



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

CRISTINA DE PAULA MELO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA E GOMA  
XANTANA**

---

Londrina  
2010

CRISTINA DE PAULA MELO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA E GOMA  
XANTANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Biotecnologia, do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, da Universidade Estadual de Londrina, PR, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Profa.Dra. Suzana Mali de Oliveira

Londrina  
2010

CRISTINA DE PAULA MELO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
DE AMIDO E GOMA XANTANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Biotecnologia, do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, da Universidade Estadual de Londrina, PR, como requisito para obtenção do título de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Suzana Mali  
UEL – Londrina – PR

---

Profa. Dra. Maria Vitória Eiras Grossmann  
UEL – Londrina – PR

---

Profa. Dra. Adelaide Del Pino Beléia  
UEL – Londrina – PR

Londrina, 15 de março de 2010.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados Jairton,  
Ana Luiza e Filipe.

*“aqui está o mais profundo segredo que ninguém sabe  
(aqui é a raiz da raiz e o botão do botão  
e o céu do céu de uma árvore chamada vida, que cresce  
mais alto do que a alma possa esperar ou a mente possa  
esconder)  
e isso é a maravilha que está mantendo as estrelas  
distantes  
eu levo o seu coração (eu o levo no meu coração)”*

*E. E. Cummings*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira, admirável educadora e grande incentivadora, pelo inestimável apoio.

Ao Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos nas pessoas dos professores Profa. Dra. Maria Vitória Eiras Grossmann e Prof. Dr. Fábio Yamashita e do técnico Nelson Heitor Fuzinato pelo apoio técnico-científico na produção e caracterização dos filmes.

Ao Prof.Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pelo auxílio na elaboração e análise de resultados de FTIR.

Ao Laboratório de Microscopia da UEL, na pessoa do técnico Oswaldo pelo auxílio na análise de microscopia de varredura de filmes.

À CAPES (Cordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

Aos amigos da turma de mestrado em biotecnologia: vocês foram ótimos companheiros nessa jornada!

A Deus, o doador da vida, fonte de toda a ciência e de todo o conhecimento.

MELO, Cristina Paula Barros de. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca e goma xantana**. 2010.109 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

## RESUMO

Plásticos biodegradáveis de fonte renovável, principalmente de origem vegetal, tem sido alvo de constante interesse científico nos últimos anos. O amido de mandioca é um polímero natural abundante, renovável e de baixo custo, considerado um substituto promissor para os polímeros derivados de petróleo na produção de embalagens plásticas. Entretanto, filmes plásticos contendo somente amido tendem a demonstrar baixa resistência à umidade e alto grau de variação de suas propriedades mecânicas sob diferentes condições ambientais. Diante disto, os objetivos deste trabalho foram produzir filmes biodegradáveis a partir da mistura do amido de mandioca e goma xantana, pelos processos de *casting* e extrusão e, ainda, caracterizá-los quanto a microestrutura, hidroflicidade e propriedades óticas, mecânicas e de barreira, de modo a avaliar o efeito melhorador da introdução de goma xantana a estes materiais. Foram utilizadas seis diferentes combinações de amido e goma xantana (0, 2, 4, 6, 8 e 10% de goma xantana com relação a massa total), todas elas contendo glicerol como plastificante (20% da massa total), e os filmes foram então produzidos por extrusão e *casting*. As imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes elaborados por extrusão contendo goma xantana apresentaram estruturas com superfície reticulada e interior liso, sugerindo que a goma xantana se localizou principalmente na superfície dos filmes; enquanto filmes elaborados por *casting* se apresentaram homogêneos, tanto na superfície quanto no interior. Em geral, filmes produzidos por *casting* foram menos opacos, menos permeáveis ao vapor de água e mais resistentes à tração do que filmes produzidos por extrusão, indicando que o processo de produção pode influenciar as propriedades de filmes de amido e goma xantana. A adição de goma xantana não afetou de forma significativa as propriedades dos filmes, independente do processo de produção empregado. É possível que a não completa interação da xantana com o amido tenha levado aos resultados observados, ou seja, a xantana não apresentou efeito significativo na diminuição hidroflicidade e na consequente diminuição da variabilidade das propriedades mecânicas destes filmes quando submetidos a diferentes condições ambientais.

**Palavras-chave:** Filmes biodegradáveis. Extrusão. Microestrutura. Propriedades mecânicas. Hidroflicidade.

MELO, Cristina Paula Barros de. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca e goma xantana**. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

### **ABSTRACT**

Biodegradable plastics from renewable, especially agricultural sources, have been the aim of constant scientific interest in recent years. Cassava starch is an abundant, renewable and low cost natural polymer considered a promising substitute for oil-based plastic packaging materials. However, starch-based plastic films tend to show low resistance to moisture and high degree of mechanical properties variation when submitted to different environmental conditions. The aim of this work was to produce biodegradable films by casting and extrusion from different combinations of cassava starch and xanthan gum, and characterize them according to microstructure, water affinity, optical, mechanical and barrier properties in order to evaluate xanthan gum effect on improving starch films. Films were produced by casting and extrusion from six different starch/xanthan gum combinations (0, 2, 4, 6, 8 and 10% of xanthan gum related to the total mass), containing glycerol as plasticizer (20% of the total mass). Scanning electron microscopy (SEM) of extruded films containing xanthan gum showed reticulated surface and smooth interior, suggesting that the gum concentrates mostly on the surface. Films produced by casting showed homogeneous both surface and interior; in general these films showed less opacity, lower water vapor permeability and higher stress at break than films produced by extrusion, establishing that the production process can affect the properties of starch and xanthan gum films. Xanthan gum addition did not demonstrate significant influence on starch films properties, independent of the production process. It is possible that the non homogeneous interaction between xanthan and starch induced the observed results, namely, xanthan gum did not have significant effect at lowering starch films water affinity, therefore, these films did not show any improvement of mechanical properties stability when submitted to different environmental conditions.

**Keywords:** Biodegradable films. Extrusion. Microstructure. Mechanical properties. Hydrophilicity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> –	Origem dos polímeros biodegradáveis.....	18
<b>Figura 2</b> –	Unidade básica da xantana.....	22
<b>Figura 3</b> –	Esquema de uma extrusora monorosca .....	30
<b>Figura 4</b> –	Mistura extrusada de amido e goma xantana .....	31
<b>Figura 5</b> –	Modelo de organização molecular da goma xantana após extrusão e resfriamento .....	33
<b>Figura 6</b> –	Modelo de Guggenheim-Anderson e Boer para cálculo de isotermas de sorção de umidade. ....	37
<b>Figura 7</b> –	Filmes de amido termoplástico e goma xantana produzidos por extrusão e <i>casting</i> .....	46
<b>Figura 8</b> –	Micrografias de superfície de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão.....	51
<b>Figura 9</b> –	Micrografias de superfície de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão.....	52
<b>Figura 10</b> –	Micrografias de fratura de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão.....	53
<b>Figura 11</b> –	Micrografias de superfície de filmes de amido e goma xantana produzidos por <i>casting</i> .....	54
<b>Figura 12</b> –	Micrografias de fratura de filmes de amido e goma xantana produzidos por <i>casting</i> .....	55
<b>Figura 13</b> –	Isotermas de sorção de filmes elaborados por extrusão combinando amido e goma xantana .....	59
<b>Figura 14</b> –	Isotermas de sorção de filmes elaborados por <i>casting</i> combinando amido e goma xantana .....	60
<b>Figura 15</b> –	Resistência mecânica à tração de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão.....	63
<b>Figura 16</b> –	Elongação de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão .....	65
<b>Figura 17</b> –	Módulo de Young de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão.....	66

<b>Figura 18</b> – Resistência mecânica à tração de filmes de amido e goma xantana produzidos por <i>casting</i> .....	67
<b>Figura 19</b> – Elongação de filmes de amido e goma xantana produzidos por <i>casting</i> .....	69
<b>Figura 20</b> – Módulo de Young de filmes de amido e goma xantana produzidos por <i>casting</i> .....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Aplicações e propriedades da goma xantana .....	25
<b>Tabela 2</b>	– Umidades relativas de equilíbrio das soluções salinas saturadas a 25°C .....	44
<b>Tabela 3</b>	– Análise subjetiva de filmes produzidos por extrusão e <i>casting</i> .....	45
<b>Tabela 4</b>	– Comparação das espessuras (mm) de filmes de amido e goma xantana elaborados pelos processos de extrusão e <i>casting</i> .....	48
<b>Tabela 5</b>	– Opacidade (%) de filmes de amido e goma xantana elaborados pelos processos de extrusão e <i>casting</i> .....	49
<b>Tabela 6</b>	– Regiões das bandas nas quais se encontram os picos de intensidade de absorção presentes nos espectros obtidos pela análise FTIR de filmes de amido de mandioca combinados com goma xantana em diferentes concentrações e processados por extrusão e <i>casting</i> : (XT) goma xantana. ....	58
<b>Tabela 7</b>	– Valores de água de monocamada para filmes de amido e goma xantana .....	60
<b>Tabela 8</b>	– Permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ) de filmes de amido e goma xantana.....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABAM</b>	Associação Brasileira dos Produtores de Mandioca
<b>ASTM</b>	American Society of Testing Materials
<b>PVA</b>	Permeabilidade ao Vapor de Água
<b>UR</b>	Umidade Relativa
<b>RMT</b>	Resistência Máxima à Tração

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	17
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA EMBALGENS	17
2.1.1	Amido de Mandioca	18
2.1.2	Goma Xantana	20
2.1.3	Plastificante – Glicerol	26
2.2	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	27
2.2.1	Produção de Filmes por <i>Casting</i>	27
2.2.2	Produção de Filmes por Extrusão	28
2.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	33
2.3.1	Propriedades Óticas	33
2.3.2	Propriedades Mecânicas	34
2.3.3	Propriedades de Barreira	35
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	38
3.1	MATERIAL	38
3.2	MÉTODOS	38
3.2.1	Produção de Filmes	38
3.2.1.1	Processo de <i>casting</i>	38
3.2.1.2	Processo de extrusão	39
3.2.2	Caracterização dos Filmes	40
3.2.2.1	Aparência	40
3.2.2.1.1	<i>Avaliação subjetiva</i>	40
3.2.2.1.2	<i>Espessura</i>	40
3.2.2.1.3	<i>Opacidade</i>	40
3.2.2.2	Microestrutura	41
3.2.2.2.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	41
3.2.2.2.2	<i>Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	41
3.2.2.3	Propriedades mecânicas	42

3.2.2.3.1	Teste de tração .....	42
3.2.2.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	43
3.2.2.5	Isotermas de sorção de umidade .....	43
3.2.2.6	Análise estatística.....	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>45</b>
4.1	APARÊNCIA .....	45
4.1.1	Avaliação Subjetiva .....	45
4.1.2	Espessura.....	47
4.1.3	Opacidade .....	48
4.2	ANÁLISE DE MICROESTRUTURA .....	50
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.2.2	Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	56
4.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE UMIDADE.....	59
4.4	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA .....	61
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	62
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>73</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>82</b>
	APENDICE A – EFFECTS OF PRODUCTION PROCESS AND XANTHAN GUM ON PROPERTIES OF CASSAVA STARCH FILMS .....	83
	APENDICE B – TABLE 1.....	98
	APENDICE C – TABLE 2.....	99
	APENDICE D – TABLE 3.....	100
	APENDICE E – FIGURE .....	101
	APENDICE F – FIGURE 2.....	102
	APENDICE G – FIGURE 3.....	103
	APENDICE H – FIGURE 4.....	104
	APENDICE I – FIGURE 5.....	105
	APENDICE J – FIGURE 6.....	106

APENDICE K – FIGURE 7 .....	107
APENDICE L – FIGURES 8 AND 9 .....	108
APENDICE M – FIGURES 10 AND 11 .....	109

## 1 INTRODUÇÃO

Em tempos de economia sustentável, a criação de produtos capazes de substituir os polímeros derivados de petróleo que apresentem propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e de barreira semelhantes a dos plásticos tradicionais, sendo ao mesmo tempo biodegradáveis e de fonte renovável, tem sido um grande desafio científico. A tecnologia emergente dos plásticos biodegradáveis aparece como uma boa alternativa para o problema da produção e consumo de grandes quantidades destes materiais sem causar sobrecarga ao meio ambiente. Além disso, por serem biocompatíveis, os plásticos biodegradáveis são de grande interesse para utilização na produção de embalagens para alimentos (PETERSEN et al, 1999).

De acordo com projeções dos analistas econômicos, o mercado de embalagens biodegradáveis cresce 20% ao ano desde o ano de 2005 (WESTERVELT, 2008), enquanto o mercado de plásticos biodegradáveis, também chamados bioplásticos cresce mais de 8-10% ao ano. Existem estimativas de que estes últimos respondam por aproximadamente 10-15% do mercado total de plásticos e ocupem uma fatia de mercado 25-30% maior por volta de 2020. Este mercado, que já corresponde a 1 bilhão de dólares desde 2007, atingirá mais de 10 bilhões em 2020. O número de companhias investindo na produção de bioplásticos é crescente e, embora hoje a maior parte destas companhias seja relacionada a embalagens para alimentos, produtos inovadores da indústria automotiva e eletrônica despontam na liderança deste crescimento de mercado (KAISER, 2009).

O Brasil ocupa posição privilegiada no futuro desse mercado devido ao seu grande potencial de utilização de matérias primas agrícolas e derivados. Uma das frentes de pesquisa de materiais biodegradáveis se concentra na obtenção de plásticos de amido, que é considerado um polímero promissor devido ao seu baixo custo e abundância.

No Brasil, embalagens à base de amido de mandioca têm sido bastante estudadas para aplicações variadas. A produção mundial de mandioca chega a 160 milhões de toneladas/ano, sendo que no Brasil ultrapassa as 600 mil toneladas, embora a maior parte ainda seja dirigida para o consumo *in natura*. Cerca de 65% desta produção se concentra no Estado do Paraná, com movimentação financeira na região girando em torno da cifra de R\$ 280 milhões (ABAM, 2008).

Assim sendo, o emprego do amido de mandioca como matéria prima na produção de embalagens biodegradáveis se configura em uma alternativa que agrega valor à cultura da mandioca.

De forma geral, as embalagens biodegradáveis para alimentos se classificam em três tipos: bandejas para o suporte de alimentos, feitas a partir de material expandido, semelhante ao isopor; produtos compostos de amido e fibras prensados e os filmes flexíveis. Esses produtos apresentam ainda como vantagem industrial, a possibilidade de serem processados nos mesmos extrusores utilizados para os plásticos tradicionais (CEREDA, 2006; GONTARD, GUILBERT, 2005).

Apesar das conveniências apresentadas, a utilização do amido como única matéria prima para a confecção de embalagens apresenta algumas desvantagens, como: a baixa resistência à umidade e a variação das propriedades mecânicas sob diferentes condições de umidade de armazenamento (FORSELL et al, 1999) Assim sendo, a confecção de embalagens utilizando amido exige a introdução de aditivos, que apresentam o potencial de melhoria das suas propriedades funcionais (ANDERSEN et al., 2001; CEREDA, 2008; LAWTON, SHOGREN, TIEFENBACHER, 1999, 2004; SALGADO et al., 2008; SOYKEABKAEW, SUPAPHOL, RUJIRAVANIT, 2004).

Os hidrocolóides representam uma nova fronteira a ser explorada na busca por materiais biodegradáveis de alta eficiência. Dentre estes hidrocolóides, a goma xantana, um exopolissacarídeo produzido por fermentação aeróbica do microorganismo *Xanthomonas campestris*, se destaca por sua grande aplicabilidade nas indústrias de alimentos, medicamentos e cosméticos devido às suas excelentes propriedades e relativa facilidade de produção (GARCIA-OCHOA et al, 2000). Embora poucos estudos tenham sido realizados empregando a goma como principal matéria-prima ou como coadjuvante na produção de filmes de amido, de acordo com Soares et al (2005) o uso de blendas de amido e goma xantana para produção de filmes biodegradáveis é promissor e necessita ser investigado. Em geral, a adição de gomas aumenta a viscosidade de sistemas contendo amido, afetando também sua gelatinização e retrogradação (ACHAYUTHAKAN; SUPHANTHARIKA, 2008; MANDALA, BAYAS, 2004; VEIGA-SANTOS et al, 2005b; WANG, SUNG, WANG, 2001), reduz o envelhecimento e a cristalização (YOSHIMURA; TAKAYA; NISHINARI, 1999) e ajuda a manter as propriedades reológicas de pastas de amido após congelamento (NAVARRO, MARTINO, ZARITZKY, 1995). Além disso, a goma

xantana apresenta aplicação aprovada e comprovada como ingrediente de alimentos e componente da formulação de medicamentos (KATZBAUER, 1998), o que faz da xantana um bom candidato para a produção de filmes comestíveis, ou produtos que tenham contato direto com alimentos (CHEN; NUSSINOVITCH, 2000).

Diante disto, os objetivos deste trabalho foram produzir filmes plásticos biodegradáveis a partir da mistura do amido de mandioca com a goma xantana, pelos processos de *casting* ou extrusão e, ainda, analisar o efeito da goma xantana e dos processos de produção sobre as propriedades visuais, mecânicas, de barreira e hidrofobicidade dos filmes de amido, de modo a avaliá-los como matéria-prima para a produção de embalagens biodegradáveis para alimentos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

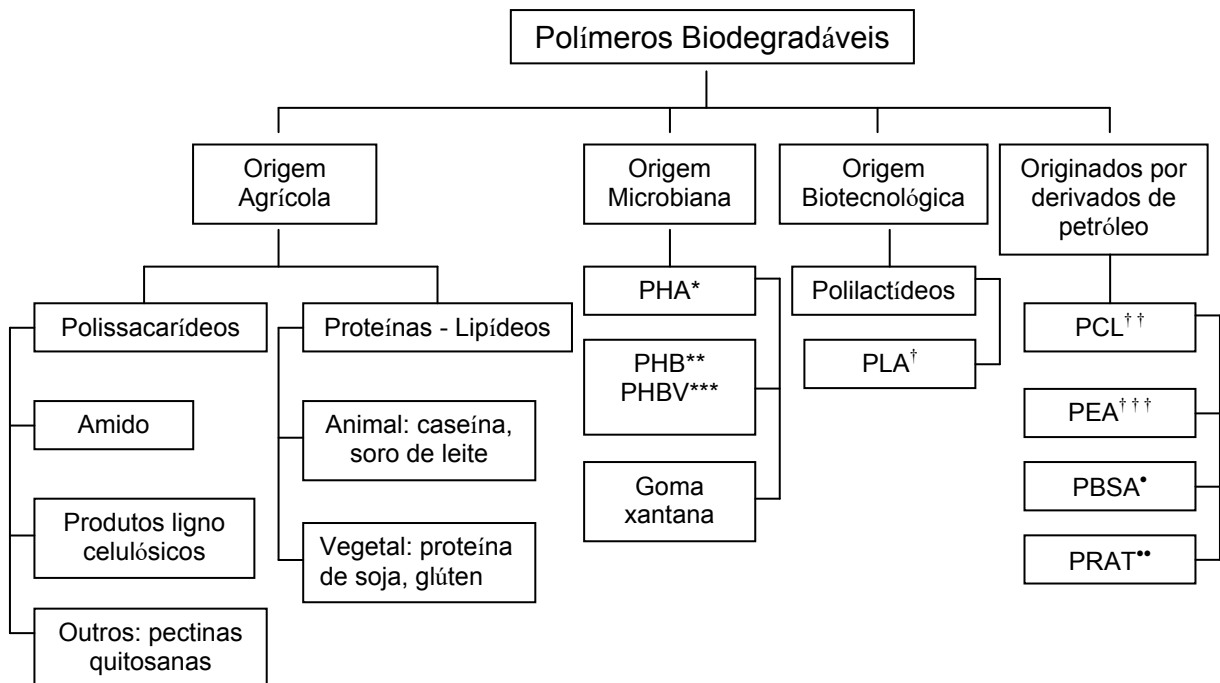
### 2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA EMBALAGENS

As embalagens plásticas convencionais constituem um sério problema ambiental, uma vez que seu elevado peso molecular e as propriedades hidrofóbicas dos polímeros nelas empregados, lhes conferem alta estabilidade química, o que se traduz em um tempo de decomposição bastante elevado, de aproximadamente 100 a 500 anos. Além disso, o volume total, a localização e a quantidade de material orgânico a essas embalagens dificultam a sua reciclagem, (DAVIS, SONG, 2006; PETERSEN et al., 1999; RUTIAGA et al., 2005). Estes problemas podem ser solucionados se os filmes passarem a ser confeccionadas a partir de polímeros biodegradáveis, que segundo a Norma ASTM D 883 - 99 (2000) se definem como polímeros cuja degradação resulta primariamente da ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural, sob condições ambientais específicas. A biodegradabilidade está relacionada ao grau de alterações nas características físicas, químicas, morfológicas e moleculares dos compostos quando expostos a estes microrganismos, em condições específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos apropriados (BARDI; ROSA, 2007).

Os polímeros biodegradáveis conhecidos atualmente são originários de diversas fontes e a sua tecnologia envolve diferentes áreas do conhecimento. A biotecnologia, que engloba tecnologia de fermentações, microbiologia, polimerização, nanotecnologia, modificação de óleos vegetais, amidos e celulose; combinada à química tradicional de produtos naturais e a síntese de polímeros, está possibilitando a inserção no mercado de diversos novos materiais termoplásticos e compósitos naturais (CEREDA, 2003)

De uma forma geral, os polímeros biodegradáveis se classificam em quatro grupos, esquematizados na figura 1: (1) polímeros agrícolas, dos quais o amido é o representante mais utilizado, geralmente em associação com outros polímeros; (2) polímeros microbianos, que são formados à partir da fermentação de substratos de origem agrícola, como por exemplo os polihidroxialcanoatos (PHA) e

os exopolissacarídeos microbianos como a goma xantana; (3) polímeros sintéticos obtidos através da reação de monômeros ou oligômeros obtidos através de processo biotecnológico como por exemplo o ácido polilático (PLA); (4) derivados da síntese petroquímica modificados, como as policaprolactonas (PCL), poliésteraminas (PEA), copoliésteres alifáticos ou polibutileno succinato adipato (PBSA), copoliésteres alifáticos co-trefilatos ou polibutileno adipato tereftalato PBAT (AVEROUS, BOQUILLON, 2004; VILPOUX, AVEROUS, 2003).



**Figura 1** – Origem de polímeros biodegradáveis (\*Polihidroxicano, \*\*Polihidroxicbutirato, \*\*\*Polihidroxicbutirato valerato, †Ácido Polilático, ††Policaprolactona, †††Poliéster amida, \*Poliéster alifáticos e \*\*Poliéster aromáticos)

Fonte: adaptado de Vilpoux e Averous (2003).

### 2.1.1 Amido de Mandioca

Apesar de poder ser obtido de variadas fontes vegetais, como cereais raízes e tubérculos, além de frutas e legumes, a extração de amido para uso comercial se restringe somente aos três primeiros. O amido é um polissacarídeo de reserva dos vegetais, sendo armazenado sob a forma de grânulos, os quais

apresentam um certo grau de organização molecular, que lhes confere um caráter parcialmente cristalino ou semicristalino (YOUNG, 1984).

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose: amilose e amilopectina, as quais apresentam estruturas e funcionalidade distintas. A amilose é um polímero linear com unidades de D-glicose ligadas por ligações  $\alpha$ -(1→4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina, por sua vez, é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações  $\alpha$ -(1→4) e as ramificações em  $\alpha$ -(1→6) (ELLIS et al., 1989). Variações nas proporções entre estes componentes e, em suas estruturas e propriedades, podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, o que pode afetar as suas aplicações industriais.

Pelo caráter semicristalino, os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, dando origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA, ANDRADE, 2000). De acordo com Zobel (1964), as regiões cristalinas dos grânulos proporcionam padrões específicos de difração de raios X, definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração, que variam de acordo com a fonte botânica do grânulo. O padrão A é característico de amidos de cereais, o padrão B de amidos de tubérculos e o padrão C, intermediário entre A e B, característico de amido de leguminosas.

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente, para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986). Assim sendo, amidos com percentagem maior de amilose formam filmes mais estáveis (THARANATHAN, 2005), enquanto a estrutura ramificada da amilopectina

geralmente leva a formação de filmes com piores propriedades mecânicas (THARANATHAN, 2003).

Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída dando origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa. Os fenômenos que possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido são a gelatinização e a fusão. A gelatinização é a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, fenômeno que acontece na presença de excesso de água e que leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio que, inicialmente, mantinham a integridade do mesmo. Por outro lado, quando o amido é aquecido na presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento dos seus grânulos é conhecido como fusão, e exige de temperaturas bem maiores para acontecer do que as temperaturas exigidas para a gelatinização (LIU, 2005; SOUZA, ANDRADE, 2000; VAN SOEST, VLIEGENTHART, 1997).

O amido de mandioca se apresenta como excelente candidato à matéria prima para a produção de filmes biodegradáveis. Ele possui as vantagens de ser uma matéria-prima abundante e de baixo custo, além de apresentar baixa temperatura de gelatinização, formando géis transparentes e estáveis (SEDAS, KUBIAK, 1994). Além disso, como maior produtor de mandioca da América Latina, o Brasil produziu no ano de 2007 cerca de 650 mil toneladas do polissacarídeo. O Estado do Paraná concentrou cerca de 65% da produção, movimentando aproximadamente 1,2 milhão de toneladas da raiz, 90 mil toneladas da farinha e mais de 400 mil toneladas do amido, gerando em torno de 15 mil empregos, diretos e indiretos (ABAM, 2008).

### 2.1.2 Goma Xantana

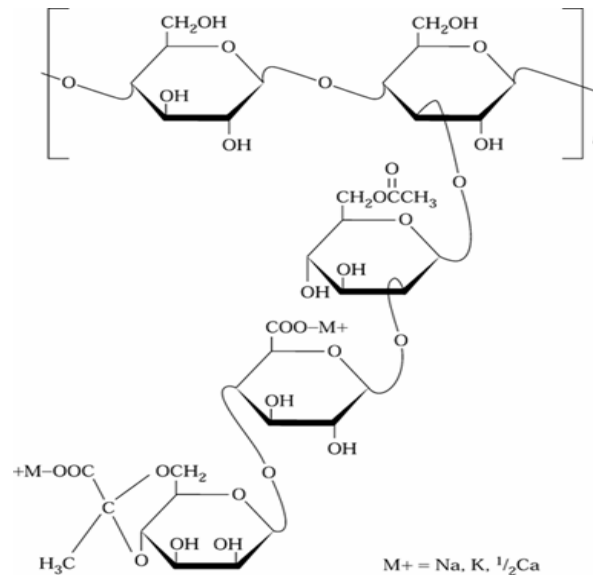
A goma xantana é um polissacarídeo microbiano, de estrutura complexa, sintetizada por fermentação aeróbica de bactérias do gênero *Xanthomonas* e classificada como exopolissacarídeo (EPS) ou polissacarídeo extracelular, uma vez que é produzida no interior da célula bacteriana, sendo

posteriormente exportada para o meio externo (SUTHERLAND, TAIT, 1992). Os polissacarídeos extracelulares são metabólitos microbianos primários geralmente produzidos quando há um excesso de substrato (PACE, RIGHELATO, 1980). Graças às suas propriedades de formar soluções viscosas em meio aquoso, estes polissacarídeos desempenham funções específicas relacionadas com a defesa e manutenção do microorganismo produtor, podendo servir como agentes de barreira contra outros microorganismos; agentes retentores de água impedindo a desidratação; atuar como reserva de carbono e energia através da transformação do excesso de substrato em massa gelificada que é difícil de ser metabolizada por outros microorganismos; podendo também acoplar e neutralizar toxinas carregadas ou íons metálicos tóxicos e participar da interação com células de animais ou plantas em relações específicas simbióticas ou patogênicas (PACE, 1991).

A xantana é produzida industrialmente pelo método de batelada, utilizando-se glicose ou sacarose como fontes de carbono, uma fonte de nitrogênio de origem orgânica ou inorgânica e sais. A temperatura ideal de cultivo é em torno de 28°C e o pH na faixa da neutralidade. A fermentação dura em torno de 80 horas e a recuperação é feita por precipitação com álcool isopropílico (GARCIA-OCHOA, 2000; KATZBAUER, 1998; MAUGERI FILHO, 2001; PAPAGIANNI et al., 2001)

De acordo com a sua estrutura molecular complexa (Figura 2), a goma xantana classifica-se como heteropolissacarídeo, sendo composta por mais de um monossacarídeo e outros compostos químicos (SUTHERLAND, 1994). A unidade básica repetidora da molécula de xantana é um pentassacarídeo formado por duas unidades de glicose, duas unidades de manose e uma unidade de ácido glucurônico na proporção molar 2,8; 2,0; 2,0, além de grupos piruvato e acetil. A molécula de xantana apresenta uma cadeia principal semelhante à da celulose, constituída de moléculas de glicose ligadas através de ligações  $\beta$ -(1-4), sendo a cadeia lateral formada por um trissacarídeo ligado à segunda glicose da unidade básica. Esta cadeia lateral é formada por uma molécula de ácido glicurônico entre duas manoses. Aproximadamente a metade das D-manoses terminais contém um resíduo de ácido pirúvico ligado através de um grupo cetônico aos carbonos 4 e 6. A D-manose ligada à cadeia principal contém um grupo acetila na posição 6 (Figura 2) (GARCIA-OCHOA, 2000; SUTHERLAND, 1992). A massa molar da goma xantana varia entre  $2 \times 10^6$  e  $20 \times 10^6$  Daltons. Esta distribuição molar depende da interação entre as cadeias que formam agregados de várias cadeias individuais (GARCIA-

OCHOA, 2000). Tanto a massa molar, quanto as proporções de acetal e ácido pirúvico na molécula dependem da cepa de *Xanthomonas* (CADMUS et al., 1978; KENNEDY, BRANDSHAW, 1984) e também das condições operacionais e da composição do meio de cultura usados. (CADMUS et al., 1978). O grau de substituição das cadeias laterais exerce importante efeito nas propriedades do polímero (PACE, 1991). Além disso, o ácido pirúvico e o ácido glucurônico conferem a molécula um caráter aniônico, que é característico de EPS produzidos por bactérias fitopatogênicas como é o caso do *Xanthomonas campestris* (HOLT et al. 1994; SILVA et al., 2001).



**Figura 2** – Unidade básica da xantana

Fonte: Flores-candia (1990).

As cadeias laterais da xantana apresentam interação eletrostática entre si e com a cadeia principal. Essas interações são responsáveis por importantes propriedades do polissacarídeo, das quais a mais importante para a exploração industrial é a capacidade de formar soluções de alta viscosidade em baixas concentrações (0,5 – 1,0%) (GARCIA-OCHOA, 2000). Estas características das soluções de xantana lhe conferem ampla utilização como agente espessante e

estabilizante, filmogênico e para uma ampla variedade de aplicações (LACHKE, 2004; SERENO, HILL, MITCHELL, 2007; SOARES et al., 2005).

A temperatura de dissolução do polímero afeta significativamente a viscosidade do produto final porque controla a conformação molecular e a formação de estruturas ordenadas. As moléculas de xantana podem se apresentar em duas conformações, dependendo da temperatura de dissolução. Sob baixas temperaturas, a xantana existe em solução como uma estrutura constituída de moléculas de formato helicoidal estabilizada por ligações intermoleculares estabelecidas pelos grupamentos iônicos ligados às cadeias laterais (SERENO, HILL, MITCHELL, 2007). As ramificações da molécula estão, aparentemente, alinhadas próximas à cadeia principal, estabilizando a estrutura que pode existir nas formas de hélice simples, dupla ou tripla, devido às interações intermoleculares não covalentes promovidas pelos grupamentos iônicos da molécula. Sob temperaturas mais elevadas, ocorre uma mudança conformacional e as moléculas parecem se apresentar na forma de enovelados desordenados que tendem a expor mais significativamente os grupos iônicos e facilitar a interação com a água. (MILAS, RINALDO, 1979). Durante a fase de transição conformacional também há um decréscimo da rigidez das ligações  $\beta$  (1-4) da cadeia principal (entre 40 e 60°C). Estas mudanças promovem o decréscimo da viscosidade (MILAS, RINALDO, 1979).

Com relação à resposta ao cisalhamento, a xantana apresenta um comportamento de fluido não-Newtoniano e pseudoplástico, demonstrado pela diminuição da viscosidade com aumento da tensão de cisalhamento. Aparentemente não ocorre histerese e a recuperação da viscosidade é imediata após o fim da agitação. A adição de sais promove um aumento da viscosidade, comportamento que é atribuído ao caráter aniônico do polímero. A presença de sais parece favorecer as interações não covalentes entre as moléculas poliméricas. Soluções de xantana apresentam viscosidade estável em uma ampla faixa de concentrações salinas (até 150 g/L NaCl), temperatura (até 90°C) e pH (2-11). Em soluções com valores de pH acima de 9,0, a xantana é gradualmente desacetilada, enquanto que em valores de pH abaixo de 3,0 a xantana perde os grupamentos ácido pirúvico e acetila. Estas mudanças, entretanto, não exercem efeito significativo sobre a viscosidade das soluções (GARCIA-OCHOA et al, 2000).

Devido às suas propriedades funcionais, a xantana apresenta ampla aplicação industrial, sendo nas indústrias de alimentos e farmacêuticas, além de

cosmética, petrolífera (lama de perfuração de poços de petróleo) dentre outras (Tabela 1).

As características e propriedades da interação xantana-amido já tem sido estudadas por alguns autores (KATZBAUER, 1998; WANG, SUN, WANG, 2001); sendo que um aumento sinérgico da viscosidade foi observado em soluções de xantana com outros polissacarídeos de plantas (LACHKE, 2004) e mais especificamente com amido (KIM, YOO, 2006). Filmes a base de amido, se beneficiam da adição de goma xantana como agente de brilho (CHEN; NUSINOVITCH, 2000) e melhorador das propriedades mecânicas, como, por exemplo, o aumento da percentagem de alongação dos filmes, já observada em filmes de amido de mandioca pela adição de goma xantana desacetilada (VEIGA-SANTOS et al., 2005a). Foi atribuída também à xantana a propriedade de diminuir a velocidade de cristalização e envelhecimento de filmes à base de amido (YOSHIMURA, TAKAYA, NISHINARI, 1999).

**Tabela 1** – Aplicações e propriedades da goma xantana

<b>Aplicação</b>	<b>Propriedades</b>
<b>Indústria alimentícia</b>	
Sucos, bebidas, chocolates, pickles, polpa de frutas	Agente suspensor e espessante
Comidas enlatadas, geléias, produtos lácteos	Comportamento pseudoplástico assegura conveniente diminuição da viscosidade durante o processamento Agente gelificante
Comidas congeladas, molhos	Favorece a estabilidade e viscosidade de emulsões e suspensões, melhora a estabilidade de congelamento-descongelamento dos produtos
Produtos de panificação	Melhora a textura, a palatabilidade e o sabor de pães. Pode substituir o glúten
<b>Indústria Química</b>	
Agricultura	Controle da ação de fungicidas, herbicidas, pesticidas e fertilizantes
Tintas e corantes	Estabilizante e emulsificante para corantes tixotrópicos, compatível com outros espessantes e corantes hidrossolúveis, promove aplicação fácil e homogênea
Cerâmicas	Agentes suspensores para partículas pesadas em coberturas cerâmicas. Mantém viscosidade apropriada e poder lubrificante da suspensão
Manufatura de papéis	Filme argiloso para acabamento de papel. Modificador de reologia para filmes recobrimdo grandes rolos de prensa de papel
Têxtil	Agente suspensor para corantes e pigmentos
Abrasivos, adesivos, polidores, cremes dentais, explosivos gélicos	Controlador de viscosidade Modificador de escoamento

**Fonte:** Lachke (2004).

### 2.1.3 Plastificante – Glicerol

A adição de plastificantes é necessária para melhorar as propriedades mecânicas de filmes plásticos produzidos a partir de amido (MALI et al., 2005; THARANTHAN, 2005). Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças. Levam a um decréscimo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ou seja, favorecem a transição do material de um estado vítreo, caracterizado por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e por uma maior rigidez, para um estado borrachento ou gomoso, de maior mobilidade molecular e flexibilidade. O decréscimo da  $T_g$  se reflete nas propriedades mecânicas: pode-se perceber um decréscimo da força na perfuração e tração e o aumento da deformação dos filmes nesta situação (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; VAN SOEST; KNOOREN, 1997).

Na realidade, os plastificantes influenciam todas as propriedades funcionais dos filmes, não só as propriedades mecânicas. A permeabilidade ao vapor de água tende a aumentar com o incremento do teor de plastificantes hidrofílicos, como é o caso dos polióis. De acordo com McHugh e Krochta (1994), o aumento do teor de plastificante leva ao aumento da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, ou seja, o plastificante se liga às moléculas do biopolímero, aumentando a mobilidade e diminuindo a densidade entre as suas moléculas, facilitando a transmissão dos gases através do material.

Dentre os plastificantes mais utilizados em filmes de amido estão os polióis, sendo o glicerol o mais empregado. O glicerol é um composto orgânico, de baixa massa molar, compatível com o amido e outros biopolímeros, que apresenta comprovada ação positiva sobre as propriedades mecânicas dos filmes produzidos a base de amido (LOURDIN et al., 1997; MALI et al., 2004a, 2005; 2006). A goma xantana também apresenta alta compatibilidade com polióis, na proporção de 1 de xantana para até 50 de plastificante (VANDERBUILT, 2004), o que pode ser uma vantagem no desenvolvimento de materiais a base de blends poliméricas de amido e xantana.

A proporção adequada entre amido e glicerol depende do tipo de amido empregado e, de acordo com os dados de literatura, são necessários em

torno de 20-25 g de glicerol/100 g de amido de mandioca (COSTA, 2008; MALI et al., 2002; SAKANAKA, 2007).

Na última década, a produção mundial de glicerol sofreu um salto, impulsionado pelo aumento da produção de biodiesel. O biodiesel é um combustível produzido a partir da transesterificação de óleos e gorduras, sendo o glicerol o principal co-produto deste processo. No Brasil, a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, estabelece a obrigatoriedade da adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel até 2013. Entre 2008 e 2013, poderão ser usadas misturas com até 5% de biodiesel e, a partir daí, os 5% serão obrigatórios, o que só contribuirá com aumento da produção e queda de preço do glicerol (SUAREZ, MENEGHETTI, 2007).

## 2.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

### 2.2.1 Produção de Filmes por *Casting*

Esta técnica, útil para formação de filmes por deposição é simples e consiste na desidratação de um determinado volume de solução filmogênica depositado de maneira controlada em um suporte de área conhecida e de superfície lisa e plana (DONHOWE, FENNEMA, 1994). A solução filmogênica é obtida à partir da dispersão dos polímeros em determinado volume de água, à quente e com agitação constante.

A obtenção de um filme empregando-se a técnica de *casting* está relacionada com o grau de coesão entre as moléculas do filme. Alguns fatores determinantes dessa coesão são: a estrutura química do biopolímero, as condições de produção (tempo e temperatura de secagem, técnica de evaporação do solvente e umidade relativa), a presença de plastificante, o tipo de plastificante e a espessura do filme. A coesão do filme é favorecida pela alta ordenação das cadeias poliméricas. A evaporação excessiva do solvente ou o resfriamento pode levar à formação de filmes pouco coesos, devido à imobilização prematura do polímero (GONTARD, GUILBERT, 1996). O tempo de secagem também determina as propriedades mecânicas de filmes produzidos por *casting*, uma vez que quanto

maior o tempo de evaporação, maior será a tendência a formação de cristais, os quais criam áreas de baixa elasticidade, formando filmes com tendência ao rompimento (RINDLAV, HULLEMAN, GATENHOLM, 1997).

O método de *casting* tem sido largamente utilizado para a produção laboratorial de filmes de amido. Suas principais vantagens para essa finalidade são a facilidade de produção, a capacidade de se produzir em escala bastante baixa, com a utilização de pouca matéria-prima e a não exigência de equipamento especializado para a sua execução. Para a produção industrial, entretanto, a produção em escala baixa e a não utilização de equipamento especializado que promova uma maior padronização dos lotes produzidos se constituem em uma grande limitação do processo. Poucos autores tem se dedicado a utilizar e comparar os dois métodos para uma mesma formulação. Ao comparar filmes de amido contendo diferentes plastificantes e produzidos pelos métodos de *casting* e extrusão, Galdeano et al (2009) observaram que os filmes apresentavam diferentes padrões de cristalinidade, além disso, os filmes produzidos por *casting* apresentaram maior resistência mecânica e menor permeabilidade ao vapor de água do que o material laminado produzido por extrusão. Isso pode se dever ao fato de que as cadeias de amido expostas a altas temperaturas e alto grau de cisalhamento da extrusão podem ser degradadas, formando um grande número de moléculas menores, que interagem formando pequenos grupamentos, diminuindo a continuidade e coesão da matriz e abrindo espaços que podem fragilizar o filme. Nos filmes produzidos por *casting* as moléculas se encontram mais intimamente empacotadas, tornando o filme mais resistente e menos permeável.

### 2.2.2 Produção de Filmes por Extrusão

A extrusão termoplástica é um processo contínuo que visa, através da ação combinada de calor, pressão e atrito mecânico, produzir modificações na estrutura do material processado, como por exemplo, a gelatinização do amido (EL DASH, 1981). A combinação de agitação, temperatura e pressão durante o processo de extrusão cria muitas oportunidades para transformações moleculares, como no

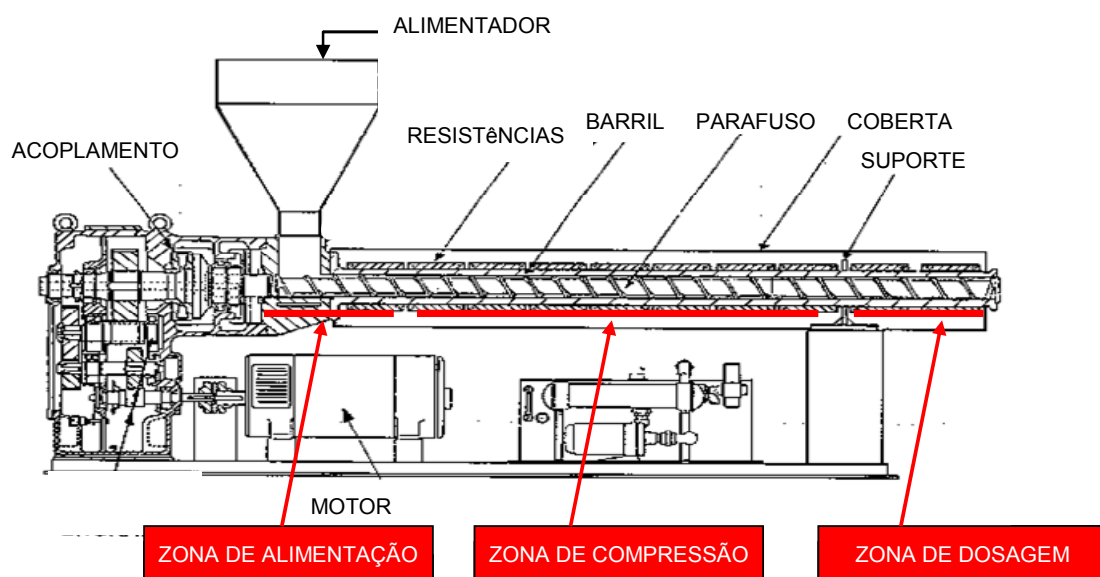
caso da, degradação do grânulo de amido, com ruptura das suas regiões cristalinas e perda da sua integridade (WASSERMAN, WEN, CHAN, 1992).

A extrusora é um equipamento de processamento de materiais que se comporta como um trocador de calor entre as paredes do cilindro, a rosca e o material (FERDINAND et al., 1990), desempenhando assim a função de reator químico de processamento de alimentos e polímeros em geral. Extrusoras são utilizadas para misturar, cozinhar, gelatinizar e esterilizar materiais a temperaturas de até 250°C, sob altas pressões (até 25 MPa), em um espaço de tempo de 1 a 2 minutos.

No processamento de filmes biodegradáveis a extrusão se torna especialmente atrativa devido a rapidez de produção e do menor espaço e tempo requeridos, em comparação à técnica de *casting* (SOTHORNVIT et al., 2007), além de ser o processo empregado para a produção da maioria dos filmes sintéticos convencionais existentes. Apesar dessas vantagens, o processo de extrusão exige um controle acurado, devido ao número de variáveis envolvidas, São chamadas variáveis independentes ou fatores aquelas ligadas diretamente aos atributos de qualidade do produto e são chamadas de variáveis dependentes ou respostas, aquelas que mudam em função das variáveis independentes (HUBER, 1991). As variáveis independentes compreendem: a composição e umidade da matéria-prima, geometria do parafuso, configuração da matriz, velocidade do parafuso, temperaturas das jaquetas, pré-condicionamento (aquecer com vapor ou umedecer) e taxa de alimentação e as variáveis dependentes incluem viscosidade, taxa de cisalhamento, taxa de fluxo, pressão, energia, tempo de residência, temperatura e características do produto (HARPER, 1981). A variação desses parâmetros afeta diretamente as característica e qualidade do produto final.

Existem dois tipos de extrusoras, as chamadas monorosca, que possuem apenas uma rosca sem fim e as de dupla rosca, que possuem duas roscas que giram simultânea e coordenadamente. As extrusoras monorosca são mais simples do que as extrusoras de rosca dupla tanto do ponto de vista construtivo, quanto em relação à sua operação. Existem roscas de um estágio e de dois estágios, sendo a rosca de um estágio considerada a rosca clássica, e geralmente se divide em três zonas: (MANO, MENDES, 1999) (Figura 3):

- a) Zona de alimentação: na qual o material transportado do funil de alimentação para o corpo da extrusora. Esta zona geralmente corresponde a 20 a 25% do comprimento total da rosca e se caracteriza por pouca compressão do material. Nessa área o material é progressivamente aquecido e preparado para a próxima fase;
- b) Zona de compressão: corresponde a aproximadamente 40 a 50% do comprimento total da rosca, sendo caracterizada pela progressiva redução da profundidade do canal (região entre a rosca e o cilindro). Nessa região da rosca o composto sofre todo o processo de plastificação e homogeneização;
- c) Zona de dosagem ou de alta pressão: o composto completamente fundido e homogeneizado é preparado para alimentar a matriz. A zona de dosagem é caracterizada pela altura constante da região entre a rosca e o cilindro, agindo como um dispositivo de bombeamento do composto fundido para a matriz. A matriz da extrusora pode ter várias configurações determinando a forma e a textura do material extrusado (HARPER, 1979).

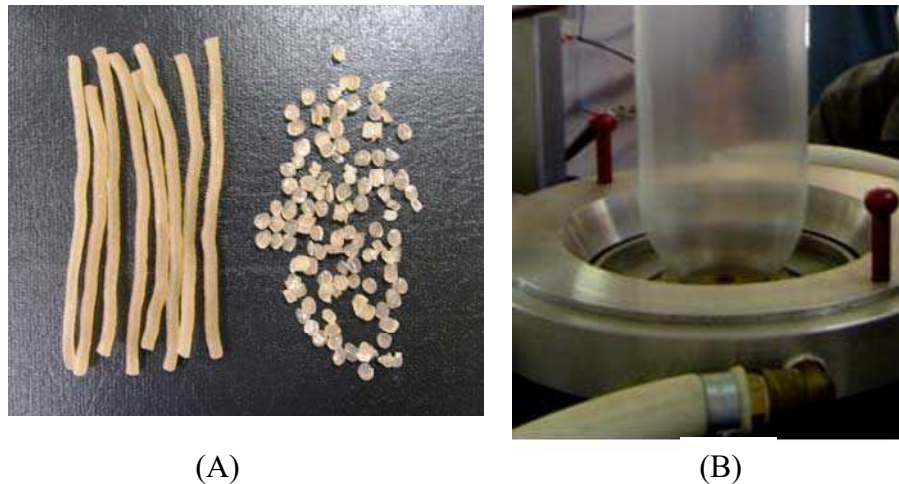


**Figura 3** – Esquema de uma extrusora monorosca

Fonte: adaptado de <http://www.empaquesplasticos.com/epmp1den.htm>

Filmes ou películas podem ser obtidas tanto por processo de balão (filme soprado), como mediante matrizes planas. Filmes rígidos ou semi rígidos extremamente delgados, com espessuras inferiores a 20 micra, são obtidos pelo processo de balão (RODOLFO Jr. et al., 2002) (Figura 4).

Normalmente, o material é extrusado uma ou duas vezes para se obter a homogeneização e plastificação dos componentes da mistura filmogênica. Os *pellets* obtidos após esse processamento inicial passarão pela extrusora mais uma vez (Figura 4). Nesse caso, a extrusora alimenta uma matriz tubular, cujo anel de saída tem abertura bastante delgada, produzindo um filme de camada dupla. O tubo fino assim extrusado sofre então expansão por meio de ar que é soprado no espaço interno do tubo, e que fica confinado em forma de um balão, como ilustra a Figura 4 (MANO; MENDES, 1999). A expansão promove conseqüente redução da espessura do filme com o aumento da largura do balão. Ao sair, a película é resfriada tanto pelo ar insuflado dentro da bolha como pelo contato com o ar do ambiente. O balão resfriado é então cortado gerando uma folha de filme plástico. (RODOLFO Jr. et al., 2002).



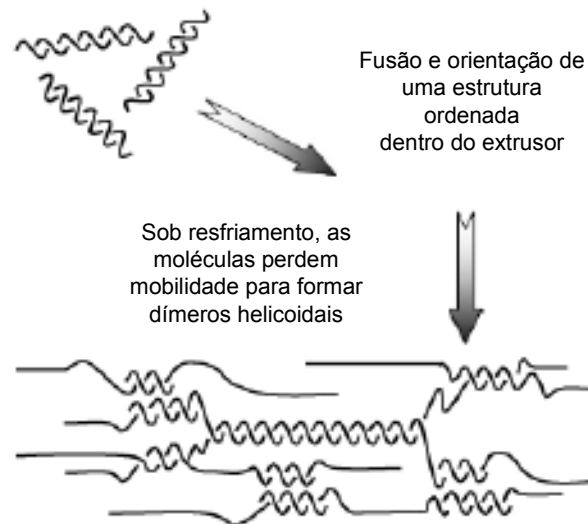
**Figura 4** – Mistura extrusada de amido e goma xantana: (A) Pellets resultantes do processo de extrusão de misturas de amido e goma xantana após duas passagens por matriz tipo espaguete e corte; (B) balão termoplástico produzido por uma matriz de tubular de sopro.

Durante a extrusão, as moléculas de biopolímeros sofrem alinhamento no sentido do fluxo da extrusora e, no caso de filmes preparados por

sopro, também no sentido da expansão do balão. As altas condições de temperatura e pressão promovem a abertura das estruturas secundárias, terciárias e quaternárias dos polímeros, expondo as cadeias principais e facilitando assim a interação intermolecular, muitas vezes com quebra das cadeias laterais e rearranjo de pontes de hidrogênio (LAI, KOKINI, 1991).

Na extrusão termoplástica da mistura de amido e glicerol observa-se uma mudança estrutural durante a qual o amido é gelatinizado perdendo sua estrutura organizada original e formando uma massa plástica e viscosa através da passagem pela extrusora (CHANG, MARTINEZ-BUSTOS, LARA, 1998). Este processo promove a formação de ligações intermoleculares entre as estruturas de dupla hélice das moléculas de amilose e amilopectina. O aparecimento de ligações cruzadas forma uma estrutura cristalina ainda mais rígida e fortalece a estrutura polimérica reticular formada. Filmes contendo porcentagem maior de amilose demonstram uma melhor formação de filmes termoplásticos (THARANATHAN, 2005). A proporção amido-plastificante e a temperatura na área de compressão da extrusora influenciam fortemente a gelatinização do amido por extrusão (CASE, HAMANN, SCWARTZ, 1992). Para amido de batata e milho observou-se que um aumento da temperatura acima de 190°C levou a uma pronunciada diminuição da alongação na ruptura com aumento da força de tração e do módulo de Young, significando diminuição da flexibilidade do filme devido a presença de cristais (WALENTA et al., 2001).

Importantes modificações conformacionais ocorrem quando a xantana é submetida à extrusão. O estresse mecânico, as altas pressões e temperaturas às quais o material é submetido provocam uma mudança da estrutura helicoidal original das moléculas, promovendo uma aproximação das cadeias laterais e cadeia principal, transformando as moléculas helicoidais em bastões rígidos e causando a quebra das ligações intermoleculares originais. Durante a fase de resfriamento, ao sair do extrusor, o material resultante é formado por uma rede contínua, mantida por estruturas helicoidais de diferentes comprimentos intercaladas por uma grande proporção de material amorfo não helicoidal (SERENO, HILL, MITCHELL, 2007), conforme observado na Figura 5.



**Figura 5** – Modelo da organização molecular de goma xantana após extrusão e resfriamento (SERENO, HILL, MITCHELL, 2007).

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

### 2.3.1 Propriedades Óticas

As propriedades óticas de filmes biodegradáveis destinados à produção de embalagens podem exercer um papel decisivo na escolha de sua aplicação. Embora em muitos casos a embalagem plástica transparente e brilhante seja desejável, para alguns produtos, que necessitam proteção contra a incidência de luz, a embalagem opaca pode ser ideal (PETERSEN et al., 1999).

A avaliação da opacidade de filmes plásticos leva em consideração dois parâmetros: a opacidade interna, que é a média dos diferentes índices de refração devido à incidência da luz em regiões do filme com diferentes arranjos moleculares e cristalinidade; e a opacidade externa que é a média dos diferentes índices de refração decorrentes da incidência da luz na superfície irregular do polímero. A opacidade externa é a que mais contribui para a opacidade total do polímero (SAKANAKA, 2007, apud PEACOOK, 2000).

### 2.3.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes a base de biopolímeros podem ser consideradas as mais restritivas, já que, em geral, estes materiais devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, para proteger e reforçar a estrutura dos alimentos e, ainda, devem ser flexíveis, para adaptar-se a possíveis deformações sem romper-se (SOBRAL, 2000).

As propriedades mecânicas dependem fortemente da formulação (macromolécula, solvente, plastificante, ajustador de pH) e do processo de obtenção. Dentro da formulação, o teor de plastificante, como já citado, é um importante fator capaz de alterar o perfil de propriedades mecânicas de um filme de amido. Filmes de amido sem plastificantes são resistentes e elásticos, sendo que, à medida que se aumenta o teor de plastificante, estes materiais se tornam mais flexíveis e deformáveis (MALI et al., 2004a, 2005). Os plastificantes atuam diminuindo as forças intermoleculares entre as cadeias de amido, provocando redução da temperatura de transição vítrea e, de modo geral, diminuindo a resistência e aumentando a flexibilidade dos filmes com o incremento da concentração do plastificante (BILIADERIS, 1992; GONTARD, GUILBERT, CUQ, 1993; VAN SOEST, VLIEGENTHART, 1997).

De acordo com o tipo de deformação que o material apresenta ele poderá ser classificado em elástico, plástico, ou misto. A deformação elástica é reversível, enquanto a deformação plástica é irreversível. Também chamada de deformação não-elástica ou viscosa, a deformação plástica é acompanhada pelo deslocamento permanente dos átomos das moléculas poliméricas. A elasticidade avalia a flexibilidade do material ou seja, sua capacidade de resistir à deformação quando submetido à tração. Este parâmetro depende de fatores como a natureza química do material, a temperatura e a velocidade de deformação (MANO, MENDES, 1999).

Mali et al. (2006) observaram que, dentre os filmes de amido, os de mandioca apresentavam menor resistência e maior flexibilidade comparados aos filmes obtidos de amidos de outras fontes, como milho e inhame. Observaram também um decréscimo do Módulo de Young e da resistência à ruptura em filmes plastificados com glicerol, quando comparados aos não plastificados.

A umidade e temperatura de armazenamento também causam alterações importantes nas propriedades mecânicas de filmes obtidos à partir de amido (MALI et al., 2006; VAN SOEST, KNOOREN 1997), uma vez que moléculas pequenas como a água podem facilmente se interpor dentre as camadas poliméricas, enfraquecendo as ligações entre polímeros. Por causa disso, as propriedades mecânicas devem ser medidas sob diferentes valores de umidade ambiente.

Os efeitos da adição de xantana sobre as propriedades mecânicas de filmes de amido são ainda pouco estudados. Veiga-Santos et al (2005a) estudaram os efeitos da adição de xantana acetilada e desacetilada sobre filmes de amido, preparados por *casting* e, constataram que, a adição de xantana desacetilada causou um aumento da elongação, enquanto nenhuma melhora foi observada com a adição de xantana acetilada. Isto foi explicado pelo fato de que a remoção destes grupos laterais permitiu uma melhor associação com rede formada pelas moléculas de amido, aumentando a viscoelasticidade, o que elevou o alongamento na ruptura destes filmes comparados aos filmes contendo xantana acetilada. Mudanças conformacionais das gomas tem sido observadas como decorrência de desacetilação ou desacilação das moléculas, estas mudanças promovem modificações das propriedades reológicas e viscoelásticas dos polímeros (MORRIS et al, 1996)

### 2.3.3 Propriedades de Barreira

A Norma ASTM D638-95 (1996) define permeabilidade ao vapor de água (PVA) como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura definidas (ASTM, 1996). Permeabilidade não deve ser confundida com transmissão através de poros. A verdadeira permeabilidade consiste em um processo de solução e difusão no qual o vapor se dissolve em um dos lados do filme e então, se difunde para o outro lado.

A natureza química dos polímeros é muito importante nas suas propriedades de barreira. Filmes altamente polares, contendo grupamentos hidroxilas, como os polissacarídeos e proteínas, exibem alto grau de ligações de hidrogênio e apresentam propriedades de barreira à umidade pobres. Por outro lado, materiais hidrofóbicos, como os lipídios, exibem um efeito reverso, atuando como excelentes barreiras à umidade (PASCAT, 1986).

De acordo com Pascat (1986), os principais fatores que interferem nas propriedades de barreira de materiais poliméricos são: (1) a estrutura da cadeia polimérica e o efeito do empacotamento destas cadeias. Cadeias simples e lineares, como as da amilose, formam estruturas compactas, diminuindo a permeabilidade dos filmes. Cadeias poliméricas com grupos laterais volumosos apresentam um empacotamento frouxo, resultando em um aumento a permeabilidade; (2) o grau de cristalinidade das cadeias poliméricas, uma vez que as estruturas cristalinas são extremamente compactas, tendendo a ser impermeáveis. Materiais lipídicos, por exemplo, que tendem a existir em muitos estados cristalinos, possuem baixa permeabilidade ao vapor de água; (3) a temperatura de transição vítrea característica do filme, isto é, polímeros armazenados acima da  $T_g$ , estão em estado gomoso, no qual a mobilidade das cadeias tende a aumentar a permeabilidade do material; já os polímeros armazenados sob temperaturas abaixo da  $T_g$ , estão no estado vítreo, sendo rígidos e quebradiços e tendendo a ter permeabilidade bastante baixa; (4) a orientação das cadeias nos filmes poliméricos, assim como, ligações cruzadas entre as cadeias também são fatores de decréscimo dos valores de permeabilidade devido à redução do espaço de difusão. O efeito é mais proeminente para vapores de tamanho molecular alto e, finalmente (5) as condições experimentais como a umidade relativa e a temperatura, que possuem um efeito exponencial sobre a permeabilidade de filmes biopoliméricos. A quantidade de umidade absorvida pelo filme em determinadas condições de temperatura e umidade relativa tem efeito significativo nas propriedades de barreira.

O cálculo das isotermas de sorção é bastante útil para se prever a capacidade de absorção de água de filmes hidrofílicos (MALI et al., 2005). O coeficiente de solubilidade dos materiais é igual à primeira derivada do modelo de Guggenheim-Anderson e Boer (Figura 6). Este modelo tem sido considerado o mais versátil para descrever isotermas de sorção de alimentos pois apresenta um bom

ajuste dos dados da isoterma experimental de filmes de polímeros naturais (MALI et al., 2005 apud BIZOT, 1984 ).

$$X_w = \frac{C * k * m_0 * a_w}{[(1 - k * a_w)(1 - k * a_w + C * k * a_w)]}$$

onde:

$X_w$  = umidade de equilíbrio (g água / g massa seca)

$m_0$  = teor de água na monocamada

$a_w$  = atividade de água => URE / 100

$C$  = constante de Guggenheim => calor de sorção na primeira camada

$k$  = calor de sorção das multicamadas

**Figura 6** – Modelo de Guggenheim-Anderson e Boer para cálculo de isotermas de sorção de umidade.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

Goma xantana e glicerol foram obtidos da Synth (São Paulo – SP) e o amido de mandioca adquirido da Indemil Ltda (Paranavaí – PR). Silica gel, cloreto de cálcio, cloreto de lítio, cloreto de magnésio, cloreto de potássio, cloreto de sódio, brometo de sódio e cloreto de bário, utilizados para elaboração de soluções saturadas para condicionamento dos filmes foram obtidos da Cinética Química Ltda (São Paulo – SP).

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Produção de Filmes

###### 3.2.1.1 Processo de *casting*

Para a produção de filmes através da técnica de *casting*, o amido (3% p/p) foi adicionado à água destilada contendo glicerol (20% do total de sólidos na solução filmogênica), sendo a mistura aquecida até aproximadamente 70°C sob agitação vigorosa e constante. Nas formulações contendo goma xantana, esta foi adicionada à solução filmogênica nas proporções de (2, 4, 6, 8 e 10% do total de sólidos da formulação) quando a temperatura da mistura se encontrava próxima a 70°C, um pouco antes do início da gelatinização do amido. A mistura foi então mantida a temperaturas de 70 – 90°C e sob agitação vigorosa e constante até a completa dispersão da xantana (de 10 – 40 minutos). As bolhas foram retiradas deixando-se o béquer contendo a mistura em ultrassom por 15 minutos, após os quais as soluções foram vertidas em placas acrílicas apropriadas de dimensões 10 x

20 cm. Cada placa recebeu 100g da solução filmogênica, resultando em filmes padronizados com 15 mg de sólidos por cm<sup>2</sup>. As placas contendo as soluções filmogênicas foram então colocadas em forno de circulação de ar quente a 60°C por aproximadamente 8 horas para a evaporação da água. Os filmes já secos foram retirados das placas e armazenados a temperatura e umidade ambiente até o condicionamento e utilização.

### 3.2.1.2 Processo de extrusão

Para a produção dos filmes por extrusão, foram produzidos *pellets* de amido de mandioca e glicerol (20%), e mais cinco formulações com a adição de goma xantana (2, 4, 6, 8 e 10% do total de sólidos da formulação) em extrusora laboratorial monorosca, marca BGM modelo EL-25 com rosca de 25 mm de diâmetro e 700 mm de comprimento. Os *pellets* foram extrusados uma segunda vez para homogeneização e, em seguida, foram alimentados à mesma extrusora, desta vez acoplada a uma torre de balão para a elaboração de filmes tubulares por sopro, com matriz circular para a formação do balão de 50 mm de diâmetro (Figura 7). As temperaturas utilizadas na extrusão, desde a zona de aquecimento até a matriz foram: 120/130/120/120°C para a peletização e 120/130/120/130°C para a formação dos balões. A velocidade da rosca foi mantida em 35 rpm. Os filmes prontos foram cortados em tamanho adequado e armazenados a temperatura e umidade ambiente até o condicionamento para caracterização.

## 3.2.2 Caracterização dos Filmes

### 3.2.2.1 Aparência

#### 3.2.2.1.1 Avaliação subjetiva

As amostras foram analisadas quanto à homogeneidade, manuseabilidade e resistência ao rasgamento de acordo com metodologia proposta por Mali (2002), sendo classificadas de acordo com sua performance em: excelente (++++), bom (+++), regular (++) , deficiente (+).

#### 3.2.2.1.2 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual de resolução 1 $\mu$ m (Mitutoyo, São Paulo). A espessura final foi fixada como sendo a média aritmética de 10 medidas aleatórias sobre a área do filme.

#### 3.2.2.1.3 Opacidade

Corpos de prova (40 x 40 mm) foram condicionados a 65% UR, 25°C por 5 dias. A medida da opacidade das amostras foi determinada de acordo com Sobral (2000) utilizando colorímetro BYK Gardner. O equipamento relaciona a opacidade da amostra com relação a um padrão branco ( $Y_b$ ) e com relação a um padrão preto ( $Y_p$ ), conforme a equação 1, fornecendo resultados de opacidade entre 0 a 100%. Todos os testes foram realizados em triplicata.

$$Y = \frac{Y_P}{Y_b} * 100 \quad (1)$$

### 3.2.2.2 Microestrutura

#### 3.2.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de superfície e de fratura dos corpos de prova foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI QUANTA 200 (Oregon - EUA) pertencente ao laboratório de microscopia da UEL. As amostras, previamente secas em forno em forno com circulação de ar quente a 70°C por 3 horas, foram fraturadas em nitrogênio líquido e, mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio por 1 semana. As amostras foram então cobertas por um película de ouro e as imagens foram registradas a 15 e 20kV.

#### 3.2.2.2.2 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar a possível ocorrência de interação entre as moléculas de goma xantana e amido, os filmes foram avaliados por FTIR utilizando o método de leitura da amostra em pastilha de brometo de potássio (KBr). Amostras dos filmes foram colocados em estufa com circulação de ar a 70°C por 3 horas ou até secagem completa, pulverizadas e mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio por 1 semana. Após esse período, as amostras pulverizadas e secas foram incorporados ao KBr e submetidas a alta pressão para a produção de pastilhas. O ensaio foi conduzido em aparelho Shimadzu FTIR - 8300 com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando escala de 4000 a 400cm<sup>-1</sup>. Foram tomadas 200 varreduras de cada amostra. Os resultados foram integrados por programa Shimadzu Hyper IR.

### 3.2.2.3 Propriedades mecânicas

#### 3.2.2.3.1 Teste de tração

As propriedades de tração foram analisadas utilizando-se um texturômetro da marca Stable Micro Systems modelo TA.TX2i de acordo com as Normas da *American Society for Testing and Material* – (ASTM D882-91, 1996).

Os corpos de prova foram selecionados de acordo com a espessura, permitindo uma variação de no máximo 10%, e colocados a 25 °C em dessecadores separados contendo soluções salinas saturadas de modo a se obter diferentes condições de umidade relativa (32, 64 e 95%) (ROCKLAND, 1960) por 72 horas.

As amostras foram então cortadas (25,4 x 100 mm) e ajustadas entre as garras do aparelho com uma distância inicial de 50 mm. Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade constante de 500 mm/min até a ruptura.

Foram determinadas as seguintes propriedades de tração: (a) resistência máxima à tração (MPa); (b) alongação na ruptura (%) e (c) módulo de Young (Mpa), calculadas pelas relações a seguir:

$$\text{Resistência máxima à tração} = \frac{F_{\text{máx}}}{A_{\text{min}}}$$

(a) onde :

$$F_{\text{máx}} = \text{força máxima registrada (N)}$$

$$A_{\text{min}} = \text{área mínima inicial da amostra (m}^2\text{)}$$

$$\text{Alongação na ruptura} = \frac{A_T}{DG} * 100$$

(b)

onde :

$$A_T = \text{alongamento total da amostra até a ruptura (m)}$$

$$DG = \text{distância inicial entre as garras (m)}$$

$$\text{Módulo de Young} = \frac{F_i}{A} * \frac{DG}{A_1} 100$$

onde :

(c)  $F_i$  = força registrada no ponto  $i$  (N)

$$A = \text{área média inicial da amostra (m}^2\text{)}$$

$$A_1 = \text{alongamento total da amostra no ponto } i \text{ (m)}$$

$$DG = \text{distância inicial entre as garras (m)}$$

### 3.2.2.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA foi determinada gravimetricamente, de acordo com as normas da ASTM E96-00 (2000) com algumas modificações. Cada amostra de filme, em triplicata, foi colocada em uma abertura circular de 60 mm de uma célula de permeabilidade e selada de modo a garantir que a transferência de vapor de água ocorresse exclusivamente através do filme. O conjunto foi colocado em dessecador a 25°C contendo solução saturada de NaCl que propiciou ambiente com 75% UR, tendo a célula de permeabilidade sido parcialmente preenchida com CaCl<sub>2</sub> de modo a se obter 0% de umidade relativa (UR) no seu interior. Após um período de equilíbrio de 3 horas, as células foram pesadas em intervalos regulares, até a obtenção de uma taxa constante de ganho de peso. O aumento de peso (g) foi registrado e plotado em gráfico em função do tempo (s). O coeficiente angular de cada reta foi calculado pela regressão linear no regime constante ( $r^2 > 0,99$ ) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$PVA = \frac{g}{t} * \frac{e}{A\Delta P}$$

onde:

$g / t$  (gramas / s) = coeficiente angular

$A$  = área de permeação ( $m^2$ )

$e$  = espessura média dos filmes (m)

$\Delta P$  = diferença de pressão de vapor de água (KPa)

### 3.2.2.5 Isotermas de adsorção de umidade

Amostras de filmes (40 x 40 mm) foram desidratadas por 14 dias a 0% umidade relativa em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro, sendo então colocadas em dessecadores separados contendo as umidades relativas desejadas (32; 43; 58; 75 e 90%) através do emprego de soluções saturadas de sais (Tabela

2). Os dessecadores foram então armazenados em incubadora do tipo B.O.D. por 1 semana a 25°C para o estabelecimento da umidade de equilíbrio. A absorção de umidade de cada amostra foi determinada gravimetricamente, pela perda de massa pela secagem em estufa a 105°C (ASTM D883-99, 2000), as amostras foram processadas em triplicata. O modelo de Guggenheim, Anderson e Bôer (GAB) foi utilizado para representar os dados da isoterma (Figura 6).

**Tabela 2 – Umidades relativas de equilíbrio das soluções salinas saturadas a 25°C.**

<b>Sal</b>	<b>URE</b>
Cloreto de magnésio (MgCl <sub>2</sub> )	32
Carbonato de potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	43
Brometo de sódio	58
Nitrito de sódio	65
Cloreto de sódio (NaCl)	75
Cloreto de bário (BaCl <sub>2</sub> )	90

**Fonte:** Rockland (1960).

### 3.2.2.6 Análise Estatística

Análise de variância (ANOVA), teste Tukey de comparação de médias ( $p \leq 0,05$ ) e teste t de student ( $p \leq 0,05$ ) foram realizados empregando o software Statistica 7.0 (Statsoft, OK, USA).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 APARÊNCIA

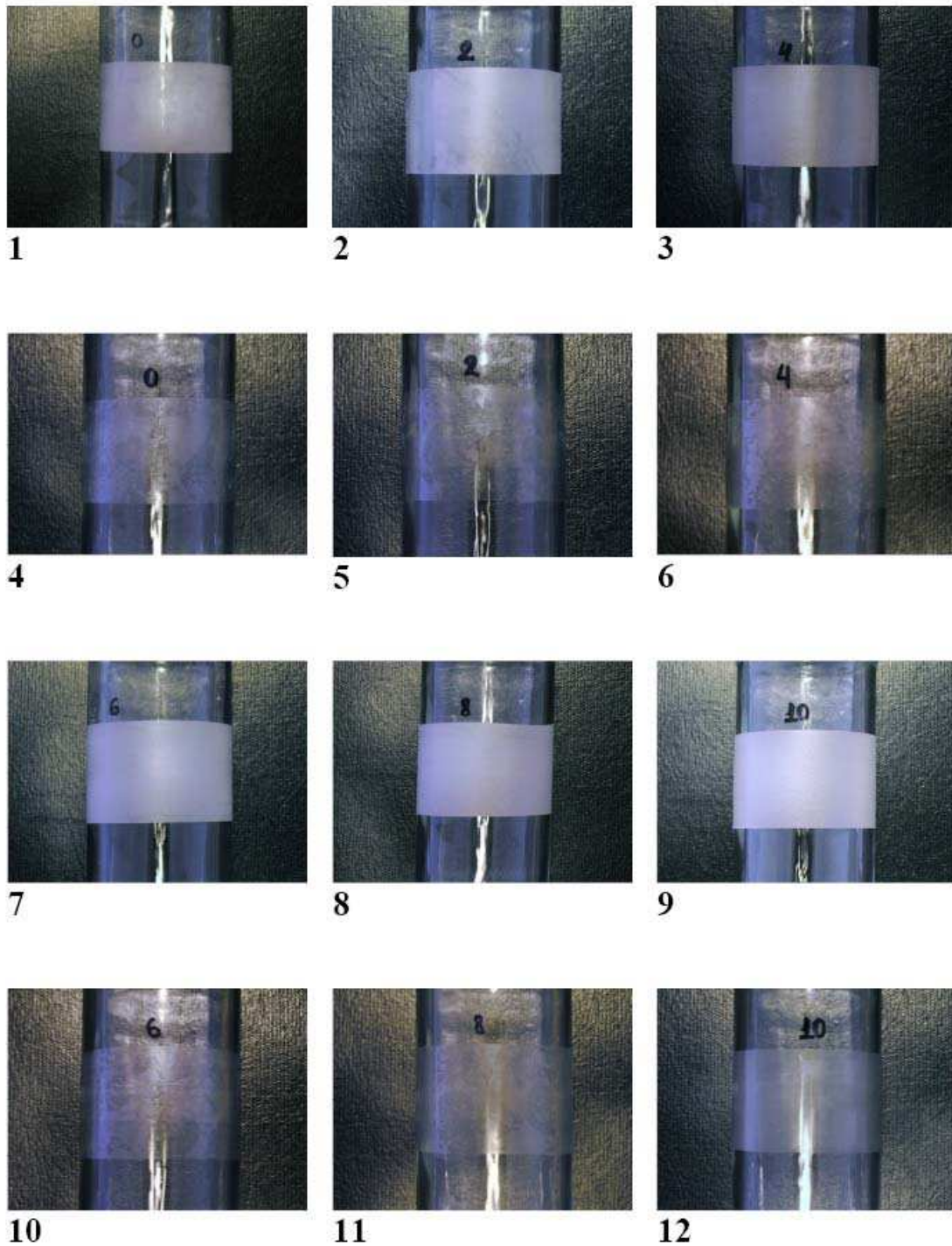
#### 4.1.1 Avaliação Subjetiva

Observou-se uma grande diferença entre filmes produzidos por *casting* e por extrusão, principalmente no que se refere à aparência e à homogeneidade (Tabela 3). Enquanto todos os filmes produzidos por *casting* apresentaram a aparência de um plástico transparente, os filmes produzidos por extrusão se apresentaram opacos, estriados e rugosos (Figura 7).

**Tabela 3** – Análise subjetiva de filmes produzidos por extrusão e *casting*

Filmes produzidos por “casting”				
[goma xantana] %	Homogeneidade	Manuseabilidade	Resistência ao rsgamento	Aparência
0	++++	++++	+	plástico transparente
2	++++	++++	+	plástico transparente
4	++++	++++	+	plástico transparente
6	+++	++++	+	plástico transparente
8	+++	++++	+	plástico transparente
10	++	++++	+	plástico transparente
Filmes produzidos por extrusão				
[goma xantana] %	Homogeneidade	Manuseabilidade	Resistência ao rsgamento	Aparência
0	+	+++	++	plástico opaco estriado
2	+	+++	+	plástico opaco estriado rugoso
4	+	+++	+	plástico opaco estriado rugoso
6	+	+++	++	plástico opaco estriado rugoso
8	++	+++	++	plástico opaco estriado rugoso
10	++	+++	++	Plástico grosso opaco estriado rugoso

*Excelente (++++), bom (+++), regular (++), deficiente (+)*



**Figura 7** – Filmes de amido termoplástico e goma xantana produzidos por extrusão e *casting*: (1) amido puro, extrusão; (2) amido + xantana 2%, extrusão (3) amido + xantana 4%, extrusão; (4) amido puro, *casting*; (5) amido + xantana 2%, *casting*; (6) amido + xantana 4%, *casting*; (7) amido + xantana 6%, extrusão; (8) amido + xantana 8%, extrusão; (9) amido + xantana 10%, extrusão; (10) amido + xantana 6%, *casting*; (11) amido + xantana 8%, *casting*; (12) amido + xantana 10%, *casting*.

A aparência opaca foi uma característica encontrada em todos os filmes processados por extrusão, mesmo na formulação que não continha goma xantana. A presença de rugosidades, entretanto, está associada aos filmes contendo goma xantana (Tabela 3) e a intensidade desta característica aumentou com o aumento da sua concentração. Possivelmente, a rugosidade corresponda à estrutura formada pela xantana após a extrusão, ou seja, a formação de uma matriz helicoidal composta por um misto de estruturas helicoidais de tamanhos variados, intercaladas por zonas amorfas, isto é, uma estrutura mais desorganizada que a inicial, de acordo com a estrutura da xantana extrusada proposta por Sereno, Hill e Mitchell (2007).

Todas as formulações levaram à formação de filmes flexíveis e de fácil manuseabilidade, com boa resistência à dobradura e amassamento., no entanto, com baixa resistência ao rasgamento (Tabela 3).

#### 4.1.2 ESPESSURA

Apesar da aparência mais grosseira dos filmes produzidos por extrusão, principalmente os com maior quantidade de goma xantana, que se mostraram mais rugosos, o processo de produção dos filmes não afetou a sua espessura ( $p \leq 0,05$ ) (Tabela 4). Assim como o processo de produção, as diferentes quantidades de goma adicionadas não afetaram a espessura dos filmes ( $p \leq 0,05$ ) (Tabela 4). Esta uniformidade na espessura dos filmes é de suma importância para a caracterização destes materiais e depende em grande parte da uniformidade do processo de produção, tanto de extrusão como de *casting*.

De acordo com Carvalho (1997), Sobral (2000) Mali et al. (2004) e Galdeano et al. (2009), a espessura influencia largamente as propriedades mecânicas, principalmente a força na perfuração e a permeabilidade ao vapor de água de filmes hidrofílicos, como os produzidos neste trabalho. Quanto maiores as espessuras, mais resistentes à perfuração são os filmes e maior a sua permeabilidade ao vapor de água. Teoricamente, segundo a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de um filme plástico sintético varia com o inverso da sua espessura, enquanto que a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve ser constante (CUQ et al., 1996).

Porém, segundo Schwartzberg (1986), a transmissão de água através de materiais hidrofílicos é muito mais complexa devido à não linearidade das suas isotermas de sorção. O efeito da espessura sobre a PVA de filmes hidrofílicos foi observado por muitos autores (BANKER, 1966; GALDEANO et al., 2009; GENNADIOS, WELLER, GOODING, 1994; MALI et al., 2004a; SOBRAL, 2000) que relataram a ocorrência de filmes com diferentes capacidades de se ligar à água e, conseqüentemente, com diferentes permeabilidades, sendo formados a diferentes espessuras.

**Tabela 4** – Comparação das espessuras (mm) de filmes de amido e goma xantana elaborados pelos processos de extrusão e *casting*

[Goma xantana]%	Extrusão	<i>Casting</i> *
0	0,13 ± 0,02 <sup>a,A</sup>	0,12 ± 0,02 <sup>a,A</sup>
2	0,12 ± 0,01 <sup>a,A</sup>	0,11 ± 0,01 <sup>a,A</sup>
4	0,10 ± 0,01 <sup>a,A</sup>	0,11 ± 0,02 <sup>a,A</sup>
6	0,11 ± 0,01 <sup>a,A</sup>	0,13 ± 0,00 <sup>a,A</sup>
8	0,11 ± 0,01 <sup>a,A</sup>	0,12 ± 0,02 <sup>a,A</sup>
10	0,13 ± 0,03 <sup>a,A</sup>	0,14 ± 0,01 <sup>a,A</sup>

Médias na mesma coluna com letras minúsculas diferentes apresentam diferenças significativas (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ) e médias na mesma linha com letras maiúsculas diferentes apresentam diferenças significativas (teste t de student,  $p \leq 0,05$ ).

\* *Porcentagens de goma xantana em filmes produzidos por casting são relativas aos 3% totais de sólidos contidos nas formulações.*

#### 4.1.3 OPACIDADE

Materiais completamente transparentes são aqueles que permitem a total passagem da luz que incide sobre eles; materiais completamente opacos bloqueiam totalmente a luz que incide sobre eles. O grau de transparência ou opacidade de materiais poliméricos depende em grande parte da sua organização molecular.

Os resultados obtidos no teste de opacidade foram coerentes com a observação visual subjetiva dos filmes (Figura 7): filmes obtidos pelo processo de extrusão apresentaram opacidade significativamente maior do que os obtidos por *casting* (Tabela 5).

A opacidade dos filmes de amido está diretamente relacionada à capacidade de alinhamento e interação entre as cadeias de amilose e as frações lineares das cadeias de amilopectina (MALI et al., 2004a,b). O amido de mandioca é rico em amilopectina, que devido ao seu caráter ramificado é mais susceptível a despolimerização que a amilose durante a extrusão (FUNKE et al., 1998). O cisalhamento e a baixa umidade combinados tendem a levar à formação de um grande número de moléculas de baixo peso molecular, resultantes da despolimerização da amilopectina, que se agregam durante a extrusão, levando a produção de filmes opacos.

Durante o processo de *casting*, provavelmente o elevado de teor de água empregado contribuiu para a interação entre amido e água, levando a formação de estruturas com menor grau de despolimerização e, conseqüentemente, menos opacas.

Os valores de opacidade não variaram significativamente com o aumento da concentração de goma xantana nas amostras obtidas por extrusão e, nas amostras obtidas por *casting*, apenas os filmes com 8 e 10% de goma xantana foram mais opacos. De forma geral, soluções de goma xantana apresentam coloração amarelada (VEIGA-SANTOS et al., 2005b), o que pode ser contribuído para a maior opacidade dos filmes com maior quantidade de goma xantana (Tabela 5).

**Tabela 5** – Opacidade (%) de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão e *casting*.

[goma xantana]%	Extrusão	Casting*
0	51,02 ± 1,21 <sup>a,A</sup>	1,20 ± 0,28 <sup>a,B</sup>
2	49,94 ± 1,77 <sup>a,A</sup>	1,55 ± 0,32 <sup>a,B</sup>
4	55,59 ± 5,02 <sup>a,A</sup>	1,86 ± 0,77 <sup>a,B</sup>
6	53,28 ± 5,06 <sup>a,A</sup>	1,56 ± 0,58 <sup>a,B</sup>
8	50,40 ± 5,28 <sup>a,A</sup>	3,12 ± 0,68 <sup>b,B</sup>
10	50,53 ± 5,03 <sup>a,A</sup>	4,46 ± 0,68 <sup>b,B</sup>

Médias na mesma coluna com letras minúsculas diferentes apresentaram diferenças significativas (teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ) e médias na mesma linha com letras maiúsculas diferentes apresentam diferenças significativas (teste t de student,  $p \leq 0,05$ ).

\* Porcentagens de goma xantana em filmes produzidos por casting são relativas aos 3% totais de sólidos contidos nas formulações.

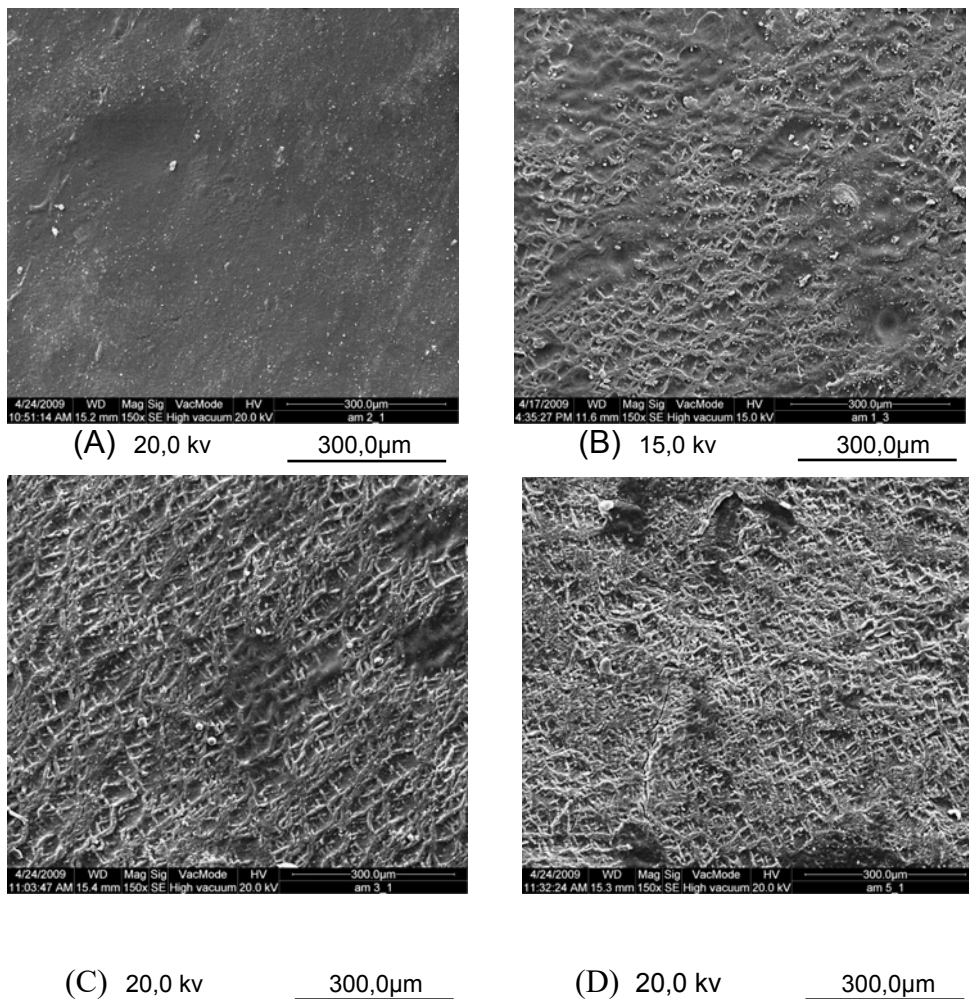
## 4.2 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

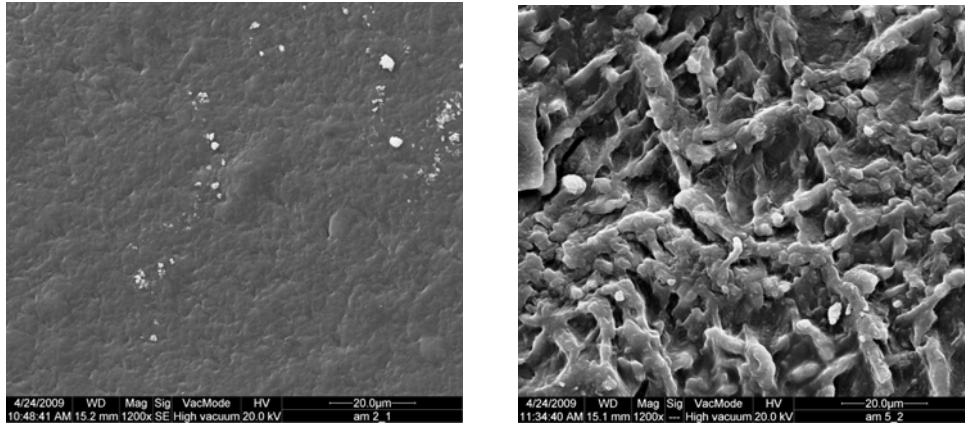
Os filmes extrusados contendo somente amido e glicerol apresentaram superfícies mais contínuas e homogêneas (Figuras 8A e 9A). A mesma homogeneidade, característica da presença de amido amorfo e gelatinizado pode ser observada na imagem da fratura dos filmes (Figura 10A). Os filmes contendo goma xantana apresentaram superfície bastante irregular e reticulada e, à medida que se aumentou a concentração de xantana, esta característica se tornou mais pronunciada (Figuras 8.B, C, D e 9 B). Sereno, Hill, Mitchell (2007) observaram que quando a xantana é submetida à extrusão ocorre uma mudança da estrutura helicoidal original das suas moléculas, levando a uma aproximação entre as cadeias laterais e a cadeia principal, transformando-as em bastões rígidos e causando a quebra das ligações intermoleculares originais. Durante a fase de resfriamento, ao sair do extrusor, é formada uma rede contínua, mantida por estruturas helicoidais de diferentes comprimentos intercaladas por uma grande proporção de material amorfo não helicoidal. Essas observações podem ser relacionadas com as imagens obtidas da superfície dos filmes obtidos neste trabalho. Nas imagens de fratura de filmes extrusados contendo goma xantana (Figura 10 B, C, D, E e F) é visível a presença de material rugoso predominantemente em ambas as superfícies do filme, o que sugere a presença predominante de goma xantana, enquanto na camada interior de cada um dos filmes predomina o material amorfo e mais homogêneo, sugerindo a predominância de amido gelatinizado. Essas imagens parecem sugerir que o processamento por extrusão favoreceu o direcionamento do amido gelatinizado (substância amorfa) para a parte interna e da goma xantana (substância reticulada) para a parte externa dos filmes.

Os filmes produzidos por *casting* apresentam estrutura compacta e superfície bastante homogênea, independente da adição de goma xantana (Figuras 11 e 12). Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Veiga-Santos et al. (2005), estudando filmes de amido e xantana obtidos por *casting*. De forma geral, filmes de amido plastificados produzidos por *casting* apresentam

estrutura bastante compacta e homogênea quando observados por microscopia eletrônica de varredura (MALI et al., 2002, MALI et al., 2004a), provavelmente porque o preparo das soluções filmogênicas envolve agitação e aquecimento em tempos maiores que os empregados no processo de extrusão, com excesso de água, favorecendo interações entre o amido, o glicerol (plastificante) e a goma xantana adicionada.



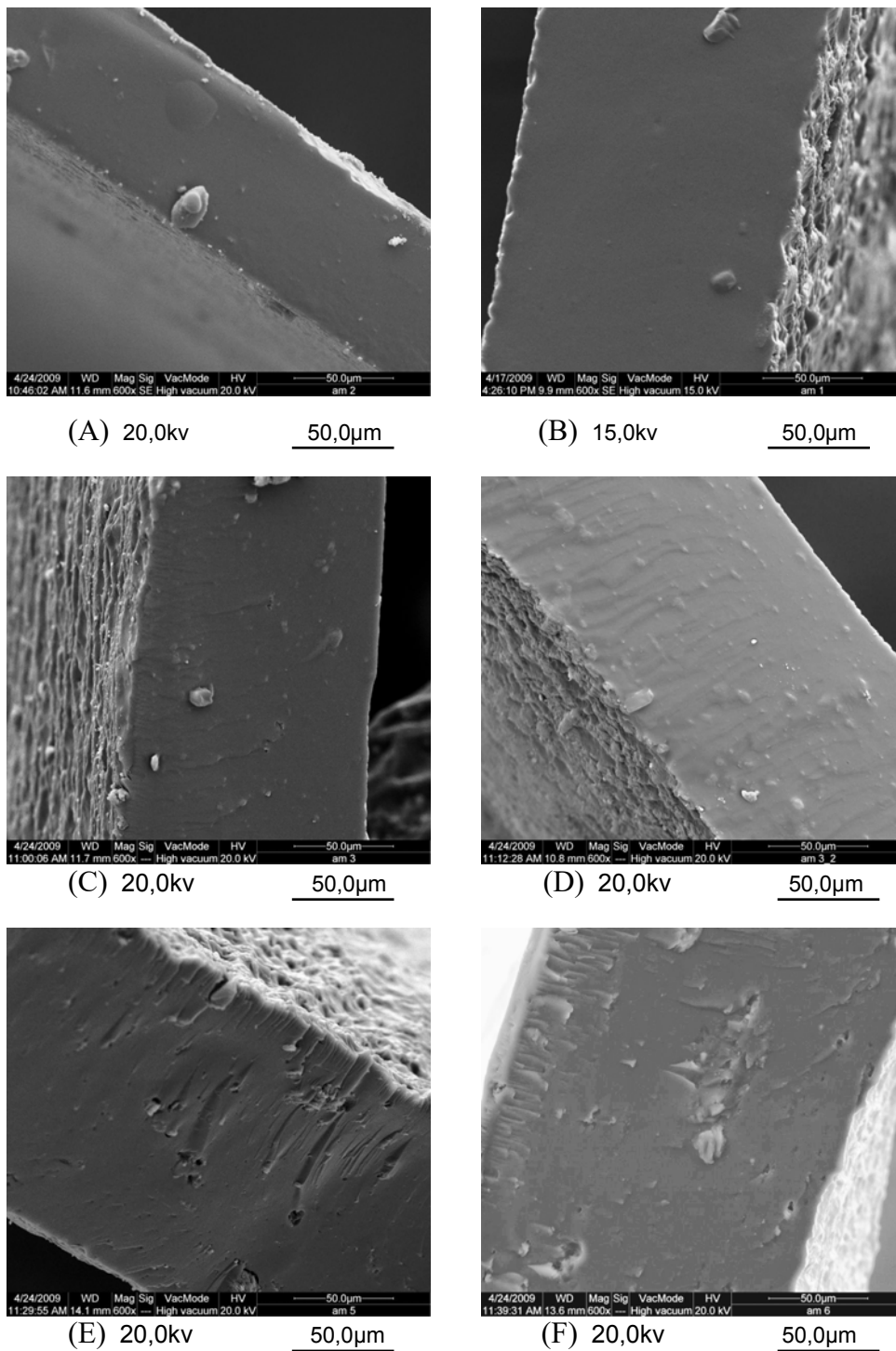
**Figura 8** – Micrografias de superfície de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão: (A) amido puro; (B) amido + goma xantana 2%; (C) amido + goma xantana 4%; (D) amido + goma xantana 8%.



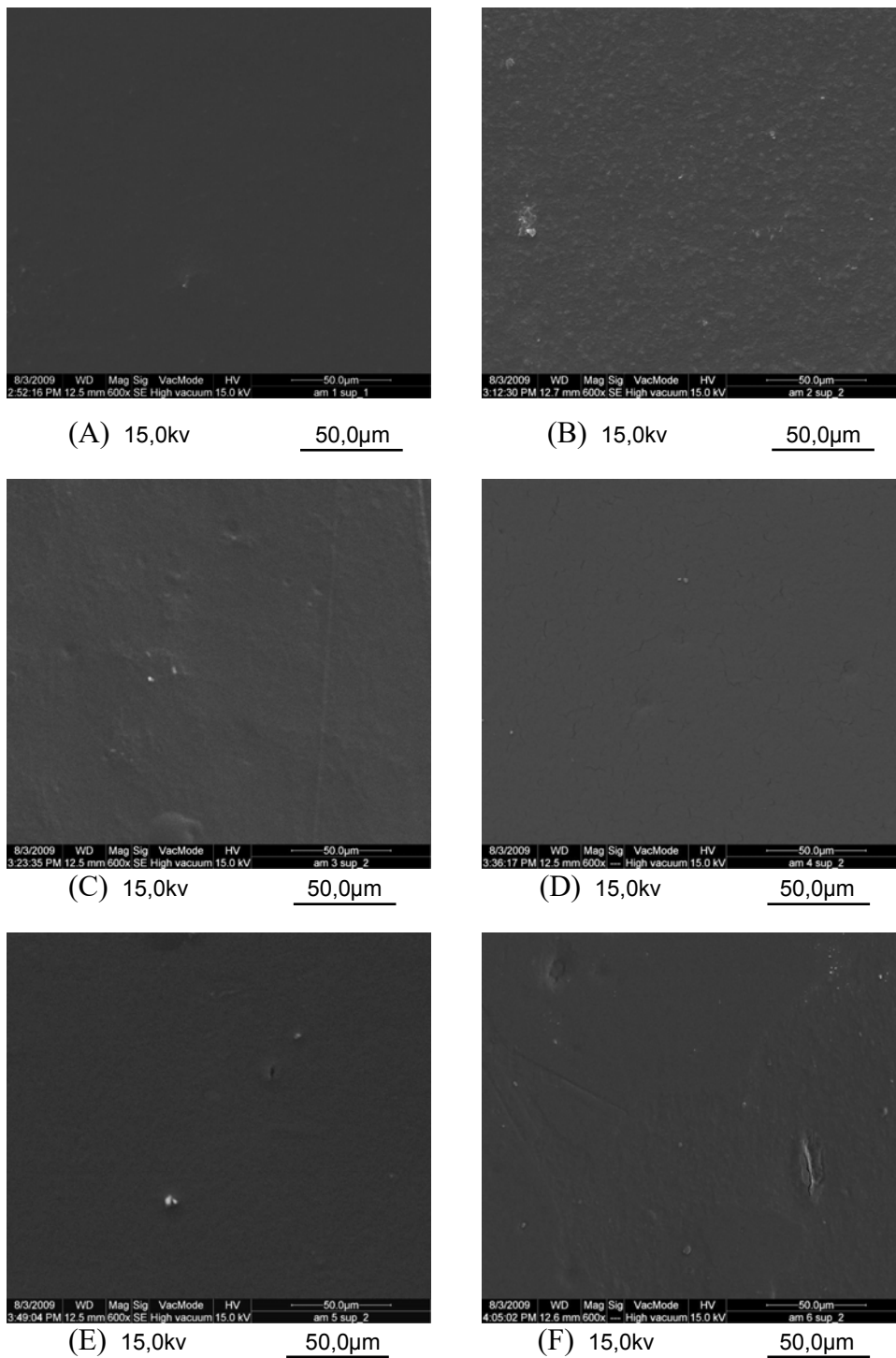
(A) 20,0kv      20,0µm

(B) 20,0kv      20,0µm

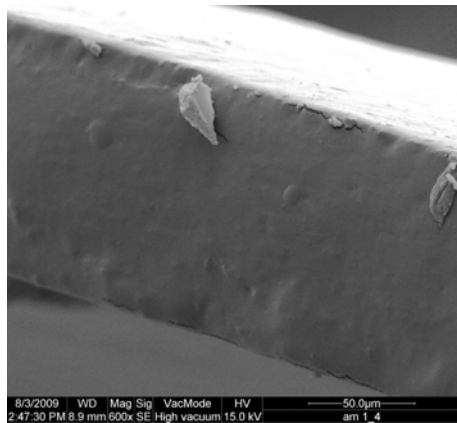
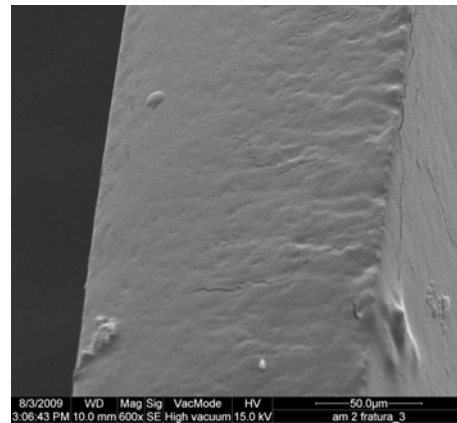
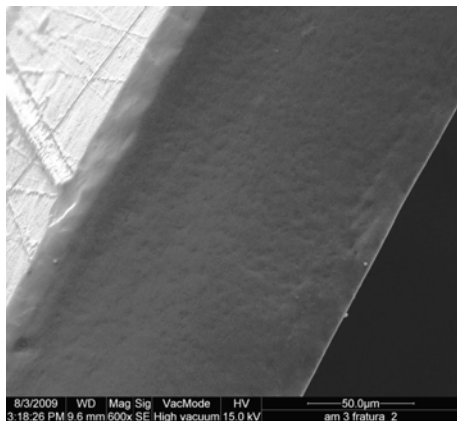
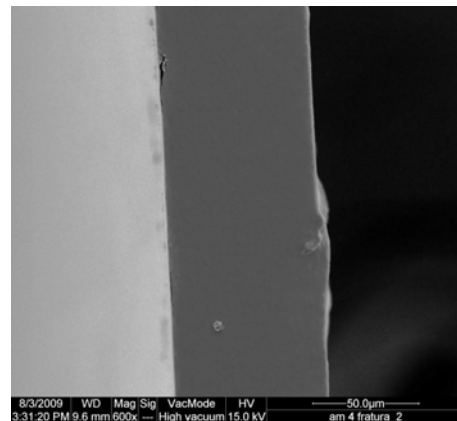
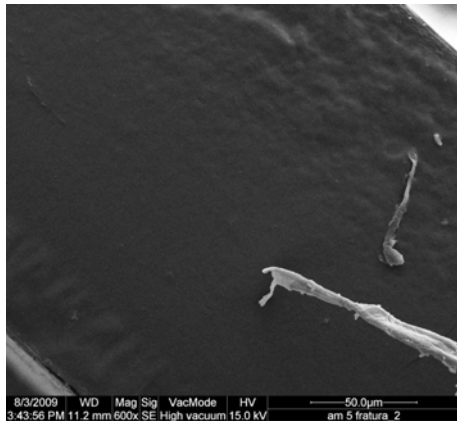
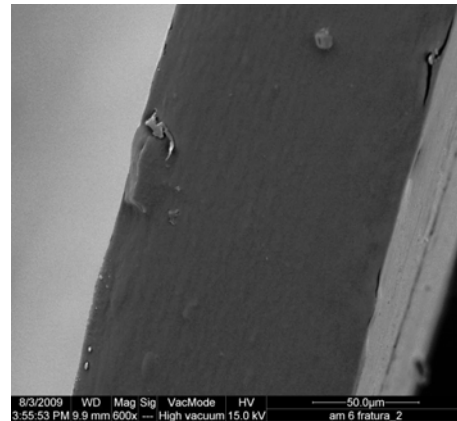
**Figura 9** – Micrografias de superfície de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão: (A) amido puro; (B) amido + goma xantana 8%.



**Figura 10** – Micrografias de fratura de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão: (A) amido puro; (B) amido + goma xantana 2%; (C) amido + goma xantana 4%; (D) amido + goma xantana 6%; (E) amido + goma xantana 8%; (F) amido + goma xantana 10%.



**Figura 11** – Micrografias de superfície de filmes de amido e goma xantana produzidos por *casting*: (A) amido puro; (B) amido + goma xantana 2%; (C) amido + goma xantana 4%; (D) amido + goma xantana 6%; (E) amido + goma xantana 8%; (F) amido + goma xantana 10%.

(A) 15,0kv 50,0µm(B) 15,0kv 50,0µm(C) 15,0kv 50,0µm(D) 15,0kv 50,0µm(E) 15,0kv 50,0µm(F) 15,0kv 50,0µm

**Figura 12** – Micrografias de fratura de filmes de amido e goma xantana produzidos por *casting*: (A) amido puro; (B) amido + goma xantana 2%; (C) amido + goma xantana 4%; (D) amido + goma xantana 6%; (E) amido + goma xantana 8%; (F) amido + goma xantana 10%.

#### 4.2.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Tabela 6 contém as regiões do espectro infravermelho nas quais se encontram os picos de intensidade de absorção obtidos pela análise de filmes de amido de mandioca combinados com goma xantana em diferentes concentrações e processados por extrusão e *casting*. Todos os filmes apresentaram uma banda larga de absorção correspondente ao estiramento das ligações O-H. Os filmes processados por extrusão apresentaram picos a  $3421,5\text{ cm}^{-1}$ , enquanto os picos correspondentes aos filmes elaborados por *casting* se encontraram a  $3446,6\text{ cm}^{-1}$ . O filme contendo somente amido termoplástico (XT 0%) elaborado por extrusão apresentou a banda mais larga, provavelmente composta por duas bandas sobrepostas  $3500 - 3332\text{ cm}^{-1}$ , compatível com os resultados obtidos com o amido puro, não processado ( $3526 - 3303\text{ cm}^{-1}$ ). Uma banda larga por volta de  $3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$  é indicador de pontes de hidrogênio intermoleculares. De acordo com Pavia, Lampman e Kriz (2001), o pico correspondente ao estiramento do O-H livre (não ligado por ponte) ocorre por volta de  $3600\text{ cm}^{-1}$ , no entanto, a presença de pontes de hidrogênio faz com que a banda mude para uma região de menor frequência, como visualizado nos filmes.

A presença de picos por volta de  $1656\text{ a }1640\text{ cm}^{-1}$  observados nos filmes estudados (Tabela 6) está associada a deformação angular da molécula de água (DRAGUNSKI, PAWLIKA, 2001; MANO, MENDES, 1999), podendo sugerir que as pontes de hidrogênio intermoleculares correspondam também à hidratação das moléculas de amido e goma xantana presentes nos filmes, e não apenas às interações não covalentes entre os polímeros.

A presença de uma banda por volta de  $3300\text{ cm}^{-1}$  do filme de amido termoplástico puro (XT 0%) processado por extrusão, como observado neste trabalho (Tabela 6), pode significar a presença de ligações intramoleculares da amilopectina, que ocorrem somente no grânulo não gelatinizado, como observado no espectro do amido. Todos os outros filmes apresentaram banda única nesta região, sugerindo que o amido foi totalmente gelatinizado nestas amostras (Tabela 6).

Os picos que ocorrem por volta de  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento das ligações  $\text{-C-H}$ , enquanto as vibrações angulares  $\text{H-C-H}$  e  $\text{C-O-H}$  são conjugadas aparecendo como picos fracos e largos na região de  $1440 - 1220\text{ cm}^{-1}$ . Nos filmes processados por extrusão estes picos apareceram em geral em regiões de frequência mais baixa (Tabela 6), o que pode indicar a presença de interações de hidrogênio, sejam estas formadas pela interação com a água, ou entre os polímeros empregados.

Todos os filmes apresentaram três picos fortes na região  $1200 - 1020\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao grupamento acetal  $\text{-C-O-C-O-C-}$  (Tabela 6); no entanto, as intensidades destes picos estão menores em relação a intensidade dos picos encontrados no espectro do amido não processado e, maiores em relação à intensidade dos picos encontrados no espectro da goma xantana não processada.

Nenhum dos filmes apresenta o pico  $\text{-C=O}$  do piruvato presente no espectro da goma xantana não processada a  $1639,4\text{ cm}^{-1}$  (SU et al, 2003), o que provavelmente se deve à clivagem das estruturas durante a produção dos filmes, principalmente por extrusão. Autores que anteriormente trabalharam com a extrusão da goma xantana também observaram a clivagem das cadeias laterais da goma xantana, as quais contêm os grupamentos piruvato e acetato (MILADINOV, HANNA, 1995; MILADINOV, HANNA, 1996)

Os picos observados na região de  $860\text{ a }747\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 6) estão relacionados com o estiramento das ligações  $\text{C-H}$  (presentes nos alcanos) do amido e da goma xantana (MANO, MENDES, 1999; PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2001).

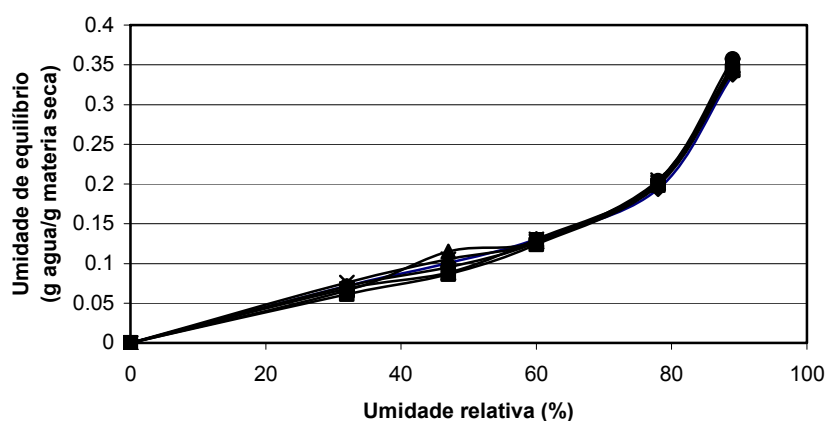
**Tabela 6** – Regiões das bandas nas quais se encontra os picos de intensidade de absorção presentes nos espectros obtidos por análise de FTIR de filmes de amido de mandioca combinados com goma xantana em diferentes proporções e produzidos por extrusão e por *casting*. [XT] = concentração de goma xantana.

			FILMES												
MATÉRIA PRIMA			EXTRUSÃO				CASTING								
	AMIDO	GOMA XANTANA	GLICEROL	[XT] 0%	[XT] 2%	[XT] 4%	[XT] 6%	[XT] 8%	[XT] 10%	[XT] 0%	[XT] 2%	[XT] 4%	[XT] 6%	[XT] 8%	[XT] 10%
	528,5			524,6	528,5	526,5	526,5	526,5	526,5	528,5	530,4	528,5	530,4	528,5	530,4
	574,7		565,1	574,8	576,7	576,7	574,8	574,8	574,8	576,7	576,7	576,7	576,7	576,7	576,7
			673,1												
	709,8			707,8	707,8	707,8	707,8	707,8	707,8	707,8	707,8	707,8	709,8	707,8	709,8
- C - H	765,7	761,8		761,8	761,8	761,8	761,8	761,8	761,8	761,8	761,8	763,8	761,8	761,8	761,8
		873,7													
			854,4	852,5	856,3	856,3	854,4	854,4	854,4	856,3	854,4	856,3	854,4	854,4	856,3
			993,2												
	929,6		921,9	929,6	927,7	927,7	927,7	925,8	927,7	927,7	927,7	927,7	927,7	927,7	927,7
- C - O - C - O - C	1014,5			1020,3	1024,1	1024,1	1024,1	1024,1	1024,1	1024,1	1024,1	1024,1	1024,1	1024,1	1026,0
		1031,8	1043,4												
	1080,1		1110,9	1080,1	1080,1	1080,1	1080,1	1080,1	1082,0	1078,1	1080,1	1080,1	1080,1	1080,1	1080,1
	1157,2	1157,2		1155,3	1155,3	1157,2	1157,2	1157,2	1157,2	1155,3	1157,2	1157,2	1157,2	1155,3	1155,3
			1228,6												
	1244,0														
- H - C - H -		1271,0													
- C - O - H -	1367														
		1382,9													
			1340,4												
	1423,4	1419,5	1419,5	1417,5	1419,5	1413,7	1419,5	1419,5	1419,5	1425,3	1425,3	1436,9	1429,2	1436,9	1436,9
			1458,1												
- C = O - (piruvato)		1521,7													
		1639,4													
H - O - H	1658,8		1654,8	1651,0	1654,8	1647,1	1647,1	1647,1	1647,1	1654,8	1654,8	1647,1	1654,8	1654,8	1647,1
		1733,9													
			2883,4												
- C - H	2933,2	2937,4	2937,4	2939,3	2931,5	2929,7	2931,6	2931,6	2931,6	2927,4	2929,7	2931,6	2925,8	2931,6	2929,7
- OH	3526-3303	3446,6	3367,5	3500-3332	3421,5	3421,5	3421,5	3421,5	3421,5	3446,6	3448,5	3446,6	3446,6	3446,6	3446,6

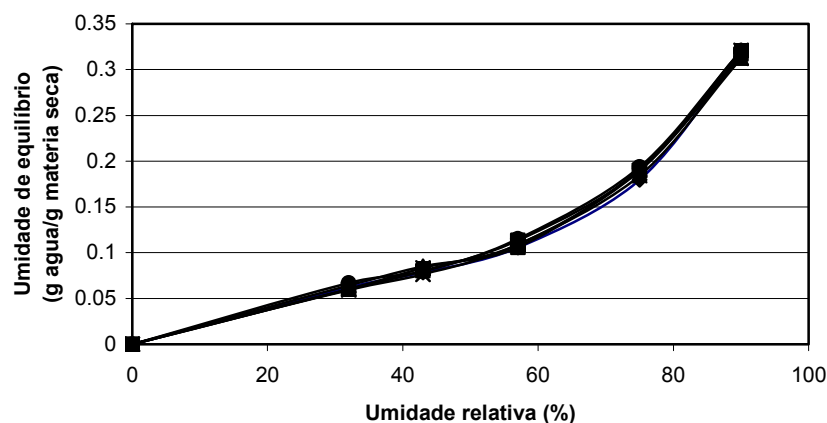
### 4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE UMIDADE

As isotermas de adsorção dos filmes a base de amido puro e em misturas com a goma xantana produzidos por extrusão e *casting* estão apresentadas nas Figuras 13 e 14. Pode-se observar que houve um aumento das umidades de equilíbrio dos filmes à medida que se aumentou a UR de armazenamento e que, a adição de goma xantana não influenciou a capacidade de adsorção de água quando adicionada em mistura aos filmes de amido, independente do processo de produção.

Os valores para a água de monocamada ( $m_0$ ), calculada a partir do modelo de GAB, estão contidos na Tabela 7, e refletem os resultados observados das Figuras 13 e 14, isto é, quase não houve variação nesta resposta quando se compara as formulações com e sem goma xantana. A água de monocamada indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvida em uma única camada, por grama de filme seco, isto é, indica o número de sítios de ligação da amostra com a água.



**Figura 13 –** Isotermas de sorção de filmes elaborados por extrusão combinando amido e goma xantana: ♦ amido puro; ■ goma xantana 2%; ▲ goma xantana 4%; X goma xantana 6%; \* goma xantana 8%; ● goma xantana 10%



**Figura 14 –** Isotermas de sorção de filmes elaborados por *casting*\* combinando amido e goma xantana: ◆ amido puro; ■ goma xantana 2%; ▲ goma xantana 4%; X goma xantana 6%; \* goma xantana 8%; ● goma xantana 10%

\* Porcentagens de goma xantana em filmes produzidos por *casting* são relativas aos 3% totais de sólidos contidos nas formulações.

De acordo com Soares et al. (2005), amido e xantana podem interagir a partir de interações de hidrogênio, o que levaria à formação de estruturas menos susceptíveis às variações de umidade relativa. Embora os filmes obtidos por extrusão apresentem menores valores de água de monocamada, isto não se refletiu nos valores absolutos de umidade de equilíbrio das amostras. (Figuras 13 e 14, Tabela 7), de forma que a adição de goma xantana não parece ter diminuído a afinidade dos filmes pela água em nenhum dos dois processo de produção utilizados.

**Tabela 7 –** Valores de água de monocamada para filmes de amido e goma xantana.

[goma xantana]%	Extrusão		Casting*	
	$m_0$	$r^2$	$m_0$	$r^2$
0	5,30	0,99	6,23	0,99
2	5,51	0,99	7,96	0,99
4	5,67	0,99	7,34	0,99
6	5,47	0,99	7,41	0,99
8	5,48	0,99	7,33	0,99
10	5,28	0,99	7,65	0,99

\* Porcentagens de goma xantana em filmes produzidos por *casting* são relativas aos 3% totais de sólidos contidos nas formulações.

#### 4.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

A PVA das amostras processadas por extrusão variou de 1,40 a 2,28 x 10<sup>-10</sup> g.m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup> e, embora os diferentes teores de goma xantana não tenham levado a diferença significativa entre as amostras, os maiores valores de PVA foram obtidos nas formulações com os maiores teores de goma xantana (Tabela 8 ).

**Tabela 8** – Permeabilidade ao vapor de água (g.m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>) de filmes de amido e goma xantana.

[Goma xantana] (%)	Extrusão	Casting*
0	1,40 . 10 <sup>-10</sup> ±0,31 <sup>a,A</sup>	1,02 . 10 <sup>-10</sup> ±0,32 <sup>a,A</sup>
2	1,58 . 10 <sup>-10</sup> ±0,12 <sup>a,A</sup>	1,08 . 10 <sup>-10</sup> ±0,12 <sup>a,B</sup>
4	1,57 . 10 <sup>-10</sup> ±0,17 <sup>a,A</sup>	1,11 . 10 <sup>-10</sup> ±0,12 <sup>a,B</sup>
6	1,86 . 10 <sup>-10</sup> ±0,08 <sup>a,A</sup>	1,55 . 10 <sup>-10</sup> ±0,06 <sup>a,B</sup>
8	2,17 . 10 <sup>-10</sup> ±0,06 <sup>a,A</sup>	1,36 . 10 <sup>-10</sup> ±0,08 <sup>a,B</sup>
10	2,28 . 10 <sup>-10</sup> ±0,21 <sup>a,A</sup>	1,17 . 10 <sup>-10</sup> ±0,19 <sup>a,B</sup>

Médias na mesma coluna com letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa (teste de Tukey, p ≤ 0,05) e médias na mesma linha com letras maiúsculas diferentes apresentam diferenças significativas (teste t de student, p ≤ 0,05).

\* Porcentagens de goma xantana em filmes produzidos por casting são relativas aos 3% totais de sólidos contidos nas formulações.

Dentre as amostras processadas por *casting* a PVA variou de 1,02 a 1,55 x 10<sup>-10</sup> g.m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>, e os diferentes teores de goma xantana não afetaram significativamente a PVA dos filmes.

Comparando-se os processos de extrusão e *casting*, todas as amostras produzidas por *casting*, com exceção da amostra não contendo goma xantana, apresentaram PVA significativamente menor (p ≤ 0,05) do que os seus correspondentes produzidos por extrusão. Provavelmente, o processo de extrusão, por suas condições severas de cisalhamento e temperatura, produz filmes com uma matriz menos homogênea, composta por cadeias poliméricas maiores e menores, que contém áreas semi-cristalinas e amorfas o que leva a um empacotamento mais frouxo das moléculas e facilita a exposição de hidroxilas, tornando o material mais permeável à água. Nas amostras produzidas por *casting* as moléculas se encontram

mais intimamente empacotadas, tornando o filme mais compacto e diminuindo a difusibilidade da água através da matriz polimérica (LAI, KOKINI, 1991).

O maior tempo de mistura dos componentes da formulação, característico do processo de *casting*, provavelmente também favoreceu a melhor distribuição dos polímeros empregados, facilitando as interações intermoleculares de natureza não covalente entre os grupamentos hidroxila do amido e da xantana e diminuindo assim a quantidade de grupos polares disponíveis para a interação com a água. Galdeano et al., 2009 também observaram que filmes obtidos por casting tem PVA menor que filmes produzidos por extrusão, com a mesma formulação.

#### 4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

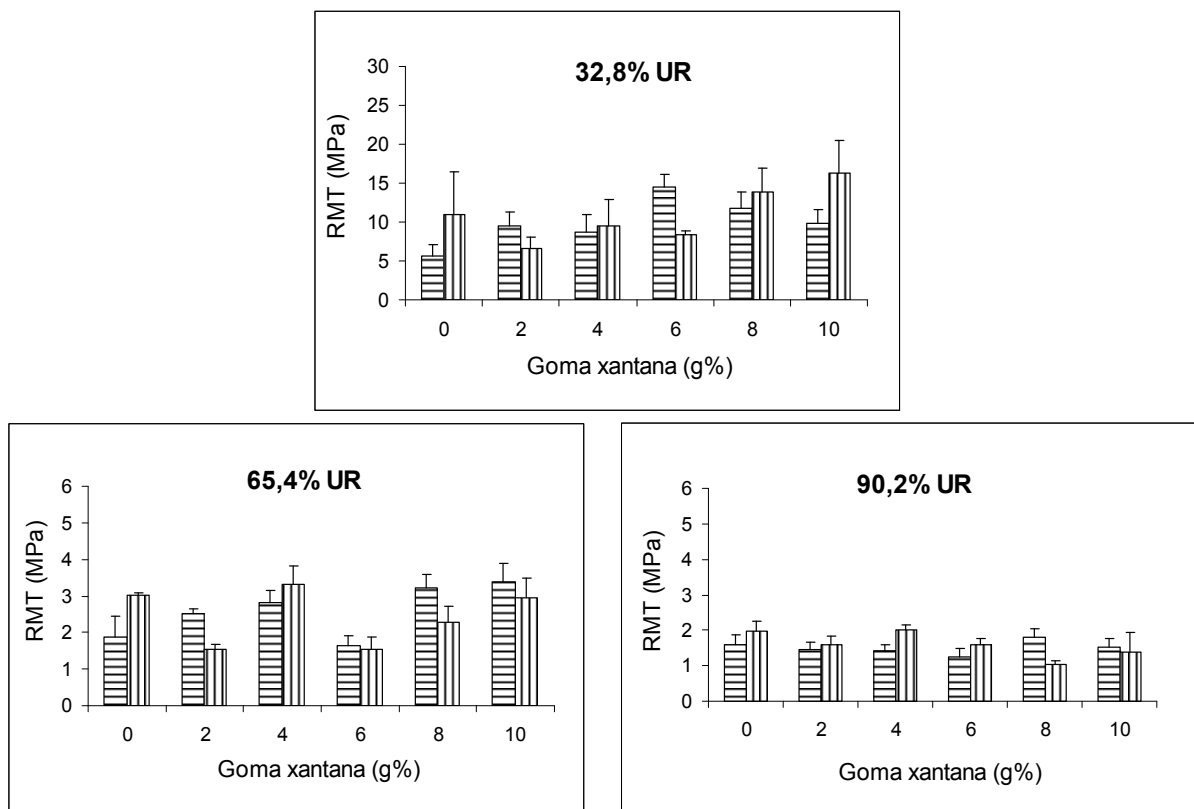
As propriedades mecânicas de tração dos filmes produzidos via extrusão foram avaliadas no sentido longitudinal (sentido de orientação a partir da sua saída da matriz) e no sentido transversal, e em função da umidade relativa de armazenamento (UR) destes materiais.

De acordo com a Figura 15, a resistência máxima à tração (RMT) foi afetada pela UR de armazenamento, de forma que, à medida que a UR aumentou, a RMT diminuiu mostrando que a água exerceu efeito plastificante. Os dois polímeros empregados na produção dos filmes, amido e goma xantana, apresentam grande número de hidroxilas em suas estruturas, o que favorece a sua hidrofiliçidade devido à capacidade de formação de pontes de hidrogênio dessas hidroxilas com a água. Devido ao seu baixo peso molecular, a água leva ao aumento da mobilidade molecular de polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos, promovendo o aumento do volume livre entre estas moléculas, que se reflete no decréscimo da resistência mecânica destes materiais (MALI et al., 2005, 2006; VAN den BERG, 1991).

O sentido do processamento (longitudinal ou transversal) não influenciou de forma uniforme a RMT de filmes produzidos por extrusão neste trabalho. De maneira geral, filmes produzidos a partir de polímeros sintéticos demonstram comportamento anisotrópico, isto é, apresentam maior resistência quando analisados no sentido longitudinal, em função da orientação das moléculas durante o processo (SANTANA, MANRICH, 2005). Nos filmes produzidos neste

trabalho, possivelmente, as interações entre o amido e a goma xantana não foram suficientes para gerar tal comportamento. Costa (2008), trabalhando com filmes de amido de mandioca e PBAT (poli(butileno adipato co-tereftalato)) também não observou influência do sentido de processamento sobre a RMT, o que foi atribuído à baixa compatibilização entre o amido e o polímero sintético empregado.

Quando os filmes foram armazenados a 32,8% de UR, pôde-se observar uma leve tendência de aumento da RMT com a adição de goma xantana, mas nas UR de 65,4 e 90,2%, a adição de xantana não afetou significativamente essa propriedade mecânica das amostras (Figura 15), provavelmente, porque nestas condições, as interações com a água tenham sido mais importantes que as interações amido-xantana.



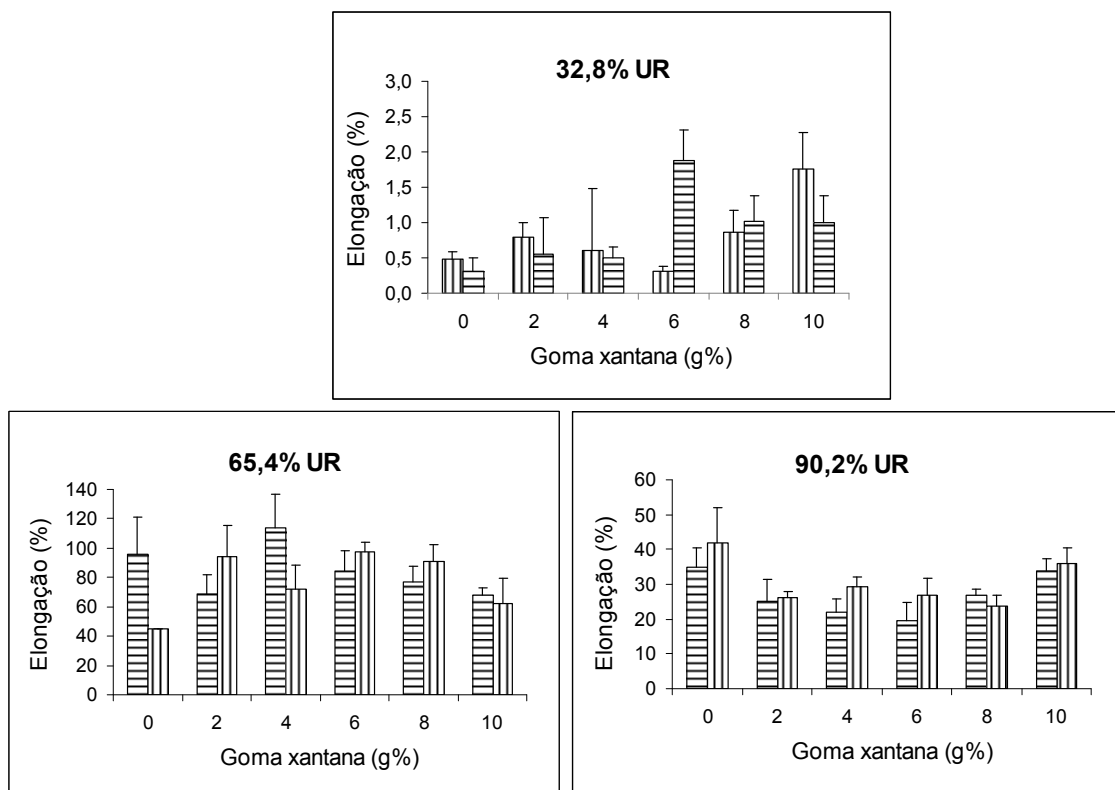
**Figura 15** – Resistência mecânica à tração de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão: corpos de prova em sentido transversal (▨); corpos de prova em sentido longitudinal (...).

Estes resultados estão coerentes com a microestrutura dos filmes: nas imagens de fraturas de filmes extrusados observou-se uma superfície externa rugosa, sugerindo a presença de goma xantana e uma camada interna homogênea,

indicativa do amido gelatinizado (Figura 10). Além disso, a análise de FTIR (Tabela 6) indicou a presença de interações intermoleculares por pontes de hidrogênio e a concomitante presença de uma banda correspondente a vibrações angulares da molécula de água, que possivelmente está interagindo com a matriz hidrofílica destes materiais.

De acordo com Sereno, Hill e Mitchell (2007) a estrutura helicoidal original da molécula de xantana é perdida no processo de extrusão como consequência das condições de elevadas temperaturas, pressão e estresse mecânico promovidos pela passagem do material fundido viscoso através do canhão do equipamento. Embora este tratamento pudesse favorecer a interação intermolecular, o oposto parece ter ocorrido neste trabalho, provavelmente devido ao pouco tempo (da ordem de minutos) de passagem do material através da extrusora, que é pertinente ao processo empregado neste trabalho. Além disso, embora a transição ordem-desordem da goma xantana em solução aquosa seja amplamente estudada, outras transições térmicas do polissacarídeo ainda são pobremente estudadas (RASCHIP et al., 2008). Em seus estudos de difração de raios-X em amostras de diferentes procedências, Raschip et al. (2008) demonstraram que as moléculas de xantana podem estar no estado amorfo ou cristalino, dependendo da sua origem. Neste trabalho as condições de tempo e temperatura da extrusora foram ajustados tendo como base a temperatura de gelatinização do amido, o que pode oferecer uma explicação para a falta de interação entre os dois polissacarídeos, isto é, o tempo e/ou a temperatura do referido processo talvez não tenham favorecido as interações esperadas.

Assim como a RMT, a alongação dos filmes extrusados foi afetada pela UR de armazenamento dos filmes: a alongação aumentou drasticamente quando a UR aumentou de 32,8 a 65,4%, entre 50 e 100 vezes, e caiu, numa extensão menor, quando a UR aumentou para 90,2% (Figura 16). Nota-se, no gráfico que apresenta as amostras condicionadas a 32,8%, os valores de alongação estão na escala de 0,3 a 0,9%; enquanto que a 65,4% os valores se apresentam na escala de 45 a 114% e a 90,2% na escala de 18 a 42% (Figura 16).

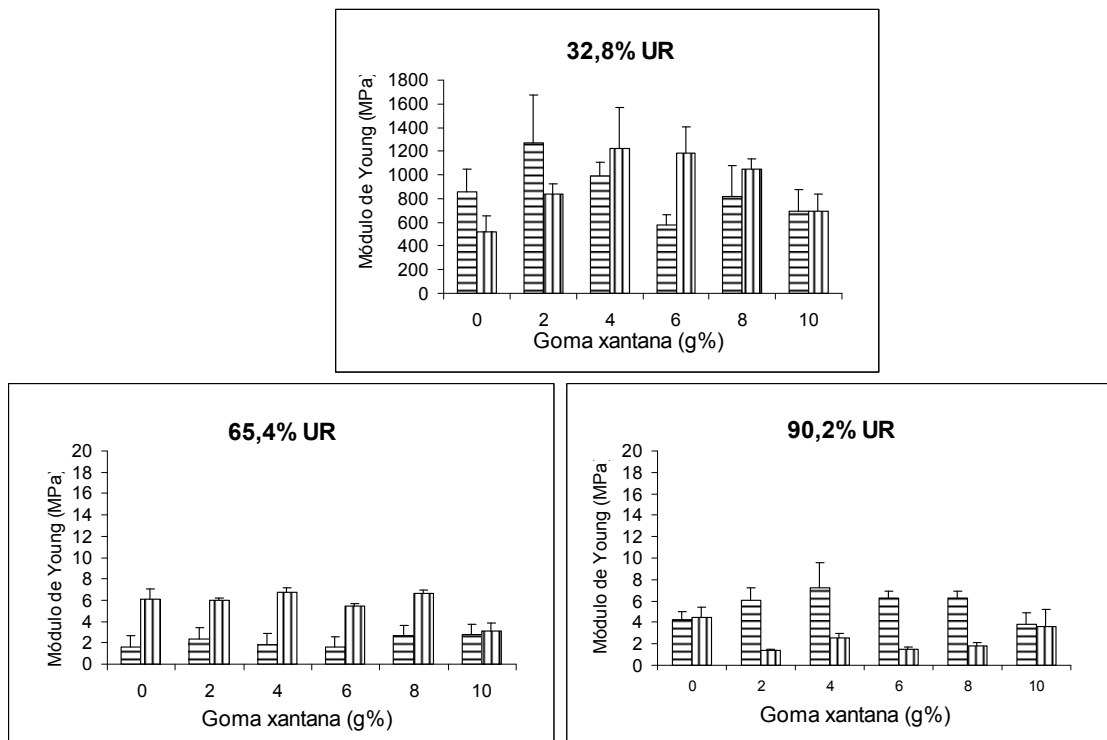


**Figura 16** – Elongação de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão: corpos de prova em sentido transversal ( ); corpos de prova em sentido longitudinal (....).

O sentido do processamento não afetou a elongação das amostras analisadas e, assim como para a RMT, a adição de goma xantana exerceu efeito de aumento na elongação apenas para as amostras a 32,8% UR, ainda assim, de forma não homogênea. A formação de uma matriz mista e não uniforme da goma xantana extrusada, composta por material amorfo entremeado por agregados de estruturas helicoidais de tamanhos variados, de acordo com o modelo de Sereno, Hill e Mitchell (2007), levou a um incremento de interações não lineares e a um incremento da afinidade do material pela água (também observado pelos autores citados anteriormente), o que poderia explicar os resultados obtidos. A 65,4%, a alta hidrofiliabilidade dos polímeros associada às fracas interações intermoleculares facilitaram a interação com a água ambiente, aumentando a mobilidade entre as cadeias poliméricas e consequentemente a elongação (MALI et al., 2005). A diminuição da elongação a 90,2% UR ocorre porque, a essa umidade relativa, as

estruturas saturadas de água se rompem com facilidade, apresentando uma menor capacidade de alongação.

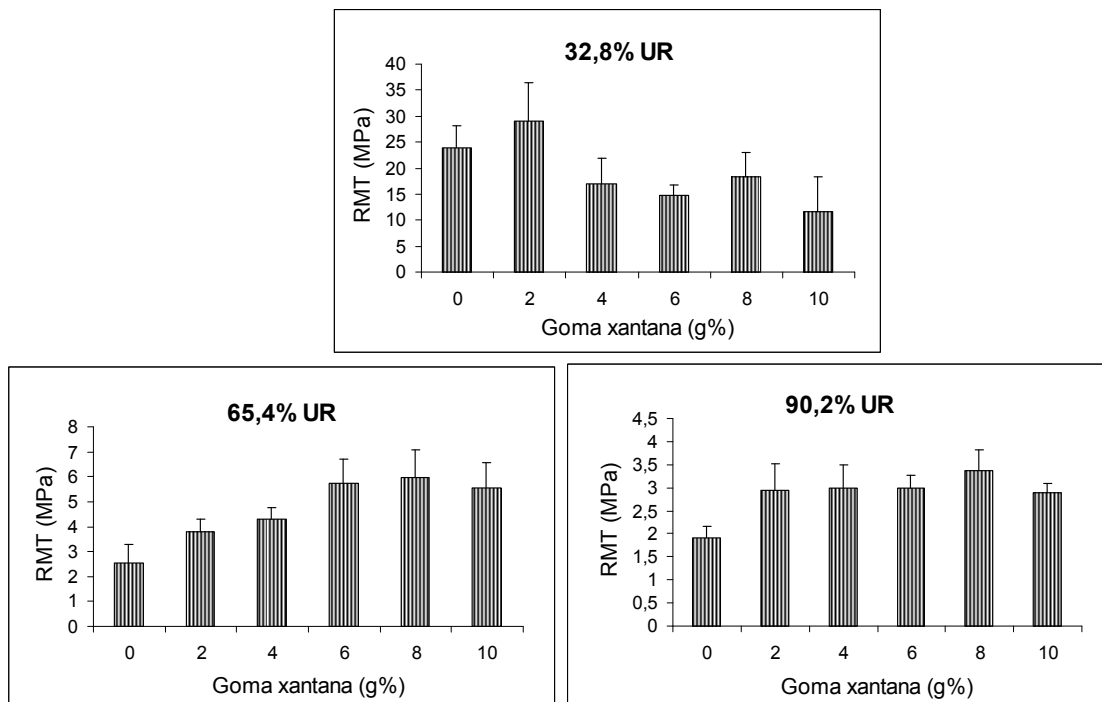
O Módulo de Young representa a medida básica de rigidez dos materiais; quanto mais alto o valor do Módulo de Young, maior a rigidez do material testado. Estes valores são grandemente influenciados pela UR de armazenamento, sendo que a 32,8% UR todos os filmes se encontravam muito rígidos e mais resistentes. Nota-se na figura 17, no gráfico referente às amostras condicionadas a 32,8%, que os valores de Módulo de Young se apresentam na escala de 522 a 1271 MPa; enquanto que a 65,4% os valores se apresentam na escala de 1,6 a 6,7 MPa e a 90,2% na escala de 1,4 a 7,3 Mpa.



**Figura 17** – Módulo de Young de filmes de amido e goma xantana produzidos por extrusão: corpos de prova em sentido transversal (▨); corpos de prova em sentido longitudinal (■).

A adição de goma xantana não influenciou a rigidez dos filmes em nenhuma das três condições de UR (Figura 17), mas a 32,8%, as amostras em corte longitudinal apresentaram uma tendência de aumento da rigidez com a adição de goma xantana, sendo que as amostras contendo 4 e 6% da goma apresentaram os

maiores valores. A influência da direção não foi homogênea nas amostras testadas nessa umidade relativa. Sob UR de 65,4%, os filmes contendo goma xantana apresentaram valores de Módulo de Young bastante semelhantes aos filmes contendo somente amido. Nessa UR, o Módulo de Young foi bastante influenciado pelo sentido do processamento, sendo que, com exceção das amostras com 10% de goma xantana, as amostras em corte transversal se apresentaram menos rígidas do que as amostras em corte longitudinal. Observa-se que a 90,2% UR ocorreu o oposto, ou seja, com exceção da amostra sem goma xantana e contendo 10% de goma xantana, as amostras em corte longitudinal se apresentaram menos rígidas do que as amostras em corte transversal (Figura 17).



**Figura 18** – Resistência mecânica a tração de filmes de amido e goma xantana produzidos por *casting*.

As propriedades mecânicas de tração de filmes produzidos por *casting* foram avaliadas em função das UR de armazenamento destes materiais. Nota-se na Figura 18 que o aumento da UR de 32,8% para 65,4% exerceu efeito de decréscimo da RMT de todos os filmes.

Sob 65,4% UR, a adição de goma xantana de 4 a 10% resultou em um aumento significativo da RMT do filmes com relação a amostra contendo

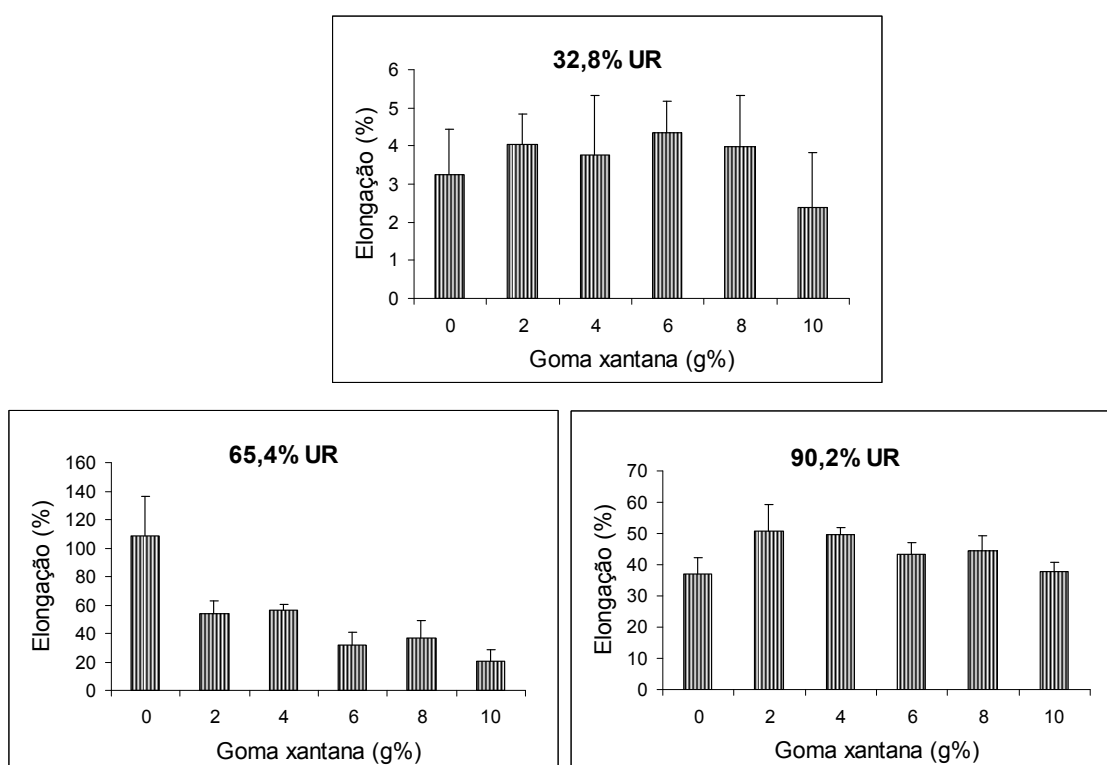
somente amido ( $p \leq 0,05$ ) (Figura 18). Sob 90,2% UR todos os filmes contendo xantana apresentaram aumento da RMT, não havendo diferença significativa dentre as diferentes concentrações de xantana ( $p \leq 0,05$ ). Não houve redução importante da RMT quando se aumentou a UR de 65,4 para 90,2%. É possível que a 65,4% o número de interações dos polímeros com a água ambiente já fosse bastante alto e, a 90,2% o efeito plastificante da água foi mais significativo do que qualquer interação intermolecular, fazendo com que todas as 5 formulações contendo goma xantana apresentassem valores de RMT muito semelhantes.

Comparando filmes produzidos por extrusão e por *casting*, (Figuras 15 e 18) nota-se que os últimos apresentaram um aumento da RMT, resultados que estão de acordo com Galdeano et al. (2009), que observaram que filmes produzidos por *casting*, em geral, são mais resistentes que filmes produzidos por extrusão. Sabe-se que a goma xantana possui ação sinérgica de aumento de viscosidade em associação com polissacarídeos como o amido. Esta ação sinérgica é decorrente das interações que ocorrem entre as cadeias destes polissacarídeos e as hélices da goma xantana, formando uma estrutura molecular mais resistente, com aumento da viscosidade e elasticidade destes géis (ACHAYUTHAKAN, SUPHANTHARIKA, 2008). Como os filmes produzidos pela técnica de *casting* utilizam a mesma metodologia empregada para a produção de géis, uma vez que são géis de amido e xantana desidratados, é possível que a interação entre estes dois polissacarídeos seja responsável pelo observado aumento da RMT dos filmes produzidos por *casting*. Além disso, como mencionado anteriormente, as cadeias poliméricas quando submetidas a altas temperaturas e cisalhamento característicos da extrusão podem ser degradadas, o que justificaria a produção de filmes com menor resistência (FUNKE et al., 1998; MILADINOV, HANNA, 1995; MILADINOV, HANNA, 1996; VAN SOEST, KNOOREN, 1997)

Em geral, o aumento da umidade relativa de 32,8% para 65,4% promoveu aumento significativo da alongação de todos os filmes. O aumento da UR de 65,4% para 90% exerceu efeito variado (Figura 19). Nota-se, no gráfico que apresenta as amostras condicionadas a 32,8%, os valores de alongação estão na escala de 2,4 a 4,4%; enquanto que a 65,4% os valores se apresentam na escala de 20 a 108 % e a 90,2% na escala de 37 a 51% (Figura 19).

Sob UR de 32,8%, a adição de xantana não aumentou a alongação dos filmes de amido e a 65,4% UR todos filmes contendo goma xantana

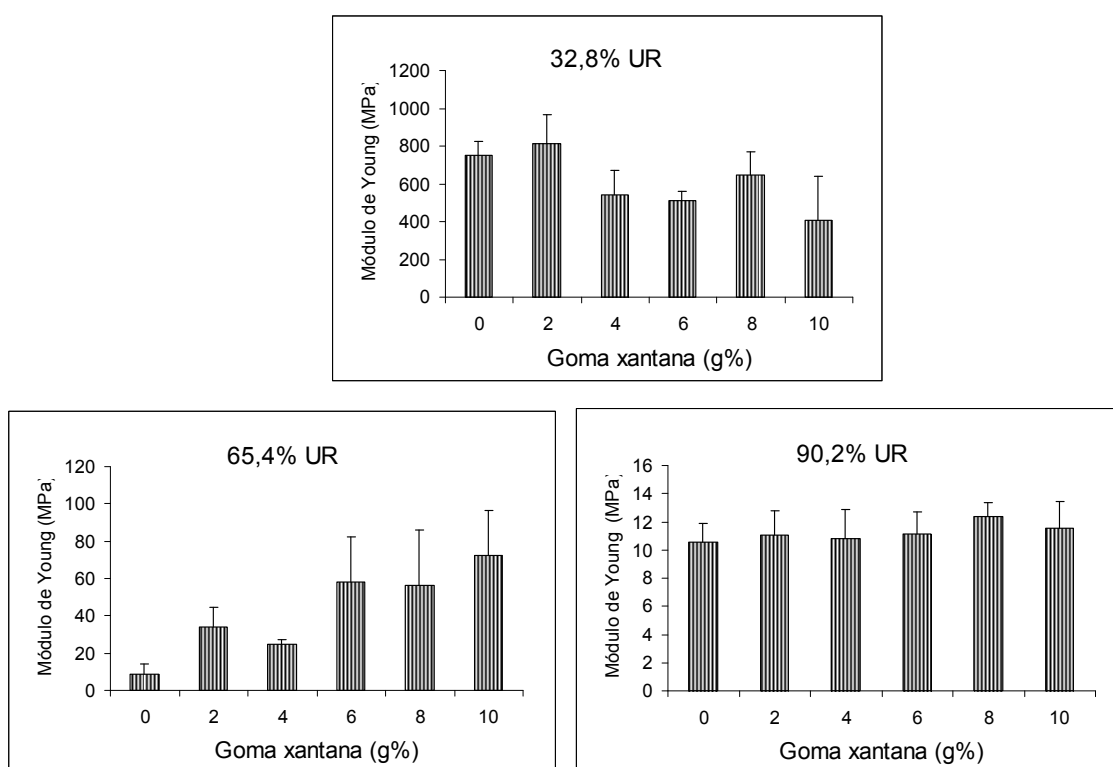
apresentaram médias de alongação menores do que a do filme contendo somente amido, sendo que, dentre estes, os maiores valores são para filmes contendo menor quantidade de xantana. Sob 90,2% UR não houve decréscimo da alongação em nenhum dos filmes devido a adição de xantana. Observou-se que filmes contendo 2 e 4% de goma xantana apresentaram maiores valores alongação do que aqueles contendo somente amido e, filmes contendo 6, 8 e 10% de xantana não apresentaram nenhum incremento desta propriedade.



**Figura 19** – Elongação de filmes de amido e goma xantana produzidos por *casting*.

Assim como no processo de obtenção de géis, nas condições mais amenas do processo de *casting* é possível que as longas cadeias da xantana tenham sido preservadas, permitindo a formação de uma intrincada rede de macromoléculas (GARCIA-OCHOA et al., 2000; MILADINOV, HANNA 1995). O efeito da goma xantana na diminuição da alongação de filmes de amido pode ser explicado pela interação sinérgica dessa rede com o amido de mandioca, impedindo a formação de uma matriz mais densa, a qual decorre principalmente da interação amilose-amilose, o que já foi observado anteriormente em sistemas baseados em amido e lipídeos contendo goma xantana como estabilizante

(NAVARRO, MARTINO, ZARITZKY, 1995). Como as interações lineares amilose-amilose são estericamente mais estáveis do que as interações em rede tridimensional, o resultado são filmes com menor alongação na ruptura. Isso poderia justificar porque as amostras que apresentam maiores valores de alongação nas umidades de 65,4% e 90,2% são as que contêm menores concentrações de goma xantana. Veiga-Santos et al. (2005) também demonstraram que os valores de alongação na ruptura aumentam quando se usa xantana desacetilada. Já foi observado que a goma xantana desacetilada forma géis com maior viscoelasticidade devido a maior capacidade de interação intercadeias, aumentando também a possibilidade de interações lineares com o amido, o que pode resultar em um aumento da capacidade de alongação do filme (MORRIS et al., 1996).



**Figura 20** – Módulo de Young de filmes de amido e goma xantana produzidos por *casting*.

Para todas as amostras preparadas por *casting* o aumento da umidade relativa de 32,8% para 65,4% ocasionou um decréscimo significativo do Módulo de Young (Figura 20). O aumento de umidade relativa de 65,8% para 90% não afetou a rigidez dos filmes. Nota-se na figura 20, no gráfico referente às

amostras condicionadas a 32,8%, que os valores de Módulo de Young se apresentam na escala de 407 a 810 MPa; enquanto que a 65,4% os valores se apresentam na escala de 8,8 a 72 MPa e a 90,2% na escala de 10,5 a 12,3 Mpa.

Sob umidade relativa de 32,8% somente a amostra contendo 10% de goma xantana apresentou decréscimo significativo da rigidez se comparada ao filme de amido puro. Isso pode ser justificado pelo grande número de hidroxilas livres, capazes de se ligar às moléculas de água do ambiente. Sob 65,4% UR, os filmes contendo goma xantana apresentaram uma tendência de aumento da rigidez com o aumento da goma xantana (embora a amostra contendo 4% pareça não seguir essa tendência). Esses mesmos filmes apresentam um aumento da rigidez com relação aos seus correspondentes produzidos por extrusão (Fig. 17 e 20).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes produzidos por *casting* se apresentaram mais homogêneos e transparentes do que os filmes produzidos por extrusão. A presença de rugosidades superficiais foi uma característica observada em filmes processados por extrusão contendo goma xantana e a intensidade desta característica aumentou com o aumento da concentração da goma. Observou-se também que durante o processo de extrusão dos filmes, a goma xantana ficou direcionada para a superfície dos mesmos, sugerindo uma não completa interação com o amido.

Filmes produzidos por *casting* contendo goma xantana apresentaram PVA significativamente menor do que filmes obtidos por extrusão. De forma geral, os filmes obtidos por *casting* apresentaram maior resistência mecânica do que os filmes obtidos por extrusão, independente da adição de goma xantana e da UR de armazenamento.

A adição de goma xantana não afetou de forma significativa as propriedades dos filmes, independente do processo de produção empregado. É possível que a não completa interação da xantana com o amido tenha levado aos resultados observados, ou seja, a xantana não apresentou efeito significativo na diminuição hidrofobicidade e na conseqüente diminuição da variabilidade das propriedades mecânicas destes filmes quando submetidos a diferentes condições ambientais.

Esses resultados parecem apontar para a necessidade de se estudar condições que promovam uma melhor interação entre amido e goma xantana em filmes, dentre elas: adequação dos parâmetros de processo, e avaliação dos benefícios da introdução de um agente compatibilizante (ligante).

## REFERÊNCIAS

ACHAYUTHAKAN, P.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xantham gum. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p. 9 - 17, 2008.

ANDERSEN P.J., ONG, S.; CHRISTENSEN, B.J.; HODSON, S.K.. **Compositions and methods for manufacturing starch-based compositions**. USA Patent n° 6.168.857, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DO AMIDO DE MANDIOCA. **Biopolímeros**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/revista14/biopolimeros.php>>. Acesso em: 27 jun. 2008.

ASTM – AMERICAN SOCIETY OR TESTING MATERIALS. Standart test methods for tensile properties of thin plastic sheeting – D882-91. In: \_\_\_\_\_. **Annual Book of ASTM Standarts**. Philadelphia: ASTM, 1996.

ASTM – AMERICAN SOCIETY OR TESTING MATERIALS. Standart test methods for water vapor transmission of material – D638-95. In: \_\_\_\_\_. **Annual Book of ASTM Standarts**. Philadelphia: ASTM, 1996.

ASTM – AMERICAN SOCIETY OR TESTING MATERIALS. Standart test methods for water vapor transmission of material – E-96-00. In: \_\_\_\_\_. **Annual Book of ASTM Standarts**. Philadelphia: ASTM, 2000.

ASTM - American Society For Testing and Materials –. **Terminology relating to plastics. ASTM D 883 – 99**. Philadelphia: ASTM, 2000.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites base on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.

BANKER, G.S. Film coating, theory and practice. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 55, p. 81, 1966.

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

BIZOT, H. Using GAB model to construct sorption isotherms. In: ESCHER, J.F.; HALLISTROM, B; MEFFERT, H.F.T.; SPIES, W.E.L.; VOS, G (Ed.) **Physical Properties of Foods**. London: Applied Sciences Publishers. p. 27 – 41.

BILIADERIS, C.G. Characterization of starch networks by small strain dynamic rheometry. In: ALEXANDER, R.J.; ZOBEL, H.F. **Developments in carbohydrate chemistry**. Saint Paul (USA): AACC, 1992. p.87-135.

CADMUS, M.C.; KNUTSON, C.A.; LAGODA, A.A.; PITTSLEY, J.E.; BURTON, K.A. Synthetic media for production of quality xanthan gum in 20 liters fermentors. **Biotechnology and bioengineering**, v.20, p.1003-1014, 1978.

CARVALHO, R.A. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) \_ Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas: 1997.

CASE, S.E.; HAMANN, D.D; SCWARTZ, S.J. Effect of gelatinization on physical properties of extruded wheat- and corn-based products. **Cereal Chemistry**, v.69, n.4, p.401-404, 1992.

CEREDA, M.P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas latino-americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003 (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-Americanas, v.3).

CEREDA, M. **Bioplásticos de amido**: um mercado de futuro. Disponível em: <[www.http.abam.com.br/artigos/Ceteagro/Biopolímerosamido.doc](http://www.abam.com.br/artigos/Ceteagro/Biopolímerosamido.doc). Acesso em: 22 maio 2008.

CHANG, Y.K.; MARTINEZ-BUSTOS, F.; LARA, H. Effect of some extrusion variables on rheological properties and physicochemical changes of cornmeal extruded by twin screw extruder. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.15, n.4, 1998.

CHEN, S.; NUSSINOVITCH, A. The role of xanthan gum in traditional coatings of easy peelers. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.319 - 326, 2000.

COSTA, D.L.M.G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2007. Tese (Doutorado) – Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of Food Science**, v.61, n.3, p. 580-584, 1996.

DAVIS, G.; SONG, J.H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p.147-161, 2006.

DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O. Edible films and casting: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed.) **Edible Coatings and Films to Improve Food Quality**. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 1994. p.1-24.

DRAGUNSKI, D.C.; PAWLIKA, A. Preparation and characterization of starch grafted with toluene poly (propylene oxide) diisocyanate. **Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 77 - 81, 2001.

EL-DASH, A. A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: POMERANZ, Y.; MUNCK, L. (Ed.). **Cereals - a Renewable Resource: Theory and Practice**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 1981. p. 165-216.

ELLIS, R.P., COCHRANE, M.P., DALE, M.F.B., DUFFUS, C.M., LYNN, A., MORRISON, I.M., PRENTICE, R.D.M., SWANSTON, J.S., TILLER, S.A. Starch Production and Industrial Use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 289-311, 1998.

Empaques Plásticos de Mexico S.A. **Process Description**. Disponível em: <<http://www.empaquesplasticos.com/epmp1den.htm> > Acesso em: 17 nov. 2008.

FERDINAND, J.M.; LAI-FOOK, R.A.; OLLETT, A.L.; SMITH, A.C.; CLARK, S.A. Structure formation by carbon dioxide injection in extrusion cooking. **Journal of Food Engineering**, v.11, p.209-224, 1990.

FLORES-CANDIA, J. Xantham gum. In: **Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation**. em: <<<http://www.mrw.interscience.wiley.com/ebt/articles/ebt222/abstract-fs.html>>. Acesso em: 22 maio 2008.

FORSELL, P.M.; HULLEMAN, S.H.D.; MYLLARINEN, P.J.; MOATES, C.K.; PARKER, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p.43, 1999.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p. 293 – 296, 1998.

GALDEANO, M.C.; GROSSMANN, M.V.E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L.A.; GARCIA, M.A. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science & Engineering**, v. 29, p. 492 – 498, 2009.

GARCIA-OCHOA, F.; SANTOS, V.; CASAS, J.; GOMEZ, E. Xantham gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18, p. 549 - 579, 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; GOODING, C.H. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 21, p. 395 – 409, 1994.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Agro polymers for edible biodegradable films: review of agricultural polymeric materials: physical and chemical characteristics. In: HAN, JH, (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. Oxford: Elsevier Academic Press, 2005. p. 263 – 276.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos – SBCTA**, v.30, n. 1, p.3 - 15, 1996.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affecting mechanical and water vapor barrier properties of edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n.1, p. 206 - 211, 1993.

HARPER, J. M. Food extrusion. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 11, n. 2, p. 155 - 215, 1979.

HARPER, J. M. **Extrusion of foods**. Boca Raton: CRC Press, 1981. 2 v.

HOLT, J.G.; KRIEG, N.R.; SNEATH, P.H.A; STALEY, J.T. **Bergey's manual determinative microbiology**. 9. ed. Philadelphia (USA): Lippinott Williams & Wilkins., 1994. p.100-174.

HUBER, G. R. Carbohydrates in extrusion processing. **Food Technology**, v. 43, n. 3, p. 160 - 161, 1991.

KAISER, H. Bioplastics market worldwide 2007 – 2025. Disponível em <<http://www.hkc22.com/bioplastics.html>>. Acesso em: 02 nov. 2009.

KATZBAUER, B. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p.81 - 84, 1998.

KENNEDY, J.F.; BRADSHAW, I.J. Production, properties and applications of xanthan. **Progress in Industrial Microbiology**, v.19, p. 319 - 371, 1984.

KIM, C.; YOO, B. Rheological properties of rice starch-xanthan gum mixtures. **Journal of Food Engineering**, v.75, p. 120 - 128, 2006.

LACHKE, A. Xanthan – a versatile gum. **Resonance**, p.25 - 33, Oct. 2004.

LAI, L.S.; KOKINI, J.L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). **Biotechnology Progress**, v. 7, p. 251 - 206, 1991.

LAWTON, J.W.; SHOGREN, R.L.; TIEFENBACHER, K.F. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. **Cereal Chemistry**, v. 76, p. 682 – 687, 1999.

LAWTON, J.W.; SHOGREN, R.L.; TIEFENBACHER, K.F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. **Industrial Crops and Products**, v.19, p. 41 – 48, 2004.

LIU, Z. Edible films and coatings from starches. In: HAN JH, (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. Oxford: Elsevier Academic Press, 2005.p. 318 – 337.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. 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, 1997.

MALI, S. Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) \_ Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZY, N.E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p.379 – 386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129 – 135, 2004a.

MALI, S.; KARAM, L.B.; RAMOS, L.P.; GROSSMANN, M.V.E. Relationship among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 7720 – 7725, 2004b.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMAN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p. 283 – 289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical, and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v.75, p. 453 – 460, 2006.

MANDALA, I.G.; BAYAS, E. Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 191 – 201, 2004.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

MAUGERI FILHO, F. Produção de polissacarídeos. In: LIMA, U. A., AQUARONE, E., BORZANI, W., SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 3. p. 593.

McHUGH, T.H; KROCHTA, J.M. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.42, n.4, p. 841 - 845, 1994.

MILADINOV, V.D.; HANNA, M.A. Apparent viscosity of starch and xanthan gum. extruded with cross linking agent. **Industrial Crops and Products**, v.4, p. 261 – 271, 1995.

MILADINOV, V.D.; HANNA, M.A. Apparent viscosity of co-extruded starch and xanthan gum. **Industrial Crops and Products**, v.5, p. 183 – 188, 1996.

MILAS, M.; RINAUDO, M. Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan. **Carbohydrate. Research**, v.76, p.189 - 196, 1979.

MORRIS, E.R.; GOTHARD, M.G.; HEMBER, M.W.N.; MANNING, C.E.; ROBINSON, G. Conformational and rheological transitions of Whelan, rhamnan, and acylated gelatin. **Carbohydrate Polymers**, v.31, n. 4, p. 165 - 175, 1996.

NAVARRO, A.S.; MARTINO, M.N.; ZARITZCKY, N.E. Effects of freezing rate on rheological behavior of systems based on starch and lipid phase. **Journal of Food Engineering**, v. 26, p. 481 – 495, 1995.

PACE, G. Polímeros microbianos. In: BU'LOOK, J.; KRISTIANSEN, B. **Biotecnología Básica**. Zaragoza: Acribia, 1991. p. 449 – 462.

PACE, G.; RIGHELATO, R.C. Production of extracellular microbial polysaccharides. **Advances in Biochemical Engineering**, v.15, p. 41 - 70, 1980.

PAPAGIANNI, M.; PSOMAS, S.K.; BATSILAS, L.; PARAS, S.V.; KYRIAKIDIS, D. A., LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M. Xanthan production by *Xanthomonas campestris* in batch cultures. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 73-80, 2001.

PASCAT, B. Study of some factors affecting permeability. In: MATHLOUTHI, M. (Ed.) **Food Packaging and Preservation: Theory and Practice**. London: Elsevier Applied Sciences, 1986. p. 6 – 24.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**. 3<sup>rd</sup> ed. Bellingham (USA): Thomson Learning Inc., 2001.

PEACOCK, A.J. **Handbook of polyethylene: structure, properties, and applications**. Nova York: Marcel Dekker, 2000.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; BERTELSEN, G.; LAWTHORP, M.; OLSEN, M.B.; NILSON, N. H.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v.10, p. 52 - 68, 1999.

RASHIP, I.; IAKYMETS, I.; MARTIN, C.P.; PAES, S.; VASILE, C.; MITCHELL, J.R. Effect of water content on thermal and dynamic mechanical properties of xanthan powder: A comparison between standard and novel techniques. **Powder Technology**, v.182, n. 3, p.436 - 443, 2008.

RINDLAV, A.; HULLEMAN, S.H.D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymer**, v.34, p. 25 - 30, 1997.

ROCKLAND, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity. **Analytical Chemistry**, v.32, p. 1375 – 1376, 1960.

RODOLFO Jr., A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: Braskem, 2002 .

RUTIAGA, O.M; GALÁN, L.J.; MORALES, L.H.; GORDON, S.H.; IMAN, S.H. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, n.22, 2005.

SALGADO, P.R.; SCHIMIDT, V.C.; ORTIZ, S.E.M.; MAURI, A.N.; LAURINDO, J.B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v.85, p. 435–443, 2008.

SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007

SANTANA, R.M., MANRICH, S. Filmes tubulados de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.3, p. 163–170, 2005.

SCHWARTZBERG, H.G. Modeling of gas vapour transport through hydrophilic films. In MATHLOUTHI, M (Ed.) **Food Packaging and Preservation: Theory and Practice**. London: Elsevier Applied Sciences, 1986. p. 115 – 135.

SEDAS, V.T.P.; KUBIAK, K.N.W. Cassava starch in the food industry. **Food Marketing and Technology**, v.8, p.18 - 20, 1994.

SERENO, N; HILL, S.; MITCHELL, J. Impact of extrusion process on xanthan gum behavior. **Carbohydrate Research**, v.342, p.1333 - 1342, 2007.

SHOGREN, R.L.; LAWTON, J.W.; DOANE, W.M.; TIEFENBACHER, K.F. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v.39, p. 6649 - 6655, 1998.

SILVA, F.R.; VETTORE, A.L.; KEMPER, E.L.; LEITE, A.; ARRUDA, P. Fastidious gum: the Xyllela fastidiosa exopolysaccharide possibly involved in bacterial pathogenicity. **FEMS Microbiology Letters**, v.203, p.165 - 171, 2001.

SOARES, R.; LIMA, R.; OLIVEIRA, R.; PIRES, A.; SOLDI, V. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p.449 - 454, 2005

SOBRAL, P.J.A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.6, p. 1 - 14, 2000.

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

SOYKEABKAEW N.; SUPAPHOL P.; RUJIRAVANIT R. Preparation and characterization of jute and flax reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, p. 1-11, 2004.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C.W.; MCHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solutions-cast films. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 855 - 860, 2007.

SU, L.; JI, W.K.; LAN, W.Z.; DONG, X.Q. Chemical modifications of xanthan gum to increase dissolution rate. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 497 – 499, 2003.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v.30, p. 2068 - 2071, 2007.

SUTHERLAND, I.W.; TAIT, M. Biopolymers. In: **Encyclopedia of Microbiology**. v.1, 1992.

SUTHERLAND, I.W. Structure function relationship in microbial exopolysaccharides. **Biothecnology advances**, v.12, p. 393 - 448, 1994.

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite catings: present, past and future. **Trends in food science and technology**, v.14, p. 71-78, 2003.

THARANTHAN, R.N. Starch – value addition by modification. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.45, p. 371 - 384, 2005.

VAN den BERG, C. Food water relationships: progress and integration, comments, and thoughts. In: \_\_\_\_\_. **Relationships in foods**. New York: Plenum Press, 1991. p. 21-28.

VANDERBUILT Inc. Co. Vanzan: xantham gum, the natural choice. **Vanderbuilt Catalog**, 2004.

VAN SOEST, J.J.G.; KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded plastic sheets during ageing. **Journal of Applied Polymer Science**, v.64, p. 1411 - 1422, 1997.

VAN SOEST, J.J.G.; VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n.6, p. 208 – 213, 1997.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L.; CEREDA, M.; ALVES, A.; SCAMPARINI, A. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xantham gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341 - 349, 2005a.

VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, M.; CEREDA, M.; SCAMPARINI, A. Microstructure and color of starch-gum films: Effect of gum deacetylation and additives. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.1064 - 1073, 2005b.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, M.P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas latino-americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-Americanas, V.3).

WALENTA, E.; FINK, HP; WEIGEL, P.; GANSTER, J. ; SCHAAF, E. Structure-property relationships of extruded starch, 2 extruded products from native starch. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.286, n.8, p.462-471, 2001.

WANG, F.; SUN, Z.; WANG, Y.J. Study of xanthan gum/waxy corn starch interaction by viscometry. **Food Hydrocolloids**, v 15, 575 – 581, 2001.

WASSERMAN, B.P; WEN, L.F.; CHAN, K.Y. Molecular transformations of starch and protein during twin-screw extrusion processing of cornmeal. In: KOKINI, J.L. et al. **Food Extrusion Science and Technology**. USA: Marcel Dekker.,1992. p.325-330.

WESTERVELT, A. **Biodegradable packaging market expands**. Disponível em:< <http://www.sustainableindustries.com/recycledmarkets/12118051.html> >. Acesso em: 22 maio 2008.

WURZBURG, O.B. Cross-linking starches. In: Wurzburg, O.B. **Modified Starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986. p.41 - 53.

YOSHIMURA, M; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Effects of xyloglucan on the gelatinization and retrogradation of corn starch studied by rheology and differential scanning calorimetry. **Food Hydrocolloids**, v.13, n. 2, p.101 – 111, 1999.

YOUNG, H. *Fractionation of starch*. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. (Ed.). **Starch Chemistry and Technology**. 2. ed. Orlando (USA): Academic Press, 1984, p.249-283.

ZOBEL, W. Potato starch. In: WHISTLER, R.L. **Methods in Carbohydrate Chemistry**. New York: Academic Press, 1964. v.4

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A – Effects of production process and xanthan gum on properties of cassava starch films

*(Paper to be submitted to INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS International Journal)*

Cristina de Melo<sup>a\*</sup>; Suzana Mali<sup>a</sup>; Maria V.E. Grossmann<sup>b</sup>; Fábio Yamashita<sup>b</sup>; Luiz Henrique Dall'Antônia<sup>c</sup>; Isabela C.P.F. Santos<sup>a</sup>

<sup>a</sup> - Department of Biochemistry and Biotechnology, CCE, State University of Londrina, PO BOX 6001, 86051-990, Londrina - PR, Brazil.

<sup>b</sup> - Department of Food Science and Technology, CCA, State University of Londrina, PO BOX 6001, 86051-990, Londrina - PR, Brazil

<sup>c</sup> - Department of Chemistry, CCE, State University of Londrina, PO BOX 6001, 86051-990, Londrina - PR, Brazil

### Abstract

Biodegradable plastic from renewable agricultural sources have been the aim of constant scientific interest in recent years. Cassava starch is an abundant, renewable and low cost natural polymer considered a promising substitute for oil-based plastic packaging materials. However, starch-based plastic films tend to show low resistance to moisture and high degree of change in mechanical properties when submitted to various environmental conditions, which consists in one of the weak points of these materials concerning to their utilization in food packaging. The aim of this work was to produce biodegradable films by casting and extrusion, from different combinations of cassava starch and xanthan gum, and to characterize them according to microstructure optical, mechanical and barrier properties; in order to evaluate xanthan gum's ability to improve starch films properties, envisioning their application in food packaging. Films were produced by casting and extrusion from six different starch/xanthan gum combinations (0, 2, 4, 6, 8 and 10% of xanthan gum related to the total mass), containing glycerol as plasticizer (20% of the total mass). Scanning electron microscopy (SEM) of the starch-xanthan gum extruded films showed reticulated surface and smooth interior, suggesting that the gum is mostly spread through the surface of the films; while starch-xanthan gum films produced by casting showed homogeneous both surface and interior. In general, films produced by

---

\* Corresponding author. Tel: +55 43 3371-4270, Fax: +55 43 3371-4054, E-mail address: cristinademelo@hotmail.com

casting showed less opacity, lower water vapor permeability and higher stress at break than films produced by extrusion establishing that the production process can affect the properties of starch and xanthan gum films. Xanthan gum addition did not demonstrate significant influence on starch films properties, independent of the production process. It is possible that the non homogeneous interaction between xanthan and starch induced the observed results, namely, xanthan gum did not demonstrate significant effect at lowering starch films water affinity, therefore, these films did not demonstrate any improvement in mechanical properties stability when submitted to three different storage relative humidity (RH) conditions (32, 65, and 92%).

Keywords: biodegradable films; extrusion; microstructure; mechanical properties; water vapor permeability

## 1. Introduction

Starch is considered one of the most promising natural polymers for packaging applications due to its low cost, abundance, and the possibility of producing thermoplastic starch (TPS) using the same standard techniques employed to produce synthetic polymer films, such as extrusion or injection molding (Gontard, Guilbert, 2005). Although TPS is being studied and used for many different food packaging applications, films based only on starch and polyols, due to their hydrophilic character, tend to be very sensitive to moisture and to show high degree of mechanical properties variation when submitted to changes in ambient humidity (Forsell *at al.*, 1999). Therefore, developing biodegradable starch based films demands the introduction of additives that could potentially enhance their functional properties, but that could also increase of the production cost (Lawton;et al. 1999; Andersen *at al.*, 2001; Lawton et al. 2004; Soykeabkaew et al., 2004; Salgado et al., 2008).

To obtain thermoplastic starch (TPS) it is necessary to convert starch granule semi crystalline structure into homogeneous and essentially amorphous matrix. This can be achieved by two methods: (a) gelatinization, which is the irreversible transformation of granular starch into a viscoelastic paste in the presence of excess water, shear and heat - the process of casting is based on controlled drying of starch gelatinized film-forming solution - (b) fusion, which occurs when starch is heated above glass transition, under low water content and high shear conditions – extrusion is an example of this process. Processes that apply fusion generally demand higher temperatures and pressure to promote granule disruption than those that apply gelatinization (Van Soest, Vliegthart, 1997; Souza,

Andrade, 2000; Liu, 2005; Gontard, Guilbert, 2005).

Hydrocolloids, like xanthan gum, represent a new frontier to be explored in the search for high efficiency biodegradable materials. It has been observed that the addition of hydrocolloids increases the viscosity of starch gels; affects starch gelatinization and retrogradation; improves the viscosity and viscoelasticity of starch solutions (Wang, Sun, Wang, 2001; Mandala, Bayas, 2004; Veiga-Santos et al., 2005a; Achayuthakan; Supphantharika, 2008); reduces starch aging and crystallization rate (Yoshimura et al., 1999); and helps to maintain the rheological properties of starch pastes after freezing (Navarro et al., 1995). Xanthan gum is an exopolysaccharide produced by aerobic fermentation by *Xanthomonas campestris*, and it has been traditionally used as stabilizer for food, cosmetics and pharmaceutical formulations (Katzbauer, 1998; Garcia-Ochoa et al., 2000). According to Soares et al. (2005) the use of starch/xanthan blends to produce biodegradable and/or edible films is promising and needs to be investigated.

Therefore, the objectives of this work were to produce biodegradable plastic films from different combinations of cassava starch and xanthan gum, by casting and by extrusion as well as analyze the effects of xanthan gum addition and production process on microstructure, water vapor permeability, optical and mechanical properties of these films, in order to evaluate their potential for biodegradable food packaging applications.

## **2. Material and Methods**

### 2.1 Material

Xanthan gum and analytically pure glycerol were obtained from Synth (São Paulo – SP, Brazil), and cassava starch was obtained from Indemil Ltda (Paranavaí – PR, Brazil). Analytically pure barium chloride, calcium chloride, lithium chloride, magnesium chloride, potassium chloride, sodium chloride, and sodium bromide, to prepare saturate solutions for relative humidity film conditioning were obtained from Cinética Química Ltda (São Paulo – SP, Brazil).

### 2.2 Film preparation

#### 2.2.1 Films produced by casting

The filmogenic solution contained a total of 3%(w/w) in solids, from which 20% corresponded to glycerol; (0, 2, 4, 6, 8, or 10%) corresponded to xanthan gum – depending on the specific formulation - and the needed amount to complete 3% corresponded to cassava starch. Casting films were produced by mixing glycerol to distillate water and then adding starch.. The mixture was heated and vigorously stirred over a magnetic plate stirrer. Xanthan gum was added, according to the specific formulation (0, 2, 4, 6, 8 or 10% w/w of total solids in the mixture), before starch gelatinization had started (around 70°C). The mixture was kept at 70 to 90°C for up to 40 minutes – depending on xanthan gum concentration - until complete dispersion of the gum. Dispersions were degassed by ultrasound irradiation for 15 minutes and poured on rectangular acrylic plates (10 x 20 cm) to obtain films containing 15 mg of solids per cm<sup>2</sup> (100 g of film-forming solution/plate). Material was dried in hot air circulation oven (60°C) to a constant weight (about 8 hours). Films already dried were peeled out of the acrylic plates and stored at ambient temperature and humidity until conditioning and utilization.

### 2.2.2 Films produced by extrusion

Films were produced from mixtures containing a total of 1000g of solids of which: 20% (w/w) corresponded to glycerol as plasticizer; 0, 2, 4, 6, 8, or 10% (w/w) corresponded to xanthan gum – depending on the formulation – and the needed amount to complete 1000 g corresponded to cassava starch. Firstly, glycerol and xanthan gum were mixed together, then starch was slowly added to the mass, until completely and homogeneously mixed. The mixture was later fed to the extruder (BGM EL-25, single screw, 25 mm screw diameter, and 700 mm screw length) for the first time to obtain pellets of gelatinized material. The pellets were then fed to the extruder a second time for better homogenization. The second bath of pellets obtained was fed again to the extruder, this time for film production by blowing (50 mm blowing matrix diameter). Extrusion temperatures were – from feeding zone to die – 120/130/120/120°C for the pelletization steps, and 120/130/120/130°C for the blowing step. Screw rotation was kept at 35 rpm. Film sheets were cut and stored at ambient temperature and humidity until conditioning and utilization.

## 2.3. Films characterization

### 2.3.1 Thickness measurement

Thickness was determined using a manual micrometer with  $\pm 0.1 \mu\text{m}$  accuracy (Mitutoyo, Brazil), and calculated as the average of 10 measurements taken at random positions on the film.

### 2.3.2 Opacity

Samples (40 x 40 mm) were preconditioned at 65% RH, 25°C for 5 days and analyzed for opacity, using a BYK Gardner colorimeter according to Sobral (2000). The equipment compares sample opacity to white ( $Y_w$ ) and a black ( $Y_b$ ) standards, according to equation:  $Y = (Y_b./ Y_w)^*100$ . Results were given in percentage of opacity. All tests were conducted in triplicate.

### 2.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Surface and fracture images were obtained using a FEI QUANTA 200 electron microscope (Oregon – USA). Samples were previously dried in hot air circulation oven (70°C) for 3 hours, fractured with liquid nitrogen for cross section images, and then kept in a closed desiccator containing calcium chloride for 1 week. Samples were covered with gold layer. Images were taken at 15 and 20kv.

### 2.3.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR was performed to evaluate the possible occurrence of cassava starch/xanthan gum intermolecular interactions. Samples were dried at 70°C for 3 hours in hot air circulation oven, pulverized with mortar and pestle, and stored in desiccator with calcium chloride. After 1 week, pulverized and dried samples were mixed with potassium bromide and compressed to tablets. FTIR analysis was carried out using Shimadzu FTIR – 8300, with a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ , in the range of  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.6 Water sorption isotherms

40 x 40 cm film samples were placed at 0% relative humidity (RH) in a dessicator containing anhydrous calcium chloride. After 14 days, the dried samples of each formulation (in triplicate) were placed over saturated salt solutions in separated desiccators to a desired relative humidity (32, 43, 58, and 90%) (Rockland, 1960). Dessicators were placed inside B.O.D. incubators at 25°C for 1 week, until steady state was established. The samples were then weighed and moisture adsorption of each

sample was determined by the loss of mass after they were again dried (105°C oven). Guggenheim, Anderson and Bøer (GAB) model was used to represent isotherms data:  $X_w = C \cdot k \cdot m_o \cdot a_w / [(1 - k a_w)(1 - k a_w + C \cdot k a_w)]$ , where:  $X_w$  = equilibrium moisture (g water/ g dried mass);  $m_o$  = monolayer water;  $a_w$  = water activity;  $C$  = Guggenheim constant;  $k$  = first layer sorption energy.

### 2.3.7 Water vapor permeability

WVP was conducted in accordance with modified ASTM E96-00 (2000) method. Film samples were sealed over a 60 mm circular opening of a permeation cell containing calcium chloride (0% RH inside the cell). The set was then placed inside a desiccator containing saturated sodium chloride solution (75% RH outside the cell), to create a 75% RH gradient across the film. The sets were kept inside closed desiccator for 3 hours at 25°C until steady state conditions were reached, and then weighed each hour, over 24 hours. Weight gain was recorded and plotted as a function of time. The slope of each line was calculated by linear regression ( $r^2 > 0.99$ ) and WVTR (water vapor transmission rate) was calculated from the slope of the straight line (g/s) divided by the transfer area (m<sup>2</sup>). WVP (g. Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>) was calculated as  $WVP = [WVTR/S (R_1 - R_2).D]$ ; where  $S$  is the saturation vapor pressure of water (Pa) at the temperature (25°C),  $R_1$  is the RH inside the desiccator,  $R_2$  is the RH inside the permeation cell, and  $D$  is the thickness of the film (m). All tests were conducted in triplicate.

### 2.3.7 Mechanical properties

Tensile properties were studied using TA.TX2i Stable Micro Systems texture analyzer (Surrey – England) in accordance with ASTM D-882-91 (1996). Sample strips (25.4 x 100.0 mm) of each formulation were selected by thickness (variance  $\leq 10\%$ ) and conditioned at 25°C over saturated salt solutions in separated desiccators to a desired relative humidity (32, 65, and 98% RH) (Rockland, 1960) for 72 hours. To conduct the test, the strips were clamped between pneumatic grips (50 mm initial distance between the grips) and distended at 50 mm.min<sup>-1</sup>. Force (N) and deformation (mm) were recorded, in order to determine stress (MPa) and strain (%) at break.

### 2.3.8 Statistical analysis

ANOVA variance analysis ( $p \leq 0.05$ ) was conducted using STATISTICA 7.0 (Statsoft, Oklahoma).

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Opacity and general aspect

Films produced by casting had homogeneous, smooth and translucent aspect, while films produced by extrusion were opaque, with rough aspect and uneven surface. All films produced by extrusion were opaque, independent of the presence of xanthan gum in the formulation. Films containing the gum were characterized by rough aspect and uneven surface, and these characteristics increased with the increase of xanthan gum concentration. All the formulations gave films with good resistance to handling, folding and crushing. None of the samples showed resistance to shredding.

Films produced by extrusion showed significant higher opacity values ( $p \leq 0.05$ ) than those produced by casting (Table 1). Cassava starch is rich in amylopectin and these molecules are very susceptible to depolymerization during extrusion (Funke et al., 1998). High temperatures, high shear, and low water content, which are typical of the mentioned process, have probably promoted the formation of a great number of low molecular weight amylopectin fragments, which tend to form aggregates, leading to opaque matrices. The casting process, which is performed with a much higher water content, has probably generated superior number of starch-water interactions, leading to structures with lower depolymerization degree, therefore; less opaque. Xanthan gum did not demonstrate significant influence ( $p \leq 0.05$ ) on the opacity of films produced by extrusion; whereas, films produced by casting containing 8 and 10% of xanthan gum showed higher opacity degree (Table 1). In general, xanthan gum solutions have a yellowish color (Veiga-Santos et al., 2005b), what may have contributed for the referred result (Table 1).

#### 3.2 Scanning electron microscopy (SEM)

Films produced by extrusion containing only starch and glycerol were homogeneous and smooth (Fig.1A). Starch-xanthan films produced by extrusion had increasingly rougher surface with the increase of xanthan gum addition (Fig.1B,C,D,E,F). Sereno et al. (2007) observed that xanthan original helical structure is lost inside the extruder, due to high pressures and mechanical stress generated by the flowing of this highly viscous melt inside the barrel. On cooling, a continuous network is formed, which consists in a mixture of non-helical amorphous matrix maintained by helical junction regions involving molecule segments of different lengths. The images of extruded starch-xanthan gum

films obtained in this work seem to agree with the mentioned observations, considering that the rough appearance of the surfaces resembles the structures described by the ahead mentioned author. Furthermore the images (Fig.1) suggest that, during extrusion, xanthan gum mixed matrix was more concentrated on both surfaces of the films, while an amorphous material, probably gelatinized starch seem to be more concentrated in between both surfaces.

Films produced by casting showed compact structure and homogeneous surface, independent of xanthan addition (Fig.2). These results are in agreement with the results obtained by Veiga-Santos et al. (2005b), while studying starch-(acetylated and deacetylated) xanthan gum films produced by casting. Usually films obtained by casting have shown compact and homogeneous structures when observed by SEM (MALI et al., 2002; MALI et al., 2004). Considering that casting production method features milder conditions and longer processing time (which involves longer stirring and heating time); it is possible that a better interaction between the polymers is obtained, with consequent formation of more homogeneous matrix after cooling.

### 3.3 FTIR

Infrared spectra of films produced by extrusion and casting are shown in Figs.3 and 4 respectively. All the spectra showed a wide absorption band corresponding to O – H stretching, around 3450 and 3420  $\text{cm}^{-1}$ . The formulation containing only TPS (XT 0%) produced by extrusion showed a wider band at this region, probably due to superposition of two peaks (3500 and 3330  $\text{cm}^{-1}$ ). According to Pavia et al. (2001), a peak at 3600  $\text{cm}^{-1}$  indicates unbound O – H stretching, however, the presence of hydrogen interactions shifts the band to a lower frequency, as observed in this work. Figures 3 and 4 show also the presence of peaks around 1656 – 1640  $\text{cm}^{-1}$ , which is associated with angular O – H bending of water molecules (Mano, Mendes, 1999; Dragunski, Pawlinka, 2001), suggesting that intermolecular hydrogen bonding may indicate not only the expected polymer interactions but also starch, xanthan gum and glycerol hydration. Peaks occurring at 2900  $\text{cm}^{-1}$  correspond to – C – H stretching; whereas H – C – H and – C – O – H conjugated bending vibrations appear as weak and broad peaks at 1440 – 1220  $\text{cm}^{-1}$ . In films processed by extrusion, these peaks appeared in regions of lower frequencies, probably due to the presence of hydrogen interaction, either between polymer molecules or between polymers and water. All the films showed strong peaks at 1200 – 1020  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to –C-O-C-O-C- group.

None of the films contains – C = O peak, characteristic of xanthan gum pyruvate group, (Su et al., 2003), showed at unprocessed xanthan gum spectrum ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig.5). It has already been observed that cleavage of the side chains, which contain pyruvate, is a very common occurrence when xanthan gum is submitted to the harsh conditions of extrusion (Miladinov, Hanna, 1995; Miladinov, Hanna, 1996). Peaks at  $860 - 747\text{ cm}^{-1}$ , are related to alkenes C – H stretching, present both in starch and xanthan gum (Mano, Mendes, 1999; Pavia et al., 2001).

### 3.4. Water sorption isotherms

Figures 6 and 7 show water sorption isotherms for films combining cassava starch and xanthan gum produced by extrusion (Fig. 6) and by casting (Fig. 7). It can be observed that equilibrium moisture increased with the increase of RH, independent of xanthan gum concentration and production process. Monolayer water values, calculated using GAB model (Table 2) reflect the ahead observed results, i.e, neither xanthan gum concentration, nor production process had affected the amount of water adsorbed on a single layer of dried film per gram.

### 3.5 Water vapor permeability (WVP)

Films produced by extrusion presented WVP values in the range of  $1.4\text{ to }2.28 \times 10^{-10}\text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ . Although xanthan addition did not show significant effect on permeability, samples containing more xanthan showed the highest WVP values. (Table 3). Among samples processed by casting, WVP was in the range of  $1.02\text{ to }1.55 \times 10^{-10}\text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  and xanthan gum addition did not affect WVP values (Table 3). All films produced by casting, containing xanthan gum, showed significant lower WVP values ( $p \leq 0.05$ ) than those produced by extrusion. This result agrees with the observations made before about the superior matrix cohesion of the films produced by casting, what can be visualized by SEM (Fig. 2). As already discussed before, it is possible that extrusion process; due to its high temperatures, pressure, and shear; creates a less homogeneous matrix, which consists in a mixture semi crystalline and amorphous regions, containing amylose, amylopectin, and xanthan residues of different molecular weight; what leads to a looser packing of the molecules and makes the material more permeable to water. On the other hand, the oriented microstructure, consisted of closely packed molecules, which is characteristic of films produced by casting, leads to more compact films,

lowering water diffusibility through the film and; consequently, lowering the WVP of these materials (Lai, Kokini, 1991)

### 3.5 Mechanical properties

Stress and strain at break of films produced by extrusion and casting were performed using film stripes (25.4 x 100.0 mm). Samples produced by extrusion were divided in two groups of, in order to evaluate the influence of orientation on mechanical properties: (a) stripes that were cut following the direction of the length (expected orientation of the polymers during extrusion); (b) stripes that were cut following the of the width. All the samples were conditioned under 3 different relative humidity conditions (32, 65, and 98%), at 25°C, to evaluate the effect of different storage conditions on the mentioned properties as well.

#### 3.5.1 Stress at break

As noted (Figs. 8 and 9,) stress at break decreased with the elevation of RH for all samples, demonstrating the plasticizing effect of water. Due to its low molecular weight, water enhances the molecular mobility of amorphous or partially crystalline polymers increasing the free volume between the molecules and consequently lowering the resistance of these materials (Van den Berg, 1991; Mali.et al., 2005, 2006).

The orientation (length or width) has not uniformly influenced the resistance of films produced by extrusion in this work. Normally, anisotropic behavior is observed in films produced from synthetic polymers; i.e., lengthwise oriented samples show stronger resistance because of molecule alignment and orientation during the extrusion process (Santana, Manrich, 2005). This doesn't seem to be true with natural polymers such as starch and xanthan gum, since they are very sensitive to extrusion conditions and, due to cleavage may not produce an uniformly oriented matrix. COSTA (2008) working with cassava starch and PBAT films (poly(butylene adipate co-tereftalate)) also did not observe uniform influence of orientation on mechanical properties, what was attributed to low compatibility between starch and the synthetic polymer employed.

Concerning xanthan gum influence on mechanical properties of extruded films, it could be observed that at 32% RH, the samples showed a tendency of stress at break increase with xanthan gum addition. At 65 and 90% RH, xanthan did not uniformly affect this property; probably because the interactions with water were much more expressive than the interactions starch-gum (Fig.8).

The obtained results agree with the microstructure results observed before in this work: cross sections of extruded films show a rough outer layer that resembles extruded xanthan gum structures described by Sereno et al. (2007); whereas the substance between the two rough surfaces looks like an amorphous, homogeneous and smooth material, suggesting gelatinized starch (Fig.1). FTIR (Fig.3) analysis indicates the presence of intermolecular hydrogen interactions as well as the presence of water; probably due to the interaction of ambient water and the observed surfaces.

Stress at break values of films produced by casting decreased with the increment of RH from 32 to 65% (Fig.9); at 65%, samples containing 4 to 10% of xanthan gum showed significant ( $p \leq 0.05$ ) higher stress at break than samples containing 0 or 2% (Fig.9); at 90% RH all the samples containing xanthan gum presented higher stress at break than the sample containing only starch. There was no stress at break decrease when RH was increased from 65 to 90%. It is possible that at 65% RH, the interactions with water were already close to the saturation limit; at 90% RH, all the samples presented very similar stress at break values; possibly because, as observed before, water interactions with the polymers were more significant than interaction between the polymers.

Comparing films produced by casting with their counterparts produced by extrusion, it can be observed that the first ones presented higher stress at break values (Figs. 8 and 9); these results agreed with those reported by Galdeano et al. (2009). Xanthan and starch synergistic effect on viscosity of gel is already well known; this synergy is due to the interaction between starch polymeric chains and xanthan network, forming a more resistant and viscoelastic structure (Achayuthakan; Supphantharika, 2007). Casting and gel production techniques are very similar and both seem to promote better interaction between the polymers when compared to extrusion technique. Furthermore, as already pointed before, the harsh conditions of extrusion could promote the breakage of starch and xanthan polymeric chains (Miladinov, Hanna, 1995; Miladinov, Hanna, 1996; Van Soest, Knooren, 1997; Funke et al., 1998), what would result in films with lower resistance.

### 3.5.2 Strain at break

Strain at break of films produced by extrusion increased about 50 to 100 times when RH increased from 32 to 65%, and decreased in a smaller proportion when RH increased from 65 to 90% (Fig. 10). At 65% RH, the high hydrophilicity of the polymers, associated to weak intermolecular interactions, increased film hydration, enhancing polymer mobility and increasing strain at break (Mali et al., 2005). Sample orientation and xanthan concentration did not uniformly affect strain at break. Xanthan gum's ability to form stable tridimensional networks in water, as well as its helical structure, may suggest that its addition to the system would lead to increasing of strain at break; however, as observed before, extruded xanthan gum is characterized by a mixture of helical residues and amorphous material, what could cause the loss of polymer mobility. At 90% RH, the whole structure is water saturated, and easily breakable.

In general, RH increase from 32 to 65% led to strain at break increase in all samples produced by casting, whereas RH increase from 65 to 90% did not uniformly affect this property (Fig. 11). At 32% RH, the addition of xanthan gum did not influence strain at break values and, at 65% RH films containing xanthan presented lower average strain at break values than films containing only starch; besides that, strain at break values decrease with the increment of xanthan concentration at this RH. This effect may be explained by the interaction between amylose linear chains and xanthan's network; which may had prevented the formation of a denser amylose matrix, causing strain at break decrease; since interactions between amylose and xanthan network are less sterically stable than amylose-amylose interactions (Navarro et al., 1995). Veiga-Santos et al. (2005a) have also demonstrated that strain at break values are higher when starch is associated with deacetylated xanthan gum. It appears that deacetylation promotes a more stable interaction between xanthan network and amylose chains (Morris et al., 1996).

#### **4. Conclusions**

In general, films produced by casting were transparent, homogeneous, and smooth, whereas films produced by extrusion were opaque (independent of xanthan addition). Films containing xanthan gum and produced by extrusion presented a very rough surface, and the intensity of this feature was proportional to xanthan gum concentration. These films also showed a smooth and homogeneous

matrix between the two surfaces, suggesting that xanthan gum concentrated on the outer layers of the films, whereas gelatinized starch concentrated between them.

Films produced by casting containing xanthan gum presented significant lower PVA values and higher stress at break values than films produced by extrusion, emphasizing the importance of the production process and/or production conditions on the above mentioned results.

Xanthan gum addition did not affect starch films properties in this work, independent of the production process. Xanthan gum addition did not promote a significant decrease in hydrophilicity and consequently did not improve mechanical properties stability of cassava starch films submitted to different relative humidity conditions.

The obtained results seem to point out to the need of investigating the right conditions to promote effective interaction between starch and xanthan gum in films, such as adequate extrusion parameters; and evaluating the benefits of the addition of a compatibilizing agent.

## References

- Achayuthakan, P., Supphantharika, M., 2008. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carbohydr. Polym.*, 71; 9 – 17.
- Andersen P.J., Ong, S., Christensen, B.J., Hodson, S.K., 2001 Compositions and methods for manufacturing starch-based compositions. USA Patent n° 6.168.857.
- ASTM, 1996. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting – D882-91. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia.
- ASTM, 2000. Standard test methods for water vapor transmission of material – E-96-00. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia.
- Costa, D.L.M.G., 2008. Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). Doctoral dissertation presented at Londrina State University. Londrina: Brazil.
- Dragunski, D.C., Pawlika, A., 2001. Preparation and characterization of starch grafted with toluene poly (propylene oxide) diisocyanate. *Mater. Res.* 4 (2); 77 – 81.
- Forsell, P.M., Hulleman, S.H.D., Myllarinen, P.J., Moates, C.K., Parker, R., 1999. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydr. Polym.* 39; 43 – 51.

- Funke, U., Bergthaller, W., Lindhauer, M.G., 1998. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polym. Degrad. Stab.* 59; 293 – 296.
- Garcia-Ochoa, F., Santos, V., Casas, J., Gomez, E., 2000. Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnol. Adv.* 18; 549 – 579.
- Gontard, N., Guilbert, S., 2005. Agro polymers for edible biodegradable films: review of agricultural polymeric materials physical and chemical characteristics. In: Han JH, (Ed.), *Innovations in Food Packaging*. Elsevier Academic Press, Oxford, UK, pp. 263 – 276.
- Katzbauer, B., 1998. Properties and applications of xanthan gum. *Polym. Degrad. Stab.* 59, 81 – 84.
- Lai, L.S., Kokini J.L., 1991. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnol. Prog.*, 7, 251 – 206.
- Lawton, J.W., Shogren, R.L., Tiefenbacher, K.F., 1999. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. *Cereal Chem.* 76; 682 – 687.
- Lawton, J.W., Shogren, R.L., Tiefenbacher, K.F., 2004. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. *Ind. Crops Prod.* 19; 41 – 48.
- Liu Z. 2005. Edible films and coatings from starches. In: Han JH, (Ed.), *Innovations in Food Packaging*. Elsevier Academic Press, Oxford, UK, pp 318-337.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N., Zaritzky, N.E., 2002. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydr. Polym.* 50, 379 – 386.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N., Zaritzky, N.E., 2004. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydr. Polym.* 56, 129 – 135.
- Mali, S., Sakanaka, L.S., Yamashita, F., Grossman, M.V.E., 2005. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydr. Polym.* .60, p. 283 – 289.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N., Zaritzky, N.E., 2006. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *J. Food Eng.*, 75, 453 – 460.
- Mandala, I.G., Bayas, E., 2004. Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. *Food Hydrocolloids.* 18, 191 – 201.
- Mano, E.B.; Mendes, L.C., 1999. *Introdução a Polímeros*, 2ª edição. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo.
- Miladinov, V.D., Hanna, M.A., 1996. Apparent viscosity of co-extruded starch and xanthan gum. *Ind. Crops Prod.* 5, 183 – 188.
- Miladinov, V.D., Hanna, M.A., 1995. Apparent viscosity of starch and xanthan gum. extruded with cross linking agent. *Ind. Crops Prod.* 4, 261 – 271.
- Morris, E.R., Gothard, M.G., Hember, M.W.N., Manning, C.E., Robinson, G., 1996. Conformational and rheological transitions of whelan, rhamosan, and acylated gelatin. *Carbohydr. Polym.*, 31 (4), 165 – 175.
- NAVARRO, A.S., MARTINO, M.N., ZARITZKY, N.E., 1995. Effects of freezing rate on rheological behavior of systems based on starch and lipid phase. *J. Food Eng.* 26, 481 – 495.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., 2001. *Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed. Thomson Learning Inc., Bellingham (USA).

- Raship, I., Iakymets, I., Martin, C.P, Paes, S., Vasile, C., Mitchell, J.R. 2008. Effect of water content on thermal and dynamic mechanical properties of xanthan powder: a comparison between standard and novel techniques. *Powder Technol.*, 182 (3), 436 – 443.
- Rockland, L.B., 1960. Saturated salt solutions for static control of relative humidity. *Anal. Chem.* 32, 1375 – 1376.
- Salgado, P.R., Schimidt, V.C., Ortiz, S.E.M., Mauri, A.N., Laurindo, J.B., 2008. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *J. Food Eng.* 85, 435–443.
- Santana, R.M., Manrich, S., 2005. Filmes tubulados de compósitos de termoplásticos pós-consumo: análise térmica e mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 15 (3), 163–170.
- Sereno, N; Hill, S.; Mitchell, J., 2007. Impact of extrusion process on xanthan gum behavior. *Carbohydr. Res.* 342, 1333 – 1342.
- Soares, R., Lima, R., Oliveira, R., Pires, A., Soldi, V., 2005. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. *Polym. Degrad. Stab.* 90, 449 – 454.
- Sobral, P.J.A., 2000. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 35 (6), 1 – 14.
- Souza, R.C.R, Andrade, C.T., 2000. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 10 (1), 24 – 30.
- Soykeabkaew, N., Sopaphol, P., Rujiravanit, R., 2004. Preparation and characterization of jute and flax reinforced starch-based composite foams. *Carbohydr. Polym.* 58, 53 - 63.
- Su, L., Ji, W.K., Lan, W.Z., Dong, X.Q., 2003. Chemical modifications of xanthan gum to increase dissolution rate. *Carbohydr. Polym.* 53, 497 – 499.
- VAN den BERG, C., 1991. Food water relationships: progress and integration, comments, and thoughts. In: Levine, H., Slade, L. (Eds.), *Relationships in foods*. Plenum Press, New York, pp. 21-28.
- Van Soest, J.J.G., Knooren, N., 1997. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded plastic sheets during ageing. *J. Appl. Polym. Sci.* 64, 1411 – 1422.
- Van Soest, J.J.G., Vliegthart, J.F.G., 1997. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends Biotechnol.* 15 (6), 208 – 213.
- Veiga-Santos, P., Oliveira, L., Cereda, M., Alves, A., Scamparini, A., 2005a. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. *Food Hydrocolloids*. 19, 341 – 349.
- Veiga-Santos, P., Suzuki, M., Cereda, M., Scamparini, A., 2005b. Microstructure and color of starch-gum films: effect of gum deacetylation and additives. Part 2. *Food Hydrocolloids*. 19, 1064 – 1073.
- Wang, F., Sun, Z., Wang, Y.J., 2001. Study of xanthan gum/waxy corn starch interaction by viscometry. *Food Hydrocolloids*. 15, 575 – 581.
- Yoshimura, M., Takaya, T., Nishinari, K., 1999. Effects of xyloglucan on the gelatinization and retrogradation of corn starch studied by rheology and differential scanning calorimetry. *Food Hydrocolloids*. 13 (2), 101 – 111.

## APÊNDICE B – TABLE 1

**Table 1** – Opacity (%) of cassava starch and xanthan gum films produced by extrusion and casting

[xanthan gum]%	Extrusion	Casting*
0	51,02 ± 1,21 <sup>a,A</sup>	1,20 ± 0,28 <sup>a,B</sup>
2	49,94 ± 1,77 <sup>a,A</sup>	1,55 ± 0,32 <sup>a,B</sup>
4	55,59 ± 5,02 <sup>a,A</sup>	1,86 ± 0,77 <sup>a,B</sup>
6	53,28 ± 5,06 <sup>a,A</sup>	1,56 ± 0,58 <sup>a,B</sup>
8	50,40 ± 5,28 <sup>a,A</sup>	3,12 ± 0,68 <sup>b,B</sup>
10	50,53 ± 5,03 <sup>a,A</sup>	4,46 ± 0,68 <sup>b,B</sup>

Different lowercase letters in the same column represent significant differences (Tukey,  $p \leq 0,05$ ); different capital letters in the same line represent significant differences (t of student,  $p \leq 0,05$ ).

\* Xanthan gum percentages in films produced by casting are related to 3% total solids contained in the formulation.

## APÊNDICE C – TABLE 2

**Table 2** – Monolayer values of cassava starch and xanthan gum films produced by extrusion and casting

[xanthan gum]%	Extrusion		Casting*	
	$m_0$	$r^2$	$m_0$	$r^2$
0	5.30	0.99	6.23	0.99
2	5.51	0.99	7.96	0.99
4	5.67	0.99	7.34	0.99
6	5.47	0.99	7.41	0.99
8	5.48	0.99	7.33	0.99
10	5,28	0.99	7.65	0.99

\* Xanthan gum percentages in films produced by casting are related to 3% total solids contained in the formulation.

## APÊNDICE D – TABLE 3

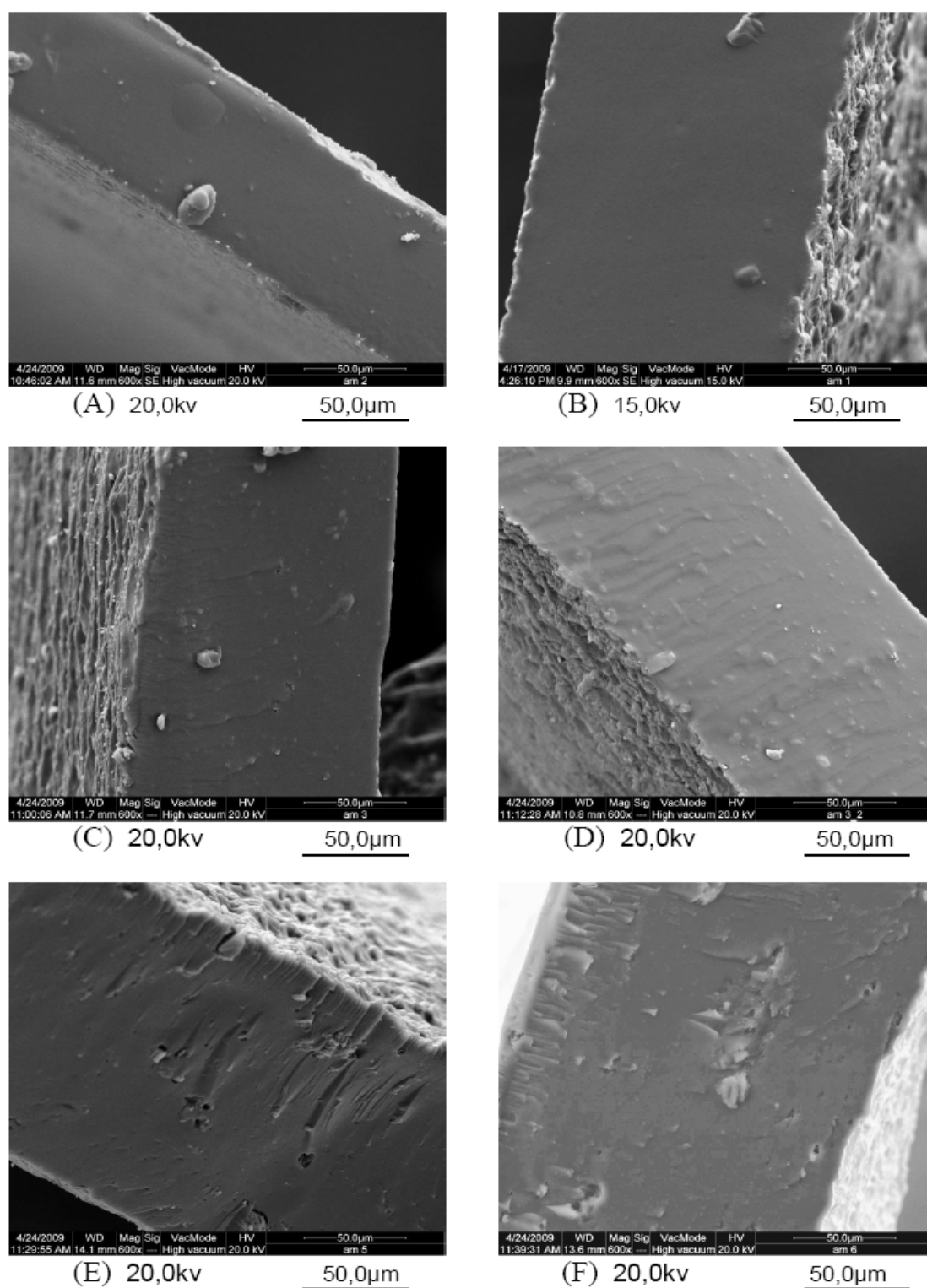
**Table 3** – WVP ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) of cassava starch and xanthan gum films produced by extrusion and casting.

[xanthan gum] (%)	Extrusion	Casting*
0	$1,40 \cdot 10^{-10} \pm 0,31^{a,A}$	$1,02 \cdot 10^{-10} \pm 0,32^{a,A}$
2	$1,58 \cdot 10^{-10} \pm 0,12^{a,A}$	$1,08 \cdot 10^{-10} \pm 0,12^{a,B}$
4	$1,57 \cdot 10^{-10} \pm 0,17^{a,A}$	$1,11 \cdot 10^{-10} \pm 0,12^{a,B}$
6	$1,86 \cdot 10^{-10} \pm 0,08^{a,A}$	$1,55 \cdot 10^{-10} \pm 0,06^{a,B}$
8	$2,17 \cdot 10^{-10} \pm 0,06^{a,A}$	$1,36 \cdot 10^{-10} \pm 0,08^{a,B}$
10	$2,28 \cdot 10^{-10} \pm 0,21^{a,A}$	$1,17 \cdot 10^{-10} \pm 0,19^{a,B}$

Different lowercase letters in the same column represent significant differences (Tukey,  $p \leq 0,05$ ); different capital letters in the same line represent significant differences (t of student,  $p \leq 0.05$ ).

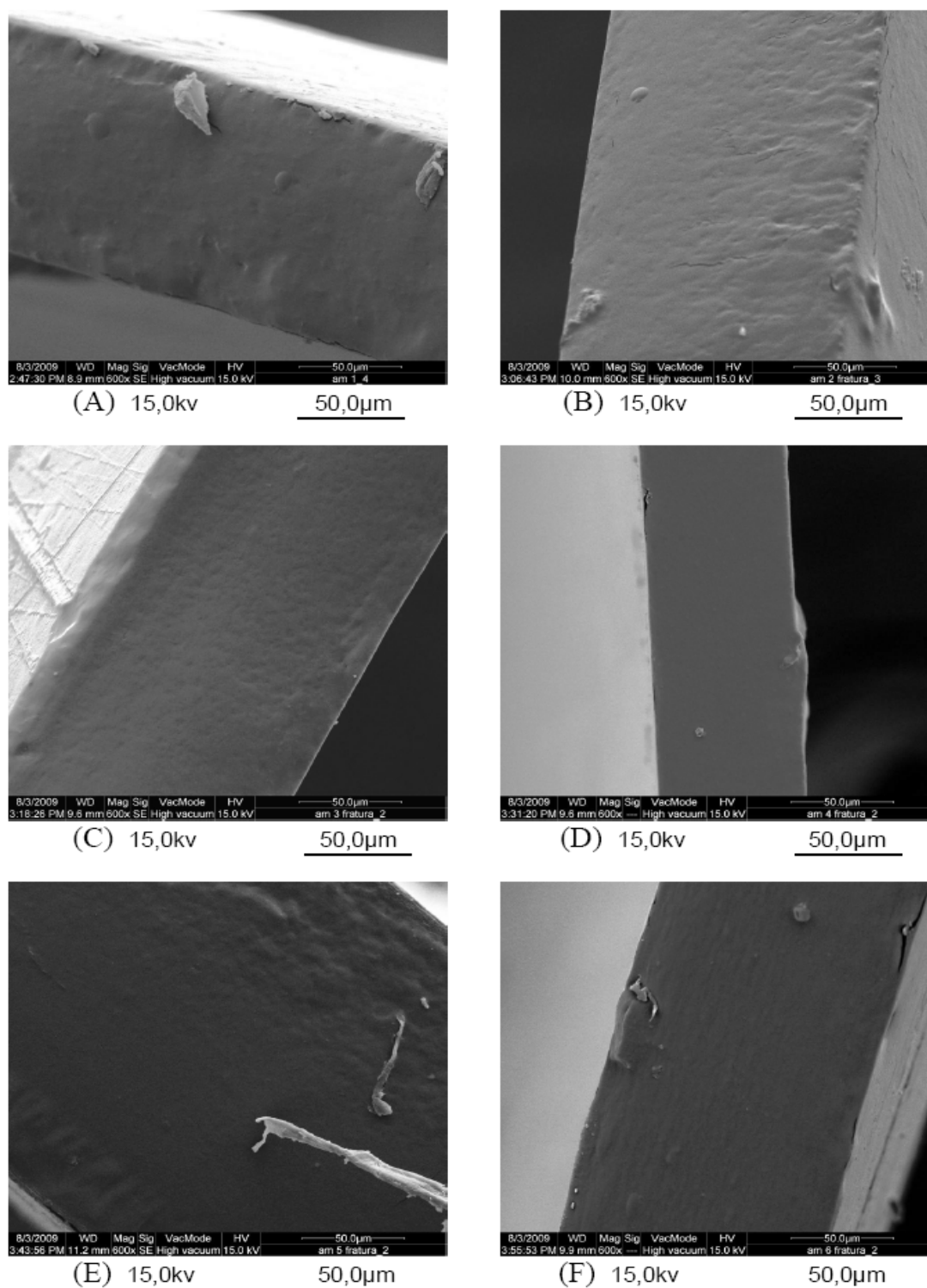
\* Xanthan gum percentages in films produced by casting are related to 3% total solids contained in the formulation.

## APÊNDICE E – FIGURE 1



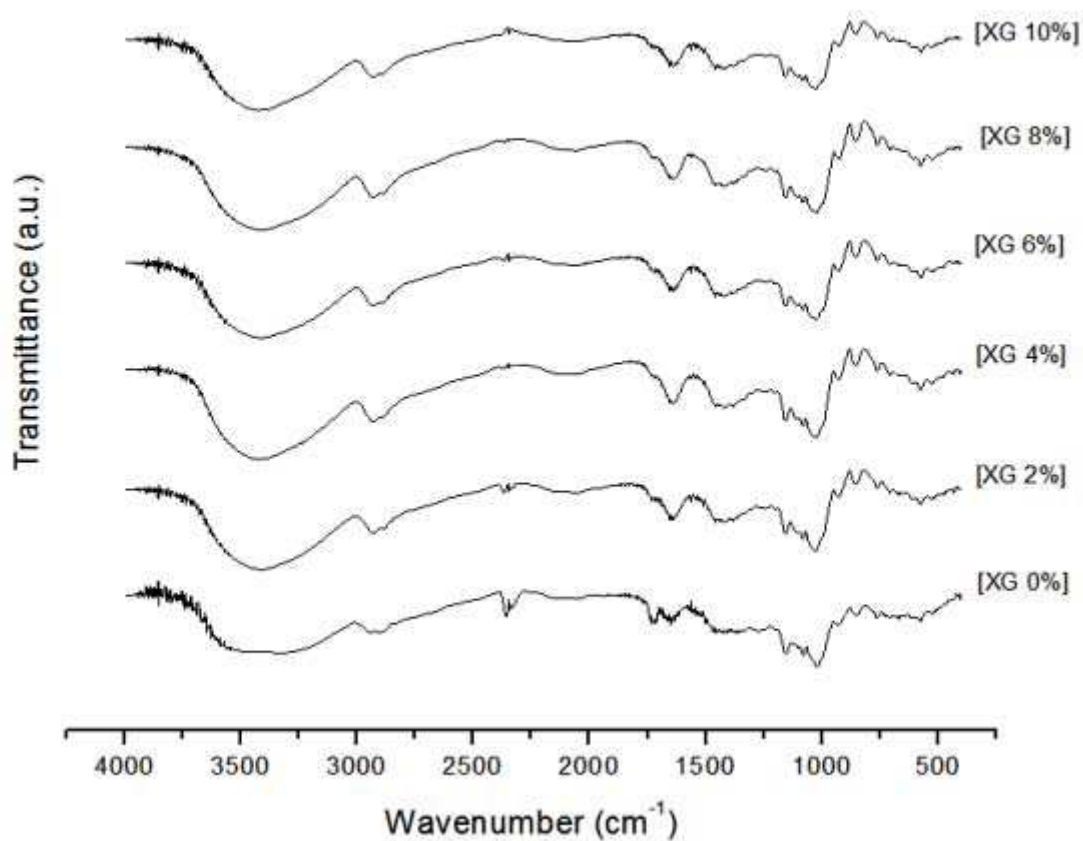
**Figure 1** – Cross-sections (SEM) of cassava starch and xanthan gum films produced by extrusion: (A) starch; (B) starch + xanthan gum 2%; (C) starch + xanthan gum 4%; (D) starch + xanthan gum 6%; (E) starch + xanthan gum 8%; (F) starch + xanthan gum 10%.

## APÊNDICE F – FIGURE 2



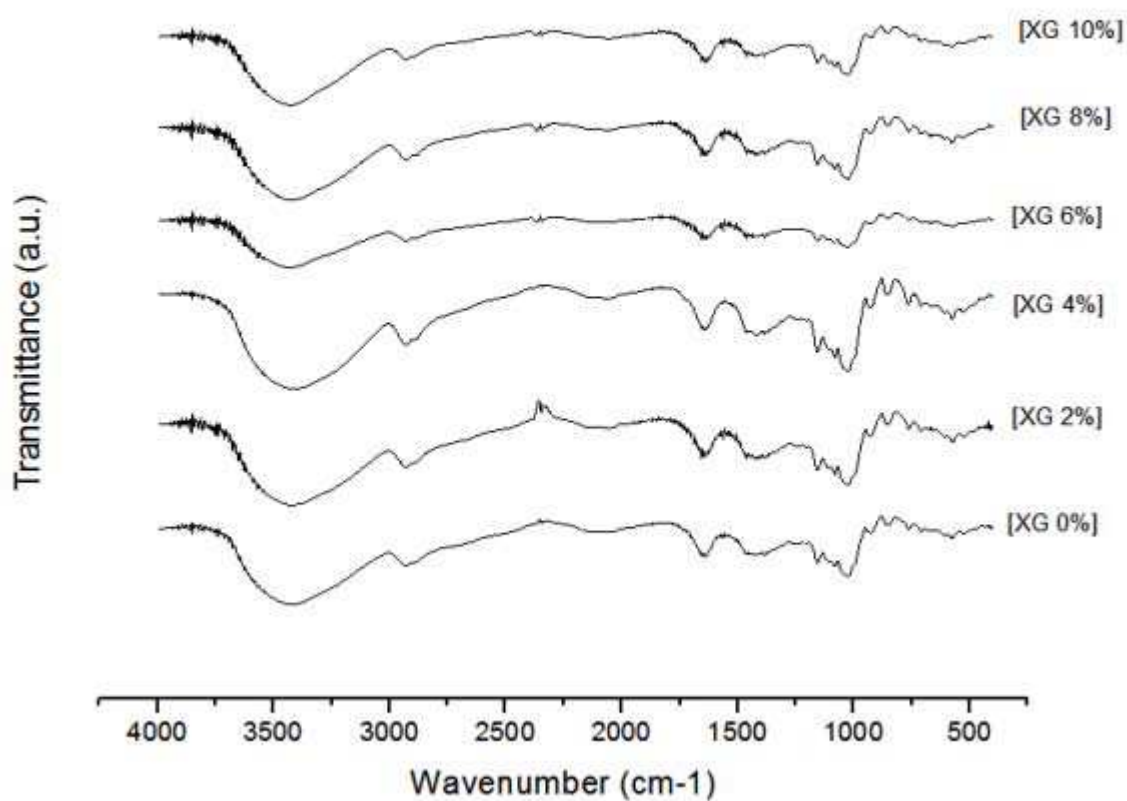
**Figure 2** – Cross-sections (SEM) of cassava starch and xanthan gum films produced by casting: (A) starch; (B) starch + xanthan gum 2%; (C) starch + xanthan gum 4%; (D) starch + xanthan gum 6%; (E) starch + xanthan gum 8%; (F) starch + xanthan gum 10%.

## APÊNDICE G – FIGURE 3



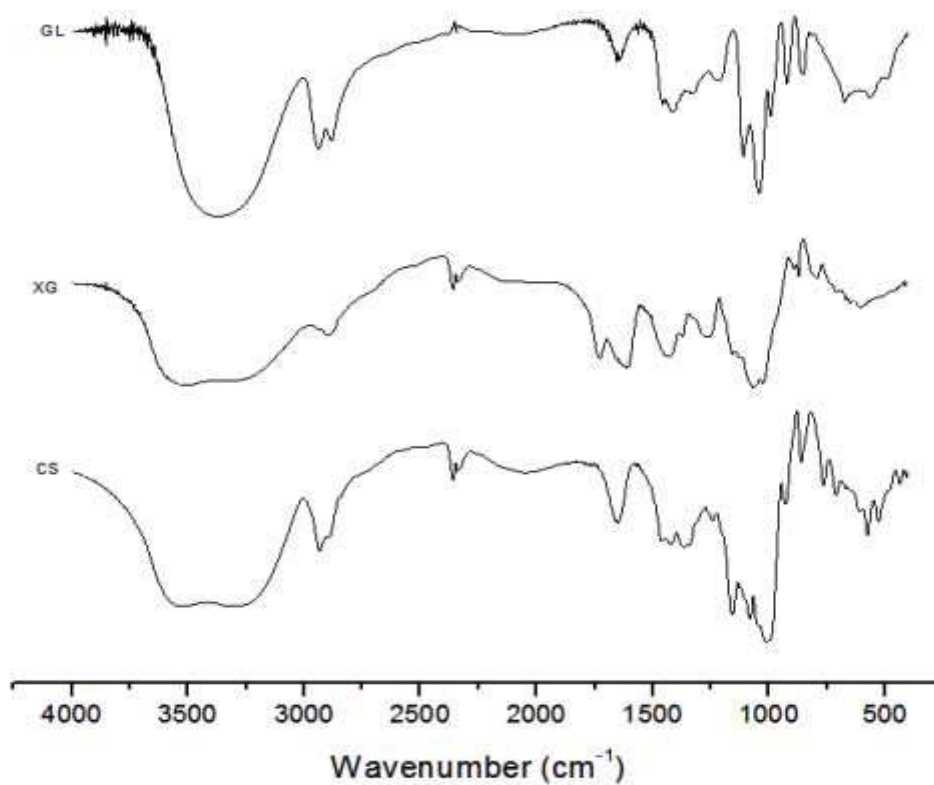
**Figure 3** – FTIR spectra of cassava starch and xanthan gum films produced by extrusion. [XG] corresponds to xanthan gum concentration in the film.

## APÊNDICE H – FIGURE 4



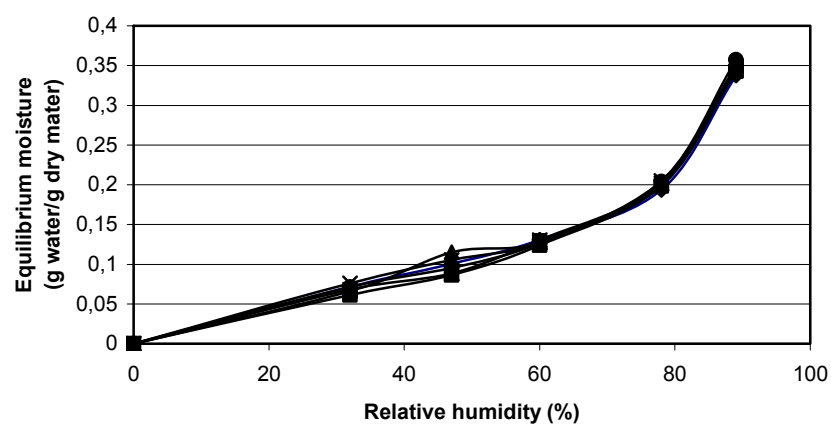
**Figure 4** – FTIR spectra of cassava starch and xanthan gum films produced by casting. [XG] corresponds to xanthan gum concentration in the film.

## APÊNDICE I – FIGURE 5



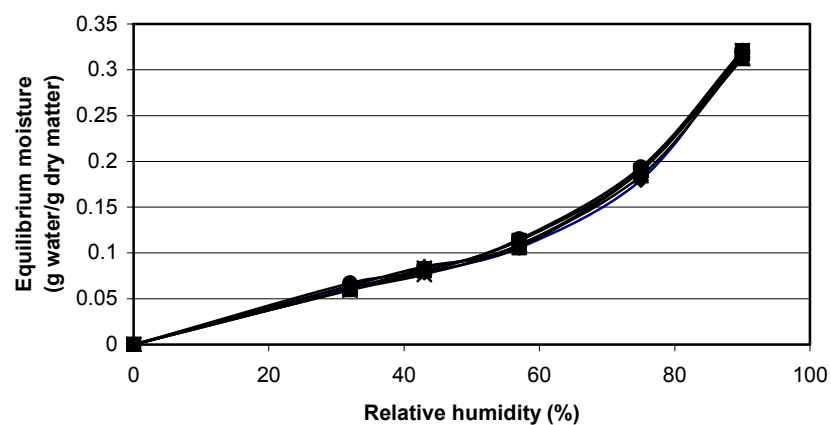
**Figure 5** – FTIR of raw material employed in the manufacture of the films: cassava starch (CS); xanthan gum (XG) and glycerol (GL).

## APÊNDICE J – FIGURE 6



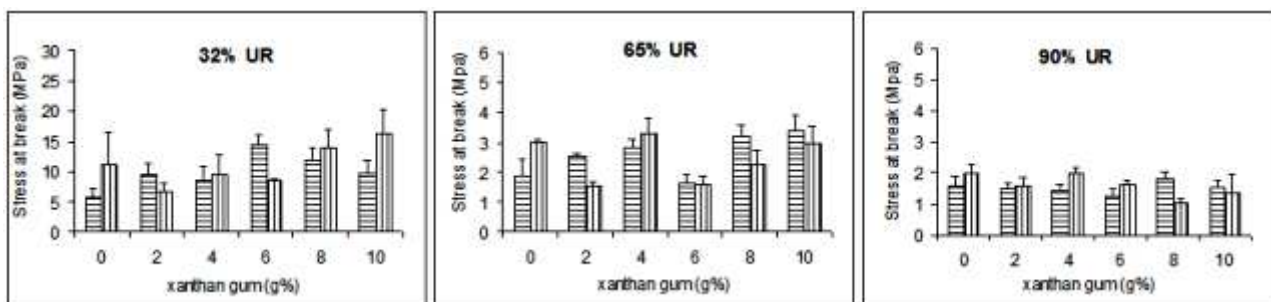
**Figure 6** – Sorption isotherms of films produced by extrusion containing cassava starch and xanthan gum: ♦ xanthan gum 0%; ■ xanthan gum 2%; ▲ xanthan gum 4%; X xanthan gum 6%; \* xanthan gum 8%; ● xanthan gum 10%

## APÊNDICE K – FIGURE 7



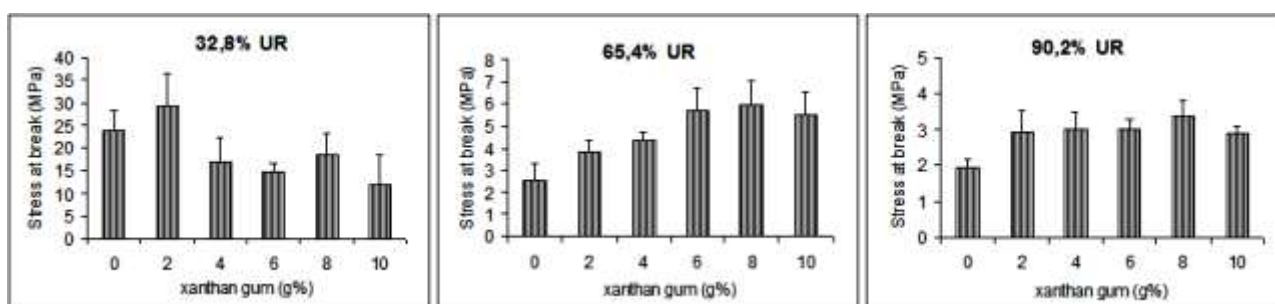
**Figure 7** – Sorption isotherms of films produced by casting\* containing cassava starch and xanthan gum:  $\blacklozenge$  xanthan gum 0%;  $\blacksquare$  xanthan gum 2%;  $\blacktriangle$  xanthan gum 4%;  $\blacktimes$  xanthan gum 6%; \* xanthan gum 8%;  $\bullet$  xanthan gum 10\* *Xanthan gum percentages in films produced by casting are related to 3% total solids contained in the formulation.*

### APÊNDICE L – FIGURES 8



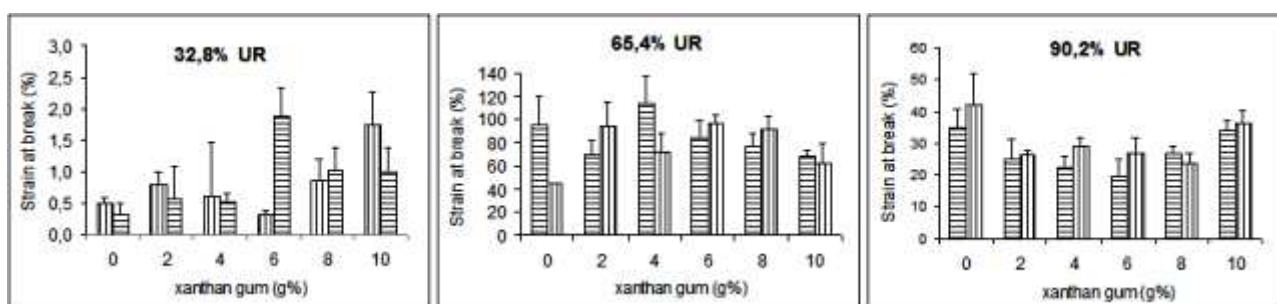
**Figure 8** – Stress at break of cassava starch and xanthan gum films produced by extrusion: samples oriented at the direction of the width ( ); samples oriented at the direction of the length ( ...).

### APÊNDICE L – FIGURES 9



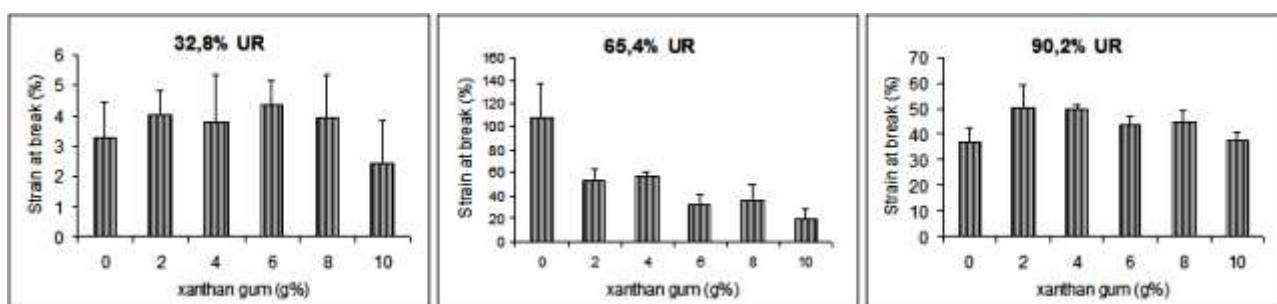
**Figure 9** – Stress at break of cassava starch and xanthan gum films produced by casting.

### APÊNDICE M – FIGURES 10



**Figure 10** – Strain at break of cassava starch and xanthan gum films produced by extrusion: samples oriented at the direction of the width ( ); samples oriented at the direction of the length ( ...).

### APÊNDICE M – FIGURES 11



**Figure 11** – Strain at break of cassava starch and xanthan gum films produced by casting.