



ANA LÁZARA MATOS DE OLIVEIRA

**REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS À BASE AMIDO DE
MANDIOCA COM ÓLEOS DE POLPA E AMÊNDOA DE
PEQUI**

**LAVRAS – MG
2025**

ANA LÁZARA MATOS DE OLIVEIRA

**REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS À BASE AMIDO DE MANDIOCA COM ÓLEOS
DE POLPA E AMÊNDOA DE PEQUI**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas
Orientador

Prof. Dr. Marcelo Franco
Co-orientador

**LAVRAS – MG
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Oliveira, Ana Lázara Matos de.

Revestimentos comestíveis à base de amido de mandioca com
óleos de polpa e amêndoa de pequi / Ana Lázara Matos de Oliveira.
- 2022.

83 p.

Orientador(a): Eduardo Valério de Barros Vilas Boas.

Coorientador(a): Marcelo Franco, Elisângela Elena Nunes
Carvalho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Microemulsão em revestimentos. 2. Caryocar brasiliense. 3.
Coprodutos agroindustriais. I. Vilas Boas, Eduardo Valério de
Barros. II. Franco, Marcelo. III. Carvalho, Elisângela Elena Nunes.
IV. Título.

ANA LÁZARA MATOS DE OLIVEIRA

**REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS À BASE AMIDO DE MANDIOCA COM ÓLEOS
DE POLPA E AMÊNDOA DE PEQUI
EDIBLE COATINGS BASED ON CASSAVA STARCH WITH PEQUI PULP AND
ALMOND OILS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutora.

Aprovada em 31 de outubro de 2022.

Dr. Luiz José Rodrigues – UFLA

Dr. Marcelo Franco – UESC

Dra. Elisangela Elena Nunes Carvalho – UFLA

Dr. Gilberto Alexandre Soares Goulart – UFG

Prof. Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas
Orientador

**LAVRAS – MG
2025**

*Ao meu pai afetivo José Araújo Gomes (in memoriam),
meu exemplo de dignidade, honestidade e que me deu
o mais puro e verdadeiro amor paterno.
Dedico*

AGRADECIMENTOS

Expresso minha gratidão:

A Deus pela vida, pelas chances diárias de recomeçar e continuar a caminhada pela vida;

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, pela oportunidade concedida para a realização do Doutorado;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pelo fomento à pesquisa;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos;

Ao meu respeitado e admirado orientador, Professor doutor Eduardo Valério, pelos conhecimentos e experiências valiosas a mim passadas e pela paternidade voluntária e generosa concedida aos orientandos; pela amizade, exemplo de honestidade, profissionalismo e humildade e pelo muito que contribui para minha formação profissional;

À minha família, em especial aos meus pais afetivos, Maria e José (*in memoriam*), aos quais sou eternamente grata pela oportunidade de crescer em seio familiar com amor e exemplos que hoje reflete a minha formação pessoal. Ao meu irmão Blainy Danilo, por sempre acreditar em mim, até mesmo quando eu não acreditava mais, motivando-me a seguir sempre em frente;

À professora doutora Elisângela pela maternidade voluntária concedida nos momentos mais desafiadores, pela orientação e parceria intelectual de longa data, pelo acolhimento inclusive na concepção desta pesquisa;

Aos professores doutores: Marcelo Franco, Gilberto Goulart, Gustavo Tonoli, Juliano Elvis, Roberta Piccoli e Eduardo Alves pela parceria, pelos ensinamentos e, principalmente, pela amizade;

Aos técnicos: Creusa, Pamela, Paloma, Felipe (Titi), Paulo, Lidiane, Aline, Geraldo e Jorge, da UFLA e de outras instituições que contribuíram com esta pesquisa, e pelas portas abertas para a realização de análises experimentais;

Aos meus amigos que frequentavam o laboratório de pós-colheita em frutos e hortaliças: Hanna, Caio, Rogério, Fatinha, Rafaela, Mariana, Rafael, Elídio, Lara, Daiana, Danilo, Ingrid, Poliana, Gabriele, Marcelinho, Paula e Ana Paula, pelos momentos, por vezes, magníficos, que passamos juntos. Agradeço o bom convívio, as boas discussões e a alegria que, por vezes, instalava-se entre nós;

Às minhas amigas de república: Andressa, Anelise e Lara por todo apoio emocional,

convivência e auxílio nos trabalhos;

À minha amiga Juliana que contribuiu, desde o mestrado, como seus ensinamentos intelectuais para meu desenvolvimento das análises, escritas, apoio estatístico dos experimentos e amizade;

A todos os demais que não foram citados, mas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho;

MUITO OBRIGADA!

“Eu sinto que sei que sou um tanto bem maior”
O Teatro Mágico

RESUMO

Filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca representam excelentes alternativas em revestimentos comestíveis e sustentáveis em substituição aos polímeros de derivados petroquímicos tradicionais. Emulsões de óleos vegetais podem aumentar a flexibilidade do polímeros, melhorando suas propriedades mecânicas, sendo sua aplicação segura e ecologicamente correta, o que tem aumentado o interesse pela sua aplicação na indústria de alimentos. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi adicionar emulsões de óleo de polpa e amêndoa de pequi em matrizes de amido e pectina para a produção de filmes, bem como avaliar o efeito das emulsões nas propriedades do filme para revestimento de alimentos. As emulsões foram observadas em microscópio ótico e microscopia eletrônica de varredura, notando-se estabilidade e dispersão das gotículas de óleos após 24 horas. Os resultados das análises relativas às propriedades mecânicas (punctura, módulo de Young, tração e alongação) comprovaram melhorias na elasticidade e flexibilidade do material. As propriedades de barreira à umidade (ângulo de contato, molhabilidade e permeabilidade ao vapor de água) dos filmes permitem caracterizá-los como materiais higroscópicos. Os tratamentos se mostraram compatíveis com os compósitos presentes nas misturas, representados pelas análises de DRX e FTIR. Assim, na aplicação de óleo de polpa e amêndoa de pequi em filmes de amido de mandioca, observou-se a importância da estabilidade de emulsões em matrizes poliméricas, tornando-se sugestivo o uso das maiores concentrações de óleos para aplicações como revestimentos de alimentos.

Palavras-Chave: Microemulsão; Fécula de mandioca; Coprodutos agroindustriais; *Caryocar brasiliense*.

ABSTRACT

Biodegradable films based on cassava starch represent excellent alternatives for edible and sustainable coatings to replace traditional petrochemical polymers. Vegetable oil emulsions can increase the flexibility of polymers, improving their mechanical properties, being safe and environmentally friendly, which has increased interest in their application in the food industry. In this context, the aim of this study was to add emulsions of pequi pulp and kernel oil to starch and pectin matrices to produce films, as well as to evaluate the effect of the emulsions on the properties of the film for food coating. The emulsions were observed under an optical microscope and scanning electron microscopy, showing the stability and dispersion of the oil droplets after 24 hours. The results of the analyses of the mechanical properties (puncture, Young's modulus, traction and elongation) showed improvements in the elasticity and flexibility of the material. The moisture barrier properties (contact angle, wettability and water vapour permeability) of the films allow them to be characterised as hygroscopic materials. The treatments proved to be compatible with the composites present in the mixtures, as represented by the XRD and FTIR analyses. Thus, the application of pequi pulp and kernel oil to cassava starch films showed the importance of emulsion stability in polymeric matrices, suggesting the use of higher concentrations of oils for food coating applications.

Keyword: Microemulsion; Cassava starch; Agroindustrial co-products; *Caryocar brasiliense*.

INDICADORES DE IMPACTO

Os filmes biodegradáveis para alimentos, também conhecidos como revestimentos comestíveis ou filmes de cobertura, têm uma aplicação crescente na indústria alimentícia. Uma de suas aplicações é o uso de emulsões de óleos vegetais, que pode aumentar a flexibilidade dos revestimentos comestíveis a base de amido, melhorando suas propriedades mecânicas. É uma aplicação segura e ecologicamente correta, o que tem aumentado o interesse pela sua aplicação na indústria de alimentos por gerar impactos significativos nos aspectos sociais, tecnológicos, econômicos e culturais. Diante dos impactos sociais, a segurança alimentar indica o uso de revestimentos em alimentos para prolongar a vida útil dos produtos, com aumento do tempo de disponibilidade para consumo e reduzindo o desperdício de alimentos. Isso tem um impacto social positivo por facilitar o acesso a alimentos seguros e frescos por mais tempo, especialmente em regiões onde a logística de distribuição ainda é um desafio. Quando se trata de Saúde Pública, a produção de revestimentos comestíveis são a base de compostos alternativos, como proteínas, lipídios e polissacarídeos, podendo ser enriquecidos com nutrientes ou compostos bioativos (como antioxidantes ou probióticos). Essa técnica tem intuito de contribuir com a conservação de produtos alimentícios e agregando ao consumidor uma alimentação saudável, além de reduzir o uso de materiais de origem petroquímicas, que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Quanto aos impactos tecnológicos, esta pesquisas trás avanços em materiais sustentáveis, pois a inovação em revestimentos comestíveis está fortemente ligada ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis e sustentáveis. Além disso, também é importante para a conservação de alimentos onde os revestimentos atuam como barreira contra a umidade, oxigênio e microrganismos, acrescentando durabilidade dos alimentos. Portanto, envolve-se desenvolvimento de novas tecnologias para conter e disponibilizar compostos bioativos, de maneira controlada de liberação e aplicação de filmes com espessuras personalizadas. Como impactos econômicos, pode-se sugerir a redução de custos com desperdício, pois a tecnologia de revestimentos ajuda a reduzir o desperdício com aumento da vida útil dos alimentos. Redução de perdas significam maior eficiência no uso de recursos, o que pode reduzir custos para produtores regionais, distribuidores e consumidores. Em relação aos impactos culturais, analisar uso de revestimentos comestíveis em frutas, legumes, queijos e outros alimentos pode entusiasmar grandemente as pessoas que preparam, armazenam e consomem alimentos. Sendo uma tendência de valorização de alimentos mais saudáveis e minimamente processados, os revestimentos comestíveis se alinham com essa questão. Em certos casos, os revestimentos comestíveis podem ser usados para acrescentar métodos de conservação de alimentos artesanais, e assim permitindo que produtos locais consigam mercados mais amplos sem afetar a integridade e qualidade. Diante do exposto, as considerações globais, motiva-se as áreas do desenvolvimento de revestimentos comestíveis intencionando obter impactos significativos ao prolongar a vida útil de alimentos perecíveis e melhorar a segurança alimentar. Tanto nas populações urbanizadas, quanto nas rurais, a estocagem de alimentos aliada à tecnologia de revestimentos pode ser crucial para garantir alimentos com qualidade que continuem íntegros por mais tempo nas prateleiras do consumidor.

IMPACTS INDICATORS

Biodegradable food films, also known as edible coatings or cover films, have a growing application in the food industry. One of its applications is the use of vegetable oil emulsions, which can increase the flexibility of starch-based edible coatings, improving their mechanical properties. It is a safe and environmentally friendly application, which has increased interest in its application in the food industry and because it generates significant social, technological, economic and cultural impacts. In view of the social impacts, food safety indicates the use of food coatings to extend the shelf life of products, increasing the time they are available for consumption and reducing food waste. This has a positive social impact by facilitating access to safe and fresh food for longer, especially in regions where distribution logistics are still a challenge. When it comes to public health, the production of edible coatings is based on alternative compounds such as proteins, lipids and polysaccharides, which can be enriched with nutrients or bioactive compounds (such as antioxidants or probiotics). This technique is intended to help preserve food products and provide consumers with a healthy diet, as well as reducing the use of petrochemical materials, which are harmful to health and the environment. In terms of technological impacts, this research brings advances in sustainable materials, as innovation in edible coatings is strongly linked to the development of biodegradable and sustainable materials. It is also important for food preservation where coatings act as a barrier against humidity, oxygen and microorganisms, adding to the durability of the food. This involves the development of new technologies to contain and deliver bioactive compounds in a controlled release manner and the application of films with customized thicknesses. As an economic impact, we can suggest a reduction in wastage costs, as coating technology helps to reduce wastage by increasing the shelf life of food. Reduced losses mean more efficient use of resources, which can reduce costs for regional producers, distributors and consumers. Regarding cultural impacts, analyzing the use of edible coatings on fruit, vegetables, cheese and other foods can greatly excite people who prepare, store and consume food. With the trend towards healthier and minimally processed foods, edible coatings are in line with this. In certain cases, edible coatings can be used to add preservation methods to artisanal foods, thus allowing local products to reach wider markets without affecting integrity and quality. In view of the above, the overall considerations motivate the development of edible coatings with a view to achieving significant impacts by extending the shelf life of perishable foods and improving food safety. In both urbanized and rural populations, food storage combined with coating technology can be crucial to guaranteeing quality food that remains intact for longer on consumers' shelves.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 2.1 Biopolímeros comestíveis | 15 |
| 2.2 Amido de mandioca | 16 |
| 2.3 Pequi (<i>Caryocar brasiliense</i> Camb.) | 18 |
| 2.4 Emulsões | 19 |
| REFERÊNCIAS | 21 |
| SEGUNDA PARTE | 25 |
| ARTIGO I: Combinação de emulsão em filmes de amido composto com óleo de polpa de pequi | 26 |
| ARTIGO II: Associação aos atributos da emulsão com as características dos filmes de amido ativo composto com óleo da semente de pequi | 56 |

PRIMEIRA PARTE:

1 INTRODUÇÃO

Os procedimentos para a conservação de alimentos se diferenciam em diversos fatores, dentre eles, o tipo de alimento, período de conservação, vantagens econômicas de processo, risco de deterioração causados pela exposição e que não comprometa as propriedades sensoriais e nutricionais de um alimento. Ainda é preciso se atentar para os longos períodos e armazenamento e de transporte, quando alimentos e produtos podem ficar vulneráveis à deterioração devido à exposição a ambientes que os tornam suscetíveis a perecibilidade e degradação. Com isso, têm-se aumentado as exigências por envoltórios, revestimentos comestíveis e embalagens que visem aumentar a vida de prateleira com a manutenção da qualidade do produto. Também há uma preocupação em relação ao custo de materiais, para que sejam de fontes renováveis, isentos de toxicidade para aplicação direta ou indiretamente em alimentos (AL-TAYYAR; YOUSSEF; AL-HINDI, 2020; MOTEDAYEN; KHODAIYAN; SALEHI, 2013).

Não obstante, a disposição de materiais derivados do petróleo, em que há incerteza sobre a limitação de suas fontes, filmes e revestimentos comestíveis, vem sendo apresentada em estudos como alternativa para a conservação de alimentos. Mas o material para ser utilizados como revestimento comestível ou até mesmo para aplicação como embalagens biodegradáveis, deve ter tendência à redução de custos de produção, tendo em vista que, no caso de materiais comestíveis, há a possibilidade de serem ingeridos, e quando descartados, podem induzir a redução de descartáveis sintéticos não comportáveis (AVELLA *et al.*, 2005; NASER; DEIAB; DARRAS, 2021).

Os polissacarídeos, que podem ser utilizados como biopolímeros, geralmente oriundos de recursos naturais como o amido, a celulose e outros, representam bem essa classe de biodegradáveis. Desse modo, cogita-se a possibilidade de se tornarem materiais posteriores para os polímeros sintéticos, devido as suas características peculiares, com alta capacidade de biodegradabilidade. Assim, esses polímeros podem ser qualificados como naturais, sintéticos e microbianos. Essas qualificações aos biopolímeros se referem às propriedades físico-químicas, biológicas e mecânicas, que vem sendo experimentadas por sua extensa possibilidade de aplicações nas áreas alimentícias e farmacêuticas (HASSAN; BAI; DOU, 2019).

O amido tem-se tornado um componente extensivamente aplicado em matrizes poliméricas destinadas à formação de revestimentos comestíveis e outros tipos de filmes a fim de diversificar as opções para a indústria de alimentos. Geralmente, o amido vem acompanhado

de outros compósitos para aumentar a sua versatilidade, pois apresenta desvantagens como a resistência mecânica e hidrofobicidade. Assim, o acréscimo de compósitos, com características capazes de melhorar tanto as propriedades físicas quanto as propriedades funcionais são alternativas promissoras para aumentar as funcionalidades de biopolímeros de amido (AVELLA *et al.*, 2005; UDAYAKUMAR *et al.*, 2021).

Todavia, existe a vantagem de se utilizar a pectina, que também é um polissacarídeo de origem vegetal, nos biopolímeros de amido. Sua característica marcante é ter capacidade de clivar ligações com hidrogênio promovendo reticulações das cadeias poliméricas. A pectina tem sido aplicada, de maneira frequente, em diferentes biopolímeros, assim como em revestimentos comestíveis devido à biocompatibilidade e versatilidade polimérica (KOCIRA *et al.*, 2021; ZHI *et al.*, 2017).

Diante da busca de biopolímeros que atuam na formação estrutural de filmes comestíveis, outros compósitos têm sido comumente aplicados para ampliar a multifuncionalidade de biomateriais, como a incorporação de lipídios. Isso sugere que substâncias bioativas possam contribuir na proteção e conservação de alimentos, que são encontrados em óleos de frutos (CHEN *et al.*, 2020; UDAYAKUMAR *et al.*, 2020), especialmente em frutos do cerrado brasileiro. Nesse sentido, os frutos do cerrado merecem atenção especial, com destaque para o pequi (*Caryocar brasiliense*), que possui polpa rica em óleo comestível, e sua composição química apresenta substâncias de efeitos biológicos com proposta de várias aplicações industriais para obtenção de vários produtos com propriedades de barreiras (DE ARAÚJO, 1995; GUEDES *et al.*, 2017). Com isso, objetivou-se a produção de filmes com biocompósitos lipídicos oriundos do fruto pequi, emulsionados e aplicados em filmes de amido de mandioca para aplicação de suas propriedades peculiares a fim de contribuir para a conservação e proteção dos alimentos.

A concepção da pesquisa compreende perspectivas científicas por meio da correlação da matriz polimérica e adição de frações lipídicas em meio a emulsão, bem como análises estruturais em níveis microscópicos com intuito de obtenção de revestimentos comestíveis com propriedades de barreira para manutenção sensorial de alimentos adequadamente.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biopolímeros comestíveis

Os filmes possuem como definição camadas de espessura fina, polímeros funcionais com capacidade de revestir um produto com cobertura fina, quando aplicados diretamente em superfícies, ou também podem ser em forma de sacos, invólucros e cápsulas com função de cobrir e proteger. Já os revestimentos são considerados filmes com aplicação direta na superfície de um alimento, tornando-se parte do produto (GUILBERT; GONTARD; CUQ, 1995). Assim, os revestimentos comestíveis podem carrear substâncias ativas, e, por isso, a comestibilidade e biodegradabilidade têm sido sugeridas como características promissoras para embalagens de alimentos (LAUER; SMITH, 2020). Além disso, são vantajosas suas características quando comparados aos polímeros sintéticos convencionais. Portanto, se o revestimento não for ingerido, propõe-se que seja descartado, tem a biodegradabilidade uma característica a favor do meio ambiente, haja vista que os biopolímeros são produzidos a partir de substâncias naturais e se degradam ligeiramente no meio ambiente (AWASTHI *et al.*, 2022). Assim sendo, os revestimentos comestíveis e filmes, comumente denominados biopolímeros, são elaborados a partir de materiais como proteínas, polissacarídeos ou lipídeos. Também é usual a aplicação de aditivos combinados com os materiais formadores de filmes para modificar ou melhorar suas propriedades físicas e funcionalidade (ZHONG *et al.*, 2020). Os procedimentos de obtenção desse tipo de material incluem interação intermoleculares, hidrofóbicas ou iônicas, não somente, mas também um processo adequado para fins alimentícios e com substâncias de qualidade alimentar (FLÔRES *et al.*, 2018).

A aplicação de revestimentos comestíveis diretamente em alimentos pode melhorar a resistência do alimento para evitar a deterioração causada por agentes químicos e biológicos, como barreira para conservação e aumento da validade do alimento com segurança. No caso de frutas e hortaliças, são aplicados com a intenção de preservar a qualidade retardando a senescência (MD NOR; DING, 2020). Assim, diferentes tipos de revestimentos podem controlar os fatores intrínsecos causadores da perda de umidade, redução das taxas respiratórias para manutenção da aparência do vegetal *in natura*, como frutos, doces e algumas amêndoas (PANAHIRAD *et al.*, 2021).

Raramente esses componentes são utilizados sozinhos, pois combinações podem levar à formação de biopolímeros com características melhores e mais aplicáveis, dependendo da superfície a ser revestida, determinará das características hidrofílicas ou hidrofóbicas, porque

biopolímeros são sugestivos quando sua origem é de fontes naturais ou quimicamente renováveis e biodegradáveis (RAMESHKUMAR *et al.*, 2020).

As definições aplicadas a biopolímeros, de acordo com a norma ABNT NBR 15448-1 (2008), implica a produção de materiais a partir de compósitos com alta disponibilidade ambiental. Entretanto, essa definição condiz apenas com a obtenção da matéria-prima, sendo que sua biodegradabilidade não é ressaltada e pode não ser de rápida degradação. Isso ocorre no caso de algumas poliolefinas, como polietileno e polipropileno, em que há a formação de macromoléculas pela polimerização de monômeros de olefinas, que são termoplásticos que representam aproximadamente 60% do consumo em embalagens em todo mundo. Portanto, para atender o critério de biodegradabilidade, previsto na norma ASTM D6400-19 (2019), o residual dos biopolímeros devem ser consumidos em 180 dias com a degradação de aproximadamente 90% depositado ao solo com condições favoráveis de umidade e microbiota para decomposição. Essa norma também define que embalagens biodegradáveis são degradadas completamente pela ação microbiana combinada com as condições ambientais favoráveis à compostagem do material.

Para classificação de polímeros biodegradáveis, é primordial o processo de obtenção ou fonte de síntese, assim, a formação de material orgânico derivado de fontes renováveis e baratas, que não exijam reciclagem devido ao interesse de que ocorra compostabilidade em curto prazo (RAMESHKUMAR *et al.*, 2018). Portanto, com excelente formação de filmes comestíveis, sugerido para ser empregado como embalagem ou bioplásticos, da classe dos polissacarídeos destaca-se o amido pela abundância e baixo custo (DE SOUSA LEAL *et al.*, 2018).

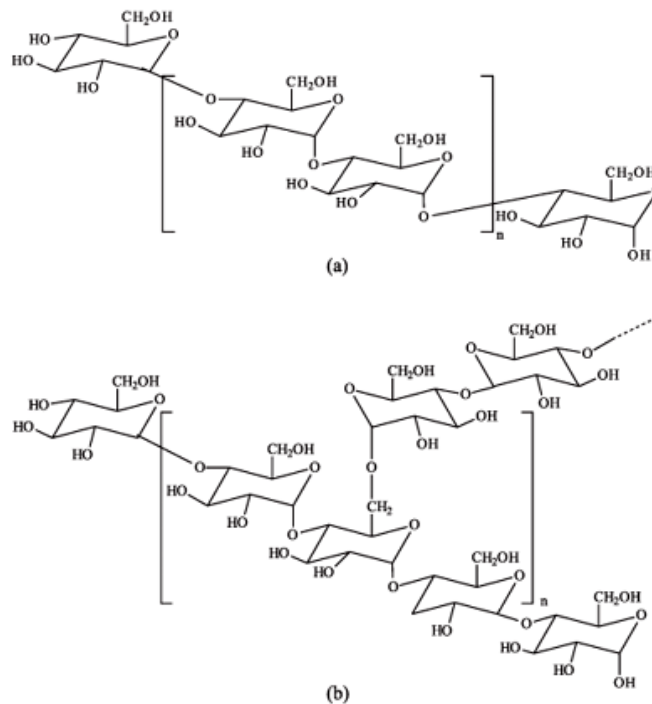
2.2 Amido de mandioca

A obtenção de materiais poliméricos biodegradáveis faz do amido um protagonista no desenvolvimento de biopolímeros, decorrência das fontes abundantemente renováveis e da praticidade de ser processado em equipamentos que são utilizados para produção de plásticos usuais e convencionais (JIANG *et al.*, 2020). O amido de mandioca é um polissacarídeo estruturado com a ligação de várias moléculas de glicose (monossacarídeo), tornando-se uma macromolécula presente em quantidades elevadas em vegetais. Suas propriedades físicas e químicas o faz funcional, como a facilidade de dissolução em meio aquoso, retentor de moléculas de água, alto poder gelificante e de fácil transformação em tratamentos térmicos (OGUNSONA; OJOGBO; MEKONNEN, 2018). O amido é um alimento consumido em todo

mundo, e possui amplas aplicações industriais. Além da mandioca, pode-se encontrar o amido de forma isolada oriundo de grãos de milho, trigo, arroz ou de outro tubérculo como a batata (WANI *et al.*, 2012). A mandioca pode atingir cerca de 80% do rendimento em amido, com base em matéria seca, sendo considerada pela FAO (2020) a sexta cultura alimentar mais importante do mundo (OYHEYINKA *et al.*, 2020).

A composição do amido pode ser subdividida em amilose e amilopectina, considerada formas principais desse polissacarídeo correspondendo aproximadamente 99% da massa seca do amido (TAPPIBAN *et al.*, 2019). As ligações químicas da amilose são representadas em forma espiral e linear com as ligações glicosídicas α -1-4, enquanto a amilopectina α -1-4 e α -1-6 promovem as ramificações das cadeias (Fig. 1). Essas estruturas e suas proporções dependem da fonte do amido, bem como das espécies, das variedades e do estágio de maturação vegetal, com a amilose fazendo parte de 20 a 30 % da composição do amido diferindo os grânulos de amido (LEONEL, 2007). Assim, a propriedade de formação de filme está diretamente relacionada com o teor de amilose, facilitando a formação de filmes (ZHU, 2017). Entretanto, a amilopectina pode corresponder aproximadamente a 75% do amido, e, como possui estrutura com ramificações α -1-6, ocorre a contribuição pela formação cristalina periférica dos grânulos do amido. Com as ramificações e seu aspecto volumoso, não há mobilidade das cadeias e assim ocorre a redução de ligações de hidrogênio, dificultando a interação com água resistindo ao processo de hidrólise (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2019).

Figura 1 - Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)



Fonte: (CORRADINI *et al.*, 2005)

O amido não tem atributo de material termoplástico, devido às ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas, e isso corresponde a sua cristalinidade do material. (LIU et al., 2009). Além do mais, a temperatura de degradação e a temperatura de fusão não são correspondentes, assim o amido, por si só, não é aplicável como polímero termoplástico (MOHAN et al., 2018). Todavia não deixa de ser relevante na área de materiais, pois, quando adicionados de plastificantes, ocorrem alterações químicas e físicas envolvendo a extensão dos grânulos de amido promovido pela gelatinização, tornando-o um amido desestruturado e, conseqüentemente, considerado um amido termoplástico. Embora o processo de gelatinização seja promovido por alterações permanentes na estrutura do amido, a rede cristalina é parcialmente extinta. Assim o processo de gelatinização depende da quantidade de água associadas ou removidas de acordo com as temperaturas submetidas no procedimento de secagem.

2.3 Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) é um fruto típico do cerrado Brasileiro, apresenta altos valores de compostos considerados bioativos e são consumidos pelas características peculiares como alimento (97%) e utilizado na medicina alternativa como remédio (17%) devido aos efeitos farmacológicos (PINTO; RODRIGUES; DRUMOND, 2019). O fruto é composto pelo exocarpo (casca), mesocarpo externo, mesocarpo interno (polpa), endocarpo espinhoso e amêndoa comestível.

A polpa é amplamente consumida pelas suas propriedades, químicas e nutritivas, portanto, estudos recentes revelaram efeitos biológicos sugerindo o fruto como uma fonte de compostos bioativos (BATISTA, 2019). Apesar das diferentes espécies e subespécies (*Caryocar brasiliense* Cambess, *Caryocar coriaceum* Wittm. e *Caryocar cuneatum* Wittm.; além de duas subespécies: *Caryocar brasiliense* Cambess. subsp. *Brasiliense* e *Caryocar brasiliense* subsp. *intermedium* (Wittm.), o pequi apresenta semelhança no tamanho, formato e quantidade dos pirênios. Possui alto valor nutricional e é comum a extração artesanal do óleo da polpa e da amêndoa para uso fitoterápico (COSTA et al., 2011).

Na indústria alimentícia, o óleo tem-se destacado pelos elevados teores de ácidos graxos insaturados (aproximadamente 60,6%) e carotenoides, precursores da vitamina A (PINTO et al., 2018). O ácido oleico é, predominante entre os ácidos graxos, responsável pela síntese hormonal, e atua no metabolismo auxiliando a saúde cardíaca, promovendo a redução

dos triglicerídeos, LDL e índice glicêmico. Apesar do seu odor característico e intenso, possui sugestões como aplicações nas formulações de produtos alimentícios devido a sua estabilidade química (SILVA, *et al.*, 2022).

A polpa possui 33% de fração lipídica; 10,02 % de fibra alimentar e 3% de teor de proteínas, fornecendo cerca de 358Kcal/100g de material integral, correspondendo a 18% das necessidades calóricas da dieta de 2.000Kcal (BRASIL, 2003). Estudos afirmam que a composição de polpa do pequi contém proteína, lipídios, vitamina A e minerais (LOPES *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2007). Em cada 100 g da polpa do pequi apresenta à 33,4% de lipídios, 10,02% de fibras e 3% de proteínas e possui cerca de 358 Kcal. No entanto é importante ressaltar que há presenças significativas de ácidos graxos de cadeia longa na polpa do pequi, desses, 61,35% são ácidos graxos insaturados, em que 55,87% correspondente ao ácido oleico. Os ácidos graxos saturados corresponde em 37,97% dos teores lipídicos, onde 35,17% é proveniente do ácido palmítico (LIMA *et al.*, 2007).

Ambas as partes comestíveis do pequi, além de fontes nutritivas alimentares, são fontes de óleos que sugerem amplas abordagens comerciais por apresentarem aplicabilidade diversificada devido à potencialidade desse fruto (LEÃO *et al.*, 2017).

2.4 Emulsões

Emulsão é desenvolvida por dois líquidos imiscíveis quando são misturados e agitados, caracterizada por uma gotícula, dispersa em uma outra fase líquida “As emulsões podem ser consideradas dispersão coloidal de dois líquidos imiscíveis”. A classificação de emulsões se dá por dois tipos de líquidos, um que forma a fase contínua e o outro que forma as partículas líquidas. As emulsões do tipo óleo em água acontecem quando gotas de óleo são dissipadas em água; e água em óleo, quando gotas de água são dispersas em óleo. Além disso, as emulsões podem ser marcadas em função da estabilidade termodinâmica e podem se estabilizar cineticamente mesmo sendo instáveis termodinamicamente. Essa estabilidade é alterada quando o potencial de desestabilização faz o emprego de algum tipo de energia para que haja desenvolvimento de emulsões. No entanto, as gotículas se acoplam e esse sistema pode se conservar estável e não ocorrer a coalescência (CALVO,2022).

O uso de ultrassom no processo de emulsificação é um mecanismo que se baseia nos efeitos da cavitação, visto que

[...] as bolhas produzem ondas de choque entre si e intensas no líquido da fase

continua em alta velocidade. O colapso cavitacional na interface da emulsão promove o quebra e mistura de microgotas da fase dispersa, resultando no desenvolvimento de emulsões finas e mais homogênea. Assim, ocorre a redução das gotículas e aumento da superfície de contato entre os líquidos e elevar ao máximo a eficiência de emulsificação (LUQUE DE CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2007).

Estudos dos processos de emulsificação, de acordo com Souza *et al.* (2021),

indicam que a técnica de ondas ultrassônicas se tornou uma alternativa de processo para preparos de emulsões, pois as emulsões estão presentes em grandes quantidades de produtos consumidos no dia a dia são alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, indústria de tintas, produção de materiais viscoelásticos (SOUZA *et al.*, 2021).

Assim, “para a obtenção de emulsões estáveis, é necessária aplicação de outro componente geralmente um agente emulsificante e ou surfactante” (SHAHID; BASAVARAJ, 2021.)

Outro fator importante para garantir a estabilidade de emulsão, segundo Monteil *et al.*, 2022, “é a procedência do emulsificante, para que ambas as fases e a relação da quantidade de cada um dos componentes promovam a formação de emulsões” Assim, o agente emulsificante evita que qualquer elemento químico ou físico que impossibilitando as ligações e interações entre as fases dispersas, impedindo que estas retrocedam a fase bifásica (HAKKE *et al.*, 2022; HAN *et al.*, 2006).

REFERÊNCIAS

- ABNT, NBR. 15448-1. ABNT NBR 15448-1-Embalagens Plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. **Parte I: Terminologia**, 2008.
- AL-TAYYAR, Nasser A; YOUSSEF, Ahmed M; AL-HINDI, Rashad R. Edible coatings and antimicrobial nanoemulsions for enhancing shelf life and reducing foodborne pathogens of fruits and vegetables: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, Jeddah, v. 26, p. e00215, 2020.
- ASTM, A. S. for TM ASTM D6400-19. Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to Be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. 2019.
- AVELLA, Maurizio *et al.* Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food chemistry**, Pozzuoli, v. 93, n. 3, p. 467–474, 2005.
- AWASTHI, Sanjeev Kumar *et al.* A comprehensive review on recent advancements in biodegradation and sustainable management of biopolymers. **Environmental Pollution**, Shaanxi Province, v. 307, p. 119600, 2022.
- BATISTA, Francine Oliveira; DE SOUSA, Romaildo Santos. Compostos bioativos em frutos pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) E baru (*Dipteryx alata* Vogel) e seus usos potenciais: uma revisão/Bioactive compounds in fruits pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) E baru (*Dipteryx alata* Vogel) and their potential uses: a review. **Brazilian Journal of Development**, Florianópolis, v. 5, n. 7, p. 9259-9270, 2019.
- BRASIL, Thiago A. *et al.* Microscope analysis and evaluation of the destabilization process of water-in-oil emulsions under application of electric field. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 3, p. 873-881, 2020.
- CALVO, Fernando *et al.* Effect of emulsification parameters on the rheology, texture, and physical stability of cosmetic emulsions: A multiscale approach. **Chemical Engineering Research and Design**, Bogotá, v. 186, p. 407-415, 2022.
- CHEN, Yue *et al.* Characterization and functional properties of a pectin/tara gum based edible film with ellagitannins from the unripe fruits of *Rubus chingii* Hu. **Food Chemistry**, Tianjin, v. 325, p. 126964, 2020.
- CORRADINI, E. *et al.* Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268–273, 2005.
- COSTA, José G.M. *et al.* Antibacterial Properties of Pequi Pulp Oil (*Caryocar coriaceum* – WITTM.). **International Journal of Food Properties**, Crato, v. 14, n. 2, p. 411–416, 2011.
- DE ARAUJO, Fernando Dantas. A review of *Caryocar brasiliense* (Caryocaraceae)—an economically valuable species of the central Brazilian Cerrados. **Economic Botany**, Oxford, v. 49, n. 1, p. 40–48, 1995.
- DE SOUSA LEAL, Antonia *et al.* In vitro bioactivity and cytotoxicity of films based on

mesocarp of *Orbignya* sp. and carboxymethylcellulose as a tannic acid release matrix. **Carbohydrate polymers**, Maranhão, v. 201, p. 113-121, 2018.

FAO. World Food and Agriculture Statistical Yearbook 2020. Roma. Disponível em: <https://doi.org/10.4060/cb4477en>. Acesso em: 23 set 2022.

FLÔRES, Simone H *et al.* **Films for Food From Ingredient Waste**. [S.l: s.n.], 2018. Disponível em: <https://app.dimensions.ai/details/publication/pub.1091921052>. Acesso em: 23 de set 2022.

GUEDES, Andréa Madalena Maciel; ANTONIASSI, Rosemar; DE FARIA-MACHADO, Adelia Ferreira. Pequi: a Brazilian fruit with potential uses for the fat industry. **OCL**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 5, p. D507, 2017.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and applications of edible protective films. **Packaging Technology and Science**, Montpellier, v. 8, n. 6, p. 339–346, 1995.

HAKKE, Vikas S. *et al.* The physical, mechanical, thermal and barrier properties of starch nanoparticle (SNP)/polyurethane (PU) nanocomposite films synthesised by an ultrasound-assisted process. **Ultrasonics Sonochemistry**, Telangana State, v. 88, p. 106069, 2022.

HAN, J.H. *et al.* Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Edible Films Containing Beeswax Emulsions. **Journal of Food Science**, California, v. 71, n. 6, p. E290–E296, 2006.

HASSAN, Mohamed El Sayed; BAI, Jun; DOU, De-Qiang. Biopolymers; definition, classification and applications. **Egyptian Journal of Chemistry**, Cairo, v. 62, n. 9, p. 1725–1737, 2019.

JIANG, Tianyu *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, Guangzhou, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020.

KOCIRA, Anna *et al.* Polysaccharides as edible films and coatings: Characteristics and influence on fruit and vegetable quality - A review. **Agronomy**, Chelm, v. 11, n. 5, p. 813, 2021.

LAUER, Moira K.; SMITH, Rhett C. Recent advances in starch-based films toward food packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, South Carolina, v. 19, n. 6, p. 3031–3083, 2020.

LEÃO, Daniela P. *et al.* Physicochemical characterization, antioxidant capacity, total phenolic and proanthocyanidin content of flours prepared from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit by-products. **Food Chemistry**, Belo Horizonte, v. 225, p. 146–153, 2017.

LEONEL, Magali. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Botucatu, v. 27, n. 3, p. 579–588, set. 2007.

LIMA, Alessandro de *et al.* Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, São

Paulo, v. 29, n. 3, p. 695–698, 2007.

LIU, Liang et al. Estimating species phylogenies using coalescence times among sequences. **Systematic biology**, Cambridge, v. 58, n. 5, p. 468-477, 2009.

LUQUE DE CASTRO, M D; PRIEGO-CAPOTE, F. Ultrasound-assisted preparation of liquid samples. *Talanta*, v. 72, n. 2, p. 321–334, 2007.

MD NOR, Shahidah; DING, Phebe. Trends and advances in edible biopolymer coating for tropical fruit: A review. **Food Research International**, Selangor, v. 134, p. 109208, 2020.

MOHAN, C. Chandra *et al.* Effect of film constituents and different processing conditions on the properties of starch based thermoplastic films. **International journal of biological macromolecules**, Tamilnadu v. 120, p. 2007-2016, 2018.

MONTEIL, Julien *et al.* Method to prepare aqueous propolis dispersions based on phase separation. **Food Chemistry**, Pessac, v. 389, p. 133072, 2022.

MOTEDAYEN, Ali Akbar; KHODAIYAN, Faramarz; SALEHI, Esmail Atai. Development and characterisation of composite films made of kefir and starch. **Food chemistry**, Quchan, v. 136, n. 3–4, p. 1231–1238, 2013.

NASER, Ahmed Z; DEIAB, I; DARRAS, Basil M. Poly (lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review. **RSC Advances**, Guelph, v. 11, n. 28, p. 17151–17196, 2021.

OJOGBO, Ewomazino; OGUNSONA, Emmanuel O.; MEKONNEN, Tizazu H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, Waterloo, v. 7, p. 100028, 2020.

OGUNSONA, Emmanuel; OJOGBO, Ewomazino; MEKONNEN, Tizazu. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, Waterloo, v. 108, p. 570–581, 2018.

OYEYINKA, Samson A. *et al.* Effect of fermentation time on physicochemical properties of starch extracted from cassava root. **Food Bioscience**, Ilorin, v. 33, p. 100485, 2020.

PANAHIRAD, Sima *et al.* Applications of carboxymethyl cellulose- and pectin-based active edible coatings in preservation of fruits and vegetables: A review. **Trends in Food Science & Technology**, Tabriz, v. 110, p. 663–673, 2021.

PINTO, Lorena Cristina Lana; RODRIGUES, Irla Paula Stopa; DRUMOND, Maria Auxiliadora. Population Structure and Fruit Productivity Analyses in Support of the Use of *Caryocar brasiliense*. **Floresta e Ambiente**, Brumandinho, v. 26, n. 2, 2019.

RAMESHKUMAR, Saranya *et al.* Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Dublin, v. 21, p. 75–81, 2020.

SHAHID, Shumaila; BASAVARAJ, Madivala; G. Controlling the microstructure of

emulsions by exploiting particle-polyelectrolyte association. **Journal of Colloid and Interface Science**, Tamil Nadu, v. 597, p. 409–421, 2021.

SILVA, Luana Carvalho da *et al.* Characterization and controlled release of pequi oil microcapsules for yogurt application. **LWT**, Fortaleza, v. 157, p. 113105, 2022.

SOUZA, Valdinei S, de *et al.* Development of a methodology based on extraction induced by emulsion breaking for copper determination in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Salvador, v. 32, p. 329–336, 2021.

TAPPIBAN, Piengtawan *et al.* Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, Hangzhou, v. 83, p. 167–180, 2019.

UDAYAKUMAR, Gowthama Prabu *et al.* Biopolymers and composites: Properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Tamil Nadu, v. 9, n. 4, p. 105322, 2021.

WANI, Ali Abas *et al.* Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties-A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Jammu and Kashmir, v. 11, n. 5, p. 417–436, 2012.

ZHI, Zijian *et al.* Fast preparation of RG-I enriched ultra-low molecular weight pectin by an ultrasound accelerated Fenton process. **Scientific reports**, Hangzhou, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

ZHONG, Yajie *et al.* Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, Nanjing, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020.

SEGUNDA PARTE

48 aumentado nos últimos anos (AWASTHI *et al.*, 2022; KALIDAS *et al.*, 2021).

49 Revestimentos comestíveis são filmes de espessura fina que envolvem os alimentos
50 sem interferir em suas características originais. Eles são entendidos como embalagens de
51 contato direto com o alimento, passíveis de serem ingeridos. Sua principal função é proteger o
52 alimento contra ação do oxigênio, umidade e ação microbiana, aumentando sua vida útil. O
53 estudo acerca do uso de revestimentos comestíveis é importante pela sua potencialidade em
54 manter a qualidade do alimento e servir como base para inserção de aditivos e conservantes
55 naturais com a intenção de melhorar e manter a integridade do alimento (AL-TAYYAR;
56 YOUSSEF; AL-HINDI, 2020; FARAJPOUR *et al.*, 2020a; GUTIÉRREZ, 2017).

57 O desenvolvimento de revestimentos comestíveis biodegradáveis visando a
58 conservação de produtos alimentícios tem-se tornado uma premissa do desenvolvimento
59 sustentável. Fontes naturais renováveis têm sido exploradas no desenvolvimento de embalagens
60 biodegradáveis para alimentos, com o intuito de mitigar os problemas ambientais provocados
61 pelos *plásticos* (CHEN *et al.*, 2020; KOCIRA *et al.*, 2021).

62 Biopolímeros com alta biodegradabilidade, de baixo custo e com excelentes
63 propriedades de formação de filme podem ser obtidos de diversas fontes, principalmente de
64 amiláceos (AVELLA *et al.*, 2005). O amido é um polissacarídeo encontrado em abundância na
65 natureza, especificamente em vegetais. Formador de filmes de fácil degradação, vem sendo
66 utilizado no desenvolvimento de embalagens. Não obstante, os filmes elaborados com amido
67 apresentam baixa flexibilidade, o que lhes confere fragilidade mecânica (LAUER; SMITH,
68 2020).

69 Estudos têm avançado em busca de outros materiais biodegradáveis. Assim como o
70 amido, os óleos também se destacam por serem de origem renovável, o que conspira a favor do
71 meio ambiente, e por não apresentarem toxicidade. O pequi (*Caryocar Brasiliense* Cambess) é
72 um fruto típico do cerrado, segundo maior bioma brasileiro, rico em biodiversidade. O teor de
73 óleo do pequi pode ultrapassar 22% e esse óleo produz filmes estáveis passíveis de serem
74 utilizados como matriz polimérica para adição de compósitos (SILVA, 2020).

75 A presença de carotenoides no óleo de pequi, em elevadas concentrações, lhe confere
76 atividade antioxidante e benéficas propriedades biológicas (NASCIMENTO-SILVA; NAVES,
77 2019; PAULA *et al.*, 2022). Destaca-se que substâncias com caráter conservador, como os
78 carotenoides com atividade antioxidante, podem aumentar a vida útil dos alimentos, quando
79 inseridos em revestimentos comestíveis, pois ficam dispersas nas matrizes poliméricas devido
80 à maior superfície de contato gerada pela inserção do óleo em forma de emulsão (FLOURY,
81 DESRUMAUX; LARDIÈRES, 2000; HO *et al.*, 2018; MENDES *et al.*, 2020a). Emulsão é um

82 sistema termodinamicamente instável resultante da mistura de dois líquidos imiscíveis entre si,
83 e de uma terceira fase contendo agente emulsificante (BREUER, 1985). Assim, o óleo de pequi
84 em forma de emulsões aplicados em filmes e revestimentos a base de amido pode influenciar
85 com características e melhorar o potencial do amido na elaboração de biopolímeros.

86 São muito utilizadas em cosméticos, para aplicação tópica, assim como em
87 preparações farmacêuticas administradas por diferentes vias de administração (PINHO,
88 STORPIRTIS, 1998), podendo ser incorporados em suas fases (PIANOVSKI, 2008). Além
89 disso, podem ter origem de fontes naturais e renováveis, como é o caso da pectina, um
90 polissacarídeo com capacidade de aumentar a viscosidade em uma fase aquosa. Outrossim, a
91 pectina auxilia na estabilidade eletrostática em emulsões, pois possui cargas eletricamente
92 negativas, sendo atrativa envolta das gotículas de óleo que possuem características aniônicas
93 (KRALOVA; SJÖBLOM, 2009; MORRIS, 2000a).

94 Nesse contexto, este estudo avaliou a estabilidade de emulsão de óleos de polpa de
95 pequi, apreciando ainda, não só filmes de amido com a emulsão, como também o
96 comportamento do material submetido a análises, verificando as características de propriedades
97 mecânicas, ângulo de contato, molhabilidade, permeabilidade ao vapor de água, morfologia
98 (MEV, DRX e FTIR) do revestimento comestível.

99

100 2. MATERIAL E MÉTODOS

101

102 2.1 Materiais

103

104 O amido de mandioca, *Manihot esculenta*, foi adquirido no comércio local de Lavras,
105 Minas Gerais, Brasil. Os pequis, *Cariocar brasiliense*, foram adquiridos em comércio local de
106 Barra do Garças, Mato Grosso, Brasil. A solução de sorbitol a 70% foi adquirida na Dinâmica[®],
107 Piracicaba - SP, Brasil, A pectina cítrica obtida de Exodus[®] Científico (Hortolândia, SP, Brasil)
108 e Tween 80 foi obtido da Synth (Rio de Janeiro-RJ, Brasil).

109

110 2.2 Extração do óleo da polpa do pequi

111

112 Primeiramente, os frutos foram selecionados, visualmente, quanto à integridade,
113 ausência de defeitos maturação ideal com polpa intensamente amarela. Os frutos foram
114 descascados (casca = exocarpo + mesocarpo externo) com faca e os pirênios (mesocarpo interno
115 + endocarpo espinhoso + semente) submetidos ao branqueamento por 5 minutos. Em seguida,
116 os pirênios foram despulpados com lâmina cortante, faca e o mesocarpo interno (polpa isenta

117 de espinhos) seco em estufa a 60 °C por 24 horas e triturado em liquidificador industrial até a
 118 obtenção de uma farinha. O óleo da farinha da polpa do pequi foi extraído com acetona, numa
 119 proporção de 1:5 (m: v), por 24 horas, em erlenmeyer vedado, envolvido com papel alumínio.
 120 O erlenmeyer foi agitado por três vezes durante esse período. Após as 24 horas de extração, o
 121 extrato acetônico foi filtrado em papel de filtro e concentrado em evaporador rotativo à 40 °C,
 122 para recuperação do solvente. Para remoção completa do solvente, o óleo foi submetido à estufa
 123 regulada a 60 °C, por 24 horas, e armazenado em frasco âmbar (AQUINO *et al.*, 2009).

124

125 **2.3 Emulsificação do óleo de pequi**

126

127 As emulsões foram preparadas em dez tratamentos seguindo o método descrito por
 128 López-Mata et al. (2018), com modificações de Mendes et al. (2020b) e adaptações descritas
 129 na Tabela 1. A pectina (Scientific Exodus® - Hortolândia, São Paulo, Brazil) foi dissolvida em
 130 0,020 litro de água destilada a 1 ou 2% em peso e adicionado sorbitol (Synth®, Diadema, São
 131 Paulo, Brazil), proporção de 500 µL g⁻¹, base seca. A solução foi homogeneizada por 5 min a
 132 2686 g força, em um dispersor básico Ultra Turrax IKA T10 (IKA, Staufen, Alemanha).
 133 Posteriormente, Tween 80 (a 0,1% em volume) e os óleos (a 0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0% em
 134 volume) foram adicionados ao sistema, que foi homogeneizado da mesma forma citada
 135 anteriormente e submetido ao banho ultrassônico por 15 minutos, para redução das gotículas.

136

137 Tabela 1 - Identificação dos tratamentos para formação das emulsões com as concentrações de Pectina
 138 (1 e 2%) e concentrações de óleos (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1%)

139

| Cod. | Pectina% | Óleo% |
|------|----------|-------|
| 1 | 1 | 0 |
| 2 | 1 | 0.25 |
| 3 | 1 | 0.5 |
| 4 | 1 | 0.75 |
| 5 | 1 | 1.0 |
| 6 | 2 | 0 |
| 7 | 2 | 0.25 |
| 8 | 2 | 0.5 |
| 9 | 2 | 0.75 |
| 10 | 2 | 1.0 |

140

141 **2.4 Microscopia ótica**

142

143 As observações microscópicas foram realizadas logo após o preparo, tempo 0, e após

144 24h de preparo, utilizando um microscópio óptico invertido Motic Infinity Optics (CCIS[®])
145 BA210 equipado com Câmera acoplada Moticom de 5.0 megapixel (5.0 MP). Para isso, as
146 amostras foram colocadas em lâminas, cobertas com lamínulas, onde as emulsões foram
147 examinadas, verificando-se se a dispersão da fase oleosa estava contínua ou não. A contagem
148 e distribuição do diâmetro médio das gotículas foi realizada usando o programa ImageJ, um
149 software para processamento e análise de imagens desenvolvido por Wayne Rasband no
150 National Institute of Mental Health, EUA (BRASIL *et al.*, 2020; HANNICKEL; HENRIQUE;
151 LINS, 2012). Com esse software, converteram-se as imagens de 8 bits e elas foram visualizadas,
152 editadas, analisadas, processadas e salvas.

153

154 **2.5 Processo de formação de filme**

155

156 Amido de mandioca foi suspenso em água ultrapura a 8% (p / v), homogeneizado a
157 2686 g força, no período de 24h e aquecido a 85 °C sob agitação até a gelatinização completa
158 (25 min). O sorbitol foi então adicionado a 20% em massa (base seca) sob agitação adicional
159 durante 15 min para obter homogeneização do gel. A mistura foi resfriada até 40 °C, combinada
160 a 1:1 (proporção em massa) com as emulsões previamente preparadas (0,25-1% m/v),
161 homogeneizada a 2686 g força, por 5 min com dispersor básico Ultra Turrax IKA T10 e
162 submetidos ao banho ultrassônico por 15 minutos. Finalmente, 80 g dessas formulações foram
163 colocadas em placas de petri de poliestireno de 15 cm de diâmetro e secos em estufa de
164 ventilação forçada a 30 °C até massa constante, seguindo a técnica denominada *casting*. Após
165 secagem, os filmes foram removidos manualmente e armazenados por 10 dias a 20 °C, para
166 estabilidade do material e armazenados em embalagens inertes para análises futuras.

167

168 **2.6 Ângulo de contato e molhabilidade**

169

170 O ângulo de contato dos filmes foi determinado usando o equipamento goniômetro
171 (Kruss, DSA25, Hamburgo, Alemanha), com aquisição de imagens e medição dos valores do
172 ângulo de contato pelo software Advanced (Kruss, Hamburgo, Alemanha) equipado com uma
173 microcâmera, operado em ar e à temperatura ambiente. As amostras com dimensões de 2,5 cm
174 x 1,0 cm foram fixadas em uma lâmina de vidro e colocadas na base do equipamento. Uma gota
175 de água destilada foi aplicada no corpo de prova e as imagens foram captadas pelo equipamento
176 e convertidas para Excel[®]. Para cada filme, a hidrofobicidade foi deduzida como o valor médio
177 do ângulo de contato medido em ambos os lados da gota e em função do tempo medido (20s)

178 (SILVA *et al.*, 2007).

179 A molhabilidade dos filmes foi realizada com uma gotícula de água destilada
180 depositada na superfície da amostra e, então, o aparelho, goniômetro, mediu o ângulo de contato
181 entre a gota e a superfície da amostra, capturando até 200 imagens por segundo. Foram
182 utilizadas 3 amostras de cada tratamento e os resultados foram expressos pela média dos seis
183 primeiros dados experimentais apresentados pelo equipamento.

184

185 **2.7 Taxa e Coeficiente de Permeabilidade ao Vapor de Água**

186

187 A permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes foi determinada pelo método
188 gravimétrico, de acordo com o procedimento descrito na ASTM E96-00 (KUMARAN, 1998),
189 com adaptações. Foram utilizados frascos de vidro de 40 mL e com aberturas na tampa de 13,8
190 mm de diâmetro, contendo $\frac{3}{4}$ do seu volume contendo sílica previamente seca por 24 h a 150°
191 C. Amostras dos filmes, com espessuras conhecidas, foram cortadas com áreas correspondentes
192 à abertura da tampa e aplicadas entre as tampas e os frascos, com selante de silicone. Os frascos
193 foram colocados em dessecadores herméticos contendo solução saturada de cloreto de sódio
194 (NaCl) para promover umidade relativa de 75%. O experimento foi conduzido em um ambiente
195 controlado a $20 \pm 0,5$ ° C. Os frascos foram pesados a cada 24 horas por um período de sete
196 dias. Uma curva de calibração foi construída, considerando-se o ganho de massa da sílica ao
197 longo do tempo de avaliação. A partir daí, foi calculada a taxa de permeabilidade ao vapor
198 d'água (WVPR), conforme a Eq. (1). Finalmente, a permeabilidade ao vapor de água (WVP)
199 foi calculada usando a Eq. (2) (BOURTOOM; CHINNAN, 2008). Cinco repetições foram
200 realizadas para cada tratamento.

$$201 \quad \text{WVPR (gm 2 dia}^{-1}\text{)} = \text{gt} \times \text{A} \quad (1)$$

202 Em que: gt é o coeficiente angular da equação reta (regressão linear) e A é a área de
203 permeação (m²).

$$204 \quad \text{WVP (g mm / kPa}^{-1}\text{ dia}^{-1}\text{ m}^2\text{)} = (\text{WVPR} \times \text{E}) / \Delta \text{p} \quad (2)$$

205 Em que: E é a espessura da amostra (mm) e Δp é a pressão de vapor saturado à
206 temperatura de ensaio (2,33921 kPa).

207

208 **2.8 Análise microestrutural em Microscópio Eletrônico de Varredura**

209

210 A análise microestrutural da superfície e da seção transversal dos filmes obtidos a
211 partir da mistura gel de amido/emulsão foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura

212 (MEV), para certificar uniformidade do material e a formação de poros. A amostra foi imersa
213 em nitrogênio líquido para congelamento rápido, facilitando seu fraturamento. Em seguida, foi
214 submetida à metalização, revestimento por pulverização catódica, em evaporador de ouro SCD
215 050 e analisada em MEV Leo Evo 40, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra
216 estrutural, do Departamento de Fitopatologia, da Universidade Federal de Lavras - UFLA.

217

218 **2.9 Propriedades Mecânicas**

219

220 As propriedades mecânicas de tração e ruptura foram determinadas em um
221 texturômetro (*Stable Micro Systems*, TATX2i, Inglaterra), baseados na metodologia da
222 *American Society for Testing and Material* – ASTM D882-00 (ASTM, 2002), com adaptações.
223 Para o ensaio de tração, os corpos de prova foram cortados com 25 x 100 mm e ajustados às
224 garras pneumáticas (A/TG) do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a
225 velocidade de tração de 0.8 mm s⁻¹. As variáveis determinadas foram tensão na ruptura (MPa),
226 alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Para o ensaio de punctura, os corpos de
227 prova foram cortados com 50 x 50 mm e ajustados ao suporte para a probe (p/S5) de 5 mm. A
228 velocidade do teste foi de 0.8 mm s⁻¹, determinando-se a força máxima de ruptura (N).

229

230 **2.10 Difração de raios X (XRD)**

231

232 O percentual de cristalinidade foi obtido com o difratômetro de raio-X, conforme a
233 metodologia descrita por Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009). A amostra do filme foi
234 colocada em uma porta amostra, situada num plano a um ângulo θ de 5° da fonte de raio-X
235 (conhecido como ângulo de Bragg). Utilizou-se faixa de medição de 5° a 40°, com uma
236 velocidade de 0,45° min⁻¹, operando a 35 kV e 15 mA com radiação incidente $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ de
237 CuK α . Os difratogramas foram obtidos num ângulo de 5° a 40° na escala de 2 θ . As porcentagens
238 de cristalinidade, dado um padrão de interferência das ondas presentes em feixe de raio-x, foram
239 estimadas pelo software acoplado ao equipamento. O grau de cristalinidade foi calculado por
240 meio de uma curva-padrão.

241

242 **2.11 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)**

243

244 Análises de FTIR foram realizadas para estudar as possíveis interações entre os
245 componentes dos filmes de amido com adição de emulsões de óleo de pequi. Os espectros de

246 FTIR foram registrados em um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker, Alemanha), em uma faixa
 247 espectral de 400–4000 cm^{-1} a uma taxa de varredura de 32 varreduras/s e resolução espectral
 248 de 4 cm^{-1} (MENDES *et al.*, 2016). O espectro FTIR foi empregado no modo de transmitância.

249

250 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

251

252 3.1 Microscopia ótica

253

254 Os valores dos diâmetros médios (dm) das gotículas das emulsões, formadas por
 255 impulsores de alta rotação e armazenadas, após 24 horas e com diferentes concentrações de
 256 óleo de polpa de pequi e pectina, podem ser vistos na Tabela 2.

257

258 Tabela 2 - Valores dos diâmetros médios das gotículas de óleo de pequi nas emulsões após 24
 259 horas.

260

| Óleo/% em volume | Tempo (h) | Diâmetro médio da gota (μm) | |
|------------------|-----------|--|---------------------|
| | | Pectina 1% em massa | Pectina 2% em massa |
| 0 | 0 | - | - |
| | 24 | - | - |
| 0,25 | 0 | 1,009 ^{aA} | 0,961 ^{aA} |
| | 24 | 1,126 ^{aA} | 0,944 ^{aA} |
| 0,5 | 0 | 1,070 ^{aA} | 0,927 ^{aA} |
| | 24 | 1,143 ^{aA} | 0,996 ^{aA} |
| 0,75 | 0 | 1,113 ^{aB} | 0,982 ^{aA} |
| | 24 | 1,090 ^{aA} | 0,990 ^{aA} |
| 1 | 0 | 1,117 ^{aB} | 0,973 ^{aA} |
| | 24 | 1,171 ^{aA} | 1,086 ^{bB} |

261 Médias seguidas de mesmas letras minúsculas (efeito do tempo para cada concentração de óleo) e maiúsculas
 262 (efeito da concentração de óleo em cada tempo) na mesma coluna não diferem entre si estatisticamente pelo Teste
 263 de Scott-Knott a 5% ($p < 0,05$).

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

Por meio da análise de microscopia ótica, as amostras das emulsões provenientes das misturas de água e óleo foram usadas para efetuar a conferência dos tamanhos médios das gotículas e a dispersão do óleo, pois foi necessário avaliar a estabilidade das emulsões. Assim, nos valores apresentados na Tabela 2, nota-se que o tamanho do diâmetro das gotículas dispersas em meio aquoso, quando comparadas no mesmo tempo, com diferentes concentrações de óleo, é mínimo e não se difere estatisticamente, considerando que a estabilidade foi o fator de interesse. Como, não houve alterações significativas, foi possível obter uma emulsão estável, e os resultados indicam que a proporção de tensoativos e processamento foram adequados para emulsificação (MAO *et al.*, 2020; SOLANS; SOLÉ, 2012). Portanto, é aceitável ressaltar de

274 forma rápida o equilíbrio metaestável físico da formulação (SUNDARRAJ;
275 RANGANATHAN, 2019).

276 Fixando-se o tempo, poucas diferenças foram notadas em função das concentrações de
277 óleo de pequi ($p < 0,05$). Emulsões recém-preparadas com 1% de pectina e 0,75 ou 1% de óleo
278 apresentaram gotículas com diâmetro médio iguais às aquelas com 1% de pectina e 0,25 ou 0,50%
279 de óleo. Já emulsões com 2% de pectina e 1% de óleo apresentaram gotículas com maior dm
280 do que aquelas com 2% de pectina e 0,25, 0,50 ou 0,75% de óleo de pequi, 24 horas após o
281 preparo. Assim, mesmo com a presença de emulsificantes, períodos longos e oscilação da
282 temperatura, por exemplo, ocorre uma instabilidade por existir uma tensão superficial entre as
283 duas fases. Assim, sugere-se que a dispersão das gotas de óleo em tamanhos maiores ocorreu
284 devido à facilidade de aproximação das gotas de óleo, sob maiores concentrações.

285 As estimativas das gotículas corroboram os resultados encontrados por Xu et al. (2018)
286 em imagens de micrografias óticas, nas quais se notaram tamanhos semelhantes às gotículas de
287 óleo dispersas em emulsões água e óleo. Ressalta-se que a obtenção de uma emulsão estável
288 depende da proporção de tensoativos e processamento adequado (MAO *et al.*, 2020; SOLANS;
289 SOLÉ, 2012), o que leva ao rápido equilíbrio físico da formulação (SUNDARRAJ;
290 RANGANATHAN, 2019).

291

292 Tabela 3 - Valores dos diâmetros médios das gotículas de óleo de pequi nas emulsões após
293 24 horas em função da variação de pectina.

294

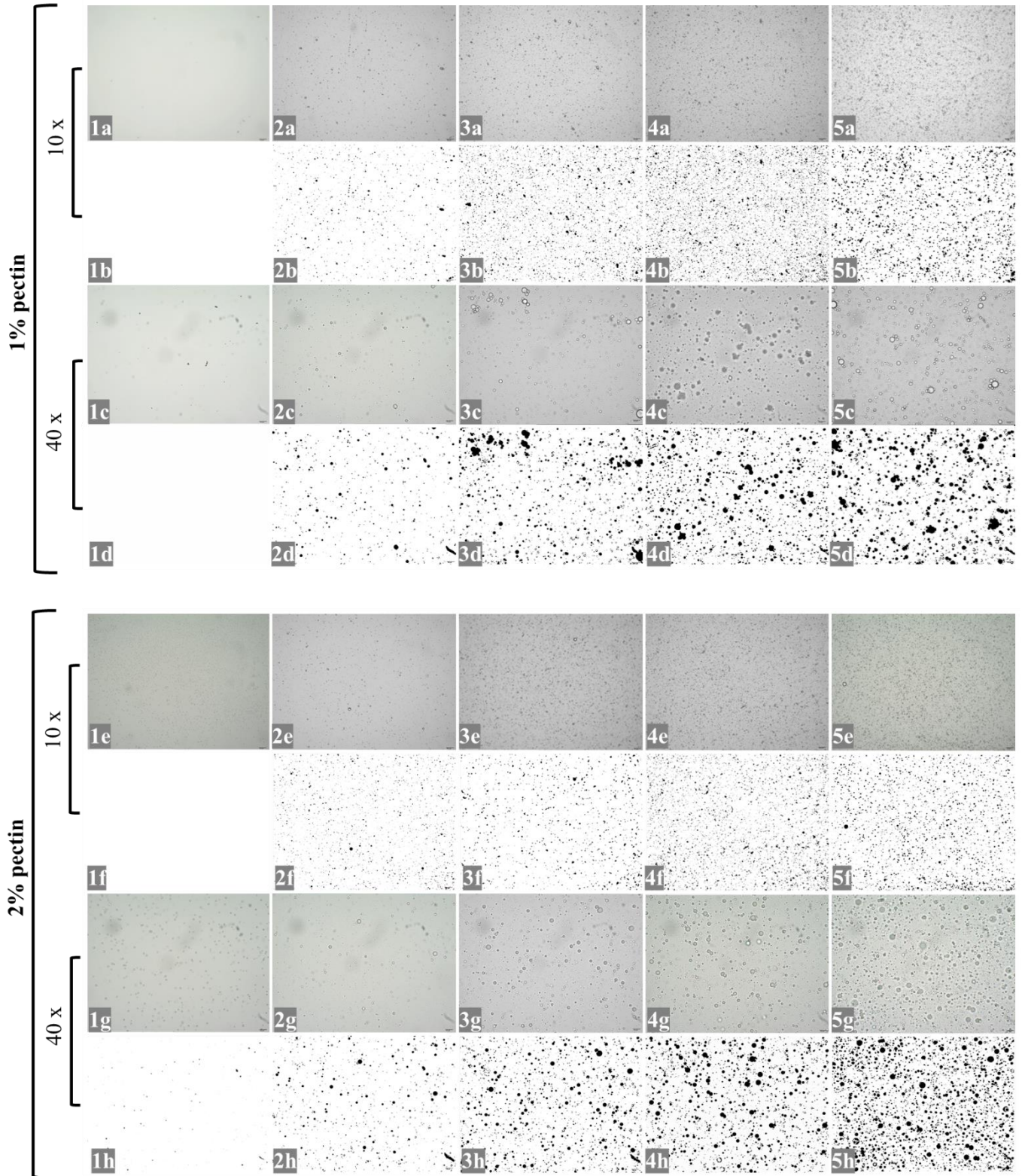
| Concentração de pectina (%) | Concentração de óleo (%) | Tempo (h) | Diâmetro médio da gotícula em emulsão (μm) |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------|---|
| 1 | 1 | 0 | $1,009 \pm 0,816^{aA}$ |
| | | 24 | $1,126 \pm 1,031^{aA}$ |
| | 2 | 0 | $1,070 \pm 1,035^{aA}$ |
| | | 24 | $1,143 \pm 0,906^{aA}$ |
| | | 0 | $1,113 \pm 0,842^{aB}$ |
| | | 24 | $1,090 \pm 0,877^{aA}$ |
| | 4 | 0 | $1,133 \pm 1,498^{aB}$ |
| | | 24 | $1,171 \pm 0,917^{aA}$ |
| 0 | | $0,961 \pm 0,929^{aA}$ | |
| 24 | | $0,944 \pm 1,103^{aB}$ | |
| 2 | 2 | 0 | $0,927 \pm 1,222^{aB}$ |
| | | 24 | $0,996 \pm 0,979^{aB}$ |
| | 3 | 0 | $0,982 \pm 1,169^{aB}$ |
| | | 24 | $0,990 \pm 0,955^{aB}$ |
| | | 0 | $0,973 \pm 1,208^{aB}$ |
| | | 24 | $1,086 \pm 1,092^{bB}$ |

295

296

297
298
299
300
301

Figura 1 - Micrografias óticas das emulsões com óleo de pequi, após 24h, nas concentrações de 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1%; numerados de 1 a 5, respectivamente, com ampliação de 10 e 40 vezes. As imagens de 1 a 5 com a sequência de letras b, d, f, h foram ajustadas, obtidas e analisadas pelo software Image J®



302
303

304 A estrutura das emulsões e a dispersão das gotículas de óleo, após 24h, podem ser
305 observadas qualitativamente em detalhes na Fig. 1. As emulsões com 2% de pectina (Fig. 1 5h)
306 foram as menos afetadas pela coalescência das gotículas, que se apresentaram mais estáveis.
307 Isso ocorreu, pois a pectina é eficiente para preparo de emulsões em que se promove a redução
308 de tensão na interface água e óleo (LEROUX *et al.*, 2003).

309 As imagens mostram a dispersão das emulsões após 24 horas, notam-se tamanhos
310 similares das gotas de óleo, mesmo com variação da concentração de óleo nas emulsões. As
311 imagens revelam que ocorreu a dispersão e aumento na quantidade das gotículas conforme
312 foram aumentadas as concentrações de óleo. Assim, também foi possível observar, nas imagens
313 com aumento de 40 vezes (Fig. 1 - 3d, 4d, 5d, 3h, 4h, 5h), que ocorreu aumento da quantidade
314 de gotículas com o aumento da concentração de óleo. Nota-se também, na Fig. 1, que as
315 gotículas se mantiveram afastadas, visto que a pectina tende a contribuir para isso. De fato, a
316 pectina influencia diretamente a distribuição das gotículas, mantendo-as afastadas mesmo
317 quando as emulsões permanecem estagnadas (MCCLEMENTS; GUMUS, 2016; RAVERA *et*
318 *al.*, 2021).

319 Outro fator relevante é a presença do tensoativo Tween 80, considerando que as
320 proporções adicionadas foram eficientes para que o processo de emulsificação ocorresse
321 adequadamente (BU *et al.*, 2020). Essas emulsões continuaram estáveis, quanto a coalescência
322 das gotículas, em repouso à temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas, tempo necessário para
323 secagem do filme, utilizando o método de *casting*, que teve a aplicação em filmes dessas
324 emulsões.

325
326

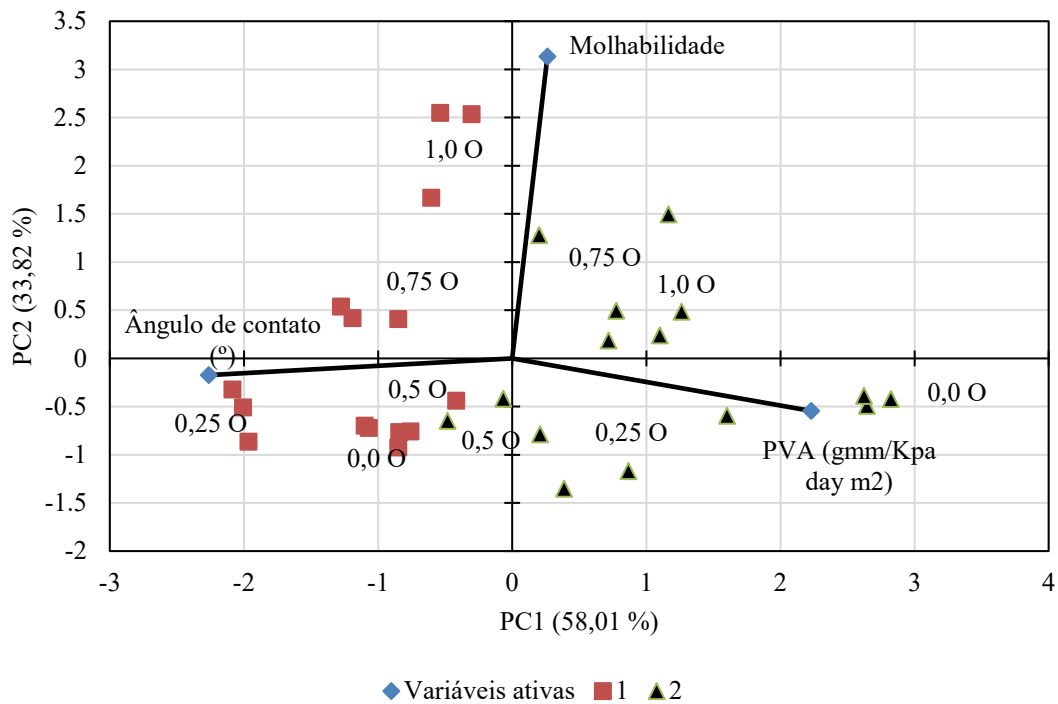
327 **3.2 Ângulo de contato, molhabilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes**

328

329 Para visualizar os principais efeitos da adição de óleo de pequi e pectina nos filmes à
330 base de amido de mandioca, no ângulo de contato, molhabilidade e permeabilidade ao vapor de
331 água, foram realizadas avaliação de componentes principais (PCA). Portanto, PC1
332 (concentração de 1% de pectina) e PC2 (concentração de 2% de pectina) explicaram 58,01% e
333 33,82% da variação total dos dados, respectivamente (Fig. 2).

334

335 Figura 2 - Análise de componentes principais das variáveis ângulo de contato, molhabilidade e
336 permeabilidade ao vapor d'água (WVP) de filmes à base de amido de mandioca com
337 emulsões elaboradas com diferentes concentrações de pectina (1% (quadrado) e 2 %
338 (triângulo) e óleo de pequi (0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0).



339
340

341 A avaliação dos valores de ângulo de contato, molhabilidade em água e
342 permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes pelo PCA, identificou que o conteúdo de
343 pectina interferiu nas propriedades do filme (PC1, com 58,01% de variação explicada), quando
344 a concentração de pectina aumentou a molhabilidade, e a PVA teve redução na
345 higroscopicidade dos filmes (Fig. 2). Assim, sugere-se que as diferenças no ângulo de contato
346 ocorreram em função da concentração de pectina.

347 As propriedades de resistência à água dos filmes foram observadas em relação à
348 variação da concentração do óleo de pequi (Fig. 2), com base nas variáveis ângulo de contato,
349 molhabilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA), pois a hidrofobicidade é
350 fundamental para determinação da aplicação de filmes comestíveis em alimentos.

351

352 3.2.1 Ângulo de contato

353

354

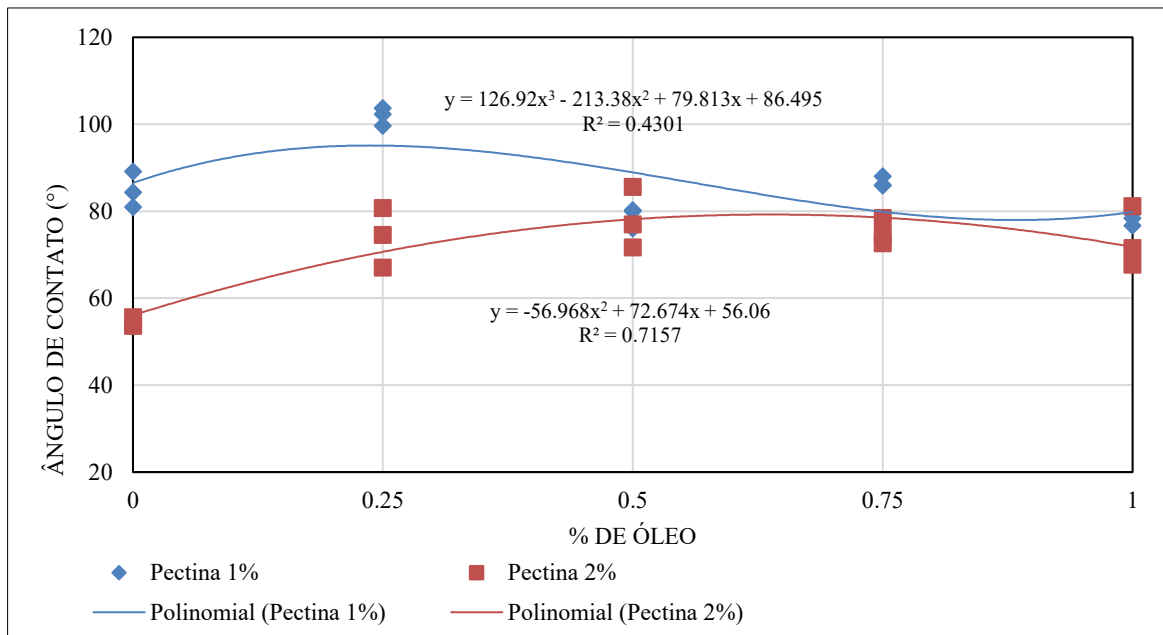
355

356 O ângulo de contato foi influenciado pela variação da concentração de óleo de pequi
357 e de pectina, quando o aumento da concentração de pectina reduziu o ângulo de contato. O
358 perfil da curva do ângulo de contato para concentração de 1 % de pectina apresentou valores de
359 ângulo de contato menores do que 90°, com tendência à redução dos valores dos ângulos
360 conforme ocorreu o aumento da concentração de óleo, o que indica que o material tende a ser
361 hidrofílico (NOGALSKA *et al.*, 2020; PARVATE *et al.*, 2020). Nos tratamentos com 2% de
pectina, houve um aumento do ângulo de contato com o aumento da concentração de óleo de

362 pequi. Embora os tratamentos tenham apresentado tendência à hidroflicidade, os ângulos de
 363 contato estão próximos de 90°, sugere-se que estão susceptíveis ao umedecimento parcial,
 364 circunstância que dependerá da finalidade de aplicação.

365
 366

Figura 2 - Variação do ângulo de contato por regressão não-linear



367
 368
 369

Outro fator que influencia no valor ângulo é a rugosidade superficial, quando a gota
 370 de água apresenta um tempo maior para deslizar sobre a superfície. A rugosidade da superfície
 371 de filmes com óleo vegetal é aumentada devido ao aumento da irregularidade superficial,
 372 resultado do deslocamento de gotículas de óleo para a superfície após a evaporação da fração
 373 de água (NORAJIT; KIM; RYU, 2010, NORCINO 2020). As superfícies dos filmes também
 374 são influenciadas pelo plastificante, que aumenta a afinidade pela água.

375

Assim, os resultados são determinantes para avaliar as propriedades interfaciais na
 376 presença de água, em que se observa o caráter hidrofílico (KWOK; NEUMANN, 1999). Logo,
 377 tem-se que, quando o óleo de pequi é adicionado em quantidades maiores do que 0,75, há um
 378 aumento de irregularidades na superfície do filme, o que leva à redução do ângulo de contato.
 379 Nesse sentido, a variação da concentração do óleo vai depender da aplicação dos filmes, pois,
 380 com maiores quantidades de óleo, pode manter o ângulo de contato mais próximo de 90°, uma
 381 vez que é de grande interesse que o material não se desintegre ao entrar em contato com
 382 alimento, principalmente quando aplicado em alimentos com alto conteúdo de água.

383

384

385 3.2.2 Permeabilidade ao vapor de água

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

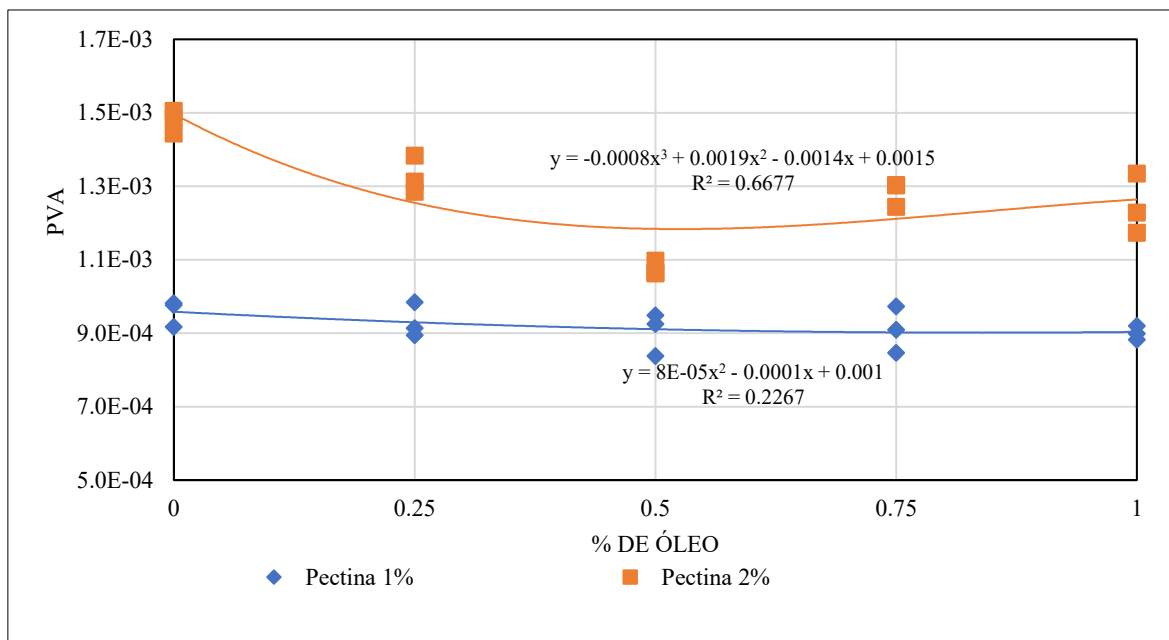
400

401

402

403

Figura 3 - Variação da permeabilidade ao vapor de água por regressão não-linear



404

405

406

407

3.2.3 Molhabilidade

408

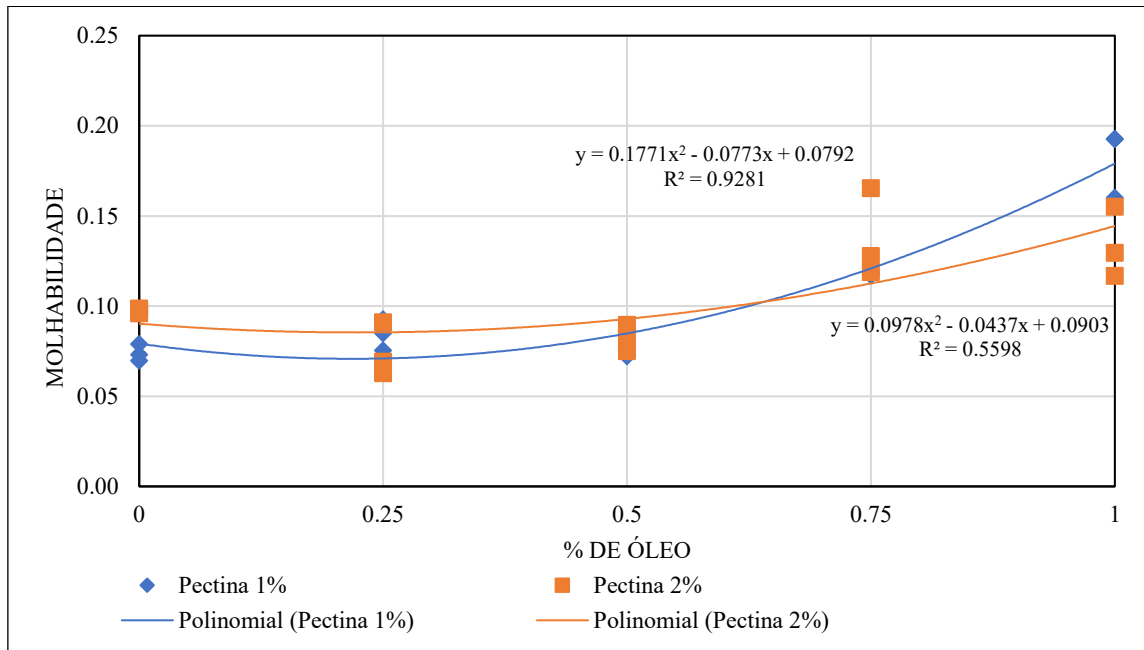
409

A variável dos dados de molhabilidade também permitiu avaliar a capacidade da gota de água permanecer sobre a superfície dos filmes. A adição de óleo de pequi aumentou a

410 molhabilidade dos filmes, independentemente da concentração de pectina (Figura 4).

411

Figura 4 - Variação da molhabilidade por regressão não-linear.



412

413

414 O caráter hidrofílico de todos os filmes estudados sugere uma característica à
 415 polaridade da superfície, ou seja, uma maior capacidade de interação com a molécula de água
 416 (KWOK; NEUMANN, 1999; ZHAO; JIANG, 2018). Isso se deve à interação dos grupos
 417 hidroxila do sorbitol com os polissacarídeos na matriz dos filmes, através de ligações de
 418 hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura que permite associação com a molécula
 419 de água (BELIBI *et al.*, 2014). O aumento da concentração de óleo facilitou ainda mais as
 420 interações da água com a matriz, uma vez que as cadeias lipídicas interagem com a matriz por
 421 meio de interação hidrofóbicas, afastando as cadeias moleculares umas das outras.

422

423

424

425

426

427

A avaliação dos valores de ângulo de contato, molhabilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes pelo PCA, identificou que o conteúdo de pectina interferiu nas propriedades do filme (PC1, com 58,01% de variação explicada), em que a maior concentração de pectina aumentou a molhabilidade e a PVA teve redução na higroscopicidade dos filmes (Fig. 5). Assim, as diferenças no ângulo de contato foram observadas em função da concentração de pectina.

428

429

430

431

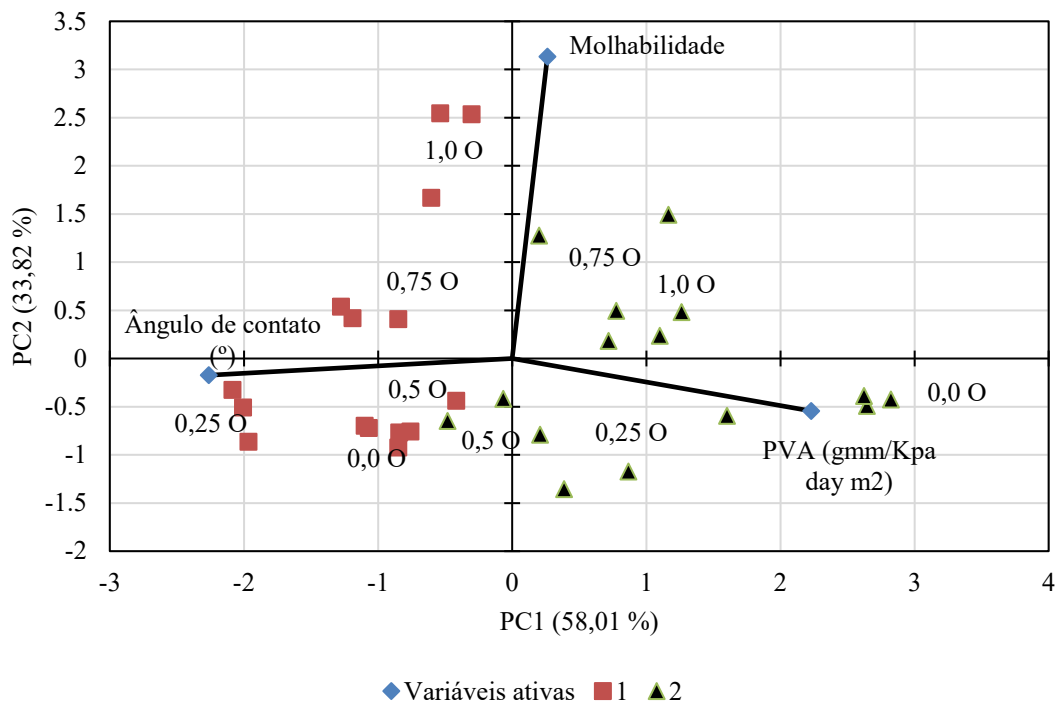
432

A avaliação dos valores de ângulo de contato, molhabilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes pelo PCA, identificou que o conteúdo de pectina interferiu nas propriedades do filme (PC1, com 58,01% de variação explicada), em que a maior concentração de pectina aumentou a molhabilidade e a PVA teve redução na higroscopicidade dos filmes (Fig. 5). Assim, as diferenças no ângulo de contato foram

433 observadas em função da concentração de pectina.

434

435 Figura 5 - Análise de componentes principais das variáveis ângulo de contato, molhabilidade e
 436 permeabilidade ao vapor d'água (WVP) de filmes à base de amido de mandioca com
 437 emulsões elaboradas com diferentes concentrações de pectina (1% (quadrado) e 2 %
 438 (triângulo) e óleo de pequi (0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0).
 439



440

441

442

443 As propriedades de resistência à água dos filmes foram observadas em relação à
 444 variação da concentração do óleo de pequi (Fig. 5), com base nas variáveis ângulo de contato,
 445 molhabilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA), pois a hidrofobicidade é
 446 fundamental para determinação da aplicação de filmes comestíveis em alimentos.

446

447 3.3 Propriedades Mecânicas

448

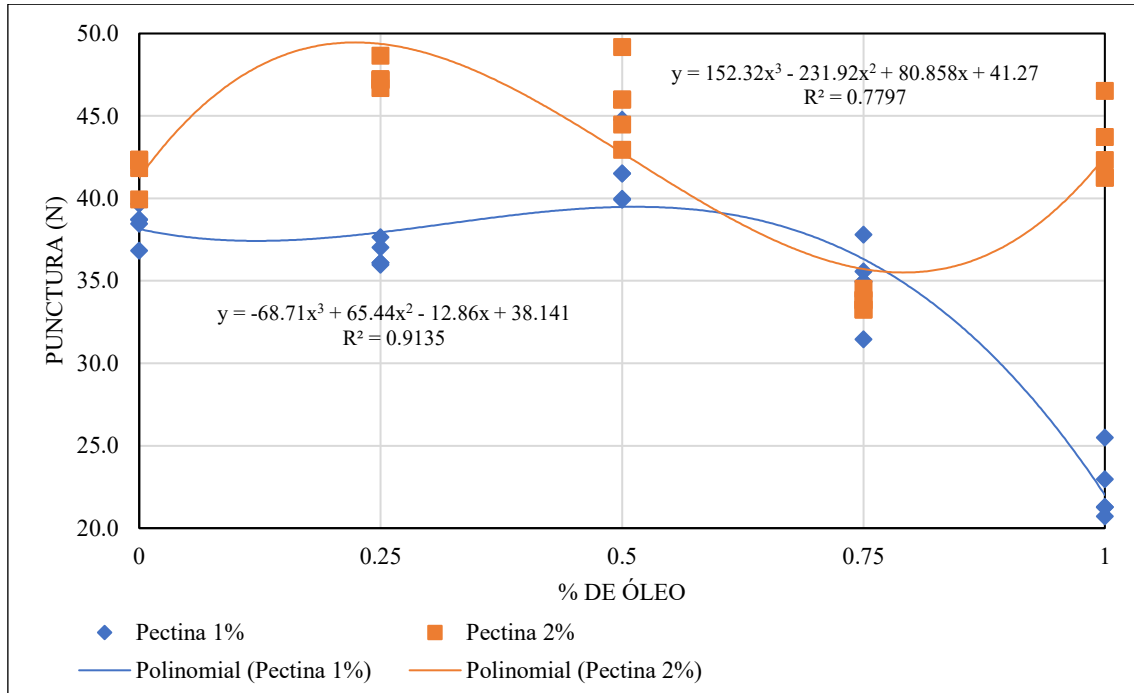
449

450 A punctura (Fig. 6), força necessária para perfuração do material, foi influenciada pela
 451 variação da concentração de pectina a 2% e de óleo. A punctura teve tendência a aumentar a
 452 força de perfuração para os tratamentos com 2% de pectina e 0,25% de óleo, mas o aumento da
 453 concentração do óleo reduziu os valores da punctura. Já nos tratamentos com 1% de pectina,
 454 observou-se uma redução dos valores de perfuração a partir da concentração de 0,75%. Ou seja,
 455 a incorporação de óleo de pequi à matriz diminuiu os valores de punctura, indicando que a fase
 456 oleosa teve ação plastificante, devido ao aumento das interações intermoleculares hidrofóbicas,

457 resistência à tração, em que ocorreram a redução da resistência e o aumento da flexibilidade do
 458 material (ARROYO *et al.*, 2019; PRAKASH MARAN *et al.*, 2013).

459 Figura 6 - Variação da punctura nos biofilmes em função da concentração de pectina e óleo de
 460 pequi

461



462

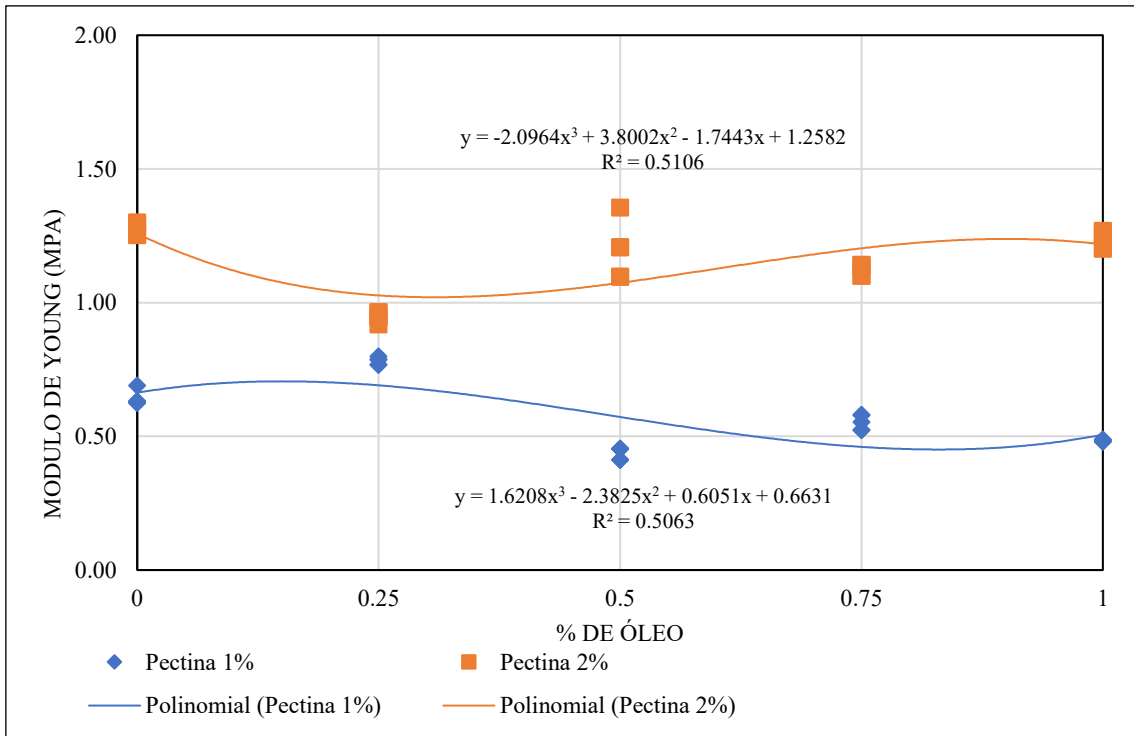
463

464 Os tratamentos com 2% de pectina apresentaram maiores valores para o Módulo de
 465 Young (Figura 7). O aumento da concentração de óleo apresentou diferenças menores em
 466 relação ao controle, com uma leve tendência de aumento do módulo de Young nos tratamentos
 467 com 2% de pectina. Já nos tratamentos com 1% de pectina, o aumento da concentração de óleo
 468 de pequi reduziu o Módulo de Young. Essa redução se deu devido ao efeito plastificante do
 469 óleo (CASTRO e SILVA *et al.*, 2019; MARUDDIN *et al.*, 2020). Os dados de MY corroboram
 470 os dados de perfuração, em que houve redução na força aplicada conforme aumentou a
 471 concentração de óleo, isso confirma que a ação plastificante foi intensificada.

472

473 Figura 7 - Variação do Módulo de Young nos biofilmes em função da concentração de pectina
 474 e óleo de pequi

475



476

477

478

479

480

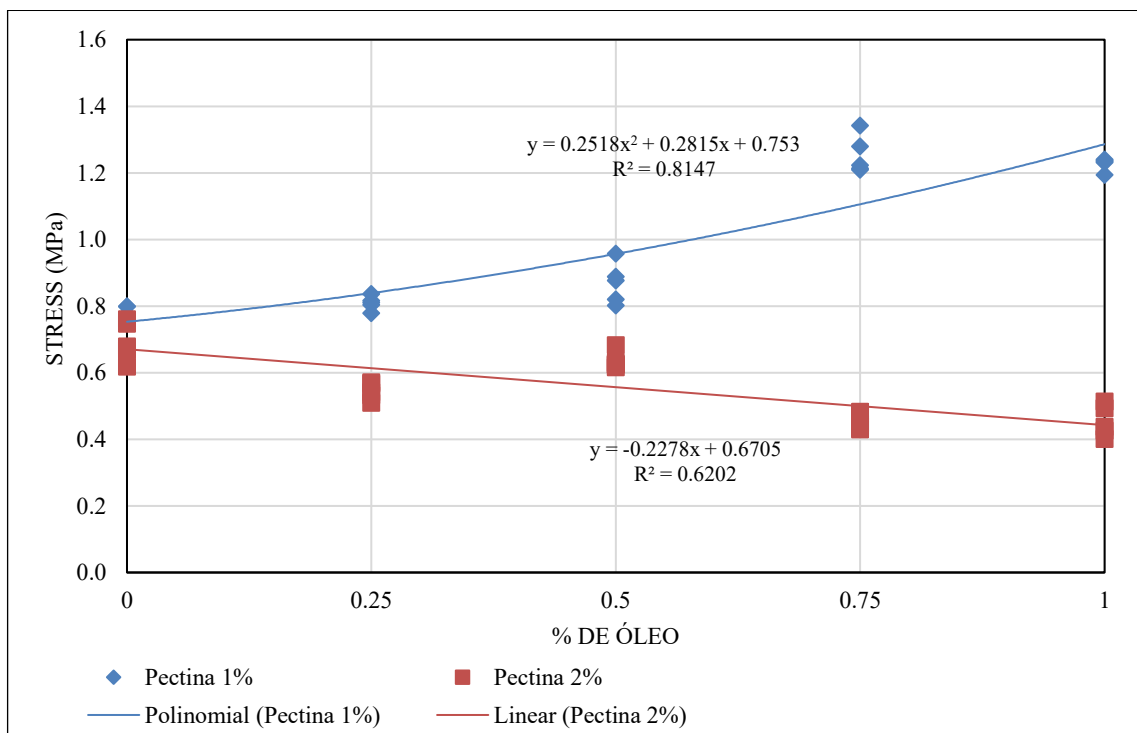
481

482

483

A resistência à tração (Fig. 8) nos filmes com 1% de pectina aumentou com o aumento da concentração de óleo. Todavia, os tratamentos com 2% de Pectina apresentaram uma redução dos valores de resistência à tração com o aumento da concentração de óleo.

Figura 8 - Variação da resistência a tração nos biofilmes em função da concentração de pectina e óleo de pequi



484

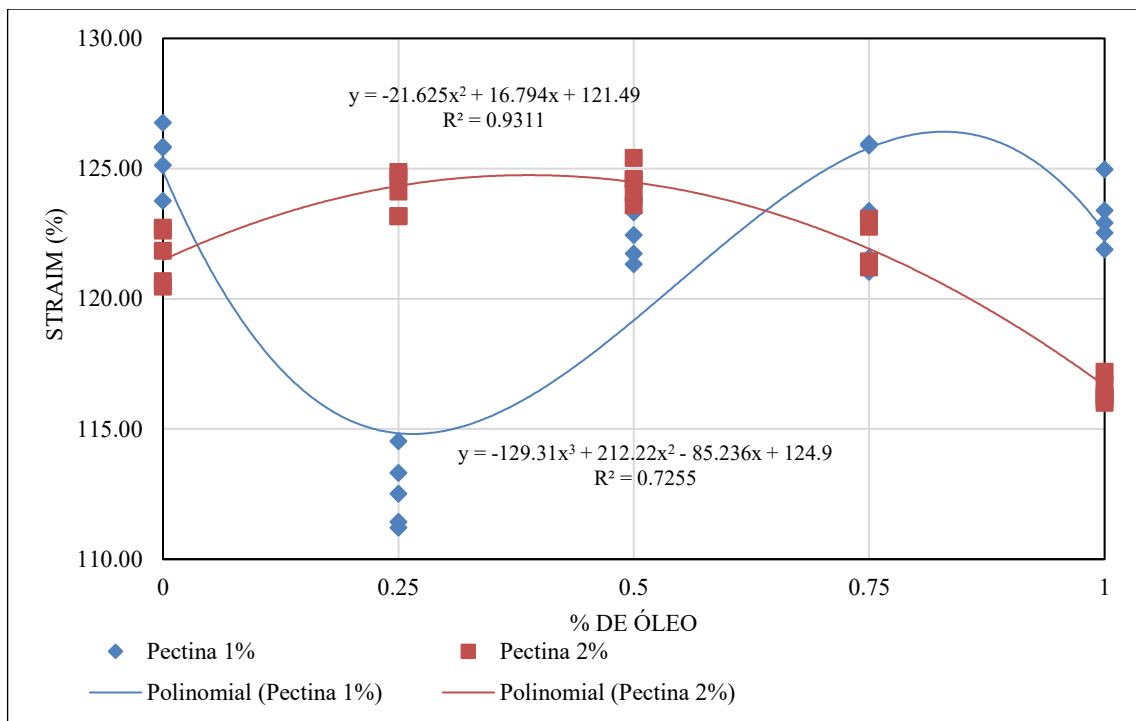
485

486 Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos para o módulo de Young,
 487 em que os filmes com 1% de pectina apresentaram maior elasticidade, e, conseqüentemente,
 488 maior elasticidade à tração. Já o material com maior concentração de pectina e óleo apresentou
 489 maior número de interações intermoleculares (principalmente as pontes de hidrogênio entre
 490 sorbitol e pectina), resultando em menor elasticidade e resistência à tração próxima ao controle.

491 Alongamento da ruptura (Fig. 9) apresentou maior valor para concentração de 1% de
 492 pectina e 0,75% de óleo, enquanto os demais tratamentos apresentaram valores bem abaixo.

493

494 Figura 9 - Variação de deformação nos biofilmes em função da concentração de pectina e óleo
 495 de pequi
 496



497

498

499 Os tratamentos com 2% de pectina, inicialmente, apresentaram uma tendência a
 500 aumentar o alongamento até a concentração de 0,5% de óleo, mas, em concentrações de 0,75 e
 501 1,00 % de óleo, houve uma redução significativa do alongamento da ruptura dos materiais
 502 analisados, o que está de acordo com os resultados anteriores, nos quais esses biofilmes
 503 apresentarem menor elasticidade. Nos filmes com 1% de pectina, a adição de óleo de pequi em
 504 concentrações superiores a 0,5% melhorou o alongamento do filme, propriedade mecânica de
 505 interesse para filmes destinados à aplicação em embalagens. Burapapadh et al. (2010) esclarece
 506 que o aumento dos valores de alongamento em filmes composto de pectina e óleo é justificado
 507 pela ação plastificante do óleo. Além disso, as microemulsões preparadas apresentam gotículas
 508 tão pequenas que promovem maiores interações químicas pelos grupos carboxílicos superficiais

509 das moléculas de pectina e, assim, ocorre redução da rigidez e aumento da extensibilidade
 510 devido à indisponibilidade dos grupos carboxílicos livres (BURAPAPADH *et al.*, 2010;
 511 REHMAN *et al.*, 2019).

512

513 3.4 MEV Morfologia

514

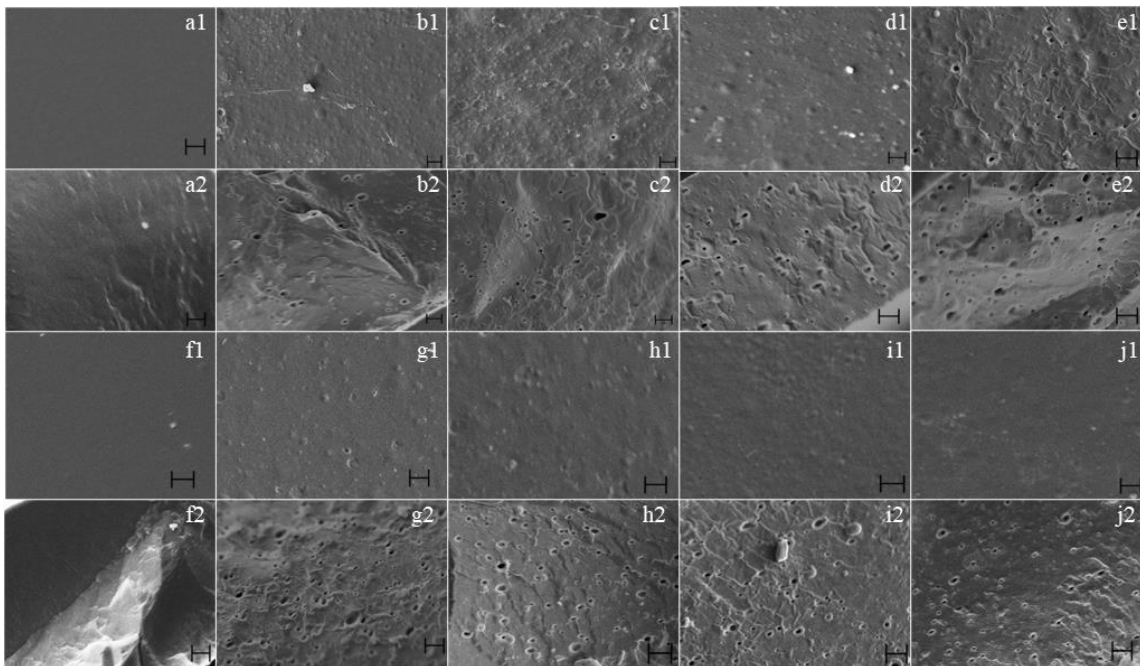
515 Na Fig.10, são exibidas as micrografias adquiridas em MEV para as superfícies e
 516 regiões transversais dos filmes com escala de 20 μ m e aumento de 700x.

517

518

519 Figura 10 - Micrografias superficiais e transversais obtidas em MEV para filmes com 1% de
 520 pectina concentrações (%) de óleo de pequi (0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0) com as
 521 respectivas letras (a1; a2); (b1; b2); (c1; c2); (d1; d2); (e1; e2). Micrografias
 522 superficiais e transversais para filmes com 2% de pectina concentrações (%) de
 523 óleo de pequi (0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0) com as respectivas letras (f1; f2); (g1;
 524 g2); (h1; h2); (i1; i2); (j1; j2).

525



526

527 Ao analisar as micrografias, observam-se ausência de rugosidade na superfície e
 528 ausência de poros na seção transversal do filme do tratamento controle (0% de óleo e 1% de
 529 pectina, Fig. 3 a1 e a2). Observou-se que não há poros provocadas com presença de óleo de
 530 pequi disperso no material, quando comparados aos filmes com adição de emulsões. Os filmes
 531 com 1% de pectina e adicionados de emulsões foram caracterizados pelas superfícies irregulares
 532 e ásperas, sendo notável a heterogeneidade, tanto nas imagens superficiais dos tratamentos, que
 533 correspondem respectivamente às imagens (b1; c1; d1; e1), quanto nas transversais (b2; c2; d2;

534 e2), resultados que corroboram a análise do ângulo de contato em que a rugosidade promovida
535 pelos poros influencia os valores de ângulo de contato da gota de água.

536 Já os filmes com 2% de pectina e com as variações das concentrações de óleos,
537 apresentaram superfícies mais homogêneas quando comparadas aos tratamentos com 1% de
538 pectina, e também houve maior homogeneidade nas imagens transversais. É possível observar
539 que houve acréscimo nos números de poros após o processo de secagem, quando podem ter
540 ocorrido a flocculação das gotículas e a coalescência. O aumento do número de poros aparentes
541 é proporcional à concentração de óleo de pequi, sendo mais presente quando maior é a
542 porcentagem de adição de óleo.

543 Desse modo, é possível justificar a presença de gotículas pequenas e distanciadas,
544 resultado da presença de pectina que estabilizou as emulsões (MANIGLIA *et al.*, 2019),
545 utilizada em todos os tratamentos com emulsões, com o objetivo de redução do tamanho e
546 estabilidade das gotas de óleo. De fato, a pectina foi adicionada à solução devido às suas
547 propriedades estabilizantes com a formação de gel, visando manter as gotículas de óleo
548 dispersas em meio aos revestimentos/filmes (MENDES *et al.*, 2020c).

549 Assim, nas imagens transversais desses mesmos tratamentos (2% de pectina), nota-se
550 que a dispersão das gotículas de óleo foi aparente em relação aos distanciamentos dos poros, o
551 que pode ser explicado pela maior concentração de pectina, um biopolímero natural utilizado
552 como emulsionante e espessante. A pectina tem-se destacado como um polissacarídeo vegetal
553 alicante pela sua atividade emulsificante, em que há aumento da viscosidade em fases aquosas
554 (DICKINSON, 2003; MENDES *et al.*, 2020). Além disso, possui caráter aniônico e pode aferir
555 carga elétrica negativa nos arredores das gotículas de óleo, estabilizando eletrostaticamente
556 emulsões do tipo óleo e água (MORRIS, 2000). Portanto, sugere-se também que a pectina atuou
557 como emulsificante tensoativo, podendo atuar mais especificamente como surfactante
558 (ALMASI; AZIZI; AMJADI, 2020) e, certamente, ocorreu esse comportamento nos
559 tratamentos que possuíam 2% de pectina, deixando as gotículas distribuídas de maneira
560 uniforme até a secagem do filme.

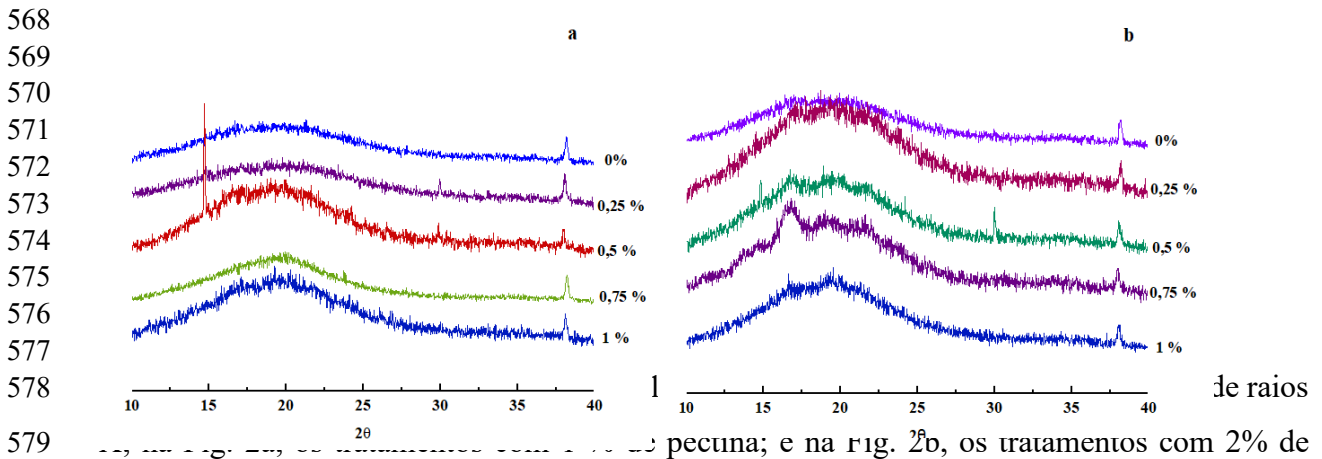
561

562 **3.5 DRX**

563

564 Os padrões de difração de raios X dos filmes com diferentes concentrações de óleo
565 de pequi são mostrados na Figura 11.

566 Figura 11 - Padrões de difração de raios X dos filmes de amido e pectina 1% (a) e pectina
567 2% (b) com diferentes concentrações de óleo de polpa de pequi.



579 de raios X, os tratamentos com 1% de pectina; e na fig. 2b, os tratamentos com 2% de pectina. Assim, os picos descritos a $12,7^\circ$ e $20,6^\circ$ (2θ) estão conexos com a cristalinidade do amido (NISAR et al., 2018). A pectina também é identificada em filmes e exibe picos em 2θ em torno de $12,3^\circ$, referindo-se à característica cristalina (CHAICHI et al., 2017). Assim sendo, a parte da fécula de mandioca que não sofreu gelatinização têm padrão tipo A (CHAROENKUL et al., 2011), e os picos surgem a 2θ de 15 a 23° . No entanto, a estrutura cristalina da fécula de mandioca gelatinizada é de padrão tipo B, e a intensidade de refração ocorre a $2\theta=20^\circ$, possuindo uma unidade básica de cadeias que são envolvidas em acondicionamento hexagonal (OATES, 1997; TAPPIBAN et al., 2020). Os picos apresentados mostram que a presença de óleo não alterou significativamente, sugerindo que houve modificações apenas nas regiões periféricas e amorfas e não houve alteração na estrutura interna dos filmes (TOMÉ et al., 2011). No difratograma, em que estão as informações sobre os filmes, de acordo com Chaichi et al. (2017), sugere que houve compatibilidade entre a pectina, amido e o óleo da emulsão aplicada, pois a região cristalina da matriz não foi restringida significativamente.

593

594 3.6 FTIR

595

596

597

A espectroscopia FTIR foi utilizada para ilustrar possíveis interações entre os componentes formadores do filme. Os espectros foram mostrados na Figura 12.

598

599

600

601

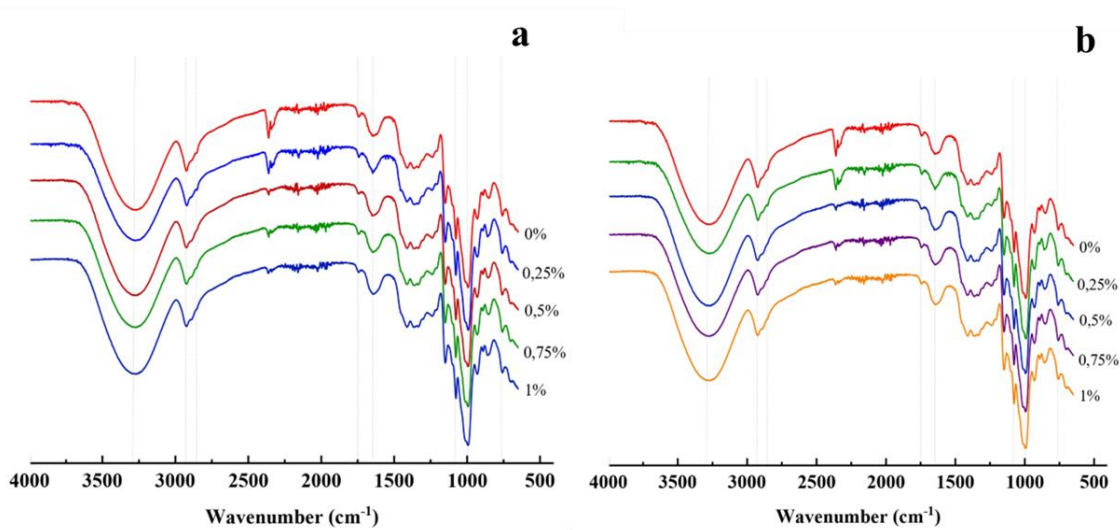
602

603

604

605

Figura 12 - Espectros de infravermelhos com transformadas de Fourier dos filmes de amido de mandioca de 1 e 2% de pectina com adição de concentrações de emulsões de óleo de polpa de pequi (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1%). Figura 1.a espectros de 1% de pectina e 1.b espectro de 2% de pectina.



606 Por meio da observação dos resultados adquiridos, é notável que as 10 amostras
 607 estudadas exibiram espectros semelhantes, informando assim que não houve diferença
 608 significativa entre as formulações elaboradas. Tal situação pode ser justificada em função de os
 609 filmes apresentarem os mesmos componentes principais (amido, pectina e sorbitol) e grupos
 610 funcionais equivalentes. As absorções nos espectros dos filmes apresentaram bandas
 611 importantes: em 3273 cm^{-1} (Fig. 1a) e 3274 cm^{-1} (Fig. 1b) associadas ao alongamento de grupos
 612 hidroxila abundantes em moléculas de amido, sorbitol e água (SOLOMOS, 2001; PELISSARI
 613 et al., 2009). Esses grupos são hábeis em gerar ligações de hidrogênio pela interação
 614 eletrostática entre os grupos catiônicos do CH (ABUGOCH *et al.*, 2011; DÍAZ-MONTES;
 615 CASTRO-MUÑOZ, 2021; VALENZUELA *et al.*, 2013).

616 Os picos em torno de $2849 - 2925\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1a) e $2853 - 2925$ (Fig. 1b) são atribuídos
 617 a vibrações de alongamento assimétricas e simétricas das ligações CH e são características dos
 618 grupos CH de amido (DANG; YOKSAN, 2015; GUTIÉRREZ, 2017; MENDES *et al.*, 2020),
 619 em especial de ligações CH alifáticos, em que há ocorrência de estiramento do grupamento CH_2
 620 ou CH_3 . Entre $1647 - 1740\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1a) e $1644 - 1740$ (Fig. 1b) são apresentadas as bandas
 621 correspondentes à $\text{C}=\text{C}$, associadas a vibrações de alongamento $\text{C}=\text{O}$ dos grupos carboxila metil
 622 esterificados no carbono 6 dentro da cadeia de pectina, típico de emulsões com pectina. O pico
 623 em 1740 cm^{-1} é comum em filmes e corresponde ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), enquanto $1644 -$
 624 1647 cm^{-1} pode ser indicativo de vibração de deformação dos grupos OH da água ligada ao filme
 625 (FARAJPOUR *et al.*, 2020; OLEYAEI *et al.*, 2016).

626 Os picos na região 1076 cm^{-1} (Fig. 1a e 1b) são comuns na presença de açúcares
 627 neutros, que são basicamente polidroxí álcoois compostos por um grupo carbonila e de açúcares
 628 ácidos, que apresentam o grupo carboxila, cujo principal componente é o ácido galacturônico,
 629 basicamente o monômero formador da pectina, comum na parede celular vegetal (CORADI *et*

630 *al.*, 2020).

631 A presença de picos acentuados em 992 cm^{-1} remete à deformação angular fora
632 do plano das ligações entre $\text{CH}=\text{CH}_2$. Considerando-se que o sorbitol apresenta como principais
633 grupos funcionais as hidroxilas, CO e CH_3 e que as moléculas de amido exibem hidroxilas, C-
634 H, C-O e CH_2 , a presença das bandas indicativas às ligações duplas entre carbonos $\text{C}=\text{C}$ e
635 $\text{CH}=\text{CH}_2$ é indicativa de alcenos nas amostras. No entanto, o não aparecimento de bandas
636 diferente é indicativo às ligações C-O e C-H, correspondem às bandas características de que a
637 síntese dos biofilmes foi confirmada. Assim, os picos entre de 757cm^{-1} (Fig. 1a), 759cm^{-1} e
638 (Fig. 1b) observados nos fragmentos são referentes a uma deformação angular fora do plano da
639 ligação C-H, dos alcenos (ALI *et al.*, 2014; FARAJPOUR *et al.*, 2020; OLEYAEI *et al.*, 2016).
640 Observa-se que em todos os tratamentos da matriz polimérica, a apresentação de picos
641 característicos com baixa intensidade, é devido às semelhanças dos espectros, sugerindo que
642 todos os componentes estão diluídos na matriz, o que se confirma com os demais resultados ao
643 não apresentarem diferenças significativas devido à baixa concentração de óleos presentes em
644 cada amostra.

645

646 4 CONCLUSÃO

647

648 As emulsões foram observadas em microscópio ótico confirmando uma dispersão
649 metaestável das gotículas de óleos. Em geral, as emulsões apresentaram boa estabilidade, e sua
650 adição nas matrizes de amido e pectina melhorou as propriedades mecânicas do filme, pois
651 reduziu a rigidez e aumentou a elasticidade. Os tratamentos se mostraram compatíveis com os
652 compósitos presentes nas misturas, representados pelas análises de DRX e FTIR. Assim, na
653 aplicação de óleo de polpa de pequi em filmes de amido de mandioca, observou-se a
654 importância da estabilidade de emulsões em matrizes poliméricas, mas são estudos
655 complementares do uso como revestimentos de alimentos.

656

657

REFERÊNCIAS

658

659 ABUGOCH, Lilian E. *et al.* Characterization of quinoa protein–chitosan blend edible films.
660 **Food Hydrocolloids**, Santiago, v. 25, n. 5, p. 879–886, 2011.

661 ALI, M. I. *et al.* Biodegradation of starch blended polyvinyl chloride films by isolated
662 *Phanerochaete chrysosporium* PV1. **International Journal of Environmental Science and**
663 **Technology**, Islamabad, v. 11, n. 2, p. 339–348, 2014.

664 ALMASI, Hadi; AZIZI, Saeedeh; AMJADI, Sajed. Development and characterization of

- 665 pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram
666 (*Origanum majorana* L.) essential oil. **Food Hydrocolloids**, Urmia, v. 99, 2020.
- 667 AL-TAYYAR, Nasser A; YOUSSEF, Ahmed M; AL-HINDI, Rashad R. Edible coatings and
668 antimicrobial nanoemulsions for enhancing shelf life and reducing foodborne pathogens of
669 fruits and vegetables: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, Jeddah, v. 26, p.
670 00215, 2020.
- 671 AQUINO, Ludmila Pereira *et al.* Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense*
672 Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Lavras, v. 29, n.
673 2, p. 354–357, 2009.
- 674 ARROYO, Betty Jarma *et al.* Bioactive Compounds and Their Potential Use as Ingredients
675 for Food and Its Application in Food Packaging. **Bioactive Compounds**, Recife, Elsevier,
676 2019. p. 143–156.
- 677 ASTM, A. S. for TM ASTM D6400-19. Standard Specification for Labeling of Plastics
678 Designed to Be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. 2019.
- 679 AVELLA, Maurizio *et al.* Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging
680 applications. **Food chemistry**, Roma, v. 93, n. 3, p. 467–474, 2005.
- 681 AWASTHI, Sanjeev Kumar *et al.* A comprehensive review on recent advancements in
682 biodegradation and sustainable management of biopolymers. **Environmental Pollution**,
683 Shaanxi, v. 307, p. 119600, 2022.
- 684 BELIBI, P. C. *et al.* A Comparative Study of Some Properties of Cassava and Tree Cassava
685 Starch Films. **Physics Procedia**, Yaoundé, v. 55, p. 220–226, 2014.
- 686 BOURTOOM, Thawien; CHINNAN, Manjeet S. Preparation and properties of rice starch–
687 chitosan blend biodegradable film. **LWT-Food science and Technology**, Songkhla, v. 41, n.
688 9, p. 1633–1641, 2008.
- 689 BRASIL, Thiago A. *et al.* Microscope analysis and evaluation of the destabilization process
690 of water-in-oil emulsions under application of electric field. **IEEE Transactions on**
691 **Dielectrics and Electrical Insulation**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 3, p. 873–881, 2020.
- 692 BU, Xiaotong *et al.* The combination of starch nanoparticles and Tween 80 results in
693 enhanced emulsion stability. **International Journal of Biological Macromolecules**,
694 Shandong, v. 163, p. 2048–2059, 2020.
- 695 BURAPAPADH, Kanokporn *et al.* Fabrication of pectin-based nanoemulsions loaded with
696 itraconazole for pharmaceutical application. **Carbohydrate Polymers**, Nakhon Pathom, v.
697 82, n. 2, p. 384–393, 2010.
- 698 CASTRO e SILVA, Priscila *et al.* Physical-Mechanical and Antifungal Properties of Pectin
699 Nanocomposites / Neem Oil Nanoemulsion for Seed Coating. **Food Biophysics**, Lavras, v.
700 14, n. 4, p. 456–466, 27 dez. 2019.
- 701 CHAICHI, Maryam *et al.* Preparation and characterization of a novel bionanocomposite
702 edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. **Carbohydrate polymers**, Tehran,
703 v. 157, p. 167–175, 2017.

- 704 CHAROENKUL, Nongnuch *et al.* Physicochemical characteristics of starches and flours
705 from cassava varieties having different cooked root textures. **LWT-Food Science and**
706 **Technology**, Bangkok, v. 44, n. 8, p. 1774–1781, 2011.
- 707 CHEN, Yue *et al.* Characterization and functional properties of a pectin/tara gum based edible
708 film with ellagitannins from the unripe fruits of *Rubus chingii* Hu. **Food Chemistry**, Tianjin,
709 v. 325, p. 126964, 2020.
- 710 CHITARRA, Luiz Gonzaga *et al.* Neutral sugars, uronic acids, and electric conductivity of
711 cottonseeds (*Gossypium hirsutum* L.) Exudate in function Of the chemical delinting. **Brazilian**
712 **Archives of Biology and Technology**, Lavras, v. 41, p. 125–139, 1998.
- 713 CORADI, Paulo Carteri *et al.* Adaptation of technological packaging for conservation of
714 soybean seeds in storage units as an alternative to modified atmospheres. **Plos one**, Cachoeira
715 do Sul, v. 15, n. 11, p. e0241787, 2020.
- 716 DA SILVA, Alessandra Oliveira; FAKHOURY, Farayde Matta; FONSECA, Gustavo
717 Graciano. Development of highly biodegradable and sustainable films based on pequi pulp.
718 **Biomass Conversion and Biorefinery**, Dourados, p. 1-16, 2022.
- 719 DANG, Khanh Minh; YOKSAN, Rangrong. Development of thermoplastic starch blown film
720 by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Bangkok, v. 115, p. 575–
721 581, 2015.
- 722 DÍAZ-MONTES, Elsa; CASTRO-MUÑOZ, Roberto. Trends in chitosan as a primary
723 biopolymer for functional films and coatings manufacture for food and natural products.
724 **Polymers**, Mexico City, v. 13, n. 5, p. 767, 2021.
- 725 DICKINSON, Eric. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of
726 dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, Leeds, v. 17, n. 1, 2003.
- 727 ESPITIA, Paula J. P.; FUENMAYOR, Carlos A.; OTONI, Caio G. Nanoemulsions:
728 Synthesis, Characterization, and Application in Bio-Based Active Food Packaging.
729 **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Puerto Colombia, v. 18, n. 1, p.
730 264–285, 2019.
- 731 FARAJPOUR, Romina *et al.* Structural and physico-mechanical properties of potato starch-
732 olive oil edible films reinforced with zein nanoparticles. **International Journal of Biological**
733 **Macromolecules**, Tehran, v. 149, p. 941–950, 2020.
- 734 FLOURY, Juliane; DESRUMAUX, Anne; LARDIÈRES, Jérémie. Effect of high-pressure
735 homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water
736 emulsions. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Nantes, v. 1, n. 2, p. 127–
737 134, 2000.
- 738 GUTIÉRREZ, Tomy J. Effects of exposure to pulsed light on molecular aspects of edible
739 films made from cassava and taro starch. **Innovative Food Science & Emerging**
740 **Technologies**, Caracas, v. 41, p. 387–396, 2017.
- 741 HAKKE, Vikas S. *et al.* The physical, mechanical, thermal and barrier properties of starch
742 nanoparticle (SNP)/polyurethane (PU) nanocomposite films synthesised by an ultrasound-
743 assisted process. **Ultrasonics Sonochemistry**, Warangal, v. 88, p. 106069, 2022.

- 744 HAN, J.H. *et al.* Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Edible Films Containing
745 Beeswax Emulsions. **Journal of Food Science**, California, v. 71, n. 6, p. E290–E296, 2006.
- 746 HANNICKEL, Adriana; HENRIQUE, M; LINS, H. Image J como ferramenta para medida da
747 área de partículas de magnetita em três escalas nanométricas. **Revista Militar de Ciência e**
748 **Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 4, p. 16–26, 2012.
- 749 HO, Li Yoke *et al.* Comparison of physicochemical properties and aqueous solubility of
750 xanthone prepared via oil-in-water emulsion and complex coacervation techniques.
751 **International Journal of Food Properties**, Bandar Sunway, v. 21, n. 1, p. 784–798, 2018.
- 752 JIANG, Tianyu *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities.
753 *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Guangzhou, v. 3, n. 1, p. 8–18,
754 2020.
- 755 KALIDAS, Vinoth Kumar *et al.* Study of synthesis and analysis of bio-inspired polymers-
756 review. *Materials Today: Proceedings*, Tamil Nadu, v. 44, p. 3856–3860, 2021.
- 757 KIM, Eunchan *et al.* Wettability of graphene, water contact angle, and interfacial water
758 structure. **Chem**, Seoul, v. 8, n. 5, p. 1187–1200, 2022.
- 759 KOCIRA, Anna *et al.* Polysaccharides as edible films and coatings: Characteristics and
760 influence on fruit and vegetable quality -A review. **Agronomy**, Chelm, v. 11, n. 5, p. 813,
761 2021.
- 762 KRALOVA, Iva; SJÖBLOM, Johan. Surfactants Used in Food Industry: A Review. **Journal**
763 **of Dispersion Science and Technology**, Trondheim, v. 30, n. 9, p. 1363–1383, 30 2009.
- 764 KUMARAN, M K. Interlaboratory comparison of the ASTM standard test methods for water
765 vapor transmission of materials (E 96-95). **Journal of Testing and Evaluation**, Ottawa, v.
766 26, n. 2, p. 83–88, 1998.
- 767 KWOK, D.Y.; NEUMANN, A.W. Contact angle measurement and contact angle
768 interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, Toronto, v. 81, n. 3, p. 167–249,
769 1999.
- 770 LAUER, Moira K.; SMITH, Rhett C. Recent advances in starch-based films toward food
771 packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties.
772 **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Clemson, v. 19, n. 6, p. 3031–
773 3083, 2020.
- 774 LEROUX, J. *et al.* Emulsion stabilizing properties of pectin. **Food Hydrocolloids**, Baupete, v.
775 17, n. 4, p. 455–462, 2003.
- 776 LÓPEZ-MATA, Marco A. *et al.* Mechanical, Barrier and Antioxidant Properties of Chitosan
777 Films Incorporating Cinnamaldehyde. **Journal of Polymers and the Environment**, São
778 Paulo, v. 26, n. 2, p. 452–461, 2018.
- 779 MANIGLIA, Bianca Chierigato *et al.* Production of active cassava starch films; effect of
780 adding a biosurfactant or synthetic surfactant. **Reactive and Functional Polymers**, Nantes, v.
781 144, 2019.

- 782 MAO, Sheng *et al.* Designing the morphology of separated phases in multicomponent liquid
783 mixtures. **Physical review letters**, Beijing, v. 125, n. 21, p. 218003, 2020.
- 784 MARUDDIN, F. *et al.* Brightness, elongation, and thickness of edible film with caseinate
785 sodium using a type of plasticizer. **IOP Conference Series: Earth and Environmental
786 Science**, Makassar, v. 492, n. 1, p. 012043, 2020.
- 787 MCCLEMENTS, David Julian; GUMUS, Cansu Ekin. Natural emulsifiers—Biosurfactants,
788 phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of
789 functional performance. **Advances in Colloid and interface Science**, Amherst, v. 234, p. 3–
790 26, 2016.
- 791 MENDES, J. F. *et al.* Correlating emulsion characteristics with the properties of active starch
792 films loaded with lemongrass essential oil. **Food Hydrocolloids**, Lavras, v. 100, p. 105428,
793 2020.
- 794 MENDES, J. F. *et al.* Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic
795 chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, Lavras, v. 137, p. 452–458, 2016.
- 796 MORRIS, G. The effect of the degree of esterification on the hydrodynamic properties of
797 citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, Sutton Bonington, v. 14, n. 3, p. 227–235, 2000.
- 798 NASCIMENTO-SILVA, Nara Rúbia Rodrigues do; NAVES, Maria Margareth Veloso.
799 Potential of Whole Pequi (*Caryocar spp.*) Fruit—Pulp, Almond, Oil, and Shell—as a
800 Medicinal Food. **Journal of Medicinal Food**, Goiânia, v. 22, n. 9, p. 952–962, 2019.
- 801 NISAR, Tanzeela *et al.* Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud
802 essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant, and antibacterial properties.
803 **International Journal of Biological Macromolecules**, Xi'an, v. 106, p. 670–680, 2018.
- 804 NOGALSKA, Adrianna *et al.* Surface characterization by optical contact angle measuring
805 system. **Physical Sciences Reviews**, Tarragona, v. 5, n. 2, 25, 2020.
- 806 NORAJIT, Krittika; KIM, Ki Myong; RYU, Gi Hyung. Comparative studies on the
807 characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng
808 extract. **Journal of Food Engineering**, Chungnam, v. 98, n. 3, p. 377–384, 2010.
- 809 NORCINO, L. B. *et al.* Pectin films loaded with copaiba oil nanoemulsions for potential use
810 as bio-based active packaging. **Food Hydrocolloids**, Lavras, v. 106, p. 105862, 2020.
- 811 OATES, Christopher G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis.
812 **Trends in Food Science & Technology**, Singapore, v. 8, n. 11, p. 375–382, 1997.
- 813 OGUNSONA, Emmanuel; OJOGBO, Ewomazino; MEKONNEN, Tizazu. Advanced material
814 applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, Waterloo, v. 108, p.
815 570–581, 2018.
- 816 OLEYAEI, Seyed Amir *et al.* Synergistic reinforcing effect of TiO₂ and montmorillonite on
817 potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties.
818 **Carbohydrate polymers**, Mashhad, v. 152, p. 253–262, 2016.
- 819 PAULA, Daniele *et al.* Biological activities of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) pulp oil.

- 820 **Multiple Biological Activities of Unconventional Seed Oils** Elsevier, São Paulo, p. 257–
821 267, 2022.
- 822 PELISSARI, Franciele M. *et al.* Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava
823 Starch–Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural
824 and Food Chemistry**, Londrina, v. 57, n. 16, p. 7499–7504, 2009.
- 825 PIANOVSKI, Aline Rocha *et al.* Uso do óleo de pequi (Caryocar brasiliense) em emulsões
826 cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de
827 Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 44, p. 249-259, 2008.
- 828 PRAKASH MARAN, J. *et al.* Development of model for mechanical properties of tapioca
829 starch based edible films. **Industrial Crops and Products**, Perundurai, v. 42, p. 159–168,
830 2013.
- 831 RAVERA, Francesca *et al.* Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial
832 properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, Genoa, v. 288, p. 102344, 2021.
- 833 REHMAN, Abdur *et al.* Pectin polymers as wall materials for the nano-encapsulation of
834 bioactive compounds. **Trends in Food Science & Technology**, Jiangsu Wuxi, v. 90, p. 35–
835 46, 2019.
- 836 SILVA, Alessandra Oliveira da. Desenvolver e caracterizar filmes biopoliméricos à base de
837 farinha de bocaiuva (*Acromonia aculeata*) ou à base de polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*).
838 Dourados, p. 1-17, 2020.
- 839 SILVA, Luana Carvalho da *et al.* Characterization and controlled release of pequi oil
840 microcapsules for yogurt application. **LWT**, Fortaleza, v. 157, p. 113105, 2022.
- 841 SILVA, Tiago Almeida *et al.* Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (*Caryocar
842 brasiliense* Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, Ituiutaba, v. 136, p. 10–
843 18, 2014.
- 844 SILVA, Washington Azevêdo da *et al.* Determinação da cor, imagem superficial topográfica e
845 ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. **Ciência e Agrotecnologia**,
846 Lavras v. 31, p. 154-163, 2007.
- 847 SOLANS, Conxita; SOLÉ, Isabel. Nano-emulsions: formation by low-energy methods.
848 **Current opinion in colloid & interface science**, Barcelona, v. 17, n. 5, p. 246–254, 2012.
- 849 SONG, Xiaoyong; ZUO, Guanjie; CHEN, Fusheng. Effect of essential oil and surfactant on
850 the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International
851 Journal of Biological Macromolecules**, Zhengzhou, v. 107, p. 1302–1309, 2018.
- 852 SUNDARRAJ, Antony Allwyn; RANGANATHAN, Thottiam Vasudevan. Classification and
853 Uses of Emulsions in Food and Agro Applications. **Polymers for Agri-Food Applications**,
854 Coimbatore, p. 143–158, 2019.
- 855 TAPPIBAN, Piengtawan *et al.* Effects of cassava variety and growth location on starch fine
856 structure and physicochemical properties. **Food Hydrocolloids**, Zijingang, v. 108, p. 106074,
857 2020.

- 858 TOMÉ, Liliana C. *et al.* Preparation and evaluation of the barrier properties of cellophane
859 membranes modified with fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, Santiago, v. 83, n. 2, p. 836–
860 842, 2011.
- 861 UDAYAKUMAR, Gowthama Prabu *et al.* Biopolymers and composites: Properties,
862 characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries.
863 **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Coimbatore, v. 9, n. 4, p. 105322, 2021.
- 864 VALENZUELA, Carolina; ABUGOCH, Lilian; TAPIA, Cristian. Quinoa protein–chitosan–
865 sunflower oil edible film: Mechanical, barrier and structural properties. **LWT - Food Science**
866 **and Technology**, Santiago, v. 50, n. 2, p. 531–537, 2013.
- 867 WEBER, Fernanda H. *et al.* Interaction of guar and xanthan gums with starch in the gels
868 obtained from normal, waxy and high-amylose corn starches. **Starch-Stärke**, Campinas, v.
869 61, n. 1, p. 28-34, 2009.
- 870 XU, Maodong *et al.* Novel Oil-in-Water Emulsions Stabilised by Ionic Surfactant and
871 Similarly Charged Nanoparticles at Very Low Concentrations. **Angewandte Chemie**
872 **International Edition**, Wuxi, v. 57, n. 26, p. 7738–7742, 2018.
- 873 XU, Y. X. *et al.* Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. **Industrial**
874 **Crops and Products**, Lincoln, v. 21, n. 2, p. 185–192, 2005.
- 875 ZHAO, Tianyi; JIANG, Lei. Contact angle measurement of natural materials. **Colloids and**
876 **Surfaces B: Biointerfaces**, Beijing, v. 161, p. 324–330, 2018.
- 877 ZHI, Zijian *et al.* Fast preparation of RG-I enriched ultra-low molecular weight pectin by an
878 ultrasound accelerated Fenton process. **Scientific reports**, Hangzhou, v. 7, n. 1, p. 1–11,
879 2017.
- 880 ZHONG, Yajie *et al.* Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging
881 materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**,
882 Nanjing, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020.
- 883 ZHU, Fan. Barley Starch: Composition, Structure, Properties, and Modifications.
884 **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Auckland, v. 16, n. 4, p. 558–
885 579, 2017.

1 **ARTIGO II: Associação aos atributos da emulsão com as características dos filmes de**
2 **amido ativo composto com óleo da semente de pequi**

3 Ana Lázara Matos de Oliveira^a, Juliana Aparecida Bento^c, Hanna Elisia Barros^a, Caio
4 Natareli, Rafael Carvalho do Lago^a, Alan Amorim^c, Gustavo Henrique Tonoli^c, Marcelo
5 Franco^d, Elisangela Elena Nunes Carvalho^a, Eduardo Valério de Barros Vilas Boas^a

6
7 ^a Department of Food Science, Federal University of Lavras, Postal Code: 37200-900, Lavras,
8 Brazil.

9 ^b Department of Food Science and Technology, Federal University of Goiás, Postal Code
10 74690-900, Goiás, Brazil.

11 ^c Department of Forest Science, Federal University of Lavras, Postal Code: 37200-900,
12 Lavras, Brazil.

13 ^d Department of Exact Sciences and Technology, State University of Santa Cruz, Postal Code:
14 45654-370, Ilhéus, Brazil.

15 ***Corresponding author:** Eduardo Valério de Barros Vilas Boas

16 Department of Food Science, Federal University of Lavras, Lavras 37200-900, Minas
17 Gerais, Brazil E-mail: evbv@ufla.br. Phone: : (35) 3829-1655

18
19 **Resumo**

20
21 Filmes de amido de mandioca são considerados como bons revestimentos comestíveis e
22 sustentáveis, constituindo opções importantes para atuar na substituição dos revestimentos
23 sintéticos. Além disso, esses revestimentos podem conter agentes ativos em meio a emulsões
24 como óleos de amêndoa de pequi, pois são considerados seguros e biodegradáveis. Por isso, há
25 um interesse sobre alternativas de aplicações de emulsões baseadas em compósitos capazes de
26 melhorar ou até mesmo acrescentar a uma matriz polimérica substâncias ativas, devido às
27 propriedades funcionais de óleos derivados de frutos do cerrado. Nesse contexto, o objetivo
28 deste estudo foi adicionar emulsões de óleo de amêndoa de pequi em matrizes de amido e
29 pectina para a produção de filmes, bem como avaliar o efeito das emulsões nas propriedades do
30 filme para revestimento de alimentos. As emulsões foram observadas em microscópio ótico,
31 avaliando estabilidade e a dispersão das gotículas de óleos, como também as propriedades
32 morfológicas dos filmes por MEV e propriedades mecânicas (punctura, módulo de Young,
33 tração e alongamento), propriedades de barreira (ângulo de contato, molhabilidade e
34 permeabilidade ao vapor de água) dos filmes. Em geral, as emulsões apresentaram boa
35 estabilidade e sua adição nas matrizes de amido e pectina melhorou as propriedades mecânicas
36 do filme: aumentando sua resistência. Os tratamentos mostraram compatibilidade com os
37 compósitos presentes nas misturas, representados pelas análises de DRX e FTIR. Assim, a
38 aplicação de óleo de amêndoa de pequi em filmes de amido de mandioca, com a estabilidade
39 de emulsões em matrizes poliméricas, foram efetivas positivamente, mas ainda são sugeridos
40 aplicações para avaliar seus comportamentos como revestimentos de alimentos.

41
42 **Keywords:** Edible emulsified films. Pequi seed. Barrier properties. Contact angle.

43

1 INTRODUÇÃO

Inovações têm-se concentrado no uso de filmes biodegradáveis, não tóxicos e comestíveis à base de biopolímeros, como revestimentos ou embalagens para reduzir os efeitos deletérios dos alimentos e também diminuir o impacto ambiental com uso de plásticos e, principalmente, reduzir os custos de produção de materiais com fontes renováveis. O uso em quantidades expressivas de polímeros em embalagens de alimentos, são causas de impactos ambientais provocando muitas inquietações nas áreas de gestão de resíduos. Embora materiais sintéticos representem partes dos resíduos urbanos gerados pela população mundial, o período de disponibilidade e sua estabilidade em aterros sanitários induzem o aumento de produção de CO₂, e, justamente, relacionadas a isso, há muitas preocupações ambientais. Portanto, trabalhos de pesquisa investigaram a competência de polímeros de base biológica e biodegradáveis a fim de fornecerem opções promissoras para várias aplicações, que vão além de revestimentos comestíveis.

O amido possui um destaque no mercado de filmes para alimentos, pois o seu baixo custo, fonte abundante para produção o mantém muito promissor para sua implementação como matriz polimérica de materiais biodegradáveis. Contudo, ainda há desafios na implementação desses tipos de materiais, uma vez que a resistência de empresas de embalagens pela produção em grande escala de produtos termoplásticos à base de amido exige a necessidade de investimentos em novas tecnologias. Além disso, a maioria das pesquisas pertinentes à produção de filmes de amido biodegradável ainda utiliza os métodos que consistem em pequenas quantidades de produção levando um período extenso de processamento. Entretanto, esse tipo de produção de filmes apresenta muitas vantagens, que vão desde sua excelente competência de combinação, sua flexibilidade operacional até o baixo custo de infraestrutura.

A principal incitação é desenvolver biopolímeros que, além de características semelhantes aos materiais convencionais, tenham funcionalidades e contribuam para a conservação de alimentos pelas presenças de substâncias bioativas ou conservadoras.

O pequi (*Caryocar brasiliense*) é uma fruta nativa do Brasil potencialmente nutritiva, incluindo principalmente os lipídios, presentes na polpa e na amêndoa, o que o torna uma boa fonte composta de atividades biológicas. Cada fruto possui caroços polpudos, e dentro deles tem uma única semente, que pode ser consumida, pois a amêndoa de pequi é comestível, nutritiva e saudável e possui atividade antioxidante. Entretanto, e ainda é considerada um subproduto e, apesar da sua potencialidade como matéria-prima, sua aplicação em escala industrial é pouco efetiva. Essa matéria-prima se destaca pela fração lipídica, que pode ser

78 alternativa para aplicação e melhorias na elaboração de filmes e revestimentos biodegradáveis
79 (SILVA *et al.*, 2022).

80 As emulsões são descritas como dispersões coloidais, nas quais se busca a formação
81 de gotículas com diâmetros inferiores a 1µm ou em escala nanométricas (OTONI *et al.*, 2016).
82 Assim, além de se preparar emulsões, deve-se mantê-las estáveis, e sua produção requer uso de
83 emulsificantes para estabilizar a fase dispersa como gotículas no interior da fase contínua. Os
84 emulsificantes são capazes de adsorver na interface óleo/água, reduzindo a tensão interfacial e
85 melhorando o processo de emulsificação (KRALOVA; SJÖBLOM, 2009). Os biopolímeros
86 naturais, como a pectina, possuem relevância para a sua aplicação como emulsificante e
87 espessante. Como o interesse é por mais ingredientes naturais, a pectina se destaca como um
88 interessante polissacarídeo vegetal de fonte abundante e renovável. Sua ação emulsionante é,
89 na sua maioria, cominada à sua capacidade de aumentar a viscosidade da fase aquosa
90 (GUERRA-ROSAS *et al.*, 2016), embora estudos, como o revisito por Espitia *et al.* (2019),
91 permitindo resultados sobre o comportamento de componentes e sua interação em meio a
92 emulsão, tenham buscado filmes com emulsificantes naturais.

93 Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi o de analisar a influência da combinação
94 de Tween 80 e pectina como emulsificantes para emulsões de óleo de amêndoa de pequi. Além
95 disso, de acordo com as preocupações ambientais, o estudo também visou a produção de filmes
96 à base de amido de mandioca e a estabilidade da emulsões no processo de secagem do material
97 polimérico, a fim de avaliar um dos parâmetros mais importantes desse processo, como também
98 o comportamento do material submetido a análises, a partir da verificação das características
99 de propriedades mecânicas, ângulo de contato, molhabilidade, permeabilidade ao vapor de
100 água, morfologia (MEV, DRX e FTIR) do revestimento comestível.

101

102 **2 MATERIAL E MÉTODOS**

103

104 **2.1 Materiais**

105

106 O amido de mandioca, *Manihot esculenta*, foi adquirido no comércio local de
107 Lavras, Minas Gerais, Brasil. As amêndoas de pequis, *Cariocar brasiliense*, foram
108 adquiridas em comércio local de Barra do Garças, Mato Grosso, Brasil. A solução de
109 sorbitol a 70% foi adquirida na Dinâmica[®], Piracicaba - SP, Brasil, A pectina cítrica obtida
110 de Exodus[®] Científico (Hortolândia, SP, Brasil) e Tween 80 foi obtido da Synth (Rio de
111 Janeiro-RJ, Brasil).

112

113 2.2 Extração do óleo da amêndoa de pequi

114

115 O endocarpo espinhoso de fruto de pequi foi aberto com auxílio de facas para obtenção
 116 da amêndoa. Em seguida, as amêndoas de pequi foram secas em estufa a 60 °C por 24 horas e
 117 trituradas em liquidificador industrial até a obtenção de uma farinha. O óleo da farinha de
 118 amêndoa de pequi foi extraído com acetona, numa proporção de 1:5 (m:v), por 24 horas, em
 119 erlenmeyer vedado, envolvido com papel alumínio para abrigo da luz. O erlenmeyer foi agitado
 120 por três vezes durante esse período. Após as 24 horas de extração, o extrato acetônico foi
 121 filtrado em papel de filtro e concentrado em evaporador rotativo a 40 °C, para recuperação do
 122 solvente. Para remoção completa do solvente, o óleo foi submetido à estufa regulada a 60 °C,
 123 por 24 horas, e armazenado em frasco âmbar (AQUINO *et al.*, 2009).

124

125 2.3 Emulsificação do óleo da amêndoa pequi

126

127 As emulsões foram preparadas seguindo o método descrito por López-Mata *et al.*
 128 (2018), com modificações de Mendes *et al.* (2020) e adaptações descritas na Tabela 1 com 10
 129 tratamentos. A pectina (Scientific Exodus® - Hortolândia, São Paulo, Brazil) foi dissolvida em
 130 0,020 litro de água destilada a 1 ou 2% em peso e adicionada sorbitol (Synth®, Diadema, São
 131 Paulo, Brazil), na proporção de 500 µL g⁻¹, base seca. A solução foi homogeneizada por 5 min
 132 a 2686 g força, em um dispersor básico Ultra Turrax IKA T10 (IKA, Staufen, Alemanha).
 133 Posteriormente, Tween 80 (a 0,1% em volume) e os óleos (a 0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0% em
 134 volume) foram adicionados os óleos (a 0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0% em volume) foram
 135 adicionados ao sistema, depois foram homogeneizados da mesma forma citada anteriormente e
 136 submetidos ao banho ultrassônico.

137

138

Tabela 1. Identificação dos tratamentos para formação das emulsões

| Cod. | Pectina% | Óleo% |
|------|----------|-------|
| 1 | 1 | 0 |
| 2 | 1 | 0.25 |
| 3 | 1 | 0.5 |
| 4 | 1 | 0.75 |
| 5 | 1 | 1.0 |
| 6 | 2 | 0 |
| 7 | 2 | 0.25 |
| 8 | 2 | 0.5 |
| 9 | 2 | 0.75 |
| 10 | 2 | 1.0 |

139

140 **2.4 Microscopia ótica**

141

142 As observações microscópicas foram realizadas logo após o preparo, tempo 0, e após
143 24h, utilizando um microscópio óptico invertido Motic Infinity Optics (CCIS®) BA210
144 equipado com Câmera acoplada Moticam de 5.0 megapixel (5.0 MP). Para isso, as amostras
145 foram colocadas em lâminas, cobertas com lamínulas, nas quais as emulsões foram examinadas,
146 verificando-se se a dispersão da fase oleosa estava contínua ou não. A contagem e distribuição
147 do diâmetro médio das gotículas foi realizada usando o programa ImageJ, um software para
148 processamento e análise de imagens desenvolvido por Wayne Rasband no National Institute of
149 Mental Health, EUA (BRASIL *et al.*, 2020; HANNICKEL; HENRIQUE; LINS, 2012). Com
150 esse software, converteram-se as imagens de 8 bits as quais foram visualizadas, editadas,
151 analisadas, processadas e salvas.

152

153 **2.5 Protocolo de formação de filme**

154

155 O amido de mandioca foi suspenso em água ultrapura a 8% (p / v), homogeneizado a
156 2686 g força, no período de 24h e aquecido a 85 °C sob agitação até a gelatinização completa
157 (25 min). O sorbitol foi então adicionado a 20% em massa (base seca) sob agitação adicional
158 durante 15 min para obter homogeneização do gel. A mistura foi resfriada até 40 °C, combinada
159 a 1:1 (proporção em massa) com as emulsões previamente preparadas (0,25-1% m/v),
160 homogeneizada a 2686 g força, por 5 min com dispersor básico Ultra Turrax IKA T10 e
161 submetida ao banho ultrassônico por 15 minutos. Finalmente, 80 g dessas formulações foram
162 colocadas em placas de petri de poliestireno de 15 cm de diâmetro e secas em estufa de
163 ventilação forçada a 30 °C até massa constante, seguindo a técnica denominada *casting*. Após
164 secagem, os filmes foram removidos manualmente e armazenados por 10 dias à 20 °C, para
165 estabilidade do material, e armazenados em embalagens inertes para análises futuras.

166

167 **2.6 Ângulo de contato e molhabilidade**

168

169 O ângulo de contato dos filmes foi determinado usando o equipamento goniômetro
170 (Kruss, DSA25, Hamburgo, Alemanha), com aquisição de imagens e medição dos valores do
171 ângulo de contato pelo software Advanced (Kruss, Hamburgo, Alemanha) equipado com uma
172 microcâmera, operado em ar e em temperatura ambiente. As amostras com dimensões de 2,5

173 cm x 1,0 cm foram fixadas em uma lâmina de vidro e colocadas na base do equipamento. Uma
 174 gota de água foi aplicada no corpo de prova e as imagens foram captadas pelo equipamento e
 175 convertidas para Excel[®]. Para cada filme, a hidrofobicidade foi deduzida como o valor médio
 176 do ângulo de contato medido em ambos os lados da gota e em função do tempo medido (20s)
 177 (SILVA *et al.*, 2007).

178 A molhabilidade dos filmes foi realizada com uma gotícula de água depositada na
 179 superfície da amostra e, então, o aparelho, goniômetro, mediu o ângulo de contato entre a gota
 180 e a superfície da amostra, capturando até 200 imagens por segundo. Foram utilizadas 3 amostras
 181 de cada tratamento e os resultados foram expressos pela média dos seis primeiros dados
 182 experimentais apresentados pelo equipamento.

183

184 **2.7 Taxa e Coeficiente de Permeabilidade ao Vapor de Água**

185

186 A permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes foi determinada pelo método
 187 gravimétrico, de acordo com o procedimento descrito na ASTM E96-00 (KUMARAN, 1998),
 188 com adaptações. Foram utilizados frascos de vidro de 40 ml e com aberturas na tampa de 13,8
 189 mm de diâmetro, com $\frac{3}{4}$ do seu volume contendo sílica previamente seca por 24h a 150°
 190 C. Amostras dos filmes, com espessuras conhecidas, foram cortadas com áreas correspondentes
 191 à abertura da tampa e aplicadas entre as tampas e os frascos, com selante de silicone. Os frascos
 192 foram colocados em dessecadores herméticos contendo solução saturada de cloreto de sódio
 193 (NaCl) para promover umidade relativa de 75%. O experimento foi conduzido em um ambiente
 194 controlado a $20 \pm 0,5^\circ$ C. Os frascos foram pesados a cada 24 horas por um período de sete
 195 dias. Uma curva de calibração foi construída, considerando-se o ganho de massa da sílica ao
 196 longo do tempo de avaliação. A partir daí, foi calculada a taxa de permeabilidade ao vapor
 197 d'água (WVPR), conforme a Eq. (1). Finalmente, a permeabilidade ao vapor de água (WVP)
 198 foi calculada usando a Eq. (2) (BOURTOOM; CHINNAN, 2008). Cinco repetições foram
 199 realizadas para cada tratamento.

$$200 \quad \text{WVPR (gm 2 dia}^{-1}\text{)} = \text{gt} \times \text{A} \quad (1)$$

201 Onde: gt é o coeficiente angular da equação reta (regressão linear) e A é a área de
 202 permeação (m²).

$$203 \quad \text{WVP (g mm / kPa}^{-1}\text{ dia}^{-1}\text{ m}^2\text{)} = (\text{WVPR} \times \text{E}) / \Delta \text{p} \quad (2)$$

204 Em que: E é a espessura da amostra (mm) e Δp é a pressão de vapor saturado à
 205 temperatura de ensaio (2,33921 kPa).

206

207 **2.8 Análise microestrutural em Microscópio Eletrônico de Varredura**

208

209 A análise microestrutural da superfície e da seção transversal dos filmes obtidos a
210 partir da mistura gel de amido/emulsão foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura
211 (MEV), para certificar uniformidade do material. A amostra foi imersa em nitrogênio líquido
212 para congelamento rápido, facilitando seu fraturamento. Em seguida, foi submetida à
213 metalização, revestimento por pulverização catódica, em evaporador de ouro SCD 050 e
214 analisada em MEV Leo Evo 40, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra
215 estrutural, do Departamento de Fitopatologia, da Universidade Federal de Lavras - UFLA.

216

217 **2.9 Propriedades Mecânicas**

218

219 As propriedades mecânicas de tração e ruptura foram determinadas em um
220 texturômetro (*Stable Micro Systems*, TATX2i, Inglaterra), baseados na metodologia da
221 *American Society for Testing and Material* – ASTM D882-00 (ASTM, 2001), com adaptações.
222 Para o ensaio de tração, os corpos de prova foram cortados com 25 x 100 mm e ajustados às
223 garras pneumáticas (A/TG) do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a
224 velocidade de tração de 0.8 mm s⁻¹. As variáveis determinadas foram tensão na ruptura (MPa),
225 alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Para o ensaio de punctura, os corpos de
226 prova foram cortados com 50 x 50 mm e ajustados ao suporte para a probe (p/S5) de 5 mm. A
227 velocidade do teste foi de 0.8 mm s⁻¹, determinando-se a força máxima de ruptura (N).

228

229 **2.10 Difração de raios X (XRD)**

230

231 O percentual de cristalinidade foi obtido com o difratômetro de raio-X, conforme a
232 metodologia descrita por Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009). A amostra do filme foi
233 colocada em um porta-amostra, situado num plano a um ângulo θ de 5° da fonte de raio-X
234 (conhecido como ângulo de Bragg). Utilizou-se faixa de medição de 5° a 40°, com uma
235 velocidade de 0,45 min⁻¹, operando a 35 kV e 15 mA com radiação incidente $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ de
236 CuK α . Os difratogramas foram obtidos num ângulo de 5° a 40° na escala de 2θ . As porcentagens
237 de cristalinidade, dado um padrão de interferência das ondas presentes em feixe de raio X,
238 foram estimadas pelo software acoplado ao equipamento. O grau de cristalinidade foi calculado
239 por meio de uma curva-padrão.

240

241 2.11 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

242

243 Análises de FTIR foram realizadas para estudar as possíveis interações entre os
 244 componentes dos filmes de amido com adição de emulsões de óleo de pequi. Os espectros de
 245 FTIR foram registrados em um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker, Alemanha), em uma faixa
 246 espectral de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ a uma taxa de varredura de 32 varreduras/s e resolução espectral de
 247 4 cm^{-1} (MENDES *et al.*, 2016). O espectro FTIR foi empregado no modo de transmitância.

248

249 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

250

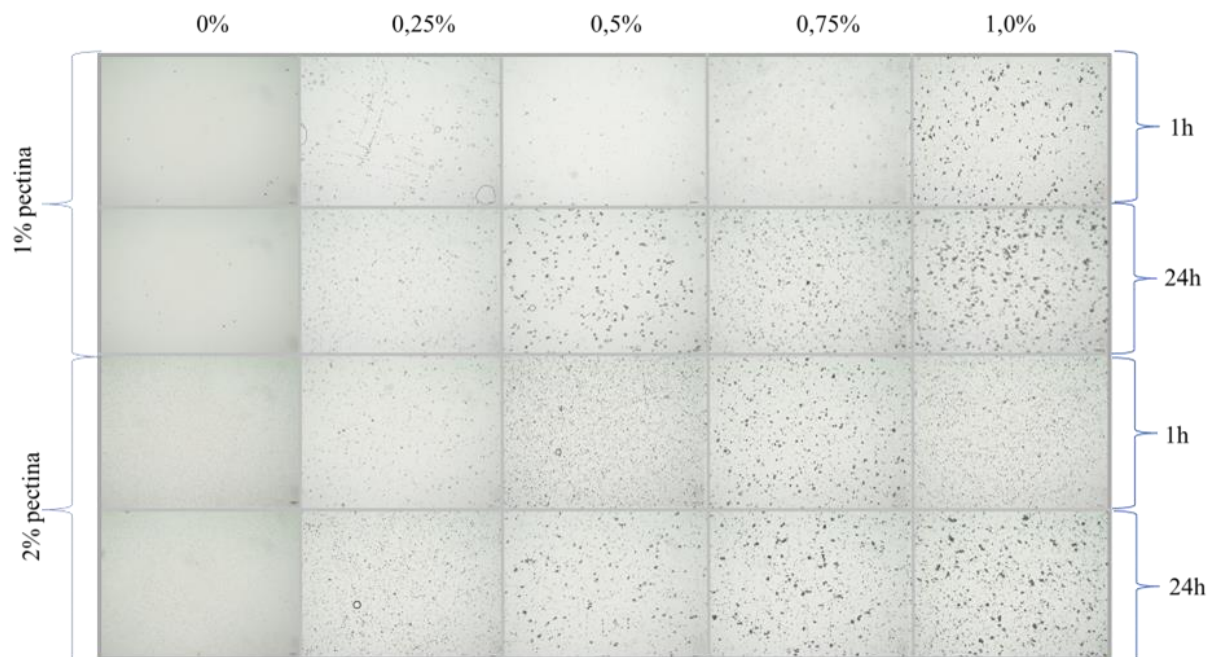
251 3.1 Microscopia ótica

252

253 Figura 1.- Microscopia ótica de emulsões de óleo de amêndoa de pequi com aumento de 10
 254 vezes, com escala de $10\text{ }\mu\text{m}$, observados nos tempos 1h e 24h após o preparo.

255

256



257

258

259 As imagens exibem o distanciamento e a homogeneidade das emulsões após 1 e 24
 260 horas, nota-se que houve as dispersões similares das gotículas do óleo da amêndoa em meio
 261 aquoso, e, mesmo com variação da concentração de óleo nas emulsões e o tempo de preparo,
 262 observou-se que a homogeneização foi efetiva. As imagens também exibem o aumento na
 263 quantidade das gotículas conforme foi aumentando as concentrações de óleo e que as gotículas

264 se mantiveram parcialmente dispersas, sendo notável que o aumento da concentração de pectina
265 (2%) contribuiu para homogeneização. Certamente, a pectina influenciou diretamente a
266 distribuição das gotículas, pois uma das suas principais características é a de estabilizante,
267 mantendo a dispersão mesmo quando as emulsões permanecem estagnadas (YAN *et al.*, 2020).
268 Em situação de aplicabilidade de emulsões, geralmente, são preparadas com agentes
269 tensoativos e com estabilizantes, pois é necessário manter a estabilidade por tempo
270 relativamente longo. Portanto, é comum o emprego de agentes espessantes e emulsificantes
271 para manter a separação de glóbulos de lipídeos, mantendo a emulsão mais homogênea
272 (WALSTRA, 1987). A estabilidade dessas emulsões foi ideal para aplicação em boipolímeros,
273 pois se manteve a dispersão por período necessário para a formação da película sólida e foi
274 possível seguir os testes de funcionalidade do material pelo método de *casting*.

275

276 **3.2 Protocolo de formação de filme**

277

278 O amido de mandioca foi suspenso em água ultrapura a 8% (p / v), homogeneizado a
279 2686 g força, no período de 24h e aquecido a 85° C sob agitação até a gelatinização completa
280 (25 min). O sorbitol foi então adicionado a 20% em massa (base seca) sob agitação durante
281 15min para obter homogeneização do gel. A mistura foi resfriada até 40°C, combinada a 1:1
282 (proporção em massa) com as emulsões previamente preparadas (0,25-1% m/v),
283 homogeneizada a 2686 g força, por 5min. com dispersor básico Ultra Turrax IKA T10 e
284 submetidos ao banho ultrassônico por 15min. . Finalmente, 80g dessas formulações foram
285 colocadas em placas de petri de poliestireno de 15 cm de diâmetro e secas em estufa de
286 ventilação forçada a 30°C até massa constante, seguindo a técnica denominada *casting*. Após
287 secagem, os filmes foram removidos manualmente e armazenados por 10 dias a 20°C, para
288 estabilidade do material e armazenados em embalagens inertes para análises futuras.

289

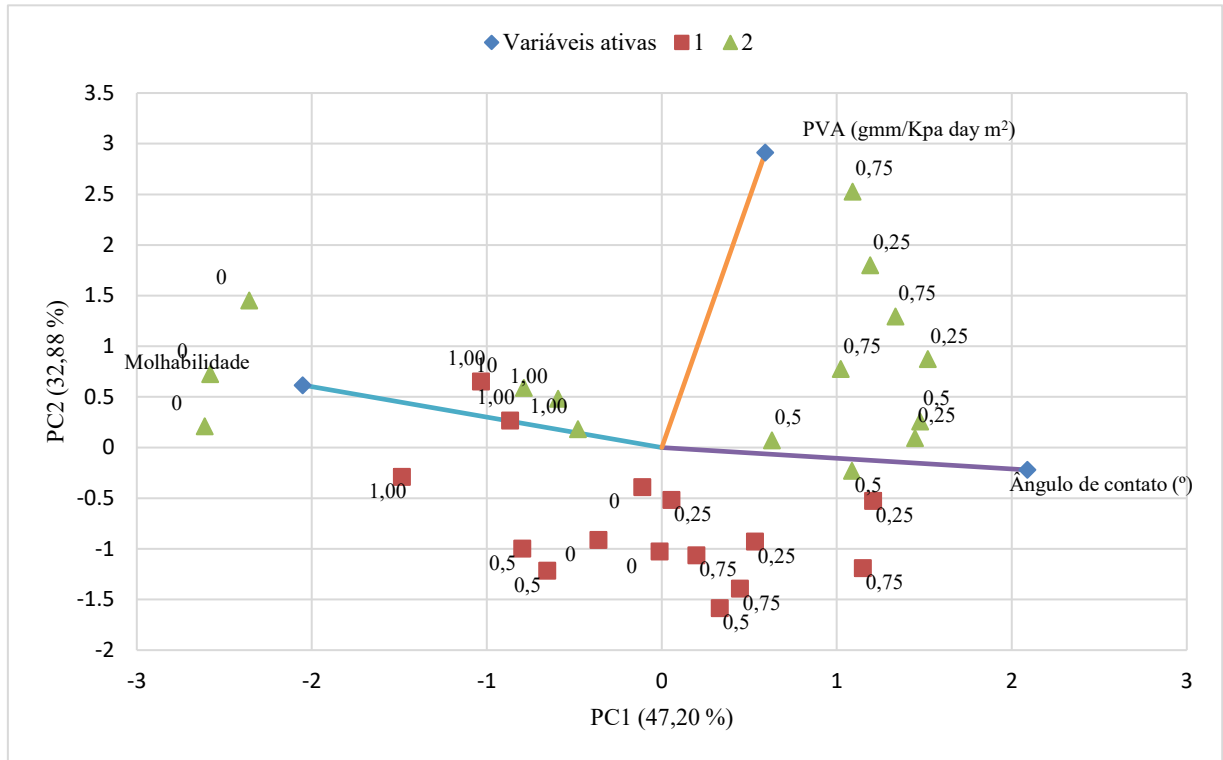
290 **3.3 Ângulo de contato, molhabilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes**

291

292 Para visualizar os principais efeitos da adição de óleo da amêndoa de pequi e pectina
293 em concentrações de 1 e 2%, em filmes à base de amido de mandioca, para o ângulo de contato,
294 molhabilidade e permeabilidade ao vapor de água, foi realizada a avaliação de componentes
295 principais (PCA). Portanto, PC1 e PC2 explicaram 47,20% e 32,88% da variação total dos
296 dados, respectivamente (Fig. 2).

297

298 Figura 2 - Análise de componentes principais das variáveis ângulo de contato, molhabilidade e
 299 permeabilidade ao vapor d'água (WVP) de filmes à base de amido de mandioca com
 300 emulsões elaboradas com diferentes concentrações de pectina (1% (quadrado) e 2 %
 301 (triângulo) e óleo de amêndoa de pequi (0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0).
 302



303

304 A avaliação dos valores de ângulo de contato, molhabilidade em água e permeabilidade
 305 ao vapor de água (PVA) dos filmes pelo PCA identificou que a concentração de pectina (2%)
 306 interferiu nas propriedades do filme (PC1, com 47,20% de variação explicada), fazendo com
 307 que a maior concentração de pectina aumentasse o ângulo de contato e a molhabilidade,
 308 enquanto a PVA tivesse redução na higroscopicidade dos filmes (Fig. 2). Assim, as diferenças
 309 de todos os tratamentos podem ser observadas em função da concentração de pectina.

310

311 3.3.1 Ângulo de contato

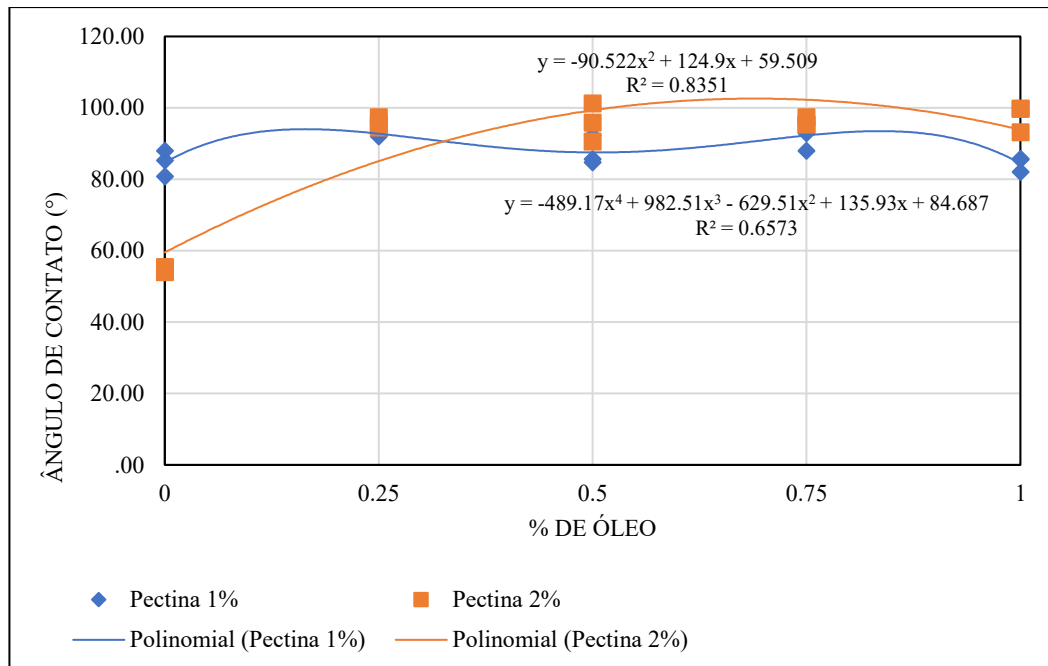
312

313 As propriedades de resistência à água dos filmes foram observadas em relação à
 314 variação da concentração do óleo de amêndoa pequi (Fig. 3), com base nas variáveis ângulo de
 315 contato, molhabilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA), haja vista que a
 316 hidrofobicidade é fundamental para determinação da aplicação de filmes comestíveis em
 317 alimentos.

318

Figura 3 - Variação do ângulo de contato por regressão não-linear

319



320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

3.3.2 Molhabilidade

337

338

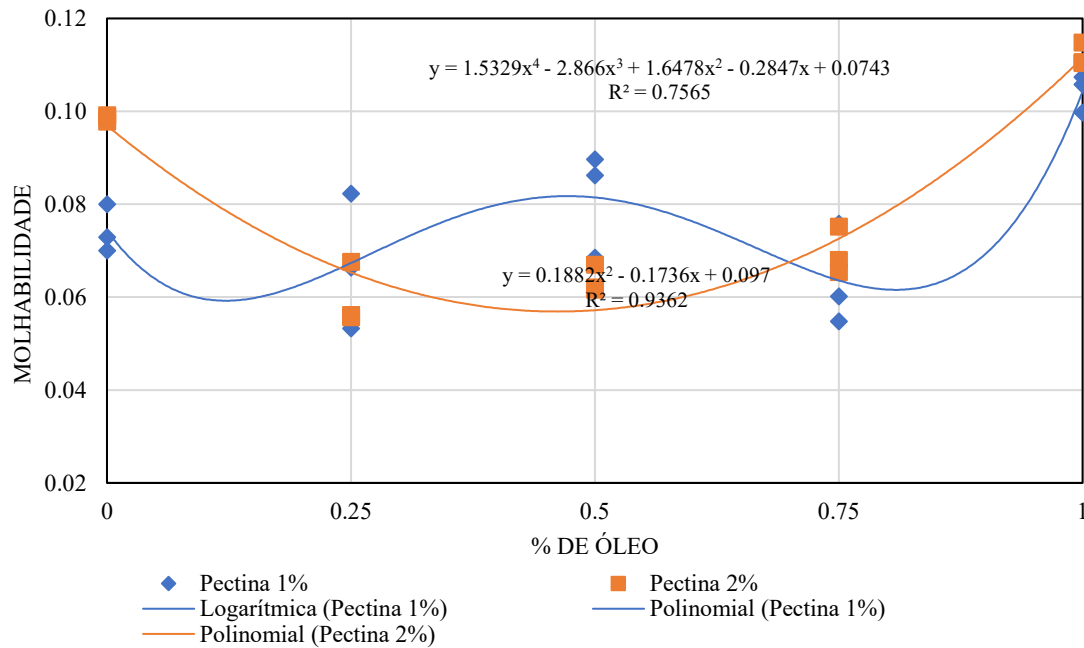
339

340

Através da molhabilidade (Fig. 4) foi possível observar a habilidade da gota de água em se manter sobre a superfície sólida sem propagação ou até se manter estável.

341

Figura 4 - Variação da molhabilidade por regressão não-linear



342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

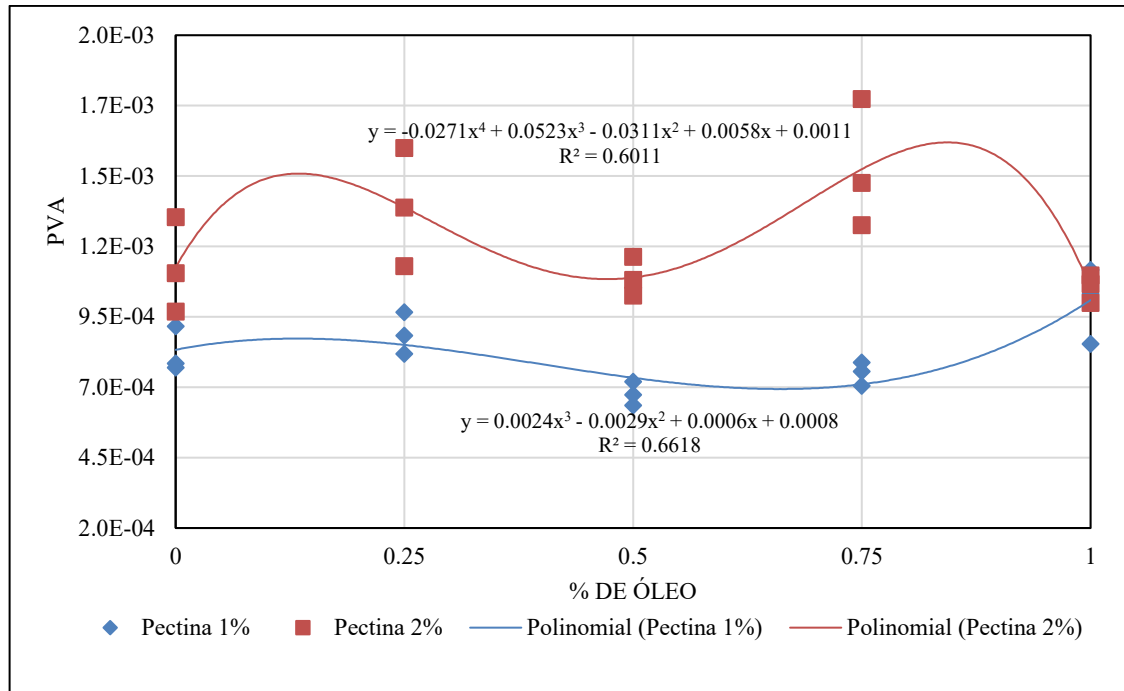
352

353 3.3.3 PVA

354

355

Figura 5 - Variação da permeabilidade ao vapor de água por regressão não-linear



356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

3.4 Propriedades Mecânicas

373

374

3.4.1 Punctura

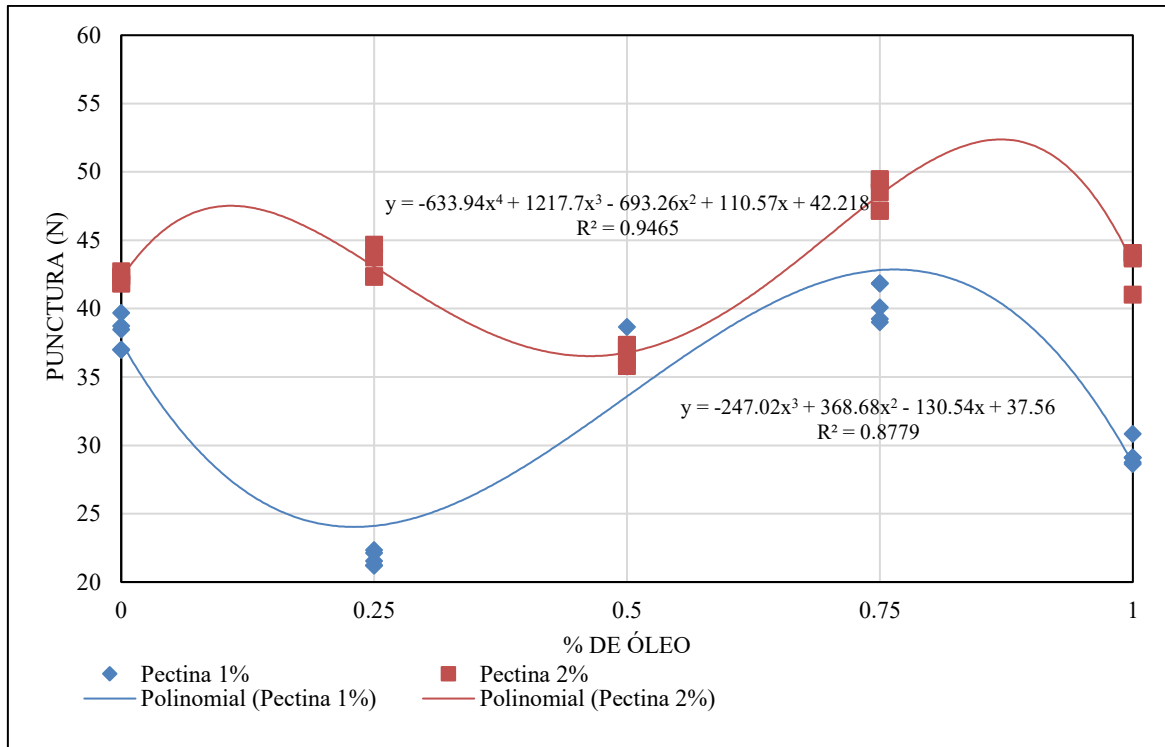
375

376

377

378

Figura 6 - Variação da punctura nos biofilmes em função da concentração de pectina e óleo de pequi.



379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

3.4.2 Módulo de Young

395

396

397

398

399

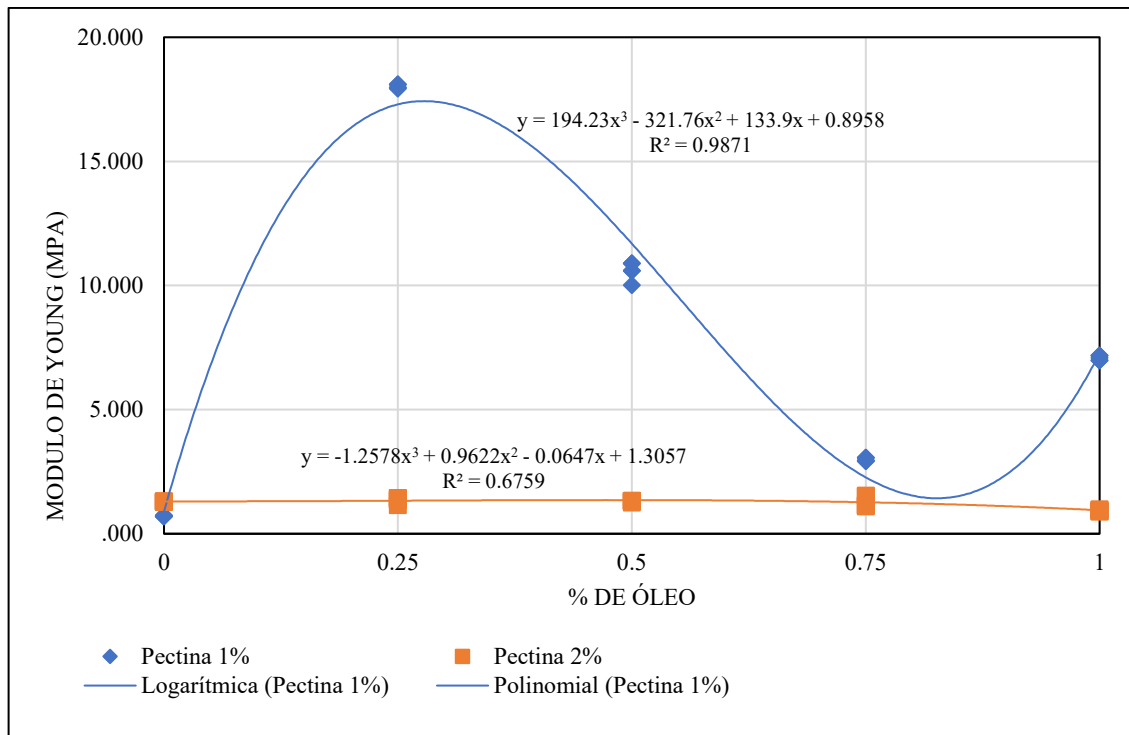
Os tratamentos com 1% de pectina exibiram redução dos valores de força para perfuração a partir da inserção de óleo. Inicialmente, a incorporação de óleo de pequi à matriz diminuiu os valores de punctura, indicando que a fase oleosa teve ação plastificante, o que resultou em uma menor resistência do material da força exercida para o tratamento com maior concentração de óleo. Porém os tratamentos intermediários não tiveram comportamento similares, oscilando para valores acima do controle e denotando maior resistência. Além disso, os tratamentos com 2% de pectina apresentaram comportamentos similares e, embora inicialmente tivessem valores superiores aos tratamentos com 1% de pectina, oscilaram em reduzir e aumentar as forças de punctura. O tratamento com 0,5% de óleo foi o que melhor reduziu a força de punctura. Assim, percebeu-se que foi influenciada pela variação da concentração de pectina a 2% e de óleo. A punctura teve tendência a aumentar a força de perfuração para esses tratamentos (DE CASTRO e SILVA *et al.*, 2019; MARUDDIN *et al.*, 2020).

O módulo de Young foi analisado para avaliar a rigidez dos filmes. A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para todos os tratamentos.

Figura 7 - Variação do Módulo de Young nos biofilmes em função da concentração de pectina

400
401

e óleo de pequi.



402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415 3.4.3 Tração

416

417

418

419

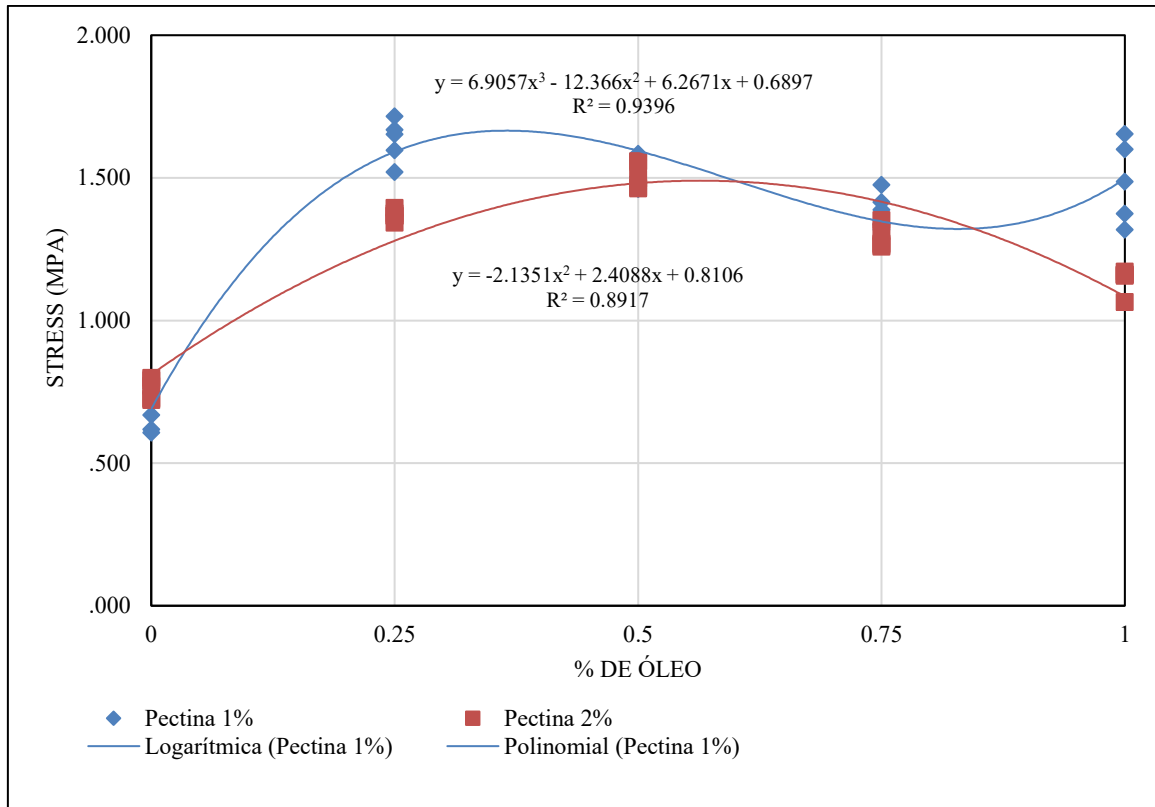
420

421

Os tratamentos com 1% de pectina demonstraram que a concentração de óleo (0,25%) inicialmente aumentou a rigidez, como mostrado pelo Módulo de Young. Mas os tratamentos (0,5, 0,75, e 1%), embora tenham apresentado resultados abaixo do 0,25%, não foram valores maiores do que o controle, o que sugere que não houve alterações para aumento da elasticidade. Os tratamentos com 2% de pectina não apresentaram valores que possam ser observados como alterações da elasticidade. Nesse sentido, o módulo de Young apresenta que os tratamentos não tiveram alterações na elasticidade dos filmes com a inserção de óleo de amêndoa de pequi. Os filmes comestíveis à base de amido de mandioca são considerados amido retrogradado e é fato que o nível de retrogradação atinge amplamente as propriedades mecânicas, assim, a recristalização diminuiu de maneira drástica o alongamento enquanto a tensão e o módulo de Young aumentaram (FLORES *et al.*, 2007).

A resistência a tração (Fig. 8) nos filmes com 1% e 2% de pectina aumentou com o aumento da concentração de óleo.

Figura 8 - Variação da resistência à tração nos biofilmes em função da concentração de pectina e do óleo de amêndoa de pequi.



422

423

424

A adição de óleo incidiu maior rigidez aos filmes, o que pode ser observado pelos

valores de resistência à tração, associado à rigidez. Pode-se observar o aumento nos valores

com a adição de óleo de amêndoa de pequi, sendo as maiores médias alcançadas pelas formulações

com adição de 0,25% de óleo e 1% de pectina e 0,5% de óleo e 2% de pectina. Desse modo,

considera-se inicialmente uma melhora nas propriedades de resistência para os filmes de amido

de mandioca e, mesmo com aumento das concentrações de adição de óleo, os valores de tração

foram superiores aos controles. Alterações nos parâmetros de resistência representam boa

431

432

433

3.4.4 Alongamento

434

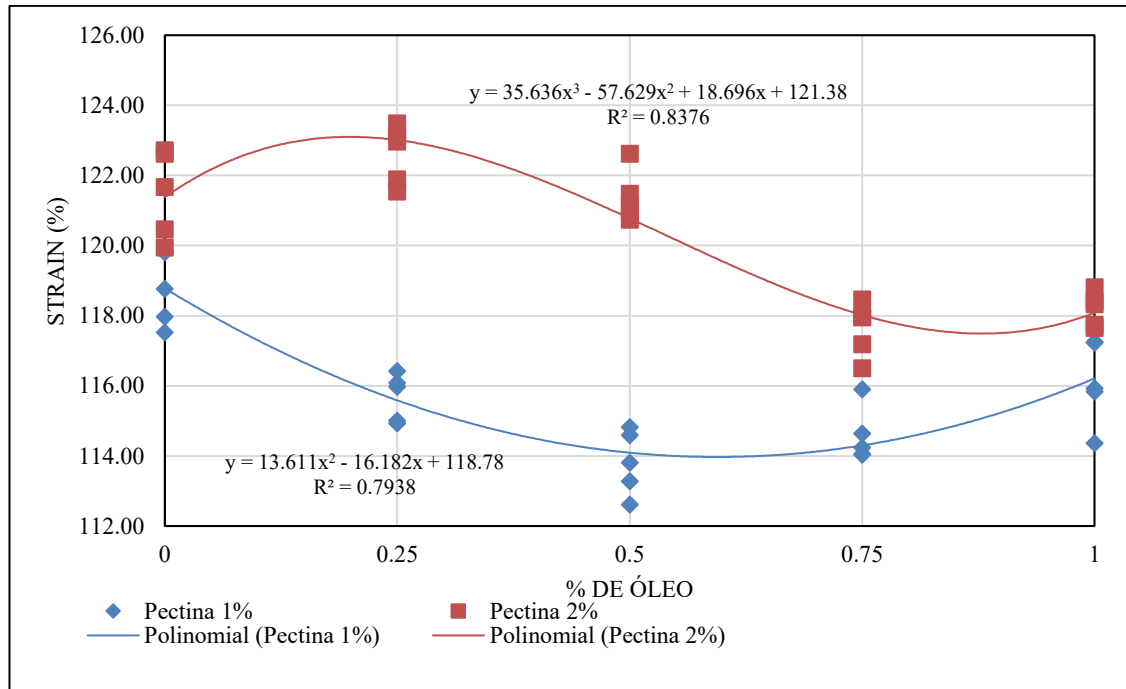
435

Figura 9 - Variação de alongamento nos biofilmes em função da concentração de pectina e óleo

436

437

de pequi.



438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451 2.4 Difração de raios X (XRD)

452

453

454

455

456

457

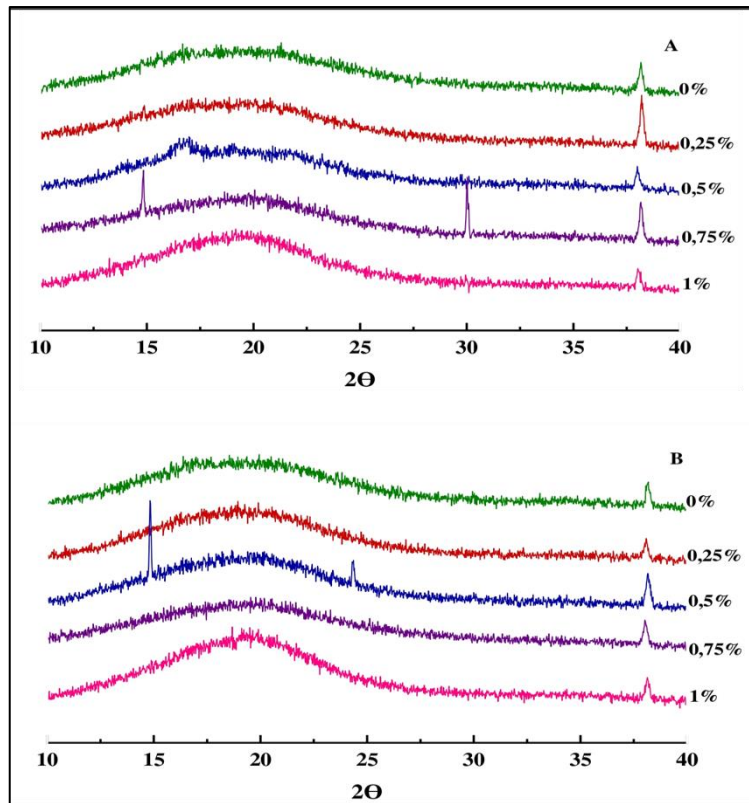
458

459

Os tratamentos com 2% de pectina, inicialmente, apresentaram uma tendência a aumentar o alongamento até a concentração de 0,5% de óleo, mas, em concentrações de maiores quantidades de óleo, houve uma redução significativa do alongamento da ruptura dos filmes analisados, o que confere aos resultados anteriores referentes às propriedades mecânicas, nos quais esses filmes apresentaram tendência na redução dos valores indicando interferência na elasticidade. A redução de valores de alongamento foi observada por Silva *et al.* (2012), que obteve resultados reduzidos de 180,44 % para ~27% para filmes elaborados com amido de mandioca reforçados com celulose, nos quais observou que houve aumento da rigidez. Ainda que tenha ocorrido diminuição acentuada no alongamento pela adição de óleo de amêndoa de pequi, não foi observada diferença significativa entre as diferentes porcentagens de adição (MAKAREMI *et al.*, 2017).

A Fig.10 apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) para os filmes de amido com foi revelado uma banda na região 2θ entre $\sim 15^\circ$ e $\sim 20^\circ$ para todos os tratamentos, que correspondem à retrogradação do amido sugerindo que os filmes possuem semicristalinidade devido à presença predominante de amilopectina.

Figura 10 - Padrões de difração de raios X dos filmes de amido e pectina 1% (A) e pectina 2% (B) com diferentes concentrações de óleo de polpa de pequi.



460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

Situação padrão de estrutura de matriz polimérica, em que os tratamentos com 1% de óleo para ambas as concentrações de pectina (1 e 2%) apresentaram picos acentuados e indicaram hidrofiliçidade, confirmando os dados analisados por PCA, os quais indicavam que os tratamentos com a concentração de 1% de óleo apresentavam maior molhabilidade. Além disso, os picos em $2\theta \sim 19^\circ$, apresentado em todos os difratogramas se referem à mistura de amilose e amilopectina depois do processo de gelatinização (MEDINA JARAMILLO *et al.*, 2016; MONTEIRO *et al.*, 2018). Frequentemente, picos de difração identificados em 2θ entre $\sim 17^\circ$ até $\sim 23^\circ$ correspondem às cadeias extensas e com ramificações de amilopectina como também atribuída a retrogradação depois da secagem e armazenamento, que representa estrutura cristalina do tipo B, comumente encontradas em amidos de tubérculos (MORALES *et al.*, 2015; VALDÉS *et al.*, 2015). Dessa forma, os difratogramas sugerem adequada interação dos compósitos dos filmes, que podem ser confirmadas com as imagens de MEV e com FTIR, justificando a homogeneidade e uniformidade na dispersão dos óleos. Logo as emulsões apresentaram estabilidade em relação ao mesmo período de remoção do solvente, previstas nas análises de microscopia ótica, justificando-se as semelhanças dos filmes por análise em DRX (NISAR *et al.*, 2018).

3.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

480 A espectroscopia de FTIR foi realizada para ilustrar possíveis interações entre os
 481 compósitos que formaram os filmes; os espectros são mostrados na Fig. 11.

482

483 Figura 11 - Espectros de infravermelhos transformados de Fourier dos filmes de amido de
 484 mandioca de 1 e 2% de pectina com adição de concentrações de emulsões de óleo
 485 de polpa de pequi (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1%); (A) espectros de 1% de pectina e (B)
 486 espectro de 2% de pectina.

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

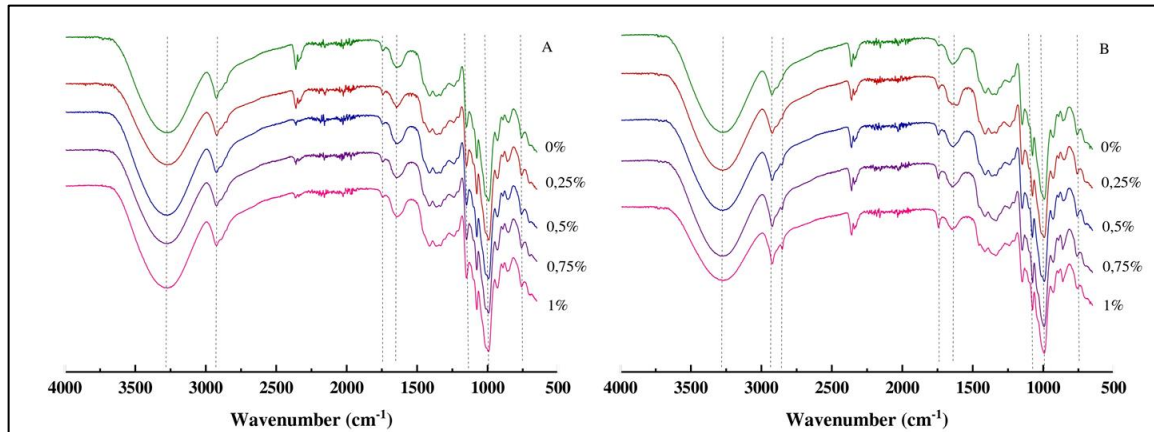
511

512

513

514

515

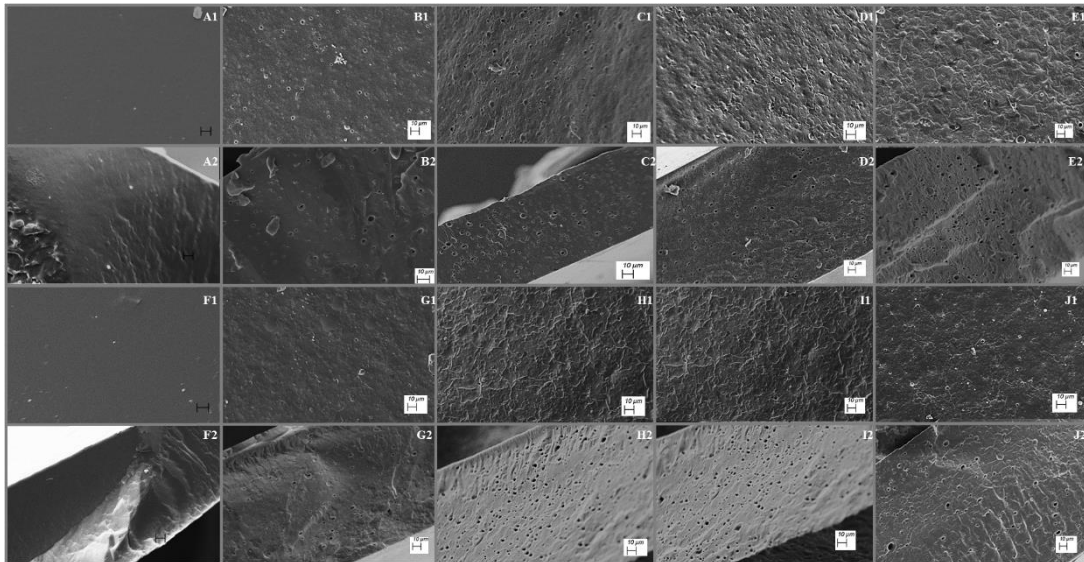


Observou-se um pico de absorção em torno de 3289 cm^{-1} , correspondente ao alongamento do grupo O-H proveniente do amido, sorbitol e água, que podem estar conexos aos grupos carbonila C-O (XU, Y. X. *et al.*, 2005). É evidente que a amplitude dessa banda é semelhante em todos os tratamentos. Logo, material com O-H possui ligações de hidrogênio, que vibra facilmente, apresentando banda ampla e pouca intensidade (HERNIOU--JULIEN; MENDIETA; GUTIÉRREZ, 2019; SELIGRA *et al.*, 2016). Os picos 2928 cm^{-1} são conferidos às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico das ligações -CH e são típicos dos grupos CH_2 de amido (DANG; YOKSAN, 2015). Os picos a 1751 cm^{-1} e 1659 cm^{-1} indicam a presença de citral, um composto que pode estar presente na pectina cítrica (NATRAJAN *et al.*, 2015). Os picos na região 1159 cm^{-1} são compostos por um grupo carbonila C-O de grupo carboxila, cujo principal componente é o ácido galacturônico, basicamente o monômero formador da pectina, comum na parede celular vegetal (CORADI *et al.*, 2020). Portanto, as banda apresentadas dos tratamentos são típicas de picos de baixa intensidade, com isso, as semelhanças entre os espectros supõem que todos os compósitos foram homogeneizados e foram capazes de interações moleculares uniformes que corroboram com os demais resultados, como os resultados obtidos por DRX (PELISSARI *et al.*, 2009).

3.5 MEV

516 Na Fig. 12 - são exibidas as micrografias adquiridas em MEV para as superfícies e regiões
 517 transversais dos filmes com escala de 20µm e aumento de 700x.

518
 519
 520



531

532 A Figura 12 exibe a morfologia por MEV dos filmes, e as imagens indicam a formação
 533 de microestruturas heterogêneas para todos os tratamentos com a inserção das diferentes
 534 concentrações de emulsões (Fig. 12. B, C, D, E, G, H, I, J). É evidente que as imagens
 535 superficiais apresentem leve rugosidade e poros nas imagens transversais desses materiais com
 536 variação em micrometros, possivelmente, marcadas pela presença das gotículas de óleo
 537 dispersas nas emulsões aplicadas. Entretanto, comparando-as com os controles (Fig. 12. A e F)
 538 sobre as características estruturais, não há semelhança, pois os filmes controles exibem
 539 estruturas compactas e lisas tanto nas superfícies quanto nas seções transversais.

540 Dessa forma, foi possível ver a presença de poros apenas nos tratamentos com a
 541 presença de óleo, resultado que confere baixa efetividade nas propriedades de barreira ao vapor
 542 de água (SONG; ZUO; CHEN, 2018). Com as imagens MEV, observou-se que o amido foi
 543 gelatinizado e houve a formação contínua da película. As imagens superficiais apresentaram
 544 pouca porosidade e nas imagens transversais, é possível verificar poros formados depois da
 545 inserção de emulsões. Os tratamentos de controle mostraram diferenças entre as amostras
 546 contendo diferentes concentrações de óleo (Fig. 12 A e F) e os filmes não emulsionados
 547 mostraram superfícies lisas sem porosidade e fissuras, e uma estrutura compacta. A matriz
 548 homogênea dos filmes é indicadora da sua integridade estrutural, portanto, quando se
 549 adicionaram as emulsões, observou-se que os tratamentos foram aumentando seus poros,
 550 percebidos nas imagens transversais. Nas superfícies, embora tenham apresentado uma leve

551 rugosidade, é perceptível que houve uma estabilidade das emulsões até a remoção completa dos
552 solventes.

553

554 **4 CONCLUSÃO**

555

556 Em geral, as emulsões apresentaram boa estabilidade e sua adição nas matrizes de
557 amido e pectina, e as propriedades mecânicas do filme: aumentaram a resistência. Os
558 tratamentos mostraram boa compatibilidade com os compósitos presentes nas misturas,
559 representados pelas análises de DRX e FTIR. Assim, a aplicação de óleo amêndoa de pequi em
560 filmes de amido de mandioca, com a estabilidade parcial de emulsões em matrizes poliméricas
561 foram efetivas positivamente, mas ainda são necessários futuros estudos para avaliar seus
562 comportamentos como revestimentos de alimentos.

563

REFERÊNCIAS

- 564
565
566 ALI, M I *et al.* Biodegradation of starch blended polyvinyl chloride films by isolated
567 *Phanerochaete chrysosporium* PV1. **International Journal of Environmental Science and**
568 **Technology**, Islamabad, v. 11, n. 2, p. 339–348, 2014.
- 569 AQUINO, Ludmila Pereira *et al.* Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense*
570 Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Lavras, v. 29, n.
571 2, p. 354–357, 2009.
- 572 ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). Standard test method
573 for tensile properties of thin plastic sheeting ASTM D882-00. Philadelphia, 2001.
574
- 575 BERTOLINO, Vanessa *et al.* Effect of the Biopolymer Charge and the Nanoclay Morphology
576 on Nanocomposite Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Palermo, v.
577 55, n. 27, p. 7373–7380, 2016.
- 578 BOURTOOM, Thawien; CHINNAN, Manjeet S. Preparation and properties of rice starch–
579 chitosan blend biodegradable film. **LWT-Food science and Technology**, Hat Yai, v. 41, n. 9,
580 p. 1633–1641, 2008.
- 581 BRASIL, Thiago A. *et al.* Microscope analysis and evaluation of the destabilization process
582 of water-in-oil emulsions under application of electric field. **IEEE Transactions on**
583 **Dielectrics and Electrical Insulation**, Rio de Janeiro, v. 27, n. 3, p. 873–881, 2020.
- 584 BU, Xiaotong *et al.* The combination of starch nanoparticles and Tween 80 results in
585 enhanced emulsion stability. **International Journal of Biological Macromolecules**,
586 Qingdao, v. 163, p. 2048–2059, 2020.
- 587 CHEN, Yue *et al.* Characterization and functional properties of a pectin/tara gum based edible
588 film with ellagitannins from the unripe fruits of *Rubus chingii* Hu. **Food Chemistry**, Tianjin,
589 v. 325, p. 126964, 2020.
- 590 CORADI, Paulo Carteri *et al.* Adaptation of technological packaging for conservation of
591 soybean seeds in storage units as an alternative to modified atmospheres. **Plos one**, Cachoeira
592 do Sul, v. 15, n. 11, p. e0241787, 2020.
- 593 COSTA, José G.M. *et al.* Antibacterial Properties of Pequi Pulp Oil (*Caryocar coriaceum* –
594 WITTM.). **International Journal of Food Properties**, Cariri, v. 14, n. 2, p. 411–416, 28
595 2011.
- 596 SILVA, Alessandra Oliveira; FAKHOURY, Farayde Matta; FONSECA, Gustavo Graciano.
597 Development of highly biodegradable and sustainable films based on pequi pulp. **Biomass**
598 **Conversion and Biorefinery**, 2022.
- 599 DANG, Khanh Minh; YOKSAN, Rangrong. Development of thermoplastic starch blown film
600 by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Bangkok, v. 115, p. 575 -
601 581, 2015.
- 602 DE CASTRO e SILVA, Priscila *et al.* Physical-Mechanical and Antifungal Properties of
603 Pectin Nanocomposites / Neem Oil Nanoemulsion for Seed Coating. **Food Biophysics**,
604 Lavras, v. 14, n. 4, p. 456 - 466, 2019.

- 605 ESPITIA, Paula J. P.; FUENMAYOR, Carlos A.; OTONI, Caio G. Nanoemulsions:
606 Synthesis, Characterization, and Application in Bio-Based Active Food Packaging.
607 **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Puerto Colombia, v. 18, n. 1, p.
608 264 - 285, 2019.
- 609 FARAJPOUR, Romina *et al.* Structural and physico-mechanical properties of potato starch-
610 olive oil edible films reinforced with zein nanoparticles. **International Journal of Biological**
611 **Macromolecules**, North Tehran Branch, v. 149, p. 941 - 950, 2020.
- 612 FLORES, Silvia *et al.* Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of
613 filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, Buenos Aires, v. 40, n. 2,
614 p. 257 - 265, 2007.
- 615 GAO, Lichao; MCCARTHY, Thomas J. Contact angle hysteresis explained. **Langmuir**,
616 Amherst, v. 22, n. 14, p. 6234–6237, 2006.
- 617 GUERRA-ROSAS, María Inés *et al.* Long-term stability of food-grade nanoemulsions from
618 high methoxyl pectin containing essential oils. **Food Hydrocolloids**, Durango, v. 52, p. 438 -
619 446, 2016.
- 620 GUTIÉRREZ, Tomy J. Effects of exposure to pulsed light on molecular aspects of edible
621 films made from cassava and taro starch. **Innovative Food Science & Emerging**
622 **Technologies**, Caracas, v. 41, p. 387 - 396, 2017.
- 623 HANNICKEL, Adriana; HENRIQUE, M; LINS, H. Image J como ferramenta para medida da
624 área de partículas de magnetita em três escalas nanométricas. **Revista Militar de Ciência e**
625 **Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 4, p. 16-26, 2012.
- 626 HERNIOU-JULIEN, Clémence; MENDIETA, Julieta R.; GUTIÉRREZ, Tomy J.
627 Characterization of biodegradable/non-compostable films made from cellulose acetate/corn
628 starch blends processed under reactive extrusion conditions. **Food Hydrocolloids**, Lorient, v.
629 89, p. 67–79, 2019.
- 630 HO, Li Yoke *et al.* Comparison of physicochemical properties and aqueous solubility of
631 xanthone prepared via oil-in-water emulsion and complex coacervation techniques.
632 **International Journal of Food Properties**, Bandar Sunway, v. 21, n. 1, p. 784–798, 2018.
- 633 KIM, Eunchan *et al.* Wettability of graphene, water contact angle, and interfacial water
634 structure. **Chem**, Seoul, v. 8, n. 5, p. 1187–1200, 2022.
- 635 KRALOVA, Iva; SJÖBLOM, Johan. Surfactants Used in Food Industry: A Review. **Journal**
636 **of Dispersion Science and Technology**, Trondheim, v. 30, n. 9, p. 1363–1383, 2009.
- 637 KUMARAN, M K. Interlaboratory comparison of the ASTM standard test methods for water
638 vapor transmission of materials (E 96-95). **Journal of Testing and Evaluation**, Ottawa, v.
639 26, n. 2, p. 83–88, 1998.
- 640 LIU, Huan *et al.* Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film
641 between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity. **Langmuir**, Beijing, v. 20, n. 14, p.
642 5659–5661, 2004.
- 643 LÓPEZ-MATA, Marco A. *et al.* Mechanical, Barrier and Antioxidant Properties of Chitosan

- 644 Films Incorporating Cinnamaldehyde. **Journal of Polymers and the Environment**, São
645 Paulo, v. 26, n. 2, p. 452–461, 2018.
- 646 MAKAREMI, Maziyar *et al.* Effect of Morphology and Size of Halloysite Nanotubes on
647 Functional Pectin Bionanocomposites for Food Packaging Applications. **ACS Applied**
648 **Materials & Interfaces**, Selangor, v. 9, n. 20, p. 17476–17488, 2017.
- 649 MARUDDIN, F. *et al.* Brightness, elongation and thickness of edible film with caseinate
650 sodium using a type of plasticizer. **IOP Conference Series: Earth and Environmental**
651 **Science**, Makassar, v. 492, n. 1, p. 012043, 2020.
- 652 MEDINA JARAMILLO, Carolina *et al.* Biodegradability and plasticizing effect of yerba
653 mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, Buenos Aires, v. 151,
654 p. 150–159, 2016.
- 655 MONTEIRO, M. K. S. *et al.* Incorporation of bentonite clay in cassava starch films for the
656 reduction of water vapor permeability. **Food Research International**, Natal, v. 105, p. 637–
657 644, mar. 2018.
- 658 MORALES, Noé J. *et al.* Improving the physical properties of starch using a new kind of
659 water dispersible nano-hybrid reinforcement. **Carbohydrate Polymers**, Buenos Aires, v. 127,
660 p. 291–299, 2015.
- 661 NATRAJAN, Dheebika *et al.* Formulation of essential oil-loaded chitosan–alginate
662 nanocapsules. **Journal of Food and Drug Analysis**, Thanjavur, v. 23, n. 3, p. 560–568, 2015.
- 663 NISAR, Tanzeela *et al.* Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud
664 essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International**
665 **Journal of Biological Macromolecules**, Xi'an, v. 106, p. 670–680, 2018.
- 666 OTONI, Caio G. *et al.* Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and
667 absorbent pads. **Food Research International**, Puerto Colombia, v. 83, p. 60–73, 2016.
- 668 PAULA, Daniele *et al.* Biological activities of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) pulp oil.
669 **Multiple Biological Activities of Unconventional Seed Oils**. São Paulo [S.l.]: Elsevier,
670 2022. p. 257–267.
- 671 PELISSARI, Franciele M *et al.* Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava
672 Starch–Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural**
673 **and Food Chemistry**, Londrina, v. 57, n. 16, p. 7499–7504, 26, 2009.
- 674 SELIGRA, Paula González *et al.* Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on
675 starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, Ciudad, v.
676 138, p. 66–74, 2016.
- 677 SILVA, Luana Carvalho da *et al.* Characterization and controlled release of pequi oil
678 microcapsules for yogurt application. **LWT**, Fortaleza, v. 157, p. 113105, 2022.
- 679 DA SILVA, Alessandra Oliveira; FAKHOURY, Farayde Matta; FONSECA, Gustavo
680 Graciano. Development of highly biodegradable and sustainable films based on pequi pulp.
681 **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–16, 2022.

- 682 SILVA, Tiago Almeida *et al.* Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (Caryocar
683 brasiliense Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, Rio de Janeiro, v. 136, p.
684 10–18, 2014.
- 685 SONG, Xiaoyong; ZUO, Guanjie; CHEN, Fusheng. Effect of essential oil and surfactant on
686 the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. *International Journal*
687 *of Biological Macromolecules*, Zhengzhou, v. 107, p. 1302–1309, 2018.
- 688 UELZEN, Th.; MÜLLER, J. Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin
689 film technology. *Thin Solid Films*, Eissendorfer Strass, v. 434, n. 1–2, p. 311–315, 2003.
- 690 VALDÉS, A. *et al.* Use of herbs, spices and their bioactive compounds in active food
691 packaging. *RSC Advances*, San Vicente del Raspeig, v. 5, n. 50, p. 40324–40335, 2015.
- 692 WALSTRA, P. Overview of emulsion and foam stability. *Food emulsions and foams*, Leeds,
693 p. 242–257, 1987.
- 694 WEBER, Fernanda H. *et al.* Interaction of guar and xanthan gums with starch in the gels
695 obtained from normal, waxy and high-amylose corn starches. **Starch-Stärke**, Campinas, v.
696 61, n. 1, p. 28-34, 2009.
- 697 XU, Maodong *et al.* Novel Oil-in-Water Emulsions Stabilised by Ionic Surfactant and
698 Similarly Charged Nanoparticles at Very Low Concentrations. **Angewandte Chemie**
699 **International Edition**, Wuxi, v. 57, n. 26, p. 7738–7742, 2018.
- 700 XU, Y. X. *et al.* Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial*
701 **Crops and Products**, Lincon, v. 21, n. 2, p. 185–192, 2005.
- 702 YAN, Xiaojia *et al.* Protein-stabilized Pickering emulsions: Formation, stability, properties,
703 and applications in foods. **Trends in Food Science & Technology**, Yangling, v. 103, p. 293–
704 303, 2020.