Área do pico em $2\theta = 12^\circ$
Sem lixiviação	3,802	-
Lixiviação 1,5h	-	1,976
Lixiviação 3h	-	1,665
Lixiviação 6h	-	1,362
Lixiviação 12h	-	1,185
Lixiviação 24h	-	1,037
Lixiviação 48h	-	0,596

4.3.3 Ensaio de aquecimento do biofilme com caulinita intercalada com ureia

4.3.3.1 Determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl

Os dados apresentados na Tabela 14 são resultados da determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl das amostras dos biofilmes de manipueira com caulinita intercalada com ureia que passaram pelo ensaio de aquecimento, em diferentes temperaturas. Os resultados mostram a presença de nitrogênio mesmo após o ensaio de 170°C , indicando um aumento na permanência da ureia no material intercalado e imobilizado na matriz polimérica, pois dados da literatura indicam que a caulinita intercalada sem imobilização mantinha a ureia a até 160°C (FUKAMACHI et. al, 2007).

Tabela 14– Resultados da determinação de nitrogênio dos ensaios de aquecimento

Amostra	Nitrogênio total (%)	Nitrogênio da CIU* (%)	Percentagem de perda (%)
Manipueira pura	0,46 ^b	-	-
Manipueira + CIU*	3,54 ^a	3,08	-
Aquecimento 100°C	3,42 ^a	2,96	3,89
Aquecimento 150°C	3,39 ^a	2,93	4,87
Aquecimento 160°C	3,30 ^a	2,84	7,79
Aquecimento 170°C	3,08 ^a	2,62	14,93
Aquecimento 200°C	0,29 ^b	0,00	100,00

*CIU: caulinita intercalada com ureia

Na Figura 28 pode ser observada a proporcionalidade inversa entre a temperatura de aquecimento e o teor de nitrogênio quantificado nos biofilmes e a proporcionalidade direta entre a temperatura de aquecimento e a porcentagem de perda de nitrogênio.

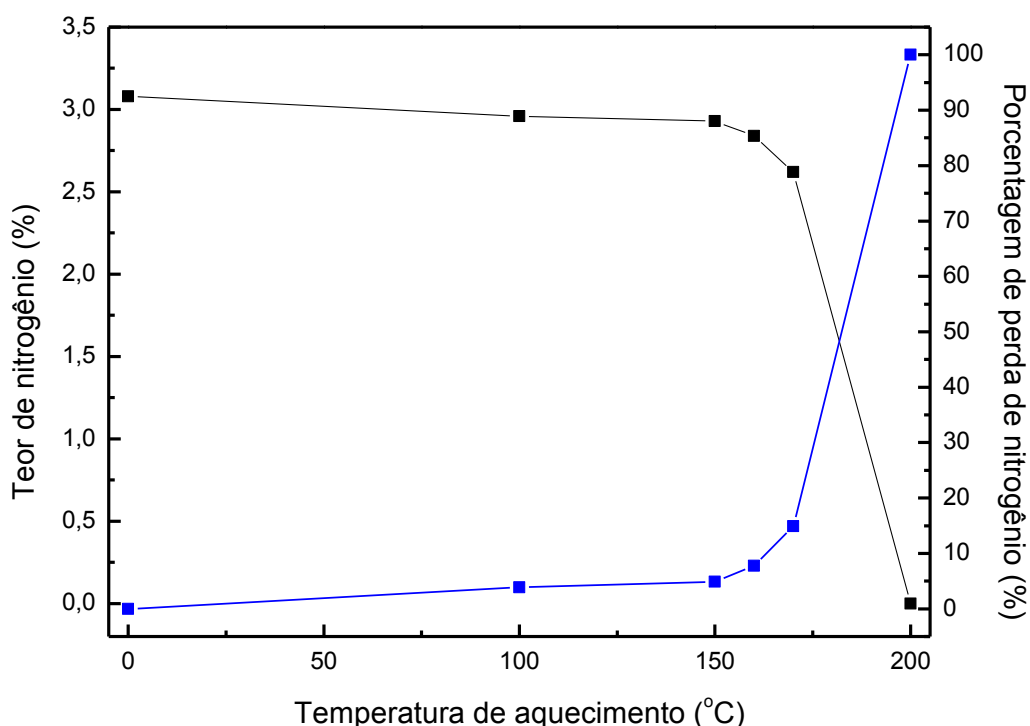


Figura 28 - Gráfico referente ao teor de nitrogênio (■) e a porcentagem de perda de nitrogênio (■) em função da temperatura de aquecimento

4.3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Na Figura 29 estão dispostos os espectros de infravermelho referentes aos ensaios de aquecimento. Analogamente aos ensaios de lixiviação, não foram observadas diferenças em nenhuma das temperaturas de aquecimento utilizadas nesse ensaio. Em todos os casos, observa-se uma banda larga de absorção próxima a 3400 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações O-H e em torno de 2929

cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico das ligações C-H. É possível observar também a presença das bandas referentes ao estiramento das hidroxilas internas e externas da caulinita em aproximadamente 3698 e 3621 cm^{-1} , bem como as bandas em aproximadamente 1626 e 1031 cm^{-1} referentes à carbonila da ureia, o que sugere que a ureia permanece imobilizada na matriz polimérica mesmo após o material ser submetido aos diferentes temperaturas de aquecimento, o que foi comprovado através das análises de nitrogênio pelo método de Kjeldahl e por difração de raios X.

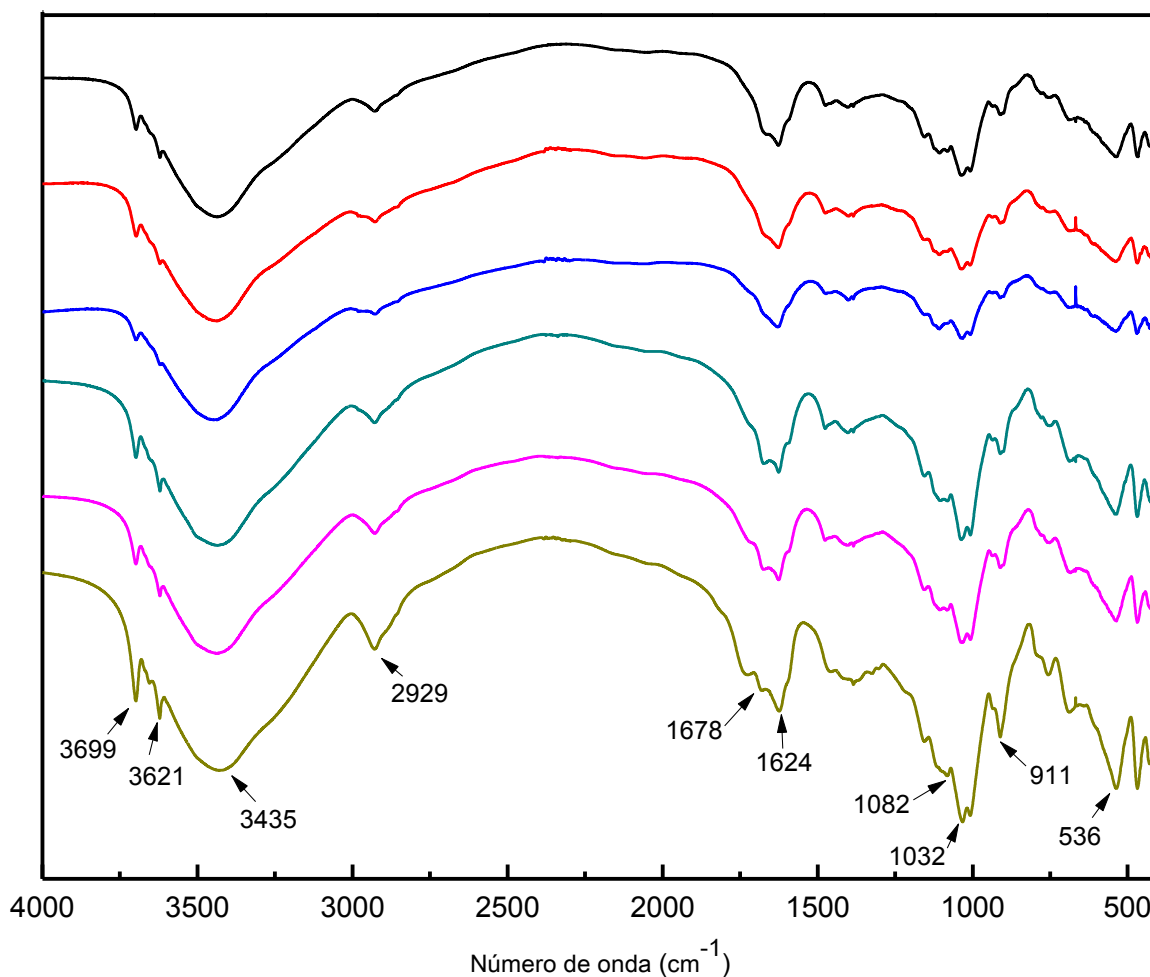


Figura 29 – Espectros de infravermelho referentes ao ensaio de aquecimento nas temperaturas de: sem aquecimento (—), 100°C (—), 150°C (—), 160°C (—), 170°C (—) e 200°C (—).

4.3.3.3 Difractometria de raios X

Na Figura 30 estão dispostos os difratogramas de raios X das amostras de biofilme com caulinita intercalada com ureia que passaram pelo ensaio de aquecimento, em diferentes temperaturas. Pode-se observar que até a temperatura de 170 °C o produto intercalado permanece na matriz polimérica, sem grandes modificações, como pode ser verificado na Tabela 11, que mostra as áreas das reflexões características. Na temperatura de 170 °C, o difratograma de raios X apresenta um pequeno sinal de uma reflexão em $2\theta=12^\circ$ indicativa do início da saída do produto da intercalação e formação de caulinita sem ureia intercalada. Em 200 °C, o difratograma se assemelha ao da caulinita original (apresentado anteriormente), sugerindo que nessa temperatura, a ureia intercalada foi removida da caulinita.

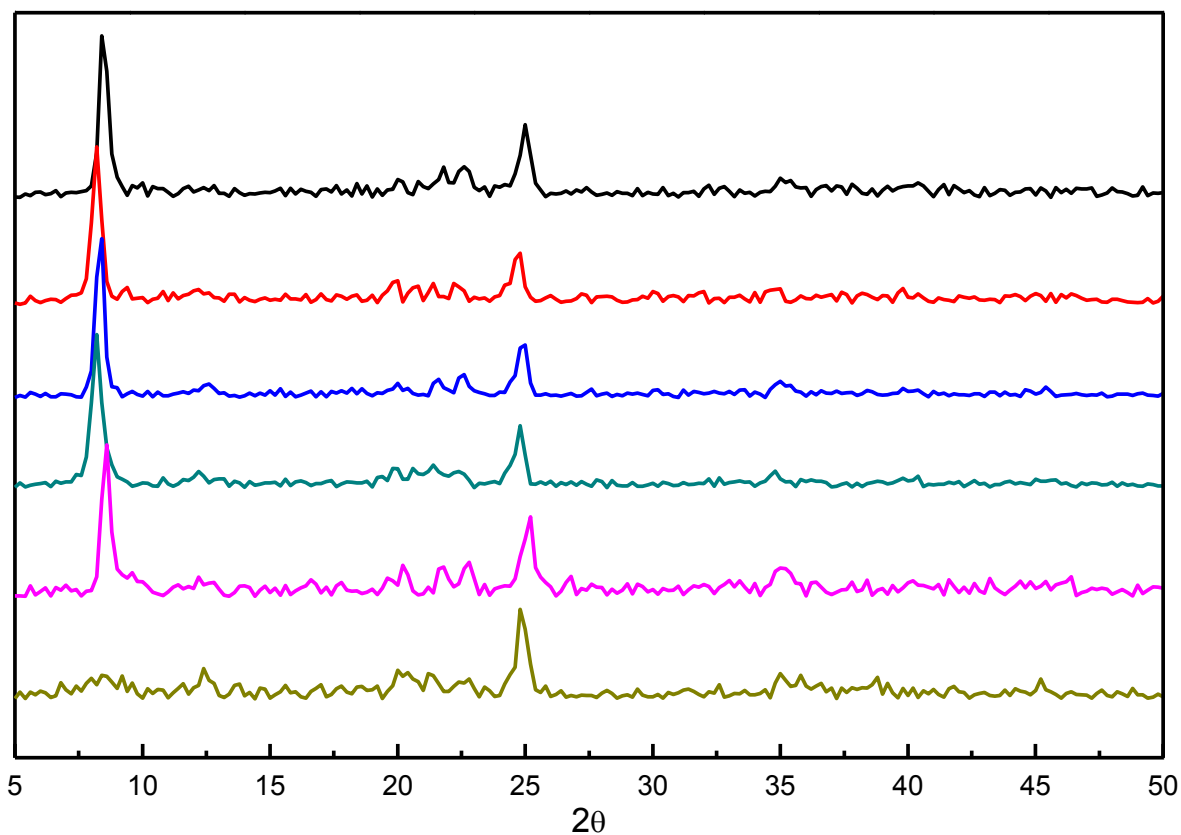


Figura 30 - Difratomogramas de raios X normalizados referentes aos ensaios de aquecimento nas temperaturas de: sem aquecimento (—), 100°C (—), 150°C (—), 160°C (—), 170°C (—) e 200°C (—)

A Tabela 15 apresenta as áreas dos picos característicos do produto da caulinita intercalada com ureia. Os dados observados na Tabela para as amostras aquecidas em diferentes temperaturas mostram que até 170 °C a caulinita intercalada com ureia permanece na matriz polimérica. A partir dessa temperatura, em 200 °C o pico característico da caulinita pura aparece, sugerindo que a ureia intercalada é removida nessas temperaturas.

Tabela 15 – Áreas dos picos em $2\theta = 8^\circ$ referente à caulinita intercalada com ureia e em $2\theta = 12^\circ$ referente à caulinita pura dos biofilmes aquecidos

Amostra	Área do pico em 8°	Área do pico em 12°
Sem aquecimento	4,713	-
Aquecimento 100°C	4,374	-
Aquecimento 150°C	4,317	-
Aquecimento 160°C	4,268	-
Aquecimento 170°C	3,800	-
Aquecimento 200°C	-	0,996

5 CONCLUSÃO

Através da caracterização da manipueira foi possível comprovar que esse resíduo é potencialmente poluidor devido à sua alta carga de matéria orgânica, confirmada pelos altos valores de DBO e DQO. É de fundamental importância um tratamento rigoroso antes de seu descarte em qualquer local, entretanto, como as indústrias processadoras de fécula são geralmente de pequeno porte, isso não ocorre com muita frequência. Sendo assim, é de fundamental importância que se busquem formas de reaproveitamento da manipueira para que se evite os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado desse resíduo.

A produção dos biofilmes com manipueira apresentou ótimos resultados, visto que suas características não diferiram tanto em relação aos biofilmes produzidos a partir de fécula e água. A incorporação do PVOH aos biofilmes promoveu melhores características mecânicas, menor solubilidade e permeabilidade quando comparados aos biofilmes com AS. Essas características devem ser avaliadas e estabelecidas como vantajosas ou não dependendo da aplicação que se deseja.

No caso da imobilização da caulinita intercalada com ureia, o biofilme de manipueira se mostrou eficiente no processo de liberação lenta do nitrogênio quando empregado o ensaio de aquecimento, onde foi quantificado uma perda de apenas 14,93% do nutriente incorporado na matriz em temperatura de 170 °C. Em contrapartida, quando foi avaliada a lixiviação, o resultado não foi satisfatório, de modo que com apenas 1,5h de ensaio foi liberado 73,37% do nitrogênio. Sendo assim, é necessário reavaliar formas de melhorar a imobilização da caulinita intercalada com ureia frente à lixiviação dos biofilmes.

Embora o biofilme de manipueira não tenha sido completamente efetivo na imobilização da caulinita intercalada com ureia, essa pesquisa representa um progresso no que se refere ao estudo desse resíduo, visto que muitas formas de reaproveitamento foram relatadas, porém na forma de biofilmes é um trabalho inédito.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Resolução CNNPA nº 12 de 1978**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_amidos.htm> Acesso em: 27/03/13.

ALMEIDA, D. M. Biofilme de blenda de fécula de batata e celulose bacteriana na conservação de fruta minimamente processada. **Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná – UFPR**, 2010.

ALVAREZ-LORENZO, C. et. al; Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose-sodium carboxymethylcellulose dispersions **Colloid Polym Sci.** v. 279, p. 1045, 2001.

ALVES, V.D. et. al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, 78, 941-946, 2007.

AMARAL, L.; JAIGOBIND, A. G. A.; JAISINGH, S. Dossiê Técnico. Processamento da mandioca. **Instituto de Tecnologia do Paraná. Serviço Brasileiro de Resposta Técnica - SBRT**, 2007. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibictbr>>. Acesso em: 14/02/13.

ANGELLIER-COUSSY, H. et. al, V.; Influence of processing temperature on the water vapour transport properties of wheat gluten based agromaterials. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p.457-461, 2011

ARANHA, I.B.; LUCAS, E.F. Poli(álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 4, p. 174 – 181, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO - **ABAM**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br>> Acesso em: 21/03/2013

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM**. Standard D882. ed. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2001.

BALAN, E. et. al. Inheritance vs. Neof ormation of kaolinite during lateritic soilFormation: a case study in the middle Amazon Basin. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 3, p. 253-259, 2007.

BARDI, M.A.G.; ROSA, D.S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (-caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v.26, n.1, p.43-47, 2007.

BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes a base de pectina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas , v. 25, p. 781-788, dez. 2005.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 01, p. 17-25, set. 2007

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. São Paulo - SP: Ed. Atual, v. 2, 1992.

BODIRLAU, R.; TEACA, C.-A.; SPIRIDON, I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. **Composites Part B: Engineering**, 2012.

BULÉON, A. et. al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

CABELLO, C.; LEONEL, M. Produção de ácido cítrico a partir de resíduo líquido da industrialização da mandioca (manipueira). In: CERDA, M. P. (Coord). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. V. 4, cap. 9, p. 131-137. (Série Culturas de Tuberosas amiláceas Latino Americanas). São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

CAGNON, J. R.; CEREDA, M. P.; PANTAROTO, S. Glicosídeos cianogênicos da mandioca: biossíntese, distribuição, destoxificação e métodos de dosagem. **Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas**, São Paulo: Fundação CARGILL, v. 2, p. 83-99, 2002.

CAICCO, C. F.; CRUZ, R. Fabricação do milho e sua utilização. **São Paulo: Secretaria da indústria, comércio, ciência e tecnologia**, p. 152, 1982.

CAMILI, E. A. Tratamento da manipueira por processo de flotação sem o uso de agentes químicos. **Dissertação (Mestre em Agronomia / Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista**, p. 78, 2007.

CARDOSO, E. et. al. Use of manihot esculenta crantz processing residue as biofertilizer in corn crops. **Research Journal of Agronomy**, v.3, p.1-8, 2009.

CARMODY, O. et. al. A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 46-56, 2005.

CARVALHO, A. F.; CURVELO, A. S.; AGNELLI, J. M. A first insigh on composites of thermoplastic starch and kaolin **Carbohydrate Polym.** v. 45, p. 189-194, 2001.

CASSONI, V. Valorização de Resíduo de Processamento de Farinha de Mandioca por Acetificação. **Dissertação de mestrado UNESP**, Botucatu – SP. 2008

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA **CEPEA**. Produção de fécula fica estagnada e margem diminui em 2012. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea_CensoFecula2013.pdf> Acesso em: 10/04/13

CEREDA, M. P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas). São Paulo: Cargill, v.4, p. 13-37, 2001.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: **Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, 2003.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers, **Prog. Polym. Sci**, v. 23, p. 1273-1335, Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1998.

CHENG, H. et. al. Delamination of kaolinite–potassium acetate intercalates by ball-milling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 355-359, 2010.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 01, p. 59-67, jul. 2012.

CHOO, C. O.; KIM, S. J. Dickite and other kaolin polymorphs from an al-rich clay depositformed in volcanic tuff, southeastern Korea. **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n. 6, p. 749-759, 2004.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000

COLIN, X. et. al. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 1602-1607, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resoluções do Conama. Resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e maio de 2006**. 1ª Ed. Brasília, DF, 2006.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CEMA. **Resolução 070/2009**. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUCOES/resolucao_cema_70_2009.pdf> Acesso em 19/04/13.

COSTA JUNIOR, E.S.; MANSUR, H.S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticulados quimicamente com gluteraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**. v. 31, n.6, p. 1460 – 1466, 2008.

CUQ, B. et. al. Functional Properties of Myofibrillar Protein-based Biopackaging as Affected by Film Thickness. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 03, p. 580-584, mai. 1998

CUQ, B. et. al. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, v. 61, n.3, p.580-584, 1996.

CYRAS, V. P. et. al, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocompósitos films. **Carbohydrate Polymer**, v. 73, p. 55-63, 2008.

DALLAQUA, M. A. M.; CORAL, D. J. Morfoanatomia. Agricultura: Tuberosas Amiláceas Latino Americas, Vol. 2. São Paulo – SP: **FUNDAÇÃO CARGILL**, p. 48-65, 2002.

DAMASCENO, S. et. al. Production of volatile compounds by *Geotrichum fragans* using cassava wastewater as substrate. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 411-414; 2003.

ELBOKL, T. A.; DETELLIER, C. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, p. 210–215, 2009.

EL-SAYED, S. et. al. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. **Physica B**. v. 406, p. 4068-4076, 2011

FAKHOURY, F. M. et. al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 01, p. 149-154, nov. 2012.

FAMÁ, L. et. al. Biodegradable starch based nanocomposites with low water vapor permeability and high storage modulus. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1989-1993, 2012

FARIA, E. H. et. al. Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, p. 210-215, 2009.

FEIL, H. Biodegradable plastics from vegetable raw materials – **Agro-Food-Industry Hitech** – Julho/Agosto, 1995.

FIORETTO, R. A., SANTOS, J. R.; BICUDO, S. J. Manipueira na fertirrigação: efeito sobre a produção de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*). **Revista Brasileira de Mandioca**, Cruz das Almas, v. 16, n. 2, p. 149-157, dez. 1997.

FOLLAIN, N. et. al. Properties of starch based blends. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 185—192, 2005.

FORSSEL, P. et. al. Oxygen permeability of amilose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 47, p. 125-129, 2002.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 107-117, 2004.

FROST, R. L. et. al. Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77 K. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, p. 1681–1691, 2000.

FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Use of Fe³⁺ ion probe to study the stability of urea intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 1, p. 1-6, 2007.

- FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LIDHAUE, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998.
- GALUS, S. LENART, A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. **Journal of Food Engineering**. Article in press, 2012.
- GARCIA, E. E. C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. Embalagens Plásticas: propriedades de barreira. Campinas: **Instituto de Tecnologia de Alimentos**. 44p. 1989
- GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com ureia. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001
- GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LAGALY, G.. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. **Clay Minerals**, v. 40, p. 547-556, 2005.
- GENNADIOS, A. **Protein – Based films and coatings**. London: CRC Press, 2002.
- GODBILLOT, L. et. al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, p. 380-386, 2006.
- GOODSHIP, V. **Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications**. Shrewsbury: Smithers Rapra Press, 2009.
- GONTARD, N. et. al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, p. 39–50, fev. 1994.
- GROSCH, B. **Química de los alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Ed. Acribia, S.A., 1997.
- GROSS, R.A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, v.297, p. 803 – 807, 2002.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 231-240, mar. 2008.
- HOOVER, R.; Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starch: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.
- HORSFALL, J.; ABIA, A. A. Sorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot esculenta crantz*). **Water Resource**, v. 37, p. 4913-4923, 2003.
- HUANG, M.; WANG, H., YU, J. Studies of biodegradable thermoplastics amylase/kaolin composites: fabrication, characterization and properties. **Polym Compos**. V. 27, p. 309-314, 2006.

HULLEMANN, T. et. al. Origins of b-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 2001.

ILIĆ B. R.; MITROVIĆ, A. A.; MILIČIĆ, L. R.. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. **Hemind Indian.**, v. 64, v.4, p. 351-356, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4ª Edição. ed. São Paulo: IMESP, v. 1, 2008

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Estatística da Produção Agrícola**. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201012.pdf>
Acesso em: 21/05/2013.

JOHNSTON, C. T. et. al. Low-temperature ftir study of kaolin-group minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 4,p. 470–485, 2008.

KAEWATIP, K.; TANRATTANAKUL, V. Structure and properties of pregelatinized cassava starch/kaolin composites. **Materials & Design**, v. 37, p. 423-428, mai. 2012.

KECHICHIAN, V. et. al. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable filmsbased on cassava starch. **LWT - Food Science and Technology** , v. 73, p. 1088-1094, 2010

KUCZMAN, O. et. al. Specific biogas production from manipueira at one-phase reactor. *Eng. Agríc. Jaboticabal*. V. 31, p. 143-149. 2011.

KUMAR, H. M. O. N.; ORABHAKARA, C. V. P.; MADHUSUDHAN, R. Compatibility studies of chitosan/PVOH blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C. **Carbohydrate Polymers** 82 (2010) 251–255.

LEONEL, M.; CABELLO, C. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca, São Paulo: **Fundação Cargill**, v. 4, 2000.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Variabilidade de uso da manipueira como substrato de processo biológico. I: Caracterização do substrato armazenado a temperatura ambiente. **Revista Brasileira de Mandioca**. Cruz das Almas, v. 15, n.1, p. 7-14, Nov. 1996

LI, Y.; ZHANG, B.; PAN, X. Preparation and characterization of PMMAkaoliniteintercalation composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1954-1961, 2008.

LI, Y. et. al. Kaolinite intercalation precursors. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 6, p. 779–786, 2009.

LIMA, S.L.T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, Sorocaba, v.1, p.28-34, 2004.

LIU, H. Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 03, p. 395-400, fev. 2009.

LÓPEZ, O. V. et. al. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. **Journal of Food Engineering** , v. 105, n. 02, p. 254-263, jul. 2011.

LUALLEN, T. E. A. Comprehensive Review of Commercial Starches and their Potencial in Foods. **Food Additives**. New York: Maecel Dekker, p. 757-807, 2002.

MAJZADESH-ARDAKANI, K.; NAZARI, B. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 70, p. 1557 – 1563, 2010.

MAGALHÃES, C. P. Estudos sobre as bases bioquímicas da toxicidade da manipueira a insetos, nematóides e fungos, 121p. 1998. **Dissertação (Mestrado no Centro de Ciências)** – Universidade Federa do Ceará, Fortaleza, 1998.

MAKO, E. et. al. Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 367–373, 2009.

MALI, S. et. al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 03, p. 283-289, mai. 2005.

MALI, S. et. al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 04, p. 453-460, ago. 2006.

MAO, L. et. al. Extruded corn starchglycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties morphology, and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 8, n. 4, p. 205 – 211, 2000.

MARANGON, A. A. S. Compósitos de PVOH/Caulinita e PVOH/Caulinita funcionalizada. **Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Paraná**, Curitiba - PR, p. 78, 2008.

MARCHESAN, E. et. al. Fontes alternativas à ureia no fornecimento de nitrogênio para o arroz irrigado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 12, p. 2053-2059, dez. 2011.

MARQUES, P. T. Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: Efeitos da adição de plastificantes e de agentes reticulantes. **Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Físico-Química) - Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2005

MARTELLI, S.M. et. al. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, v.39, p.292-301, 2006.

MARTEN, F. L. Vinyl alcohol polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley, v. 17, p. 167-198, 1985.

MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate Polymers**. v. 88, p. 213-222, 2012.

MBOUGUENG, P. D. et. al. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 02, p. 320-326, jan. 2012.

MCHUGH, T. H., KROCHTA, J. M. Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, 841-845, 1994

MEHYAR, G. F.; HAN, J. H. Physical and Mechanical Properties of High-amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 69, n. 09, p. 449-454, 2004.

MÉLO, R. F. et. al. O. Alterações físicas e químicas em três solos tratados com água residuária de mandioca. **Irriga**, v. 10, p. 383-392, 2005

MILLER, K. S., KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Food Science and Technology**, v.8, 228-237, 1997.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. D. A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 35, p. 179-189, jan. 2000.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**. 2ª edição Rio de Janeiro: ABES, 1995. 200 p.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 01, p. 82-87, abri. 2008.

MURRAY, Haydn H.. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207-221, 2000.

NASU, E. et. al. Manipueira Effect on Meloidogyne incognita in in vitro assays and in tomato plants under greenhouse conditions. **Tropical Plants Pathology**, v. 35, p. 32-26, 2010.

NAYAK, P. L. Biodegradable Polymers: opportunities and challenges. **Rev. Macromol. Chem. Phys**, v.3, p. 481-505, 1999

NETO, R. B. Raios X. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 43.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Production and properties of a surfactant obtained from *Bacillus subtilis* grown on cassava wastewater. **Appl. Biochem. Biotechnol.**v. 97, p. 336-341, 2006.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. Cassava flour wastewater as a substrate for biosurfactant production. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, v. 106, p. 295-302, 2003.
p.53-61, set. 1998.

NOVAIS, R. F. et. al. **Fertilidade do solo**. Viçosa : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

PANTAROTO, S.; CEREDA, M. P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. Fundação Cargill – São Paulo, 2001. Cap. 5, p. 80-95: **Uso da manipueira como insumo agrícola: defensivo e fertilizante**.

PENG, Z.; KONG, L. X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 92, p. 1061-1071, 2007.

PINHO, M. M. C. A. Características químicas de solos adubados com manipueira. **Recife: UFRPE**, 2007. 56p. Dissertação Mestrado.

RHIM, J.W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **Lebensm.Wiss.u.-Technology**, v.37, p.323-330, 2004.

RIBAS, M. M. F.; CEREDA, M. P.; VILLAS BOAS, R. L. Use of cassava wastewater treated anaerobically with alkaline agents as fertilizer for maize (*Zea mays L.*). Brazilian Archives of **Biology and Technology**, v. 53, p. 55-62, 2010.

RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 25-30, 2007.

ROCCO, A. M. **Nanocompósitos poliméricos**. Escola de Química, Grupo de Materiais Condutores e Energia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

ROSA, D. S. E. A. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2007.

SALAME, M. Barrier polymers. In: Baker, M. **The Wiley Encyclopedia of Packing Technology**. New York: Wiley, 1986. p.48-54.

SANOFI. Hydrocolloids, Informativo técnico. **SANOFI – BIO-INDUSTRIES**. Paris, França. 73p. 1988.

SANTOS, A. Usos e impactos ambientais causados pela manipueira na microrregião sudoeste da Bahia-Brasil. **Problemas Sociales y Regionales em América Latina, Estudio de Casos**. Universidade de Barcelona, Espanha, 2008.

SANTOS, P. S. **Tecnologia das argilas**: fundamentos. 2. Ed., São Paulo: Edgard Blucher, v. 1, p. 3-5, 1989.

SARTORI, C.; FINCH, D. S.; RALPH, B. Determination of the cation content of alginate thin films by FTIR. Spectroscopy. **Polym**. V. 38, n. 1, p. 43-51, 1997.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - SEBRAE. O aproveitamento sustentável da manipueira. Disponível em: <[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/8F3BDF496FDA76978325748700532E16/\\$File/NT00038B42.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/8F3BDF496FDA76978325748700532E16/$File/NT00038B42.pdf)> Acesso em: 13/03/2013.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 01, p. 79-88, jan./mar. 2007.

SILVERSTEIN, R. et. al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. LTC, 2006.

SIN, L. et. al. Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol-cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 303-305, 2011.

SOBRAL, P. J. Estudo da arte da tecnologia de filmes comestíveis no Brasil. **4 Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas - SP, 2001.

SÓCRATES, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. 3^o ed, 2001.

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, p. 110-117, 2012

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química Nova**, v. 35, n. 02, p. 262-267, 2012.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SUN, D.; LI, Y.; ZHANG, B.; PAN, X. Preparation and characterization of novel nanocomposites based on polyacrylonitrile/kaolinite. **Composites Science and Technology**, v. 70, 981-988, 2010.

SUN, D. et. al. Characterization of exfoliated/delamination kaolinite. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 101-104, 2011.

SUN, L. et. al. Anaerobical biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**. v. 104, p. 280-288, 2012.

TALJA, R.A. et. al. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, v.67, n.3, p.288-295, 2007.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**. v. 85, p. 7-16, 2011

TORAL, F. L. B. et. al. Digestibilidade de Duas Fontes de Amido e Atividade Enzimática em Coelho de 35 e 45 Dias de Idade. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, n. 03, p. 1434-1441, 2002.

TORRES, F. G. et. al. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, p. 603-606, 2011.

TUDORACHI, N. et. al. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixture as biodegradable polymeric materials. **Polymer Testind**, v. 19, p. 785-799, 2000.

TUNG, T.; MIYATA, N.; IWAHORI, K. Growth of *Aspergillus oryzae* during treatment of cassava starch processing wastewater with high content of suspended solids. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 97, n. 5, p.329-335, 2004.

VEIGA-SANTOS, P. et. al. Microstructure and color of starch–gum films: Effect of gumde acetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 06, p. 1064-1073, nov. 2005.

VERCELHEZE, A. E. S. et. al. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 02, p. 1302-1310, jan. 2012

VON SPERLING, M.; **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2ª edição. v 1. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996, 243 p.

WANG, J.; JIN, Z.; YUAN, X. Preparation of resistant starch from starch–guar gum extrudates and their properties. **Food Chemistry**, v. 101, n. 01, p. 20-25, 2007.

WILHELM, H. M. et. al. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 02, p. 101-110, mai. 2003.

WONG, D. W. S. **Química de los Alimentos – Mecanismos y Teoría**. Zaragoza: Ed. Acríbia, S.A., 1995.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Valorização de resíduos de processamento da mandioca. **Publicação Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG**, v. 8, p. 27-43, 2002.

YAMASHITA, F. et. al. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 4, p. 335-343, out. 2005

YAN, Q. et. al. Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 707–712, 2012.

ZAVAREZE, E. D. R. et. al. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 01, p. 344–350, mai. 2012

ZEPPA, C.; GOUANVE, F.; ESPUCHE, E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch clay nanocomposites: thermal, water-sorption and oxygen-barrier properties. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 112, p. 2044-2056, 2009.

ZHANG, L. M.; Synergistic blends from aqueous solutions of two cellulose derivatives **Colloid Polym Sci**. v. 277, p. 886, 1999.

ZHANG, Q. et. al. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Carbohydrate Polymers**. v. 102, p. 8899-8906, 2011.