



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**NATALIA TAVARES DE ALMEIDA**

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE EMULSÃO PICKERING ESTABILIZADA POR  
NANOFIBRILAS DE CELULOSE BACTERIANA NO DESEMPENHO DE FILMES  
DE AMIDO**

**FORTALEZA**  
**2020**

NATALIA TAVARES DE ALMEIDA

EFEITO DA APLICAÇÃO DE EMULSÃO PICKERING ESTABILIZADA POR  
NANOFIBRILAS DE CELULOSE BACTERIANA NO DESEMPENHO DE FILMES DE  
AMIDO

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Cesar Barbosa Rocha  
Coorientador: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A449e Almeida, Natalia Tavares de.

Efeito da aplicação de emulsão *Pickering* estabilizada por nanofibrilas de celulose bacteriana no desempenho de filmes de amido / Natalia Tavares de Almeida. – 2020.  
50 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Curso de Engenharia de Alimentos, Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Júlio Cesar Barbosa Rocha

Coorientação: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

1. Biopolímeros. 2. Emulsões Pickering. 3. Embalagens. I. Título.

CDD 664

---

NATALIA TAVARES DE ALMEIDA

EFEITO DA APLICAÇÃO DE EMULSÃO PICKERING ESTABILIZADA POR  
NANOFIBRILAS DE CELULOSE BACTERIANA NO DESEMPENHO DE FILMES DE  
AMIDO

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Júlio Cesar Barbosa Rocha (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dra. Ana Iraidy Santa Brígida  
Embrapa Agroindústria Tropical

---

Msc. Matheus de Oliveira Barros  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, familiares e amigos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pelo ar que eu respiro e por todas as portas que me foram abertas até aqui.

Aos meus amados pais, Ivo e Rivanilde, por todo apoio, amor incondicional e força que me deram até aqui. Vocês foram fundamentais em todas as etapas da minha vida, e nessa não foi diferente. Amo vocês.

À minha irmã Sara e meu cunhado Lucas, por todo incentivo desde o ensino médio e por sempre acreditarem no meu potencial. Lucas, obrigada pelos lanches patrocinados. Sara, obrigada por ser essa irmã maravilhosa me aturando desde 1998, pelos abraços apertados e os brunchs maravilhosos que consistem em: café, tapioca, pão de queijo e bolo de cenoura. Amo vocês.

Ao Matheus, o namorado mais incrível do mundo, por todo carinho, amor e incentivo desde que a vida nos uniu. Por tornar tudo mais leve e divertido. Por me dar força nos momentos difíceis e sempre acreditar no meu potencial. Te amo daqui até a Lua.

À Manchinha, a cachorrinha mais doida que já tive. Por todas as lambidas quando eu chego em casa, pelas mordidas e as brincadeiras. Também dedico à Kim (*in memoriam*), a cachorrinha que veio antes dela, mas que nos deixou cedo demais. Obrigada por todo amor que nos deu nesse curto tempo de vida, que você descanse em paz.

Aos amigos incríveis que a graduação me deu: Anderson, Augusto, Antonio (vulgo toinha), Diego, Ingrid e Natasha. Os Aleatórios e Shallow Now. Também à Wane, à Rebeca e ao Daniel. Amo vocês. Obrigada pelos trabalhos em grupo e as disciplinas juntos, não seria o mesmo sem vocês.

Ao Laboratório de Microbiologia de Alimentos da UFC, regido pela Professora Evânia, que foi quem me abriu as portas para o mundo da microbiologia de alimentos. À Gisani e à Lana, minhas primeiras supervisoras, por toda a paciência e ensinamentos.

À ilustre Doutora Maria de Fátima Borges, minha primeira orientadora na Embrapa, que foi quem me inseriu no mundo da celulose bacteriana. À Régia, pelas orações. E a todos os amigos que fiz no LMA da Embrapa.

Ao LTB e toda a turma da CB que me acompanhou de perto durante esse tempo: Matheus, Natalia, Renatinha, Sarinha, Darlyson e Mairla. E à Doutora Ana

Iraidy, por ser essa pessoa tão doce e sempre estar disposta a ajudar, mesmo que distante.

À Mayara por me guiar em grande parte desse trabalho. Não seria possível sem ela me ensinando cada passo do caminho. Sempre muito disposta a ajudar em todas as vezes que precisei. Obrigada pelo cuidado e a paciência, eu nunca saberei como te retribuir por tanto, May. Deus te abençoe. Ao André, por toda a paciência ao me ensinar sobre as emulsões *Pickering*. Esse trabalho também não seria possível sem ele.

À uma das mulheres mais fortes e inteligentes que já conheci: minha orientadora, Morsyleide de Freitas Rosa, a qual chamamos carinhosamente de "Morsy". Obrigada por todos os conselhos, sugestões, puxões de orelha e ensinamentos. Agradeço imensamente por ter me confiado a responsabilidade de desenvolver esse trabalho e ter sido tão solícita e carinhosa sempre que precisei. Eu não poderia ter tido uma melhor orientadora. Você é uma inspiração pra mim.

À Universidade Federal do Ceará, que resiste como uma das melhores do Nordeste e do Brasil. É uma honra estar entre os tantos alunos que ela forma todos os anos.

À Embrapa Agroindústria Tropical, pela infraestrutura e o apoio tecnológico. Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

“Se vi mais longe foi por estar de pé sobre os ombros de gigantes.”

*Isaac Newton*



## RESUMO

A crescente demanda pela substituição de embalagens plásticas por materiais de base renovável impulsiona diversas pesquisas científicas envolvendo polímeros naturais. Nesse sentido, os filmes de amido têm sido estudados para embalagens de alimentos devido à abundância, à disponibilidade e ao baixo custo do amido. Sua aplicabilidade, no entanto, encontra limitações decorrentes da alta hidrofilicidade e das pobres propriedades de barreira dos filmes de amido. Desse modo, o presente trabalho teve por objetivo atenuar essa problemática por meio da incorporação de emulsões *Pickering* estabilizadas por celulose bacteriana (CB) na formulação de filmes de amido. Para tal, elaborou-se uma emulsão óleo em água (O/A), adotando uma proporção 90/10, isto é, 90% de fase aquosa, à base de água e CB nanofibrilada, e 10% de fase oleosa contendo óleo de girassol. A suspensão filmogênica foi obtida mediante a gelatinização do amido de milho (5% m/v) e plastificação com glicerol (25% m/v). Para fins de comparação, as emulsões foram incorporadas à suspensão filmogênica em diferentes concentrações: 1,0%, 2,5%, 5,0% e 7,5% (v/v), sendo a mistura homogeneizada e posteriormente desgaseificada em bomba de vácuo. Por fim, os filmes foram secos por “casting” durante 24h, com controle de umidade e temperatura. Efetuaram-se análises de Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA), Ângulo de Contato, Umidade e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Com isso, foi possível constatar uma redução do caráter hidrofílico dos filmes (aumento do ângulo de contato de  $49,7^\circ \pm 1,5$  para  $71,0^\circ \pm 1,4$ ) e melhoria da permeabilidade ao vapor de água (diminuição da PVA de  $0,085 \pm 0,04$  para  $0,016 \pm 0,01$  g.mm/h.m<sup>2</sup>.kPa). As faixas espectrais obtidas pela análise de FTIR indicam a presença da matriz amilácea e da emulsão aplicada, o que evidencia uma incorporação bem sucedida do material na suspensão filmogênica. Comprovou-se, portanto, que as emulsões *Pickering* podem ser empregadas como uma estratégia para melhorar as propriedades de filmes de amido.

**Palavras-chave:** Biopolímeros. Emulsões *Pickering*. Embalagens.

## ABSTRACT

The growing demand for replacing plastic packaging with renewable-based materials is driving a lot of scientific research involving natural polymers. In this sense, starch films have been studied for food packaging due to the abundance, availability and low cost of starch. Its applicability, however, encounters limitations of the high hydrophilicity and poor barrier properties of starch films. Thus, the present work aimed to mitigate this problem by incorporating *Pickering* emulsions stabilized by bacterial cellulose (BC) in the addition of starch films. For this purpose, an oil-in-water (O/W) emulsion was prepared, adopting a 90/10 ratio, that is, 90% of the aqueous phase, based on water and nanofibrillated BC, and 10% of the oily phase containing sunflower oil. The filmogenic suspension was obtained by gelatinization of corn starch (5% w/v) and plasticization with glycerol (25% w/v). For comparison purposes, the emulsions were incorporated into the filmogenic suspension in different procedures: 1.0%, 2.5%, 5.0% and 7.5% (v/v). The mixture was homogenized and then degassed in a pump vacuum. Finally, the films were dried by *casting* for 24 hours, with humidity and temperature control. Analyzes of Water Vapor Permeability (WVP), Contact Angle, Humidity and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were performed. As a result, it was possible to observe a reduction in the hydrophilic character of the films (increase in the contact angle from  $49.7^\circ \pm 1.5$  to  $71.0^\circ \pm 1.4$ ) and an improvement in water vapor permeability (decrease in WVP from  $0.085 \pm 0.04$  to  $0.016 \pm 0.01$  g.mm/h.m<sup>2</sup>.kPa. The spectral ranges provided by the FTIR analysis indicate the presence of the amylaceous matrix and the applied emulsion, which shows a good incorporation of the material in the filmogenic suspension. Therefore, it has been proven that *Pickering* emulsions can be used as a strategy to improve the properties of starch films.

**Keywords:** Biopolymers. *Pickering* emulsions. Packaging.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura química do amido. Amilose (a) e amilopectina (b) .....	17
Figura 2	– Emulsão clássica estabilizada por surfactantes e emulsão <i>Pickering</i> .....	23
Figura 3	– Estrutura do polímero da celulose .....	25
Figura 4	– Ilustração do ângulo de contato para uma gota sobre uma superfície sólida .....	28
Figura 5	– Solução de celulose bacteriana nanofibrilada em moinho coloidal ....	30
Figura 6	– Filmes de amido dispostos em placas de vidro ( <i>casting</i> ) .....	31
Figura 7	– Emulsão <i>Pickering</i> capturada em microscópio óptico .....	34
Figura 8	– Momento em que a gota toca as superfícies hidrofílica e hidrofóbica .....	38
Figura 9	– Análise de FTIR do filme de amido controle e dos filmes de amido adicionados de emulsão <i>Pickering</i> .....	39
Figura 10	– Micrografia dos filmes (aumento de 4x/0.10) .....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das suspensões filmogênicas .....	32
Tabela 2 – Resultados da análise de Permeabilidade ao Vapor de Água .....	35
Tabela 3 – Resultados da análise de Ângulo de Contato .....	37
Tabela 4 – Resultados da análise de Umidade .....	40

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	OBJETIVOS .....	16
2.1	Objetivo Geral .....	16
2.2	Objetivos Específicos .....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1	Amido: estrutura, propriedades e características físico-químicas ..	17
3.1.1	<i>Gelatinização</i> .....	18
3.1.2	<i>Retrogradação</i> .....	19
3.2	Filmes de amido .....	20
3.3	Emulsões .....	21
3.3.1	<i>Fatores que interferem na estabilidade de uma emulsão</i> .....	21
3.3.1.1	<i>Cremação</i> .....	21
3.3.1.2	<i>Floculação</i> .....	22
3.3.1.3	<i>Coalescência</i> .....	22
3.3.1.4	<i>Amadurecimento de Ostwald</i> .....	22
3.4	Emulsões <i>Pickering</i> .....	22
3.4.1	<i>Mecanismo de estabilização</i> .....	23
3.4.2	<i>A celulose bacteriana como um estabilizante</i> .....	24
3.4.2.1	<i>Nanofibrilas de celulose bacteriana</i> .....	25
3.5	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) em filmes hidrofílicos .....	26
3.6	Ângulo de contato em filmes hidrofílicos .....	27
4	METODOLOGIA .....	29
4.1	Pré-tratamento da celulose bacteriana .....	29
4.2	Obtenção das nanofibrilas de celulose bacteriana .....	29
4.3	Preparo da emulsão <i>Pickering</i> .....	30
4.4	Elaboração do filme de amido e incorporação da emulsão <i>Pickering</i> .....	30
4.5	Caracterizações .....	32
4.5.1	<i>Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)</i> .....	32
4.5.2	<i>Determinação do Ângulo de Contato</i> .....	32

4.5.3	<b><i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i></b> .....	33
4.5.4	<b><i>Análise de Umidade</i></b> .....	33
4.5.5	<b><i>Micrografias</i></b> .....	33
4.5.6	<b><i>Análise Estatística dos resultados</i></b> .....	33
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
5.1	<b><i>Emulsão Pickering</i></b> .....	34
5.2	<b>Filmes</b> .....	34
5.2.1	<b><i>Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)</i></b> .....	34
5.2.2	<b><i>Ângulo de Contato</i></b> .....	36
5.2.3	<b><i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i></b> .....	38
5.2.4	<b>Umidade</b> .....	40
5.2.5	<b>Micrografias</b> .....	41
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	43
6.1	<b>Trabalhos Futuros</b> .....	43
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	44

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de embalagens concentra grande parte da geração de resíduos plásticos. No âmbito nacional, ela chegou a ser avaliada em US\$ 24.636 milhões, respondendo por 1,6% do produto interno bruto. Desse total, as embalagens plásticas constituíram 22% em massa e 25% em valor. No entanto, esses envoltórios rapidamente se transformam em um resíduo urbano após o uso, configurando um produto de alta rotatividade (COLTRO; DUARTE, 2013).

A reciclagem é constantemente apontada como uma das alternativas para melhor administrar a geração desses resíduos. Entretanto, a diversidade de resinas utilizadas na confecção das embalagens plásticas muitas vezes limita uma possível recuperação. Diante desse contexto, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de produzir envoltórios biodegradáveis, de modo a substituir os polímeros convencionais empregados na elaboração de embalagens plásticas e reduzir o impacto ambiental oriundo desses materiais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Acompanhando uma tendência crescente de consumidores mais conscientes quanto à questão ambiental, o setor alimentício, que responde por 65% da aplicação de embalagens plásticas (COLTRO; DUARTE, 2013), figura como um dos mais promissores para a incorporação de materiais biodegradáveis em sua linha de produção. O amido é o polímero natural mais amplamente abordado quando se trata de aplicações envolvendo embalagens de alimentos devido à sua abundância, ao baixo custo e à sua disponibilidade para aplicações alimentícias (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT BOIX, 2018).

Sendo assim, os filmes de amido passaram a ser apontados como provável alternativa às embalagens plásticas. Entretanto, sua aplicação encontra limitações em razão de deficiências inerentes à natureza do amido, como: caráter hidrofílico e suscetibilidade ao fenômeno de retrogradação (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010), além das decorrentes do processo de elaboração do filme, como o aumento da permeabilidade a gases (McHUGH; KROCHTA, 1994) e baixa resistência mecânica.

Visando à correção das deficiências previstas para os filmes de amido, surgiram os chamados filmes compostos, caracterizados pela incorporação de outros materiais. As emulsões estão entre esses materiais, sendo aplicadas com o intuito de melhorar as propriedades de barreira e diminuir o caráter hidrofílico do filme de amido.

A literatura apresenta diversos trabalhos nesse sentido, os quais refletiram positivamente nas características em questão (HAN *et al.*, 2006; PRATAMA *et al.*, 2019; MENDES *et al.*, 2020).

As emulsões *Pickering*, adotadas pelo presente trabalho, ainda são um conceito relativamente novo no universo dos filmes de amido. Elas se diferenciam das emulsões tradicionais por serem estabilizadas por partículas sólidas, ao invés de surfactantes. Dentre essas partículas, estão os nanocristais e as nanofibrilas de celulose bacteriana (CB), potenciais estabilizantes em virtude de seu caráter anfifílico (LI *et al.*, 2018), bem como por sua biodegradabilidade e biocompatibilidade.

Em suma, as emulsões *Pickering* apresentam grande potencial de aplicação por serem estáveis frente a fenômenos como a coalescência, bem como pelo seu caráter “*surfactant-free*”, isto é, livre de surfactantes (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Nesse sentido, elas despertam grande interesse por sua estabilidade e por não apresentarem compostos problemáticos do ponto de vista ambiental, farmacêutico e alimentício em sua elaboração.

Sendo assim, a importância desta pesquisa reside na contribuição para que futuramente os filmes de amido possam ser melhor aproveitados na produção de embalagens alimentícias, o que implica em uma menor geração de resíduos plásticos e, conseqüentemente, em uma redução do impacto ambiental advindo desses materiais.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Melhorar características tecnológicas de filmes de amido pela incorporação de emulsões *Pickering* estabilizadas por nanofibrilas de celulose bacteriana.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar o efeito da incorporação de emulsão *Pickering* na permeabilidade ao vapor de água e no caráter hidrofílico de filmes de amido;
- Avaliar a dispersão das bolhas de óleo à medida em que ocorre aumento da concentração de emulsão *Pickering* na suspensão filmogênica.

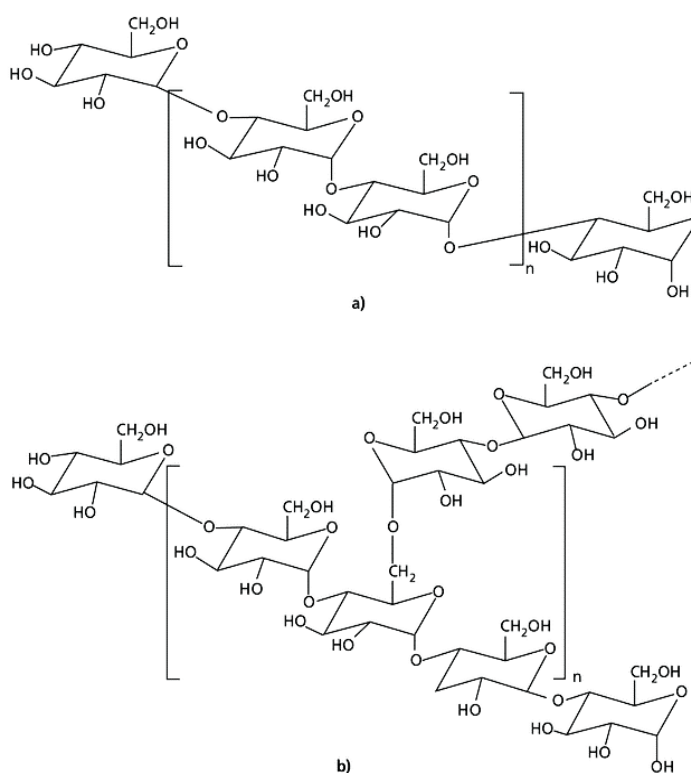
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Amido: estrutura, propriedades e características físico-químicas

O amido é o carboidrato de reserva mais abundante nos vegetais. Dele depende a nutrição humana, bem como aplicações industriais diretamente relacionadas às suas propriedades singulares (ZEEMAN; KOSSMANN; SMITH, 2010). Na natureza, ele ocorre na forma de grânulos, os quais apresentam um caráter semicristalino, em razão da sua organização molecular (YOUNG, 1984).

Dois polímeros de glicose compõem a estrutura básica do amido: a amilose e a amilopectina, como representado na Figura 1. A amilose é um polímero linear, composto por unidades de D-glicose atreladas por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) e, dependendo da fonte do amido, o seu grau de polimerização pode variar entre 200 e 3000. A amilopectina, por outro lado, é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose unidas entre si por ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4), sendo as ramificações em  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) (ELLIS *et al.*, 1998).

Figura 1 – Estrutura química do amido. Amilose (a) e amilopectina (b)



Fonte: Tiquira Ciência e Tecnologia (2016, pp. 38)

A estrutura do amido apresenta uma região cristalina, originada pela parte linear das moléculas de amilopectina, e uma região amorfa, composta pelas cadeias de amilose e ramificações da amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000). As proporções em que esses dois polímeros aparecem dependem de uma série de fatores, como: fonte botânica, variantes de uma mesma espécie ou de acordo com o grau de maturação vegetal (DENARDIN; SILVA, 2009).

Keeling e Myers (2010) afirmam que existe uma relação entre a estrutura do amido e sua funcionalidade. Sendo assim, características como: cristalinidade, gelatinização, aderência e morfologia dos grânulos de sabor dependem tanto das enzimas envolvidas na síntese do amido quanto do teor de amilose e amilopectina.

### **3.1.1 Gelatinização**

A capacidade de formar géis é uma das propriedades mais requisitadas do amido, sobretudo nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Ela pode ser entendida como uma transformação (inchamento) irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, propiciada pelo excesso de água seguido de aquecimento, o que ocasiona o rompimento das ligações de hidrogênio originalmente dispostas em sua estrutura. Ao romper as ligações de hidrogênio, o amido tem diminuídas sua cristalinidade e sua organização molecular (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A fase subsequente consiste na lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, o que implica no aumento das propriedades reológicas do sistema. Sendo assim, a gelatinização também pode ser definida como um conjunto de mudanças, as quais compreendem as etapas de: inchamento, hidratação e solubilização das moléculas de amido (THARANATHAN, 2002). As propriedades de inchamento e gelatinização são, em parte, influenciadas pela estrutura molecular da amilopectina, bem como pela composição do amido e a arquitetura granular (SINGH *et al.*, 2003).

Sabe-se que altas temperaturas de transição têm sido associadas a altos graus de cristalinidade. Nesse sentido, amidos com maior teor de amilopectina - principal representante da região cristalina - requerem uma maior energia para iniciar a fusão, ao passo que amidos com maior teor de amilose, por apresentarem mais

regiões amorfas, apresentam menores temperaturas de gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2009).

### **3.1.2 Retrogradação**

Outro fenômeno muito importante é a retrogradação ou recristalização. Uma vez gelatinizado e armazenado sob resfriamento, as moléculas do amido podem sofrer uma reestruturação, voltando à sua configuração cristalina (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Isso ocorre porque, com o passar do tempo, as moléculas do amido perdem energia, cedendo espaço para novas e mais fortes ligações de hidrogênio. Sendo assim, as cadeias começam a se reassociar em um estado mais ordenado (DENARDIN; SILVA, 2009).

Essa reassociação propicia a formação de áreas cristalinas e, paralelamente a isso, o gel se torna mais opaco, tendo em vista que a retrogradação altera também o índice de refração do amido (ELIASSON, 1996). O aumento da viscosidade é outro efeito observado após a retrogradação. Isso ocorre porque a amilose é exsudada dos grânulos inchados, formando uma rede em torno desses. O sistema assume, então, um caráter viscoelástico turvo ou mesmo de um gel elástico opaco, no qual pode ocorrer separação de fases. Por fim, a forte ligação entre as cadeias promove a sinérese, isto é, a expulsão de água do sistema (DENARDIN; SILVA, 2009).

Assim como na gelatinização, as frações de amilose e amilopectina também influenciam no fenômeno da recristalização. Sabe-se que, cineticamente, os dois polímeros se comportam de maneira diferente: a amilose possui maior tendência a se reassociar por meio de ligações de hidrogênio, logo se retrograda mais rapidamente; e por outro lado, a amilopectina retrograda mais lentamente (WU & SARKO, 1978; PARKER & RING, 2001; THARANATHAN, 2002).

A ocorrência da retrogradação depende ainda de diversos fatores, tais como temperatura, tempo de armazenamento, pH, fonte de amido e condições de processamento. Ciclos de congelamento-descongelamento também aceleram a retrogradação e a sinérese, sendo o aspecto sensorial o mais impactado pela ocorrência desses fenômenos nos alimentos, uma vez que se observam alterações na textura, na digestibilidade e na aceitabilidade de alimentos que contém amido (ELIASSON, 1996; THARANATHAN, 2002; ELIASSON, 2004).

### 3.2 Filmes de amido

A obtenção de filmes resistentes, como observa Wurzburg (1986), se deve ao fenômeno de gelatinização do amido. Isso porque, em solução, as moléculas de amilose tendem a se orientar paralelamente, em razão de sua linearidade. Sendo assim, elas passam a formar ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes, o que reduz a afinidade do amido com a água, originando uma pasta opaca e um filme resistente.

O processo de gelatinização é induzido pela temperatura e também pela adição de plastificantes, que atuam de modo a incrementar as propriedades mecânicas do material. Ao final do processo, o amido nativo terá sido convertido em um amido termoplástico, isto é, uma forma de amido fundido (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT BOIX, 2018). Em escala laboratorial, a solução filmogênica é disposta em um suporte e posteriormente seca para completa evaporação do solvente; uma técnica denominada *casting*.

A literatura reporta diversos trabalhos envolvendo filmes de amido e suas aplicações, tais como: base polimérica biodegradável de um sistema de administração de medicamentos com clorexidina (QUEIROZ *et al.*, 2020), filme antimicrobiano incorporado com nanopartículas de quitosana (SHAPI'I *et al.*, 2020), desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes a partir de filmes de amido / álcool polivinílico incorporados de casca de pitaya vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) (QIN *et al.*, 2020), dentre outros.

Apesar de seu vasto potencial de aplicações, o filme de amido em sua composição trivial, isto é, sem a incorporação de materiais, possui limitações. McHugh e Krochta (1994) apontam que o aumento no teor de glicerol pode implicar no aumento da permeabilidade aos gases em filmes hidrofílicos, uma vez que o plastificante se liga às moléculas do biopolímero, diminuindo a densidade intermolecular, o que facilita a transmissão de gases através do material.

Outros pontos limitantes apontados por Dang e Yoksan (2015) são: baixa resistência mecânica e baixa propriedade de barreira. Além disso, como discutido anteriormente, o amido é suscetível ao fenômeno de recristalização, o que ocorre em função do tempo e da umidade de armazenamento (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Por esse motivo, surgiram os chamados filmes compostos, isto é, adicionados de outros materiais, com diferentes propriedades em sua composição. Segundo Tang *et al.* (2003), essa técnica tem a capacidade de aprimorar as características dos biomateriais, tendo em vista que a combinação agrega pontos positivos de ambos os constituintes, resultando em um produto final de propriedades melhoradas.

Nesse sentido, a literatura fornece diversos trabalhos abordando filmes de amido compostos (ROCHA *et al.*, 2014; VICENTINO *et al.*, 2011; MACHADO *et al.*, 2012). Dentre os materiais utilizados, estão as emulsões (MENDES *et al.*, 2020), geralmente aplicadas de modo a atenuar o caráter hidrofílico, melhorar propriedades mecânicas e de barreira ou até mesmo com a finalidade de fornecer características antimicrobianas ao filme, o que depende muito do tipo da emulsão e dos óleos empregados nela.

### **3.3 Emulsões**

Uma emulsão consiste de um sistema com dois líquidos imiscíveis, no qual um líquido se dispersa em outro na forma de pequenas gotas esféricas. Esse fenômeno configura o que é conhecido por coloide ou dispersão coloidal, sendo geralmente estabilizado por meio de um composto ativo de superfície (MCCLEMENTS, 2012).

No entanto, esses sistemas são termodinamicamente instáveis, tendendo à ruptura com o tempo, seja por agregação ou coalescência da fase dispersa (MCCLEMENTS, 2012). Outras fragilidades inerentes às emulsões convencionais incluem uma estabilidade limitada às condições de pH, sal, calor, desidratação, congelamento e resfriamento (GUZEY *et al.*, 2006).

#### **3.3.1 Fatores que interferem na estabilidade de uma emulsão**

##### **3.3.1.1 Cremeação**

O *creaming* ou sedimentação ocorre em função de uma diferença de densidade entre as duas fases, resultando na migração de uma das substâncias para

o topo da emulsão. É um fenômeno reversível, podendo ser desfeito mediante agitação (FRANZOL; REZENDE, 2015).

### 3.3.1.2 *Floculação*

Processo no qual as gotas saem da suspensão na forma de agregados, formando partículas maiores denominadas “flocos” ou “flóculos”. Decorre de uma associação fraca entre as gotículas da emulsão, no entanto pode ser revertida por meio de agitação.

### 3.3.1.3 *Coalescência*

A coalescência decorre da união de duas ou mais parcelas de uma fase em prol da formação de uma única (FRANZOL; REZENDE, 2015). Em outras palavras, as gotículas da fase dispersa se fundem para formar gotículas maiores. Esse é um processo irreversível, prosseguindo até a completa separação de fases.

### 3.3.1.4 *Amadurecimento de Ostwald*

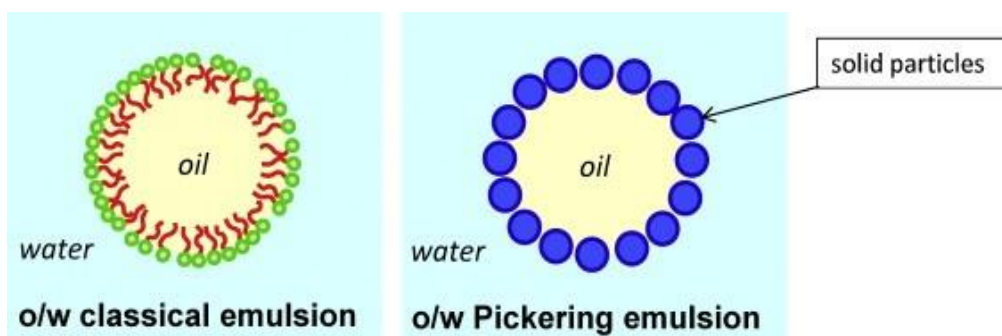
Observado inicialmente por Ostwald em 1896, o fenômeno consiste no aumento do raio da gotícula e diminuição do número total de gotículas dispersas (FRANZOL; REZENDE, 2015). Isso porque as gotas maiores (ou domínios) crescem pela condensação do material diluído, enquanto que as menores decrescem e acabam desaparecendo (FORTUNA, 2010) Trata-se de um efeito irreversível, que resulta na completa separação de fases com o passar do tempo.

## 3.4 **Emulsões *Pickering***

As emulsões *Pickering* “nasceram” em 1903, quando Walter Ramsden, de forma pioneira, descobriu o efeito estabilizante de partículas em emulsões e bolhas (RAMSDEN, 1903). Mas somente em 1907 foram encontrados resultados similares por meio do cientista Percival Spencer Umfreville Pickering, que descreveu o fenômeno, o qual foi nomeado em sua homenagem (PICKERING, 1907).

Para Chevalier e Bolzinger (2013), as emulsões *Pickering* se tornaram formulações atraentes por serem simples e apresentarem fortes semelhanças em relação às emulsões tradicionais à base de surfactantes. Elas consistem de emulsões óleo-em-água (O/A), água-em-óleo (A/O), ou mesmo múltiplas, estabilizadas por partículas sólidas ao invés de surfactantes, conforme a Figura 2.

Figura 2 – Emulsão clássica estabilizada por surfactantes e emulsão *Pickering*



Fonte: Chevalier e Bolzinger (2013).

A estabilização por meio de partículas sólidas confere propriedades importantes às emulsões *Pickering*, sendo a resistência à coalescência uma de suas qualidades mais notáveis. Um outro ponto é o seu caráter “*surfactant-free*”, isto é, livre de surfactantes, o que faz das emulsões *Pickering* um atrativo para aplicações em diversos segmentos, em especial nas indústrias farmacêutica, de alimentos e de cosméticos, onde os surfactantes comumente apresentam efeitos adversos (irritação, comportamento hemolítico, etc) (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013).

Com relação às aplicações em alimentos, as formulações livres de surfactantes atendem a uma demanda pela criação dos chamados “*clean label*”, seguindo uma tendência de produtos contendo apenas ingredientes naturais em sua formulação (GREEN *et al.*, 2013; KALASHNIKOVA *et al.*, 2011).

### 3.4.1 Mecanismo de estabilização

As partículas são capazes de estabilizar emulsões fornecendo uma barreira física à coalescência das gotículas (TAMBE; SHARMA, 1994). Dependendo de sua molhabilidade, norteadas pelo caráter hidrofílico ou hidrofóbico da nanopartícula, pode haver maior imersão em uma fase do que em outra. Se as partículas não são solúveis



em água ou óleo, elas irão se acumular na interface (BINKS, 2002; AVEYARD *et al.*, 2003; DICKINSON, 2012).

Chevalier e Bolzinger (2013) observam que uma estabilidade prolongada depende de fatores como: formulação, processo de emulsificação - uma vez que o tamanho das gotículas é regido pela taxa de cisalhamento aplicada nessa etapa - e, principalmente, dos agentes estabilizantes (partículas) empregados no processo.

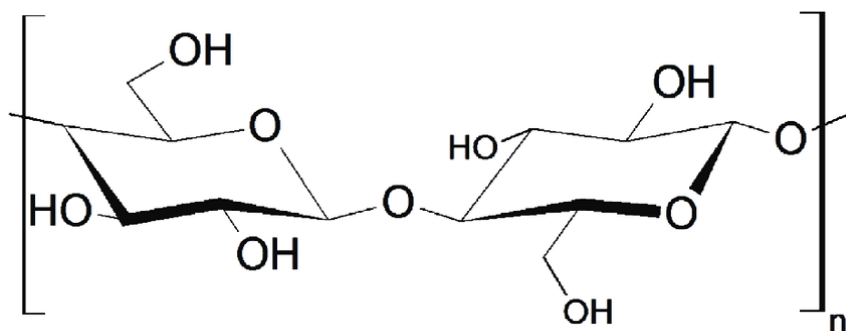
A literatura reporta diversos tipos de partículas inorgânicas comercialmente disponíveis, tais como: sílica (FRELICHOWSKA; BOLZINGER; CHEVALIER, 2009), carbonato de cálcio (HUANG; LIANG; HE, 2019), laponita (ASHBY; BINKS, 2000), látex (BINKS; LUMSDON, 2001), entre outros. Entretanto, como apontam Kalashnikova *et al.* (2011), as nanopartículas brutas não são ativos de superfície em razão de sua falta de hidrofobicidade / hidrofiliabilidade ou de uma grande tendência de agregação.

Nesse sentido, foram desenvolvidos métodos envolvendo modificações na superfície ou adição de co-surfactantes, o que implica num aumento do uso de produtos químicos e torna o processo mais dispendioso para a produção em larga escala. Por outro lado, esse impasse impulsionou estudos envolvendo nanopartículas oriundas de recursos renováveis. Diante desse contexto, a celulose aparece como uma forte candidata, tendo em vista a sua biodegradabilidade, sustentabilidade e não toxicidade (KALASHNIKOVA *et al.*, 2011).

### **3.4.2 A celulose bacteriana como um estabilizante**

Sendo produzida por uma gama de microrganismos, a celulose bacteriana (CB) tem sido amplamente estudada como um nanobiomaterial multifuncional. Ela é composta por uma cadeia linear de unidades de  $\beta$ -D-glicose com ligações  $\beta$  1-4, se assemelhando à celulose vegetal (HUANG *et al.*, 2014) (Figura 3). Apesar da semelhança molecular, a CB é obtida livre de polímeros como lignina e hemicelulose, diferentemente da celulose vegetal. Além disso, possui um alto índice de cristalinidade, bem como propriedades mecânicas singulares (LI *et al.*, 2018).

Figura 3 – Estrutura do polímero da celulose.



Fonte: Sousa Neto *et al.* (2012).

No que tange às emulsões *Pickering*, a celulose bacteriana é considerada um potencial estabilizante. Isso se deve ao seu caráter anfifílico, o que propicia uma forte adsorção na interface óleo-água e possibilita a formação de uma barreira estérica, protegendo, assim, as gotículas de emulsão contra a floculação ou coalescência (LI *et al.*, 2018). Sendo assim, a CB pode ser aplicada como estabilizante na forma de nanocristais ou nanofibrilas.

#### 3.4.2.1 Nanofibrilas de celulose bacteriana

As nanofibrilas de celulose bacteriana são longas e flexíveis, dotadas de regiões amorfas, além de possuírem uma seção transversal na escala nanométrica (KLEMM *et al.*, 2005). Elas são obtidas por meio de múltiplas tensões de cisalhamento mecânico, aplicadas de modo a delaminar a parede celular das fibras de celulose (JIMÉNEZ SAELICES; CAPRON, 2018).

Entretanto, a produção de nanofibrilas de CB em função da desintegração mecânica requer um alto consumo de energia. Sendo assim, foram desenvolvidos pré-tratamentos químicos ou enzimáticos que facilitam a delaminação, o que implica num menor custo de produção (JIMÉNEZ SAELICES; CAPRON, 2018).

O pré-tratamento mais utilizado consiste numa oxidação mediada pelo radical 2,2,6,6 - tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO), que tem por princípio básico criar fortes repulsões eletrostáticas entre as fibrilas, resultando na sua separação (SAITO; ISOGAI, 2004). Há que se ressaltar, no entanto, que essa metodologia tem caído em desuso, uma

vez que o reagente TEMPO não é de grau alimentício - *Generally Recognized as Safe* (GRAS).

Um ponto muito importante sobre as nanofibrilas celulósicas reside no fato de que elas podem rotacionar seu plano cristalino axial mais hidrofóbico ou planos cristalinos equatoriais mais hidrofílicos em direção ao meio circundante, dependendo da hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade do meio em que estão inseridas. Nesse sentido, elas possuem um excelente comportamento anfifílico, podendo também ser aplicadas como estabilizantes em emulsões (GESTRANIUS *et al.*, 2017).

Para Sanchez-Salvador *et al.* (2019), partículas como as nanofibrilas de celulose representam o futuro das emulsões *Pickering*, em virtude de características como: biodegradabilidade, biocompatibilidade, escala nanométrica, além do fato de serem renováveis e seguras do ponto de vista alimentício - *Generally Recognized as Safe* (GRAS) (LI *et al.*, 2020; KADAM *et al.*, 2019; YOKOTA *et al.*, 2019).

### 3.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) em filmes hidrofílicos

De acordo com Huber e Embuscado (2009), a permeabilidade ao vapor de água está diretamente relacionada à presença de grupos polares na estrutura molecular de um material. Sendo assim, a adição de um componente parcialmente lipídico, como no caso das emulsões *Pickering*, pode implicar em uma redução dessa característica. No entanto, a revisão de literatura de Niro *et al.* (2020) demonstra que nem sempre a aplicação de emulsões reduz a PVA. Em alguns casos houve um efeito reverso (aumento) (SHI *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2019).

Para compreender o efeito de aumento ou diminuição da PVA mediante à aplicação de emulsões *Pickering* em filmes hidrofílicos, é necessário entender, primeiramente, como essa permeação ocorre. Garcia *et al.* (2016) explicam que ela possui 3 etapas: sorção, difusão e dessorção. A etapa de sorção depende da afinidade química entre as moléculas de água e a matriz do filme. Já a etapa de difusão ocorre nas regiões amorfas do filme, sendo diretamente influenciada pela emulsão, que pode atuar conferindo tortuosidade ao trajeto das moléculas do permeante, o que reduz a difusividade. Por fim, a etapa de dessorção compreende a evaporação da água.

Tem-se, então, um possível efeito positivo da incorporação de emulsões: a redução da difusividade e conseqüente redução da PVA. No entanto, o efeito contrário pode ser observado quando as gotículas da emulsão interrompem a coesão da matriz

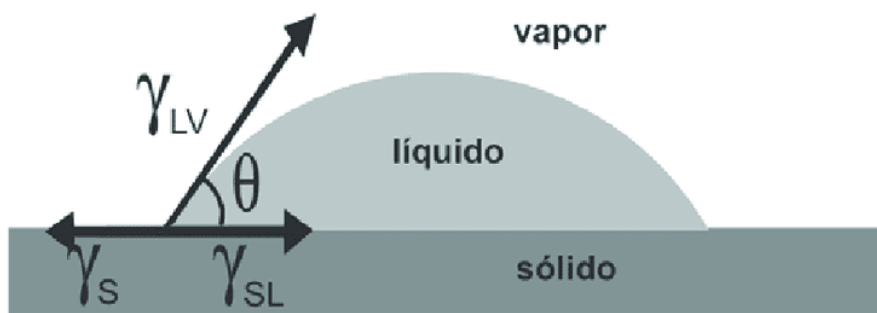
biopolimérica, promovendo descontinuidades que podem facilitar a difusão do vapor de água (LIU *et al.*, 2019). Como bem pontuaram os autores Fattahi *et al.* (2020), esse fenômeno de interrupção ocorre especialmente quando as gotas de óleo são maiores. Por esse motivo, deve-se evitar a coalescência das gotas da emulsão, evento que pode ocorrer durante a secagem do filme, por exemplo.

Sendo assim, pode-se pontuar um fator determinante para que a aplicação de uma emulsão em um filme hidrofílico seja bem sucedida: as gotas de óleo precisam estar muito bem dispersas na matriz. Para tal, métodos de alta energia, como o ultrassom, têm sido empregados no processo de elaboração da emulsão (XU *et al.*, 2020; ALMASI; AZIZI; AMJADI, 2020), de modo a garantir uma eficaz dispersão das gotas de óleo. Outro fator a ser considerado envolve a natureza do óleo, tendo em vista que alguns autores afirmam que a PVA de filmes compostos por polímeros naturais e lipídios depende fortemente do tipo, da estrutura e da quantidade dos lipídios (KAMPER; FENNEMA, 1984; HAGENMAIER; SHAW, 1990; KOELSCH; LABUZA, 1992; MCHUGH; KROCHTA, 1994).

### 3.6 Ângulo de contato em filmes hidrofílicos

A determinação do ângulo de contato constitui uma importante ferramenta para a avaliação do caráter hidrofílico ou hidrofóbico da superfície de um filme. Ele representa o valor, em graus, formado por determinada substância líquida, geralmente a água, com a superfície do filme. Sendo assim, o valor do ângulo de contato está diretamente relacionado à constituição do material, bem como à presença de solventes, dentre outros fatores (BRUNO *et al.*, 1995; ABURTO *et al.*, 1999; BENGTTSSON *et al.*, 2003). Wiacek (2015) o define como o ângulo formado por uma gota de líquido no limite sólido / líquido / vapor trifásico entre a linha tangente à interface líquido-vapor e a superfície sólida (Figura 4).

Figura 4 – Ilustração do ângulo de contato para uma gota sobre uma superfície sólida



Fonte: ResearchGate (2013).

Nesse sentido, se uma superfície possui muitos grupamentos hidrofílicos, sua interação com a gota será maior, ocasionando uma diminuição do ângulo de contato (MALI *et al.*, 2004). Slavutsky e Bertuzzi (2016) pontuam que as superfícies extremamente hidrofílicas atingem ângulos menores que  $20^\circ$ , enquanto que superfícies mais hidrofóbicas apresentam um  $\theta > 70^\circ$ . Valores entre esses dois ângulos são considerados hidrofílicos.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

As membranas de celulose bacteriana foram cedidas pelo grupo empresarial Seven à Embrapa Agroindústria Tropical. O amido de milho e o óleo de girassol, por outro lado, são de procedência comercial.

### 4.2 Obtenção das nanofibrilas de celulose bacteriana

Em um primeiro momento, as membranas de CB foram filetadas e processadas em Robot Coupe modelo R2. Posteriormente, foram submetidas à secagem em estufa a 105°C durante 48 h. Por fim, triturou-se a CB seca em moinho analítico IKA (modelo A 11 B S32) para posterior oxidação. Sendo assim, as nanofibrilas foram obtidas de acordo com a metodologia descrita por Saito *et al.* (2007), tendo como única modificação a quantidade de hipoclorito de sódio, que foi triplicada de modo a obter um maior grau de oxidação.

As fibras de CB seca foram suspensas em água (100 mL/g de CB seca) adicionada de radical 2,2,6,6 - tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) (0,016 g) e brometo de sódio (0,1 g). A reação oxidativa teve início mediante a adição de hipoclorito de sódio 11% (5 mmol NaClO/g de celulose), sendo conduzida à temperatura ambiente (25°C), com agitação de 500 rpm. Adicionou-se NaOH 0,1 M de modo a manter o pH em torno de 10 - 10,5 durante 1 hora e 30 minutos.

Ao final da reação, o qual foi evidenciado pela estabilidade do pH, acrescentou-se álcool etílico, a fim de efetivamente pará-la. Posteriormente, a solução foi neutralizada, mediante a aplicação de HCl 0,1 M, e filtrada com água destilada. A concentração então foi ajustada para 1% m/v e o material foi desfibrilado em moinho coloidal (Meteor Rex Inox I-V-N) durante 10 minutos. (Figura 5)

Figura 5 – Solução de CB nanofibrilada em moinho coloidal



Fonte: a autora.

Conforme observado na Figura 5, a solução adquiriu uma consistência pastosa e homogênea. Ao final do processo, determinou-se o conteúdo de carboxilato mediante análise condutimétrica (SAITO; ISOGAI, 2004). Em virtude da concentração final de 1% m/v, o material foi codificado como CBNF 1%.

#### **4.3 Preparo da emulsão *Pickering***

Para a elaboração da emulsão *Pickering* O/A adotou-se uma proporção 90/10: 90% de fase aquosa, contendo água e CBNF 1%, para 10% de fase oleosa contendo óleo de girassol. A mistura foi homogeneizada em Ultra Turrax T25 IKA Germany a 10.000 rpm por 10 minutos.

#### **4.4 Elaboração do filme de amido e incorporação da emulsão *Pickering***

A suspensão filmogênica foi obtida através da gelatinização do amido em água. Adotou-se uma matriz de amido de milho equivalente a 5% m/v, o qual foi disperso em água a 90°C por 30 minutos sob agitação constante. Posteriormente, adicionou-se o plastificante (glicerol 25% m/v) à uma temperatura de 60 - 65°C por 15 minutos também sob agitação constante. Adicionou-se, por fim, a emulsão *Pickering* em 4 diferentes concentrações (1,0% v/v, 2,5% v/v, 5,0% v/v e 7,5% v/v); então a

mistura foi homogeneizada em Ultra Turrax T25 IKA Germany a 10.000 rpm por 10 minutos. Ao final do processo, a suspensão foi desgaseificada em bomba de vácuo, de modo a eliminar bolhas de ar oriundas da homogeneização. Utilizando a técnica de *casting*, a suspensão foi disposta em um Mylar® sobre uma placa de vidro, conforme a Figura 6.

Figura 6 – Filmes de amido dispostos em placas de vidro (*casting*)



Fonte: a autora.

A secagem dos filmes ocorreu durante 24 horas, de modo que houvesse completa evaporação do solvente, em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas ( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $55\pm 5\%$ ). No tocante às concentrações de emulsão *Pickering*, aplicaram-se quatro: 1,0%; 2,5%; 5,0% e 7,5% (v/v). Sendo assim, as amostras receberam as seguintes codificações:

- **FA Controle** = Filme de Amido controle;
- **FA + 1,0%E** = Filme de Amido + 1,0% de emulsão *Pickering*;
- **FA + 2,5%E** = Filme de Amido + 2,5% de emulsão *Pickering*;
- **FA + 5,0%E** = Filme de Amido + 5,0% de emulsão *Pickering*;
- **FA + 7,5%E** = Filme de Amido + 7,5% de emulsão *Pickering*.

A composição de cada formulação está listada na Tabela 1, contendo: volume de água e de emulsão, bem como a massa de amido, glicerol e de CBNF 1% seca.



Tabela 1 – Composição das suspensões filmogênicas

Formulação	H <sub>2</sub> O (mL)	Emulsão (mL)	Amido (g)	Glicerol (g)	CBNF (g)
<b>FA Controle</b>	50	-	2,50	0,625	-
<b>FA + 1%E</b>	49,50	0,50	2,50	0,625	0,0050
<b>FA + 2,5%E</b>	48,75	1,25	2,50	0,625	0,0125
<b>FA + 5,0%E</b>	47,50	2,50	2,50	0,625	0,0250
<b>FA + 7,5%E</b>	46,25	3,75	2,50	0,625	0,0375

Fonte: a autora.

A composição do filme de amido controle é baseada na literatura Donhowe e Fennema (1994). Manteve-se a matriz de amido em 5% m/v, bem como a quantidade de glicerol adicionada. O volume total de suspensão filmogênica adotado foi de 50 mL.

## 4.5 Caracterizações

### 4.5.1 Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A determinação de PVA foi efetuada com base no método E96-00 (ASTM, 2000). Adotou-se oito replicatas e utilizou-se sílica gel como dessecante em dessecador vertical Arsec DCV040, além de água dentro das células de permeação. Foram realizadas 8 pesagens ao longo de 24 horas, com intervalo de 1 hora entre cada pesagem. O experimento foi conduzido a 25°C.

### 4.5.2 Determinação do Ângulo de Contato

A determinação do ângulo de contato se deu por meio de um medidor de contato óptico (GBX Instrumentation Specificque), no qual uma gota foi depositada sobre a superfície dos filmes. As amostras de 2x2 cm foram fixadas em um suporte de vidro, a fim de se efetuar a captura da imagem por câmera Pixe Link Nikon - no

momento em que a gota tocasse a superfície -, bem como medição do ângulo. As medidas foram realizadas em quadruplicata.

#### **4.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

O espectro da superfície dos filmes de amido adicionados de emulsão *Pickering* foi realizado em espectrômetro modelo Perkim-Elmer® modelo Spectrum Two, no modo de reflexão total atenuada (ATR) na faixa de comprimento de onda: 4000-650 cm<sup>-1</sup>, aplicando-se 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.5.4 Análise de Umidade**

O teor de umidade dos filmes foi determinado por meio de balança de infravermelho Marte modelo ID50 a 105°C. Pesou-se em torno de 1 grama de cada amostra, registrando-se as massas inicial e final, de modo a obter o percentual de umidade. A análise foi realizada em quadruplicata.

#### **4.5.5 Micrografias dos filmes**

As micrografias dos filmes foram obtidas por microscopia óptica, utilizando-se um Microscópio Binocular Biológico LED Nikon Eclipse E200. Lente objetiva CFI E Plan Acromática 4X (0,10 / 30).

#### **4.5.6 Micrografias das emulsões**

As micrografias das emulsões foram obtidas por microscopia óptica, utilizando-se um microscópio óptico (ZEISS AXIO IMAGER A2) com câmera acoplada (ZAISS AxioCam Icc 5).

#### **4.5.7 Análise Estatística dos resultados**

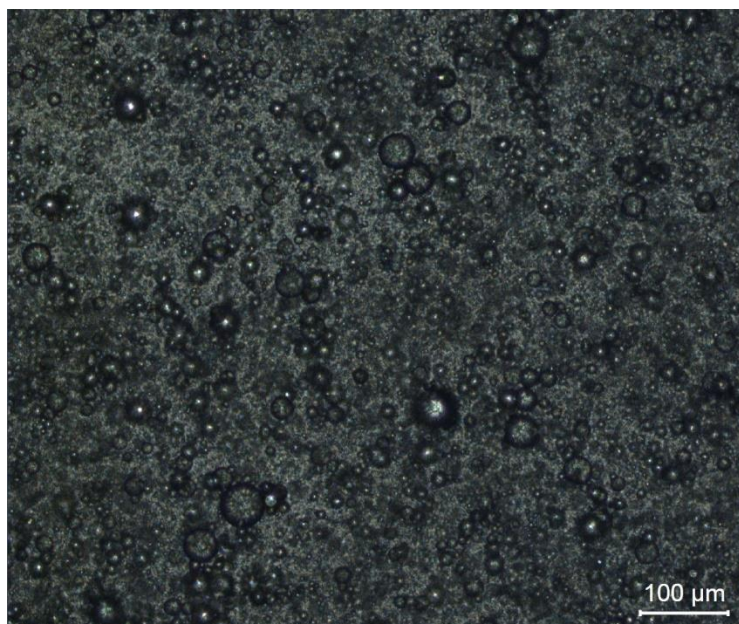
A análise estatística foi realizada por meio do Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) efetuado no programa STATISTIC 7.0 e permitiu a comparação entre os valores médios obtidos para cada resultado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Emulsão *Pickering*

A microscopia óptica permitiu visualizar a emulsão *Pickering* com maior grau de precisão (Figura 7).

Figura 7 – Emulsão *Pickering* capturada em microscópio óptico



Fonte: André Luis.

Na Figura 7 é possível observar a dispersão das gotas de óleo na fase contínua, composta por CB nanofibrilada. O tamanho das gotas, assim como seu arranjo em relação às demais, é diversificado, observando-se dimensões variadas, além de junções de duas ou mais gotas, ou mesmo gotas isoladas.

### 5.2 Filmes

#### 5.2.1 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A aplicação das emulsões *Pickering* no presente trabalho objetivou uma redução da permeabilidade ao vapor de água, tendo em vista que uma alta PVA torna o filme mais suscetível à penetração de água proveniente do meio externo. Esse efeito

é indesejado nas aplicações destinadas à conservação de alimentos e configura uma das maiores limitações do filme de amido (MCHUGH; KROCHTA, 1994). Os resultados obtidos para as formulações testadas estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da análise de Permeabilidade ao Vapor de Água

<b>Formulações</b>	<b>PVA (g.mm/h.m<sup>2</sup>.kPa)</b>
<b>FA Controle</b>	0,085 ± 0,04a
<b>FA + 1,0%E</b>	0,018 ± 0,01c
<b>FA + 2,5%E</b>	0,046 ± 0,02b
<b>FA + 5,0%E</b>	0,016 ± 0,01c
<b>FA + 7,5%E</b>	0,066 ± 0,03b

Fonte: a autora.

Como evidenciado na Tabela 2, a redução no valor de PVA em relação ao filme controle foi observada em todas as formulações testadas. Estatisticamente, as formulações FA + 1,0%E e FA + 5,0%E obtiveram resultados iguais ( $p < 0,05$ ), o que indica que não houve variação significativa entre as duas. O mesmo se verificou para as formulações FA + 2,5%E e FA + 7,5%E. Nesse sentido, verifica-se que já é possível obter uma redução considerável de PVA aplicando-se apenas 1,0% v/v de emulsão *Pickering*. De uma forma geral, o resultado foi dentro do esperado, tendo em vista que, quanto menor o valor de PVA, maior é a eficiência do filme como barreira à umidade do ambiente em que esse está inserido (COSTA, 2017).

Os autores Dammak *et al.* (2019) também obtiveram um efeito de redução da PVA mediante à aplicação de emulsões *Pickering*. Para tal, eles produziram filmes à base de gelatina e incorporaram emulsões de óleo de soja estabilizadas por nanopartículas de quitosana. Neste caso, a hesperidina foi empregada como composto ativo. Dammak *et al.* (2019) observaram que, à medida em que a concentração da fase de óleo aumentava, a PVA diminuía. Para o nível de incorporação de 50% (em base matricial), a redução no valor da PVA foi de cerca de

31%. O mesmo efeito de diminuição se verificou no trabalho de Xu *et al.* (2020), no qual o filme com 40% de emulsões de óleo essencial de cravo (estabilizadas com partículas de colóide de zeína) exibiu cerca de metade da PVA do filme controle.

Há que se ressaltar, no entanto, que a aplicação de emulsões *Pickering* em filmes hidrofílicos pode apresentar o efeito reverso, sobretudo em concentrações mais altas da fase oleosa. Foi o que se observou no estudo de Shi *et al.* (2016), em que os autores produziram filmes à base de quitosana com emulsões de óleo de milho estabilizadas com partículas de colóide zeína / quitosana. Para uma concentração de 10% de óleo houve diminuição de cerca de 15% da PVA, enquanto que, para concentrações mais altas de óleo, verificou-se um aumento significativo da permeação. Outros estudos apontaram um comportamento semelhante em condições crescentes de fase oleosa (LIU *et al.*, 2019).

Para filmes contendo ácidos graxos ou óleos graxos, a PVA diminui com o aumento do comprimento da cadeia e do grau de saturação dos lipídios (KAMPER; FENNEMA, 1984; HAGENMAIER; SHAW, 1990; KOELSCH; LABUZA, 1992; MCHUGH; KROCHTA, 1994), o que abre precedentes para futuros testes envolvendo emulsões *Pickering* com óleos de maiores cadeias ou diferentes graus de saturação. Em suma, pode-se dizer que a melhoria da barreira ao vapor de água depende tanto das estruturas da matriz do filme quanto do composto hidrofóbico empregado.

### **5.2.2 Ângulo de Contato**

Os resultados para a análise de ângulo de contato serão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 – Resultados da análise de Ângulo de Contato

Formulações	$\theta(^{\circ})$
FA Controle	49,7 $\pm$ 1,5b
FA + 1,0%E	66,7 $\pm$ 1,9a
FA + 2,5%E	64,5 $\pm$ 3,1a
FA + 5,0%E	70,0 $\pm$ 3,9a
FA + 7,5%E	71,0 $\pm$ 1,4a

Fonte: a autora.

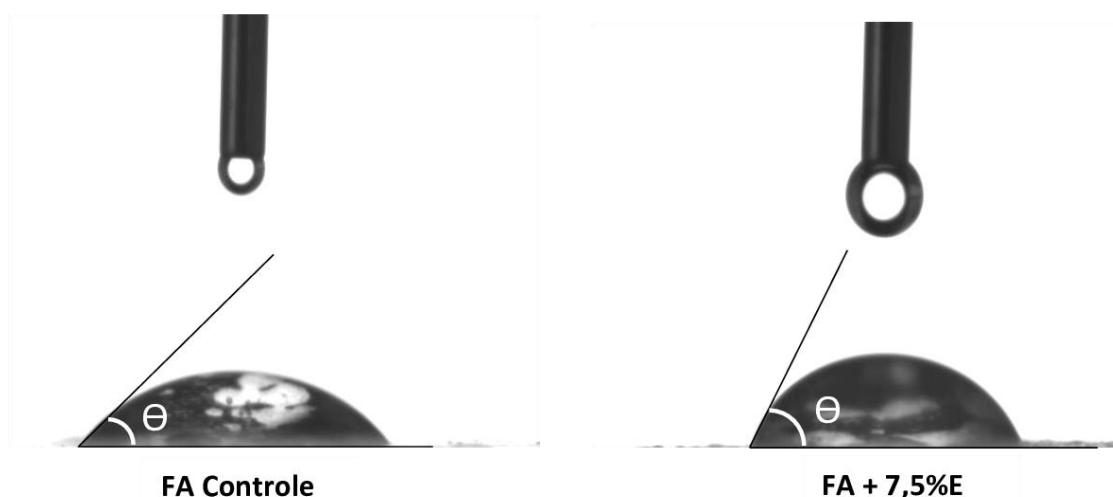
O valor obtido para o filme de amido controle na Tabela 3 (49,7°) denota que essa se trata de uma superfície hidrofílica, o que já era esperado, tendo em vista a quantidade de grupamentos hidroxila presentes na constituição do amido. Entretanto, quando comparado com valores obtidos na literatura para filmes de amido de milho (~70° para uma matriz contendo 2% (m/v) de amido, no trabalho de Silva *et al.* (2007)), percebe-se que a matriz utilizada no presente estudo, com 5% (m/v) de amido em sua constituição, é muito hidrofílica.

Essa tendência já havia sido apontada por Mali *et al.* (2004). De acordo com os autores, uma maior concentração de amido proporciona uma matriz amilácea com mais grupamentos hidrofílicos, o que resulta em uma maior interação desses grupos com a água. De modo a atenuar o caráter hidrofílico da matriz, também é válido se utilizar de amidos provenientes de outras fontes vegetais. O estudo desenvolvido por Silva *et al.* (2007) demonstra que filmes à base do amido de mandioca e de fécula de batata resultaram em valores de ângulo de contato superiores ao do amido de milho (83° e 90° para 1% m/v de amido na matriz, respectivamente).

No tocante às formulações de filme contendo emulsão *Pickering*, percebe-se um aumento no ângulo de contato, o que indica um incremento da hidrofobicidade desses filmes (Tabela 3). O maior valor atingido foi o da formulação FA + 7,5%E (71°).

Estatisticamente, no entanto, não houve variação significativa entre as quatro formulações testadas. A Figura 8 compara o contato da gota com a superfície mais hidrofílica (FA Controle) em relação à superfície mais hidrofóbica (FA + 7,5%E).

Figura 8 – Momento em que a gota toca as superfícies hidrofílica e hidrofóbica



Fonte: a autora.

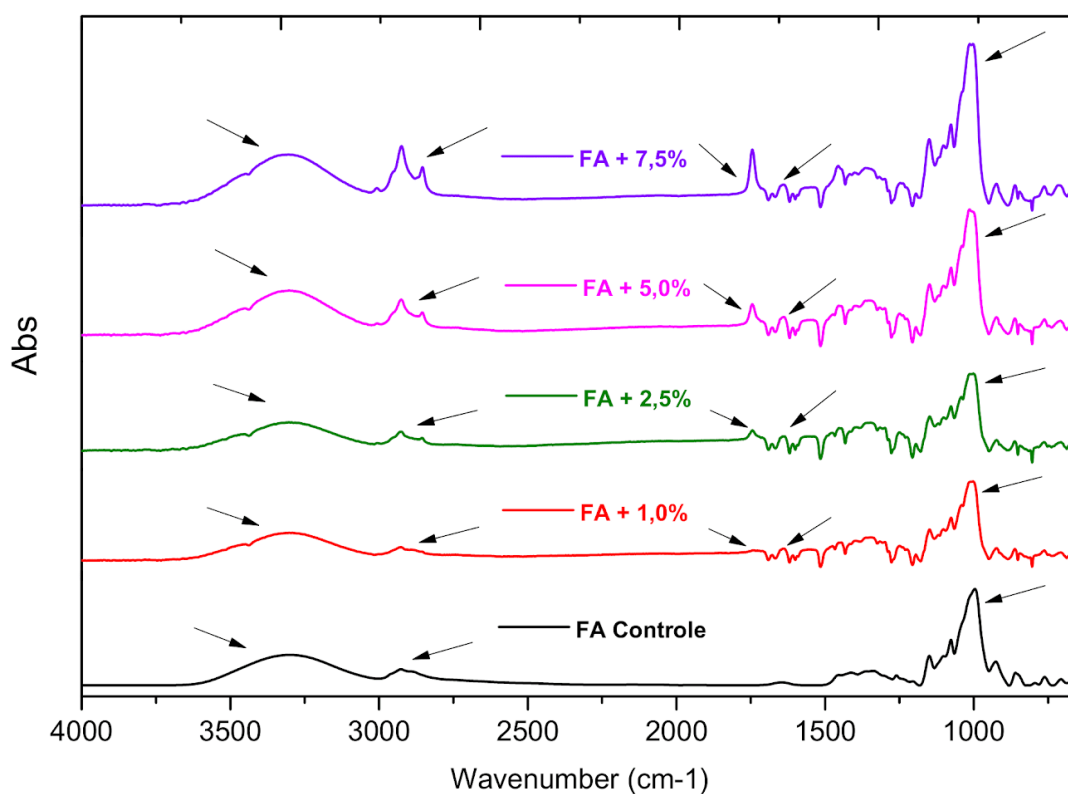
A figura 8 evidencia como o ângulo  $\theta$  aumenta ao tocar uma superfície mais hidrofóbica, indicando que ali há um menor número de interações com a água. Trata-se de um efeito desejável, sobretudo em aplicações envolvendo embalagens alimentícias, uma vez que, a depender das condições de armazenamento, um revestimento que oferece resistência à absorção de água pode ser um aliado para a conservação de alimentos (SILVA *et al.*, 2007).

### **5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de FTIR tem por base a premissa de que, quando as moléculas absorvem a radiação infravermelha (IR), seu modo vibracional - alongamento e flexão do dipolo elétrico - evolui para um estado excitado. Nesse sentido, cada grupo funcional presente em moléculas orgânicas absorve radiação infravermelha relacionada a seus modos vibracionais característicos (GUERRERO-PÉREZ; PATIENCE, 2020), gerando regiões de “picos”, comumente denominadas bandas de absorção.

No presente trabalho buscou-se evidenciar, por meio dos espectros obtidos, a presença de grupamentos funcionais característicos da matriz polimérica, bem como da emulsão *Pickering* adicionada. A seguir, serão descritas as principais bandas encontradas (Figura 9).

Figura 9 – Análise de FTIR do filme de amido controle e dos filmes de amido adicionados de emulsão *Pickering*



Fonte: a autora.

Aparente em todos os espectros, a banda de absorção próxima a 3400  $\text{cm}^{-1}$  evidencia a presença de hidroxilas, que podem ser provenientes tanto da celulose quanto do amido (STUMPF *et al.*, 2013). Isso explica porque ela aparece tanto no espectro do filme controle, quanto nos demais. Já a banda em 2932  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao grupamento funcional CH, indicando vibração de alongamento dos radicais CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>, presentes tanto no amido (XIONG *et al.*, 2017) quanto no óleo de girassol (MENG *et al.*, 2019).

A região em 1735  $\text{cm}^{-1}$  aparece de forma sutil a partir da formulação FA + 1,0%E. A banda é atribuída ao grupamento C=O de ésteres (BARAN *et al.*, 2014), presente no óleo de girassol. Ela se acentua gradativamente, formando um pico agudo



de absorção evidenciado pelo espectro de FA + 7,5%E; o que é coerente com o aumento - também gradativo - da concentração de emulsão. A banda em 1600 cm<sup>-1</sup> é referente à vibração dos íons carboxilato (PAVIA *et al.*, 2010), em decorrência da oxidação efetuada para a obtenção das nanofibrilas de celulose bacteriana. Sendo assim, essa banda só aparece a partir dos espectros dos filmes de amido adicionados de emulsão *Pickering*.

Por fim, a região em 995 cm<sup>-1</sup> é descrita como a parte amorfa da estrutura do amido, devido à quantidade de água que interage com as pontes de hidrogênio intermoleculares (PELLISSARI *et al.*, 2013). A intensidade da banda pode variar de acordo com o tipo de amido, em virtude da maneira diferenciada como as interações ocorrem (FONSECA, 2015).

#### 5.2.4 Umidade

Na tabela 4 é possível observar os valores de umidade coletados para todas as formulações:

Tabela 4 – Resultados da análise de Umidade

Formulações	Umidade (%)
FA Controle	15,8 ± 0,6a
FA + 1,0%E	13,7 ± 1,9a
FA + 2,5%E	10,4 ± 1,0a
FA + 5,0%E	13,1 ± 3,2a
FA + 7,5%E	13,3 ± 1,3a

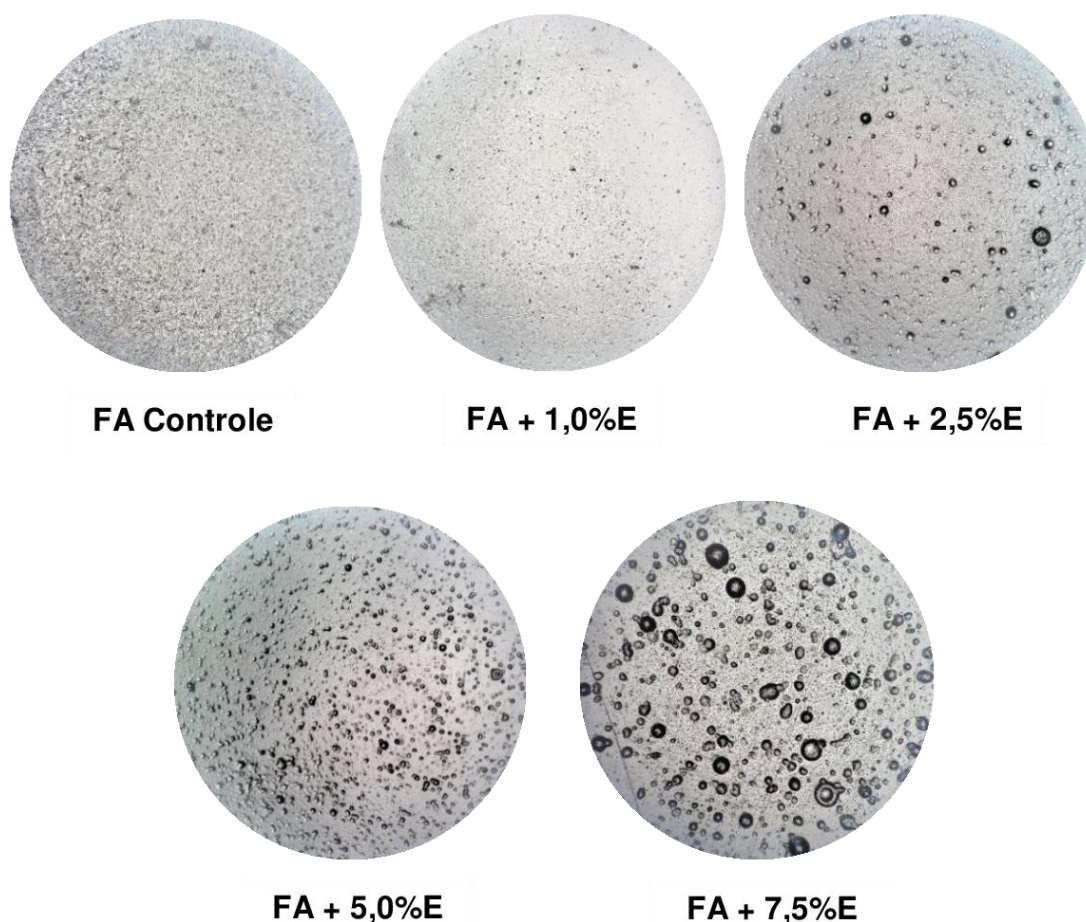
Fonte: a autora.

O menor valor verificado para a umidade foi de  $10,4 \pm 1,0\%$  na formulação FA + 2,5%E. O valor é aceitável, visto que, de acordo com Sarantópoulos, Oliveira e Canavesi (2001), filmes de amido devem apresentar umidade máxima de 10% de modo a apresentar boas propriedades de barreira. Estatisticamente, não foram encontradas variações significativas entre as quatro formulações e o filme controle.

### 5.2.5 Micrografias

As micrografias foram obtidas de modo a verificar o aspecto visual de cada filme. Elas estão dispostas logo abaixo (Figura 10).

Figura 10 – Micrografias dos filmes (aumento de 4x/0.10)



Fonte: a autora

Por meio das micrografias é possível observar a aparição de pequenas bolhas de emulsão a partir de FA + 1,0%E. O tamanho delas, no entanto, não é igualitário para todas as formulações. Percebe-se em FA + 2,5%E a existência de

bolhas mais expressivas juntamente a bolhas menores. Já para a formulação FA + 7,5%E, elas aparecem em tamanho ainda maior, aparentando também uma maior desordem. Dentre todas as formulações, a que contém 5,0% de emulsão *Pickering* apresentou um aspecto visual mais uniforme, com bolhas em tamanhos semelhantes e um arranjo mais ordenado.

## 6 CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou o efeito de diferentes concentrações de emulsão *Pickering* no filme de amido. A PVA foi consideravelmente reduzida com apenas 1,0% v/v de emulsão aplicada, o que indica uma eficiente melhoria dessa propriedade de barreira. Também constatou-se, por meio da análise de ângulo de contato, o potencial das emulsões *Pickering* na redução do caráter hidrofílico de filmes de amido, uma vez que todas as formulações testadas propiciaram um aumento no ângulo. A análise de umidade forneceu um valor dentro do proposto pela literatura para filmes. Isso se verificou na formulação FA + 2,5%E, que não apresentou variações estatisticamente significativas em relação às demais formulações.

Além disso, a análise de FTIR permitiu a visualização de grupamentos característicos da matriz amilácea e da emulsão adicionada, demonstrando faixas espectrais provenientes do amido, da celulose bacteriana, do óleo de girassol e dos grupos carboxilato, oriundos da oxidação da CB; o que comprova uma incorporação eficiente da emulsão na suspensão filmogênica. Em suma, constatou-se que, de fato, as emulsões *Pickering* possuem um grande potencial de melhoramento das propriedades tecnológicas dos filmes de amido.

### 6.1 Trabalhos Futuros

Com o objetivo de estudar mais a fundo os efeitos da aplicação de emulsões *Pickering* nos filmes de amido, recomenda-se efetuar também caracterizações como: análises de permeabilidade aos gases, análises de solubilidade, testes mecânicos e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Cabe também empregar um método de alta energia, como o ultrassom, na elaboração da emulsão; o que pode contribuir para uma melhor dispersão das gotas de óleo no filme e, conseqüentemente, uma redução de PVA mais expressiva. Por fim, o processo de oxidação pode ser mediado por carboximetilcelulose (CMC) ao invés de TEMPO, que é um reagente nocivo não pertencente à categoria GRAS (*Generally recognized as safe*).

## REFERÊNCIAS

- ABURTO, J.; THICBAUD, S.; ALRIE, I.; BORREDON, E.; BIKIARIS, D.; PRINOS, J.; PANAYIOTOU, C. Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 34, n. 1/2, p. 101-112, 1999.
- AVEYARD, R., BINKS, B. P., and CLINT, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**. 100-102: 503–546.
- ASHBY, N. P.; BINKS, B. P. Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 24, p. 5640-5646, 2000.
- BARAN, Nirod et al. Development and characterization of soy lecithin and palm oil-based organogels. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n. 9, p. 865-879, 2014.
- BENGTSSON, M.; KOCH, K.; GATENHOLM, P. Surface octanoylation of high-amylose potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 1-11, 2003.
- BINKS, B. P. (2002). Particles as surfactants—similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. 7(1-2): 21–41.
- BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size. **Langmuir**, v. 17, n. 15, p. 4540-4547, 2001.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- BRUNO, F. F.; AKKARA, J. A. A.; AYYAGARI, M.; KAPLAN, D. L.; GROSS, R.; SWIFT, G.; DORDICK, J. S. Enzymatic modification of insoluble amylose in organic solvents. **Macromolecules**, v. 28, n. 26, p. 8881-8883, 1995.
- CHEVALIER, Yves; BOLZINGER, Marie-Alexandrine. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 23-34, 2013.
- COLLAZO-BIGLIARDI, Sofía; ORTEGA-TORO, Rodrigo; CHIRALT BOIX, Amparo. Reinforcement of thermoplastic starch films with cellulose fibres obtained from rice and coffee husks. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, n. 6, p. 599-610, 2018.
- COLTRO, L.; DUARTE, L. C. Flexible Plastic Packaging Recycling: The Contribution of the Correct Identification. **Polímeros-Ciência E Tecnologia**, 23, n. 1, p. 128-134, 2013.
- COSTA, Leandro Araújo da. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de semente de jaca incorporados com antocianinas**. 2017.
- DAMMAK, Ilyes; LOURENCO, Rodrigo Vinicius; DO AMARAL SOBRAL, Paulo Jose. Active gelatin films incorporated with Pickering emulsions encapsulating hesperidin:

Preparation and physicochemical characterization. **Journal of Food Engineering**, v. 240, p. 9-20, 2019.

DANG, K.M.;YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.115, p. 575-581, 2015.

DANKOVICH, Theresa A.; GRAY, Derek G. Contact angle measurements on smooth nanocrystalline cellulose (I) thin films. **Journal of adhesion science and technology**, v. 25, n. 6-7, p. 699-708, 2011.

DA SILVA, Herivelton Morais et al. Anthocyanin immobilization in carboxymethylcellulose/starch films: A sustainable sensor for the detection of Al (III) ions in aqueous matrices. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115679, 2020.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DE SANTANA, Maria Cecília Castelo Branco et al. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. **Ciência rural**, v. 43, n. 3, p. 544-550, 2013.

DICKINSON, E. (2012). Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. **Trends in Food Science & Technology**. 24(1): 4–12.

DONHOWE, I. G.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed.). **Edible coatings and films to improve food quality**. Lancaster, PA (USA): Technomic Publishing Co., 1994, p.1-25.

ELIASSON, A.C. **Carbohydrates in food**. New York: Marcel Dekker, 1996. 664p.

ELIASSON, A.C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 2004. 605p.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, London, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.

EMBUSCADO, Milda E.; HUBER, Kerry C. **Edible films and coatings for food applications**. LondonNew York: Springer, 2009.

FAKHOURI, Farayde Matta et al. Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina. 2009.

FATTAHI, Reza et al. The effect of Macro and Nano-emulsions of cinnamon essential oil on the properties of edible active films. **Food Science & Nutrition**, v. 8, n. 12, p. 6568-6579, 2020.

FONSECA, Laura Martins. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de batata (*Solanum tuberosum* L.) para aplicação em embalagens de alimentos**. 2015. (Dissertação de Mestrado)

FORTUNA, Ismael. Dinâmica do crescimento de espumas molhadas. 2010.

FRANZOL, Angélica; REZENDE, Mirabel Cerqueira. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Polímeros**, v. 25, n. SPE, p. 1-9, 2015.

FRELICHOWSKA, Justyna; BOLZINGER, Marie-Alexandrine; CHEVALIER, Yves. Pickering emulsions with bare silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 343, n. 1-3, p. 70-74, 2009.

GARCÍA, María Pilar Montero et al. (Ed.). **Edible films and coatings: fundamentals and applications**. Crc Press, 2016.

GESTRANIUS, Marie et al. Phase behaviour and droplet size of oil-in-water Pickering emulsions stabilised with plant-derived nanocellulosic materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 519, p. 60-70, 2017.

GREEN, Ali J. et al. Formation and stability of food foams and aerated emulsions: Hydrophobins as novel functional ingredients. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 18, n. 4, p. 292-301, 2013.

GUERRERO-PÉREZ, M. Olga; PATIENCE, Gregory S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 25-33, 2020.

GUZEY, D., and MCCLEMENTS, D. J. (2006). Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. **Advances in Colloid and Interface Science**. 128-130: 227–248.

HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

HAN, J. H. et al. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. E290-E296, 2006.

HAGENMAIER, Robert D.; SHAW, Philip E. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and hydroxypropyl methyl cellulose. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 1799-1803, 1990.

HUANG, Funing; LIANG, Yaodong; HE, Yongjun. On the Pickering emulsions stabilized by calcium carbonate particles with various morphologies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 580, p. 123722, 2019.

HUANG, Yang et al. Recent advances in bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 1-30, 2014.

JIMÉNEZ SAELICES, Clara; CAPRON, Isabelle. Design of Pickering micro-and nanoemulsions based on the structural characteristics of nanocelluloses. **Biomacromolecules**, v. 19, n. 2, p. 460-469, 2018.

KADAM, Sandip L. et al. Sustained release insect repellent microcapsules using modified cellulose nanofibers (mCNF) as pickering emulsifier. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 582, p. 123883, 2019.

KALASHNIKOVA, Irina et al. New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals. **Langmuir**, v. 27, n. 12, p. 7471-7479, 2011.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Water vapor permeability of edible bilayer films. **Journal of Food science**, v. 49, n. 6, p. 1478-1481, 1984.

K.C. Huber, M.E. Embuscado (Eds.), **Edible films and coatings for food applications**, Springer New York, New York, NY (2009)

KEELING, Peter L.; MYERS, Alan M. Biochemistry and genetics of starch synthesis. **Annual review of food science and technology**, v. 1, p. 271-303, 2010.

KLEMM, Dieter et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte chemie international edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOELSCH, C. M.; LABUZA, Ted P. Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid-based edible barriers. **LWT-Food Science and Technology**, v. 25, n. 5, p. 404-411, 1992.

LINDMAN, Björn; KARLSTRÖM, Gunnar; STIGSSON, Lars. On the mechanism of dissolution of cellulose. **Journal of molecular liquids**, v. 156, n. 1, p. 76-81, 2010.

LINKE, Christina; DRUSCH, Stephan. Pickering emulsions in foods-opportunities and limitations. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 58, n. 12, p. 1971-1985, 2018.

LI, Qi et al. Flexible cellulose nanofibrils as novel pickering stabilizers: The emulsifying property and packing behavior. **Food hydrocolloids**, v. 88, p. 180-189, 2019.

LI, Xia et al. Stabilization of Pickering emulsions with cellulose nanofibers derived from oil palm fruit bunch. **Cellulose**, v. 27, n. 2, p. 839-851, 2020.

LIU, Qian-Ru et al. Oregano essential oil loaded soybean polysaccharide films: Effect of Pickering type immobilization on physical and antimicrobial properties. **Food hydrocolloids**, v. 87, p. 165-172, 2019.

MACHADO, Bruna Aparecida Souza et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e



com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, 2012.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-155, 2010.

MARIM, B. M.; OLIVEIRA, S. M. D. Emprego de Bandejas Biodegradáveis de Bagaço de Mandioca e Álcool Polivinílico Como Embalagem de Alimentos. **BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports**, 2, n. 3esp, p. 343, 2013.

MCCLEMENTS, D. J. (2012). Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. 17(5): 235–245.

MCHUGH, Tara Habig; KROCHTA, John M. Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 3, p. 307-312, 1994.

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

MENDES, J. F. et al. Correlating emulsion characteristics with the properties of active starch films loaded with lemongrass essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105428, 2020.

MENG, Zong et al. Organogels based on the polyglyceryl fatty acid ester and sunflower oil: Macroscopic property, microstructure, interaction force, and application. **LWT**, v. 116, p. 108590, 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. 2014.

NIRO, Carolina M. et al. Advantages and Challenges of Pickering Emulsions Applied to Bio-Based Films: A Mini-Review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2020.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, p.1-17, 2001.

Parâmetros de controle para caixas box destinadas a arquivos - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-415-Illustracao-do-angulo-de-contato-para-uma-gota-sobre-uma-superficie-solida\\_fig13\\_323966445](https://www.researchgate.net/figure/Figura-415-Illustracao-do-angulo-de-contato-para-uma-gota-sobre-uma-superficie-solida_fig13_323966445) [accessed 1 Jul, 2020]

PAVIA, Donald L. et al. Introdução à espectroscopia. **Cengage Learning**, 2010.

PELISSARI, F. M. et al. Food Hydrocolloids Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas ( *Musa paradisiaca* ). **Food hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681–690, 2013.

PICKERING, Spencer Umfreville. Cxcvi.—emulsions. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 91, p. 2001-2021, 1907.

POZO, Claudio et al. Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 12, p. 266, 2018.

PRATAMA, Y. et al. Effect of chitosan-palm olein emulsion incorporation on tapioca starch-based edible film properties. **International Food Research Journal**, v. 26, n. 1, 2019.

QIN, Yan et al. Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel into starch/polyvinyl alcohol films. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105410, 2020.

QUEIROZ, Vanessa M. et al. Corn starch films as a long-term drug delivery system for chlorhexidine gluconate. **Materials Science and Engineering: C**, p. 110852, 2020.

RAMSDEN, W. (1903). Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation). -- Preliminary Account. **Proceedings of the Royal Society of London**. 72(477-486): 156–164.

ROCHA, Geisa Oliveira et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014.

SAITO, Tsuguyuki; ISOGAI, Akira. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1983-1989, 2004.

SAITO, Tsuguyuki et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485-2491, 2007.

SANCHEZ-SALVADOR, Jose Luis et al. Pickering emulsions containing cellulose microfibrils produced by mechanical treatments as stabilizer in the food industry. **Applied Sciences**, v. 9, n. 2, p. 359, 2019.

SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; FERNANDES, T. Embalagens ativas: uma nova geração de embalagens para frutas e hortaliças. **Boletim Técnico do Centro de Tecnologia de Embalagens**, v. 13, n. 3, p. 4-6, 2001.

SHAPI'I, Ruzanna Ahmad et al. Antimicrobial properties of starch films incorporated with chitosan nanoparticles: In vitro and in vivo evaluation. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115602, 2020.

- SHI, Wei-Jian et al. Development and characterization of novel chitosan emulsion films via pickering emulsions incorporation approach. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 253-264, 2016.
- SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.219-231, 2003.
- SLAVUTSKY, Aníbal M.; BERTUZZI, María A. Improvement of water barrier properties of starch films by lipid nanolamination. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 7, p. 41-46, 2016.
- SOUSA, Ana Margarida Moreira de et al. Aplicação de biopolímeros extraídos de algas na produção de embalagens biodegradáveis. 2008.
- SOUZA, R. C. R; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.
- STUMPF, Taisa R. et al. Enriched glucose and dextrin mannitol-based media modulates fibroblast behavior on bacterial cellulose membranes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 8, p. 4739-4745, 2013.
- TADROS, Th F. et al. Stabilisation of emulsions using hydrophobically modified inulin (polyfructose). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 250, n. 1-3, p. 133-140, 2004.
- TAMBE, D. E., and SHARMA, M. M. (1994). The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. **Advances in Colloid and Interface Science**. 52: 1–63.
- TANG, Rupei et al. Preparation and characterization of soy protein isolate–carboxymethylated konjac glucomannan blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 5, p. 1095-1099, 2003.
- THARANATHAN, R.N. Food-derived carbohydrates – Structural complexity and functional diversity. **Critical Reviews in Biotechnology**, v.22, p.65-84, 2002.
- Tiquira Ciência e Tecnologia - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-242-Estrutura-quimica-do-amido-Amilose-a-e-amilopectina-b\\_fig2\\_314827263](https://www.researchgate.net/figure/Figura-242-Estrutura-quimica-do-amido-Amilose-a-e-amilopectina-b_fig2_314827263) [accessed 3 Feb, 2020]
- VICENTINO, Suellen Laís et al. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011.
- WIĄCEK, Agnieszka Ewa. Effect of surface modification on starch biopolymer wettability. **Food Hydrocolloids**, v. 48, p. 228-237, 2015.
- WU, H.C.H.; SARKO, A. The double-helical molecular structure of crystalline A-amylase. **Carbohydrate Research**, v.61, p.27-40, 1978.

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

XIONG, Jian et al. Interactions between wheat starch and cellulose derivatives in short-term retrogradation: Rheology and FTIR study. **Food Research International**, v. 100, p. 858-863, 2017.

XU, Yaoyao et al. Effects of zein stabilized clove essential oil Pickering emulsion on the structure and properties of chitosan-based edible films. **International journal of biological macromolecules**, v. 156, p. 111-119, 2020.

YAN, Huiqiong et al. Entrapment of bacterial cellulose nanocrystals stabilized Pickering emulsions droplets in alginate beads for hydrophobic drug delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, p. 112-120, 2019.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food research international**, v. 33, n. 7, p. 571-578, 2000.

YOKOTA, Shingo et al. Pickering emulsion stabilization by using amphiphilic cellulose nanofibrils prepared by aqueous counter collision. **Carbohydrate polymers**, v. 226, p. 115293, 2019.

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

ZEEMAN, S. C.; KOSSMANN, J.; SMITH, A. M. Starch: Its Metabolism, Evolution, and Biotechnological Modification in Plants. **Annual Review of Plant Biology**, 61, n. 1, p. 209-234, 2010/06/02 2010.