

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

ANA PAULA PETRIKOSKI

**ELABORAÇÃO DE BIOFILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA E
AVALIAÇÃO DO SEU USO NA IMOBILIZAÇÃO DE CAULINITA
INTERCALADA COM UREIA**

DISSERTAÇÃO

Pato Branco

2013

ANA PAULA PETRIKOSKI

**ELABORAÇÃO DE BIOFILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA E
AVALIAÇÃO DO SEU USO NA IMOBILIZAÇÃO DE CAULINITA
INTERCALADA COM UREIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área de conhecimento: Química de Materiais.

Orientadora: Dr^a. Patrícia Teixeira Marques
Coorientadora: Dr^a. Cristiane Regina Budziak
Fukamachi

Pato Branco

2013

Catálogo na Fonte por Elda Lopes Lira CRB9/1295

P495e Petrikoski, Ana Paula

Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia / Ana Paula Petrikoski - 2013.

131 f. : il. ; 30 cm

Orientador : Patrícia Teixeira Marques

Coorientador: Cristiane Regina Budziak Fukamachi
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco/PR, 2013.

Bibliografia: f. 112-130.

1. Biofilme de amido. 2. Caulinita intercalada com ureia. 3. Liberação lenta. I. Marques, Patrícia Teixeira, oriente. II. Fukamachi, Cristiane Regina Budziak, 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



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 4

Título da Dissertação

**Elaboração de Biofilmes de Fécula de Mandioca e Avaliação do seu Uso na
Imobilização de Caulinita Intercalada com Ureia**

Autora

Ana Paula Petrikoski

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas 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. Patrícia Teixeira Marques – 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

Ao meu filho Pedro, dedico...

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não serão suficientes para agradecer a todas as pessoas que fizeram parte desta importante fase da minha vida, mas sou eternamente grata a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, pois sozinha seria impossível alcançar mais esta conquista.

Agradeço primeiramente à minha família, principalmente aos meus pais, Vitório e Jorseli, e às minhas irmãs, Andréia, Angela e Aline, pelo apoio, motivação e confiança que em mim depositaram.

Ao meu companheiro, Diego, quem eu escolhi para compartilhar os meus dias, que sempre me apoiou incondicionalmente, me aconselhou nas decisões mais difíceis e que me ajudou nos momentos em que mais precisei. Obrigada por estar sempre ao meu lado!

À minha orientadora, Professora Patrícia Teixeira Marques, que com competência, paciência, profissionalismo, dedicação, esforço e confiança, me conduziu aos caminhos certos para a concretização deste trabalho.

À minha coorientadora, Professora Cristiane Regina Budziak Fukamachi, pela sua valiosa contribuição, somando seus conhecimentos para a realização deste trabalho.

Aos meus queridos amigos, Camila, Danniella, Everton e Raphael, companheiros de caminhada desde 2007, que me fizeram perceber que a minha vida é constantemente abençoada com pessoas boas em meu caminho e que ter amigos verdadeiros ao meu lado foi de fundamental importância para chegar ao final de mais esta etapa. Obrigada pelos momentos de alegria e desespero que passamos juntos, pelas noites de estudos, pelas brincadeiras, festas e comemorações, pelo ombro amigo nos momentos de desabafo e pela colaboração em todos os momentos.

Agradeço em especial à minha amiga Magalí, por ter compartilhado comigo de vários momentos no desenvolvimento deste trabalho, pela companhia no laboratório e nas viagens que fizemos para realização das análises, pelas discussões que realizamos juntas e por estar sempre disposta a me auxiliar quando solicitei.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da UTFPR, que me auxiliaram com seus

conhecimentos e experiências, sem os quais não teria sido possível concretizar grande parte deste trabalho, a vocês meu respeito e admiração. Muito obrigada!

À equipe dos Laboratórios de Química, Laboratório de Solos e Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, que gentilmente cederam o espaço, materiais e o auxílio necessário para a realização das etapas experimentais.

À Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, pela disponibilização do espaço e aos professores Vanderlei Aparecido de Lima e Fauze Jacó Anaissi, por terem disponibilizado seu tempo para realização das análises de Difratomia de Raios X.

À equipe do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná – UFPR – pela disponibilização do espaço e dos equipamentos necessários para realização das análises, especialmente a Ademir Zimmermann e Edilson Ferreira da Silva pelo auxílio prestado.

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

E por fim, de nenhum modo menos importante, agradeço a Deus que me concedeu o dom da vida e trilhou os meus caminhos para que tudo isso fosse possível.

“O que sabemos é uma gota. O que ignoramos é um oceano”.
(NEWTON, Isaac).

RESUMO

PETRIKOSKI, Ana P. Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

O estudo para o emprego de biofilmes na substituição do plástico convencional destinado a algumas aplicações específicas vem ganhando força e recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis. Dentre as inúmeras aplicações dos biofilmes pode-se citar o seu uso no revestimento de fertilizantes de liberação lenta. Normalmente, grande parte do nitrogênio aplicado sob a forma de fertilizante no solo, é perdido devido aos processos aos quais este está sujeito, a lixiviação pela água da chuva e volatilização pelo calor. Essas perdas, além de causar prejuízos aos agricultores, causam também a contaminação do solo e das águas devido ao excesso de nutrientes lixiviados. Com isso, observa-se que os fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio são uma alternativa mais econômica para a agricultura e menos agressiva ao meio ambiente, pois podem reduzir tais perdas. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo produzir um material de liberação lenta de nitrogênio através do revestimento da caulinita intercalada com ureia com biofilmes produzidos a partir de fécula de mandioca. Os biofilmes foram produzidos por *casting* utilizando diferentes concentrações de amido e adição de sorbitol. A intercalação da ureia na caulinita foi através de reação mecanoquímica, por 7 horas. O revestimento da mesma foi feito a partir da homogeneização da solução filmogênica de amido com a caulinita intercalada com ureia e posterior desidratação do material. Os ensaios de lixiviação e aquecimento foram realizados para determinar o teor de nitrogênio presente no material. Os resultados obtidos através da caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Difractometria de Raios X, Análise Térmica e determinação do teor de nitrogênio por Kjeldahl foram promissores e mostraram que o teor de nitrogênio inicial é reduzido conforme o aumento do tempo de lixiviação e da temperatura de aquecimento e que mesmo após a submissão do material a temperatura de 200°C e lixiviação por 48 horas, uma parte do nitrogênio ainda permanece imobilizada na matriz polimérica, correspondendo a 35% para o filme aquecido a 200°C e 9% para o filme lixiviado por 48 horas. Os resultados obtidos demonstram que o biofilme contendo caulinita intercalada com ureia pode apresentar potencial para aplicação na liberação lenta de nitrogênio.

Palavras-chave: Biofilme de amido. Caulinita intercalada com ureia. Liberação lenta.

ABSTRACT

PETRIKOSKI, Ana P. Elaboration of cassava starch biofilm and evaluation of its use in the immobilization of kaolinite intercalated with urea. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

The study for the use of biofilms in replacing conventional plastic destined to some specific applications has been gaining strength and getting considerable attention in the scenario of renewable resources. Among the numerous applications of biofilms it can be cited its use in the coating of slow release fertilizers. Normally, most of the nitrogen applied as fertilizer in the soil is lost due to processes in which it is subjected to leaching by rain water and volatilization by heat. These losses, in addition to causing injuries to farmers, also cause contamination of soil and water due to excess nutrients leached. With this, it is observed that the slow release fertilizers of nitrogen are a more economical alternative to agriculture and less aggressive to the environment because they can reduce such losses. In this sense, the present work aims to produce a slow release nitrogen material through the lining of kaolinite intercalated with urea using biofilms produced from cassava starch. Biofilms were produced by casting using different concentrations of starch and adding sorbitol. The intercalation of urea in kaolinite was by mechanochemical reaction for 7 hours. Its coating was made from the homogenization of the filmogenic solution of starch with kaolinite intercalated with urea and subsequent dehydration of the material. The heating and leaching tests were performed to determine the nitrogen content in the material. The results obtained from the characterization by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, X-ray Diffractometry, thermal analysis and determination of the nitrogen content by Kjeldahl were promising and showed that the initial nitrogen content is reduced with the increase of leaching time and heating temperature, and that even after submitting the material to a temperature of 200 ° C and leaching for 48 hours, a part of nitrogen remains immobilized in the polymer matrix, corresponding to 35% for the film heated to 200 ° C and 9% for film leached for 48 hours. The results demonstrate that the biofilm containing kaolinite intercalated with urea can present potential for application in the slow release of nitrogen.

KEYWORDS: Starch biofilm. Kaolinite intercalated with urea. Slow release.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processamento da fécula de mandioca	18
Figura 2 - Estrutura Química da Amilose (a) e da Amilopectina (b).	20
Figura 3 - Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d).	36
Figura 4 - Estrutura molecular da caulinita intercalada com ureia.....	40
Figura 5 - Soluções filmogênicas de fécula de mandioca contendo caulinita intercalada com ureia após a homogeneização.....	67
Figura 6 - Biofilme contendo caulinita intercalada com ureia após a secagem da solução filmogênica.....	67
Figura 7 - Espectros de IVTF normalizados para os biofilmes de concentração 1% sem (—) e com (—) sorbitol, 2,5% sem (—) e com (—) sorbitol e fécula de mandioca (—).	81
Figura 8 - Espectros de IVTF normalizados para as amostras de caulinita (—), ureia (—) e caulinita intercalada com ureia (—).	84
Figura 9 - Espectros de IVTF normalizados para as amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia não lixiviado (—) e lixiviados por 1,5 (—), 3 (—), 6 (—), 12 (—), 24 (—) e 48h (—)	87
Figura 10 - Espectros de IVTF normalizados para as amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia não aquecida (—) e aquecidas a 100 (—), 150 (—), 160 (—), 170 (—) e 200°C (—).....	87
Figura 11 – Curvas TG e DSC das diferentes formulações dos filmes acondicionados a UR 0%.....	91
Figura 12 - Curvas TG e DSC das diferentes formulações dos filmes acondicionados a UR 43%.....	91
Figura 13 - Curvas TG e DSC das diferentes formulações dos filmes acondicionados a UR 85%.....	92
Figura 14 – Curvas TG e DSC para o filme de fécula de mandioca de concentração 2,5% com sorbitol contendo caulinita intercalada com ureia.....	96
Figura 15 - Difratoogramas de Raios X da fécula de mandioca e do filme de fécula de mandioca.....	97
Figura 16 - Difratoogramas de Raios X normalizados da caulinita (—), ureia (—) e caulinita intercalada com ureia (—).	99
Figura 17 – Difratoogramas de Raios X normalizados dos filmes contendo caulinita intercalada com ureia não lixiviado (—) e lixiviados por 1,5 (—), 3 (—), 6 (—), 12 (—), 24 (—) e 48h (—).	100
Figura 18 - Difratoogramas de Raios X normalizados dos filmes contendo caulinita intercalada com ureia não aquecido (—) e aquecidos a 100 (—), 150 (—), 160 (—), 170 (—) e 200°C (—).....	101
Figura 19 - Teor de nitrogênio nas amostras em função do tempo de lixiviação	104
Figura 20 – Teor de nitrogênio em função da temperatura de aquecimento	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais de diferentes fontes botânicas.....	20
Tabela 2 - Intervalos de temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes botânicas.....	22
Tabela 3 – Composição físico-química da fécula de mandioca	63
Tabela 4 – Espessura média dos filmes de fécula de mandioca nas concentrações 1 e 2,5% com e sem adição de sorbitol.....	69
Tabela 5 – Solubilidade em água dos filmes de fécula de mandioca com e sem adição de sorbitol nas concentrações 1 e 2,5%.....	72
Tabela 6 – TVA e PVA dos filmes de fécula de mandioca com e sem adição de sorbitol nas concentrações 1 e 2,5%	75
Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos filmes de concentração 1 e 2,5% com e sem sorbitol e filme de concentração 2,5% com sorbitol e caulinita intercalada com ureia	77
Tabela 8 - Atribuições das principais bandas do IVTF para os biofilmes	82
Tabela 9 - Atribuições das principais bandas do IVTF para as amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada com ureia	84
Tabela 10 – Perda de massa referente ao primeiro estágio e absorção de água pelas amostras de biofilmes acondicionados nas diferentes umidades relativas através da curva TG.....	92
Tabela 11 - Temperaturas de início, entalpia e teor de resíduos referentes ao segundo estágio de perda de massa das amostras de biofilmes acondicionadas nas diferentes umidades relativas	94
Tabela 12 – Teor de nitrogênio das amostras de biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia lixiviadas por 1,5; 3; 6; 12; 24 e 48 horas.....	103
Tabela 13 – Teores de nitrogênio e áreas dos picos obtidos nos difratogramas de raios X para as amostras submetidas ao tratamento de lixiviação	105
Tabela 14 – Teor de nitrogênio das amostras de biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia aquecidas por 100, 150, 160, 170 e 200 °C por 1 hora.....	105
Tabela 15 - Teores de nitrogênio e áreas dos picos obtidos nos difratogramas de raios X para as amostras submetidas ao tratamento de aquecimento.....	107

LISTA DE SIGLAS

UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
IAPAR	Instituto Agronômico do Paraná
LAQUA	Laboratório de Análise Agroindustrial
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UR	Umidade Relativa
TVA	Taxa de transmissão de vapores de água
PVA	Permeabilidade aos vapores de água
IVTF	Infravermelho com Transformada de Fourier
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
CIU	Caulinita intercalada com ureia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 FÉCULA DE MANDIOCA	18
3.1.1 Estrutura, propriedades e processabilidade do amido	19
3.2 BIOFILMES DE AMIDO.....	23
3.2.1 Parâmetros de solubilidade, absorção e propriedades de barreira a vapores de água	26
3.2.2 Propriedades mecânicas de filmes de amido	31
3.3 ARGILAS.....	33
3.3.1 Caulinita	34
3.4 UREIA	37
3.5 INTERCALAÇÃO DA CAULINITA COM UREIA.....	39
3.6 O NITROGÊNIO PARA AS PLANTAS	40
3.7 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO	41
3.8 ANÁLISES RELEVANTES	44
3.8.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	44
3.8.2 Análise Térmica: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	46
3.8.3 Difractometria de Raios X	48
3.8.4 Determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl	51
4 METODOLOGIA	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA	53
4.2 PRODUÇÃO DOS FILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA.....	53
4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS PARA CONTROLE DA UMIDADE RELATIVA DO AR	54
4.4 INTERCALAÇÃO DA CAULINITA COM UREIA.....	54
4.5 ADIÇÃO DA CAULINITA INTERCALADA COM UREIA NO BIOFILME DE FÉCULA DE MANDIOCA	55
4.6 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E AQUECIMENTO DO BIOFILME CONTENDO CAULINITA INTERCALADA COM UREIA	55
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES.....	56
4.7.1 Espessura	56
4.7.2 Solubilidade em água	57
4.7.3 Permeabilidade aos vapores de água	58
4.7.4 Propriedades mecânicas	59
4.7.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	59
4.7.6 Propriedades Térmicas	60
4.7.7 Difractometria de Raios X	61
4.7.8 Determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl	61
4.7.9 Análise estatística	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA	63

5.2 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA.....	65
5.3 PRODUÇÃO DOS BIOFILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA CONTENDO CAULINITA INTERCALADA COM UREIA	66
5.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E AQUECIMENTO PARA OS BIOFILMES CONTENDO CAULINITA INTERCALADA COM UREIA.....	68
5.5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES	69
5.5.1 Espessura	69
5.5.2 Solubilidade em água.....	71
5.5.3 Permeabilidade aos vapores de água	74
5.5.4 Propriedades mecânicas	77
5.5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	80
5.5.5.1 IVTF a fécula de mandioca e filmes de fécula de mandioca	80
5.5.5.2 IVTF para a ureia, caulinita, caulinita intercalada com ureia e biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia	83
5.5.6 Propriedades Térmicas	90
5.5.7 Difractometria de Raios X	97
5.5.7.1 Difractometria de Raios X para a fécula de mandioca e filme de fécula de mandioca.....	97
5.5.7.2 Difractometria de Raios X para a ureia, caulinita, caulinita intercalada com ureia e biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia	98
5.5.8 Determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl	102
CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

O estudo e a produção de materiais alternativos têm ganhado cada vez mais destaque e importância a fim de suprir as necessidades modernas. A demanda por materiais mais resistentes, que ofereçam maior durabilidade, maior capacidade de suportar impactos e que, ao mesmo tempo, reduzam os impactos ambientais causados pela produção e uso de materiais de origem convencional vêm crescendo rapidamente e tem sido alvo de investigação por diversos pesquisadores.

Devido à preocupação com a questão da redução dos impactos ambientais, muitas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de aperfeiçoar a produção de materiais biodegradáveis, a partir de fontes renováveis. Um exemplo disso é a produção de filmes biodegradáveis ou biofilmes, que se apresentam como uma alternativa para a redução dos impactos provocados pelo uso de polímeros derivados do petróleo, devido ao fato de poderem ser produzidos a partir de materiais renováveis como proteínas e polissacarídeos, por exemplo.

Outra questão que vem ganhando destaque atualmente é a produção e uso de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio na agricultura, pois grande parte do nitrogênio que é aplicado sob a forma de fertilizante no solo é perdida devido aos diversos processos aos quais o nitrogênio está sujeito, como a lixiviação pela água da chuva e volatilização pelo aquecimento. Por isso, o uso de fertilizantes de liberação lenta é uma alternativa mais econômica para a agricultura, pois pode diminuir tais perdas, além de reduzir a contaminação do solo e das águas devido aos fertilizantes que são lixiviados.

Um dos métodos para elaboração desse tipo de fertilizante é através do recobrimento de fertilizantes tradicionais com um material biodegradável que apresente certas características mecânicas, como resistência e elasticidade, estabilidade e solubilidade gradativa para que possibilite a liberação gradual do nutriente no solo, proporcionando seu melhor aproveitamento pelas plantas.

Os materiais intercalados, como a caulinita intercalada com ureia, possuem muitas aplicações industriais, porém o seu uso na indústria de fertilizantes é limitado ao fato de serem facilmente lixiviáveis. Uma das alternativas para melhorar essa

característica é revestir os materiais intercalados com polímeros biodegradáveis. Com isso, observa-se que os biofilmes de amido seriam uma boa opção para o revestimento deste tipo de fertilizante.

O amido é utilizado em diversos estudos de preparo de filmes biodegradáveis e no revestimento de materiais, pois é renovável, possui custo relativamente baixo e pode ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria.

Neste contexto, objetiva-se com o presente estudo, primeiramente, desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis produzidos a partir de fécula de mandioca, bem como avaliar a influência da adição do plastificante sorbitol nas suas propriedades. Em seguida, pretende-se avaliar a sua aplicabilidade no revestimento da caulinita intercalada com ureia, com o intuito de desenvolver um material de liberação lenta de nitrogênio, a partir de recursos renováveis. Posteriormente, pretende-se realizar o estudo da liberação do nitrogênio presente no biofilme de fécula de mandioca contendo caulinita intercalada com ureia submetendo-o a diferentes condições de lixiviação e de aquecimento, simulando condições típicas dos solos, avaliando, assim, a sua funcionalidade na liberação lenta de nitrogênio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar biofilmes de fécula de mandioca e avaliar sua aplicação como revestimento da caulinita intercalada com ureia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver biofilmes a partir de fécula de mandioca;
- Caracterizar biofilmes obtidos a partir de fécula de mandioca, que sirvam como revestimento para a caulinita intercalada com ureia;
- Caracterizar biofilmes obtidos a partir de fécula de mandioca contendo caulinita intercalada com ureia;
- Verificar a influência do tempo de lixiviação e da temperatura de aquecimento na liberação do nitrogênio presente no biofilme contendo caulinita intercalada com ureia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FÉCULA DE MANDIOCA

A fécula é um dos produtos mais importantes obtidos a partir da mandioca. Apesar do amido e da fécula possuírem a mesma estrutura química, pode-se distinguir os dois devido ao fato de a fécula ser obtida de matérias-primas subterrâneas, enquanto que o amido tem uma definição mais geral, pois pode ser obtido de qualquer parte da planta (CEREDA, 2005).

O amido de mandioca também é conhecido como fécula, polvilho doce ou goma e pode ser definido como um carboidrato que é extraído da raiz da mandioca. Apresenta-se como um pó branco, inodoro e sem sabor, utilizado como ingrediente gerador de uma série de produtos em diversas áreas de atividade industrial (ARIENTE *et al.*, 2005).

As aplicações da fécula são inúmeras, principalmente na indústria alimentícia, onde é usada como espessante. A fécula é ingrediente de molhos, sopas, comidas para bebês, pudins, sorvetes, embutidos, pães de queijo e massas em geral. Quando transformada em filme, a fécula pode revestir frutas e legumes como mangas, pêssegos, maçãs e pepinos, de forma a aumentar a durabilidade e torná-los mais brilhantes e vistosos (REIS, 2006).

As etapas do processo produtivo padrão do amido de mandioca podem ser simplificadas como mostradas na Figura 1.

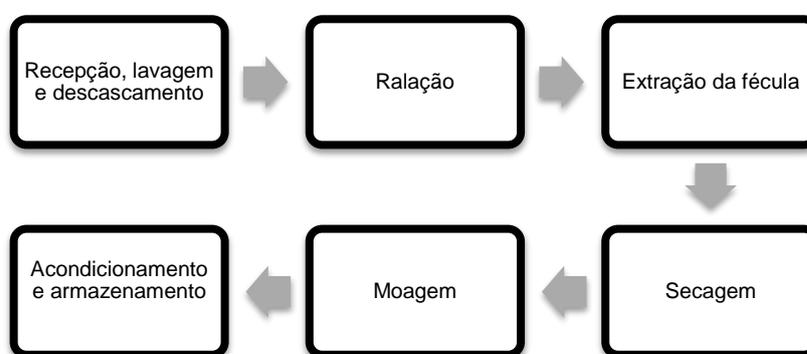


Figura 1 - Etapas do processamento da fécula de mandioca

Fonte: Adaptado de MATSUURA, FOLEGATTI e SARMENTO (2003).

Inicialmente a mandioca é recepcionada na indústria, lavada para remoção de impurezas e descascada. Nesse processo, a entrecasca da mandioca deve ser mantida, pois ela contém alto teor de fécula. Em seguida, a mandioca passa pela etapa de ralação, que deve ser o mais fina possível para maximizar o rendimento da matéria prima. Utiliza-se nesse processo água no ralador e velocidades altas nas serras.

A extração da fécula é feita em tanques equipados com agitadores e peneiras. Nessa etapa separa-se a água misturada à fécula do material fibroso pelos processos de decantação e rotação centrífuga. No final desta etapa, chega-se a um produto com umidade reduzida a cerca de 45%.

A secagem da fécula pode ser feita ao sol ou em secadores. O processo artificial garante maior pureza do produto, pois evita a contaminação por partículas carregadas pelo ar. Posteriormente, dependendo do processo adotado na secagem, torna-se necessário reduzir as partículas a pó, por meio de compressão e peneiragem na etapa de moagem.

Por fim, a fécula já finalizada pode ser embalada em plástico (para consumo final) ou papel (comum na venda industrial). O local de armazenamento deve ser seco e bem ventilado, para que não haja modificação das características do produto (MATSUURA, FOLEGATTI e SARMENTO, 2003).

3.1.1 Estrutura, propriedades e processabilidade do amido

Amido é um polissacarídeo, sintetizado pelos vegetais para ser utilizado como reserva energética. O grânulo de amido é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, que são polímeros formados pela α -glicose com eliminação de água (LEHNINGER, 1976).

A amilose é uma macromolécula constituída de 250 a 300 resíduos de D-glicopirranose, ligadas por ligações glicosídicas α -1,4, que conferem à molécula uma estrutura helicoidal. A amilopectina é uma macromolécula, menos hidrossolúvel que a amilose, constituída de aproximadamente 1400 resíduos de α -glicose ligadas por

ligações glicosídicas α -1,4, ocorrendo também ligações α -1,6, que dão a ela uma estrutura ramificada. A amilopectina constitui, aproximadamente, 80% dos polissacarídeos existentes no grão de amido (LEHNINGER, 1976).

A proporção de amilose e amilopectina no amido está associada à sua fonte botânica, sendo que para o amido de mandioca são relatados na literatura teores de amilose que variam de 16 a 24% e de amilopectina que variam de 76 a 84% (TORAL *et al.*, 2002; HOOVER, 2001; DEFLOOR, DEHING e DELCOUR, 1998).

A Tabela 1 mostra os teores de amilose e amilopectina em amidos naturais de diferentes fontes botânicas.

Tabela 1 - Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais de diferentes fontes botânicas

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	25-28	72-75
Batata	18-23	77-82
Arroz	25-30	70-75
Trigo	20-24	76-80
Mandioca	16-24	76-84

Fonte: Adaptado de HOOVER (2001) e GUINESI *et al.* (2006)

A Figura 2 mostra a estrutura química da amilose e da amilopectina.

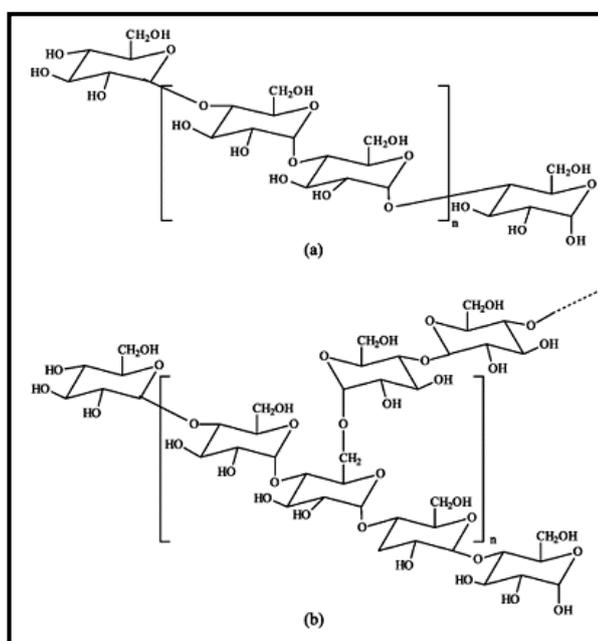


Figura 2 - Estrutura Química da Amilose (a) e da Amilopectina (b).

Fonte: CORRADINI *et al.*, 2005

O amido é sintetizado em estruturas vegetais denominadas plastídios a partir da polimerização da glicose, resultante da fotossíntese, sendo que: $n \text{ moléculas de glicose} \rightarrow n \text{ moléculas de amido} + n \text{ moléculas de água}$ (LEHNINGER, 1976).

O amido é encontrado na forma de grãos nas sementes, caules e raízes de várias plantas como trigo, mandioca, arroz, milho, feijão, batata e outras. É a reserva de alimentos dessas plantas e é encontrado abundantemente na natureza graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais. É renovável, possui custo relativamente baixo, é um importante segmento da economia e pode ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria. Sob pressão e temperatura, e na presença de um agente plastificante, pode ser gelatinizado, e sob efeito de cisalhamento se transformar em um fundido (RÓZ, 2003).

É utilizado na alimentação, como fonte de glicose; na preparação de colas; preparação de gomas utilizadas em lavanderia e fabricação de papel e tecidos; fabricação de xaropes e adoçantes; fabricação de álcool etílico; para liberação controlada de fármacos e na produção de biofilmes.

Um dos fenômenos que afeta as propriedades dos amidos é a gelatinização, que é o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica. Durante o aquecimento de dispersões de amido em excesso de água, ocorre o inchamento dos grânulos, com conseqüente rompimento dos mesmos e destruição da ordem molecular, liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização (ZHOU *et al.*, 2002). Estas mudanças são irreversíveis e a temperatura na qual ocorre esse tipo de transformação é chamada temperatura de gelatinização. Por outro lado, quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos é conhecido como fusão (SOBRAL, 2001).

A Tabela 2 mostra as temperaturas de gelatinização de alguns amidos de diferentes origens.

Tabela 2 - Intervalos de temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes botânicas

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

O amido quando gelatinizado possui a propriedade de formar géis, e esses quando desidratados originam películas rígidas e transparentes, brilhantes, resistentes e semelhantes às películas de celulose (OLIVEIRA e CEREDA, 1999).

Existem diversas técnicas para processar materiais à base de amido, tais como extrusão, moldagem, por injeção e fundição do filme. Uma das técnicas mais utilizadas para elaboração de filmes de amido é conhecida como *casting*. Nesta técnica, os filmes se formam depois de solubilização do amido em um solvente, com formação de uma solução filmogênica que, em seguida, é aplicada sobre um suporte e é seca pela evaporação do solvente (KAMPEERAPAPPUN *et al.*, 2007; MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010; MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL, 2000).

Na técnica do tipo *casting*, após a gelatinização térmica dos grânulos em excesso de água, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

O processo para obtenção de filmes a partir do amido é baseado na dispersão, solubilização e gelatinização do amido em um solvente, geralmente água, com formação de uma solução filmogênica (YAMASHITA *et al.*, 2005).

Zhou *et al.* (2002) afirma ainda que a gelatinização é influenciada pelo conteúdo de água no gel, conteúdo de amilose, grau de cristalinidade da fração de amilopectina e o comprimento das cadeias de amilopectina.

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formar ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Com isso, há diminuição

de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

3.2 BIOFILMES DE AMIDO

Biofilme é um filme fino preparado a partir de materiais biológicos como: proteínas, polissacarídeos, lipídios ou da combinação destes compostos, que pode atuar como barreira a elementos externos e, conseqüentemente, proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008).

Os biopolímeros, que podem ser constituintes dos biofilmes, são materiais degradáveis onde a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando gás carbônico, metano, componentes celulares e outros produtos (LEE e CHOI, 1998).

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 convencionais (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Inúmeros estudos têm sido realizados sobre caracterização das propriedades funcionais de filmes de amido, pois, conforme Mali, Grossmann e Yamashita, (2010), o amido é uma matéria-prima abundante em todo o mundo, apresenta muitas possibilidades de modificação química, física ou genética e origina filmes e revestimentos resistentes. Além disso, os biofilmes de amido apresentam potencial de aplicação nos setores alimentício, agrícola, farmacêutico e em diversos setores onde a biodegradabilidade é requerida (BATISTA, TANADA-PALMU e GROSSO, 2005; BASTIOLI, 2005).

Podem ser empregados na elaboração de sacos de lixo, filmes para proteger alimentos, fraldas, hastes flexíveis; na agricultura vem sendo empregado como filme na cobertura do solo e recipientes para plantas e na produção de fertilizantes de liberação lenta. Também pode ser usado na preparação de cápsulas, na liberação de medicamentos, na substituição do poliestireno expandido (isopor), na proteção de

equipamentos durante o transporte e em diversas outras aplicações (RÓZ, 2003; FAKHOURI *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2006, SOUZA, SILVA e DRUZIAN, 2012; TUOVINEN, PELTONEN e JÄRVINEN, 2003).

Filmes constituídos por proteínas e polissacarídeos normalmente apresentam alta resistência mecânica, óptica e sensorial e permeabilidade seletiva a gases, como oxigênio e gás carbônico, mas são sensíveis à umidade e apresentam alta permeabilidade ao vapor d'água (BATISTA, TANADA-PALMU e GROSSO, 2005; FAKHOURI *et al.*, 2007).

Diversos estudos têm sido realizados para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes produzidos a partir de fontes renováveis, pois esses materiais são uma alternativa promissora para reduzir os impactos ambientais causados pelo uso de plásticos provenientes de fontes convencionais.

Com a finalidade de melhorar as propriedades dos filmes, são utilizados aditivos na sua produção, como os plastificantes. A influência do aditivo nas propriedades dos filmes depende de alguns fatores como concentração, grau de dispersão e interação com o polímero (KESTER e FENNEMA, 1986).

Os agentes plastificantes são materiais que podem ser incorporados aos filmes com intuito de modificar benéficamente suas propriedades mecânicas, sensoriais, nutricionais ou de proteção. O material plastificante reduz as forças intermoleculares, suaviza a rigidez estrutural do filme e aumenta a mobilidade entre as cadeias biopoliméricas, o que resulta na melhoria de suas propriedades mecânicas (VEIGA-SANTOS *et al.*, 2005).

Os plastificantes mais utilizados para uso em filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, que são materiais que interagem com as cadeias de amido através de ligações de hidrogênio, propiciando uma melhoria nas suas propriedades mecânicas (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010; MALI *et al.*, 2005-a). Estes agentes possuem caráter hidrofílico devido à presença de grupos hidroxila na cadeia, possibilitando uma maior interação com o amido. Apesar dos plastificantes serem bons aditivos para os filmes de amido, pois melhoram a flexibilidade do filme e facilitam seu manuseio, a sua utilização pode prejudicar as propriedades de barreira, como permeabilidade aos vapores de água e solubilidade (SOUZA *et al.*, 2012).

Conforme Mali, Grossmann e Yamashita, (2010), filmes de amido sem plastificantes, são resistentes e elásticos e, à medida que se aumenta o teor de plastificante, estes materiais se tornam mais flexíveis e deformáveis.

Durante o resfriamento, após o processamento, ou quando o biofilme é armazenado, ocorre a formação de estruturas cristalinas devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, apesar de essa última não apresentar cristalinidade em seu estado nativo (CORRADINI *et al.*, 2005).

O uso de biofilmes para diversas finalidades depende de suas propriedades funcionais, como barreira à umidade, gases e solutos, solubilidade em água, propriedades óticas, características mecânica, reológicas e propriedades térmicas, que em princípio, dependem do polímero, do processo de obtenção e modo de aplicação, do condicionamento e da espessura do filme (MAHMOUD e SAVELLO, 1992; PARK *et al.*, 1993).

A espessura dos filmes é um parâmetro que influencia suas propriedades (CUQ *et al.*, 1996) e é definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material. O controle da espessura dos filmes é importante para se avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre filmes (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008). O controle da espessura é um parâmetro que assegura a homogeneidade do material. Variações na espessura dos filmes podem causar deficiência nas propriedades mecânicas e de barreira.

A espessura dos filmes de amido pode variar devido a fatores, como a, concentração de amido, presença de aditivos, quantidade de solução filmogênica adicionada na placa e processo de obtenção dos mesmos. Trabalhos apontam que a espessura dos filmes aumenta com o aumento da concentração amido, ou aumento de teor de sólidos totais (ZAVAREZE *et al.*, 2012, SOUZA, SILVA e DRUZIAN, 2012; LÓPEZ *et al.*, 2011; WANG, JIN e YUAN, 2007).

O controle da espessura é difícil, sobretudo nos processos de produção tipo *casting*, quando se trabalha com soluções filmogênicas viscosas, pois dificulta o espalhamento sobre a placa. Esse controle é uma etapa que exige atenção e é, ainda, um parâmetro pouco estudado (SOBRAL, 1999; MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010). Este parâmetro influencia largamente as propriedades mecânicas e de

barreiras dos filmes, principalmente a força na perfuração e a permeabilidade ao vapor de água, (ZAVAREZE *et al.*, 2012; SOUZA, SILVA e DRUZIAN, 2012; LÓPEZ *et al.*, 2011; MALI *et al.*, 2004). Além disso, filmes com maior espessura necessitam de maior força para serem rompidos e apresentam maior alongação (MALI *et al.*, 2005-b).

Como a espessura é um parâmetro que depende de vários fatores, na literatura é encontrada uma ampla faixa de variação para filmes biodegradáveis. Por exemplo, Fakhouri *et al.* (2012) obtiveram espessuras que variaram de 0,034 a 0,075 mm para filmes produzidos a partir da mistura de amido de mandioca e gelatina. Já Souza, Silva e Druzian (2012) obtiveram espessuras superiores, que variaram de 0,123 a 0,141 mm para filmes de fécula de mandioca com adição de polpa de manga e acerola.

3.2.1 Parâmetros de solubilidade, absorção e propriedades de barreira a vapores de água

A solubilidade dos biofilmes é uma característica importante que está relacionada ao tipo de aplicação e é influenciada também pelos componentes da formulação. Em alguns casos, é desejado um filme que seja solúvel em água, como por exemplo, para encapsulação de alimentos, aditivos ou medicamentos, enquanto que em algumas aplicações deseja-se um filme que seja parcialmente solúvel em água, como na produção de fertilizantes de liberação lenta. Por outro lado, muitas aplicações demandam filmes que sejam insolúveis, para proteger a integridade do produto embalado e conferir resistência à água (ZAVAREZE *et al.*, 2012; BERTUZZI, ARMADA e GOTTIFREDI, 2007).

A solubilidade do filme fornece uma indicação do comportamento que o filme pode ter quando imerso em água ou em contato com ambientes úmidos ou superfícies aquosas e é fortemente influenciada pelo tipo e concentração de amido, aditivos e plastificantes adicionados (MÜLLER, YAMASHITA e LAURINDO, 2008). A adição de plastificantes tem uma grande influência sobre a solubilidade dos filmes de amido, devido ao seu caráter hidrófilo. O plastificante interage fortemente com a água,

adicionando-a facilmente à rede do filme através de ligações de hidrogênio. Além disso, o plastificante pode interagir com a matriz polimérica, aumentando o espaço entre as cadeias, facilitando a migração de água para a matriz e, por conseguinte, aumentando a solubilidade (CHIUMARELLI e HUBINGER, 2012; MEHYAR e HAN, 2004).

Porém um efeito de antiplastificação pode ser gerado com baixos conteúdos de plastificantes (CHANG, KARIM e SEOW, 2006; MYLLÄRINEN *et al.*, 2002; SHIMAZU, MALI e GROSSMANN, 2007), assim, o resultado obtido pode ser contrário ao desejado. Geralmente, isto ocorre quando são empregadas concentrações de plastificante abaixo de 20% em relação à massa do amido, então o plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular (LOURDIN *et al.*, 1997). Segundo os autores, isso é um indicativo de que interações mais fortes entre o plastificante e o amido estejam ocorrendo que induzem a um decréscimo da mobilidade molecular e da capacidade de ligação com a água.

Para filmes produzidos a partir de carboidratos, são reportadas na literatura valores de solubilidade que variam desde 3,9% para filmes preparados com 5% de amido de mandioca puro e de 13,6% com adição de 1,5% de glicerol (LÓPEZ e GARCÍA, 2012) até 73% para filmes preparados com 5% de amido de mandioca e 1,5% de glicerol (TONGDEESOONTORN *et al.*, 2011).

Müller, Yamashita e Laurindo (2008), avaliaram os efeitos da concentração de glicerol e sorbitol e da umidade relativa do ar sobre o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água, a difusão de água e coeficiente de solubilidade em água em filmes de amido de mandioca. Estes autores observaram uma alta influência da concentração de plastificante sobre as propriedades de barreira dos filmes, pois os grupamentos hidroxila, presentes nos plastificantes, tornaram os filmes mais higroscópicos, aumentando assim seus coeficientes de solubilidade.

Zavareze *et al.* (2012) nos estudos sobre filmes de amido de batata oxidado e tratado hidrotérmicamente, obtiveram porcentagens de solubilidade que variaram de 14,26 a 19,89% para as diferentes formulações estudadas, sendo que os filmes de amido oxidado apresentaram menor solubilidade do que os filmes de amido nativos e tratados hidrotermicamente. Os autores atribuíram a baixa solubilidade em água dos

filmes de amido de batata oxidados ao aumento das interações entre as moléculas de amilose e amilopectina e ao fortalecimento das pontes intermoleculares promovida pela oxidação do amido, que reduzem a capacidade do filme em absorver água.

Soluções filmogênicas tratadas com ultrassom têm sua solubilidade aumentada conforme o aumento do tempo de tratamento, devido ao aumento de macromoléculas livres móveis no polímero, sugerindo que o tratamento de ultrassom facilita a desintegração dos grânulos de amido (CHENG *et al.*, 2010-b; ZUO *et al.*, 2009).

A alta solubilidade de filmes pode ser uma alternativa para a aplicação em produtos que necessitem de hidratação prévia para o consumo ou na cobertura de sementes agrícolas que necessitam de rápida germinação ou como carreadores de aditivos necessários ao crescimento das plantas (BATISTA, TANADA-PALMU e GROSSO, 2005). O decréscimo da solubilidade em água pode ser um indicativo bastante interessante da maior estabilidade desses materiais às diferentes condições ambientais (DEBIAGI *et al.*, 2010).

A permeabilidade aos vapores de água e a absorção de água são fatores, que assim como a solubilidade, são influenciados pelas características e quantidade da matéria prima utilizada, presença de plastificantes e aditivos, espessura do filme, além das condições de temperatura e umidade do ambiente em que são expostos.

A maior limitação ao uso de biofilmes de amido está ligada à sua alta permeabilidade aos vapores de água e suas fracas propriedades mecânicas comparadas aos filmes convencionais devido à sua natureza hidrofílica e sua sensibilidade à umidade, que são fatores de difícil controle (DOLE *et al.*, 2004; WILHELM *et al.*, 2003).

Devido ao caráter hidrofílico do amido, os filmes, normalmente, apresentam baixa resistência à absorção e à permeabilidade aos vapores de água devido às interações entre as hidroxilas presentes na cadeia polimérica do amido e a água. A permeabilidade dos filmes é uma característica do conjunto formado entre o filme e o ambiente e é dependente de condições bem definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial (VICENTINI, 2003).

Polímeros altamente polares, como muitos polissacarídeos e proteínas, exibem elevada quantidade de hidroxilas responsáveis pelas ligações de hidrogênio

presentes na matriz, o que resulta em elevada absorção e permeabilidade aos vapores de água (AYDT, WELLER e TESTIN, 1991). A amilose apresenta a propriedade de absorver até 25 vezes seu peso em água (FRANCO *et al.*, 2001), conseqüentemente, filmes produzidos a partir de amidos com alto teor de amilose, apresentarão maior absorção de água.

Segundo as leis de difusão de Fick e de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade aos vapores de água é inversamente proporcional à espessura dos filmes no caso de filmes sintéticos. Porém, filmes produzidos com amido, que apresentam afinidade pela água, podem sofrer desvios desse comportamento. (MARTIN-POLO, MAUGUIN e VOILLEY, 1992).

Em filmes é evidenciado um aumento na permeabilidade aos vapores com o aumento do teor de plastificantes (MUSCAT *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012; ALVES *et al.*, 2007) atribuída a uma diminuição da densidade dos filmes, ocasionada pelo caráter hidrofílico dos mesmos, o que levaria a um aumento da difusão da água na matriz e também ao aumento da solubilidade dos filmes, devido ao aumento de grupos hidroxilas, que facilita a migração de água pela matriz (BERTUZZI, ARMADA e GOTTIFREDI, 2007; MOORE *et al.*, 2006). No caso da absorção de água também é verificado esse comportamento sugerindo que as moléculas do plastificante enfraquecem as forças intermoleculares entre as cadeias do amido, aumentando o volume livre do sistema, facilitando, em consequência, a absorção de água (LIMA, ANDREANI e SOLDI, 2007).

Além disso, alguns autores afirmam que o aumento da concentração de amido do filme eleva a permeabilidade aos vapores de água, atribuindo esse fato ao aumento do número de grupos hidrofílicos provenientes das cadeias do amido (ALVES *et al.*, 2007; BERTUZZI, ARMADA e GOTTIFREDI, 2007).

A permeabilidade aos vapores de água pelos filmes é fortemente dependente da umidade relativa e da temperatura em que estão acondicionados, ou seja, quanto maior a umidade relativa e a temperatura, maior é a permeabilidade e a absorção, devido ao inchamento da matriz polimérica que leva ao incremento na difusão das moléculas de água (MOORE *et al.*, 2006). A absorção de água pelos filmes também é altamente influenciada por esses fatores (SOUZA e ANDRADE, 2000).

Müller, Yamashita e Laurindo (2008) avaliaram os efeitos do teor de sorbitol e glicerol nas propriedades de barreira à água em filmes de fécula de mandioca e obtiveram valores de permeabilidade que variaram de $4,89 \cdot 10^{-8}$ a $9,71 \cdot 10^{-7}$ $\text{g m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ para os filmes com diferentes teores de sorbitol e de $1,59 \cdot 10^{-7}$ a $10,4 \cdot 10^{-7}$ $\text{g m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ para os filmes com diferentes teores de glicerol. Para todas as condições investigadas, os valores de permeabilidade aos vapores de água aumentaram com o aumento da concentração de plastificante.

Souza *et al.* (2012) produziram filmes de fécula de mandioca de concentração 5% de amido com adição de diferentes teores de glicerol e de partículas de argila para avaliar sua influência sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos biofilmes produzidos. Os autores obtiveram resultados de permeabilidade aos vapores de água que variaram de $3,89 \cdot 10^{-11}$ a $8,19 \cdot 10^{-11}$ $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ para os filmes com diferentes teores de glicerol, o que mostra que os filmes produzidos pelos pesquisadores são menos permeáveis do que os produzidos no presente trabalho. Eles observaram que o aumento no teor de glicerol causou um aumento na permeabilidade, atribuindo isso ao fato de o glicerol ser uma pequena molécula hidrofílica que ao ser aprisionada entre a cadeia polimérica diminui as atrações intermoleculares e aumenta a mobilidade molecular, facilitando a migração do vapor de água.

Muscat *et al.* (2012) realizaram um estudo comparativo sobre a formação de filmes de amidos de milho com baixo e alto teor de amilose, utilizando glicerol e xilitol como plastificantes. Os autores obtiveram resultados de permeabilidade aos vapores de água que variaram de $6,9 \cdot 10^{-13}$ a $1,46 \cdot 10^{-11}$ $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ entre as diferentes formulações. Eles obtiveram valores de permeabilidade aos vapores de água maiores para os filmes sem adição de plastificantes em relação aqueles com plastificantes nas proporções menores do que 30% no caso do glicerol, e de 20% no caso do xilitol. Ainda segundo os autores este efeito antiplastificante, em teores relativamente baixos de plastificante, estaria relacionado ao aumento da rigidez do filme devido às moléculas de plastificantes ocuparem sítios que antes eram ocupados pelas moléculas de água, reduzindo assim o volume livre e mobilidade das moléculas.

A absorção de água pelos filmes também pode variar devido aos fatores descritos anteriormente. Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2010) desenvolveram filmes pela mistura de amido de milho modificado e carboximetil celulose e

observaram que os filmes contendo 15% de carboximetil celulose absorveram menor quantidade de água em UR de 55%(aproximadamente 20%) do que os filmes de amido puro (aproximadamente 25%).

3.2.2 Propriedades mecânicas de filmes de amido

Algumas vantagens dos filmes produzidos a partir de amido são a biodegradabilidade, transparência e flexibilidade. Porém, em relação aos polímeros convencionais as desvantagens são alta higroscopicidade e fragilidade, pois o amido gelatinizado apresenta fortes ligações polares que os tornam quebradiços (MALI *et al.*, 2005-a).

O conhecimento das propriedades mecânicas de um material é de extrema importância em processos industriais. Os ensaios mecânicos permitem a determinação de propriedades que se referem ao comportamento do material quando sob a ação de esforços e que são expressas em função de tensões e deformações (GARCIA, SPIM e SANTOS, 2000). Os principais parâmetros avaliados em biofilmes são a tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade ou módulo de Young.

Os ensaios mecânicos são realizados através da aplicação de uma força ao material sob condições controladas, até a sua ruptura. Durante o ensaio, a carga ou tensão suportada pelo material e a sua deformação são registrados. A tensão expressa a força máxima desenvolvida pelo filme e é a razão entre a força de tração e a área da seção transversal do corpo de prova. A elongação ou elasticidade é o incremento do comprimento produzido no corpo de prova sob a tração, ou seja, a habilidade do filme em se estender (VAN VLACK, 1970; GARCIA, SPIM e SANTOS, 2000).

O módulo de elasticidade ou módulo de Young fornece uma indicação da rigidez do material e é uma característica de cada material, que representa a constante de proporcionalidade entre a tensão e a deformação correspondente e é representado pela inclinação da curva tensão *versus* deformação (VAN VLACK, 1970; GARCIA, SPIM e SANTOS, 2000).

As propriedades mecânicas dos filmes são influenciadas pela natureza do material filmogênico, das suas características inerentes e sua coesão estrutural, além da espessura, processo de obtenção e umidade de armazenagem. O tipo e concentração de amido utilizado também tem influência, pois a formação de uma matriz mais densa, com mais interações inter e intramoleculares produz filmes mais resistentes (MYLLÄRINEN *et al.*, 2002).

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre o estudo do uso de aditivos a fim de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido. Alguns autores utilizam blendas poliméricas que são misturas de dois ou mais polímeros, sendo que os componentes da blenda são selecionados de maneira que um compense as deficiências do outro (LIU *et al.*, 2012; BRANDELERO, GROSSMANN e YAMASHITA, 2011; CHAO *et al.*, 2012). Outros autores estudaram a adição de fibras naturais ao amido, que devido à boa compatibilidade química entre a fibra e o as moléculas do amido, melhoram as propriedades mecânicas dos filmes (SOUZA, SILVA e DRUZIAN, 2012; SAVADEKAR e MHASKE, 2012; GILFILLAN *et al.*, 2012)

Além disso, alguns estudos utilizam misturas com argilas ou nanopartículas, (SOUZA *et al.*, 2012; MBEY, HOPPE e THOMAS, 2012; GAO *et al.*, 2012), além da adição de diversos plastificantes (AL-HASSAN e NORZIAH, 2012; YAN *et al.*, 2012; MUSCAT *et al.*, 2012) e da modificação química através do processo de reticulação, onde compostos químicos por exposição térmica ou à irradiação formam ligações cruzadas com as moléculas de amido (BASTOS *et al.*, 2009; MAIOR *et al.*, 2008). Essas tem se mostrado alternativas eficientes que aumentar a hidrofobicidade de filmes derivados de amidos e, conseqüentemente, melhorar suas propriedades.

Os plastificantes melhoram a flexibilidade e facilidade no manuseio dos filmes, reduzindo a rigidez da estrutura, porém, podem ocasionar diminuição na resistência mecânica, barreira a gases e aos vapores de água, o que pode ser explicado pela higroscopicidade do plastificante e sua ação na rede amilácea (AL-HASSAN e NORZIAH, 2012; MALI *et al.*, 2005-a; PASCHOALICK *et al.*, 2003).

Para filmes produzidos com amido, são esperados valores de resistência à tração na ordem de mega pascais. Shimazu, Mali e Grossmann (2007) estudaram o efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes plásticos biodegradáveis de amido de mandioca, caracterizando os filmes produzidos quanto

as suas propriedades mecânicas e de sorção de água em função da concentração e do tipo de plastificante. Os autores observaram que os filmes produzidos com diferentes teores de sorbitol e glicerol, acondicionados em diferentes umidades relativas, apresentaram resistência à tração na ordem de até aproximadamente 28 MPa.

Souza, Silva e Druzian (2012), em estudos sobre o efeito da incorporação de diferentes teores de polpas de manga e de acerola como aditivos em biofilmes de fécula de mandioca obtiveram resultados de resistência máxima à tração inferiores aos obtidos no presente estudo. Para o filme de fécula de mandioca (de concentração 4%), sem adição das polpas, os autores obtiveram resistência à tração de 6,49 MPa. Eles observaram uma redução na resistência à tração dos filmes com a adição de fibras de manga e acerola, sugerindo que essa diminuição pode estar associada a uma fraca compatibilidade entre as macromoléculas das fibras das polpas e as do amido, reduzindo as interações entre as cadeias e, conseqüentemente, a resistência à tração.

Chiumarelli e Hubinger (2012) produziram revestimentos comestíveis formulados com amido de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico e obtiveram resistências à tração que variaram de 0,252 a 2,138 MPa, sendo que os menores valores foram obtidos para as menores concentrações de fécula de mandioca. Os autores encontraram valores de porcentagem de alongamento que variou entre 10 e 51%, sendo que os maiores valores de alongamento foram atribuídos aos filmes com maior concentração de fécula e glicerol.

3.3 ARGILAS

A argila é um material proveniente da decomposição, durante milhões de anos, das rochas feldspáticas, muito abundantes na crosta terrestre. São classificadas em duas categorias: Argilas Primárias e Argilas Secundárias ou Sedimentares. As primeiras são formadas no mesmo local da rocha mãe e têm sido pouco atacadas pelos agentes atmosféricos. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara,

são pouco plásticas, e apresentam grande pureza. O caulim é uma das argilas deste tipo (ROSSI, 2012).

Argilas secundárias ou sedimentares são as que têm sido transportadas para mais longe da rocha mãe pela água, pelo vento e pelo degelo. Essas argilas são mais finas e plásticas que as primárias, podendo, no entanto conter impurezas ao se misturarem com outras matérias orgânicas (ROSSI, 2012).

Argila é um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino, entre os quais, destacam-se por serem fundamentais, os minerais argilosos. Num mineral argiloso os elementos mais frequentes são oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio no estado iônico que se arranjam em modelos estruturais tridimensionais. Os arranjos fazem-se segundo sete modelos diferentes, formando sete grupos sistemáticos nos minerais argilosos cristalinos: grupo da caulinita, illita, montmorilonita, clorita, vermiculita, paligorskita e sepiolita (MEIRA, 2001).

As argilas derivam em geral de rochas base do tipo cristalina e eruptiva como os feldspatos, granitos e basaltos. O processo longo e lento de decomposição por efeito de agentes geológicos e a erosão pelas partículas de areia, causam a fragmentação da rocha maciça em grãos de vários tamanhos (ROSSI, 2012).

A estrutura das argilas possui camadas que são construídas pelo compartilhamento de vértices e arestas de octaedros MO_6 e tetraedros TO_4 . Os átomos M e T, situados dentro das camadas são geralmente silício e alumínio (SHRIVER e ATKINS, 2008).

Neste trabalho, o estudo é direcionado para um grupo em especial de argila: o caulim que é uma argila residual ou sedimentar branca, composta basicamente por minerais do grupo da caulinita.

3.3.1 Caulinita

A caulinita é um dos mais importantes minerais de argila com ampla aplicação industrial. Como os íons presentes na caulinita são incolores, o cristal da caulinita é

incolor e, portanto, o pó da caulinita apresenta coloração branca. Essa cor é um dos principais fatores responsáveis por seu grande uso industrial, sendo utilizada na produção de cerâmicas e porcelanas, papeis e como material de carga para pinturas, borracha e plásticos. As amplas aplicações industriais da caulinita dependem da habilidade em modificar suas propriedades para outros usos (CHENG *et al.*, 2010-a; CARMODY *et al.*, 2005; COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

Minerais do grupo da caulinita e outros argilominerais são formados pela decomposição de feldspatos por processos geológicos, tendo provavelmente sericita como intermediário.

A formulação da caulinita pode ser descrita como resultante da deposição de 2 mols de gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$) sobre dois mols de sílica, mantendo-se as estruturas dos dois compostos tipo 1:1 (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003). A Figura 3 apresenta a estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d).

Na estrutura da gibbsita os átomos de alumínio estão posicionados nos centros dos octaedros e, nos vértices, estão posicionados os grupamentos hidroxila. Somente 2/3 dos octaedros são ocupados e estes são ligados pelas arestas, o que caracteriza a caulinita como dioctaédrica. Na estrutura da sílica, os átomos de silício estão posicionados nos centros dos tetraedros, nos quais os vértices são ocupados por átomos de oxigênio. Devido à forma com que os tetraedros são coordenados uns aos outros, cria-se um buraco na lamela que expõe a hidroxila interna para eventuais reações (Figura 3b) (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003).

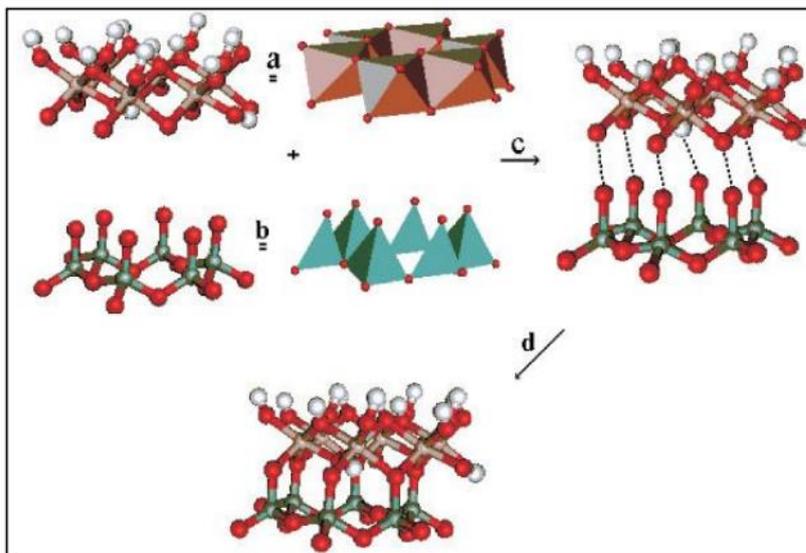


Figura 3 - Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d).

Fonte: GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003

A célula unitária da caulinita possui fórmula $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, mas é geralmente representada por sua fórmula mínima que corresponde a metade da célula unitária $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. A caulinita é formada basicamente por SiO_2 na proporção de 46,54%, Al_2O_3 39,50% e água na proporção de 13,96%. Sua estrutura cristalina é eletricamente neutra não apresentando significativas substituições estruturais por outros átomos metálicos (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003). É um aluminossilicato dioctaedral, constituído de uma folha composta por octaedros de Al^{3+} ligados a grupos OH^- e outra por tetraedros de Si^{4+} ligados a íons O^{2-} . Estas folhas de octaedros com Al^{3+} e de tetraedros com Si^{4+} são ligadas entre si por ligações covalentes e formam lamelas. (FROST *et al.*, 2000; GUIMARÃES, PERALTA-ZAMORA e WYPYCH, 1998).

A caulinita é única entre os argilominerais lamelares por possuir camadas assimétricas eletricamente neutras. Na formação da estrutura da caulinita, grupos OH^- de uma lamela são ligados a íons O^{2-} de outra lamela por ligações de hidrogênio. O tipo de ligação confere ao mineral grande energia de coesão, tornando difíceis os processos de intercalação (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; GUIMARÃES, PERALTA-ZAMORA e WYPYCH, 1998). A célula unitária cristalina é triclínica e o espaçamento basal entre as lamelas é de 7,16 Å (FROST *et al.*, 2000).

Os íons de ferro trivalentes participam da estrutura da caulinita como principal impureza, com o estado de oxidação e a posição atômica dependendo das condições de formação do mineral (MULLER e CALAS, 1989). O Fe^{3+} , principal estado de oxidação do ferro nas caulinitas encontradas no Brasil, pode substituir isomorficamente o Al^{3+} em duas posições octaédricas. O ferro pode estar também adsorvido na superfície da caulinita na forma de hidróxidos (LOMBARDI *et al.*, 2002).

Defeitos estáveis na estrutura da caulinita, envolvendo íons Fe^{3+} , têm sido associados à habilidade da superfície da caulinita em polimerizar aminas e aminoácidos (MANGRICH *et al.*, 2005).

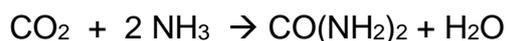
Processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares da caulinita são conhecidos há alguns anos, mas somente recentemente houve um novo interesse nesses tipos de compostos, principalmente pela possibilidade de utilização desses materiais na obtenção de nanocompósitos com potenciais aplicações industriais (GARDOLINSKI, WYPYCH e CANTÃO, 2001; FROST *et al.*, 2000).

Como as lamelas são ligadas umas às outras através de ligações de hidrogênio envolvendo os grupamentos, Al-OH e Si-O, existe dificuldade em se promover processos de intercalação na caulinita. Normalmente moléculas polares são intercaladas mais facilmente. São estabilizadas através de interações dipolares, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (GARDOLINSKI, WYPYCH e CANTÃO, 2001).

A caulinita possui grandes vantagens em muitos processos, devido à sua alta estabilidade química e baixo coeficiente de expansão, sendo utilizada em seus estudos como retentor de metais pesados como o chumbo e cádmio (COLES e YONG, 2002; MIRANDA-TREVINO e COLES, 2003).

3.4 UREIA

A ureia é um composto químico bastante utilizado como fertilizante que possui 46% de nitrogênio. Pode ser encontrada na forma cristalina ou em grânulos e é bastante higroscópico, o que limita seu uso nas misturas com outros fertilizantes. Pode ser sintetizada a partir da reação entre a amônia e o gás carbônico, sob condição de temperatura e pressão elevadas (MELLO, 1987; NOVAIS *et al.*, 2007).



Entre as fontes industriais de nitrogênio, a ureia é a mais utilizada, pois possui alta concentração de nitrogênio, menor preço relativo e menor poder acidificante do solo quando comparada as outras fontes (MARCHESAN *et al.*, 2011). Por isso, a ureia é a principal opção do ponto de vista industrial e o fertilizante sólido com o menor custo por unidade de nitrogênio (NOVAIS *et al.*, 2007).

Atualmente, a ureia é a principal fonte de nitrogênio para a agricultura brasileira, sendo responsável por cerca de 54% do consumo no país (MELLO, 1987; ARAÚJO *et al.*, 2005; MARCHESAN *et al.*, 2011).

A principal desvantagem do uso da ureia é a possibilidade de perdas do nitrogênio por volatilização do NH_3 , especialmente quando o fertilizante é aplicado na superfície do solo. Além disso, a ureia está sujeita a perdas por lixiviação, por apresentar alta solubilidade em água e por ser um composto não-iônico, portanto, fracamente adsorvido aos colóides do solo (NOVAIS *et al.*, 2007).

Segundo Martha Júnior *et al.* (2004), a ureia possui elevado potencial de perdas no solo que podem atingir até 80% do nitrogênio aplicado, devido à volatilização ou lixiviação do solo dependendo da temperatura e regime pluviométrico ou pela inadequação entre o período de fertilização e o período de demanda nutricional pela planta. Sendo assim, existe uma estreita dependência aos fatores de manejo adequado dos fertilizantes, como incorporação de algumas fontes e aplicação em condições de umidade de solo ideais, entre outros (GIRARDI e MOURÃO FILHO, 2003).

No solo a ureia é hidrolisada a amônio pela ação da urease, uma enzima produzida por bactérias, obtendo-se como produto o carbonato de amônio, que sofre

hidrólise, tornando o meio alcalino, propício para perdas de nitrogênio por volatilização (LONGO e MELO, 2005; NOVAIS *et al.*, 2007).

A temperatura, textura, teor de matéria orgânica, quantidade aplicada, população microbiana, umidade e temperatura do solo, são fatores que controlam a velocidade com que ocorre a hidrólise da ureia e demais reações (LONGO e MELO, 2005; MELLO, 1987).

3.5 INTERCALAÇÃO DA CAULINITA COM UREIA

Há um longo tempo vem se estudando processos de moagem da caulinita e a influência da moagem sobre suas propriedades cerâmicas (VALÁSKOVÁ *et al.*, 2007).

Como as lamelas da caulinita são ligadas umas as outras através de ligações de hidrogênio, existe uma dificuldade em promover processos de intercalação na sua estrutura. Devido ao caráter polar da camada e os grupos OH, a intercalação de moléculas orgânicas polares é facilitada, por interação dipolo/dipolo, ou por ligação de hidrogênio. Algumas moléculas que podem ser intercaladas são pequenas como dimetilsulfóxido, hidrazina, uréia, cloreto de sódio, acetato de potássio e amidas (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; ZHANG *et al.*, 2007).

Por outro lado, algumas moléculas orgânicas não possuem polaridade adequada ou apresentam dimensões grandes, e por isso não podem ser intercaladas na caulinita (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

O processo de esfoliação pode ser interessante do ponto de vista industrial já que a caulinita esfoliada apresenta uma maior plasticidade do que a caulinita na forma cristalina. (GARDOLINSKI, WYPYCH e CANTÃO, 2001).

Neste trabalho se utilizará a intercalação da caulinita com a ureia, que é um fertilizante amplamente usado na agricultura, e apresenta uma estrutura polar, que facilita a intercalação.

Após a moagem por cerca 7 horas a estrutura molecular da caulinita intercalada com a ureia está representada na Figura 4.

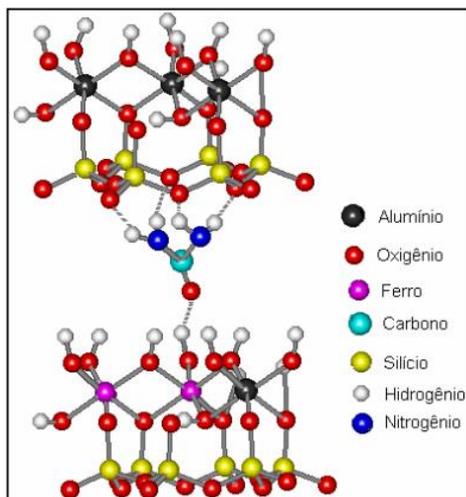


Figura 4 - Estrutura molecular da caulinita intercalada com ureia

Fonte: FUKAMACHI, WYPYCH e MANGRICH, 2007

3.6 O NITROGÊNIO PARA AS PLANTAS

O nitrogênio, seguido pelo potássio e fósforo, é o macronutriente absorvido em maior quantidade pelas plantas, sendo fundamental para seu desenvolvimento, garantindo a alta performance de produtividade da agricultura brasileira (MELLO, 1987).

O nitrogênio representa o elemento mineral exigido em maiores quantidades pelas plantas, sendo a sua disponibilidade frequentemente limitante ao crescimento das mesmas. Este elemento está presente na composição das mais importantes biomoléculas, tais como aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos e clorofilas. Em muitos sistemas de produção, a disponibilidade de nitrogênio é quase sempre um fator limitante, influenciando o crescimento da planta (NOVAIS *et al.*, 2007; BREDEMEIER e MUNDSTOCK, 2000).

O nitrogênio é o macronutriente que exerce efeitos mais rápidos e pronunciados sobre o desenvolvimento das plantas. Ele participa de um ciclo biogeoquímico e é um nutriente que está relacionado aos mais importantes processos fisiológicos que ocorrem nas plantas, tais como fotossíntese, respiração

desenvolvimento e atividade das raízes, absorção iônica de outros nutrientes, crescimento, diferenciação celular e genética (COELHO e VERLENGIA, 1973).

Sua função básica nas plantas é estimular o crescimento vegetativo, sendo responsável pela coloração verde escura das folhagens. Além disso, é responsável pelo tamanho dos grãos de cereais e controla a absorção de outros nutrientes pelas plantas (COELHO e VERLENGIA, 1973).

A maior parte do nitrogênio existente na biosfera não encontra-se diretamente acessível às plantas. O nitrogênio molecular (N_2), apesar de ser o gás mais abundante da atmosfera (78%), não pode ser utilizado pelas plantas para a construção de suas biomoléculas por ser uma molécula estável e pouco reativa. Por outro lado, os compostos nitrogenados existentes na natureza sofrem interconversões formando o ciclo do nitrogênio. O nitrogênio encontra-se no solo predominantemente na forma orgânica. O restante encontra-se nas formas inorgânicas de amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-), forma em que as plantas absorvem a maior parte do nitrogênio (RAIJ, 1987; NOVAIS *et al.*, 2007 COELHO e VERLENGIA, 1973).

O declínio do teor de nitrogênio do solo tem importantes consequências práticas com o passar dos anos de cultivo. Em cada ano, o suprimento é variável, dependendo de condições climáticas do momento, que podem afetar de forma inconstante as transformações da matéria orgânica (FUKAMACHI, 2007).

Dada sua importância e mobilidade no solo, o nitrogênio tem sido amplamente estudado, no sentido de maximizar a eficiência do seu uso. Para tanto, tem-se procurado diminuir as perdas de nitrogênio no solo, bem como melhorar a absorção e metabolização do mesmo pelas plantas (BREDEMEIER e MUNDSTOCK, 2000).

3.7 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO

Normalmente, menos de 50% do nitrogênio aplicado sob a forma de fertilizante no solo é utilizado pelas culturas. As perdas no solo são devido aos inúmeros processos aos quais o nitrogênio está sujeito (BREDEMEIER e MUNDSTOCK, 2000). O íon nitrato é muito móvel no solo, estando sujeito à volatilização e lixiviação por águas de chuva ou de irrigação. Isso justifica a enorme preocupação ambiental em relação ao manejo dos fertilizantes aplicados (MEDEIROS *et al.*, 2012; ROSOLEM, FOLONI e OLIVEIRA, 2003).

Segundo Mendonça *et al.* (2007) a eficiência das adubações depende das doses e fontes de adubos utilizados, da capacidade de troca catiônica e das características físicas do substrato. Segundo os autores, a realização de parcelamento das aplicações durante a cultura seria uma alternativa para aumentar a eficiência das aplicações de nitrogênio no solo. Porém, isso acarretaria um aumento no custo operacional. Portanto, a utilização de fontes que apresentam uma liberação mais lenta ou controlada dos nutrientes seria uma alternativa mais eficiente.

Qualquer fertilizante que libere seus nutrientes num período de tempo relativamente longo pode ser considerada de liberação lenta ou controlada, e nesse aspecto, os fertilizantes nitrogenados foram os mais estudados. O baixo custo dos fertilizantes potássicos desestimula esforços de se aumentar sua eficiência de aproveitamento. Com relação aos fertilizantes fosfatados, a tendência é justamente oposta, pesquisas são dirigidas para obtenção de fontes mais solúveis, pois esses tipos de fertilizantes normalmente apresentam baixa solubilidade, dificultando a absorção pelas plantas (NOVAIS *et al.*, 2007).

A partir do uso de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio, evitam-se quedas de rentabilidade de produção, e possíveis contaminações do lençol freático, rios, lagos e mares com o nitrogênio que é lixiviado (RAIJ, 1991).

Os fertilizantes de liberação lenta fornecem os nutrientes gradualmente e continuamente às plantas, por um período determinado; requerem menor frequência de aplicação, diminuindo os gastos; evitam injúrias às sementes e raízes pela alta concentração de sais, decorrentes de aplicações excessivas; são pouco suscetíveis a perdas, minimizando os riscos de poluição ambiental. Além disso, reduzem as perdas de nutrientes devido à lixiviação, imobilização e volatilização e apresentam maior praticidade no manuseio. Possibilitam, também, a distribuição mais homogênea dos

nutrientes no substrato e favorecem a sincronização entre o fornecimento destes e a demanda fisiológica da planta (SHAVIV, 2001; GIRARDI e MOURÃO FILHO, 2003).

Dessa maneira, a eficiência da adubação nitrogenada pode ser ampliada mediante o uso de fertilizantes de liberação lenta.

O controle da solubilidade de fertilizantes nitrogenados já foi estudado considerando-se o uso de materiais pouco solúveis, principalmente pelo uso do composto ureia-aldeído e por materiais solúveis recobertos, como ureia recoberta por enxofre e por inibidores de nitrificação (NOVAIS *et al.*, 2007).

Há grande quantidade de fertilizantes nitrogenados, cuja liberação é retardada por recobrimentos ou encapsulamentos com diversos materiais. Os fertilizantes mais comuns dessa classe são formados por grânulos recobertos com polímeros orgânicos, termoplásticos ou resinas. Esse tipo de fertilizantes não se restringe apenas aos nitrogenados, sendo que existem diversas formulações que contém um ou mais nutrientes. Porém, devido à maior mobilidade e possibilidade de perdas do nitrogênio no solo, o controle da sua liberação é feito, majoritariamente, com produtos de liberação lenta (NOVAIS *et al.*, 2007).

Segundo Girardi e Mourão Filho (2003), em vista do recobrimento dos fertilizantes tradicionais por substâncias orgânicas, inorgânicas ou resinas sintéticas, tais fertilizantes liberam nutrientes de forma gradual. Estas substâncias são, em sua maioria, derivadas de ureia, como poliamidas, enxofre elementar ou, ainda, polímeros das mais diversas naturezas.

Existem vários tipos de fertilizantes de liberação lenta, dentre os principais, podem-se citar (PEOPLES e CRASWELL, 1992):

- Fertilizantes encapsulados em material semi-solúvel em água: fertilizantes solúveis em água que são revestidos por uma barreira difusora; como por exemplo, os revestidos com enxofre ou com resinas;
- Mudança no tamanho físico dos fertilizantes granulados, com uso de grânulos bem maiores de ureia, usualmente chamados de supergrânulos de ureia. A combinação do maior tamanho da partícula com uma aplicação em profundidade do fertilizante diminui as perdas por lixiviação;

- Modificações químicas: geralmente de compostos de nitrogênio orgânico, por exemplo, condensados de aldeídos com ureia, que são muito menos solúveis em água que a ureia.

Mundialmente, cerca de 562000 kg de fertilizantes sintéticos de liberação lenta são aplicados anualmente, representando cerca de apenas 0,15% do consumo anual mundial de fertilizantes, principalmente devido ao fato de serem mais caros que os fertilizantes tradicionais e terem seu uso limitado a culturas de alto valor comercial. Normalmente são mais empregados em fruticultura e hortaliças (NOVAIS *et al.*, 2007).

Apesar do grande potencial dos fertilizantes de liberação lenta para aumentar o aproveitamento do nitrogênio pelas plantas, o uso de tais produtos é limitado pelo alto custo em comparação com os fertilizantes tradicionais. No Brasil, os fertilizantes de liberação lenta nunca foram empregados em larga escala, embora tenham sido realizadas algumas pesquisas (NOVAIS *et al.*, 2007).

Devido a isso, novas pesquisas têm sido realizadas a fim de produzir fertilizantes de liberação lenta com matérias-primas mais baratas e renováveis, com intuito de potencializar o seu uso na agricultura.

3.8 ANÁLISES RELEVANTES

3.8.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier é uma importante técnica de caracterização de materiais, e é um dos métodos mais amplamente utilizados para identificar os componentes químicos e explicar a estrutura dos compostos (LIU *et al.*, 2006).

Tem sido utilizada nos estudos de conjuntos de macromoléculas orgânicas complexas, para identificar grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, amins, amidas, hidroxilas e estruturas alifáticas e aromáticas (PAIM *et al.*, 1990; CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). Cada grupo funcional absorve em frequência

característica de radiação, assim, o espectro de infravermelho permite caracterizar grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). Desta forma, permite-se obter informações sobre a natureza e posição dos grupos funcionais em materiais de diversas origens. A principal vantagem de espectrômetros com transformada de Fourier é rapidez na coleta dos dados e alta intensidade de luz no detector (BARTH, 2007).

Na IVTF, as frequências do infravermelho são convertidas em frequências de áudio, onde os detectores e a eletrônica são capazes de localizar tanto a frequência quanto a intensidade da luz. Por isso, esse espectrofotômetro é mais confiável, com maior sensibilidade e precisão (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou da rotação associado com uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula (EWING, 1972).

A espectroscopia de infravermelho utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Essa técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Se a molécula receber luz com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas a determinadas condições (BARTH, 2007).

Nos estudos envolvendo amido e biofilmes, são esperadas pela análise de infravermelho, algumas bandas características do amido que são, principalmente, a banda referente ao estiramento das hidroxilas próxima a 3390 cm^{-1} , além das bandas próximas a 2920 , 1658 , 1150 e 1000 cm^{-1} características do estiramento do grupo C-H, deformação angular da molécula de água, estiramentos C-O, respectivamente (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). O comprimento de onda e intensidades desses picos pode variar conforme a interação entre os componentes do filme.

Nos estudos envolvendo a intercalação de caulinita com ureia, esta técnica é importante, pois fornece dados sobre a interação dos componentes intercalados com os grupamentos da superfície. Para a caulinita intercalada com ureia, são esperadas bandas em aproximadamente 3620 e 3698 cm^{-1} que são bandas características do estiramento O-H externo e interno da caulinita (FUKAMACHI, 2007). Além disso, as bandas referentes ao estiramento N-H e OH da ureia são esperadas em

aproximadamente 3504 e 3388 cm^{-1} e do estiramento C=O em 1670 e 1624 cm^{-1} (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007), sendo que as intensidades dos picos e comprimentos de onda podem sofrer algumas alterações dependendo das interações entre a caulinita com a ureia e com o filme.

3.8.2 Análise Térmica: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

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 de temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). As áreas de aplicação da análise térmica incluem os estudos de decomposição térmica, determinação de umidade, voláteis, resíduos e teor de cinzas, determinação de calor específico, determinação de transição vítrea, de fusão, entre outros. É empregada largamente em quase todas as áreas da Química, nos campos da metalurgia, tintas, cerâmicos, mineralogia, alimentos, entre outros para caracterização de materiais, monitoramento e controle de qualidade dos produtos (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

A termogravimetria (TG) baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). O instrumento básico da termogravimetria consiste numa balança de precisão acoplada a um forno que permite programar a variação de temperatura linearmente com o tempo (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros. A exposição a temperaturas elevada 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).

Para os filmes produzidos somente com amido, através da análise termogravimétrica, são esperadas duas perdas de massa principais, sendo que uma é atribuída à desidratação da amostra, e por isso depende da umidade da mesma, e outra à decomposição da matéria orgânica, próxima à 250° C, para filmes de fécula de mandioca (MARQUES *et al.*, 2006). A presença de aditivos pode acarretar na ocorrência de mais perdas de massa, principalmente no caso da adição de compostos inorgânicos, como a caulinita.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura. A área contida sob o pico da curva de DSC fornece a variação de entalpia (ΔH) sofrida pela amostra (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009; AKCELRUD, 2007). Essas medidas fornecem informações sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009)

A DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas, tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, cinética de reações, etc. e é amplamente utilizada na área dos polímeros para esses fins (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

A técnica de DSC pode ser útil, também, para determinar a temperatura exata em que acontece a gelatinização do amido (SRICHUWONG *et al.*, 2012; PARADA e AGUILERA, 2012; AHMED, 2012; LIU *et al.*, 2009-a). O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água causa a gelatinização que é uma transição de primeira ordem irreversível e corresponde ao rompimento, expansão, hidratação e solubilização dos grânulos de amido. Esta transição pode ser caracterizada por um pico endotérmico obtido através de DSC (VICENTINI, 2003).

Fu *et al.* (2012) estudaram os efeitos da gelatinização parcial sobre a estrutura e as propriedades térmicas de amido de milho e, através da técnica de DSC, obtiveram para o amido de milho nativo temperatura inicial, do pico e final de gelatinização de

63,82, 68,76 e 73,86° C, respectivamente e a variação de entalpia do processo foi de 12,97 J/g. Para a fécula de mandioca, Paes, Yakimets e Mitchell (2008) encontraram temperatura inicial, do pico e final de gelatinização de 62,7, 70,06 e 78,7° C, respectivamente.

3.8.3 Difractometria de Raios X

Quando um feixe de elétrons se choca com um material alvo, os elétrons geralmente perdem velocidade por interações com os elétrons do alvo. A energia perdida se converte, então, em uma radiação X contínua, com comprimento de onda mínimo, correspondente à energia máxima dos elétrons. À medida que o potencial cresce, atinge-se um ponto em que a energia é suficiente para remover um elétron planetário para fora do átomo do alvo e outro elétron ocupa seu lugar, emitindo um fóton de radiação X com um comprimento de onda dependente dos níveis de energia envolvidos e característico do elemento (EWING, 1972).

Os raios X são uma radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m. Essa radiação pode ser difratada por um cristal, pois seus respectivos comprimentos de onda são comparáveis às separações entre planos da rede do cristal (FUKAMACHI, 2007).

Como os raios X são ondas eletromagnéticas da mesma natureza que a luz, podem ser difratados de modo semelhante. A difração pode ser interpretada como uma reflexão de rede de planos selecionados em um cristal de acordo com a equação de Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$, em que d é a distância entre os planos adjacentes do cristal, θ é o ângulo de incidência e λ é o comprimento de onda do raio-X (EWING, 1972).

A difração de raios X conduz primeiramente à identificação de compostos cristalinos. Os elementos só são observados como tais, caso se encontrem em estado livre, cristalino (EWING, 1972).

Dentro do grânulo de amido, a amilose e a amilopectina se encontram distribuídas em camadas sucessivas conferindo-lhe um caráter semicristalino. A característica semicristalina do grânulo se deve a presença de regiões mais

ordenadas, regiões cristalinas, onde há uma maior concentração de amilopectina e regiões mais desordenadas, denominadas amorfas onde existe maior concentração de amilose (RODRÍGUEZ, SAN MARTÍN e CRUZ, 2001).

A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio que dá origem às regiões cristalinas do grânulo. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOEST *et al.*, 1996-a).

Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raios X. Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração de raios X.

A cristalinidade do grânulo de amido é atribuída principalmente ao arranjo regular das cadeias curtas de amilopectina, associadas à densidade de empacotamento das duplas hélices. Além desta característica, estão associados com padrões de cristalinidade, o conteúdo de água e o tamanho de cadeia da amilopectina. Dessa forma os amidos de diversas fontes apresentam padrões de cristalinidade específicos, que são chamados de padrão A, B e C (SINGH *et al.*, 2010; SOEST *et al.*, 1996-a). O padrão A é característico de amidos provenientes de cereais que apresentam estrutura mais rígida, o padrão B é característico de amido de tubérculos, frutas e milho com estrutura menos rígida e o padrão C, característico de amido de leguminosas (SOEST *et al.*, 1996-a).

Segundo Marcon *et al.* (2009), os grânulos de amido podem apresentar diferentes padrões de difração de raios X, que variam conforme a sua cristalinidade. Quando os picos principais aparecem em 15, 17, 18 e 23° em 2θ , o amido apresenta características do tipo A. Quando os picos aparecem em $2\theta = 5,6, 15, 17, 18$ e 23°, o amido é classificado pelo padrão tipo B de difração e o tipo C, aparece quando há uma mistura entre os tipos A e B com picos em $2\theta = 5,5, 15, 17, 22$ e 23° em 2θ .

Quando o grânulo de amido é aquecido em excesso de água até determinado ponto onde ocorre o seu rompimento, a expansão dos grânulos torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece, provocando mudanças ou perda na cristalinidade que podem ser acompanhadas por difratometria de raios X (SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

Alguns dos tipos de cristalinidade podem ser encontrados nos biofilmes preparados devido à fusão incompleta dos grânulos de amido durante o processamento (SOEST *et al.*, 1996-b). Além disso, dependendo do tipo de amido, do plastificante, das condições de processamento, de armazenamento e do tempo, os filmes de amido podem sofrer recristalização (SOEST *et al.*, 1996-a).

Durante o resfriamento, após o processamento ou quando o filme é armazenado, ocorre a formação de estruturas cristalinas devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, apesar de essa última não apresentar cristalinidade em seu estado nativo (CORRADINI *et al.*, 2005).

A cristalização dos filmes reflete nas propriedades dos mesmos. A formação de cristais reforça a rede polimérica, influenciando nas propriedades mecânicas dos filmes. As propriedades de barreira também podem ser afetadas devido à permeação ocorrer pelas partes amorfas do material (SOEST *et al.*, 1996-a).

Vários autores utilizaram a técnica de difratometria de raios X para obter dados sobre a cristalinidade do amido utilizado ou dos filmes produzidos (JIMÉNEZ *et al.*, 2012-a; KAEWTATIP e TANRATTANAKUL, 2012; SOUZA *et al.*, 2012; MBOUGUENG *et al.*, 2012).

Mbougueng *et al.* (2012) estudaram a influência da acetilação com anidrido acético nas propriedades físico-químicas, funcionais e térmicas do amido de batata e mandioca e observaram que ambos os amidos nativos e acetilados apresentam padrões de difração do tipo B.

Gunaratne e Hoover (2002) estudaram o efeito do tratamento com calor e umidade sobre a estrutura e propriedades físico-químicas de amidos de tubérculos e raízes e também encontraram para o amido de mandioca padrão de difração do tipo A. Este resultado também foi encontrado por Serrano e Franco (2005) em seus estudos sobre modificação hidrotérmica e hidrólise enzimática de amido de mandioca.

Outros autores obtiveram outros padrões de difração para o amido de mandioca, como Belibi *et al.* (2013) que observaram um padrão do tipo B, característico de amidos de raízes e tuberculosas, com picos em $2\theta = 5,8, 17,3, 19,8$ e $22,1^\circ$. Já Matsuda *et al.* (2013) e Teixeira *et al.* (2012), obtiveram um padrão de difração do tipo C, que acontece quando há uma mistura dos tipos A e B.

A elucidação de estruturas de argilominerais é apoiada em técnicas baseadas no fenômeno de difração de ondas eletromagnéticas, como raios X. Com esta técnica é possível determinar o grau de organização de planos atômicos, cristalinidade e principalmente a distância basal (NICKEL, 1995).

A técnica de difração de raios X é usada para identificar amostras de substâncias sólidas, comparando-se as posições e intensidades das linhas de difração com as de um grande número de dados devidamente registrados, assim a técnica é útil na identificação de minerais e elucidação de suas estruturas (ATKINS, 1999).

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas utilizadas para análise de reações de intercalação entre as lamelas da caulinita. A intercalação de moléculas na matriz da caulinita geralmente causa uma variação no seu espaçamento basal, que podem ser identificada por raios X.

Zhu, Yan e Chen (2012) estudaram a aplicação de caulinita intercalada com ureia para revestimento de papel e através da técnica de difração de raios X afirmaram que a intercalação da ureia em caulinita foi eficiente devido ao aumento espaçamento basal de 0,712 nm em $2\theta = 12,43^\circ$, e para 1,06 nm em $2\theta = 8,31^\circ$.

Fukamachi, Wypych e Mangrich (2007) em trabalho sobre a utilização do Fe^{3+} para estudos da estabilidade da caulinita intercalada com ureia observaram através de análises de difratometria de raios X que após a intercalação, o material gerado apresentou distância basal de 1,068 nm, com expansão de 0,35 nm em relação à caulinita pura ($d = 0,716$ nm).

3.8.4 Determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl

A análise por Kjeldahl é amplamente utilizada em alimentos para determinação do teor de proteínas, fundamentada na determinação de nitrogênio, pelo processo de digestão. Sendo o conteúdo de nitrogênio das diferentes proteínas aproximadamente 16%, introduz-se o fator empírico de conversão para transformar a quantidade de nitrogênio encontrado em teor de proteínas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

O químico dinamarquês Johan Kjeldahl, em 1883, desenvolveu esse método para análise de nitrogênio em substâncias orgânicas. Esse método sofreu inúmeras modificações e vem continuamente melhorando nos aspectos ambiental, de segurança, velocidade, versatilidade e simplicidade do procedimento (PERSSON, WENNERHOLM e O'HALLORAN, 2008).

O método Kjeldahl baseia-se em três etapas: digestão, destilação e titulação. Na etapa de digestão, a amostra é tratada por ácido sulfúrico concentrado, para que a matéria orgânica existente na amostra seja oxidada na presença de um catalisador e os nitrogênios, orgânico e amoniacal, passam à forma de sulfato de amônio (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; PERSSON, WENNERHOLM e O'HALLORAN, 2008; FUKAMACHI, 2007).

Para ativar a transformação do nitrogênio proteico à amoniacal, empregam-se o sulfato de cobre juntamente com o sulfato de potássio, ao se proceder a digestão, pois esses sais têm a propriedade de elevar o ponto de ebulição do ácido sulfúrico, facilitando o processo de oxidação da amostra, aumentando a velocidade da digestão (PERSSON, WENNERHOLM e O'HALLORAN, 2008; FUKAMACHI, 2007). Na etapa de destilação, os íons amônio (NH_4^+) são convertidos em amônia (NH_3), realizada em meio alcalino, utilizando hidróxido de sódio, para favorecer o desprendimento da amônia. A amônia é, então, recolhida em uma solução de ácido bórico de concentração conhecida, formando borato de amônio (PERSSON, WENNERHOLM e O'HALLORAN, 2008; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Na terceira etapa, determina-se a quantidade de nitrogênio presente na amostra, titulando-se o borato de amônio formado, com uma solução de ácido sulfúrico padronizada na presença de um indicador misto (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; FUKAMACHI, 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA

A fécula de mandioca, utilizada na preparação dos biofilmes, foi cedida para os estudos pela empresa Fecularia Subida, localizada no município de Realeza – PR. Esta fécula foi caracterizada físico-quimicamente quanto à sua composição centesimal, quanto aos teores de lipídio, proteína bruta, resíduo mineral fixo, fibra bruta e umidade (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O teor de carboidratos foi determinado pela diferença entre o total (100%) e a soma dos demais teores. As análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de Qualidade Agroindustrial - LAQUA - Alimentos e Água, situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco.

4.2 PRODUÇÃO DOS FILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA

Os biofilmes foram preparados segundo a técnica *casting* (ZAVAREZE *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012; TORRES *et al.*, 2011), que consiste no preparo de uma solução filmogênica, por dissolução em água destilada da fécula de mandioca e do agente plastificante sorbitol.

Foram preparadas soluções aquosas com concentrações de 1%, 2,5% e 5% em massa de fécula de mandioca com e sem adição de 1% de sorbitol em relação à massa da fécula seca. Adicionou-se cerca de 3 gotas de solução de sorbato de potássio de concentração 0,5%, que foi utilizado como agente antibactericida e antifúngico. Estas soluções foram mantidas sob agitação constante entre 20 e 35 minutos, com aquecimento em banho entre 70 e 80°C, até a gelatinização do amido. As soluções filmogênicas foram, então, depositadas em placas de acrílico de 14 cm

de diâmetro e desidratadas em capela de exaustão com circulação e renovação de ar à temperatura ambiente por cerca de 20 horas.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS PARA CONTROLE DA UMIDADE RELATIVA DO AR

Para a realização da análise térmica e propriedades mecânicas dos biofilmes, estes foram previamente acondicionados em dessecadores contendo soluções salinas saturadas que fornecem a umidade relativa (43 e 85%). Para umidade relativa de 43%, foi utilizada solução salina de carbonato de potássio e para umidade relativa de 85%, solução salina de cloreto de potássio, ambas a 25°C. Estas soluções foram preparadas colocando-se quantidade suficiente dos sais no fundo do dessecador e adicionando-se água destilada aos poucos, até que os sais estivessem totalmente umedecidos, misturando a solução sempre com uma espátula de aço inox. Por fim, removeu-se o excesso de água com uma micropipeta do tipo Pasteur (MEDEIROS, 2006).

4.4 INTERCALAÇÃO DA CAULINITA COM UREIA

A caulinita utilizada no trabalho é proveniente do rio Capim – Pará. Neste trabalho foi utilizado o procedimento de intercalação mecanoquímica de ureia em caulinita (GARDOLINSKI, WYPYCH e CANTÃO, 2001), onde 20 % (m/m) de ureia foi macerada com caulinita, a seco, durante 7 horas.

O aumento do tempo de maceração, leva a mistura a tornar-se com aspecto mais fino e uniforme. Nesta etapa, tomou-se o cuidado em não proceder a maceração em dias úmidos, pois a ureia é altamente higroscópica.

Foram utilizados gral e pistilo de ágata, material inerte e sem porosidade, para não interferir na reação mecanoquímica entre a ureia e a caulinita e conseqüentemente nos resultados.

4.5 ADIÇÃO DA CAULINITA INTERCALADA COM UREIA NO BIOFILME DE FÉCULA DE MANDIOCA

A caulinita intercalada com ureia foi adicionada à solução formadora dos filmes na proporção de 40% (m/m) da massa de caulinita intercalada com ureia em relação à massa de fécula seca, totalizando 8% de ureia (m/m) em relação à massa de fécula e, conseqüentemente, 3,68% de nitrogênio. Adicionou-se 2 mL de água destilada na caulinita intercalada com ureia e a mistura foi homogeneizada e adicionada à solução formadora do biofilme ainda quente. Após a homogeneização da mistura, esta foi levada para tratamento em ultrassom Unique – USC-2800, operando na frequência de 40 KHz, a 70°C em intervalos de 15 em 15 segundos, durante 2 minutos. A solução permaneceu sob agitação por cerca de 20 minutos e então, depositou-se 46 mL desta em placas de acrílico de 14 cm de diâmetro. A desidratação foi feita em capela de exaustão à temperatura ambiente por cerca de 20 horas.

4.6 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E AQUECIMENTO DO BIOFILME CONTENDO CAULINITA INTERCALADA COM UREIA

Os ensaios de lixiviação para os biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia foram realizados com o intuito de verificar a lixiviação do nitrogênio presente na estrutura do material. Esses ensaios foram realizados em frascos apropriados contendo o biofilme com a caulinita intercalada com ureia e 50 mL de água destilada.

Os frascos foram mantidos sob agitação de 100 rpm, em uma mesa agitadora (Shaker) por períodos de 1,5; 3; 6; 12; 24 e 48 horas.

No final de cada ensaio os biofilmes foram secos, novamente, em capela de exaustão à temperatura ambiente, por aproximadamente 20 horas e armazenados para posterior caracterização.

Os ensaios de aquecimento dos biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia foram realizados com intuito de verificar a resistência térmica do material produzido.

Os filmes foram submetidos a temperaturas de 100, 150, 160, 170 e 200°C durante 1 hora. Após o aquecimento as amostras foram armazenadas para posterior caracterização.

Como os biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia, que passaram pelos processos de lixiviação e aquecimento, apresentaram-se mais quebradiços, menos uniformes e com a superfície menos plana, foi conveniente macerá-los para deixá-los mais homogêneos para a realização das análises posteriores.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

4.7.1 Espessura

A espessura dos filmes com e sem adição de caulinita intercalada com ureia secos foi determinada em triplicata com auxílio de um micrômetro digital marca Insize, modelo SL-M, com sensibilidade de 0,001 mm, com uma média de cinco pontos aleatórios no filme (OLIVER e MEINDERS, 2011; ABDORREZA, CHENG e KARIM, 2011; KECHICHIAN *et al.*, 2010). A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Pato Branco.

Durante os testes preliminares para a elaboração dos biofilmes, observou-se que a adição de um mesmo volume de solução filmogênica, com diferentes

concentrações, nas placas para secagem, apresentou uma grande variação na espessura dos filmes formados, ou seja, os biofilmes de concentração 2,5% apresentavam espessura consideravelmente superior aos de 1%, devido ao aumento do teor de sólidos totais presentes (ZAVAREZE *et al.*, 2012, SOUZA, SILVA e DRUZIAN, 2012; LÓPEZ *et al.*, 2011; WANG, JIN e YUAN, 2007).

Por isso, optou-se por adicionar volumes diferentes de solução filmogênica nas placas, com o objetivo de obter, assim, espessuras semelhantes para os biofilmes de diferentes concentrações. Com isso, calculou-se que para obter espessuras próximas, seria necessário adicionar 100 mL de solução filmogênica por placa para os filmes de concentração 1%, 46 mL para os filmes de concentração 2,5% e 23 mL para os de concentração 5%.

4.7.2 Solubilidade em água

A determinação da solubilidade dos filmes em água foi realizada em triplicada. Primeiramente, discos de 4 cm de diâmetro secos em estufa a 105°C por 24 horas foram pesados para a determinação da porcentagem inicial de matéria seca, em seguida, esses filmes foram imersos em 50 mL de água destilada e mantidos sob agitação lenta constante a 25°C por 24 horas. Após este período, cada solução foi filtrada e o material retido foi seco novamente em estufa a 105°C por 24 horas e pesado, determinando-se desta forma a quantidade de matéria seca não solubilizada (GONTARD *et al.*, 1994; GONTARD, GUILBERT e CUQ, 1992; BERTUZZI, ARMADA e GOTTIFREDI, 2007). A solubilidade do filme foi expressa em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial, conforme a equação a seguir:

$$\%MS = \frac{(PI - PF)}{PI} * 100 \quad \text{Equação 01}$$

Em que:

$\%MS$ é a porcentagem de material solubilizado, PI é o peso inicial do material seco e PF é o peso final do material seco não solubilizado.

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Pato Branco.

4.7.3 Permeabilidade aos vapores de água

A permeabilidade a vapores de água dos filmes foi determinada gravimetricamente à temperatura ambiente, de acordo com o método ASTM E96 (ASTM, 2000) modificado (AL-HASSAN e NORZIAH, 2012; FAMÁ *et al.*, 2012). Os filmes, com áreas conhecidas e previamente secos, foram colocados em células de permeação de plástico adaptadas, contendo em seu interior sílica também previamente seca (UR 0%). Esta célula foi fechada e vedada com silicone para garantir que a passagem de vapores de água ocorresse somente através do filme.

Posteriormente, esta célula foi colocada em dissecador, com umidade relativa de 100%, ambientado previamente com água destilada. A massa da célula contendo o filme foi monitorada em intervalos determinados durante nove dias em balança analítica. A análise foi realizada em triplicata.

A taxa de transmissão de vapores de água (TVA) foi calculada de acordo com a equação 02.

$$TVA = \frac{\Delta m}{t * A} \quad \text{Equação 02}$$

Em que:

A é a área de permeação, Δm é a variação da massa da sílica e t é o tempo total. O termo $\Delta m/t$ foi obtido pelo cálculo do coeficiente angular da regressão linear entre os pontos de ganho de massa e tempo.

A permeabilidade a vapores de água (PVA) foi calculada segundo a equação 03, em que l é a espessura do filme, e ΔP é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel e do ambiente contendo água.

$$PVA = \frac{TVA * l}{\Delta P} \quad \text{Equação 03}$$

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Pato Branco.

4.7.4 Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos para as amostras de filmes com e sem adição de sorbitol e contendo caulinita intercalada com ureia foram realizados em máquina de Ensaio Universal (Instron Modelo 5565).

Inicialmente, quatro amostras de cada filme com diferentes concentrações e espessuras conhecidas foram cortadas em pedaços com dimensões de 1 centímetro de largura e 5 centímetros de comprimento. As amostras foram, então, secas em estufa a 45°C por 24 horas e posteriormente acondicionadas em umidade relativa de 43% a 25°C por sete dias até a realização dos ensaios mecânicos. A separação inicial das garras foi de 10 mm e a velocidade de separação de 5 mm/min, com célula de capacidade 50 kgf (JIMÉNEZ *et al.*, 2012-a; JIMÉNEZ *et al.*, 2012-b; JIMÉNEZ *et al.*, 2012-c). O ensaio foi realizado no Departamento de Química – DQUI – da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

O módulo de elasticidade (módulo de Young) e a resistência máxima à tração foram determinados a partir da curva de tensão *versus* deformação.

4.7.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros por transmitância para a fécula de mandioca seca, ureia, caulinita, caulinita intercalada com ureia e biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia lixiviados e aquecidos foram registrados em espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando-se pastilhas de brometo de potássio, KBr, obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1,0 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico. Para cada espectro foram somadas 16 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹, na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Os espectros para os biofilmes sem adição de caulinita intercalada com ureia foram registrados utilizando-se o mesmo espectrofotômetro, operando no modo ATR (reflectância total atenuada). Pedacões dos filmes (5 x 1 cm) foram previamente secos

em estufa a 45°C por aproximadamente 20 horas para as análises. Para cada espectro foram somadas 16 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹ na região de 4000 a 400 cm⁻¹. As análises foram realizadas na Central de Análises, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Pato Branco.

4.7.6 Propriedades Térmicas

Para os biofilmes de fécula de mandioca, as análises foram realizadas em equipamento TA Instruments - SDT Q600. Neste equipamento estão acopladas as análises de Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Tanto o cadinho de referência, quanto o porta amostra utilizados foram de alfa-alumina, ambos abertos

Os biofilmes de diferentes concentrações foram previamente secos em estufa a 45°C por aproximadamente 20 horas e em seguida foram acondicionados em dessecadores com umidades relativas (UR) controladas em 43% e 85% por sete dias a 25°C. Aproximadamente 5,0 mg de cada uma das amostras dos filmes secos e dos acondicionados nas umidades relativas foram analisadas em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 50 mL.min⁻¹, obtendo-se os termogramas em taxa constante de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sendo o intervalo de temperatura de 30 a 600°C.

Para a amostra de biofilme de fécula de mandioca contendo caulinita intercalada com ureia foram utilizadas as mesmas condições de análise, porém o intervalo de temperatura variou de 30 a 900 °C. As análises foram realizadas na Central de Análises, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Pato Branco.

As temperaturas de início e término de cada estágio de perda de massa, o fluxo de calor (entalpia) envolvido no processo e o teor de resíduos para cada uma das amostras estudadas, foram obtidos através da derivada da curva TG, DTG.

4.7.7 Difractometria de Raios X

A cristalinidade da fécula de mandioca, da ureia, da caulinita, da caulinita intercalada com ureia e dos biofilmes com e sem adição de caulinita intercalada com ureia foi determinada por difração de raios X. Para realizar as análises, as amostras em pó e os filmes foram colocadas em porta amostra circular com 25 mm de diâmetro e analisadas com difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando radiação, Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å), com o tubo de raios X sendo alimentado com voltagem de 30 kV, corrente elétrica de 15 mA e os ângulos de varredura foram de 0 a 50° (2 θ). As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO.

4.7.8 Determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl

A determinação do nitrogênio presente nas amostras dos biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia após os ensaios de lixiviação e aquecimento foi feita pelo método de Kjeldahl adaptado do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Inicialmente, foi pesado aproximadamente 0,200 g de cada amostra e estas foram colocadas em tubos de digestão secos. Então, foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio, 30%, e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, foi acrescentado aproximadamente 0,7 g de mistura catalítica, composta por sulfato de sódio, sulfato de cobre e selênio.

Os tubos foram alocados em bloco digestor a 170°C, até que a água presente nas amostras evaporasse. Então, a temperatura foi aumentada para 360°C até que as amostras apresentassem coloração verde claro. Esta temperatura foi, então, mantida por uma hora.

À temperatura ambiente, procedeu-se a destilação das amostras, conectando-se um tubo por vez no destilador de nitrogênio e adicionando-se 10 mL de hidróxido de sódio 40%. As amostras foram destiladas com velocidade de 6 a 10 mL por minuto. Após isto, foi coletado 50 mL do destilado em erlenmeyer contendo 10 mL de solução

de ácido bórico 2%, com três gotas de indicador misto (solução alcoólica da mistura de azul de metileno e vermelho de metila).

O destilado foi, então, titulado com ácido sulfúrico 0,05 mol/L até mudança de coloração de verde para rosa. O percentual de nitrogênio presente em cada amostra foi calculado a partir da equação 05:

$$\%N = \frac{(A-B) \times f \times C \times 0,014}{\text{massa da amostra (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 05}$$

Em que:

$\%N$ é o percentual de nitrogênio, A é o volume gasto (mL) do titulante para titular a amostra, B é o volume gasto (mL) do titulante para titular o branco, f é o fator de correção do ácido sulfúrico e C é a concentração (N) do ácido sulfúrico.

A análise foi realizada no Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR, em Pato Branco.

4.7.9 Análise estatística

Os resultados obtidos para as análises de espessura, solubilidade em água, permeabilidade aos vapores de água e propriedades mecânicas foram analisados através de Análise de Variância Multifator (ANOVA), no método Tukey, com intervalo de confiança de 95% utilizando-se o sistema estatístico ambiente R (R Core Team, 2012).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA

Conforme a origem botânica ou método de extração, o amido pode apresentar pequenas quantidades de lipídios, proteínas, fibras e resíduo mineral. A quantificação destes itens indica o grau de pureza do amido (VICENTINI, 2003).

A Tabela 3 mostra os resultados da análise físico-química da fécula de mandioca utilizada na elaboração dos filmes.

Tabela 3 – Composição físico-química da fécula de mandioca

Análise	Teores (%)
Umidade	6,46±0,17
Lipídios	0,27±0,056
Proteína bruta	0,86±0,047
Resíduo mineral fixo (cinzas)	0,71±0,14
Fibra bruta	0,20±0,10
Carboidratos	91,50±0,12

O teor de umidade da fécula de mandioca, de 6,46%, está de acordo com o valor máximo estipulado pela Legislação Brasileira na Resolução nº 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (BRASIL, 1978), que é de 13%. Esta Legislação não estipula valores para os teores de lipídios, proteína bruta e fibra bruta, porém, são esperados teores baixos devido à composição da raiz da mandioca, que segundo trabalho realizado por Ceni *et al.*, 2009, apresenta em média 68% de umidade, 31% de amido, 4,4% de fibras, 1,6% de lipídios, 1,5% de proteínas e 0,92% de cinzas (média entre a composição de 5 cultivares diferentes de mandioca).

O teor de lipídios da fécula foi em torno de 0,27%. Este valor está muito próximo aos obtidos por vários autores. Dias e Leonel (2006) caracterizaram farinhas de mandioca de diferentes estados do Brasil, para fornecer informações sobre a composição nutricional e características do produto e encontraram teores de lipídios que variaram de 0,15% a 1,39%. Mali *et al.* (2006) encontraram teores de lipídios para a fécula de mandioca de 0,28%. Henrique, Cereda e Sarmiento (2008) também

encontraram valores próximos a esse, de 0,20% e Saeleaw e Schleining (2010) obtiveram teores de lipídios de 0,25%.

O teor de proteína bruta da fécula de mandioca foi de 0,86%. Vicentini (2003) e Henrique, Cereda e Sarmiento (2008), Mali *et al.* (2006) e Saeleaw e Schleining (2010) obtiveram teores mais baixos, de 0,24%, 0,20%, 0,11% e 0,13% respectivamente, o que mostra que há uma grande faixa de variação na composição de féculas dependendo de sua origem.

Geralmente, as cinzas ou resíduo mineral fixo estão presentes nos grânulos em quantidades muito pequenas. De acordo com a Legislação Brasileira, o teor máximo de cinzas permitido para a fécula de mandioca é de 0,25% (BRASIL, 1978). O teor de cinzas encontrado (0,71%) é relativamente alto, e ultrapassa esse limite. Esse teor pode estar relacionado à natureza do amido e a prováveis impurezas e componentes inorgânicos que podem estar presentes, pois este amido não passou por nenhum processo de purificação antes do início dos estudos.

Henrique, Cereda e Sarmiento (2008), Mali *et al.* (2006), Saeleaw e Schleining (2010), Nwokocha *et al.* (2009) encontraram teores de cinzas mais baixos para a fécula de mandioca, de 0,20%, 0,22%, 0,17% e 0,29%, respectivamente.

Charoenkul *et al.* (2011) em seu trabalho sobre a caracterização físico-química de amidos e farinhas de mandioca de diferentes variedades, obtiveram teores de cinzas que variaram de 0,01% a 0,18% para os amidos estudados.

Um dos fatores que pode ter interferido nesse valor é a presença de sujidades inorgânicas, como terra ou areia, provenientes de lavagem e descascamento incompletos, ou adquiridos do local de deposição das raízes descascadas, superestimando o conteúdo de cinzas na fécula. Estas observações também foram levantadas nos estudos de Dias e Leonel (2006).

O teor de fibra bruta obtido para a fécula foi de 0,20%. Henrique, Cereda e Sarmiento (2008) e Vicentini (2003) encontraram valores superiores a esse, de 0,5% e 0,52%, respectivamente. Já Charles *et al.* (2007) obtiveram valores mais baixos, de 0,01%, enquanto que Charoenkul *et al.* (2011) não encontraram teor de fibras nas amostras de fécula estudadas.

O teor de carboidratos encontrado na fécula de mandioca neste trabalho foi de 91,50%. Este teor foi determinado pela diferença entre o total (100%) e a soma dos

teores dos demais componentes da fécula e representa o total de carboidratos redutores e não redutores (amido). Saeleaw e Schleining (2010), Henrique, Cereda e Sarmiento (2008) e Vicentini (2003) encontraram valores mais baixos de carboidratos, de 88,69%, 87,80% e 87,81%, respectivamente. Mali *et al.* (2006) encontraram um teor de carboidratos de 99,39% na fécula de mandioca seca. Dessa maneira, os autores citados desconsideram o teor de umidade inicial, obtendo, assim, teores mais elevados de carboidratos.

Pelo exposto acima, observa-se que os teores de umidade, lipídios, proteínas, fibras, cinzas e carboidratos da fécula de mandioca podem sofrer variações dependendo da sua origem botânica, método de extração, época de colheita ou região em que a mandioca é cultivada. Isso pode explicar algumas diferenças encontradas na composição da fécula de mandioca utilizada neste estudo com aquelas encontradas nos trabalhos citados.

5.2 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA

Durante os testes preliminares para a produção dos filmes, das três concentrações de amido inicialmente estudadas (1%, 2,5% e 5%, m/m), apenas as de 1% e 2,5% foram escolhidas para a sequência do trabalho. Essa escolha pode ser justificada pelo fato de que as soluções de concentração 5% apresentavam-se muito viscosas e menos homogêneas que as demais. Isto dificulta a agitação e sua transferência para as placas de acrílico, impedindo o controle da espessura, devido à dificuldade de espalhamento uniforme na placa.

Com isso, deduziu-se que a adição da caulinita intercalada com ureia a esta solução seria ineficiente, pela dificuldade na homogeneização e dispersão no meio. Além disso, a secagem desses filmes foi mais lenta o que em alguns casos propiciou a sua contaminação.

As soluções filmogênicas de concentração 1% e 2,5% apresentaram-se menos viscosas e mais homogêneas durante o preparo, o que facilita a agitação e transferência para as placas.

Os filmes de concentração 5% de amido mostraram-se mais esbranquiçados e rígidos e, em alguns casos, com o surgimento de bolhas de ar. Já os filmes de concentração 2,5 e 1% apresentaram-se, em geral, mais transparentes, homogêneos e contínuos.

Observou-se que os filmes de concentração 1% apresentavam-se mais quebradiços, impossibilitando algumas vezes a sua retirada da placa sem que se rompessem. Os filmes de concentração 2,5% com adição de sorbitol, mostraram-se mais fáceis de manipular em relação aos demais.

5.3 PRODUÇÃO DOS BIOFILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA CONTENDO CAULINITA INTERCALADA COM UREIA

O biofilme de concentração 2,5% de fécula de mandioca com adição de 1% de sorbitol foi o escolhido para os estudos com a adição da caulinita intercalada com ureia. Como as análises de permeabilidade aos vapores de água e propriedades mecânicas não apresentaram diferenças significativas entre os resultados para as diferentes formulações de biofilmes produzidas, esta escolha baseou-se nas características observadas para esse biofilme, como melhor facilidade de manuseio, e, principalmente, menor solubilidade em relação às demais formulações, o que é de fundamental relevância para a finalidade do material desenvolvido.

O tratamento com ultrassom e o tempo mantido sob agitação, foram fundamentais para a melhor dispersão das partículas de caulinita intercalada com ureia na solução filmogênica, tornando-a, mais homogênea possível, para garantir a reprodutividade das análises a serem realizadas. A Figura 5 mostra as soluções filmogênicas preparadas após a homogeneização, e a Figura 6 mostra o biofilme contendo caulinita intercalada com ureia formado, após a secagem.



Figura 5 - Soluções filmogênicas de fécula de mandioca contendo caulinita intercalada com ureia após a homogeneização

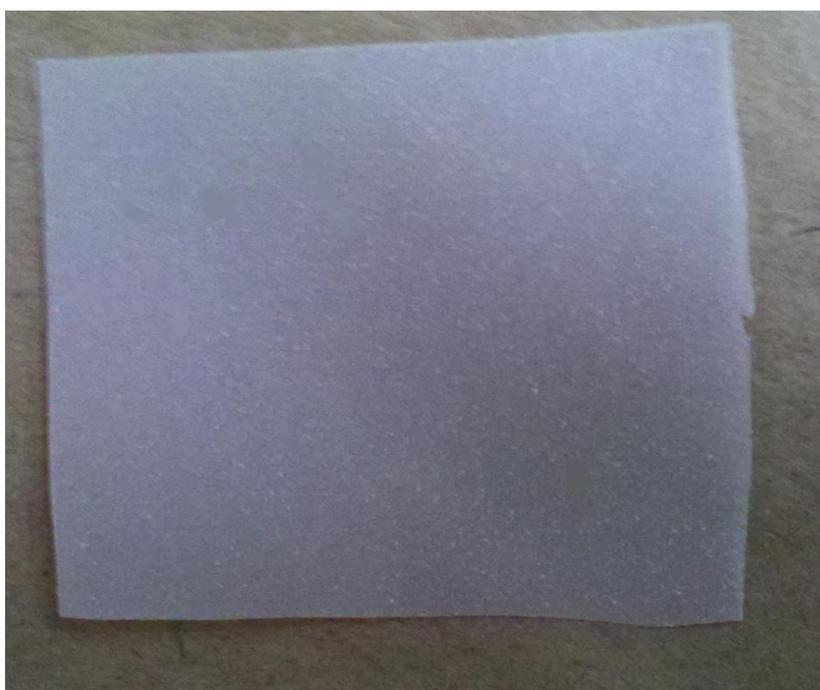


Figura 6 - Biofilme contendo caulinita intercalada com ureia após a secagem da solução filmogênica

Observou-se que a adição da caulinita intercalada com ureia tornou, tanto a solução filmogênica quanto o filme seco, mais esbranquiçados do que os filmes sem a adição de caulinita. Isso ocorreu devido à coloração original da caulinita, que é branca, e influenciou na coloração final do filme.

Apesar de a solução ter passado pelo tratamento com ultrassom e agitação constante, ainda observou-se a presença de alguns pontos brancos nos filmes após a secagem. Dessa forma, há indícios que a caulinita intercalada com ureia pode não ter sido totalmente dispersada na solução, já que esta possui a característica de se aglomerar em pequenas porções, o que torna bastante difícil sua total dispersão na solução filmogênica.

Durante o processo de produção, observou-se que os biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia apresentaram-se mais quebradiços e menos flexíveis que os originais. Este fato pôde ser observado pela difícil remoção dos mesmos das placas de acrílico, sendo muito difícil retirá-los sem rompimentos. Isso indica que a adição da caulinita intercalada com ureia aos biofilmes, causou alterações nas propriedades mecânicas do material.

5.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E AQUECIMENTO PARA OS BIOFILMES CONTENDO CAULINITA INTERCALADA COM UREIA

Durante os ensaios de lixiviação dos biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia, observou-se que quanto mais tempo os biofilmes permaneciam em contato com a água, esta apresentava uma coloração mais esbranquiçada, o que pode indicar que a caulinita intercalada com ureia, estava se desprendendo do biofilme.

Notou-se também que quanto maior o tempo de lixiviação, mais difícil foi a posterior manipulação dos filmes, pois eles passaram a apresentar aspecto gelatinoso e facilmente se rompiam em fragmentos menores.

Nos ensaios de aquecimento para os biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia, observou-se que à medida que a temperatura de aquecimento foi aumentando, os biofilmes apresentavam-se com características diferentes das originais, tornando-se muito quebradiços e escurecidos, devido à desidratação e possível início dos estágios de decomposição térmica do amido.

5.5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

5.5.1 Espessura

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para espessuras dos filmes provenientes das diferentes formulações.

Tabela 4 – Espessura média dos filmes de fécula de mandioca nas concentrações 1 e 2,5% com e sem adição de sorbitol

Concentração	Amostra	Espessura (mm)	Espessura média (mm)
1% sem sorbitol	Filme 1	0,050±0,0095	0,049 ^a ±0,0094
	Filme 2	0,048±0,011	
	Filme 3	0,050±0,010	
1% com sorbitol	Filme 1	0,049±0,012	0,051 ^a ±0,0091
	Filme 2	0,050±0,0081	
	Filme 3	0,052±0,010	
2,5% sem sorbitol	Filme 1	0,049±0,011	0,050 ^a ±0,0087
	Filme 2	0,050±0,0080	
	Filme 3	0,050±0,0090	
2,5% com sorbitol	Filme 1	0,054±0,010	0,051 ^a ±0,010
	Filme 2	0,051±0,0094	
	Filme 3	0,048±0,011	
2,5% com sorbitol e CIU*	Filme 1	0,065±0,012	0,069 ^b ±0,016
	Filme 2	0,073±0,020	
	Filme 3	0,069±0,017	

CIU*: caulinita intercalada com ureia

Obs.: Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao intervalo de 95% de confiança pelo Teste de Tukey.

Existe uma grande dificuldade no controle da espessura dos filmes, sobretudo nos processos de produção tipo *casting*, principalmente quando se trabalha com soluções filmogênicas viscosas, pois dificulta o seu espalhamento sobre a placa.

Não houve diferenças significativas entre as formulações dos filmes sem adição de caulinita intercalada com ureia no que se refere à espessura ($p < 0,05$), apontando que o controle do volume de solução filmogênica durante o processo de espalhamento se mostrou efetivo para reduzir a variação deste parâmetro.

Apesar das médias das espessuras desses filmes terem apresentado valores próximos, que variaram de 0,049 mm a 0,051 mm para as concentrações estudadas, houve um pequeno desvio entre as medidas realizadas para cada amostra, o que indica que houve variação nas espessuras nos 5 pontos dos filmes. As amostras, para medida da espessura e demais análises, foram retiradas apenas das bordas, pois as placas onde os filmes foram formados não eram totalmente planas, apresentando uma pequena elevação no centro, o que fazia com que o centro dos filmes exibisse espessuras consideravelmente inferiores à das bordas.

A espessura média dos filmes contendo caulinita intercalada com ureia foi de 0,069 mm, correspondendo a um aumento de 35,3% em relação aos filmes de concentração 2,5% com e sem sorbitol. Essa elevação pode ser justificada pelo aumento no teor de sólidos totais presentes no material, como também verificado por outros autores.

Shimazu, Mali e Grossmann (2007) verificaram que a espessura dos filmes de amido de mandioca variaram de 0,070 mm a 0,10 mm conforme o teor de plastificante foi elevado, atribuindo esse resultado ao incremento no teor de sólidos totais.

Souza *et al.* (2012), produziram filmes de fécula de mandioca com adição de glicerol e partículas de argila e obtiveram espessuras que variaram 0,086 a 0,092 mm para as diferentes formulações estudadas. Al-Hassan e Norziah (2012) estudaram as propriedades mecânicas e de barreira de filmes obtidos a partir de uma combinação de amido de sagu e gelatina de peixe, plastificados com glicerol e sorbitol, e obtiveram espessuras que variaram de 0,050 a 0,070 mm para todas as formulações estudadas.

Fakhouri *et al.* (2012), desenvolveram filmes biodegradáveis a partir da mistura de amido de mandioca e gelatina, em diferentes proporções, utilizando sorbitol e glicerol como plastificantes e observaram que a espessura variou de 0,034 a 0,075 mm para as diferentes formulações estudadas.

Muscat *et al.* (2012), realizaram um estudo comparativo sobre a formação de filmes de amidos com baixo e alto teor de amilose, utilizando glicerol e xilitol como plastificantes e observaram que as espessuras dos filmes formulados com amido de baixo teor de amilose variam de 0,116 a 0,150 mm. Já os filmes formulados com amido de alto teor de amilose tiveram espessuras inferiores, que variaram de 0,051 a 0,065

mm, o que mostra que o teor de amilose, nos amidos utilizados, tem grande influência sobre a espessura dos filmes.

Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho são análogos àqueles apresentados na literatura.

5.5.2 Solubilidade em água

A solubilidade em água dos biofilmes é uma propriedade importante relacionada ao tipo de aplicação e fornece uma indicação do comportamento que o filme pode ter quando imerso em água ou em contato com ambientes úmidos. No caso do seu uso para elaboração de materiais de liberação lenta, é necessária a produção de um filme que apresente solubilidade parcial, ou seja, que não seja totalmente insolúvel, pois nesse caso não ocorreria a liberação do nutriente que está imobilizado na sua estrutura e que não seja totalmente solúvel, pois nesse caso a liberação do nutriente não seria gradual.

Após a imersão dos filmes em água durante 24 horas, sob agitação constante, os filmes permaneceram inteiros e aparentemente íntegros, porém apresentavam aspecto gelatinoso e esbranquiçado. Após serem secos para a determinação da massa solubilizada, os filmes apresentaram-se transparentes novamente. A Tabela 5 mostra a solubilidade em água dos filmes de fécula de mandioca nas diferentes concentrações na presença e ausência de 1% de sorbitol.

Tabela 5 – Solubilidade em água dos filmes de fécula de mandioca com e sem adição de sorbitol nas concentrações 1 e 2,5%

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% de material solubilizado	Média (%)
1% sem sorbitol	0,0536	0,0385	28,17	28,40 ^a ±2,71
	0,0519	0,0357	31,21	
	0,0647	0,0480	25,81	
1% com sorbitol	0,0634	0,0521	17,82	18,66 ^b ±1,70
	0,0451	0,0358	20,62	
	0,0701	0,0578	17,55	
2,5% sem sorbitol	0,0876	0,0643	26,60	26,21 ^a ±3,70
	0,0640	0,0497	22,34	
	0,0731	0,0514	29,69	
2,5% com sorbitol	0,0541	0,0445	17,74	18,09 ^b ±1,20
	0,0777	0,0626	19,43	
	0,0795	0,0659	17,11	

Obs.: Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao intervalo de 95% de confiança pelo Teste de Tukey.

Os filmes de fécula de mandioca apresentaram percentagem de material solubilizado que variou de 18,09% a 28,40%. Observa-se que a mudança na concentração de amido não causou diferenças significativas na solubilidade em água dos filmes, enquanto que a adição de sorbitol causou diferenças estatisticamente mais significativas ($p < 0,05$).

Os filmes de concentração 1% sem e com sorbitol apresentaram solubilidade de 28,40 e 18,66%, respectivamente, enquanto que para os filmes de concentração 2,5%, os que não tiveram adição de sorbitol apresentaram solubilidade de 26,21% e os com adição de sorbitol tiveram solubilidade de 18,09%.

Observa-se, a partir disso, que a solubilidade dos filmes puros em água é significativamente superior em relação aqueles com adição de sorbitol, ou seja, biofilmes produzidos com adição de sorbitol são menos solúveis em água, independentemente da concentração de amido.

Comparando-se os filmes de concentrações diferentes, observa-se que não houve diferença significativa entre os resultados de solubilidade, provavelmente devido ao controle da espessura dos filmes realizado, que fez com que estes apresentassem características semelhantes.

Tongdeesoontorn *et al.* (2011) estudaram o efeito da concentração de carboximetilcelulose sobre as propriedades físicas de filmes biodegradáveis de amido de mandioca e obtiveram para o filme controle, preparado com 5% de amido de mandioca e 1,5% de glicerol, solubilidade de 73%, que é muito superior à observada nesse estudo.

López e García (2012) desenvolveram e caracterizaram filmes biodegradáveis a partir de amidos nativos para comparar as propriedades de filmes de diferentes fontes botânicas e encontraram valores de solubilidade de 3,9 e 13,6%, para os biofilmes preparados com 5% de amido de mandioca puro e com adição de 1,5% de glicerol respectivamente, valores inferiores aos observados nesse estudo.

Muitos trabalhos mostram que a adição de plastificantes tem uma grande influência sobre a solubilidade dos filmes de amido, devido ao seu caráter hidrófilo, pois o plastificante interage fortemente com a água, adicionando-a à rede do filme através de ligações de hidrogênio. Além disso, o plastificante pode interagir com a matriz polimérica, aumentando o espaço entre as cadeias, facilitando a migração de água para a matriz e, por conseguinte, aumentando a solubilidade (CHIUMARELLI e HUBINGER, 2012; MEHYAR e HAN, 2004).

Fakhouri *et al.* (2012), no estudo sobre filmes biodegradáveis, a partir da mistura de amido de mandioca e gelatina, utilizando sorbitol e glicerol como plastificantes, observaram que a solubilidade dos filmes aumentou com o aumento do teor de gelatina, para ambos os plastificantes utilizados, em valores que variaram de 20,81% a 39,51%. Os autores atribuíram esse fato ao aumento da quantidade de grupos hidrofílicos nas amostras com a adição da gelatina, e que, segundo os autores, se instalou entre as cadeias da matriz polimérica, aumentando o volume livre e permitindo maior difusão de água.

Chiumarelli e Hubinger (2012) estudaram revestimentos comestíveis formulados com amido de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico. Estes autores obtiveram percentagens de solubilidade que variaram de 27,86 a 51,09% entre as formulações estudadas. Eles observaram que o aumento na concentração de glicerol foi a variável que mais influenciou no aumento da solubilidade dos filmes, atribuindo este fato à hidroflicidade do plastificante.

Como pode-se observar pelos diferentes resultados obtidos por diversos autores, a solubilidade dos biofilmes de amido é fortemente influenciada pelos aditivos utilizados, tipo e concentração do amido e principalmente pelo uso de plastificantes, que em muitos casos, causa o aumento da solubilidade dos mesmos, devido ao seu caráter hidrofílico e suas interações na cadeia polimérica.

Porém no presente estudo, observa-se o oposto disso, ou seja, com a adição de plastificante, houve uma redução na solubilidade dos filmes, comparados com aqueles formulados com amido, somente. Isso mostra que a adição do sorbitol reduziu a interação dos filmes com a água. Uma hipótese para este fato, é que em baixos teores, o plastificante pode interagir fortemente com a matriz polimérica, formando uma rede compacta, reduzindo, assim, a mobilidade molecular e a capacidade de interação da cadeia com a água (LOURDIN *et al.*, 1997).

Efeito semelhante a esse foi observado por Myllärinen *et al.*, (2002), Shimazu, Mali e Grossmann (2007), Mali *et al.* (2008), Lourdin, Bizot e Colonna (1997) e Guo (1993). Estes autores concluíram que filmes com baixos teores de plastificante são menos hidrofílicos que aqueles não plastificados, sugerindo um efeito antiplastificante.

Os resultados de solubilidade para os biofilmes de fécula de mandioca são satisfatórios para a proposta do presente trabalho, pois foi observado que estes apresentam solubilidade parcial, o que é extremamente importante para a eficiência do material de liberação lenta a ser desenvolvido.

5.5.3 Permeabilidade aos vapores de água

A permeabilidade aos vapores de água é fortemente influenciada pelas características e quantidade da matéria prima utilizada na produção dos filmes, presença de plastificantes e aditivos, espessura do filme, além das condições de temperatura e umidade do ambiente em que são expostos.

Durante os nove dias em que os filmes foram mantidos sob as condições adequadas para a análise de permeabilidade, notou-se um ganho constante de massa no conjunto formado pela célula de permeação contendo a sílica e o filme.

A Tabela 6 mostra os resultados experimentais obtidos para a taxa de transmissão de vapores de água (TVA) e a permeabilidade aos vapores de água (PVA), determinados para cada uma das formulações de biofilmes produzidas, em triplicata.

Tabela 6 – TVA e PVA dos filmes de fécula de mandioca com e sem adição de sorbitol nas concentrações 1 e 2,5%

Amostra	TVA (g m ⁻² s)	TVA média (g m ⁻² s)	PVA (10 ⁻¹⁰ g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)	PVA média (10 ⁻¹⁰ g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
1% sem sorbitol	0,0140	0,0129 ^a ±0,0031	2,57	2,38 ^a ±0,316
	0,0153		2,56	
	0,0094		2,02	
1% com sorbitol	0,0134	0,0117 ^a ±0,0019	2,51	2,11 ^a ±0,354
	0,0120		2,00	
	0,0096		1,82	
2,5% sem sorbitol	0,0138	0,0126 ^a ±0,0017	2,70	2,43 ^a ±0,366
	0,0106		2,01	
	0,0133		2,57	
2,5% com sorbitol	0,0118	0,0114 ^a ±0,0004	2,31	2,20 ^a ±0,117
	0,0110		2,08	
	0,0114		2,20	

Obs.: Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao intervalo de 95% de confiança pelo Teste de Tukey.

É esperado que os filmes produzidos com amido apresentem baixa permeabilidade aos vapores de água devido ao seu caráter hidrofílico e consequentes interações entre as hidroxilas presentes na cadeia polimérica do amido e a água.

Os filmes de fécula de mandioca apresentaram valores médios de TVA de 0,0114 a 0,0129 g m⁻² s⁻¹ e valores médios de PVA de 2,11 a 2,43*10⁻¹⁰ g m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹.

Os biofilmes de concentração 1% sem e com sorbitol, apresentaram TVA de 0,0129 e 0,0117 g m⁻² s⁻¹, respectivamente, enquanto que os filmes de concentração 2,5% sem e com adição de sorbitol mostraram TVA de 0,0126 e 0,0114 g m⁻² s⁻¹, respectivamente.

Segundo Garcia, Padula e Sarantópoulos (1989), a barreira ao vapor de água é alta quando a taxa de transmissão de vapores de água for menor que 9,26*10⁻⁵ g m⁻² s⁻¹. Observa-se, com isso, que todos os biofilmes produzidos são considerados de

baixa barreira ao vapor de água, já que os resultados obtidos para essa variável encontram-se consideravelmente acima desse valor.

Os filmes de concentração 1% sem e com sorbitol, apresentaram PVA de 2,38 e $2,11 \cdot 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente, enquanto que os filmes de concentração 2,5% sem e com adição de sorbitol mostraram PVA de 2,43 e $2,20 \cdot 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente. Os resultados para a permeabilidade aos vapores de água não tem diferenças significativas entre os valores ($p < 0,05$), o que sugere que a adição de sorbitol e o incremento na concentração de amido não influenciaram nesse parâmetro. A PVA e TVA de filmes, são muito influenciadas pela espessura, e os resultados obtidos na caracterização destes parâmetros indicam que a metodologia adotada para o controle da espessura foi eficiente.

Müller, Yamashita e Laurindo (2008) investigaram os efeitos do teor de sorbitol e glicerol nas propriedades de filmes de fécula de mandioca com adição de diferentes teores de glicerol e sorbitol. Os resultados obtidos para a permeabilidade variaram de 0,136 a $2,89 \cdot 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Para todas as condições investigadas, os valores de permeabilidade aos vapores de água aumentaram com o aumento da concentração de plastificante e com o aumento da umidade relativa em que os filmes foram acondicionados. Os resultados encontrados pelos autores são próximos aos encontrados no presente trabalho, no qual a umidade relativa utilizada foi de 100%.

Souza *et al.* (2012) também observaram que o aumento no teor de glicerol causou um aumento na permeabilidade para filmes de fécula de mandioca com adição de diferentes teores de glicerol e de partículas de argila.

Nos dados da literatura, observa-se que a adição de plastificantes tem uma grande influência sobre a permeabilidade aos vapores de água em filmes de amido. Sobretudo em estudos onde a concentração é superior a 10% em relação à massa seca de amido. No presente estudo, a adição do sorbitol, em baixas concentrações, (1%) não causou variação significativa neste parâmetro, indicando não haver alterações relevantes nas interações entre as moléculas de amido. Porém, o que se observa é que os valores de TVA e PVA são relativamente elevados, sugerindo que os biofilmes produzidos apresentam elevada interação com a água.

5.5.4 Propriedades mecânicas

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos pela análise das propriedades mecânicas, módulo de elasticidade e resistência máxima à tração, dos biofilmes nas concentrações 1% e 2,5% com e sem adição de sorbitol e biofilme de concentração 2,5% com sorbitol contendo caulinita intercalada com ureia.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos filmes de concentração 1 e 2,5% com e sem sorbitol e filme de concentração 2,5% com sorbitol e caulinita intercalada com ureia

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	Módulo de elasticidade médio (MPa)	Resistência máxima à tração (MPa)	Resistência máxima à tração média (MPa)
1% sem sorbitol	9152,83	9269,36 ^a ±157	42,85	41,36 ^a ±1,55
	9242,70		39,26	
	9148,43		41,21	
	9533,48		42,12	
1% com sorbitol	9441,42	9303,74 ^a ±175	43,09	43,43 ^a ±1,21
	9313,16		42,20	
	9014,50		45,09	
	9445,87		43,35	
2,5% sem sorbitol	10245,88	9721,76 ^a ±487	40,53	42,22 ^a ±1,52
	9566,57		43,28	
	10077,79		41,36	
	8996,79		43,72	
2,5% com sorbitol	9540,58	9964,23 ^a ±387	43,21	44,25 ^a ±2,37
	9738,79		47,35	
	10570,36		41,81	
	10007,19		44,62	
2,5% com sorbitol e CIU*	11790,98	12180,09 ^b ±454	12,14	13,21 ^b ±1,60
	12912,66		14,87	
	11811,20		12,55	
	12205,53		13,71	

CIU*: caulinita intercalada com ureia

Obs.: Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao intervalo de 95% de confiança pelo Teste de Tukey.

Os filmes de fécula de mandioca sem adição de caulinita intercalada com ureia não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre os resultados para as propriedades mecânicas. Para esses filmes, o módulo de elasticidade médio variou de 9269,36 a 9964,23 MPa e a resistência máxima à tração variou de 41,36 a 44,25

MPa. Observa-se que a adição da caulinita intercalada com ureia ao biofilme causou uma mudança significativa em ambos os parâmetros avaliados. Para o filme produzido com adição de caulinita intercalada com ureia, o módulo de elasticidade obtido foi superior a esses valores, de 12180,08 MPa e a resistência à tração sofreu uma redução para 13,21 MPa.

Analisando estes valores, observa-se que a adição de 1% de sorbitol não causou alterações significativas nas propriedades mecânicas dos filmes, e, provavelmente não acarretou em modificações intensas nas interações entre as moléculas de amido, não influenciando nesses parâmetros.

Fakhouri *et al.* (2012) em seu estudo sobre filmes biodegradáveis produzidos a partir da mistura de gelatina e amido de mandioca nativo e modificado, utilizando sorbitol e glicerol como plastificantes, encontraram valores de resistência à tração de 64,29 a 166,32 Mpa. Os autores observaram que o aumento na concentração de amido e gelatina ocasionou a elevação nesses valores para ambos plastificantes utilizados. Observaram ainda que, o aumento na quantidade de matéria seca, aumenta as interações moleculares e, conseqüentemente, a resistência à tração.

Paes, Yakimets e Mitchell (2008) investigaram o efeito das condições de gelatinização sobre a estrutura e propriedades mecânicas de filmes de fécula de mandioca de concentração 4% m/m e obtiveram resultados para as propriedades mecânicas mais próximas às encontradas neste estudo. Os autores avaliaram essas propriedades mantendo os filmes acondicionados em ambientes com diferentes atividades de água e observaram resultados de resistência à tração que variaram de 20,2 a 54,9 MPa, e módulo de elasticidade que variaram 1367 a 2836 MPa, indicando que os filmes produzidos tinham pouca rigidez.

No filme de concentração 2,5% com sorbitol e com adição de caulinita intercalada com ureia, é observada uma variação mais brusca nos resultados tanto de módulo de elasticidade, quanto para resistência à tração. O módulo de elasticidade aumentou significativamente para aproximadamente 12180 MPa e a resistência diminuiu bruscamente para 13,21 MPa. Esses resultados mostram que a adição da caulinita intercalada com ureia na matriz polimérica, causa mudanças muito mais intensas nas propriedades mecânicas do material do que a mudança da concentração de amido ou adição de sorbitol.

Essas mudanças foram observadas também durante o preparo dos filmes, pois como citado no item 5.3, observou-se que os biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia apresentaram-se mais quebradiços e menos flexíveis que os originais, fato esse observado pela difícil remoção dos mesmos das placas de acrílico sem que se rompessem. Isso mostra que a adição da caulinita intercalada com ureia, causa intensas mudanças nas interações entre as moléculas do amido, provavelmente devido ao fato de se alojarem entre as cadeias do polímero afastando-as umas das outras e diminuindo a atração intermolecular, resultando em maior rigidez e resistências mais baixas. Essas mudanças podem ser comprovadas, também, pelos resultados das análises de difratometria de raios X (discutidas no item 5.5.7), que mostram intensas modificações na cristalinidade dos filmes, após a adição da caulinita intercalada com ureia.

Souza *et al.* (2012) produziram filmes de fécula de mandioca de concentração 5% de amido com adição de diferentes teores de glicerol e de partículas de argila e obtiveram filmes menos resistentes do que os estudados no presente trabalho. Para o filme sem adição de glicerol e partículas de argila, os autores obtiveram valor de resistência à tração de 6,06 MPa e observaram que a adição de glicerol e de argila, independentemente da quantidade, causou a redução desse valor, justificando esse fato pelo efeito antiplastificante causado pelo glicerol.

Kampeerapappun *et al.* (2007) prepararam compósitos pela mistura de amido de mandioca, pó de quitosano e montmorilonita, em diferentes proporções. Os autores observaram resultados de resistência à tração entre aproximadamente 10 a 27 MPa e módulo de elasticidade entre 900 e 1300 MPa. Eles notaram que em alguns casos a adição de montmorilonita melhorou e em outros prejudicou as propriedades mecânicas dos filmes, em função do teor de argila que foi adicionado.

Segundo eles, em baixos teores de montmorilonita, um aumento no teor de argila resultou num aumento da resistência à tração e módulo de Young. Um aumento adicional no teor de montmorilonita, tais como 15% em peso provocou o efeito inverso sobre as propriedades mecânicas do material, evidenciado por uma diminuição significativa da resistência à tração e módulo de elasticidade. Para os autores, estes resultados mostram que o tamanho da partícula de argila e a sua distribuição, são os fatores importantes que afetam as propriedades mecânicas dos compostos. Neste

caso, pôde-se afirmar que em baixos teores de montmorilonita, há uma maior compatibilidade com a matriz de amido, resultando em dispersões com boa distribuição das partículas de argila. Por outro lado, o excesso no conteúdo de argila pode causar uma provável separação das fases e má distribuição de partículas o que levou a pobres propriedades mecânicas.

No presente estudo, é possível observar que o teor de argila adicionado foi bastante elevado (40% em relação à massa do amido), o que causou o empobrecimento da resistência mecânica dos filmes, devido aos fatores explicados pelos autores citados anteriormente. Com isso, observa-se que a quantidade de argila adicionada na formulação dos filmes é um fator bastante relevante para obtenção de um composto com propriedades mecânicas desejáveis.

Os filmes produzidos no presente estudo apresentam alta rigidez, como mostra os elevados valores obtidos para o módulo de elasticidade, porém apresentam boa resistência mecânica, se comparados aos resultados obtidos em outros trabalhos.

5.5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

5.5.5.1 IVTF a fécula de mandioca e filmes de fécula de mandioca

Os espectros vibracionais por Fourier obtidos para as amostras do amido puro e dos biofilmes de concentração 1% e 2,5% sem e com adição de 1% de sorbitol encontram-se na Figura 7.

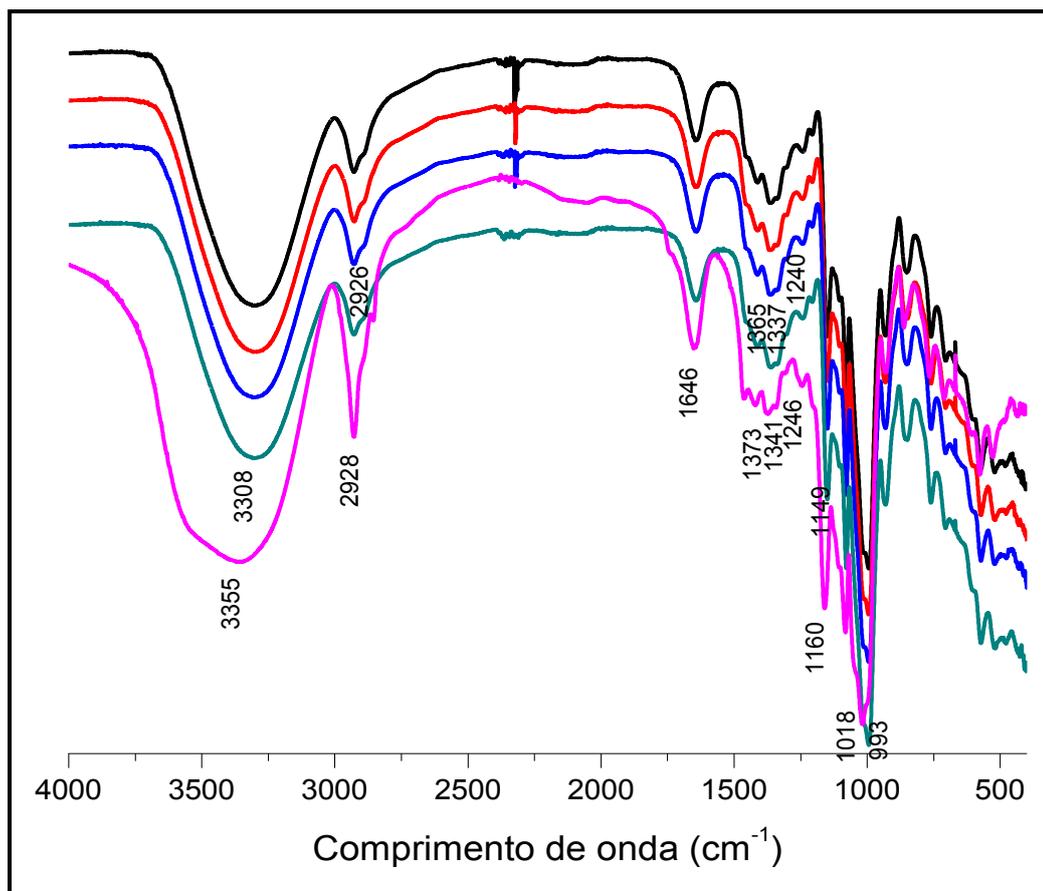


Figura 7 - Espectros de IVTF normalizados para os biofilmes de concentração 1% sem (—) e com (—) sorbitol, 2,5% sem (—) e com (—) sorbitol e fécula de mandioca (—).

Observa-se que os biofilmes provenientes de diferentes formulações apresentam bandas muito semelhantes, o que mostra que a variação da concentração e a adição de sorbitol nos filmes não causaram mudanças nos grupos funcionais e na natureza das ligações químicas dos mesmos. O comprimento de onda e as respectivas atribuições das principais bandas do espectro de IVTF são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Atribuições das principais bandas do IVTF para os biofilmes

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3355 a 3308	Estiramento O-H
2928 a 2926	Estiramento assimétrico C-H
1646	Deformação angular H ₂ O
1373 a 1365 e 1341 a 1337	Deformação angular C-H
1246 a 1240	Deformação angular O-H
1160 a 1149	Estiramento C-O
1018 a 993	Estiramento C-O

Fonte: Adaptado de Silverstein, Webster e Kiemle (2007)

Observa-se que todas as amostras analisadas apresentam o mesmo perfil de espectro de IVTF com ligeiras modificações, em termos de mudança de posição das bandas e intensidade dos picos de absorção em alguns casos. Nota-se um maior deslocamento das bandas referentes à amostra do amido puro em relação às amostras dos biofilmes, devido às interações que ocorrem na formação do filme, provenientes da presença da água e aquecimento no meio.

A maior diferença observada é na banda que aparece em 3335 cm⁻¹ na amostra de amido puro, que se deslocam para 3308 cm⁻¹, nas amostras de biofilmes. Essa mudança no deslocamento para comprimentos de onda mais baixos está, provavelmente, associada ao surgimento de interações provenientes da adição da água sob aquecimento no meio, durante o processo de gelatinização, pelo qual o amido passou.

A larga banda de absorção, correspondente ao estiramento das ligações O-H entre 3355 a 3308 cm⁻¹, em conjunto com a banda em 1646 cm⁻¹, é indicativo da presença de ligações de hidrogênio com a água. Essa última banda está associada à deformação angular da hidroxila da água, portanto refere-se à água adsorvida presente na estrutura (VERCELHEZE *et al.*, 2012).

A banda entre 2928 e 2926 cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico das ligações C-H presentes no anel, já as que aparecem juntas em 1373 a 1365 e 1341 a 1337 cm⁻¹ são provenientes da deformação angular dessas ligações. A banda que

aparece aproximadamente entre 1160 a 1149 cm^{-1} é proveniente do estiramento C-O do grupo funcional éter e o estiramento da ligação C-O dos grupos álcoois aparece entre 1018 e 993 cm^{-1} (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007; PAVIA *et al.*, 2010).

Espectros e atribuições das bandas, muito semelhantes aos observados neste estudo para filmes contendo fécula de mandioca, foram relatados por Vercelheze *et al.* (2012), Mbougoung *et al.* (2012), Bodirlau, Teaca e Spiridon (2013) e Vicentini (2003). Apesar desses autores utilizarem aditivos na formulação dos filmes, como plastificantes e fibras, observa-se que a incorporação desses aditivos não modifica a natureza das ligações químicas do amido que se formam nos filmes, pela presença das principais bandas características do amido nos diferentes tipos de filmes estudados, apenas com deslocamentos ou intensidades diferentes, que indicam maior ou menor interação entre os componentes adicionados.

5.5.5.2 IVTF para a ureia, caulinita, caulinita intercalada com ureia e biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia

Os espectros vibracionais por Fourier obtidos para as amostras de ureia pura, caulinita pura e caulinita intercalada com ureia, após 7 horas de reação, encontram-se na Figura 8.

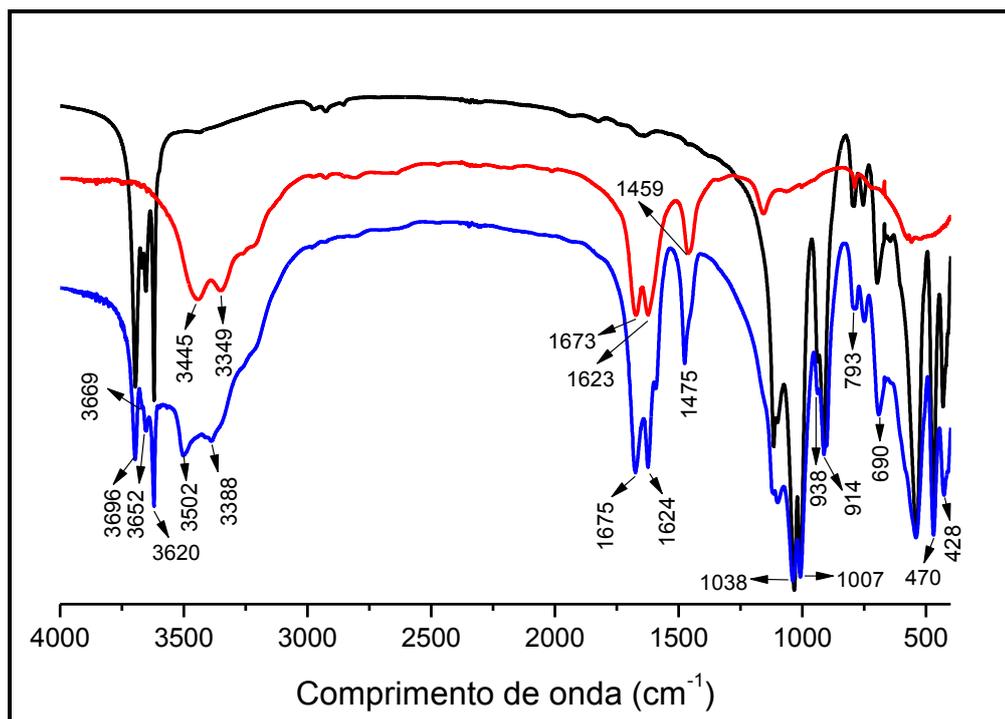


Figura 8 - Espectros de IVTF normalizados para as amostras de caulinita (—), ureia (—) e caulinita intercalada com ureia (—).

O comprimento de onda observado e as respectivas atribuições das principais bandas do espectro de IVTF são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Atribuições das principais bandas do IVTF para as amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada com ureia

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3696, 3669 e 3652	Estiramento O-H externo da caulinita
3620	Estiramento O-H interno da caulinita
1038 - 1007	Estiramento Si-O da caulinita
938 - 793	Deformação angular Al-O-H da caulinita
690 - 470	Deformações angular de Si-O-Al, Si-O-Fe e Si-O-Si da caulinita
3445 e 3349	Estiramento NH ₂ da ureia
1673 e 1623	Estiramento C=O da ureia
1459 - 1475	Estiramento N-C-N da ureia

Para a amostra de caulinita, observam-se bandas relativas ao estiramento das hidroxilas externas em 3696, 3669 e 3652 cm^{-1} , e em 3620 cm^{-1} , relativa ao estiramento das hidroxilas internas da estrutura da caulinita. As bandas presentes em 1038 e 1007 cm^{-1} referem-se ao estiramento das ligações Si-O. Já as bandas presentes em 938, 914 e 793 cm^{-1} são provenientes da deformação angular do grupo Al-O-H das argilas e as bandas que aparecem entre 690 e 470 cm^{-1} das deformações angulares de Si-O-Al e Si-O-Fe e Si-O-Si (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007; FUKAMACHI, 2007, SPENCE e KELLEHER, 2012; DING *et al.* 2012).

Rozynek *et al.* (2013) estudaram a estruturação de campo elétrico induzido e as propriedades reológicas das caulinita e haloisita. As propriedades estruturais e morfológicas de ambos os minerais de argila foram determinadas, também, por IVTF. Para a amostra de caulinita, os autores observaram quatro bandas de absorção referentes a estiramentos OH bem definidas na região de 3693, 3669, 3652 e 3620 cm^{-1} . Os autores observaram, também, bandas em 937 e 914 cm^{-1} atribuídas às ligações Al-O-H, além de bandas em 1031, 1007, 699 e 470 que se assemelham muito às bandas observadas no presente trabalho.

Ding *et al.* (2012) realizaram estudos sobre a relação entre a estrutura da caulinita e o seu comportamento térmico através da sua trituração mecânica e submissão a tratamento térmico na faixa de temperatura de 900 a 1400°C por 1 hora. A partir da análise de IVTF, observaram as bandas referentes ao estiramento OH em 3695, 3654 e 3621 cm^{-1} . Os autores atribuíram ainda o aparecimento das bandas referentes ao estiramento Si-O em 1115, 1032 e 1006, 697, 469 e 433 cm^{-1} e as bandas referentes ao estiramento Al-O-H em 921 e 935 cm^{-1} . Após os tratamentos, mecânico e térmico, pelos quais a caulinita foi submetida os autores relataram o desaparecimento das bandas de absorção em 921 e 936 cm^{-1} sugerindo uma quebra das ligações Al-O-H. Além disso, foram observadas alterações na banda de estiramento de Si-O indicando a distorção da camada tetraédrica e octaédrica da caulinita (ANDERSSON, STAAF e OLSSON, 1998).

Na amostra de ureia pura, observam-se bandas em 3445 e 3349 cm^{-1} que são provenientes do estiramento simétrico e assimétrico das ligações NH_2 . A banda presente em 1459 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico das ligações N-C-N e as bandas observadas em aproximadamente 1673 e 1623 cm^{-1} são referentes ao

estiramento das ligações C=O de amida secundária. (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007; FUKAMACHI, 2007; EICHELBAUM, FARRAUTO e CASTALDI, 2010).

Analisando o espectro obtido para amostra de caulinita intercalada com ureia, observa-se que este apresenta uma junção das principais bandas existentes no espectro das amostras de caulinita pura e ureia pura, com leves diferenças de deslocamento e intensidade de algumas bandas.

Após a intercalação com a ureia, as bandas referentes ao estiramento das hidroxilas da caulinita em 3696, 3669, 3652 e 3620 cm^{-1} diminuem de intensidade provavelmente devido às interações que ocorrem entre essas hidroxilas e os grupos NH_2 provenientes da ureia, através de ligações de hidrogênio. Com a reação, as bandas em 3502 e 3388 cm^{-1} aparecem associadas a essas mesmas interações (FUKAMACHI, 2007).

As bandas presentes em 1673 e 1623 cm^{-1} referentes ao estiramento da carbonila da ureia e a banda em 1459 cm^{-1} , referente ao estiramento N-C-N, sofrem um deslocamento para 1675 e 1624 e para 1475 cm^{-1} , respectivamente, na amostra de caulinita intercalada com ureia. A intensidade dessas bandas é maior na amostra de caulinita intercalada com ureia, o que sugere alguma interação entre a carbonila da ureia e a caulinita.

Na Figura 9 encontram-se os espectros de IVTF para as amostras de biofilme contendo caulinita intercalada com ureia não lixiviado e lixiviados por 1,5; 3; 6; 12; 24 e 48 horas. Na Figura 10 estão apresentados os espectros de IVTF para as amostras de biofilme contendo caulinita intercalada com ureia não aquecido e aquecidos por 100, 150, 160, 170 e 200°C, respectivamente.

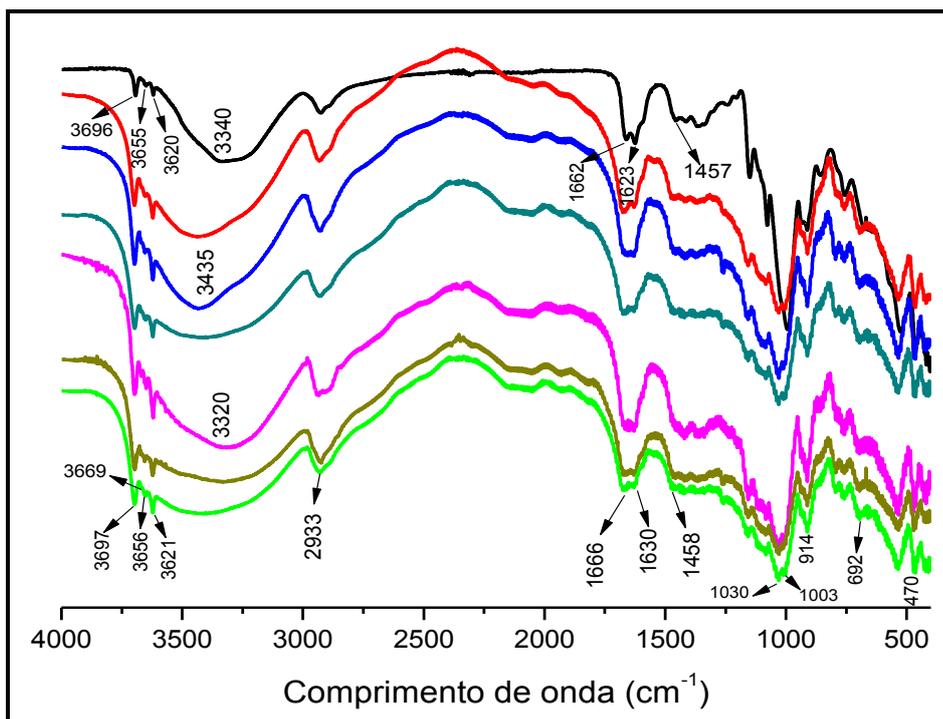


Figura 9 - Espectros de IVTF normalizados para as amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia não lixiviado (—) e lixiviados por 1,5 (—), 3 (—), 6 (—), 12 (—), 24 (—) e 48h (—)

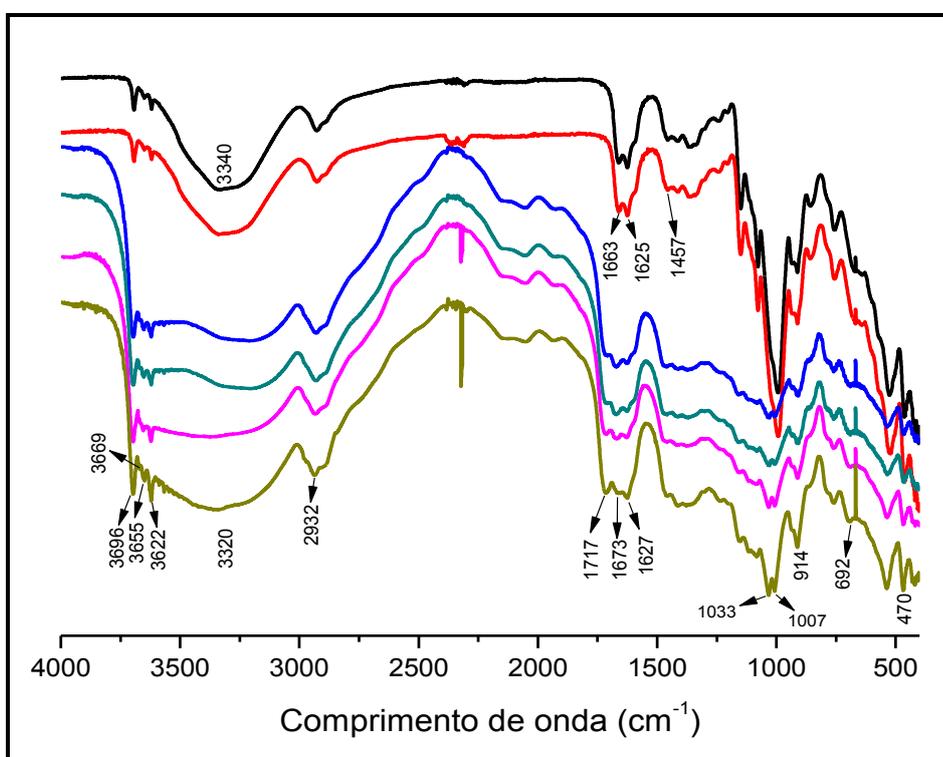


Figura 10 - Espectros de IVTF normalizados para as amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia não aquecida (—) e aquecidas a 100 (—), 150 (—), 160 (—), 170 (—) e 200°C (—).

Pela análise dos espectros de infravermelho para os biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia aquecidos e lixiviados (Figuras 9 e 10), observa-se que estes apresentam uma união das bandas principais contidas nos espectros do biofilme sem adição de caulinita intercalada com ureia e da caulinita intercalada com ureia, apresentando variações na intensidade dos picos e deslocamentos (como discutido anteriormente nas Figuras 7 e 8).

Nessas amostras, observa-se a banda larga de absorção correspondente ao estiramento das ligações O-H da estrutura da caulinita entre 3320 e 3435 e próximas a 2932 cm^{-1} correspondente ao estiramento assimétrico das ligações C-H como as presentes nas amostras de filmes sem a adição de caulinita intercalada com ureia.

Além disso, é possível notar as bandas características da presença da caulinita próximas 3696, 3669, 3655 e em 3622 cm^{-1} , relativas ao estiramento das suas hidroxilas externas e internas, as próximas a 1030 e 1005 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações Si-O e as bandas próximas a 938, 914 e 790 cm^{-1} provenientes da deformação angular do grupo Al-O-H das argilas além das bandas que aparecem entre 692 e 470 cm^{-1} das deformações angulares de Si-O-Al e Si-O-Fe e Si-O-Si.

Comparando os espectros obtidos para as amostras de filmes puros e da caulinita intercalada com ureia, com os espectros das amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia (Figuras 7, 8, 9 e 10), é possível notar uma visível redução na intensidade das principais bandas nas amostras de biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia.

Mbey, Hoppe e Thomas (2012) produziram biofilmes de fécula de mandioca com adição de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (DMSO) com o objetivo de avaliar a influência do teor de argila nas propriedades finais dos filmes e também observaram, pelas análises de IVTF, um deslocamento dos comprimentos de onda e redução da intensidade das principais bandas presentes nos espectros das amostras de biofilme contendo caulinita intercalada com DMSO em relação à amostra que não continha. Os autores associaram isso ao fato de as interações argila/amido, através de ligações de hidrogênio (presentes nas amostras de filmes contendo caulinita), serem mais fracas do que as interações entre as moléculas da cadeia polimérica (nos filmes que não continham caulinita), o que confirma enfraquecimento das interações

da cadeia polimérica do amido, com conseqüente redução na intensidade dos picos observados nos espectros de IVTF.

É possível notar que as intensidades e deslocamentos dos picos diferem em relação à amostra de filme contendo caulinita intercalada, que não passou pelo processo de lixiviação ou aquecimento, e as que passaram por esses processos, provavelmente devido às modificações nas interações moleculares causadas pela presença do calor ou da água na lixiviação.

Analisando as amostras de filme contendo caulinita intercalada com ureia aquecidas, observa-se que até a temperatura de 100°C não ocorrem grandes modificações nas principais bandas dos espectros de infravermelho, o que indica que até essa temperatura não ocorrem amplas mudanças nas interações moleculares entre os componentes do material. Acima dessa temperatura, é possível notar que as intensidades e deslocamentos dos picos diferem, sugerindo mudanças na conformação das moléculas presentes. Essas mudanças também podem ser observadas pelo surgimento de uma banda em aproximadamente 1717 cm^{-1} , proveniente de ligações C=O, na amostra submetida à temperatura de 150°C que permanece ainda até a amostra aquecida a 200°C.

Entende-se, com isso, que a aplicação de temperaturas acima de 150°C pode causar certas interações entre os componentes do material que antes não existiam, decorrentes da sua desidratação e formação de novos grupos carbonila, devido à possível oxidação do amido. Soares *et al.* (2005) estudaram degradação térmica de filmes biodegradáveis comestíveis baseados em xantana e amidos de diferentes fontes e observaram que a mudança do comprimento de onda referente ao grupo C=O para valores mais elevados, indica que os novos compostos com grupos carbonila estão se formando devido às modificações no mecanismo de degradação térmica.

Nos biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia sem aquecimento e aquecido a 100°C, observa-se o deslocamento dos picos referentes à carbonila da ureia de 1663 para 1670 e de 1625 cm^{-1} para 1627 cm^{-1} . Nas amostras aquecidas por 150, 160, 170 e 200°C, o pico em aproximadamente 1457 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações N-C-N, ainda que em menor intensidade, permanece nos espectros das amostras. A presença desses picos sugere que a ureia permanece

imobilizada na matriz polimérica mesmo após o material ser submetido às diferentes temperaturas de aquecimento.

Para as amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia, que passaram pelo processo de lixiviação, nota-se a modificação na intensidade e deslocamento dos picos a partir da amostra lixiviada por 1,5 horas. Isto sugere que o contato com a água causa grandes alterações nas interações moleculares presentes entre os componentes do material, provavelmente devido às ligações de hidrogênio.

É possível notar que para os diferentes tempos de lixiviação, os espectros apresentam bandas semelhantes às do biofilme contendo caulinita intercalada com ureia sem ser lixiviado e, os picos característicos da carbonila da ureia em aproximadamente 1665 e 1630 cm^{-1} e em 1457 cm^{-1} referentes ao estiramento N-C-N permanecem nas amostras até o tempo de lixiviação de 48 horas, indicando que a ureia permanece imobilizada na matriz polimérica durante todo esse tempo.

5.5.6 Propriedades Térmicas

Os termogramas obtidos para os biofilmes de concentração 1% e 2,5% sem e com adição de 1% de sorbitol, previamente acondicionados na umidade relativa de 0%, 43% e 85% encontram-se nas Figuras 11, 12 e 13, respectivamente.

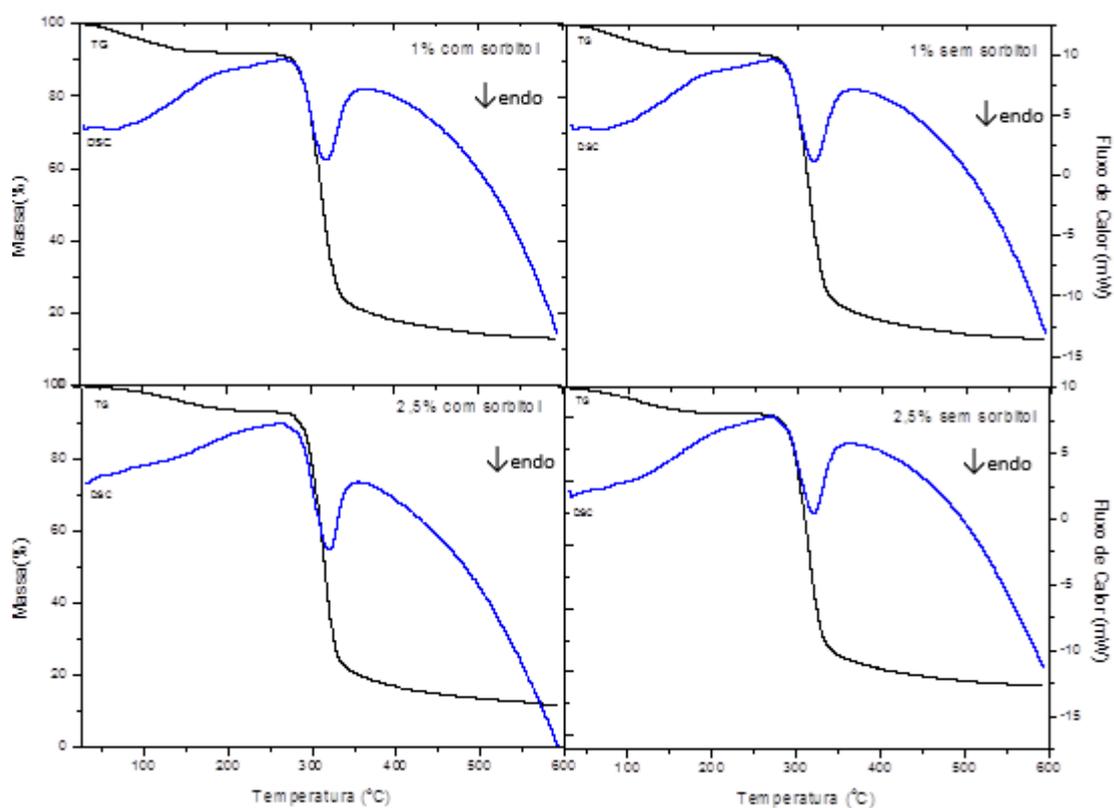


Figura 11 – Curvas TG e DSC das diferentes formulações dos filmes acondicionados a UR 0%

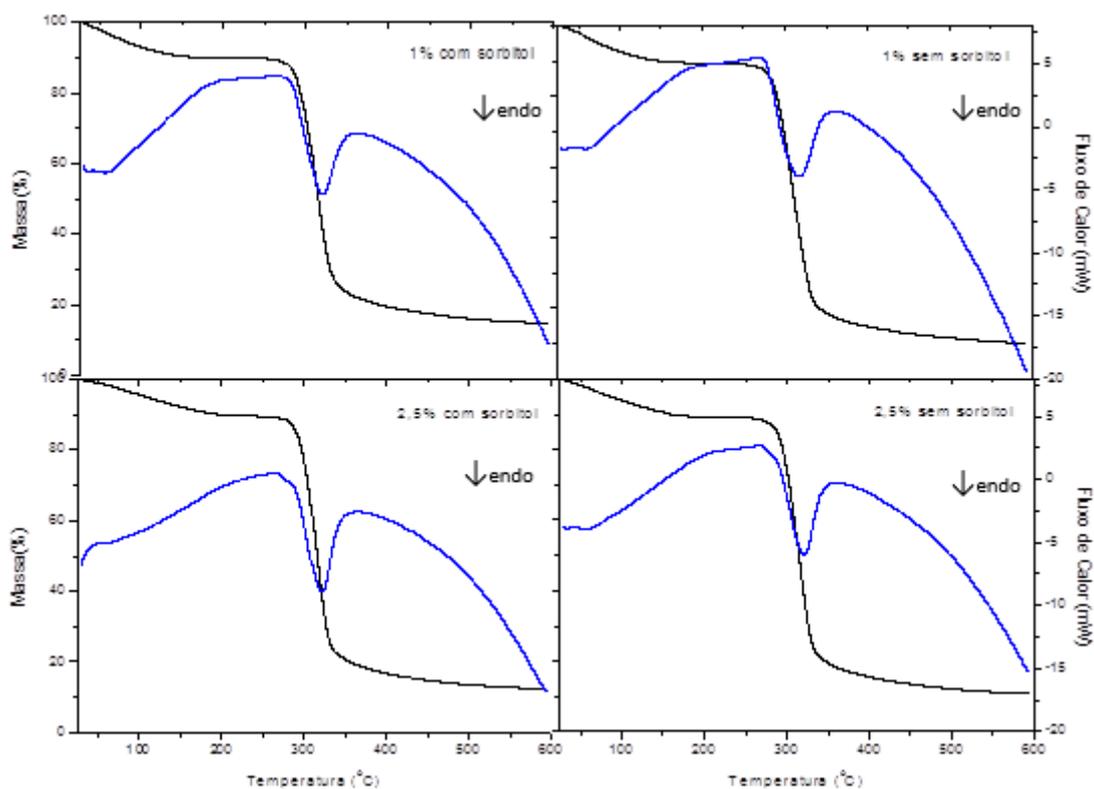


Figura 12 - Curvas TG e DSC das diferentes formulações dos filmes acondicionados a UR 43%

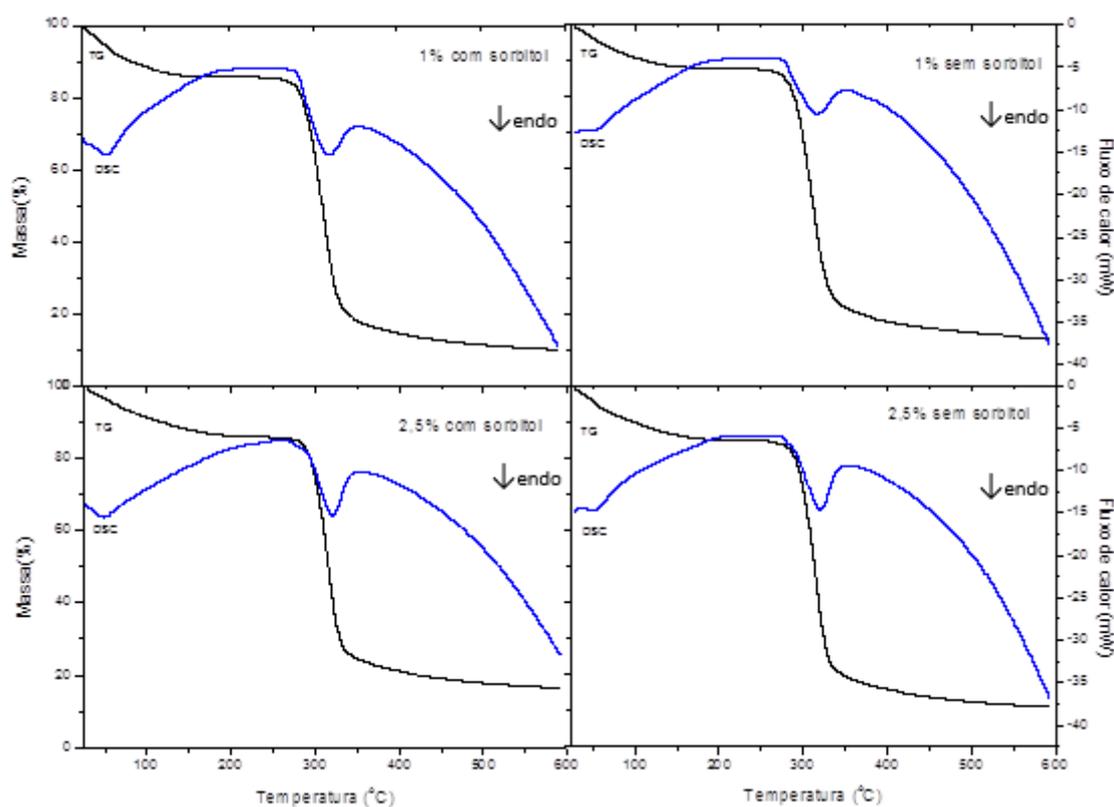


Figura 13 - Curvas TG e DSC das diferentes formulações dos filmes acondicionados a UR 85%

Observa-se que o perfil de perda de massa para todas as amostras estudadas é muito semelhante, pois são observadas duas perdas de massa principais, acompanhadas por dois 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.

A Tabela 10 mostra a porcentagem de perda de massa referente ao primeiro evento e a absorção de água pelas amostras em cada umidade relativa em que foram acondicionadas, observadas através da curva DTG.

Tabela 10 – Perda de massa referente ao primeiro estágio e absorção de água pelas amostras de biofilmes acondicionados nas diferentes umidades relativas através da curva TG

Amostra	UR (%)	Perda de massa (%)	Água absorvida (%)
1% sem sorbitol	0	8,07	0
1% com sorbitol	0	7,26	0
2,5% sem sorbitol	0	7,08	0
2,5% com sorbitol	0	7,11	0
1% sem sorbitol	43	11,22	3,15

Amostra	UR (%)	Perda de massa (%)	Água absorvida (%)
1% com sorbitol	43	10,46	3,20
2,5% sem sorbitol	43	11,40	4,32
2,5% com sorbitol	43	10,73	3,62
1% sem sorbitol	85	13,26	5,19
1% com sorbitol	85	14,47	7,21
2,5% sem sorbitol	85	15,13	8,05
2,5% com sorbitol	85	15,40	8,29

Observa-se um primeiro estágio de perda de massa com início próximo a 31°C e término próximo a 190°C, atribuído à água absorvida e ligada correspondendo a uma porcentagem de perda de massa de aproximadamente 7,08 a 15,40% entre todas as amostras. Segundo Liu *et al.*, (2009-b) a porcentagem de perda de massa nesta fase depende do teor de umidade presente nas amostras.

Na Tabela 10, nota-se que conforme o aumento da UR do ambiente em que os filmes foram expostos, maior foi a perda de água. Os filmes acondicionados em UR de 0% apresentaram uma porcentagem de perda de massa de 7,08 a 8,07%. Essa porcentagem de água presente nas suas estruturas refere-se à água ligada e adsorvida.

Para os filmes acondicionados em UR de 43%, observou-se que a perda de massa do primeiro estágio foi entre 10,43 a 11,40%, além disso, notou-se que os filmes produzidos sem adição de sorbitol para ambas as concentrações apresentaram perdas ligeiramente maiores, ou seja, absorveram mais umidade que os filmes com adição de sorbitol. Como inicialmente já existia nos filmes um teor de água ligada de 7,08 a 8,07% a porcentagem de água absorvida por esses filmes variou de 3,15 a 4,32%. Segundo Schlemmer, Silva e Sales (2009) a absorção de água ou umidade do ambiente pelo amido ocorre devido às ligações de hidrogênio formadas pelas hidroxilas das unidades de glicose ao longo de sua cadeia.

Já para os filmes acondicionados a UR de 85%, os com adição de sorbitol tiveram absorção de umidade levemente superior aos sem. A perda de massa referente à água ligada e absorvida pelos filmes variou entre 13,26 e 15,40%, mostrando que o teor de água absorvida por esses filmes variou de 5,19 a 8,29%.

Os filmes com maior concentração de amido absorveram mais umidade, sendo essa mais significativa para os filmes acondicionados a UR de 85%. Isto é esperado, pois os filmes com 2,5% amido apresentam em sua estrutura maior

quantidade de hidroxilas que podem formar ligações de hidrogênio com a água, adicionando-a facilmente à matriz polimérica.

A Tabela 11 mostra as temperaturas de início do segundo estágio de perda de massa (referente à decomposição da matéria orgânica), o fluxo de calor (entalpia) envolvido no processo e o teor de resíduos para cada uma das amostras estudadas, obtidas através da curva DTG.

Tabela 11 - Temperaturas de início, entalpia e teor de resíduos referentes ao segundo estágio de perda de massa das amostras de biofilmes acondicionadas nas diferentes umidades relativas

Amostra	UR(%)	Temperatura de início (°C)	Entalpia (J/g)	Resíduo (%)
1% sem sorbitol	0	246,36	313,9	13,03
1% com sorbitol	0	248,10	296,1	10,93
2,5% sem sorbitol	0	244,53	253,1	17,50
2,5% com sorbitol	0	245,27	243,8	12,03
1% sem sorbitol	43	232,22	385,5	10,05
1% com sorbitol	43	244,13	258,9	14,63
2,5% sem sorbitol	43	240,16	269,1	10,69
2,5% com sorbitol	43	245,83	307,3	12,25
1% sem sorbitol	85	237,89	314,6	13,10
1% com sorbitol	85	247,54	252,9	10,20
2,5% sem sorbitol	85	241,86	230,1	16,40
2,5% com sorbitol	85	243,00	239,8	10,93

O segundo estágio de perda de massa, atribuída à decomposição térmica da amilose e da amilopectina, teve início entre 232 e 248°C e apresenta entre 83 e 90% de perda da massa total para todas as amostras estudadas. Esta etapa principal corresponde à eliminação de grupos hidroxílicos e decomposição do amido. A temperatura de início da decomposição térmica do amido é considerada alta e indica que os filmes possuem uma alta resistência à decomposição térmica (MARQUES *et al.*, 2006).

Não foi observada relação significativa entre o teor de água inicial e a temperatura de decomposição dos filmes, o que sugere que a umidade não afeta a temperatura de início da decomposição, para a metodologia adotada, pois toda a água, presente na amostra, evapora antes de atingir essa temperatura. Segundo Liu *et al.* (2009-b) a desidratação e a decomposição são, geralmente, considerados

processos independentes associados com o mecanismo de degradação do amido no sistema aberto. Já para sistemas fechados, como estudado por Liu *et al.*, (2008), com o aumento do conteúdo de água na amostra, menor é a temperatura de decomposição, concluindo que os mecanismos de decomposição em sistemas fechados são diferentes daqueles em sistemas abertos.

A porcentagem de resíduos a 600 °C variou entre 10,05 e 17,50%. Esta massa residual deve estar relacionada à natureza do amido. Prováveis impurezas e componentes inorgânicos podem estar presentes, pois este não passou por nenhum processo de purificação antes do início dos estudos.

No trabalho de Marques *et al.* (2006), o principal estágio de perda de massa referente à degradação teve início em aproximadamente 250° C, para filmes de amido, temperatura próxima às encontradas no presente trabalho.

As curvas DSC também mostraram dois eventos endotérmicos principais, sendo um deles, de menor intensidade, referente à desidratação e o de maior intensidade referente à decomposição dos filmes. As entalpias de transição relativas à segunda perda de massa apresentaram valores que variam de 230,1 a 385,5 J/g e a temperatura máxima desse pico apresentou-se próxima para todas as formulações, variando de aproximadamente 315 a 320 °C. Não foi observada relação entre a concentração de amido e a adição de sorbitol sobre os valores das entalpias.

A Figura 14 mostra o termograma obtido para a amostra de filme de fécula de mandioca de concentração 2,5% com adição de 1% de sorbitol contendo caulinita intercalada com ureia. Observa-se a primeira perda de massa, com início em 31 °C, acompanhada de um pico endotérmico (curva DSC), referente à desidratação da amostra, correspondendo a uma perda de massa de 3,60%.

A segunda perda de massa, referente à decomposição térmica da matéria orgânica, tem um pico endotérmico em 302,8 °C (curva DSC), correspondente a uma perda de aproximadamente 60% de massa, em relação à massa inicial da amostra. Após isso, observa-se mais uma perda de massa menos acentuada que as demais com início em 407 °C, acompanhada de um evento endotérmico praticamente imperceptível na curva DSC, com pico em 488,6 °C. Esta etapa de perda de massa está provavelmente associada à desidroxilação da matriz da caulinita com posterior cristalização dos óxidos de alumínio e silício.

O resíduo final, obtido em 900 °C é de 29,9% e é atribuído à massa residual do amido, e também aos óxidos formados a partir da desidroxilação da caulinita. A porcentagem desse resíduo é superior ao obtido para os filmes sem adição de caulinita intercalada com ureia, pelo fato da caulinita apresentar em sua composição elementos de origem inorgânica, capazes de formar os óxidos correspondentes como resíduo final.

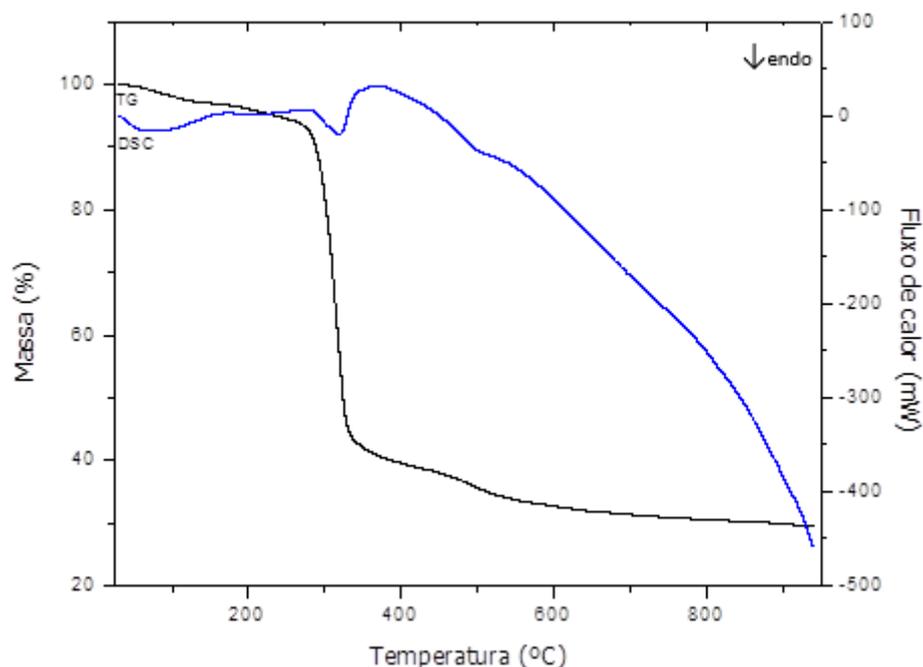


Figura 14 – Curvas TG e DSC para o filme de fécula de mandioca de concentração 2,5% com sorbitol contendo caulinita intercalada com ureia

Gardolinski, Wypych e Cantão (2001) estudaram os processos de esfoliação e hidratação da caulinita, após intercalação com ureia, nas proporções de 20 e 30% de ureia em relação à massa de caulinita e através de análise térmica observaram que, a caulinita pura apresentou uma perda de massa relativa à umidade até aproximadamente 200 °C, seguido de um processo de desidroxilação da matriz com início próximo a 400 °C. Para a amostra de caulinita intercalada com ureia na proporção de 20% m/m, os autores observaram uma perda de massa entre 120 e 380 °C referente à eliminação da matéria orgânica (ureia), seguida da desidroxilação da matriz, com início nas proximidades de 400 °C. Ambos os eventos foram acompanhados por picos endotérmicos nas curvas DSC.

No presente trabalho, nota-se que não foi possível identificar com exatidão em que temperatura ocorre a liberação da ureia presente na amostra, pois além da massa de ureia que foi adicionada ser pequena em relação à massa do filme, sua liberação provavelmente ocorre simultaneamente ao evento de decomposição da matéria orgânica proveniente da matriz polimérica.

5.5.7 Difractometria de Raios X

5.5.7.1 Difractometria de Raios X para a fécula de mandioca e filme de fécula de mandioca

Na Figura 15 estão representados os difratogramas de raios X da amostra de fécula de mandioca e do filme de fécula de mandioca de concentração 2,5% com adição de 1% de sorbitol.

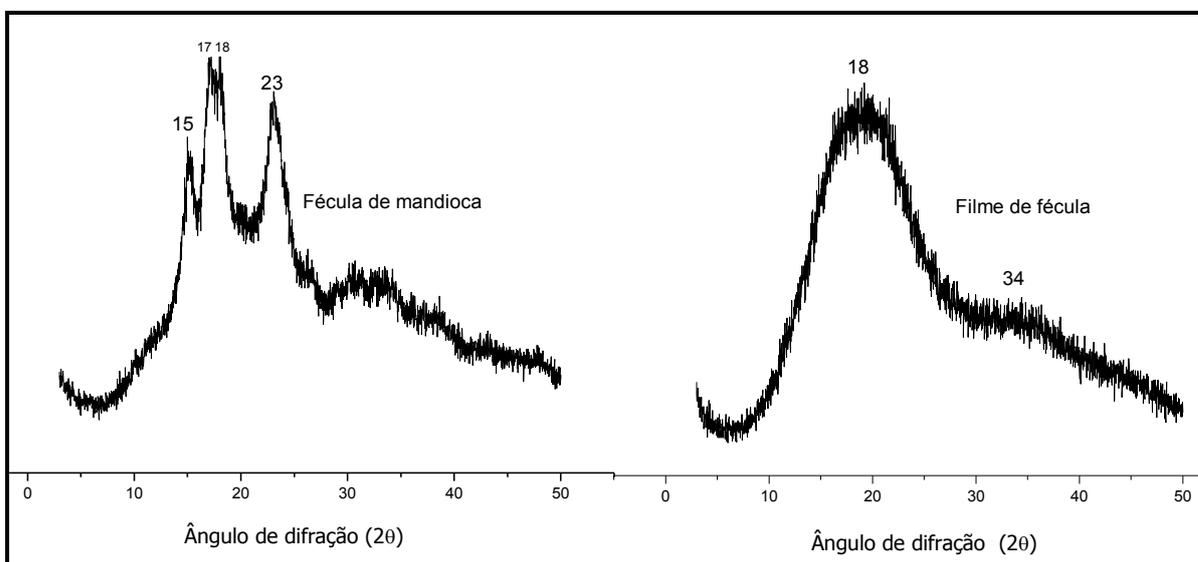


Figura 15 - Difratogramas de Raios X da fécula de mandioca e do filme de fécula de mandioca

Observa-se que o amido de mandioca utilizado nesse estudo apresenta o padrão de difração do tipo A, como aquele encontrado no trabalho de Charoenkul *et*

al. (2011), onde observou-se para todas as amostras de amido de mandioca, picos em $2\theta = 15, 17, 18$ e 23° , semelhantes aos encontrados no presente estudo. Resultados semelhantes foram encontrados por Gunaratne e Hoover (2002) e Serrano e Franco (2005), para amido de mandioca.

Analisando o difratograma obtido para o filme de fécula de mandioca, observa-se que ocorreu uma perda na ordem estrutural do amido, mostrando um difratograma de material tipicamente amorfo. Os picos característicos do padrão de difração do amido desapareceram, e aparece somente um pico em aproximadamente $2\theta = 18^\circ$ e um ombro em $2\theta = 34^\circ$. O grânulo de amido quando aquecido em excesso de água, sofre inchamento com consequente ruptura e a ordem estrutural desaparece, provocando mudanças ou perda na cristalinidade dos mesmos (SOEST E VLIEGENTHART, 1997).

Vicentini (2003) obteve um difratograma semelhante a esse para o filme de fécula de mandioca de concentração 4%, com um pico em aproximadamente $2\theta = 18^\circ$ e um leve ombro em $2\theta = 35^\circ$ e atribuiu isso ao fato de o filme ter secado rapidamente, o que não proporcionou às cadeias poliméricas tempo suficiente para que se rearranjassem numa conformação favorável para que ocorresse a formação de cristais, como também observado por Rindlava, Hulleman e Gatenholma (1997).

5.5.7.2 Difractometria de Raios X para a ureia, caulinita, caulinita intercalada com ureia e biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X da caulinita, da ureia e da caulinita intercalada com ureia após 7 horas de reação.

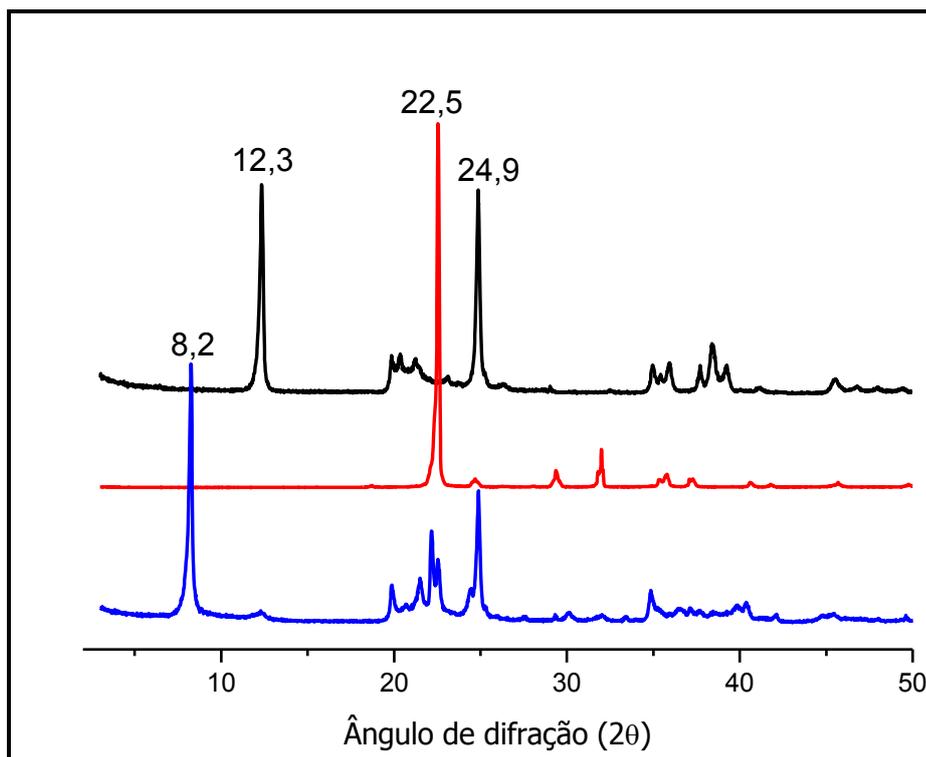


Figura 16 - Difratogramas de Raios X normalizados da caulinita (—), ureia (—) e caulinita intercalada com ureia (—).

É possível afirmar que o padrão de difração da caulinita pura indica que as suas lamelas são altamente ordenadas, pois observa-se a presença de picos agudos e nítidos. O padrão de difração da caulinita pura apresenta dois picos principais em $2\theta = 12,3$ e $24,9^\circ$, além de alguns picos de menor intensidade próximos a 20° , e a ureia pura apresenta um pico principal em torno de $2\theta = 22,5^\circ$.

Kaewtatip e Tanrattanakul (2012) estudaram a estrutura e propriedades de compósitos formados por amido de mandioca e caulinita e obtiveram um padrão de difração para caulinita com picos em aproximadamente $2\theta = 12, 20$ e 25° . Spence e Kelleher (2012) também realizaram estudos com a caulinita e através da difratometria de raios X observaram picos agudos em $2\theta = 12,2$ e 25° , além de picos de menor intensidade próximos a 20° . Os resultados obtidos pelos autores assemelham-se muito aos observados no presente trabalho.

Após a reação de intercalação, no difratograma da amostra de caulinita intercalada com ureia, verificou-se o deslocamento do pico em $2\theta = 12,3^\circ$ para $8,2^\circ$, confirmando a eficiência da intercalação. A Figura 16 mostra que praticamente toda caulinita foi intercalada, pois a reflexão basal da caulinita na região de $2\theta = 12,3^\circ$,

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, que apresenta espaçamento basal de 0,717nm. Um excesso de ureia também pode ser observado no produto intercalado, caracterizado através de uma pequena reflexão na região de $2\theta = 22,5^\circ$ (FUKAMACHI, 2007).

Através do cálculo da área absoluta correspondente ao pico presente no difratograma em $2\theta = 12,3^\circ$ da caulinita antes e após o processo de intercalação, nota-se que esse pico diminuiu de aproximadamente 2,74 para 0,0938, o que comprova que praticamente toda caulinita foi intercalada.

As amostras de biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia, que passaram pelo processo de lixiviação e aquecimento, também foram submetidas à caracterização por difração de raios X, para verificar a resistência da ureia frente ao aquecimento e lixiviação do material. A Figura 17 mostra o difratograma obtido para as amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia não lixiviado e lixiviados por 1,5; 3; 6; 12; 24 e 48 horas e a Figura 18 mostra os filmes não aquecido e aquecidos por 100, 150, 160, 170 e 200°C durante 1 hora.

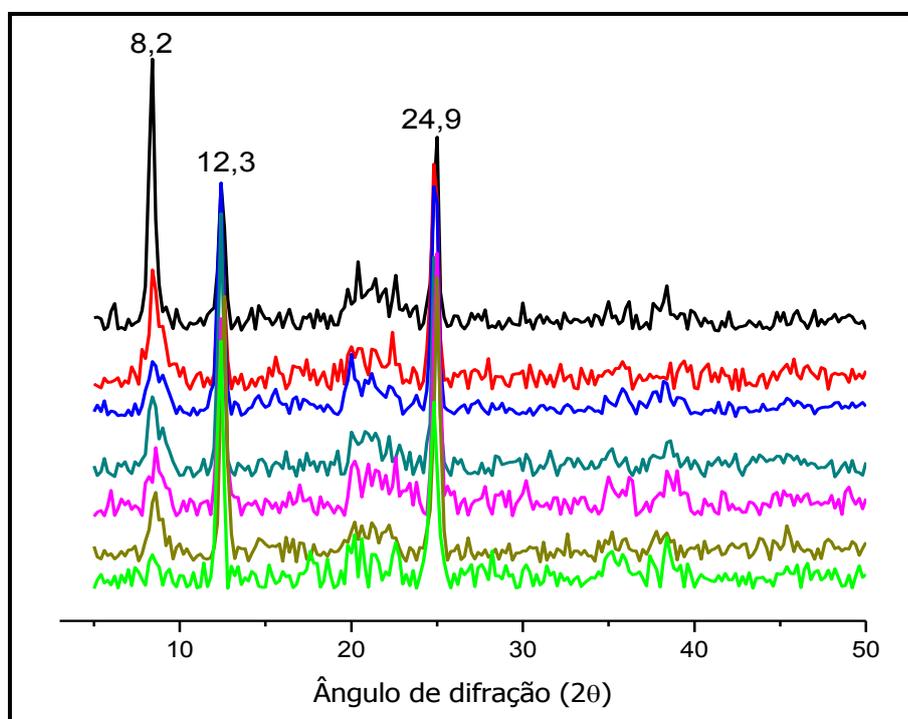


Figura 17 – Difratogramas de Raios X normalizados dos filmes contendo caulinita intercalada com ureia não lixiviado (—) e lixiviados por 1,5 (—), 3 (—), 6 (—), 12 (—), 24 (—) e 48h (—).

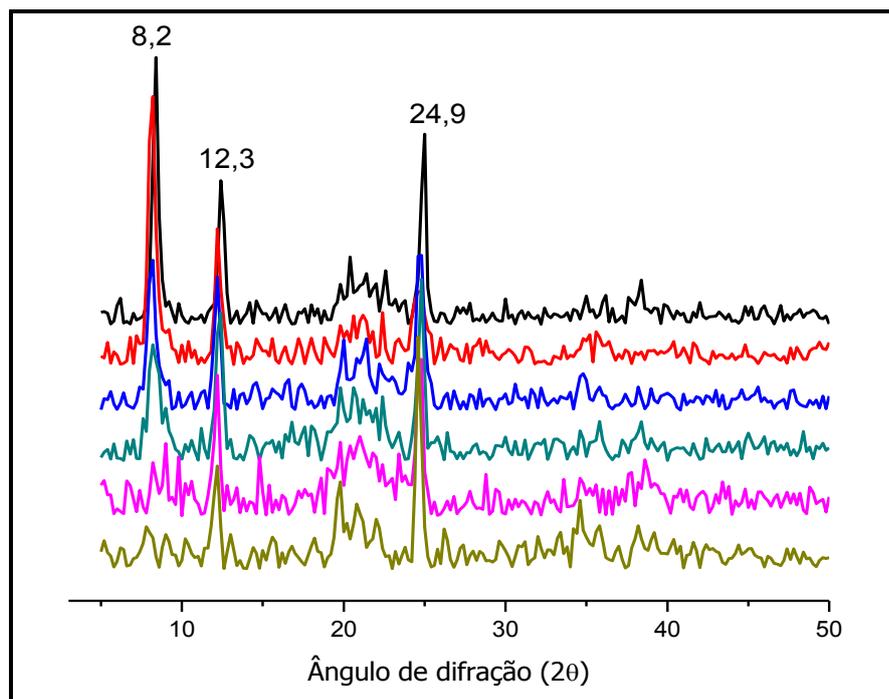


Figura 18 - Difratomogramas de Raios X normalizados dos filmes contendo caulinita intercalada com ureia não aquecido (—) e aquecidos a 100 (—), 150 (—), 160 (—), 170 (—) e 200°C (—).

Os difratogramas das amostras de filmes contendo caulinita intercalada com ureia lixiviadas e aquecidas, apresentam padrão parecido ao da caulinita intercalada com ureia (como mostrado na Figura 16), com picos principais em aproximadamente $2\theta = 8,2$, $12,3$ e $24,9^\circ$, porém são visíveis mais ruídos nos difratogramas, indicando que as estruturas presentes são mais desordenadas, provavelmente devido à presença do filme de amido, que como discutido na Figura 15 possui a estrutura amorfa.

Nas amostras que passaram pelo processo de lixiviação, observa-se uma redução na reflexão em $2\theta = 8,2^\circ$ conforme o aumento do tempo de lixiviação até 48 horas, que mostra o primeiro pico com intensidade bem inferior em relação as demais amostras. Isso indica que o aumento do tempo de lixiviação faz com que a ureia seja liberada das lamelas da caulinita, reduzindo o pico correspondente a caulinita intercalada com ureia. Porém os picos em $2\theta = 12,3$ e $24,9^\circ$, característicos da caulinita pura, permanecem na mesma região, sugerindo que a intercalação da ureia foi parcialmente desfeita, porém a caulinita permanece presente na matriz polimérica.

Para o filme contendo caulinita intercalada com ureia que não passou pelo processo de lixiviação, o pico em $2\theta=8,2^\circ$ é consideravelmente mais intenso do que

para os filmes que foram lixiviados, porém menos intenso que o apresentado para a caulinita intercalada com ureia (Figura 16), sem estar imobilizada. Isto indica que a adição da caulinita intercalada com ureia à solução filmogênica faz com que parte da ureia seja imediatamente lixiviada.

Para os filmes contendo caulinita intercalada com ureia que passaram pelo processo de aquecimento, observa-se a mesma tendência, ou seja, conforme foi elevada a temperatura de aquecimento, a reflexão característica da caulinita intercalada com ureia em $2\theta=8,2^\circ$ diminui visivelmente de intensidade, e os picos em $2\theta = 12,3$ e $24,9^\circ$, característicos da caulinita pura, permanecem na mesma região. Este fato sugere que a intercalação da ureia foi parcialmente desfeita, porém a caulinita permanece presente na matriz polimérica.

Observa-se que acima da temperatura de 160°C , a reflexão em $2\theta=8,2^\circ$ não é mais nítida, e se assemelha muito aos ruídos presentes no difratograma, o que sugere que a intercalação é desfeita acima desta temperatura.

Como os resultados obtidos pelas análises de infravermelho indicam que a ureia ainda permanece imobilizada na matriz polimérica após o aquecimento a 200°C , é possível afirmar que, apesar de a ureia ter sido liberada das lamelas da caulinita em temperaturas acima de 160°C , parte dela ainda permanece imobilizada na matriz polimérica.

Estes resultados também podem ser confirmados pelas análises de determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl, que comprovam que o nitrogênio fica imobilizado na matriz polimérica mesmo após 48 horas de lixiviação e aquecimento a 200°C .

5.5.8 Determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl

Os biofilmes que foram submetidos aos ensaios de lixiviação e aquecimento foram analisados por Kjeldahl, para verificar a liberação do nitrogênio presente na estrutura do material, após os processos a que foram submetidos. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos, em triplicata, para determinação de nitrogênio total das

amostras que passaram pelo processo de lixiviação por 1,5; 3; 6; 12; 24 e 48 horas e a porcentagem de perda de nitrogênio em relação à amostra de biofilme contendo caulinita intercalada com ureia original.

Tabela 12 – Teor de nitrogênio das amostras de biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia lixiviadas por 1,5; 3; 6; 12; 24 e 48 horas

Amostra	Nitrogênio total (%)	Nitrogênio total médio (%)	Porcentagem de perda (%)
	0,00		
Filme de amido	0,00	0,00	--
	0,00		
Filme com CIU* não lixiviado	3,47		
	3,08	3,29±0,20	--
	3,33		
	2,52		
Lixiviado 1,5 horas	2,60	2,46±0,19	25,23
	2,26		
	1,58		
Lixiviado 3 horas	1,56	1,68±0,20	48,94
	1,91		
	1,10		
Lixiviado 6 horas	0,87	1,00±0,12	69,60
	1,04		
	0,946		
Lixiviado 12 horas	0,867	0,893±0,045	72,95
	0,867		
	0,473		
Lixiviado 24 horas	0,694	0,562±0,12	82,98
	0,520		
	0,315		
Lixiviado 48 horas	0,347	0,278±0,092	91,49
	0,173		

*CIU: caulinita intercalada com ureia

Observa-se que o biofilme de amido puro não apresentou quantidade significativa de nitrogênio em sua composição, o que indica que todo o nitrogênio presente nas demais amostras é proveniente da adição da caulinita intercalada com ureia nos biofilmes. Aqueles contendo caulinita intercalada com ureia que não passaram pelo processo de lixiviação apresentaram um teor de nitrogênio de 3,29%, menor que o teor teórico, de 3,68%. Essa variação pode ser explicada pelas perdas que podem ter ocorrido no processo de produção do filme e erros experimentais durante a realização das análises.

Observando os resultados obtidos para os filmes contendo caulinita intercalada com ureia que passaram pelo processo de lixiviação, pode-se afirmar que nas primeiras horas há uma perda acentuada de nitrogênio. Após uma hora e meia de lixiviação, o teor de nitrogênio reduz para 2,46%, com porcentagem de perda de 25%. Após 3 horas de lixiviação, o teor cai para aproximadamente metade do teor inicial, com porcentagem de perda de 49%. Depois de 6 horas de lixiviação, a perda de nitrogênio se torna menos drástica sendo que em 48 horas, observa-se que ainda existe uma pequena quantidade de nitrogênio presente na amostra, de 0,28%, representando uma perda de aproximadamente 91% em relação à quantidade inicial de nitrogênio no filme. Este comportamento está resumido no gráfico da Figura 19.

O sistema de lixiviação empregado nesse estudo pode ser classificado como drástico, ou seja, as amostras permaneceram imersas na água sob agitação, o que não é uma simulação perfeita das condições reais do solo. Se o método de lixiviação fosse mais próximo das condições reais do solo, isso, provavelmente, acarretaria em uma liberação ainda mais lenta do nitrogênio.

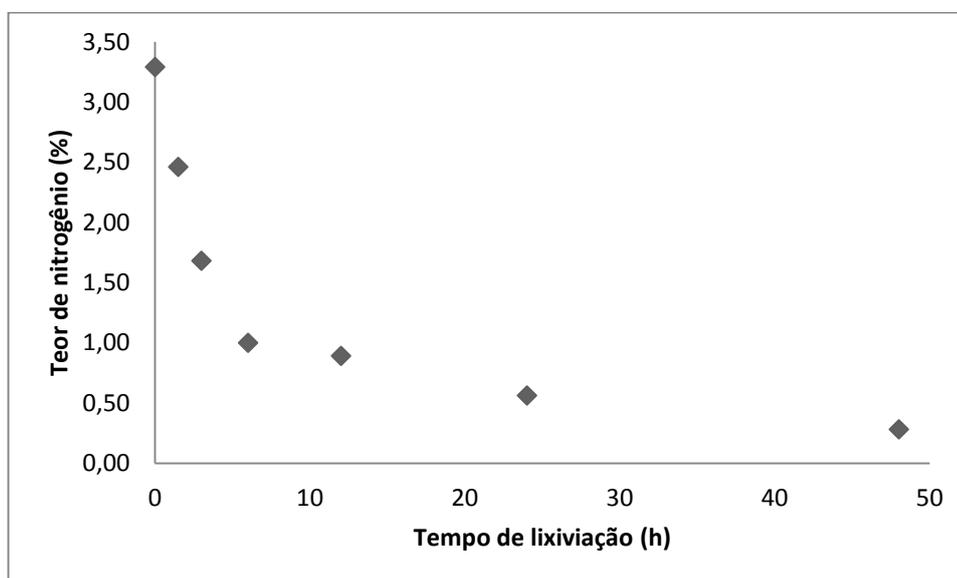


Figura 19 - Teor de nitrogênio nas amostras em função do tempo de lixiviação

Pode-se notar que os resultados para os teores de nitrogênio obtidos pelas análises de Kjeldahl corroboram com a redução da área absoluta dos picos característicos do produto da caulinita intercalada com ureia em $2\theta = 8,2^\circ$, mostradas nos difratogramas de raios X (Figura 17). A Tabela 13 mostra o teor de nitrogênio

presente nas amostras submetidas ao processo de lixiviação e a área dos picos correspondentes ao produto da intercalação calculadas a partir do difratograma.

Tabela 13 – Teores de nitrogênio e áreas dos picos obtidos nos difratogramas de raios X para as amostras submetidas ao tratamento de lixiviação

Amostra	Nitrogênio total (%)	Área do pico em $2\theta=8,2^\circ$
Não lixiviado	3,29	2,25
Lixiviado 1,5 h	2,46	1,67
Lixiviado 3 h	1,68	1,44
Lixiviado 6 h	1,00	1,37
Lixiviado 12 h	0,893	1,28
Lixiviado 24 h	0,562	0,932
Lixiviado 48 h	0,278	0,197

Os resultados obtidos pelo cálculo das áreas referentes aos picos presentes no difratograma, indicam que a quantidade de ureia intercalada entre as lamelas da caulinita diminui com o aumento do tempo de lixiviação em que o material foi submetido, pois a área absoluta do pico referente ao produto da intercalação em $2\theta=8,2^\circ$ reduz de 2,25 na amostra que não foi lixiviada para 0,197 para a amostra que foi lixiviada no maior tempo.

Esses resultados estão de acordo com os teores de nitrogênio presentes nas amostras, pois observa-se que à medida que a área dos picos diminui, ocorre também a redução do teor de nitrogênio presente na amostra.

Os resultados obtidos para determinação de nitrogênio total das amostras que passaram pelo processo de aquecimento por uma hora e a porcentagem de perda de nitrogênio em relação ao controle encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Teor de nitrogênio das amostras de biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia aquecidas por 100, 150, 160, 170 e 200 °C por 1 hora

Amostra	Nitrogênio total (%)	Nitrogênio total médio (%)	Porcentagem de perda (%)
Filme de amido	0,00	0,00	--
	0,00		
Filme com CIU* não aquecido	3,47	3,29±0,20	--
	3,08		

	3,33		
	2,89		
Aquecido a 100°C	3,28	2,96±0,29	10,03
	2,70		
	2,70		
Aquecido a 150°C	2,51	2,57±0,11	21,88
	2,51		
	2,31		
Aquecido a 160°C	2,31	2,18±0,22	33,74
	1,93		
	1,54		
Aquecido a 170°C	1,73	1,67±0,11	49,24
	1,73		
	1,35		
Aquecido a 200°C	1,16	1,16±0,19	64,74
	0,964		

As amostras submetidas a elevadas temperaturas, têm perda de nitrogênio menos drástica em relação às amostras que foram lixiviadas. A amostra que foi submetida ao aquecimento de 200°C por 1 hora, apresentou perda de nitrogênio total de aproximadamente 65%. Isso mostra que o material produzido apresenta elevada resistência térmica.

A amostra que foi aquecida à temperatura de 100°C apresentou um teor de nitrogênio de 2,96% e teve uma pequena perda de 10% em relação à amostra que não passou pelo processo de aquecimento. Essa perda aumenta para 22% no filme aquecido a 150°C, 34% a 160°C, 49% a 170°C e, por fim, 65% no filme aquecido a 200°C. Observa-se que até 150°C, a perda de nitrogênio das amostras foi menos intensa, e que após essa temperatura, essa perda se torna mais acentuada. Este comportamento está resumido no gráfico da Figura 20.

Esses resultados estão de acordo com o observado pelas análises de infravermelho (como discutido no item 5.5.5.2), em que observou-se que até a temperatura de 100 °C não ocorrem grandes mudanças no espectro, e que a partir da temperatura de 150 °C as mudanças no espectro são mais intensas, sugerindo mudanças nas interações moleculares dos componentes presentes.

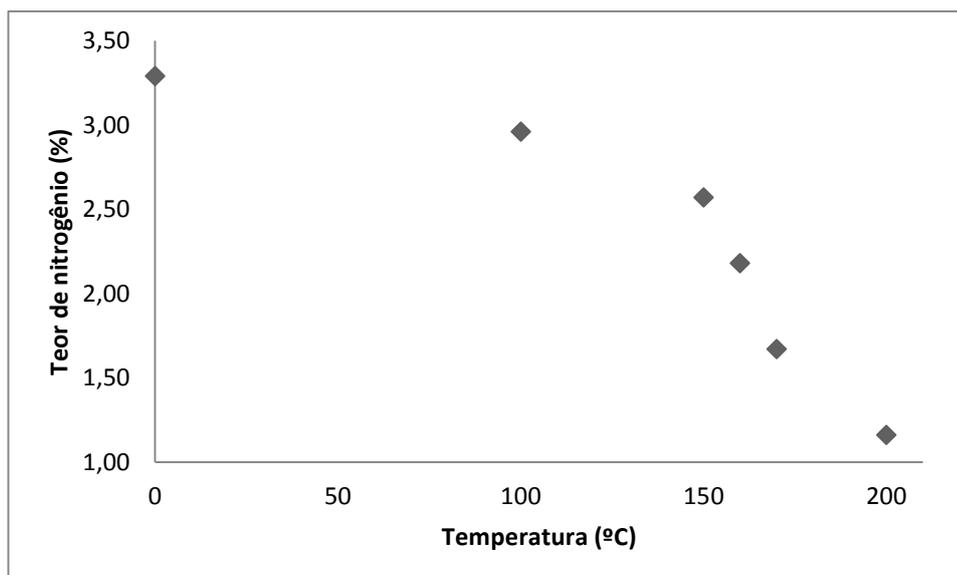


Figura 20 – Teor de nitrogênio em função da temperatura de aquecimento

A Tabela 15 mostra o teor de nitrogênio presente nas amostras submetidas ao processo de aquecimento e a área dos picos correspondentes ao produto da intercalação calculadas a partir do difratograma (Figura 18).

Tabela 15 - Teores de nitrogênio e áreas dos picos obtidos nos difratogramas de raios X para as amostras submetidas ao tratamento de aquecimento

Amostra	Nitrogênio total (%)	Área do pico em $2\theta=8,2^\circ$
Não aquecida	3,29	2,25
Aquecida a 100°C	2,96	1,81
Aquecida a 150°C	2,57	1,53
Aquecida a 160°C	2,18	1,28
Aquecida a 170°C	1,67	---
Aquecida a 200°C	1,16	---

A partir desses resultados, observa-se a redução da área do pico em $2\theta=8,2^\circ$ passou de 2,25 (amostra não aquecida) para 1,28 (amostra aquecida a 160°). Acima dessa temperatura, a intercalação da ureia na caulinita é desfeita, porém uma parte do nitrogênio ainda permanece imobilizado na matriz polimérica, como mostram os resultados obtidos pela análise do teor de nitrogênio.

Os resultados obtidos através da análise do teor de nitrogênio corroboram com os obtidos pelas análises de infravermelho e raios X, e observa-se que mesmo

após a submissão do material aos processos de lixiviação e aquecimento, uma parte do nitrogênio ainda permanece imobilizada na matriz polimérica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O revestimento da caulinita intercalada com ureia, utilizando biofilmes de fécula de mandioca, se mostrou eficiente no processo de liberação do nitrogênio, pois a partir das análises realizadas pôde-se verificar que mesmo após os processos de aquecimento e lixiviação, parte do nitrogênio ainda permanece imobilizado na matriz polimérica, indicando que o material possui potencial para aplicação na liberação controlada de nitrogênio.

As análises de Espectroscopia no Infravermelho, Difratomia de Raios X e determinação do teor de nitrogênio pelo método de Kjeldahl, realizadas para os biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia, corroboraram em seus resultados. Pela análise de Difratomia de Raios X, observou-se a redução do pico característico do produto da intercalação da caulinita com a ureia, o que sugeriu a liberação da ureia intercalada conforme o aumento do tempo de lixiviação e temperatura de aquecimento.

Através da quantificação do teor de nitrogênio presente nas amostras, foi possível comprovar esta observação e concluir que, após o aquecimento a 200 °C, 35% do nitrogênio permaneceu imobilizado e após a lixiviação por 48 horas 9% de nitrogênio permanece no material.

O biofilme de concentração 2,5% com adição de 1% de sorbitol mostrou-se mais adequado para o revestimento da caulinita intercalada com ureia, pois foi a formulação que apresentou menor interação com a água, devido à menor solubilidade em relação às outras formulações estudadas.

Com o término desse projeto, pode-se afirmar que é de fundamental relevância buscar fontes alternativas e renováveis na produção de novos materiais, pois, atualmente, a preocupação com a preservação dos recursos naturais tem se tornado foco de muitos estudos, devido à imensa necessidade do desenvolvimento humano e consequentes impactos ambientais causados pela exploração descontrolada desses recursos.

Neste sentido, é de fundamental importância considerar o caráter ecológico do material produzido, pois um dos grandes problemas ambientais causados pelo uso

de fertilizantes na agricultura é a contaminação dos solos e das águas pela lixiviação de compostos nitrogenados. Desse modo o material proposto além de ter em sua composição matérias-primas biodegradáveis, ainda mantém a fonte de nitrogênio por mais tempo em sua estrutura o que pode permitir seu melhor aproveitamento pelas plantas e menor perda por lixiviação e volatilização.

Cabe ressaltar o caráter científico deste trabalho que representa um progresso no estudo de novos materiais de interesse e pode oferecer contribuições inovadoras à comunidade. Além disso, trata-se de um trabalho multidisciplinar envolvendo outros campos de conhecimento, podendo se constituir como base de dados para diversas áreas da Química, Agronomia, Economia, Ambiental, entre outras que se relacionem com a matéria-prima, com o processo utilizado e com o produto obtido.

O tempo hábil de realização deste projeto não permitiu que muitos outros questionamentos fossem levantados e analisados, portanto, sugere-se que para trabalhos futuros empregue-se um sistema de lixiviação menos drástico e que melhor se assemelhe as condições reais do solo, o que pode acarretar em uma liberação ainda mais lenta do nitrogênio.

Sugere-se também que seja realizado o estudo da cinética de liberação do nitrogênio através de modelos cinéticos, para compreender melhor os mecanismos desta liberação do nitrogênio. Além disso, através de uma parceria com cursos de outras áreas, como Agronomia, por exemplo, seria interessante realizar o estudo da aplicação direta desse material no solo e da sua eficiência como fertilizante.

REFERÊNCIAS

ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 01, p. 56-60, jan. 2011.

AHMED, J. Rheometric non-isothermal gelatinization kinetics of mung bean starch slurry: Effect of salt and sugar – Part 1. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 02, p. 321-328, mar. 2012.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 01, p. 108-117, jan. 2012.

ALVES, V. D. *et al.* Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 03, p. 941-946, fev. 2007.

ANDERSSON, S. K. *et al.* Infrared properties of b-sialon as a function of composition. **Optical Materials**, v. 10, p. 85-93, 1998.

ARAÚJO, A. S. F. D. *et al.* Utilização de nitrogênio pelo trigo cultivado em solo fertilizado com adubo verde (*Crotalaria juncea*) e/ou uréia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 02, p. 284-289, mar./abr 2005.

ARIENTE, M. *et al.* Competitividade na indústria de fécula de mandioca: estudo exploratório. **Revista FAE**, Curitiba, v. 8, n. 2, p. 53-60, jul./dez. 2005.

ASTM. **Annual book of American Standard Testing Methods**. Standard E96. ed. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2000.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

AYDT, T. P.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. R. Mechanical and Barrier Properties of Edible Corn and Wheat Protein Films. **Transactions of the ASAE**, v. 34, n. 01, p. 207-211, jan./fev. 1991.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, v. 1767, n. 09, p. 1073-1101, set. 2007.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. 1ª ed. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.

BASTOS, D. C. *et al.* Hydrophobic corn starch thermoplastic films produced by plasma treatment. **Ultramicroscopy**, v. 109, n. 08, p. 1089-1093, jul. 2009.

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.

BELIBI, P. C. *et al.* Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 3, p. 339-346, abri. 2013.

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 : Atual, v. 2, 1992.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2ª Edição. ed. São Paulo: Varela, 1995.

BODIRLAU, R.; TEACA, C.-A.; SPIRIDON, I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. **Composites Part B: Engineering**. v. 44, n. 01, p. 575-583, jan. 2013.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of

biodegradable starch films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 03, p. 1344-1350, ago. 2011.

BRASIL. Resolução nº 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.. **Normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas)**, 1978. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_amidos.htm>. Acesso em: 07 jun. 2012.

BREDEMEIER, C.; MUNDSTOCK, C. M. Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio nas plantas.. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 2, p. 365-372, 2000.

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.

CENI, G. C. *et al.* Avaliação de componentes nutricionais de cultivares de mandioca (*Manihot esculenta crantz*). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n. 01, p. 107-111, jan./mar. 2009.

CEREDA, M. P. Fécula de mandioca como ingrediente para alimentos. **Revista da ABAM**, Paranavaí, n. 11, jul./set. 2005.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing–antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 01, p. 1-8, jan. 2006.

CHAO, K. P. *et al.* Estimation of resistance of starch/polyvinyl alcohol blends to permeation by organic solvents. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 02, p. 432-437, jun. 2012.

CHARLES, A. L. *et al.* Study of wheat flour–cassava starch composite mix and the function of cassava mucilage in Chinese noodles. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 03, p. 368-378, mai. 2007.

CHAROENKUL, N. *et al.* Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 08, p. 1774-1781, out. 2011.

CHENG, H. *et al.* Delamination of kaolinite–potassium acetate intercalates by ball-milling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 355-359, Ago. 2010-a.

CHENG, W. *et al.* Impact of ultrasonic treatment on properties of starch film-forming dispersion and the resulting films. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 03, p. 707-711, jul. 2010-b.

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

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

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 05, p. 1282-1294, out. 2007.

COLES, C. A.; YONG, R. N. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 1-2, p. 39-45, nov. 2002.

CORRADINI, E. *et al.* Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-273, out. 2005.

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. 1996.

DEBIAGI, F. *et al.* Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, v. 34, n. 06, p. 1522-1529, nov./dez. 2010.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-Chemical Properties of Cassava Starch. **Starch - Stärke**, v. 50, n. 02, p. 58-64, mar. 1998.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinha de mandioca de diferentes localidades do Brasil. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 30, n. 04, p. 692-700, jul./ago. 2006.

DING, S. *et al.* The Characteristics of Mechanical Grinding on Kaolinite Structure and Thermal Behavior - Part B. **Energy Procedia**, v. 16, p. 1237-1240, 2012.

DOLE, P. *et al.* Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 03, p. 335-343, Nov. 2004.

EICHELBAUM, M.; FARRAUTO, R. J.; CASTALDI, M. J. The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x: Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 01-01, p. 90-97, jun. 2010.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blücher, v. I, 1972.

FAKHOURI, F. M. *et al.* Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 369-375, abr./jun. 2007.

FAKHOURI, 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, n. 03, p. 1989-1993, fev. 2012.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 811-816, 2006.

FRANCO, C. M. L. *et al.* **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, v. I, 2001.

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

FU, Z. Q. *et al.* Effects of partial gelatinization on structure and thermal properties of corn starch after spray drying. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 04, p. 1319-1325, mai. 2012.

FUKAMACHI, C. R. B. **Fertilizantes de liberação de nitrogênio por nitrção de turfa e xisto e por intercalação de ureia em argilominerais do grupo do caulim.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

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. 313, n. 2, p. 537-541, set. 2007.

GAO, W. *et al.* Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 01, p. 321-328, mar. 2012.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. D. **Ensaio dos materiais.** Rio de Janeiro: LTC, 2000.

GARCIA, E. E. C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. **Embalagens plásticas: propriedades de barreira.** Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989. 44 p.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 01, p. 30-35, 2003.

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.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 04, p. 697-702, out. 2010.

GILFILLAN, W. N. *et al.* Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 45-54, nov. 2012.

GIRARDI, E. A.; MOURÃO FILHO, F. A. A. Emprego de fertilizantes de liberação lenta na formação de pomares de citros. **LARANJA, Cordeirópolis**, v. 24, n. 02, p. 507-518, 2003.

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.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, p. 190-195, jan. 1992.

GUIMARÃES, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F. Covalent Grafting of Phenylphosphonate Groups onto the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite. **Journal of colloid and interface science**, v. 206, p. 281-287, 1998.

GUINESI, L. S. *et al.* Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 02, p. 190-196, ago. 2006.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat–moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425-437, set. 2002.

GUO, J. H. Effects of Plasticizers on Water Permeation and Mechanical Properties of Cellulose Acetate: Antiplasticization in Slightly Plasticized Polymer Film. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 19, n. 13, p. 1541-1555, 1993.

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 starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 03, p. 253-267, jul. 2001.

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

JIMÉNEZ, A. *et al.* Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 302-310, 2012-a.

JIMÉNEZ, A. *et al.* Effect of sodium caseinate on properties and ageing behaviour of corn starch based films. **Food Hydrocolloids 2**, v. 29, p. 265-271, 2012-b.

JIMÉNEZ, A. *et al.* Influence of hydroxypropylmethylcellulose addition and homogenization conditions on properties and ageing of corn starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 676-686, 2012-c.

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

KAMPEERAPAPPUN, P. *et al.* Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 155–163, 2007.

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

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 47-59, mai. 1986.

LEE, S. Y.; CHOI, J. I. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 387-393, Jan. 1998.

LEHNINGER, A. L. **Bioquímica: componentes moleculares das células**. São Paulo: Edgar Blucher, v. 1, 1976.

LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, v. 30, n. 04, p. 832-837, 2007.

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

LIU, H. *et al.* Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, dez. 2009-b.

LIU, H. X. *et al.* Study on Angelica and its different extracts by Fourier transform infrared spectroscopy and two-dimensional correlation IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 02, p. 321-326, mai. 2006.

LIU, X. *et al.* In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system. **Polymer Degradation and Stability**, v. Volume 93, Issue 1, January 2008, Pages 260–262, n. 01, p. 260-262, jan. 2008.

LIU, Z. *et al.* Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 02, p. 473-477, jun. 2012.

LOMBARDI, K. C. *et al.* Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, n. 2, 2002.

LONGO, R. M.; MELO, W. J. Atividade da urease em latossolos sob influência da cobertura vegetal e da época de amostragem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 4, 2005.

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.

LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and conventional sources: Development and characterization. **Materials Science and Engineering**, v. 32, n. 07, p. 1931-1940, out. 2012.

LOURDIN, D. *et al.* Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, out. 1997.

LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. "Antiplasticization" in starch-glycerol films? **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 08, p. 1047–1053, fev. 1997.

MAHMOUD, R.; SVELLO, P. A. Mechanical Properties of and Water Vapor Transferability Through Whey Protein Films. **Journal of Dairy Science**, v. 75, n. 04, p. 942-946, abri. 1992.

MAIOR, J. F. A. S. *et al.* Reaction of pectin and glycidyl methacrylate and ulterior formation of free films by reticulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 355, n. 01-02, p. 184-194, mai. 2008.

MALI, S. *et al.* Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch films. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 03, p. 194-200, jul./set. 2008.

MALI, S. *et al.* Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 02, p. 129-135, jun. 2004.

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.

MALI, S. *et al.* Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 01, p. 157-164, jan. 2005-b.

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-a.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MANGRICH, A. S. *et al.* Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine.. **Metals Materials and Processes**, v. 17, p. 243-248, 2005.

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.

MARCON, *et al.* Expansion Properties of Sour Cassava Starch (Polvilho Azedo): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch - Stärke**, v. 61, n. 12, p. 716-726, dez. 2009.

MARQUES, P. T. *et al.* Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 04, p. 726-732, abri. 2006.

MARTHA JÚNIOR, G. B. *et al.* Perda de amônia por volatilização em pastagem de capim-tanzânia adubada com uréia no verão. **Revista Brasileira de Zootecologia**, Viçosa, v. 33, n. 06, p. 2240-2247, dez. 2004.

MARTIN-POLO, M.; MAUGUIN, C.; VOILLEY, A. Hydrophobic Films and Their Efficiency against Moisture Transfer. 1. Influence of the Film Preparation Technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 03, p. 407-412, 1992.

MATSUDA, D. K. M. *et al.* Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705-711, jan. 2013.

MATSUURA, F. C. A. U.; FOLEGATTI, M. I. S.; SARMENTO, S. **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: processamento de mandioca**. Brasília: Embrapa/Sebrae, 2003.

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, n. 01, p. 213-222, mai. 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.

MEDEIROS, A. C. D. S. Preparo e Uso de soluções salinas saturadas para a caracterização fisiológica de sementes florestais. **Comunicado técnico**, v. 125, p. 01-05, 2006., v. 125, p. 01-05, dez. 2006.

MEDEIROS, P. R. F. *et al.* Determinação do íon nitrato e pH no tomateiro sob níveis de salinidade do solo. **In Workshop Internacional de Inovações Tecnológicas na Irrigação**, Fortaleza, mai. 2012.

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.

MEIRA, J. M. L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. **Comunicações Técnicas**, p. 01-07, jan. 2001.

MELLO, F. D. A. F. D. **Uréia fertilizante**. Campinas: Fundação Cargill , 1987.

MENDONÇA, V. *et al.* Fertilizante de liberação lenta na formação de mudas de maracujazeiro amarelo. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 31, n. 02, p. 344-348, mar./abril. 2007.

MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Applied Clay Science**, v. 23, n. 1-4, p. 133-139, ago. 2003.

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.

MOORE, G. R. P. *et al.* Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 07, p. 975-982, out. 2006.

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, abril. 2008.

MULLER, J. P.; CALAS, G. Tracing Kaolinites through Their Defect Centers: Kaolinite Paragenesis in a Laterite (Cameroon). **Economic Geology**, v. 84, p. 694-707, 1989.

MUSCAT, D. *et al.* Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 02, p. 189-201, mar. 2012.

MYLLÄRINEN, P. *et al.* Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 04, p. 355-361, dez. 2002.

NICKEL, E. H. The Definition of a mineral. **The Canadian Mineralogist**, v. 33, p. 689-690, 1995.

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

NWOKOCHA, L. M. *et al.* A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 03, p. 362-367, abr. 2009.

OLIVEIRA, A. F. D. *et al.* Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio na liberação de nutrientes. In **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006.

OLIVEIRA, M. A.; CEREDA, M. P. Efeitos da película de mandioca na conservação de goiabas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 2, p. 97-102, mai. 1999.

OLIVER, L.; MEINDERS, M. B. J. Dynamic water vapour sorption in gluten and starch films. **Journal of Cereal Science**, v. 54, p. 409-416, 2011.

PAES, S. S.; YAKIMETS, I.; MITCHELL, J. R. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 05, p. 788-797, jul. 2008.

PAIM, S. *et al.* Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biology and fertility of soils**, v. 10, n. 01, p. 72-76, 1990.

PARADA, J.; AGUILERA, J. M. Effect of native crystalline structure of isolated potato starch on gelatinization behavior and consequently on glycemic response. **Food Research International**, v. 46, n. 01, p. 238-243, jan. 2012.

PARK, H. J. *et al.* Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 06, p. 1361-1364, 1993.

PASCHOALICK, T. M. *et al.* Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 04, p. 419-427, jul. 2003.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução a Espectroscopia**. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEOPLES, M. B.; CRASWELL, E. T. Biological nitrogen fixation; investments, expectations and actual contributions to agriculture. **Plant and Soil**, v. 141, n. 01, p. 13-39, 1992.

PERSSON, J.-A.; WENNERHOLM, M.; O'HALLORAN, S. **Handbook for Kjeldahl digestion**. 4ª Edição. ed. Hilleroed, Denmark: FOSS, 2008.

RAIJ, B. V. **Avaliação da fertilidade do solo**. 3ª. ed. Piracicaba: Potafos, 1987.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do Solo e Adubação**. Piracicaba: Agronômica Ceres, Potafos, 1991.

R Core Team (2012). R: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

REIS, K. C. Pepino japonês (*Cucumis sativus L.*) submetido ao tratamento com fécula mandioca. **Ciências agrotécnicas**, v. 30, n. 3, p. 487-493, mai./jun. 2006.

RINDLAVA, Å.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLMA,. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n. 1-2, p. 25-30, dez. 1997.

RODRÍGUEZ, P.; SAN MARTÍN, M. E.; CRUZ, G. G. D. L. Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. **Superficies y Vacío**, v. 13, p. 61-65, dez. 2001.

ROSOLEM, C. A.; FOLONI, J. S. S.; OLIVEIRA, R. H. D. Dinâmica do nitrogênio no solo em razão da calagem e adubação nitrogenada, com palha na superfície. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 02, p. 301-309, fev. 2003.

ROSSI, M. A. P. A. As Argilas, 2012. Disponível em: <http://www.portorossi.art.br/as_argilas.htm>. Acesso em: 17 mai. 2012.

RÓZ, A. L. D. O Futuro dos Plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. E4-E5, 2003.

ROZYNEK, Z. *et al.* Electric-field-induced structuring and rheological properties of kaolinite and halloysite. **Applied Clay Science**, v. 77-78, p. 1-9, jun 2013.

SAELEAW, M.; SCHLEINING, G. Effect of blending cassava starch, rice, waxy rice and wheat flour on physico-chemical properties of flour mixtures and mechanical and sound emission properties of cassava crackers. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 01, p. 12-24, set. 2010.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 01, p. 146-151, jun. 2012.

SCHLEMMER, D.; SILVA, T. M. D.; SALES, M. J. A. Análise térmica de nanocompósitos de amido termoplástico e montmorilonita. In: **10º CBPOL - Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, 2009.

SERRANO, P.; FRANCO,. Modificação Hidrotérmica (“Annealing”) e Hidrólise Enzimática do Amido de Mandioca. **Brazilian Journal of food Technology**, v. 8, n. 3, p. 220-232, jul./set. 2005.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 01-49, 2001.

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.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**: Química de estado sólido e química de materiais. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SINGH, J. *et al.* Formation of starch spherulites: Role of amylose content and thermal events. **Food Chemistry**, v. 121, n. 04, p. 980-989, ago. 2010.

SOARES, *et al.* Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 449-454, dez. 2005.

SOBRAL, P. J. A. Estado da arte da tecnologia de filmes comestíveis no Brasil. In. **4º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas, p. 3, 2001.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em. **Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 08, n. 01, p. 60-67, 1999.

SOEST, J. J. G. V. *et al.* Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 03, p. 225-232, mar. 1996-b.

SOEST, J. J. G. V. *et al.* Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 05, n. 01, p. 11-22, mar. 1996-a.

SOEST, J. J. G. V.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 06, p. 208-213, jun. 1997.

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. 01, p. 24-30, 2000.

SPENCE, A.; KELLEHER, B. P. FT-IR spectroscopic analysis of kaolinite–microbial interactions. **Vibrational Spectroscopy**, v. 61, p. 151-155, jul. 2012.

SRICHUWONG, S. *et al.* Sweet potato having a low temperature-gelatinizing starch as a promising feedstock for bioethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 120-127, abri. 2012.

TEIXEIRA, *et al.* Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, Volume 37, Issue 1, May 2012, Pages 61–68, v. 37, n. 1, p. 61-68, mai. 2012.

TONGDEESOONTORN, W. *et al.* Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, v. 05, n. 01, p. 01-08, fev. 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. 603-603, 2011.

TUOVINEN, L.; PELTONEN, S.; JÄRVINEN, K. Drug release from starch-acetate films. **Journal of Controlled Release**, v. 91, n. 03, p. 345-354, set. 2003.

VALÁSKOVÁ, M. *et al.* Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 108-118, 2007.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edigard Blücher, 1970.

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.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Tese (Doutorado em Horticultura)-Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2003.

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.

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.

ZHANG, B. *et al.* Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 135-142, 2007.

ZHOU, Z. *et al.* Composition and functional properties of rice.. **International Journal of Food, Science and Technology**, v. 37, p. 849-868, mai. 2002.

ZHU, X.; YAN, C.; CHEN, J. Application of urea-intercalated kaolinite for paper coating. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 114-119, jan. 2012.

ZUO, J. Y. *et al.* The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 04, p. 462-568, abri. 2009.