

## PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO NA PRESENÇA DE UREIA

*Data de aceite: 01/06/2021*

### **João Otávio Donizette Malafatti**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.

### **Thamara Machado de Oliveira Ruellas**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.  
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

### **Letícia Ferreira Lacerda Schildt**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.  
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

### **Marcelo Ávila Domingues**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.  
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

### **Bruna Santostaso Marinho**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.  
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos  
São Carlos, SP, Brasil.

### **Mariana Rodrigues Meirelles**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.  
Instituto de Química, Universidade de São Paulo

### **Elaine Cristina Paris**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.

**RESUMO:** Filmes biodegradáveis vêm sendo estudados devido ao baixo impacto negativo ao meio ambiente em relação às poliolefinas, sendo possível o emprego em diversos campos, como embalagens, agricultura, farmácia, entre outros. Dentre esta classe de polímeros, o amido possui um grande destaque por ser um polissacarídeo de baixo custo proveniente de fontes renováveis, como milho, batata e mandioca. Todavia, filmes biodegradáveis de amido possuem um grande desafio de aplicação devido às propriedades degradativas intrínsecas. Para que a utilização comercial seja possível, a transformação do amido em amido termoplástico (TPS) é uma alternativa extremamente promissora, uma vez que garante as propriedades mecânicas necessárias ao filme após o processamento. O TPS é obtido através da adição de plastificante ao amido, o qual exerce um papel de modificação na estrutura do polissacarídeo. São inúmeras as possibilidades de plastificantes empregados para a obtenção do TPS, dentre estas o glicerol, o ácido esteárico e a ureia. Todavia, a ureia destaca-se por apresentar uma menor toxicidade ao meio ambiente na

posterior degradação do polímero, além de ser proveniente de fontes renováveis e possuir um menor custo agregado, garantindo um bom custo-benefício ao produto final. Desta forma, o presente capítulo tratará do emprego da ureia como plastificante para obtenção de filmes de amido termoplástico, com foco no estudo das propriedades mecânicas finais do polímero.

**PALAVRAS - CHAVE:** Amido Termoplástico; Filmes; Ureia; Propriedades Mecânicas; Plastificantes.

**ABSTRACT:** Biodegradable films have been studied due to their low negative impact on the environment concerning polyolefins, making it possible to use them in several fields, such as packaging, agriculture, and pharmacy. Among this polymers class, starch stands out for being a low-cost polysaccharide from renewable sources, such as corn, potatoes, and cassava. However, biodegradable starch films have a great application challenge due to their intrinsic degradative properties. For its commercial use to be possible, the transformation of starch into thermoplastic starch (TPS) is an up-and-coming alternative since it guarantees the necessary mechanical properties to the film after its processing. TPS is obtained by adding a plasticizer to the starch, which plays a role in modifying the polysaccharide structure. There are countless possibilities of plasticizers that can be used to obtain TPS, among them glycerol, stearic acid, and urea. However, urea stands out because it is less toxic to the environment in the subsequent degradation of the polymer and coming from renewable sources. It has a lower aggregate cost, which guarantees an excellent cost-benefit to the final product. Thus, this chapter will discuss the use of urea as a plasticizer to obtain thermoplastic starch films, focused on studying the final mechanical properties of the polymer.

**KEYWORDS:** Thermoplastic Starch; Films; Urea; Mechanical Properties; Plasticizers.

Os polímeros sintéticos são amplamente utilizados na fabricação de diversos produtos como utensílios domésticos, brinquedos, embalagens, peças industriais e automobilísticas, entre outros, e são destinados a uma ampla gama de aplicações. Com o aumento da demanda, a produção desse material é crescente e, conseqüentemente, há um aumento na geração de resíduos de plástico sintético. Esses resíduos não são biodegradáveis, e permanecem por muitos anos na natureza, sendo uma fonte contínua de contaminação altamente preocupante (IBRAHIM et al., 2019). Em vista da dificuldade de degradação, a utilização de biopolímeros, obtidos através de fontes renováveis, vem sendo estudada como uma alternativa aos polímeros sintéticos, obtidos por meio de refinamento de petróleo, uma vez que os biopolímeros são menos impactantes ao meio ambiente e possuem menor custo energético.

Um dos biopolímeros que tem apresentado destaque é proveniente do amido, cujas propriedades e modificações serão destacadas neste capítulo. O amido é um polissacarídeo obtido por meio de fontes naturais como batata, milho e mandioca, e está disponível em grande quantidade. Ele é proveniente do resíduo do processamento na agricultura, e apresenta relativo baixo custo, além de ser biodegradável e biocompatível. É constituído por uma macromolécula que apresenta uma estrutura formada por duas unidades básicas: a amilose e a amilopectina, que são constituídas por unidades de glicose unidas por ligações

glicosídicas  $\alpha$ -1,4 linear, e  $\alpha$ -1,4 com ramificações em  $\alpha$ -1,6 como apresentado na Figura 1. A ramificação da amilopectina é responsável pela semicristalinidade do biopolímero, sendo a proporção das unidades dependente da fonte utilizada (CORRADINI et al., 2005).

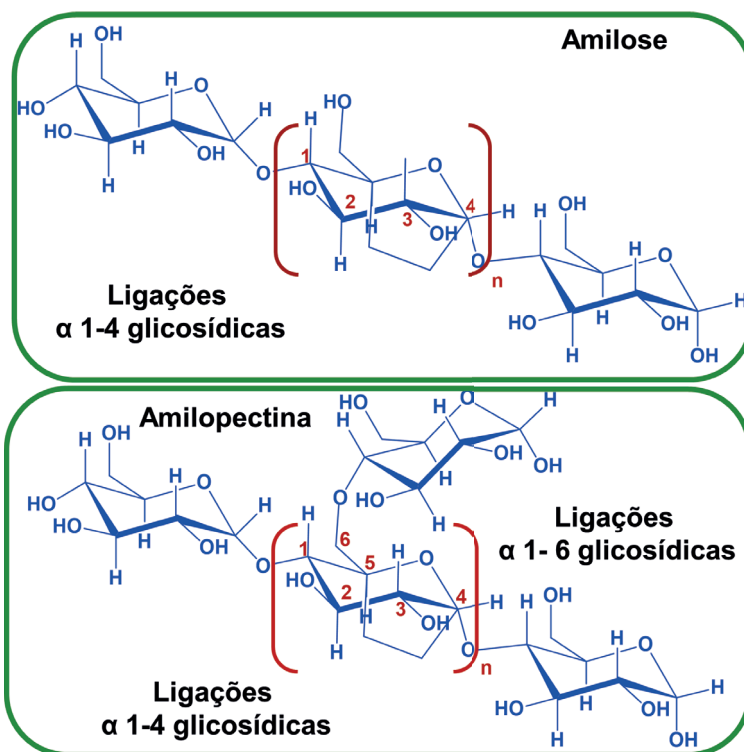


Figura 1 - Estrutura química da amilose e da amilopectina.

Fonte: Dos autores (2021).

Para aplicações em que o biopolímero de amido seja capaz de substituir os polímeros sintéticos, é necessário fazer a seleção de algumas características. Para muitos casos, a solubilidade em água é desejável, quando deseja-se manter a biodegradabilidade do material, como em aplicações em sistemas de liberação controlada de fertilizantes (VERSINO et al., 2020). Além disso, o amido também apresenta baixa resistência mecânica, e naturalmente sofre um fenômeno denominado de retrogradação, ou seja, o aumento da cristalinidade com o tempo, o que ocasiona uma piora da performance mecânica e de outras características físico-químicas iniciais obtidas após o processamento do amido (JIMÉNEZ et al., 2012).

Nesse âmbito, a inserção de materiais plastificantes na matriz polimérica de amido melhoram o desempenho mecânico do biopolímero, aumentando a flexibilidade do amido

por reduzir as fortes interações intermoleculares entre suas moléculas, dando mais mobilidade para as cadeias poliméricas, além de poderem alterar sua afinidade com a água (EDHIREJ et al., 2017).

A adição de plastificantes ocorre na etapa de processamento, na fase de gelatinização. Durante esse processo, a adição de plastificantes ocasiona a desestruturação e a quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, mediante uma variação de temperatura (fornecimento de energia), ocasionando a abertura das cadeias e o inchamento do amido. Assim, ocorre a formação de um amido termoplástico, do inglês *thermoplastic starch* (TPS), que é obtido por meio da adição do plastificante desejado (água, glicerol, ureia, entre outros), em uma faixa de temperatura entre 90°C a 180°C, como mostra a Figura 2.

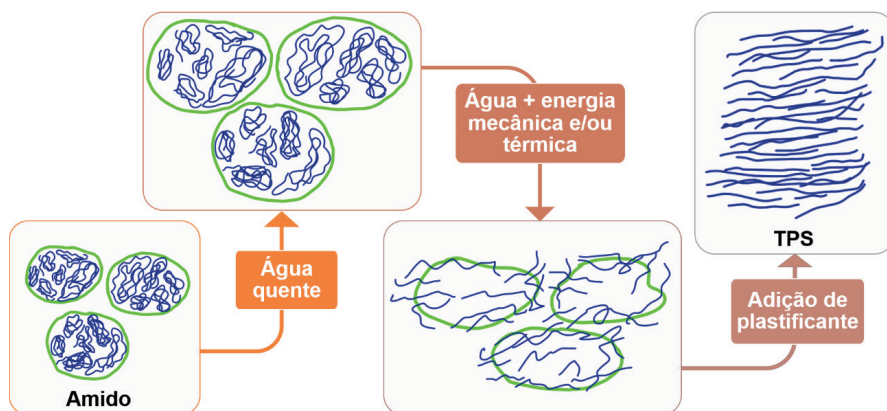


Figura 2: Processo de obtenção do amido termoplástico (TPS).

Fonte: Dos autores (2021).

Neste processo ocorre uma expansão da região amorfa, que age como uma força sob a região cristalina, levando ao colapso dos grânulos e, consecutivamente, provocando um aumento na viscosidade (WANG et al., 2013). Ao resfriar, com o passar do tempo, tanto as cadeias da amilose quanto as da amilopectina passam a se reorganizar, o que tende a ocorrer primeiramente com a amilose e, posteriormente, com a amilopectina, devido às diferenças estruturais (FU et al., 2015). Este fenômeno, chamado de retrogradação, altera as propriedades do material conforme o passar do tempo, e sua velocidade depende de diversos fatores, tais como o processamento, a quantidade de água presente, o modo de estocagem (temperatura e umidade), e se há presença de aditivos e reforços durante o processo (WANG et al., 2015).

Estas inserções no amido, tanto de reforços como modificadores, auxiliam na

melhoria das propriedades almejadas para a aplicação como biopolímero por também reduzirem a forte interação atrativa das moléculas de amilose e amilopectina do amido, que ocorrem por ligações de hidrogênio (IBRAHIM et al., 2019), além de conferirem maior flexibilidade ao material, melhorando sua resistência mecânica (ORTEGA-TORO et al., 2016). Assim, a partir da adição de plastificantes, além dos outros aditivos, é possível obter um produto com resposta comercial altamente desejável e que seja favorável ao meio ambiente.

Para o objetivo de estudo deste capítulo, serão considerados os materiais em forma de filme de amido termoplástico, uma vez que o amido pode ser acrescido de diversos materiais plastificantes, apresentando uma alta gama de alterações físicas e químicas em suas propriedades que podem ser utilizadas para diversas aplicações. Além disso, a forma de filme possui área superficial, desejável para produção de revestimentos, sistemas de liberação controlada, entre outros (MANIGLIA et al., 2019; VERSINO et al., 2019).

Como visto anteriormente, os plastificantes são altamente necessários como aditivos na matriz polimérica de filmes de amido, uma vez que, antes do tratamento, os materiais feitos puramente de amido são altamente quebradiços, com baixa flexibilidade e baixa resistência mecânica (JOUKI et al., 2013). Entretanto, as quantidades que devem ser adicionadas de plastificantes durante o processamento são controladas para garantir as propriedades adequadas do produto final, como a permeabilidade e a hidrofiliicidade dos filmes, uma vez que a maior parte dos plastificantes possuem caráter hidrofílico. Caso a concentração de um determinado plastificante seja menor que o indicado para o material, normalmente menores que 20 g de plastificante para 100 g de amido, ocorre o efeito antiplastificante, em que a flexibilidade e a hidrofiliicidade são diminuídas, uma vez que não são suficientes para o aumento de mobilidade molecular dos filmes de amido (SHIMAZU et al., 2007). Além disso, quantidades muito elevadas de plastificante também devem ser evitadas para a aplicação em filmes, uma vez que o material pode passar a se comportar como gel ou pasta (WANG et al, 2014).

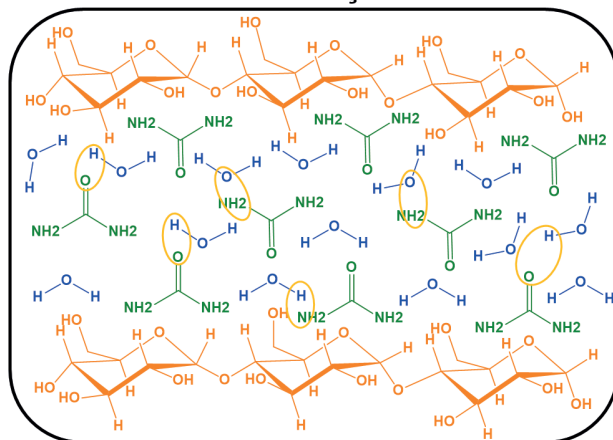
Dentre os plastificantes mais utilizados para reforçar biopolímeros estão os polióis, principalmente glicerol, sorbitol e xilitol, além de ureia, frutose, glicose e sacarose, trietilenoglicol e trietanolamina, uma vez que possibilitam a produção de filmes biodegradáveis e mais flexíveis (EDHIREJ et al., 2017). Um dos plastificantes de alto interesse é a ureia, uma vez que apresenta baixo custo agregado, é proveniente de fontes renováveis e possui baixa toxicidade, além de ser considerada uma das maiores fontes de fertilizantes nitrogenados (RYCHTER et al., 2016).

Além disso, a ureia apresenta boa atuação como plastificante em filmes de amido, devido à presença de dois grupos amina e um grupo carbonila, melhorando as propriedades mecânicas devido às suas fortes interações com amido (TIAN et al, 2019). Entretanto, como visto anteriormente, a análise da quantidade de ureia utilizada como plastificante é imprescindível, para que não ocorram efeitos negativos nas propriedades mecânicas dos

filmes de amido termoplástico.

Wang et al. (WANG et al., 2014) caracterizaram filmes de amido com ureia como plastificante e os classificaram em três diferentes conjuntos, conforme a quantidade em massa adicionada de ureia. Para o primeiro conjunto, com uma porcentagem mássica de ureia adicionada menor que 10%, observou-se um efeito antiplastificante. Esse efeito foi relacionado à captura da ureia pelo polímero através de ligações de hidrogênio. Foi observado, para esse conjunto, uma melhora na resistência à tração e um alongamento reduzido de ruptura. Para porcentagem mássicas entre 10% e 30%, no segundo conjunto, houve um efeito efetivo do plastificante, uma vez que se observou as moléculas livres da ureia atuando nos filmes de amido. Para esse caso, houve diminuição na resistência à tração e um aumento no alongamento de ruptura. A Figura 3 esquematiza os efeitos antiplastificante e plastificante para a ureia, que estão correlacionados aos resultados encontrados para o primeiro e segundo conjuntos mencionados, respectivamente. Já para porcentagens mássicas maiores que 30% de ureia, houve uma separação de fases macroscópica, com uma supersaturação de ureia nos filmes de amido. Neste último conjunto, as propriedades de tração e ruptura foram impactadas negativamente.

### Plastificação



### Antiplastificação

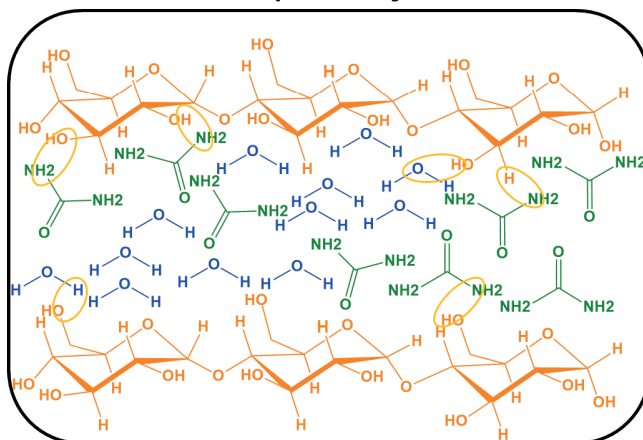


Figura 3: Interações plastificantes e antiplastificantes entre ureia e amido.

Fonte: Dos autores (2021).

Outros estudos realizados com ureia também mostram comportamentos semelhantes. Pyspadas et al. (PYSHPADASS et al., 2008) desenvolveram estudos variando as quantidades de ureia em filmes de amido termoplástico. Embora seja natural que surja a hipótese de que maiores concentrações de plastificante garantirão melhores propriedades mecânicas ao filme, o efeito contrário foi comprovado pelos autores, o que corrobora os resultados obtidos por Wang et al. (WANG et al., 2014). Elevadas quantidades de ureia na formulação causam um bloqueio na estrutura do filme, interferindo nas interações entre as cadeias do amido, o que leva ao aumento do volume livre e, conseqüentemente, uma piora nas propriedades mecânicas almejadas para o filme (PYSHPADASS et al., 2008).

Os mesmos autores também exploram a comparação entre a ureia e outros dois

plastificantes (glicerol e ácido esteárico) com relação ao decaimento da resistência mecânica do filme em função da concentração de plastificante, sendo que a ureia apresentou o maior impacto positivo nas resistências mecânicas dos filmes, o que pode ser explicado pelo seu baixo peso molecular em comparação a outros plastificantes. Eles constataram que, para a extrusão de filmes de amido flexíveis, utilizando ureia como único plastificante em altas concentrações, ela se decompõe com o aumento da temperatura, liberando amônia e biureto. Sendo assim, concluíram que era necessário a utilização de pelo menos 20% de outro plastificante, no caso o glicerol.

Gamarano et al. (GAMARANO et al., 2020) limitaram a concentração máxima de ureia em 10%, e produziram filmes de amido termoplástico por extrusão com glicerol e ureia como plastificantes, fixando a proporção 75:30 (m/m) de amido/glicerol, e variando a quantidade de ureia em massa (1,5 e 10%) para avaliar como a presença afetaria a estrutura cristalina e gelatinização do amido no processo de extrusão. Eles constataram que a presença de ureia facilita a gelatinização do amido e sugeriram que induz a cristalização da amilose por deixar mais glicerol livre. Durante a gelatinização, os plastificantes eliminam interações amido-amido, que são substituídas por interações amido-plastificante, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e diminuindo a entalpia de gelatinização (ZUO et al., 2015). Eles concluíram que a mistura de glicerol e ureia é melhor plastificante do que apenas glicerol e que, com o aumento da concentração de ureia, a plastificação ocorre mais facilmente. Isso pode ser atribuído ao fato das ligações amido-ureia serem mais fortes do que as ligações amido-glicerol, devido aos grupos amino duplos da ureia que podem ligar-se de forma mais estável às moléculas de amido (IVANIĆ et al., 2017). Garamano et al. (GAMARANO et al., 2020) também constataram que a ureia contribui para a hidratação dos filmes sendo que, abaixo da concentração de 10%, a ureia age nos filmes como antiplastificante, por interagir com o amido via ligações de hidrogênio, assim como comprovado por outros estudos similares citados anteriormente, e ilustrados na Figura 3.

A maneira como diferentes plastificantes afetam as propriedades estruturais e mecânicas do amido foi estudada por diversos autores. Edhirej et al. (EDHIREJ et al, 2017) constataram que a absorção de umidade e a solubilidade em água dos filmes de amido aumentaram com a adição dos plastificantes frutose, ureia, trietilenoglicol e trietanolamina. Ibrahim et al. (IBRAHIM et al., 2019) avaliaram o efeito da adição de 0%, 25%, 40% e 55% (m/m) de frutose, sorbitol e ureia como plastificantes em filmes à base de amido de milho. Eles observaram que a presença destes plastificantes aumentou a espessura e a retenção de água, bem como a solubilidade, sendo que para a ureia este efeito foi mais perceptível. Além do fato dos plastificantes estudados pelos autores serem hidrofílicos, a adição deles no processo diminui a interação entre as moléculas de polímero, o que facilita a entrada de água pelo distanciamento das cadeias poliméricas.

Uma vez que as análises discutidas até aqui são indicativas do potencial favorável de aplicação de filmes de amido em presença de ureia na área de biopolímeros, é



importante ressaltar as propriedades gerais dos materiais obtidos, sobretudo com relação às propriedades mecânicas, que são imprescindíveis e decisivas na escolha da aplicação para esses materiais.

Nesse âmbito, alguns estudos podem ser mencionados para a discussão dessas propriedades. Ibrahim e colaboradores (IBRAHIM et al., 2019) indicam que o desempenho mecânico de biopolímeros à base de amido termoplástico é afetado por diversos fatores, como a origem, ou seja, a razão amilose/amilopectina, as circunstâncias ambientais (temperatura e umidade), os métodos de processamento, bem como os tipos e concentrações de plastificantes. Os autores avaliaram as propriedades mecânicas dos filmes a base de amido proveniente do milho, a partir de ensaios de tração e do módulo de Young. Foi observado que a resistência à tração dos filmes diminuiu com o aumento da concentração de plastificante de 25% a 55% (m/m). Os resultados obtidos para 25% de plastificante foram de 6,8 MPa para a frutose, 4,52 MPa para o sorbitol e 0,62 MPa a ureia nos filmes a base de amido. A ureia apresentou os menores valores para ambas as concentrações estudadas. Com o aumento da concentração de plastificante, as ligações de hidrogênio entre o amido e as moléculas de plastificante se tornam mais fracas, sendo bem mais fortes quando o teor de plastificante é menor.

Edhirej et al. (EDHIREJ et al., 2017) estudaram a concentração de plastificantes, dentre eles a ureia, na formulação dos filmes de amido proveniente de mandioca, com concentrações de plastificante de 30%, 45% e 60% (m/m). Para todos os plastificantes utilizados (frutose, ureia, trietilenoglicol e trietanolamina) houve significativa diminuição na resistência à tração com o aumento da concentração de plastificante, sendo o melhor resultado obtido para 30% de frutose (resistência a tração de 4,7 MPa e módulo de Young de 69 MPa), e o menor valor obtido para 60% de trietanolamina como plastificante (resistência à tração aproximadamente de 0,1 MPa e módulo de Young próximo a zero). A ureia apresentou resistência à tração de aproximadamente 0,8 MPa na concentração de 30% e módulo de Young de aproximadamente 8 MPa.

Zuo et al. (ZUO et al., 2015) avaliaram plastificantes (30% m/m) com aminas (formamida e ureia) e com álcoois (etilenoglicol, glicerol, sorbitol) para preparação de filmes amido (proveniente do milho) termoplástico, e concluíram que as aminas são melhores plastificantes que os álcoois, e os resultados experimentais mostraram que a formamida apresentou maior grau de plastificação por ter menor peso molecular. Quanto maior o grau de plastificação, mais ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do amido foram destruídas, sendo observada a diminuição da resistência à tração, aumento na elongação e absorção de água. A ureia, porém, em determinadas concentrações, pode tornar o amido termoplástico mais duro e quebradiço, uma vez que recristaliza no amido termoplástico.

Maniglia et al. (MANIGLIA et al., 2019), estudaram como a forma de isolamento do amido afeta as propriedades estruturais e mecânicas durante a produção de filmes para revestimento de alimentos sensíveis à oxidação. É importante destacar que é necessário

avaliar qual plastificante é mais adequado para cada tipo de amido dependendo do método utilizado para seu isolamento. Utilizando uma concentração de plastificante de 19% (m/m), os autores concluíram que para amido de babaçu isolado por via ácida ou alcalina, é preferível o uso de plastificantes como glicerol e ureia, que possuem baixo peso molecular, e produzem filmes mais solúveis em água e menos cristalinos. Para amido isolado em meio aquoso, com maior conteúdo de amilose, plastificantes como glicose e sorbitol, que apresentam mais grupos -OH na estrutura são mais eficientes, devido a maiores interações intermoleculares por ligações secundárias de pontes de hidrogênio. O material que apresentou melhor resistência mecânica foi o amido isolado em água e plastificado com glicerol (63 MPa), porém seu valor de alongação foi de 0,7%. Utilizando a ureia como plastificante, para o amido isolado em meio ácido e básico, obtiveram uma resistência à tração de 15,9 MPa (alongação de 2,1%) e 16,7 MPa (alongação de 2,4%), respectivamente. Já, para amido isolado em água, obtiveram uma resistência à tração de 25,1 MPa e alongação de 1,2%.

Tendo em vista a grande gama de plastificantes a serem aplicados e como eles podem apresentar resultados diferentes, Ivanič et al. (IVANIČ et al., 2017) destacaram a necessidade de se aumentar os esforços na avaliação do efeito sinérgico do uso de dois ou mais plastificantes. Eles avaliaram o uso de glicerol, um aditivo muito comum para o amido, e ureia, devido às fortes ligações de hidrogênio que ela pode formar com amido. Mantendo-se a porcentagem de plastificantes em 60% e aumentando a concentração de ureia, houve um aumento na resistência à tração de 0,3 para 1,4 Mpa. Ao retirar o glicerol, o valor de resistência a tração passou a ser de 15,7 MPa, mas o valor de alongação na ruptura caiu 32%, o que mostra que o material é frágil, porém ainda apresenta dureza significativa se comparado a outros biopolímeros como o ácido polilático.

As propriedades mecânicas e estabilidade de armazenamento de filmes de amido de mandioca reforçados com partículas de bagaço de mandioca e plastificados com diferentes quantidades de ureia foram estudados por Versino e colaboradores (VERSINO et al., 2019). Eles observaram que a resistência à tração inicial, com relação ao filme de amido reforçado com bagaço de mandioca, diminui com o aumento da concentração em massa de ureia, tornando o material mais flexível e aumentando a deformação de alongação. Com uma concentração de ureia de 37,5% (m/m) obteve-se o material mais flexível, e com 50% (m/m) de ureia houve aumento na resistência à tração, porém diminuição na alongação. Estes resultados destacam a eficiência da ureia em atuar como plastificante e reforçam as informações afirmadas por Wang et al. (WANG et al., 2014) de que, em concentrações mais altas, a ureia atua distanciando as cadeias poliméricas e aumentando a absorção de água. Após 30 dias de armazenamento, as amostras apresentaram comportamentos bem diferentes, com redução da resistência à tração, devido ao aumento da cristalinidade, e este efeito foi mais significativo para as amostras com 25% de ureia em massa. Filmes com maior quantidade de ureia, de 37,5% e 50% em massa, apresentaram menor cristalização

do amido com o passar do tempo devido à maior quantidade de ureia entre as cadeias poliméricas, que dificultam seu alinhamento.

Os filmes de amido termoplásticos obtidos em presença de ureia, considerando todas as propriedades favoráveis previamente discutidas, podem ser usados em diversas aplicações, com destaque para o uso na área de fertilizantes para controle de liberação de nutrientes. Os fertilizantes proporcionam aumento da produtividade das culturas, sendo o nitrogênio um nutriente imprescindível na lavoura. Diversos fertilizantes nitrogenados são amplamente aplicados e estudados devido a relevância para o rendimento da colheita. Fertilizantes contendo ureia como fontes de nitrogênio podem ser revestidos em filmes de amido, proporcionando uma liberação prolongada deste macronutriente.

Xiao et al. (XIAO et al., 2017) produziram filmes de amido modificados por ureia promovendo a liberação lenta do fertilizante. Polímeros superabsorventes contendo amido foram preparados empregando-se um reômetro de torque. Dois métodos foram empregados; primeiro o amido foi modificado e posteriormente a ureia foi adicionada. O outro método constituiu em acrescentar a ureia concomitantemente à reação do amido. Os resultados indicaram que a quantidade de liberação excedeu 80% após 30 dias, quando comparados ao filme puro, e a liberação perdurou após 40 dias.

Rychter et al. (Rychter et al., 2016) obtiveram filmes de amido plastificados com ureia também para serem aplicados como fertilizantes. Os filmes foram obtidos pelo método de extrusão e os resultados evidenciaram o crescimento das plantas do tipo *Avena Sativa* e *Raphanus*. Os autores destacam as diversas vantagens para a agricultura na utilização desses filmes, sendo algumas delas a redução de perda de umidade, a atuação como fonte de nitrogênio, a biodegradabilidade e a diminuição do tempo de aplicação agrícola.

Versino e colaboradores (VERSINO et al., 2020) avaliaram filmes de amido e bagaço de mandioca contendo ureia nas concentrações de 25% e 37,5% (m/m) para liberação controlada de nitrogênio sobre plantação de tomate em crescimento. Eles obtiveram um sistema eficiente de dosagem de ureia, fácil de implementar para mudas em estufa com crescimento rápido, com uma melhor performance para os filmes com 25% de ureia.

Por fim, é possível concluir, a partir das propriedades mecânicas destacadas no capítulo, bem como seus resultados de atuação altamente favoráveis, sobretudo na área de fertilizantes, que os filmes de amido termoplástico em presença de ureia são uma alternativa promissora em detrimento dos polímeros sintéticos. Os filmes de TPS em presença de ureia, embora estudados há algum tempo, ainda têm altas perspectivas de ampliação de conhecimento, sobretudo com relação às melhorias das propriedades mecânicas. Esses filmes biopoliméricos são de grande destaque, uma vez que apresentam uma alta gama de aplicações, propriedades mecânicas eficientes, biodegradabilidade e excelente custo-benefício de confecção.

## REFERÊNCIAS

- CORRADINI, E. et al. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros> Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 268–273, 2005.
- EDHIREJ, A. et al. Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 1–2, p. 1–11, 2017.
- FU, Z. et al. Effect of food additives on starch retrogradation: A review. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 69–78, 2015.
- GAMARANO, D. DE S. et al. Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 9, p. 4971–4992, 2020.
- IBRAHIM, M. I. J. et al. Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch-based films as affected by different plasticizers. **International Journal of Food Properties**, v. 22, n. 1, p. 925–941, 2019.
- IVANIĆ, F. et al. Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. **European Polymer Journal**, v. 93, n. March, p. 843–849, 2017.
- JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.
- JOUKI, M. et al. Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 39–46, 2013.
- MANIGLIA, B. C. et al. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**, v. 89, n. August 2018, p. 143–152, 2019.
- ORTEGA-TORO, R. et al. Thermoplastic Starch: Improving their Barrier Properties. **Agronomía Colombiana**, v. 34, n. 1Supl., p. S73–S75, 2016.
- PYSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; HANNA, M. A. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. **Starch/Staerke**, v. 60, n. 10, p. 527–538, 2008.
- RYCHTER, P. et al. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 127–138, 2016.
- 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**, v. 28, n. 1, p. 79, 2007.
- TIAN, Y. et al. Microfibrillated cellulose modified with urea and its reinforcement for starch-based bionanocomposites. **Cellulose**, v. 26, n. 10, p. 5981–5993, 2019.
- VERSINO, F.; URRIZA, M.; GARCÍA, M. A. Eco-compatible cassava starch films for fertilizer controlled-release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 302–307, 2019.

- VERSINO, F.; URRIZA, M.; GARCÍA, M. A. Cassava-based biocomposites as fertilizer controlled-release systems for plant growth improvement. **Industrial Crops and Products**, v. 144, n. May 2019, p. 112062, 2020.
- WANG, J. L.; CHENG, F.; ZHU, P. X. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1109–1115, 2014.
- WANG, S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.
- WANG, S.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review. **Food and Function**, v. 4, n. 11, p. 1564–1580, 2013.
- XIAO, X. et al. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 607–616, 2017.
- ZUO, Y. et al. Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: Relation between degree of plasticization and properties. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 30, n. 2, p. 423–428, 2015.